

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：34504

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02188

研究課題名(和文) 多角入射ATR紫外分光法によるグラフェンナノコンポジットの表面電子状態の研究

研究課題名(英文) Studies of surface electronic states of graphene nanocomposites by variable angle ATR ultraviolet spectroscopy

研究代表者

尾崎 幸洋 (Ozaki, Yukihiro)

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号：00147290

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,700,000円

研究成果の概要(和文)：報告者らはATR-FUV-DUV法を用いてグラフェンの電子スペクトルを測定した。この測定で報告者らはFUV領域に新しいバンドを観測した。量子化学計算をいくつかの分子モデルに適用し、グラフェンフレークとナノプレートのスペクトル変化を再現した。この研究からグラフェンの電子遷移に関与した分子軌道を明らかにした。さらに報告者らは、やはりATR-FUV-DUV法を用いてグラフェンのポリマー(PHB)ナノコンポジットの電子状態を研究した。特にナノコンポジット形成と温度変化に伴うスペクトル変化の研究を実験と量子化学計算を用いて行った。PHBの相転移は温度と加えるグラフェン量によって影響されることが分かった。

研究成果の概要(英文)：We carried out ATR and quantum chemical calculation study of electronic spectra of graphene in FUV-DUV region. The absorption of graphene appears in the DUV region, however, we observed a new peak in the FUV region. Based on the results of TD-DFT and ZINDO calculations, it was possible to reproduce the spectral variations. These studies provide insights on the origins of the spectral variability of graphene as well as the molecular orbitals involved in FUV transition of graphene.

We also performed an ATR-FUV-DUV study of PHB and its nanocomposite with graphene. The major absorption of polymer occurs in FUV. The structural changes upon formation of the nanocomposite and heating cause spectral variations. The FUV absorption of the relaxed structures was determined to be significantly stronger than that of the crystalline state. These results are consistent with the observed temperature-dependent spectra of the pure PHB.

研究分野：物理化学、分析化学、分子分光学

キーワード：Ultraviolet spectroscopy graphene graphene nanocomposites electronic spectroscopy electronic states ATR polymer

1. 研究開始当初の背景

最近ナノカーボン材料の電子的特性の研究が活発に行われている。中でも、グラフェンはきわめて優れた電氣的、機械的及び熱的特性を有しているため、少量のグラフェンや、酸化グラフェンを添加することで、ポリマーの力学的性質を向上させ、電気伝導性等優れた性質を併せ持つポリマーナノコンポジット材料の創成を可能にすることが期待される。しかしグラフェンを添加・分散する際、凝集しない状態で分散させることは難しく、グラフェンシートを化学的に修飾して分散させるなど工夫が必要である。また、ポリマーにグラフェンが分散した三次元構造は非常に複雑であり、分散状態からだけでは材料の物性を予測することは難しい。もし、ナノ領域での電子状態を理解することができれば、マクロな物性を予測可能であり、これまでにない特性をもった実用に耐えるポリマーナノコンポジット材料の開発に大きく貢献できる。

グラフェン等のナノカーボン材料の構造、機能、モーフロジーを評価するためにいろいろな評価法が用いられている。その中で最も注目されるのは、チップ増強ラマン散乱 (Tip-enhanced Raman scattering; TERS) である。この方法は空間分解能が最高 10 nm 程度で極めて高く、かつ分子レベルでの構造評価に適しているが、表面しか見ることができないという欠点がある。他にも、深さ方向の研究では、作成した膜の断片を電子顕微鏡で観測した研究例などもあり、このように構造やモーフロジーを調べる方法はいくつかあるが、電子状態からその機能を診る方法、深さ方向に物性を評価する方法は今のところ見当たらない。そこで、報告者らは TERS によるグラフェンおよびグラフェンナノコンポジットの評価分析を進めているが、構造と機能を関連付けるためには、表面における電子状態の変化を捉える分析法の開発が必

