

信州大学審査学位論文

ナノカーボン材料における
異種元素ドーピングとその応用

2013年3月

藤澤 一範

目次

第1章	序論	1
1.1	はじめに	1
第2章	炭素材料への異種元素ドーブ	4
2.1	緒言	4
2.2	炭素材料	4
2.2.1	グラフェン・グラファイトの構造と電子状態	7
2.2.2	カーボンナノチューブの構造と電子状態	10
2.3	炭素材料へのドーピング	12
2.4	異種元素ドーブ炭素材料の解析	17
2.4.1	電子顕微鏡	18
2.4.2	Raman 分光分析	25
2.4.3	X線光電子分光法	32
2.5	結言	36
第3章	積層構造を有するカーボンファイバーへのホウ素の添加とリチウムイオン二次電池特性	38
3.1	緒言	38
3.2	実験方法	39
3.3	結果と考察	40
3.4	結言	46
第4章	熱処理温度による窒素ドーブカーボンナノチューブの窒素ドーブ形態制御と電気伝導	47
4.1	緒言	47
4.2	実験方法	48
4.3	結果と考察	49
4.4	結言	55

第 5 章	ホウ素をドーブしたグラフェンの Raman 分光	57
5.1	緒言	57
5.2	実験方法	58
5.3	結果と考察	59
5.4	結言	68
第 6 章	半導体・金属単層ナノチューブへのホウ素ドーピング	70
6.1	緒言	70
6.2	実験方法	71
6.3	結果と考察	72
6.4	結言	85
第 7 章	酸化グラフェンより調製したグラフェンへのホウ素および窒素ドーブ と電気二重層キャパシタへの応用	87
7.1	緒言	87
7.2	実験方法	89
7.3	結果と考察	91
7.4	結言	104
第 8 章	総括	106
8.1	終わりに	109
参考文献		110
業績		130
謝辞		135

目 次

1.1	Positioning of heteroatom-doped nanocarbon technology.	2
2.1	Allotropes of carbon. Diamond (a), graphite (b), carbyne (c), fullerenes (d), CNTs (e), and graphene (f).	6
2.2	Lattice vector (a) and reciprocal vector (b) of graphene.	7
2.3	2D (a) and 3D (b) electronic band structure of graphene.	9
2.4	Edge structure of graphene.	9
2.5	Development view of (4,2)CNT.	11
2.6	Electronic structure and van Hove singularity of typical metallic SWNT (a) and semiconducting SWNT (b) ¹⁾	12
2.7	Bubble chart of analytical methods (Original image is from Evans Analytical Group (http://www.eaglabs.com/)).	18
2.8	Schematic image of FE-SEM.	20
2.9	Tilt angle effect.	21
2.10	Schematic image of HR-TEM (C_s correctors equipped JEOL JEM-2100F).	23
2.11	Vibrational mode of graphite. Brillouin zone (a) and Various vibrational mode (b).	27
2.12	Raman spectra of pyrolytic graphite (A) and HOPG (B).	28
2.13	Typical Raman spectra of CNT (a) and graphene (b).	29
2.14	Kataura plot. (Original image was provided by R.Saito Lab.)	30
2.15	Typical X-ray photoelectron spectrum of boron and nitrogen doped carbon material.	33
2.16	Configuration of nitrogen in carbon hexagonal lattice.	36

3.1	(a) SEM and (b) TEM images of as-grown platelet-type carbon nanofibers. Inset shows semi-rectangular cross-sectional morphology of carbon nanofibers. Note that crystalline graphene layers are stacked regularly along the length direction of carbon nanofiber, the accessible surface area of which is covered with active edges. TEM images of samples thermally treated at (c) 2200 and (d) 2500 °C without B, and at (e) 1900 and (f) 2500 °C in the presence of B.	40
3.2	X-ray diffraction patterns of carbon nano-fibers (a) without B and (b) with B. Raman spectra of carbon nano-fibers using excitation wavelength of (c) 488 nm and (d) 514.5 nm.	41
3.3	(a) O 1s, (b) C 1s and (c) B 1s X-ray photoelectron spectra of boron doped platelet carbon fibers.	43
3.4	(a) Variations in volumetric resistivity of carbon nanofibers at a density of 1.23 g/cm ³ and (b) electrical resistivity of an individual carbon nanofiber; rectangles denote the as-grown and thermally treated undoped carbon nanofibers, while triangles denote B-doped carbon nanofibers.	44
3.5	Change in potential profile during second discharging/charging cycle in the range of 0–2.8 V for current densities of (a), (b) 30 and (c), (d) 100 mA/g.	45
4.1	(a–d) SEM images of vertically aligned N-doped MWNTs at different angles and magnifications. Note that the tube ends are opened.	49
4.2	(a, c) Variation in the volumetric resistivity of MWNTs as a function of heat treatment temperature at a density of 1.23 g/cm ³ ; the inset shows the sample holder (a). (b, d) Variation of the electrical resistance of an individual MWNT as a function of heat treatment temperature. (a–b) N-doped MWNT, (c–d) Arc-produced MWNT.	50
4.3	HR-TEM images of (a–c) pristine NCNT and thermally annealed NCNT, under an argon atmosphere, at (d–e) 1000 °C, (f–g) 1500 °C, (h–i) 1800 °C and (j–l) 2000 °C.	51

4.4	Raman spectra of pristine N-doped MWNTs and thermally annealed N-doped MWNTs, in an argon atmosphere, at temperatures ranging between 1000–2000 °C, using four laser lines (488, 514.5, 633 and 785 nm).	52
4.5	Variations in the R value of N-doped MWNT which are thermally treated at 1000 and 2000 °C in argon.	53
4.6	XPS data of pristine N-doped MWNTs and thermally annealed N-doped MWNTs at temperatures ranging between 1000 °C and 2000 °C. (a) wide-scan, (b) C 1s region and (c) N 1s region.	54
5.1	(a–f) Typical SEM, TEM, and atomic-scale TEM images of the pure and boron-doped graphite. The inset of (e–f) is fast Fourier transform (FFT) image produced from TEM image. There is no difference between the boron-doped graphite in the SEM and TEM images.	59
5.2	(a) X-ray diffraction and (b) Raman spectra, (c) the C1s and (d) the B 1s XPS spectra of pure and boron-doped graphite.	60
5.3	Thermo-gravimetric analysis result for B-graphite.	62
5.4	Magnetic moment as a function of applied field for B-graphite.	62
5.5	(a) Optical microscope image of the boron-doped single-layer graphene (indicated by the arrow) on an SiO ₂ /Si substrate; (b) Raman spectrum obtained using a 633 nm laser line, and spatial maps of (c) I_D/I_G , the intensities of (d) D-band, (e) G + D-band, and (f) G'-band. The integrated intensity of the D-band is 7-fold that of the G-band.	63
5.6	(a) First-order and (b) second-order resonant Raman spectra of boron-doped single-layer graphene using laser lines from 457 to 633 nm.	65
5.7	The laser energy dependency of the (c) D-band and (d) G'-band frequencies.	66
5.8	Raman spectra of single-layer graphene samples with different amounts of boron doping, using a 532 nm laser line	67

5.9	The relationships between the G-band position (a) and the G'-band position (b) and I_D/I_G . The Raman spectra of the defective graphene prepared by argon plasma are shown for comparison at the top by the dark circled points.	68
6.1	FE-SEM image of as-received and boron-doped SWNT buckypaper. Metallic SWNT (a-c) and semiconducting SWNT (e-f).	72
6.2	HR-TEM image of pure and boron doped SWNT. As-received SWNT (a-b, g-h), boron doped SWNT at 1200 °C (c-d, i-j) and 1500 °C (e-f, k-l) were prepared from metallic SWNT (a-f) and semiconducting SWNT (g-l).	73
6.3	Raman spectra of heat treated and boron doped M-SWNT buckypaper (G band and D band).	74
6.4	Raman spectra of heat treated and boron doped M-SWNT buckypaper (RBM region).	74
6.5	Raman spectra of heat treated and boron doped S-SWNT buckypaper (G band and D band).	75
6.6	Raman spectra of heat treated and boron doped S-SWNT buckypaper (RBM region).	75
6.7	C 1s and B 1s photoelectron spectra of pristine and boron doped SWNT.	77
6.8	Resistivity of pristine and boron doped SWNT as a function of temperature. There is a 4-digit difference in resistivity between M-Pri and S-Pri and the difference increased at 7-digit at 2 K.	79
6.9	Relative resistivity of pristine and boron doped SWNT as a function of temperature. The inset is magnified relative resistivity of M-SWNT region.	79
6.10	Reduced activation energy W plot (a) and p value calculated from W plot (b).	80
6.11	Magnetoresistance (MR) of pristine and boron doped SWNT, metallic (a) and semiconducting (b). S-Pri shows large positive MR due to the shrinking effect of wave function, whereas M-Pri shows negative magnetoresistance due to the weak-localization effect.	82

