

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25800201

研究課題名(和文) NMRとバルク測定による高純度単層カーボンナノチューブの基底状態の解明

研究課題名(英文) NMR and bulk measurement of the intrinsic physical properties of highly-purified single-wall carbon nanotubes

研究代表者

中井 祐介 (Nakai, Yusuke)

首都大学東京・理工学研究科・助教

研究者番号：90596842

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：単層カーボンナノチューブ(SWCNT)に対して、密度勾配超遠心法やゲル分離法を用いて、試料の高純度化を行い以下の測定を行った。半導体型SWCNTのゼーベック係数測定を行い、Bi₂Te₃系に匹敵する大きなゼーベック係数をもつことを発見した。磁化率の直径・温度・電子状態依存性の測定を行い、理論で予想された新奇な磁性の振る舞いを明らかにした。NMR測定からはNMR緩和率の直径依存性が理論計算に一致すること、半導体と金属型の混合試料に比べて金属型のみを含む試料でLuttingerパラメータの顕著な変化を見出した。放射光X線回折実験からほぼ単一カイラリティ試料の炭素原子間距離の精密決定を行った。

研究成果の概要(英文)：We prepared highly-purified single-wall carbon nanotube (SWCNT) sample by density gradient ultracentrifugation and gel chromatography. We found that semiconducting SWCNT sample exhibits a large Seebeck coefficient that is comparable to the commercial thermoelectric material Bi₂Te₃. We observed from SQUID measurements that the temperature, diameter, and metallicity dependence of the magnetic susceptibility is consistent with the novel magnetic behavior that was theoretically predicted. We found that the diameter dependence of the NMR relaxation rate in a sample consisting of a mixture of semiconducting and metallic tubes is consistent with theory. A Luttinger parameter estimated in highly-concentrated metallic SWCNT sample was significantly different from that of a sample consisting of a mixture of semiconducting and metallic tubes. We determined a carbon-carbon bond length of an almost single-chirality SWCNT sample by synchrotron x-ray diffraction measurement.

研究分野：物性物理

キーワード：カーボンナノチューブ 磁性 熱電物性 NMR

1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は、グラフェンシートを丸めた円筒構造から成り、カイラリティ(n, m)と呼ばれる、グラフェンシートの巻き方に依存して電子構造が変化する。このような構造の変化にともなってその物性も変化し、例えば SWCNT の磁性は、Aharonov-Bohm 効果とグラフェンに由来する大きな反磁性によって、磁場印加方向や半導体型と金属型の違いに依存した新奇な磁性を示すことが理論的に予想されている。

しかし、SWCNT 原料合成の際には様々なカイラリティが混在した試料しか得られなかったため、半導体型・金属型に分離した試料の NMR・バルク物性測定はほとんど報告がなかった。さらに、SWCNT 原料合成の際には、磁性不純物として働く金属触媒を用いる必要があるため、SWCNT の磁性測定や NMR 測定例は極めて少なかった。

ごく最近、密度勾配超遠心(DGU)法やゲルクロマトグラフィー(ゲル分離)法の開発により、半導体と金属型 SWCNT の大量分離や、単一カイラリティの大量抽出が可能になり、SWCNT の物性測定にとってようやく新たな局面が開けてきた。

2. 研究の目的

本研究では、単一カイラリティ試料や高純度半導体型・金属型 SWCNT 試料に対して、NMR・ゼーベック係数・磁化・X線回折測定を行い、さまざまなカイラリティ・直径が混在することでこれまで明らかにされてこなかった SWCNT 本来の物性測定を行い、SWCNT の新たな側面の開拓を目指す。各測定ごとの目的に関しては、研究成果欄に項目別に記述する。

3. 研究の方法

本研究では、直径の異なる SWCNT 原料に対して密度勾配超遠心法およびゲル分離法を行い、高純度半導体型・金属型試料や単一カイラリティ試料(6,5)の分離精製を行う。得られた試料に対して、ゼーベック係数、磁化率、NMR、X線回折測定を行う。X線回折実験は、Photon Factory BL8A, BL8B を用いて行った。