要であると考えた。

2. 研究の目的

多角入射 ATR 型紫外分光法を用いて、グラフェン・酸化グラフェンとそれらのナノコンポジットの電子状態の変化を表面から深さ 100nm までを 10nm の分解能で測定し、グラフェン関連物質とそのナノコンポジット材料評価法を確立することを目的とした。ナノコンポジット中の (酸化) グラフェンは近紫外に、それと相互作用するポリマーは遠紫外に、電子状態の変化を異なる波長領域のスペクトルとしてとらえられる。スペクトルの変化から、コンポジット中の階層構造形成の駆動力および、それがもたらす機能を解明することを目指した。表面における (酸化) グラフェンとポリマー相互作用による電子状態の変化から、コンポジット材料の強度向上および、電導性などの機能の発生原理を解明することを考えた。表面からバルクへ移る領域を診る分析方法は、材料評価法として大きなインパクトを持つと思われた。

3. 研究の方法

報告者らはこれまでに減衰全反射 (ATR; Attenuated Total Reflection) 型遠紫外分光装置について、液体用多角入射および固体用装置を作製してきた。本研究ではこれら二つの特徴を融合させ、さらに測定範囲を近紫外まで広げた (145-450 nm) 装置を作製した。作製した装置から得られるグラフェンおよびそのナノコンポジットの電子スペクトルの解釈を得るためには、量子化学計算を用いる。用いた量子科学計算は、TD-DFT (time-dependent density functional theory) と ZINDO (Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap) である。グラフェンのスペクトルは鞍点近傍から計算される状態密度に比例し、ポリマーの電子状態は電子や非共有電子対および骨格の電子と考えられる。これらがコンポジット中で近接した時にどのように変化するか、いかなる相互

作用が実験で得られたスペクトル変化を説明するかを探究した。

4. 研究成果

報告者らは減衰全反射 (ATR; Attenuated Total Reflection) 遠紫外 (FUV; Far-ultraviolet) - 深紫外 (DUV; Deep-ultraviolet) 法と量子化学計算法を用いてグラフェンの電子スペクトル (2.76-8.55 eV; 450-145 nm) と電子状態を研究した。グラフェンの主な吸収は DUV (4.7 eV) 領域に観測されるが、報告者らは FUV 領域 (6.7-7.5 eV; 185-165 nm) に新しいバンドを観測した。グラフェンフレーク (厚さ、1-2 nm) とナノプレート (厚さ、6-8 nm) ははっきりと異なるスペクトルを示した。このスペクトルの違いは、機械的圧力を加えることにより、減少した。この結果は、FUV-DUV 法を用いることにより、グラフェンの電子構造のみならず、形態も研究出来ることを明らかにした。グラフェンナノ構造の期待される主な構造的特徴を組み入れた量子化学計算をいくつかの分子モデルに適用した。TD-DFT (time-dependent density functional theory) と ZINDO (Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap) を用いた量子化学計算から、バンド位置と強度の両面から、グラフェンフレークとナノプレートのスペクトル変化を再現できた。二種類のグラフェンのスペクトルの違いは、層のダイ面積と秩序性、層数、すなわちグラフェンフレークとナノプレートを分ける構造因子の違いによることが分かった。これらの研究はグラフェンナノ構造の電子遷移に関係した分子軌道とスペクトル変化の原因について新しい知見を与えた。

さらに報告者らは、やはり ATR-FUV-DUV 法と量子化学計算を用いてグラフェンのポリマー (PHB, poly(3-hydroxybutyrate)) ナノコンポジットの電子状態を研究した。PHB の FUV 領域における主たる吸収は、リュードベ