6.12	Fitted MR by 2D weak localization effect (a). Phase coherence length (L_ϕ) and surface resistance (ρ_\square) were used as fitting parameter and plotted (b) and (c).	83
7.1	FE-SEM image of un-doped and doped GNS. All GNS samples show flat and sheet like structure.	91
7.2	Low magnification HR-TEM image of un-doped and doped GNS. Both of un-doped and doped GNS show, bended, rippled and highly disordered structure. Through observation no impurities were observed.	92
7.3	High magnification HR-TEM image of un-doped and doped GNS. GNS is partly multi-layered and the number of layers was estimated around 5-9.	92
7.4	Stable edge-loop formation at the active edge of GNS-B15 (a) and GNS-NB15 (b). White arrows indicate loops.	93
7.5	XPS narrow scan results of GNS. (a) and (b) show C 1s, B 1s and N 1s region of XPS spectra of GNS-12 series and GNS-15 series, respectively. The dashed line indicates the position of graphitic carbon (sp^2).	94
7.6	Schematic image of doped GNS.	96
7.7	Nitrogen isotherm expressed by log-log scale of GNS-12 series and GNS-15 series were shown in (a) and (b), respectively. Mesopore size distribution evaluated by QSDFT method using slit-type pore model was shown in (c) and (d), for GNS-12 series and GNS-15 series, respectively. The inset shows micropore size distribution of GNS evaluated by Horvath-Kawazoe method.	97
7.8	Raman spectra of GNS-12 series (a) and GNS-15 series(b).	99
7.9	Three-electrode cyclic voltammogram of GNS-12 series (a), (b) and GNS-15 series (c), (d). Cyclic voltammograms (CV) were obtained two different medium, 1M H_2SO_4 (acidic, (a), (c)) and 6M KOH (alkaline, (b), (d)). The amount of active material was around 10 μg and the scan rate was fixed at 50 mV/s.	101

7.10	Result of simple wettability test. 1mg of powderly GNS sample was compressed into pellet shape with 4 mm of diameter, by applying 3kN of pressure. Then the pellet-shaped GNS was dropped into eletrolyte solution. These photographs were taken 5 seconds after the GNS pellets was dropped.	102
7.11	Dependence of calculated specific capacitance on current density. (a) and (b) show the specific capacitance in acidic and alkaline medium, 1M H ₂ SO ₄ and 6M KOH, respectively. Galvanostatic charge/discharge test was conducted with voltage limit of 1.0 V and specific capacitance was calculated from discharge slope.	103

表 目 次

2.1	Classification of doping.	13
2.2	Typical analytical methods.	19
2.3	Influence of acceleration voltage via FE-SEM observation.	22
3.1	Raman and crystallographic factors of undoped and boron doped platelet-type carbon nanofibers.	42
3.2	Elemental composition of boron doped platelet-type carbon nanofibers.	43
4.1	Atomic composition of N-doped multi-walled carbon nanotubes ther- mally treated at various temperatures.	55
6.1	Elemental composition of pristine and boron doped SWNT	78
7.1	Surface elemental composition and porosity parameters of GNS from XPS analysis and nitrogen isotherm.	95
7.2	R value and FWHM (D-band) for GNS, evaluated from Raman spectra.	100
7.3	Gravimetric capacitance (C_g), interfacial capacitance (C_S) and ca- pacitance retention and electric resistivity of GNS-12 series. C_S was calculated dividing C_g by S_{BET} . Capacitance retention was calcu- lated by dividing C_g at current density 5 A/g by C_g at current density 0.1 A/g.	104

第1章 序論

1.1 はじめに

人類は産業革命以後、様々なイノベーションを繰り返し多くの技術・産業を創成してきた。殊に半導体分野における真空管からトランジスタに至るまでのイノベーション群もさることながら、トランジスタ以降の G.E. Moore の提唱した Moore の法則に従うイノベーション群は我々の生活を大きく変化させた。

これらのイノベーションを可能にした微細化技術の大半はリソグラフィーやイオンビームを用いたトップダウン手法によるものであるが、近年は素子の微細化に伴う高い加工精度の要求からトップダウン手法によるアプローチには限界が迫っている。加工サイズが原子サイズに近づく程、トップダウン手法による微細加工は難しく、他の手法が必要とされてきた。そこで重要になってきたのがボトムアップ手法である。半導体分野においても原子レベルでの構造完全性が求められるシリコンの単結晶はエピタキシャル成長によって作られており、このエピタキシャル成長は種結晶から大きな結晶を成長させるボトムアップ手法である。近年の半導体分野では Moore の法則に従う高度な微細加工技術の要求により原子レベルでの構造制御が必要となり、トップダウン手法による加工が難しく、結晶や分子の自己組織化等のボトムアップ手法の開発が急務となっている。

本研究の対象とした炭素材料、特にその中でもナノカーボン材料であるカーボンナノチューブ (Carbon Nanotube: CNT)、グラフェン (Graphene) は炭素原子のみによって構成される。これらのナノカーボン材料は炭素原子のみによって構成されながら、構造をボトムアップ的に制御し、CNT の様な擬 1 次元構造にすることで半導体から金属までの電子状態制御¹⁾や、またグラフェンの様な 2 次元構造を実現することで優れたキャリア易動度²⁾が実現されている。ナノカーボン材料の有用性はシリコンを代表とする半導体材料に引けを取らないものの、局所構造の変化によって特性が大きく変化してしまうため、シリコン技術と同様に局所構造の制御が問題となる。

これまでのナノカーボン研究はその構造を如何に制御するかにフォーカスが絞られていたと考えられる。しかし、シリコン技術と同様に現状において原子レベル

の制御は困難であるため、未だ実用例は少ない³⁾。後の第2章にて述べるが、現在までにおけるナノカーボン分野の発展には、電子顕微鏡をはじめとする分析技術の向上が必要不可欠であったと考えられる。またこれらの分析技術の向上は、シリコンをベースとする半導体の微細加工技術の発展に牽引されたものと考えられ、これからの分析技術およびナノカーボン微細加工技術も互いに牽引し合い発展することが予測される。

またCNTやグラフェンは微細な構造に加えて、優れた電気伝導性を有するため、上述した半導体材料の代替だけでなく、エネルギーデバイスの電極材料や導電材料としての可能性がある。特に近年は、化石燃料や資源の埋蔵量の制約からエネルギーデバイス用電極材料の開発促進やレアメタルやレアアースの使用量削減が求められている。炭素はClarke数が17番目⁴⁾あり、シリコンに比べて1/1000程度の存在量であるが、レアアースやレアメタルと比較すると普遍的に存在する元素であり、構造の多様性に由来する特性の多様性(第2章にて概説)からこれらの問題を解決するイノベーションの牽引役になることが期待されている。

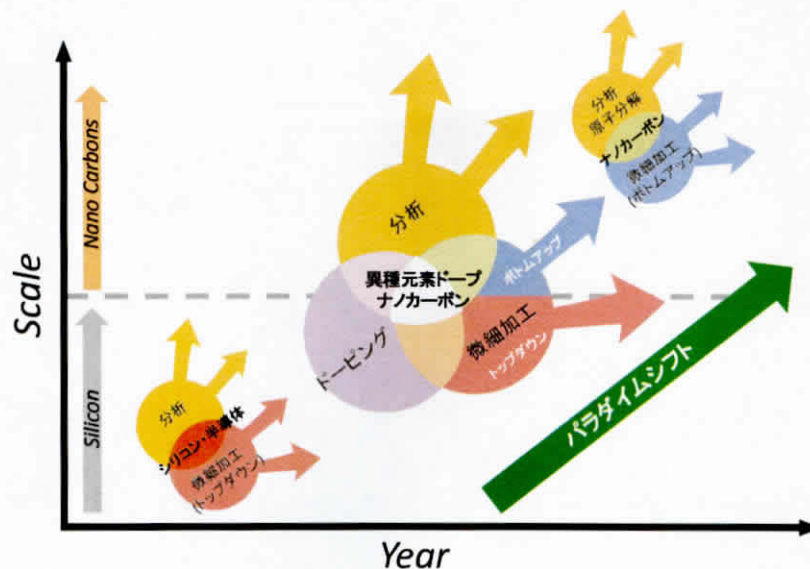


Figure 1.1 Positioning of heteroatom-doped nanocarbon technology.

本研究ではナノカーボン材料の精緻な構造制御以外の機能化の軸として異種元素のドーピングに着目した。ナノカーボン材料ではその構造に応じて各物性が多様に変化するため、各ナノカーボン材料の構造に対してドーピングの効果を検証する必要がある。本研究の位置づけとしては、**Figure 1.1**にある様に、シリコンから

ナノカーบอนを基盤とした技術の変遷における中間を考えている。現状ではナノカーบอนのボトムアップによる微細加工, またはトップダウンによる微細加工は困難であるため, 精緻な構造制御以外の機能化 (異種元素ドーピング) による特性の変化の理解および制御を目的とした。そして異種元素ドーピングナノカーボン分野の発展と共に, 分析技術・微細加工技術の発展を促し, ナノカーボン技術の確立を将来に期待する。本論文では, 異種元素の中でも原子サイズや結合距離の類似性から最小限の構造変化でドーピングされると考えられるホウ素および窒素を選択した。構造変化を抑制しながらホウ素や窒素の存在形態およびナノカーボン材料の構造と各物性との相関に着目し, ドーピングによる機能化の効果について言及した。

第2章 炭素材料への異種元素ドーブ

2.1 緒言

炭素では原子のサイズが小さく、電子が軌道を混成し易いため、 sp 混成軌道、 sp^2 混成軌道、 sp^3 混成軌道の形成により擬0次元から3次元までの多様な同素体の実現が可能である。これらの構造多様性により様々な特性を有する材料の実現が可能であるため、この構造多様性は炭素における材料的に優位な点であり、且つ最も制御が困難な点である。

また異種元素のドーブは炭素材料の更なる機能化のために用いられることが多いが、炭素材料中における異種元素の存在形態の解析は、ナノカーボンの構造解析と同様に容易ではない。

本章では、多様な構造を有する炭素材料について俯瞰的視点から概説し、その後、炭素材料における異種元素ドーピングおよび、異種元素ドーブ炭素材料の解析法について簡潔に述べる。

2.2 炭素材料

炭素は原子番号6、原子量12.01であり、Mendelejevの周期表においてシリコン(Si)やゲルマニウム(Ge)と同じIV族に位置する元素である。太陽系における炭素の存在量は水素(H)、ヘリウム(He)、酸素(O)に次いで多く、生物の大部分を構成する有機物には必ず含まれている。また外殻電子による軌道の混成が許されるため、有機物以外にも炭素原子のみによって構成されるダイヤモンド(Diamond, **Figure 2.1 (a)**)やグラファイト(Graphite, **Figure 2.1 (b)**)等の同素体が多く存在する。

炭素における電子配置は $1s^2 2s^2 2p^2$ であり、2つの $2s$ 電子に2つの $2p$ 電子を合わせた4つの電子による軌道の混成が可能である。炭素はIV族元素の中で最も原子サイズが小さく、結合距離が短いため、多様な軌道の混成を示し、グラファイトやダイヤモンドをはじめとする同素体の形成が可能になる(**Figure 2.1**)。

この様な多様な軌道の混成はSiやGeには見られないと考えられていたが、近年

グラフェン (**Figure 2.1 (f)**) の発展共に, sp^2 構造を有する Si に注目が集まり, 現在ではグラフェンと同様の構造を有するシリセン (Silicene) が実現され, グラフェンと共に研究が進められている^{5),6)}.