4. 研究成果

(1) 高純度半導体型 SWCNT における巨大なゼーベック係数の発見

低コストで廃熱を効率よく電力に変換するには、希少元素を含まず曲面や凹凸を持つ機器・配管の表面に設置できるフレキシブルな熱電変換素子の開発が急務である。

SWCNT はこれらの条件に合致する数少ない物質のひとつである。

先行研究によって SWCNT のゼーベック係数は小さいこと($\sim 50 \mu\text{V/K}$)が知られていた。一般に、金属は半導体に比べゼーベック係数が小さいので、本研究では金属型 SWCNT の混入を抑えることでゼーベック係数の増大ができないかと考え、密度勾配超遠心法を用いて高純度半導体型 SWCNT 試料の作成を試みた。半導体型純度が異なる 6 種類の試料を準備し、ゼーベック係数の測定を行った。その結果、金属型純度の極めて小さい高純度半導体型試料が、実用化されている熱電材料 Bi_2Te_3 系に匹敵する大きなゼーベック係数をもつことを発見した(図 1)。また、硝酸を用いた化学ドーピングによってキャリア数を変化させ、ゼーベック係数およびパワーファクタの制御が可能であることを明らかにした。

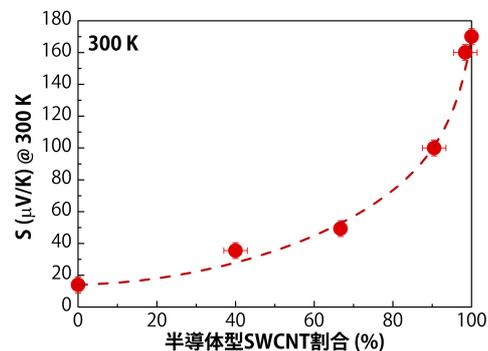


図 1: SWCNT 薄膜のゼーベック係数 S の半導体型割合依存性。高純度半導体型では $170 \mu\text{V/K}$ という大きなゼーベック係数を示す。

この大きな熱起電力を考える上で SWCNT 同士の接合部分に着目した。SWCNT フィルムは多数のチューブの集合から構成され、その熱電特性は個々の SWCNT の物性に加えて構成要素同士の接合界面の性質にも大きく影響を受けることが予想される。高い熱伝導率を持つ SWCNT 同士が接合界面を形成すると外部からの温度勾配が接合界面に集中するため、接合部の熱起電力が系全体の熱電物性に対して本質的に重要になりうる。そこで、東京理科大学の山本貴博准教授との共同研究から SWCNT 接合界面に着目して第一原理計算シミュレーションを行い半導体型 SWCNT 同士の接合界面で大きな熱起電力が生じることを示した。

また、半導体型 SWCNT 薄膜に対してイオン液体を用いた電気化学的ドーピングによるキャリア注入も行った。その結果、電圧印加を通じたキャリア数変化によってゼーベック係数の極性・大きさを制御できることを明らかにした。このように単一試料において

p 型、n 型の連続的制御が電圧により可能である点は、通常の熱電材料では非常に困難であり、半導体型 SWCNT 薄膜試料のユニークな点である。

以上のように本研究では、理論・実験両面から半導体型 SWCNT フィルムの巨大ゼーベック係数の発生機構として接合界面の重要性を指摘した。今後は、本研究成果を発展させて、さらなる熱電性能の向上のための指針を解明し、フレキシブル熱電デバイスへの応用を目指したい。

(2) SWCNT の磁化率の直径・温度・電子状態依存性の観測

グラフェンは面に垂直な方向に極めて大きな反磁性を示すことが理論的に指摘されている。SWCNT はそのグラフェンシートを円筒状に巻いた構造を反映して、印加磁場方向・直径・温度・フェルミレベルに依存した新奇な磁性を示すことがナノチューブ発見当初から理論的に予想されていた：チューブ軸と垂直方向の磁化率は、大きな反磁性を示す一方、チューブ軸方向の磁場に対しては、Aharonov-Bohm 効果によって金属型 SWCNT では常磁性、半導体型 SWCNT では反磁性を示す。さらに、SWCNT の磁化率は直径に比例することが予想されている。また、その温度依存性はエネルギーギャップの大きさにスケールした温度のユニバーサル関数であること、少しのキャリア数の変化によって金属型の磁化率が常磁性から反磁性に変化することも理論的に予想されている。

しかし、これらの理論的予想は実験的困難のためこれまで検証できていなかった。SWCNT 合成時には、強磁性や常磁性を示す金属触媒を使用する必要があり、これら不純物の磁化に比べ、SWCNT の磁化は数桁も小さいため、SWCNT 固有の磁化率の測定のためには磁性不純物の非常に少ない高純度試料を大量 (~ 10 mg) に準備しなければならないという困難さを伴う。