ルグ遷移に関するものである。ATR-FUV-DUV 分光法は固体状態におけるこれらの遷移の直接的測定を可能とする。報告者らは ATR-FUV-DUV 法、TD-DFT 計算を用いてナノコンポジット形成と温度変化に伴うスペクトル変化を説明した。ナノコンポジット形成と温度変化に伴う構造変化は FUV-DUV スペクトルに特徴的な変化を与える。報告者らはポリマーヘリックスの緩和を系統的に調べた。そして解けたヘリックスのすべてのモデルの共通した特徴は、特異的な FUV-DUV スペクトルの特徴に現れると結論した。PHB の緩和構造の FUV 遷移 (n -Rydberg $3p$ と π^*) は結晶性 PHB の場合に比べてブルーシフトを示す。さらに前者は後者に比べてはるかに強い。これらの結果は、PHB そのものの温度変化の結果とよく合う。周期的 DFT 計算による結晶性ポリマーの熱膨張のシミュレーションは実験的に観測されたスペクトル変化が結晶層の変化によって影響されないという可能性を排除する。報告者らは試料表面における PHB の結晶化度はナノコンポジットにおけるグラフェン量が増加するとともに増加することを見出した。結晶構造の内側のポリマー構造が影響を受けることはありそうもない。そのかわりに FUV-DUV のスペクトル変化は試料表面で起こるポリマーの形態変化からきていると結論した。さらに PHB の相転移は温度とグラフェンの加える量によって影響されることが分かった。これらの変化はバルク試料における変化と逆のようである。

次にポリエチレングリコールをベースポリマーとしたナノカーボンコンポジットについて研究した。ポリエチレングリコール (PEG) はフラレンやカーボンナノチューブ (CNT) をよく分散させることができる。また、分子量のコントロールが容易であることから様々な分子量のものが市販されており、それによって物性をコントロールし、室温で液体の物 (分子量 = 100 ~ 400) から固体

の物（分子量 > 600）などが容易に入手できる。液体の PEG 中にはナノカーボン素材を入れて、超音波照射することによって容易に一樣な分散ナノカーボン PEG コンポジットを作成することができる。よって、近畿大学では PEG 中にマルチウォール（MW）カーボンナノチューブ（CNT）およびフラーレン（C60）を分散させた PEG コンポジットを研究対象とした。0.10~0.02 wt% C60 を分散させた PEG の ATR-FUV スペクトルから PEG のみのスペクトル差し引いた差スペクトルでは、短波長側の 145-170nm 付近のバンドに約 10%程度の強度上昇が高濃度で観測された。同様の強度変化が CNT 分散液においても観測されたことから、このスペクトル変化がいかなる原因に因るものかを考察するために、まずは PEG スペクトルの FUV スペクトル帰属研究から行った。

PEG が溶解した化学成分から受ける影響を明らかにするために、PEG/電解質コンポジットの測定も行った。PEG/電解質コンポジットはゲル状や固体電解質として期待される物質である一方、イオンという強い相互作用を PEG 鎖に与えるモデル物質としても有効であり、ナノカーボン/PEG コンポジットとの比較もできうと考えられる。この測定の結果、PEG にアルカリ金属イオンが PEG のエステル部に配位した場合、180nm 付近のバンド減少し、155nm 付近の吸収が増加することが解った。この原因は、アルカリ金属イオンの配位による、エステル部のローンペア軌道エネルギーの安定化によるものであることが、量子化学計算より示唆された。

平行して、PEG の構成成分であるアルキル鎖の電子が周囲環境から受ける影響についても研究を行った。これまでに周囲の有機分子が及ぼす相互作用によって電子がうける変化を追跡した例はなかった。しかし、ポリエチレンなどにおいて帰属されていない、遠紫外吸収があるなど、その詳細はよくわかっていない。我々は低温アルカンにおけ

るスペクトル変化から、固体アルカンにおいて電子の軌道エネルギーの高エネルギー部が形成され、バンドギャップが低い状態にある成分が、少なくとも表面数 10nm に形成されていることを n-テトラデカンにおいて明らかにした。以上の研究から、ナノカーボンコンポジットにおける短波長領域の吸収増加は、コンポジット内でのナノカーボンと PEG のヒドロキシル基との相互作用を示唆するものである。今後のスペクトル感度の向上や、CNT-PEG クラスタモデルの量子化学計算により、より詳細な解明が期待される。

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3件)