炭素原子が直線的な sp 混成軌道を形成することにより 1 次元状となるカルビン (**Figure 2.1 (c)**) が, 平面的な sp^2 混成軌道を形成すると 2 次元状となるグラフェンが, そして立体的な sp^3 混成軌道を形成すると 3 次元的なダイヤモンドが形成される. これらの結合様式の混合により, ナノサイズの特徴的な構造・形状を持つ場合, 炭素材料はナノカーボン材料と呼ばれ, 以下に代表的なナノカーボンの概要を述べる.

1985 年, Kroto, Smalley, Curl らによる星間物質の研究から, 球形状を有す擬 0 次元物質であるフラーレン (Fullerene, **Figure 2.1 (d)**) が発見され⁷⁾, この発見以降, ナノカーボン科学の分野が急速に発展した. この球状分子の形成においても多様な軌道の混成が可能である炭素の特性が重要であったと言える. 1 次元状炭素であるカルビンは, 純粋なカルビンポリマーこそ実現されていないがカルビン構造を有する多体やカルビン構造を含む有機物は多く存在する. 純粋なカルビンポリマーは sp 混成軌道による縦横 2 方向の π 電子のために反応性が高く, 単離が難しいとされ, 今後の発展が期待される. またアーク放電法によって合成された多層カーボンナノチューブの中心には炭素鎖が発見されており, カルビンに類似する構造が予想される⁸⁾.

フラーレンの発見を端としてナノカーボン分野の発展が進む一方で, 1970 年代から金属を触媒として成長する擬 1 次元状物質のカーボンナノチューブ (Carbon Nanotubes: CNT, **Figure 2.1 (e)**) の研究が進められていた. Oberlin, Endo らは炭素繊維を研究する過程で, ベンゼンを分解して得られたガスと小さな鉄触媒から微細な繊維を合成し, それを気相成長炭素繊維 (Vapor Grown Carbon Fiber: VGCF) と称した⁹⁾. 電子顕微鏡の発展の助けがあり, Endo はこの繊維の中心が微細な筒状の炭素分子によって構成されることを明らかにし, これは現在の多層カーボンナノチューブ (Multi-walled Carbon Nanotubes: MWNT) であった. その後の更なる電子顕微鏡技術の発展により, 1991 年には Iijima による MWNT の詳細な構造解析¹⁰⁾ が達成され, また 1993 年には Iijima および Bethune のグループが独立に単層カーボンナノチューブ (Single-wall Carbon Nanotubes: SWNT) の作製を報告した^{11),12)}. CNT は sp^2 結合に由来する優れた電気伝導性, 熱伝導性, 機械的特性を持つため, 現在では基礎研究に加えて応用研究も盛んである.

平板状物質であるグラファイトは古くから筆記用具として利用されてきたが, グラファイトの一層となる 2 次元分子グラフェンが単離され, その物性が詳しく調べ

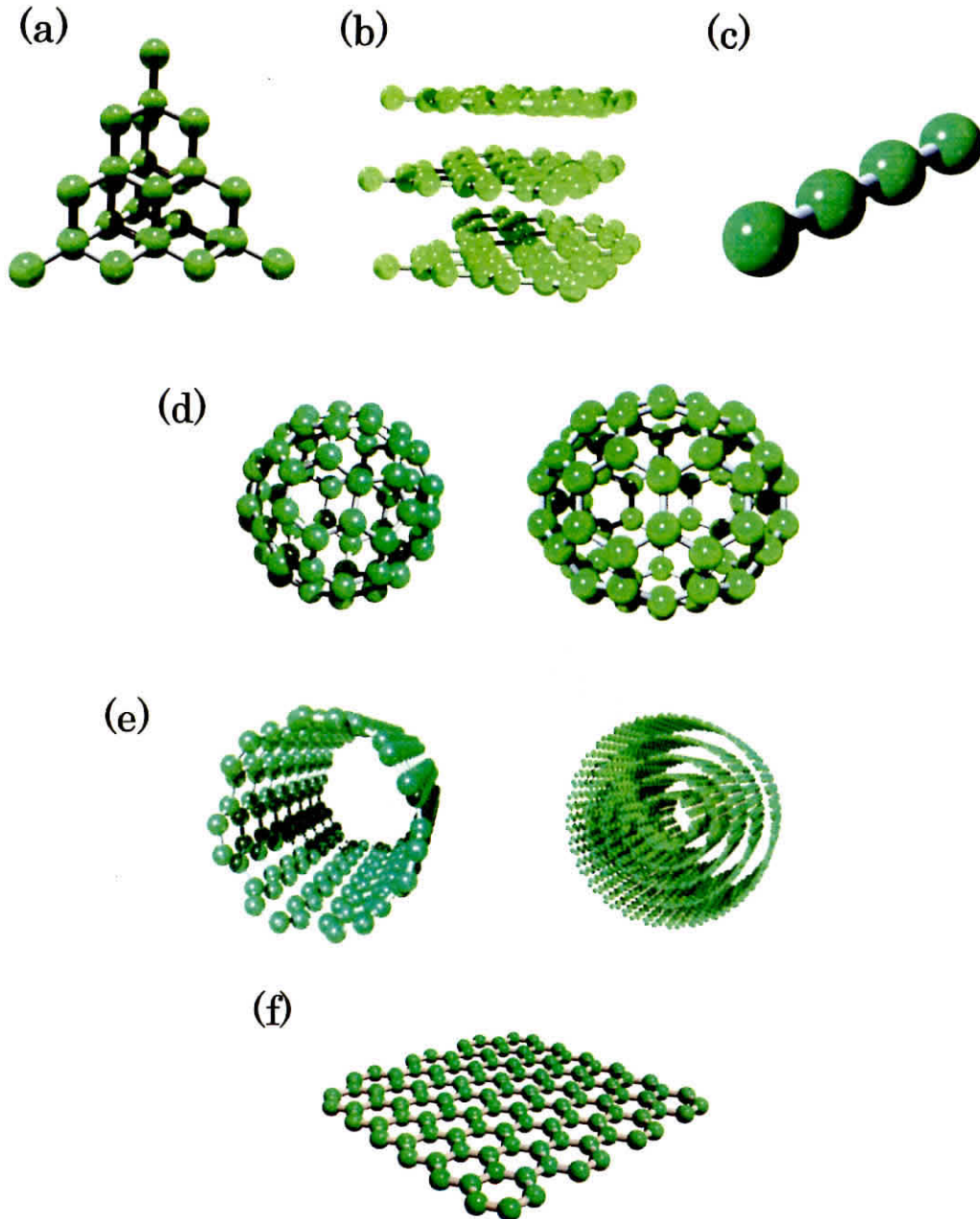


Figure 2.1 Allotropes of carbon. Diamond (a), graphite (b), carbyne (c), fullerenes (d), CNTs (e), and graphene (f).

られ始めたのは最近のことである。2004年に Geim および Novoselov らによるスコッチテープを用いたグラフェンの簡便な作製方法が報告され、2次元物質における物理の発展と共にグラフェンは多くの研究者から注目を浴び、更なるナノカーボン分野の発展につながった²⁾。

これまでに述べたように炭素は多様な電子軌道の混成が可能なため、多様な同素体を示す。しかし同素体の様な結晶性の炭素だけでなく、非晶質または乱雑構造となる炭素も多く存在し、工業的に利用されているものも多い。電気二重層キャパシタの電極材料に用いられる活性炭やコーティングに用いられるダイヤモンド状カーボン (Diamond-like Carbon: DLC)、そして近年航空機の構造材に利用された炭素繊維等も代表的な炭素材料である。

2.2.1 グラフェン・グラファイトの構造と電子状態

グラフェンは炭素の sp^2 混成軌道による結合のみを有する2次元物質である。 sp^2 混成軌道では3つの電子が σ 結合を形成し、残りの1つの電子が系全体に広がる π 電子となるため、平面状の2次元物質となる。

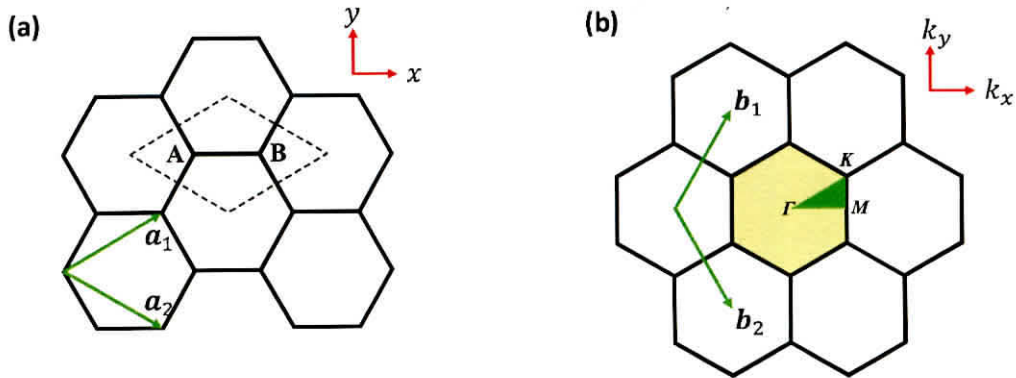


Figure 2.2 Lattice vector (a) and reciprocal vector (b) of graphene.