本研究では、磁性不純物の少ない SWCNT 試料を大量に準備するために、SWCNT の分離・精製条件を精査した。その結果、(1)塩酸処理と密度勾配超遠心(DGU)法、もしくは(2)ゲル分離法によって強磁性不純物の含有量を精製前の 100 分の 1 以下に減らした高純度試料を 10mg のオーダーで精製できることを見出した。この精製処理を、直径の異なる 4 つの試料(半導体型と金属型混合)に対して行い SQUID 磁束計を用いて磁化率を測定した。その結果、いずれの直径の試料においても磁化率は反磁性を示し、その大きさは直径に比例し、理論予想と非常によく一致することがわかった。また、温度依存性についても理論計算と非常によく一致することを見出した。

また、半導体型と金属型の違いによる

SWCNT の磁性の変化を調べるために、ゲル分離法によって作成した高純度半導体型および金属型 SWCNT の磁化率測定も行った。その結果、半導体型は理論予想と非常によく一致する反磁性を示した。一方、金属型はドーピングされていない場合には常磁性を示すはずであるが、実験では金属型も反磁性を示した。この結果は、キャリア数変化には鈍感な半導体型の磁化率とは対照的に、金属型の磁化率がキャリア数に非常に敏感であり、少しのキャリアドーピングで常磁性から反磁性に変化するためであると考えられる。実際にホールドーピングされていると仮定した理論計算結果と実験を比較すると、良い一致を示すことがわかった。

以上の結果は、SWCNT の磁性が、直径、半導体型・金属型、温度に依存して多彩な振る舞いを示すという理論予想を実験的に初めて明らかにした重要な結果である。

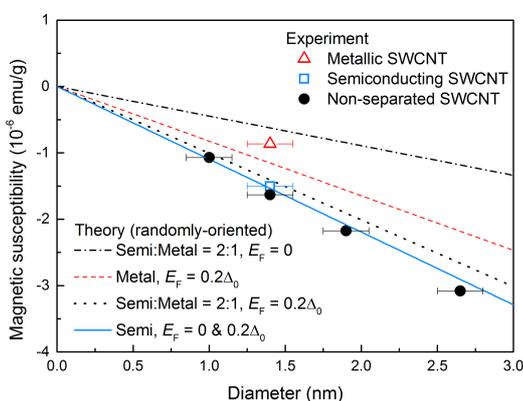


図 2: SWCNT の磁化率の直径依存性。直径に比例した反磁性磁化率が観測され、絶対値も含め理論予想と非常によく一致した。

(3) NMR による SWCNT の電子状態の探索

SWCNT は一次元電子系の代表例として考えられており、電子間相互作用のため通常のフェルミ液体論は成り立たず、種々の物理量が温度のべき乗に比例する朝永-Luttinger 液体(TLL)で記述できると考えられている。実験的には、NMR、光電子分光、電気伝導測定を中心として、SWCNT において TLL を支持する結果が得られており、SWCNT は一次元電子系研究の理想的な舞台として考えられてきた。しかし先行研究では NMR 測定において、フェルミ液体的であるとの報告と、TLL 的振る舞いであるとの報告の二つが報告されており、これらの矛盾は解決されていない。また、これらの測定では半導体型と金属型が混ざった試料で測定が行われているが、金属型 SWCNT だけを含む試料の測定は行われていない。

本研究では直径の異なる SWCNT 試料に対して ^{13}C NMR 測定を行った。その結果、半導体型と金属型の混在した試料では、NMR 緩和率の温度依存性が朝永 Luttinger 液体の振る舞いを示すこと、NMR 緩和率の直径依存性が理論計算から予想される値と一致することを明らかにした。また、緩和率の温度依存性から得られた Luttinger パラメータは、理論予想から得られたものと一致していた。

一方、金属型のみを含む SWCNT 試料でも、NMR 緩和率に温度のべき的な温度依存性が見られるものの、得られた Luttinger パラメータは半導体型と金属型が混合した試料に比べて大きいことがわかった。この結果は、金属型 SWCNT 試料におけるチューブ内の電子のクーロン相互作用が、半導体型と金属型が混合した試料に比べて小さくなっていることを示唆している。この結果は、金属型チューブ同士が隣接する状況では、一次元電子間の相互作用が大きな変更を受けることを微視的に明らかにした重要な結果である。