(1) Elucidation of the electronic states in polyethylene glycol by attenuated Total reflectance spectroscopy in the far-ultraviolet region

Ueno Nami, Wakabayashi Tomonari, Morisawa Yusuke

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **2018**, 197, 170-175, 査読有

DOI: 10.1016/j.saa.2018.01.042

(2) Rydberg transitions as a probe for structural changes and phase transition at polymer surfaces: an ATR-FUV-DUV and quantum chemical study of poly(3-hydroxybutyrate) and its nanocomposite with graphene

Bec Krzysztof B., Morisawa Yusuke, Kobashi Kenta, Grabska Justyna, Tanabe Ichiro, Tanimura Erika, Sato Harumi, Wojcik Marek J., Ozaki Yukihiro

Physical Chemistry Chemical Physics, **2018**, 20, 8859-8873, 査読有

DOI: 10.1039/C7CP07271F

(3) Changes in the Electronic States of

Low-Temperature Solid n-Tetradecane:
Decrease in the HOMO and LUMO Gap
Morisawa Y., Tachibana, S. Ikehata, A.
Yang, T. Ehara, M. Ozaki, Y.
ACS Omega , **2017**, 2, 618-625, 査読有
DOI : 10.1021/jp5077005
〔学会発表〕(計 23 件)
(1)森澤勇介、池羽田晶文、尾崎幸洋 ,
直鎖アルカン固相で見られる低バンドギャ
ップ電子状態の遠/深紫外分光研究, 日本化
学会第 98 春季年会, **2018**
(2)上野那美, 森澤勇介 ,
FUV spectroscopic study of electronic
transitions correlated with electronic
conductivity of gel electrolytes
containing alkali metal ions , 日本化学会
第 98 春季年会, **2018**
(3) Yukihiro Ozaki, Yusuke Morisawa,
Krzysztof Bec, Jusyna Grabska, Ichiro
Tanabe, Harumi Sato,
ATR FUV-DUV Spectra of Graphene Polymer
Nanocomposites , SciX 2017 , **2017**
(4) Yusuke Morisawa ,
Changes in Electronic States of Organic
Solids Observed by Attenuated Total
Reflectance Spectroscopy in the Far
Ultraviolet region , SciX 2017 , **2017**
(5) Yusuke Morisawa, Nami Ueno, Shin
Tachibana, Masahiro Ehara, Yukihiro Ozaki ,
Changes in electronic states of molecules
resulted from interactions in the
condensed phase , SPIE Nanoscience +
Engineering 2017, **2017**
(6) Nami Ueno, Tomonari Wakabayashi,
Yusuke Morisawa ,
Decreasing of electronic transitions of
Poly Ethylene Glycol Applied to Li/PEG
complex , The Electrochemical Society 232nd
Meeting , **2017**
(7)森澤勇介、池羽田晶文、江原正博、尾崎

幸洋 ,
温度依存減衰全反射紫外分光で観測された
低温固相アルカンの低バンドギャップ成分
についての電子状態研究, 第 11 回分子科学
討論会, **2017**
(8)上野那美、若林知成、森澤勇介 ,
Li-PEO 高分子電解質における電子状態の分
子量依存性, 第 11 回分子科学討論会, **2017**
(9)上野那美、森澤勇介、若林知成 ,
高分子電解質における ATR-FUV スペクトルの
成分分解, 日本分光学会年次講演会, **2017**
(10)Kenta Kobashi, Yusuke Morisawa,
Harumi Sato, Ichiro Tanabe, Takeyoshi
Goto and Yukihiro Ozaki ,
Electronic state of nano carbon and nano
carbon/polymer nanocomposite studied by
attenuated total reflectance (ATR)
far-and deep-ultraviolet spectroscopy,
Japan-Taiwan Medical Spectroscopy
International Symposium 2016 , **2016**
(11)Shuhei Suzuki, Hitoshi Sashiwa,
Harumi Sato ,
Effect of Additives on the Crystallization
Behavior of Poly(3-hydroxybutyrate-co-
3-hydroxyhexanoate) Studied by Infrared
Spectroscopy, Japan-Taiwan Medical
Spectroscopy International Symposium
2016, **2016**
(12)Kazutaka Sekiya, Hiromichi Hoshina,
Harumi Sato ,
Thermal and Ultraviolet Degradation of
Poly(ethylene-/co/-vinyl acetate) Studied
by Vibrational Spectroscopy , Japan-Taiwan
Medical Spectroscopy International
Symposium 2016, **2016**
(13)Harumi Sato ,
Molecular Weight Dependence of the
Formation of Weak Hydrogen Bonding in
Poly(3-hydroxybutyrate), Japan-Taiwan
Medical Spectroscopy International