グラフェンの二次元分子のため単位胞は **Figure 2.2** (a) の様になり、菱形の中に二つの炭素原子が存在する。この菱形の2辺は基本格子ベクトル \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 に対応しており、 x および y 軸を **Figure 2.2** (a) の様に設定すると

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2a}, \frac{a}{2} \right), \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2a}, -\frac{a}{2} \right) \quad (2.1)$$

となる. ここで a は炭素-炭素結合距離を 1.42 \AA として, 2.46 \AA と求められる.

$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ より逆格子ベクトルを求めると, 逆格子の定義より

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right), \quad \mathbf{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right) \quad (2.2)$$

となる. グラフェンの Brillouin Zone はこれら逆格子ベクトル $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ によって作られる菱形となるが, もとの結晶の対称性を考慮して, 並進対称性より **Figure 2.2** における緑色の六角形領域に等価な Brillouin Zone をとることが出来る. この Brillouin Zone における Γ, K, M に囲まれた三角形について電子状態を計算することで, 対称性からグラフェン全体の電子状態が求められる. 価電子となる π 電子のエネルギーバンドは, タイトバインディング法により, 3つの最近接原子まで考慮してハミルトニアン行列と重なり積分行列を計算すると, 以下の様になる.

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_{2p} & tf(k) \\ tf(k)^* & \epsilon_{2p} \end{pmatrix}, \quad S = \begin{pmatrix} 1 & sf(k) \\ sf(k)^* & 1 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

ここで $f(k)$ は位相因子の和であり, t はトランスファー積分を示す. 上式のハミルトニアン行列と重なり積分行列を用いて永年方程式 ($H - ES = 0$) を解くことにより, エネルギー固有値 E が得られる.

$$E = \frac{\epsilon_{2p} \pm tw(k)}{1 \pm sw(k)} \quad (2.4)$$

$$w(k) = \sqrt{|f(k)|^2} = \sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos\frac{k_y a}{2} + 4\cos^2\frac{k_y a}{2}} \quad (2.5)$$

上式では結合性 π バンドおよび反結合性 π^* バンドが表現されている.

グラフェンの π バンドは K 点において結合性 π バンドおよび反結合性 π^* バンドが一点 (Fermi 点) に収束しており, 零ギャップ半導体となる (**Figure 2.3**). またこの線形となる分散関係は Dirac コーンと呼ばれており, グラフェンの二次元構造に由来する. グラフェンが3次元的な積層規則性を有しグラファイトとなると, 層間相互作用により, 伝導帯と価電子帯のエネルギーの一部が重なり半金属となる.

グラファイトには, 原子レベルで平らなベーサル面と, グラフェンの端部が集合したエッジ面がある. ベーサル面とエッジ面では構造だけでなく, 化学的な活性も

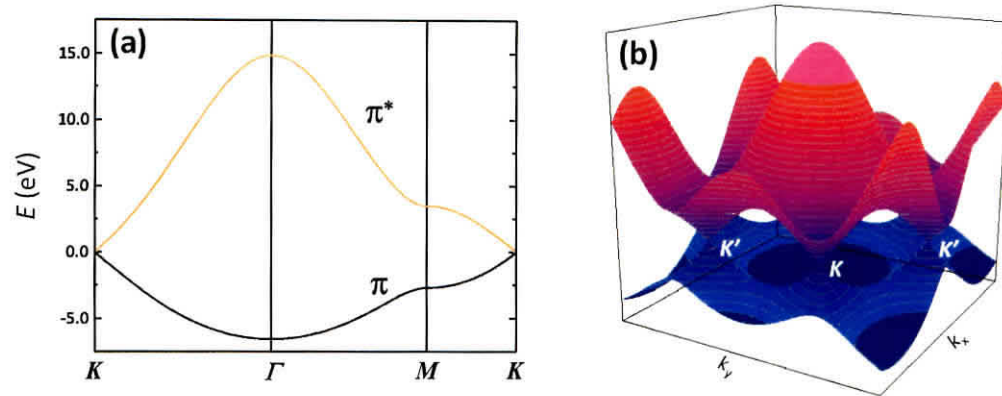


Figure 2.3 2D (a) and 3D (b) electronic band structure of graphene.

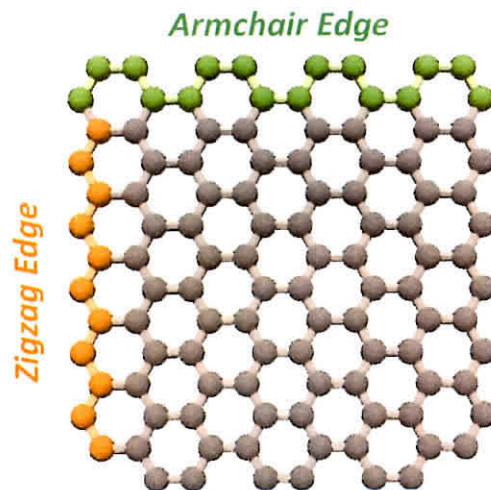


Figure 2.4 Edge structure of graphene.

異なることが明らかになっている^{13),14)}. またグラフェンの端部の電子状態は, 端部の周期構造 (**Figure 2.4**) によって変化することが Fujita らによって予測されている¹⁵⁾. Fujita らによる理論計算からは, zigzag 端を持つグラファイトナノリボンの端部に電子が局在し, Fermi エネルギー上に状態を有することが示された. この特異な電子状態はエッジ状態と呼ばれ, その後走査型トンネル顕微鏡 (STM) による HOPG (高配向性熱分解黒鉛) 端部の観察により, 実験的にも確認された¹⁶⁾.

2.2.2 カーボンナノチューブの構造と電子状態

前述したグラフェンのシートを長方形またはリボン状に切り出し, 円筒状に丸めた物質が SWNT である. SWNT の構造はグラフェンシートの切り出しかた, また丸め方により変化し, 螺旋方向を考慮しないとすると, グラフェンシートから切り出した長方形と六員環の並び方から求められるカイラル角 θ および直径 d_t により一義的に決定できる.

Figure 2.5 の様にグラフェンシートの一点から基本並進ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ を用いて, 任意の一点に向かうカイラルベクトル \mathbf{C}_h が定義出来る. このカイラルベクトルは任意の整数および基本並進ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ により, 以下の様に表現される.

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (2.6)$$

このカイラルベクトルの始点と終点が重なる様に丸めて出来あがる CNT をカイラルベクトルの n および m の値を用いて, (n, m) CNT と記述する. 炭素原子間の距離を a_{C-C} とすると格子長 $a = \sqrt{3}a_{C-C}$ となり, 直径 d_t および \mathbf{a}_1 ベクトルとカイラルベクトル \mathbf{C}_h がなす角度 θ (カイラル角) は,

$$d_t = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \quad (2.7)$$

$$\theta = \tan^{-1} \frac{\sqrt{3}m}{2n + m} \quad (2.8)$$

により, a および n, m を用いて表現することが出来るため, n, m により一義的に CNT の構造が決定される. この n, m をカイラリティと呼び, 特に $n = m$ ($\theta = \pi/6$) となるカイラリティを有する CNT を armchair 型 CNT, また $m = 0$ ($\theta = 0$) となるカイラリティを有する CNT を zigzag 型 CNT と言う. これは CNT 端部の構造

により名付けられている。また armchair および zigzag の何れにも属さない $\theta \neq 0$, $\theta \neq \pi/6$ となる CNT を総称して chiral 型 CNT と呼ぶ。

CNT では直径が有限サイズとなり、円周方向に定在波を生じる電子しか存在できないため、CNT の電子状態は先に導出したグラフェンのエネルギーバンドを円周方向に量子化することによって得られる。周期境界条件は、カイラルベクトル C_h と波数 k を用いて

$$C_h \cdot k = 2\pi q \quad (2.9)$$

となり、 q は任意整数となる。この周期境界条件によりエネルギーバンドは量子化された CNT の 1 次元エネルギーバンドがグラフェンにおける結合性 π バンドと反結合性 π バンドが一点で交わる K 点を通るとき、CNT は金属的な特性を示す