(4) 放射光 X 線回折実験による SWCNT のカイラリティおよび炭素原子間距離の決定

SWCNT はカイラリティに依存して、異なる物性を示すことが知られているが、カイラリティの決定方法は主として光吸収測定や PL 測定が用いられてきた。X 線回折パターンは、SWCNT のカイラリティの構造を反映するため、カイラリティの同定も原理的には可能はずである。しかし、様々なカイラリティが混在する試料においては、一般に複雑な回折パターンを示すためシミュレーションとの比較が難しい。このこと関連して、第一原理計算を行う際に重要なパラメータである炭素原子間距離の測定は、STM のみでしか行われず、精密な値を決定できる X 線回折実験は行われてこなかった。

本研究では、高純度に(6,5)エンリッチした SWCNT 試料と、(6,6)および(7,4)が混在する試料において放射光 X 線回折実験を行い、X 線回折パターンと計算機シミュレーションの比較を行った。その結果、(1)X 線回折パターンからもカイラリティの同定が可能であること、(2)炭素原子間距離を STM よりも二桁も精密に決定できることを見出した。得られた炭素原子間距離の値は、グラフェンシートを単純に巻いて円筒状にした場合に比べて、半径方向にのみ炭素原子間距離が 0.9% 程度大きくなっていることがわかった。このような異方的な構造の変形は、本研究によって初めて見出されたものであり、バンドギャップの大きさなど SWCNT の電子状態決定に寄与すると考えられる重要な結果である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 5 件)

中井祐介、真庭豊、「熱電変換材料としてのカーボンナノチューブの可能性」、機能材料、査読無し、35 巻、3 月号、2015 年、pp.3-9、https://www.cmcbooks.co.jp/products/detail.php?product_id=4849

真庭 豊、中井祐介「熱電変換材料としてのカーボンナノチューブの可能性と実用化への課題」；情報協会、査読無し、Energy Device Vol.2, No.2 2014, pp.52-56

K. Yanagi, S. Kanda, Y. Oshima, Y. Kitamura, H. Kawai, T. Yamamoto, T. Takenobu, Y. Nakai, and Y. Maniwa, “Tuning of the Thermoelectric Properties of One-Dimensional Material Networks by Electric Double Layer Techniques using Ionic liquids”, Nano Letters, 査読有り, Vol. 14, No. 11, 2014, pp.6437-6442, <http://dx.doi.org/10.1021/nl502982f>

R. Mitsuyama, S. Tadera, H. Kyakuno, R. Suzuki, H. Ishii, Y. Nakai, Y. Miyata, K. Yanagi, H. Kataura, and Y. Maniwa, “Chirality fingerprinting and geometrical determination of single-walled carbon nanotubes: Analysis of fine structure of X-ray diffraction pattern”, Carbon, 査読有り, Vol. 75, 2014, pp.299-306, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.006>

Y. Nakai, K. Honda, K. Yanagi, H. Kataura, T. Kato, T. Yamamoto, and Y. Maniwa, “Giant Seebeck coefficient in semiconducting single-wall carbon nanotube film”, Applied Physics Letters, 査読有り, Vol. 7, 2014, pp.025103-1-5, <http://dx.doi.org/10.7567/APEX.7.025103>

[学会発表](計 24 件)

Y. Nakai, Large thermoelectric power of highly concentrated semiconducting single-wall carbon nanotube film, NT14: The Fifteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes, CT20, Los Angeles (USA), 2014 年 6 月

中井祐介, NMR と磁化率測定からみた高純度単層カーボンナノチューブの磁気的性質, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014 年 9 月, 中部大学春日井キャンパス, 愛知県

中井祐介, e-DIPS 法により作成された単

層カーボンナノチューブの ^{13}C NMR 測定,
日本物理学会第 69 回年次大会, 2014 年 3 月,
東海大学湘南キャンパス, 神奈川県

中井祐介, 高純度半導体型単層カーボンナ
ノチューブバッキーペーパーの熱電能, 第
45 会フラレン・ナノチューブ・グラフェン
総合シンポジウム, 2013 年 8 月, 大阪大学豊
中キャンパス, 大阪大学

他 20 件

〔その他〕

受賞

論文 が APEX 誌の Spotlight 論文に選出

プレスリリース

論 文 :

[http://www.tmu.ac.jp/news/topics/8257.htm](http://www.tmu.ac.jp/news/topics/8257.html)

l

論 文 :

<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20140129/>

ホームページ

[http://www.comp.tmu.ac.jp/nanotube/mem
ber/nakai/index.html](http://www.comp.tmu.ac.jp/nanotube/member/nakai/index.html)

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

中井 祐介 (Yusuke Nakai)

首都大学東京・理工学研究科・助教 研究者
番号 : 90596842