Symposium 2016, 2016

(14) Yusuke Morisawa, Shin Tachibana, Masahiro Ehara, Yukihiro Ozaki

Study of electronic transitions by using attenuated total reflectance spectroscopy in the far-UV region, SPIE Nanoscience + Engineering 2016, 2016

(15) 小橋 健太、田邊 一郎、森澤 勇介、佐藤 春実、後藤 剛喜、尾崎 幸洋

ナノカーボン材料およびポリマーナノコンポジットの電子状態の研究, 第 10 回分子科学討論会 2016 神戸, 2016

(16) 森澤 勇介

減衰全反射遠紫外分光法による凝縮相中の分子間相互作用による電子状態の変化, 第 10 回分子科学討論会 2016 神戸, 2016

(17) Nami Ueno, Tomonari Wakabayashi, Yusuke Morisawa

Electronic States of Composite Polymer Electrolyte Composed of PEG and Lithiumsalts. SCIX 2016, 2016

(18) Yusuke Morisawa

Study of Electronic States of Molecules in the Condensed Phase by Using Attenuated Total Reflectance Far-UV Spectroscopy, SCIX 2016, 2016

(19) 小橋健太、田邊一郎、森澤 勇介、佐藤 春実、後藤 剛喜、尾崎 幸洋

減衰全反射型遠紫外～深紫外分光法によるナノカーボンおよびナノカーボン/ポリマーナノコンポジットの電子状態評価, 日本化学会第 96 春季年会, 2016

(20) Yusuke Morisawa, Misaki Tatsumi, Yukihiro Ozaki

Effect of Intermolecular Interactions on Absorption Intensities of the First and Second Overtones of OH and NH Stretching Vibrations Studied by Near-Infrared Spectroscopy,

8th International Conference of Advanced

Vibrational Spectroscopy (ICAVS-8), 2015

(21) Yusuke Morisawa, Kenta Kobashi, Ichiro Tanabe, Harumi Sato, Takeyoshi Goto, Yukihiro Ozaki

Studies of electronic states of CNT/Rubber nanocomposites by using attenuated total reflectance spectroscopy in the ultraviolet region, SciX Conference, 2015

(22) Kenta Kobashi, Ichiro Tanabe, Yusuke Morisawa, Harumi Sato, Takeyoshi Goto, Yukihiro Ozaki

Investigation of electronic states of nano carbon/polymer nanocomposites by attenuated total reflectance-ultraviolet spectroscopy, SciX Conference(国際学会), 2015

(23) 小橋健太、田邊一郎、森澤 勇介、佐藤 春実、後藤 剛喜、尾崎 幸洋

減衰全反射紫外分光法によるカーボン材料/ポリマーナノコンポジットの電子状態の研究, 第 9 回分子科学討論会, 2015

〔図書〕(計 1 件)

Yukihiro Ozaki and Satoshi Kawata eds: Far- and Deep Ultraviolet Spectroscopy, Springer, (2015), 174

6. 研究組織

(1) 研究代表者

尾崎 幸洋 (OZAKI, Yukihiro)

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号: 00147290

(2) 研究分担者

佐藤 春実 (SATO, Harumi)

神戸大学・人間発達環境学研究科・准教授

研究者番号: 10288558

森澤 勇介 (MORISAWA, Yusuke)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号: 60510021