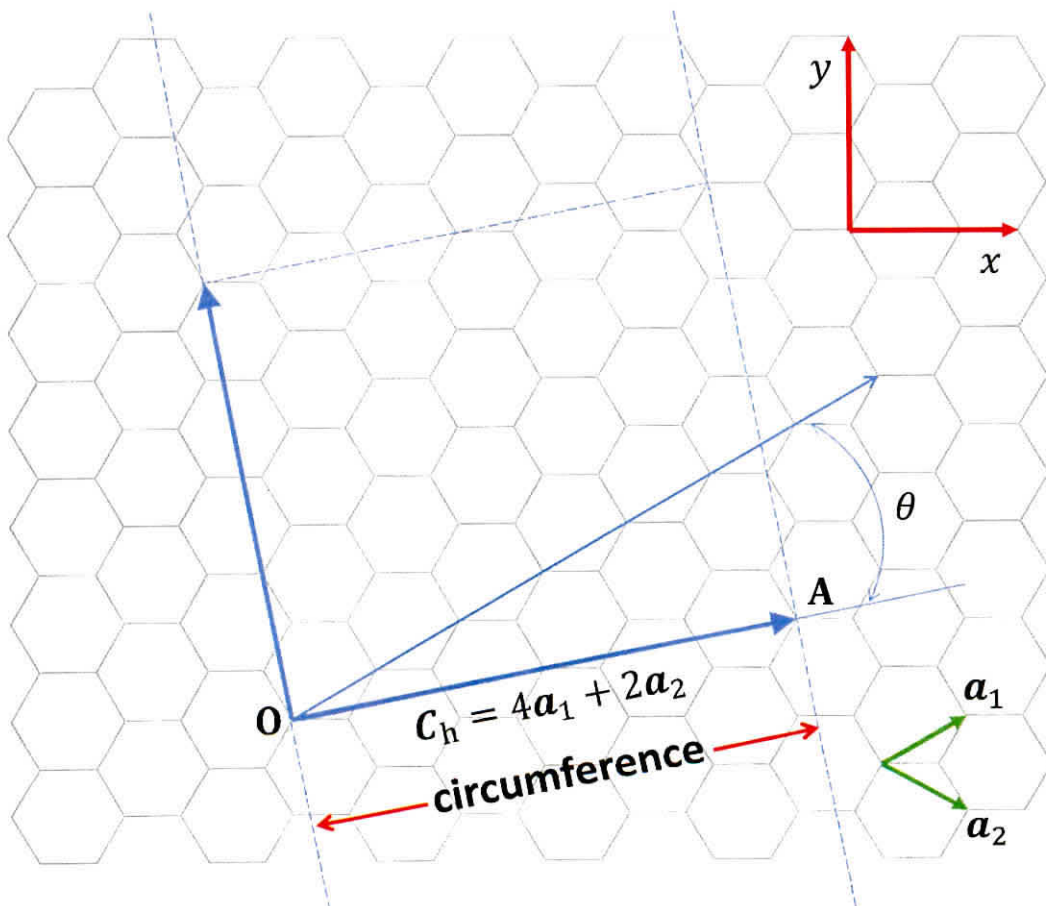


Figure 2.5 Development view of (4,2)CNT.

(Figure 2.6 (a))¹⁾. 量子化されたエネルギーバンドが K 点を通過するためには、波数 k と K 点の座標より、

$$k = \frac{b_1 - b_2}{3} \quad (2.10)$$

を満たす必要がある。周期境界条件とカイラルベクトルの式から、

$$n - m = 3q \quad (2.11)$$

が導かれ、上式を満たすカイラリティを有する CNT が金属的になる。何れのカイラリティを有する CNT も等確率で生成する仮定すると、1/3 が金属的になり、残りの 2/3 が半導体的特性を示す様になる。

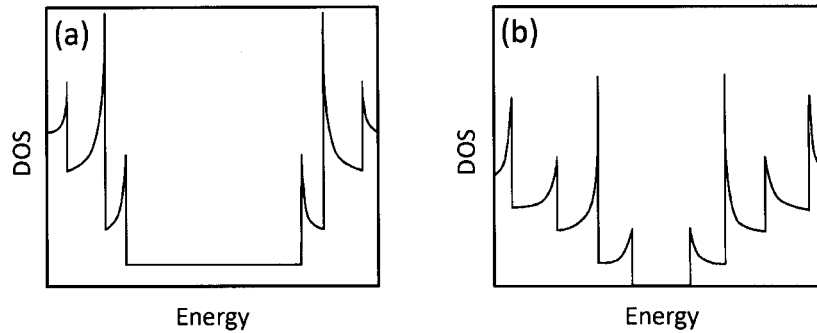


Figure 2.6 Electronic structure and van Hove singularity of typical metallic SWNT (a) and semiconducting SWNT (b)¹⁾.

また CNT の電子状態には金属的や半導体的になる特徴だけでなく、擬 1 次元構造に由来する van Hove 特異点が現れる。この van Hove 特異点では状態密度が発散ピークを有するため、van Hove 特異点間のエネルギーに等しい光の吸収や放出 (半導体 CNT) が可能となる。

2.3 炭素材料へのドーピング

ドーピングは不純物の導入により材料の物性を変化させる手法を指す。具体的には材料の格子内原子の不純物による置換や、格子の空隙、末端部に不純物を挿入、

付与することによって材料の物性を変化させる。一般に添加する不純物はドーパントと呼ばれ、炭素材料ではSi, P, N, O, B, Alなどが主たるドーパントとなる。一概にドーピングと言っても多様な種類があり、共有結合や表面への吸着、そしてインターカレーション(グラファイト層間への原子や分子の挿入)などの特殊な状態もドーピングと称され、化学結合の有無によって分けられることもあれば、電荷移動のみによってドーピングとなす場合もある。

Table 2.1 Classification of doping.

Chemical Doping	Substitutional Type
	Covalent-bond Type
	Intercalation Type
	Adsorption Type
Physical Doping	Electric field effect

電界効果によるキャリアドーピングは、物理的ドーピングと呼ばれ、電界効果トランジスタに応用されている。

ドーピングはこれまで半導体技術や光ファイバー技術の発展において材料の性質や特性の制御に必要であった。光ファイバー技術では、石英系光ファイバーの屈折率を調整するため、化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition: CVD) 法にて光ファイバーを作製する段階でドーピングを施す¹⁷⁾。これは材料の形成前にドーピングを施すため、前処理ドーピングとなる。屈折率を高めるには GeO_2 , P_2O_5 , Al_2O_3 が、反対に低下させるためには F , B_2O_3 などがドーピングされている。これに対し半導体(シリコン)技術では、基板となるシリコンのバンドギャップやキャリア密度の制御にドーピングが必要不可欠であった¹⁸⁾。半導体プロセスにおいて主として用いられるドーピング手法は、不純物の濃度勾配を利用した熱拡散法と電界で加速させた不純物イオンを衝突させるイオン注入法であり、どちらも既にある材料に対してドーピングを行う後処理ドーピングである。熱拡散法では高温が必要なこと、および拡散の濃度の制御が難しいことが問題であり、またイオン注入法ではシリコン基板の損傷が問題となり、ドーピング後は熱処理により損傷を回復させる工程が必要となる。

ドーピング手法 炭素材料の場合、活性炭やCNTなど1000℃以下で作製される材料では前処理ドーピングが多用される。また炭素材料が単結晶シリコンの様に規則的な3次元構造を有することは稀であり、材料中の損傷に伴う構造変化はドー

ピングと同等かそれ以上に材料の特性や物性に影響を与えるため、イオン注入法は主として結晶性の高いダイヤモンドやグラファイトにしか用いられない。

炭素材料ではドーパントによりドーブ箇所が異なる。1000 °C 以下で作製された活性炭や結晶性の低い炭素材料の場合、ドーブ箇所を明確にすることは困難であるが、結晶性の高いダイヤモンドやグラファイトの場合は、結晶構造の解析等により比較的ドーパントの位置が確認しやすい。ホウ素や窒素は周期表において炭素に隣接する元素であり物理的、化学的特性が比較的炭素に近い。このためホウ素および窒素はダイヤモンドやグラファイトの格子を構成する炭素に置換する、置換型ドーピングが可能である。他のドーパントの場合は結合距離が大きく異なるため、格子内に存在することは難しい。

ダイヤモンドにおいてはイオン注入法によりホウ素がドーブされており^{19),20)}、キャリア濃度に応じて金属絶縁体転移や超伝導転移が生じるなど興味深い物性が現れる。また先に挙げたイオン注入法によるホウ素ドーピングの他に、CVD 法や高圧高温法において窒素やリンのドーブが行われており、ドーパントに応じて不純物準位が変化する²¹⁾。

またグラファイトの層間は弱い van der Waals 結合のため、層間にゲストを挿入することが可能であり、その空間にアクセプタやドナーが侵入するインターカレーションが生じる。このときに侵入したアクセプタやドナー等のゲスト物質をインターカレント (Intercalant) と呼び、インターカレーションによって生じた化合物をグラファイト層間化合物 (Graphite Intercalation Compound: GIC) と呼ぶ。現在までに様々な GIC が報告されており、その中でも特にリチウム (Li)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、ルビウム (Rb)、セシウム (Cs) 等をインターカレーションさせた GIC では超伝導現象が観測されている⁴⁾。リチウムイオン二次電池は、層状物質であるグラファイトとリチウムを含む層状化合物間におけるリチウムイオンの移動により充放電を行うデバイスであり、多くのモバイル機器の駆動電源に用いられている。

CNT の様に筒状構造を有する炭素材料では、グラファイトにおけるインターカレーションの様に、内包する空間にゲスト物質を挿入することが可能である。特に CNT 構造の内部では超高压効果が生じることも明らかとなっており、内包空間はドーブの可能性だけでなく、材料の合成場としても機能する。また直径の小さい CNT では、CNT 同士がバンドル (束) 状に凝集する傾向にあり、CNT 同士の隙間 (Interstitial site) へのドーブも可能である。

上述した様に炭素材料ではドーパントの種類およびドーブの箇所によって様々なドーブ手法が存在するが、ここでは、ドーピング手法を前処理ドーブと後処理ドー

プに大別し、それぞれにおける代表的なドーピング手法および特徴をまとめる。

前処理ドーピング 前処理ドーピングは一般的に炭素材料となる前の炭素前駆体や炭素材料の合成原料中にドーパントやドーパントを含む化合物を添加することによって行われる。結晶性の低い炭素材料であるアモルファスカーボンへのドーピングではプラズマを用いて炭素を蒸着させる際に窒素ガスを導入し、20 at%もの窒素ドーピングが報告されている²²⁾。また、異種元素をドーブしたグラフェンやCNTでは化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition: CVD) に用いる炭素源にドーパントを含む化合物が混合される。ドーパントとしては様々な元素が用いられており、特にCNTではB^{23)~26)}、N^{23), 27)~29)}、P^{30), 31)}、Si³¹⁾のドーブが報告されている。ホウ素ドーブではBorane (BH₃)、Triethylborane (TEB, (C₂H₅)₃B)、窒素ではBenzylamine (C₇H₉N)やPyridine (C₅H₅N)、リンではTriphenylphosphine (TPP, C₁₈H₁₅P)、シリコンではMethoxytrimethylsilane (MTMS, C₄H₁₂OSi)などが用いられている。グラフェンへの異種元素ドーブでは、CNTの場合と同様の手法により、ホウ素³²⁾および窒素^{33)~35)}のドーブが報告がされている。

活性炭などの結晶性が低い炭素における窒素の前処理ドーピングでは、Polyaniline (PANI)を用いることがある³⁶⁾。PANIはその構造中に沢山の窒素を含有するため、炭素化温度を最適化することにより、多くの窒素が含まれた炭素材料を調整することが出来る。

前処理ドーブの場合、炭素源や炭素前駆体に対するドーパントの割合を調整することによってドーブ量を制御する。後述する後処理ドーブと比較し、前処理ドーブでは炭素の格子が形成される前、および形成されるときにドーピングが施されるため、多くのドーパントを格子内に導入できる。しかし、このときに導入したドーパントがCNTおよびグラフェンの成長過程や炭素前駆体の炭素化過程に大きな影響を及ぼすことが考えられる。また、ドーパントの導入による反応副生成物(アモルファスカーボンなど)の増加も懸念される。このため、基本的に前処理ドーブではドーブした試料と未ドーブの試料とを比較することが困難であり、純粋なドーピングの影響を検討することが難しい。

後処理ドーピング 後処理ドーピングでは既に炭素化された材料や合成された炭素材料に対して行われる。半導体分野にて行われていたドーピング手法は後処理ドーピングであり、結晶構造の完全性が高いシリコンに対してドーピングを行うことで、物性を精緻に制御していた。

グラファイトにおける熱拡散によるドーピングでは、1967年にLowellが炭素お

よびホウ素の相について詳細な実験と分析を行っており、彼らの実験によるとグラファイトの格子内にドーブされるホウ素の最大量は 2350 °C において 2.35 at% であった³⁷⁾。近年は Hishiyama らによって熱拡散法によるホウ素のドーピングが詳細に研究され、グラファイトに限らず、MWNT についてもホウ素ドーピングが行われている^{38),39)}。

半導体におけるドーパントの拡散は、Si 結晶中の欠陥や格子間位置を介して行われると考えられている。高温において原子は平衡状態の格子位置の周りを振動しており、外部から十分なエネルギーを得て格子間位置に移動し空格子点 (原子空孔) を作る可能性がある。この欠陥にドーパントが拡散することによりドーブが行われる¹⁸⁾。これは炭素材料においても同様と考えられ、高温においてドーピングが促進される理由となる。ドーパントの拡散は濃度勾配が駆動力になっていると考えられ、濃度を C とすると、単位面積当たりを通過するドーパントの数 F は、拡散係数 D を用いて

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.12)$$

と表される。試料中においてドーパントの数が変化しないものと考えると、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.13)$$

となり、上式を Fick の拡散方程式と呼ぶ。拡散方程式に現れる拡散係数は、元素によって異なり、

$$D = D_0 \exp \frac{-E_a}{kT} \quad (2.14)$$

上式の様な活性化エネルギー E_a を伴う Arrhenius 型の温度変化を示すことが確認されている。このため高温ではドーパントの拡散係数が大きく、ドーブの進行が促進される。また Lowell らによる実験に見られた 2350 °C における固溶置換量の飽和は、ホウ素の蒸気圧の増大によるものと考えられる。

これまでに述べた様に後処理ドーピングではより物理的な手法が用いられることが多い。先に述べたように結晶構造が安定なグラファイトでは、2000 °C を超える高温中での熱拡散がホウ素ドーピングの手法として用いられている。これに対し、窒素ドーブでは高温熱処理によるドーピングが困難となるため、窒素のドーブでは

反応性の高いアンモニア中での熱処理^{32),40)}や欠陥の誘起とともに窒素をドーブする窒素プラズマ⁴¹⁾を用いた例がある。また見方によっては酸化処理も酸素ドーブと見なすことができる。酸素のドーブでは、酸による処理⁴²⁾だけでなくオゾンによる処理⁴³⁾や酸素プラズマによる処理⁴⁴⁾が報告されている。

前述の前処理ドーピングでは、ドーパントの混合によりドーパントが合成や炭素化を含む化学反応に影響を与えるため、最終的に形成される炭素材料の構造が変化することが多い。これに対して後処理ドーピングでは、炭素材料およびドーパントを選択することにより、ドーブ前後での構造・物性の比較が容易になる、ドーブの効果が分かり易い。しかし後処理ドーブにおいてもドーピングに伴う炭素材料中の欠陥増加やドーブ量の向上が困難等の問題がある。

2.4 異種元素ドーブ炭素材料の解析

炭素材料の局所構造および構造完全性は非常に重要な要素であり、局所構造により物性が大きく変化する。これは異種元素ドーブについても同様であり、ドーブされた元素がどの様な局所構造を形成するか、またそれをどの様に制御するかが物性制御の鍵となる。本項では炭素材料の中でも特にナノカーボン材料、並びに異種元素ドーブナノカーボン材料の分析法についてまとめる。

ナノマテリアルとは、「自然に、偶発的に、または人工的に作製された単体、凝集体または塊状のいずれかの形状を有し、その少なくとも1次元のサイズが1-100 nmの範囲にある粉末」を指す⁴⁵⁾。このためナノカーボンは少なくとも1次元のサイズが1-100 nm以下にある炭素材料を指すと言えよう。このため、ナノカーボン材料のサイズの5-500倍以上の波長を持つ可視光を用いる光学顕微鏡では観察や解析は不可能であり、一般に電子顕微鏡や原子間力顕微鏡、走査プローブ顕微鏡等が用いられる。また同時に炭素材料の局所構造も基本的にナノの領域にあり、回折等の結晶構造解析に有効な手段が必ずしも有効とは限らず、解析が非常に困難である。**Figure 2.7**に分析、解析手法の検出限界及びスポットサイズを示す。

本研究では、主に電界放出型走査型電子顕微鏡(Field Emission-Scanning Electron Microscope: FE-SEM)と高分解能透過型電子顕微鏡(High Resolution-Transmission Electron Microscope: HR-TEM)を用いてナノカーボン材料の観察や構造解析を行った。しかし電子顕微鏡による格子および微細構造の観察だけでは、炭素材料の局所構造に言及することは難しい。炭素材料、特にナノカーボン材料の局所構造はRaman分光分析に反映されることが多く、Ramanスペクトルからは球状、筒状、薄膜状等の形状予測も可能であるため、構造解析にRaman分光分析を用いた。

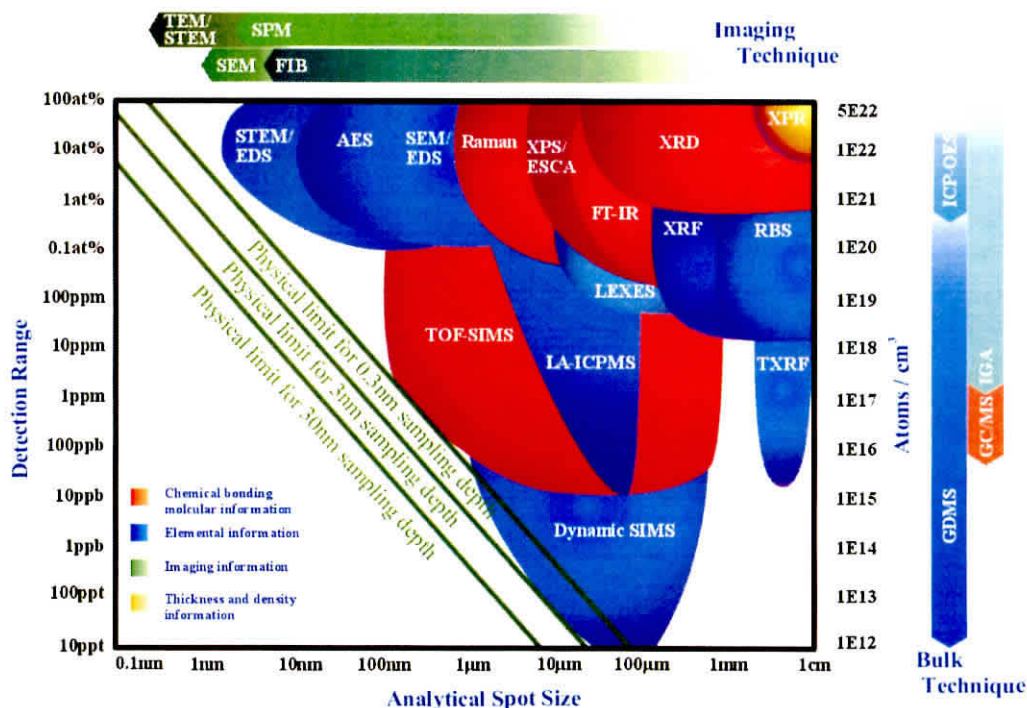


Figure 2.7 Bubble chart of analytical methods (Original image is from Evans Analytical Group (<http://www.eaglabs.com/>)).

また本論文ではドーピングに主眼をおいているため、異種元素のドーピング量およびドーピング形態が非常に重要な情報となる。Table 2.2 に代表的な元素分析/化学状態分析手法である誘導結合プラズマ発光分光 (ICP-AES)、電子線マイクロアナライザー (EPMA, WDS)、飛行時間型二次イオン質量分析 (ToF-SIMS)、電子線エネルギー損失分光 (EELS)、Auger 電子分光 (AES)、X 線光電子分光 (XPS) の特徴をまとめた。ここに挙げた分析法の内、検出限界の高低に関わらず化学状態分析が可能でない分析法ではドーピングがわからないため、ドーピングの効果に言及できない。また、他にも感度や分析の容易さを考慮すると XPS が元素分析/化学状態分析に都合が良いことがわかる。このため本研究では、主として XPS により元素分析/化学状態分析を行った。

2.4.1 電子顕微鏡

波としての性質を用いた顕微鏡には大きく分けて 2 種類あり、光学顕微鏡と電子顕微鏡に分けられる。光学顕微鏡では可視光線 (波長 λ : 400~760 nm) を用いて試

Table 2.2 Typical analytical methods.

Analytical Method	Detection Limit	Chemical State Analysis	Remarks on Chemical State Analysis
ICP-AES	10 ppb	no	—
EPMA	100 ppm	no	—
ToF-SIMS	1 ppm	yes	○ Sensitivity △ Quantification × Database
EELS	1 at%	yes	○ Micro-analysis × Sensitivity
AES	0.1 at%	yes	○ Mapping △ Sensitivity × Complicated
XPS	0.1 at%	yes	○ Database △ Sensitivity × Mapping

料の情報を得るため、理論的な最大分解能は可視光線の波長とレンズの開口数により求められ凡そ 200 nm となる。従って、光学顕微鏡ではドーブを施した炭素材料の局所構造はもとより、直径の小さい CNT やナノカーボンの観察は不可能である。これに対し、電子顕微鏡では可視光線の代わりに電子線を用いる。この画期的な発想は de Broglie の物質波の概念によりもたらされ、ドイツの Ruska によって電子顕微鏡が実現された。電子線は加速電圧を高めることにより波長を短くすることができるため、光学顕微鏡より分解能を高めることができ、原子分解能に到達することも可能である。

走査型電子顕微鏡

SEM の構成の概要を **Figure 2.8** に示す。SEM では電子銃から放出される電子線を 1~40 kV の静電場で加速し、磁界レンズ (コンデンサーレンズ, 対物レンズ) を用いて直径数 nm の電子プローブを試料上に形成する。磁界レンズにより形成された電子プローブを走査コイルにより試料上で順次走査し、各点から発生する二次

電子を検出する⁴⁶⁾。電子線や二次電子は空気中の原子によって容易に散乱されるため、一般的なSEMでは試料も含めて電子線の通過部は高真空中にある(**Figure 2.8** 枠内)。二次電子によって形成される像(二次電子像)は、試料表面から生じる主に数eV以下の二次電子を信号として形成される像であり、二次電子はエネルギーが低く、試料内部の二次電子は表面に放出されないため、二次電子像は表面像となる。この様にSEMでは電子線を照射するため、導電性のある試料しか観察に適さない。絶縁体や半導体などの導電性が低い試料では、試料表面に金をスパッタすることにより導電性を向上させるなど、工夫が必要となる。また、SEMでは像形成のために二次電子放出を用いており、傾斜効果とエッジ効果のために単純な表面形状像にはならない⁴⁶⁾。

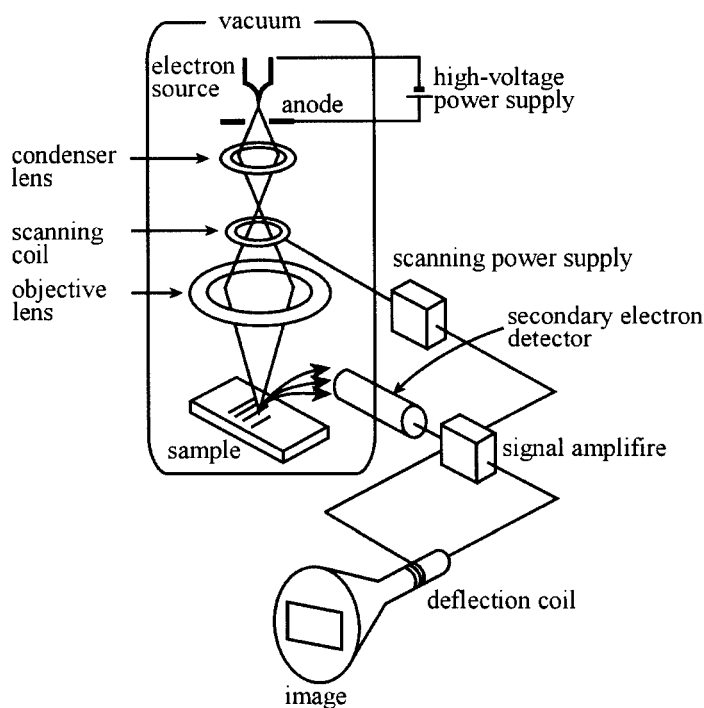


Figure 2.8 Schematic image of FE-SEM.

傾斜効果: 電子線の入射によって発生した二次電子線は、試料面と入射電子線の成す角度に依存した比率で検出器に到達する。**Figure 2.9**において、二次電子がA点で発生したとすると、表面までの距離に反比例した割合で表面から脱出できるため、二次電子放出効率はほぼ $1/\cos\theta$ に比例し、表面に垂直に電子線が入射した場合に二次電子放出は最小となる。このため、試料表面の凹凸による局所的な θ の

変化が二次電子像のコントラストの成因となり, 凹凸が強調される.

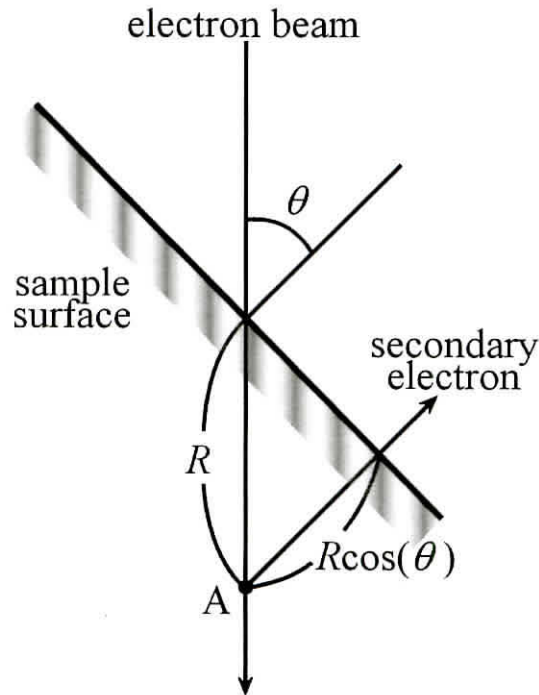


Figure 2.9 Tilt angle effect.

エッジ効果: 試料表面形状による二次電子のコントラスト要因としては, 先に述べた傾斜効果の他にエッジ効果が挙げられる. SEMの観察対象になる試料は表面に凹凸があるものが多く, 傾斜効果が二次電子像のコントラストの大部分を作っている. ここでエッジ効果とは, 試料のエッジ部(突起部や輪郭)からの二次電子量の増加を言い, エッジ部では平坦部より明るく輝いた二次電子像が得られることになる. 特に二次電子検出器が試料の傾き方向と一致する場合には, そこからの反射電子線の混入も多くなり, 相乗効果により一層明るくなる. このようなエッジ効果は, 加速電圧を低くすることによって軽減でき, エッジ効果を少なくすることによりエッジ部分の微細構造が鮮明に観察できる. **Table 2.3**にSEM観察における加速電圧の影響をまとめる.

本研究では, 高分解能を得るために電子線源として電界放出型電子銃を用いたFE-SEMである日本電子(JEOL)製JSM-6335FSを用いて観察や解析を行った.

Table 2.3 Influence of acceleration voltage via FE-SEM observation.

Acceleration Voltage	high	low
Resolution	high	low
Surface Structure	unclear	clear
Charge-up	more	less
Edge Effect	more	less
Damage	more	less

透過型電子顕微鏡

炭素材料の局所構造およびナノカーボン材料の構造解析において、SEMを用いた表面状態の観察の他に、TEMを用いた内部構造の観察も重要である。内部構造の観察によりCNTの直径や層数、結晶性、内包物の有無などの情報が得られる。ここでは、TEMの原理とTEM観察における歪み、ずれの原因となる収差について説明する。TEMでは試料に電子線を照射することによって得られる透過波と回折波を用いることにより結像する。照射する電子はde Broglieの関係から、**Equation (2.15)**に示す波長 λ を有する。**Equation (2.15)**において V は電子の加速電圧、 h はPlanck定数、 c は光速、 m_0 は電子の有効質量、 e は電荷素量である。

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0e(V + \frac{eV^2}{2m_0c^2})}} \quad (nm) \quad (2.15)$$

上式から、電子は波長が可視光に比べて極めて短いためTEMは原子分解能を有することがわかる。**Figure 2.10**にTEMの構造図を示す。TEMでは電子銃から発生した電子を80~300 kVの高電圧で加速させ、コンデンサレンズを用いて試料に照射する。電子線は位相が揃っているため、試料に照射すると電子線回折波が得られ、TEMではこの電子線回折波を再度干渉させることにより高分解能像を得る。また、試料からの回折波を用いた電子線回折(Electron Diffraction: ED)法や透過像の高速フーリエ変換(Fast Fourier Transform: FFT)像により単一CNTのカイラリティや積層構造が決定できる⁴⁷⁾。

Seidelの5収差: TEMを用いた試料観察では、実際の試料の理想透過像との間に収差(Aberration)と呼ばれる像のずれ、歪みが生じる。収差は理想レンズと実際のレンズとの差によって生じ、その要因によってコマ収差、非点収差、像面歪曲収

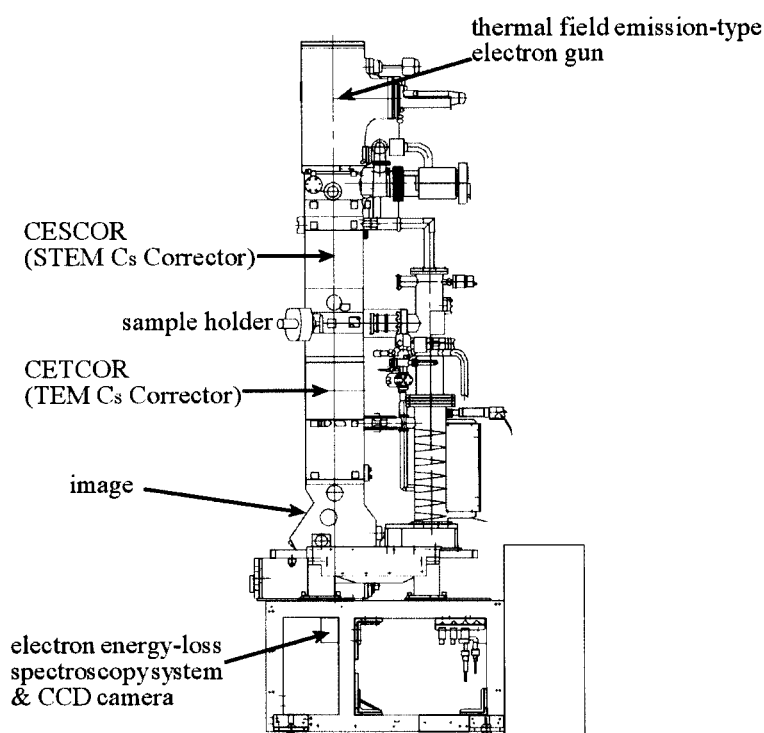


Figure 2.10 Schematic image of HR-TEM (C_s correctors equipped JEOL JEM-2100F).

差, 歪曲収差, 球面収差の5つに分類される。これら5つの収差はまとめて Seidel の5収差と呼ばれる⁴⁸⁾。

コマ収差 (Coma) コマ収差は光軸上から離れた点において, 彗星 (Comet) の尾のように結像されることからその名前が付いている。コマ収差はレンズの中心とレンズの外側を通る光の実効的な焦点距離, 即ち倍率が異なるために生じる。

非点収差 (Astigmatism) 非点収差はレンズを通過する光の光路の相違によって焦点位置が異なるために生じる。また電子顕微鏡では, 磁界レンズを用いることにより電子線を屈折, 曲折させるため, レンズの不完全性や試料の磁性により光軸上でも非点収差が生じることがある。

像面歪曲収差 (Field Curvature) 像面歪曲収差は, レンズを挟んだ共役な2点の軌跡によって作られる本来の物体面及び像面が曲面であるのに対し, 被観察試料

が存在する物体面が平坦な面であるために生じる。このため像面歪曲収差は、光軸から離れるにつれて大きくなる。

歪曲収差 (Distortion) 実際に用いるレンズは、レンズの各位置によって倍率が異なる。これは電子顕微鏡に用いられる磁界レンズでも同じであり、このため透過像が得られる像面においても光軸から離れるにつれ歪みが大きくなる。これに起因する収差を歪曲収差と呼ぶ。

球面収差 (Spherical Aberration) 球面収差は光が光軸から角度 α を有してレンズに入射したときに生じる焦点距離のずれに起因する収差である。レンズにおける球面収差を考慮した焦点距離は、Fermat の原理や Snell の法則より求められる光の屈折の関係に対し、近軸理論を適応することにより **Equation (2.16)** の様に表示される。

$$f = f_0 - C_S \alpha^2 \quad (2.16)$$

ここで f は球面収差を考慮した焦点距離、 f_0 は Gaussian フォーカス下における焦点距離 (球面収差を考慮しない薄レンズの公式における焦点距離)、 α は前述の様に光軸からの広がり、 C_S は球面収差係数を表す。 **Equation (2.16)** より光軸からの広がり角 α が大きくなる程 (レンズの外側を通る光程) 焦点距離は短くなることが理解できる。HR-TEM における分解能を分解能に関わる Rayleigh 条件と球面収差による影響のみを考慮して求める。最終的な分解能 Δr_{\min} は、Rayleigh 条件による最小分解距離 δ_d と球面収差による分解能 δ_S から

$$\Delta r_{\min}^2 = \delta_d^2 + \delta_S^2 \quad (2.17)$$

を最小にする条件より得られる。よって分解能 Δr_{\min} は、

$$\Delta r_{\min} \simeq \lambda^{\frac{3}{4}} C_S^{\frac{1}{4}} \quad (2.18)$$

となり、 C_S によって大きく変化することがわかる。

本研究では、CEOS 製の C_S 補正装置により高い原子分解能を有した C_S コレクタ⁴⁹⁾ 搭載 JEM-2100F (日本電子) を用いて観察や構造解析を行った。

2.4.2 Raman 分光分析

試料にレーザー光等の単色光 (振動数: ν_0) を照射した場合, 試料から散乱される光を調べると, 照射光と同じ振動数の光 (Rayleigh 散乱), 及び振動数が僅かにシフトした非常に弱い光 (Raman 散乱光) が観測される. この Raman 散乱光を観測する Raman 分光分析からは, ナノカーボンの結晶構造や直径の小さい CNT の直径, グラフェンの積層枚数等を知ることができる. Raman 分光分析では, そのスペクトルに炭素材料の構造が敏感に反映されることから CNT に限らずグラファイトや石炭, ピッチなどの sp^2 結合の炭素, ダイヤモンドやダイヤモンド状炭素 (Diamond-like carbon: DLC) が主となる sp^3 結合の炭素, 更にはグラファイト層間化合物 (GIC), フラーレン, カルビン等の構造解析にも用いられる. ここでは, Raman 分光分析の原理からその解釈までを概説する.

原理 レーザー光の電場 E に置かれた分子は, その電子分布が変化して双極子モーメント μ が誘起される. その大きさは電場に比例し, 比例係数を分極率 α と呼ぶ (Equation (2.19)).

$$\mu = \alpha E \quad (2.19)$$

原子は分子振動により常に振動しており, 電子の運動は非常に速いために電子は原子核の振動運動に追従する. また, 電子分布の変形し易さは原子核の相対配置により多少影響を受けるため, 分極率は分子振動の影響を受けることになる. 分極率は分子振動に無関係な部分 α_0 と分子振動によって変化する部分の和として Equation (2.20) の様になる⁵⁰⁾.

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_P \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_P} \right)_0 Q_P \quad (2.20)$$

ここで Q_P は, 各原子核の変位を表す基準座標である. P 番目の分子振動の振動数を ν_P , その振幅を Q_P^0 とすると,

$$Q_P = Q_P^0 \cos 2\pi\nu_P t \quad (2.21)$$

となり, 振動する分子の分極率は Equation (2.22) になる.

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_P \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_P} \right)_0 Q_P^0 \cos 2\pi\nu_P t \quad (2.22)$$

光は交番電場であるので、振動数 ν_0 のレーザー光の電場は振動数の周期関数 **Equation (2.23)** である。

$$E = E^0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2.23)$$

分子振動している分子が上式の様な交番電場に置かれると、誘起された双極子モーメントに光と分子振動によるうなりが生じることになる。 **Equation (2.22)** と **Equation (2.23)** を **Equation (2.19)** に代入することにより **Equation (2.24)** が得られる。

$$\mu = \alpha_0 E^0 \cos 2\pi\nu_0 t + \sum_{\text{P}} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_{\text{P}}} \right)_0 \left(\frac{Q_{\text{P}}^0 E^0}{2} \right) \{ \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_{\text{P}})t + \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_{\text{P}})t \} \quad (2.24)$$

振動する双極子モーメントからは常に光が放射され、これが散乱光となる。 **Equation (2.24)** の第1項は照射したレーザー光と同じ振動数 ν_0 で振動する Rayleigh 散乱となり、第2項が Raman 散乱光となる。 Raman 散乱光のうち、 $\nu_0 + \nu_{\text{P}}$ を Anti-Stokes 線、 $\nu_0 - \nu_{\text{P}}$ を Stokes 線と呼んでいる。 Raman 分光分析では、Stokes 線についてその強度を縦軸に、照射光からの振動数のシフト (Raman シフト) を横軸として表示した Raman スペクトルが得られる。 Raman シフトは試料の振動モードのエネルギーに対応していることから、Raman スペクトルは振動スペクトルであり、この Raman 散乱光を解析することにより、炭素材料の化合物の同定や組成の評価、結晶性や配向性などの構造に関する評価を行うことができる。

グラファイトの Raman スペクトル 欠陥の無い、完全な構造を有するグラファイトの結晶構造 (D^4_{6h}) において群論から導き出される振動モードは

$$\Gamma = \mathbf{A}_{2u}(\text{IR}) + 2\mathbf{B}_{2g} + \mathbf{E}_{1u}(\text{IR}) + 2\mathbf{E}_{2g}(\text{R}) \quad (2.25)$$

であり⁵¹⁾、それぞれ2本の Raman 活性 ($2\mathbf{E}_{2g}$) 及び赤外 (IR) 活性 (\mathbf{A}_{2u} , \mathbf{E}_{1u}) となる振動モードが存在する (**Figure 2.11**)。

これらのうち、 \mathbf{A}_{2u} のみはグラファイト層面に垂直な方向に成分を有する面外モードであるが、他の3つは何れも面内モードである。 **Figure 2.12** に気相成長グラファイト (A) 及び HOPG (B) の Raman スペクトルを示す。 グラファイト構造に乱れが生じると、グラファイト構造による 1580 cm^{-1} の Raman バンド (\mathbf{E}_{2g} , G バンド) の他に 1360 cm^{-1} 及び 1620 cm^{-1} が Raman 活性になる。 また構造の乱れ

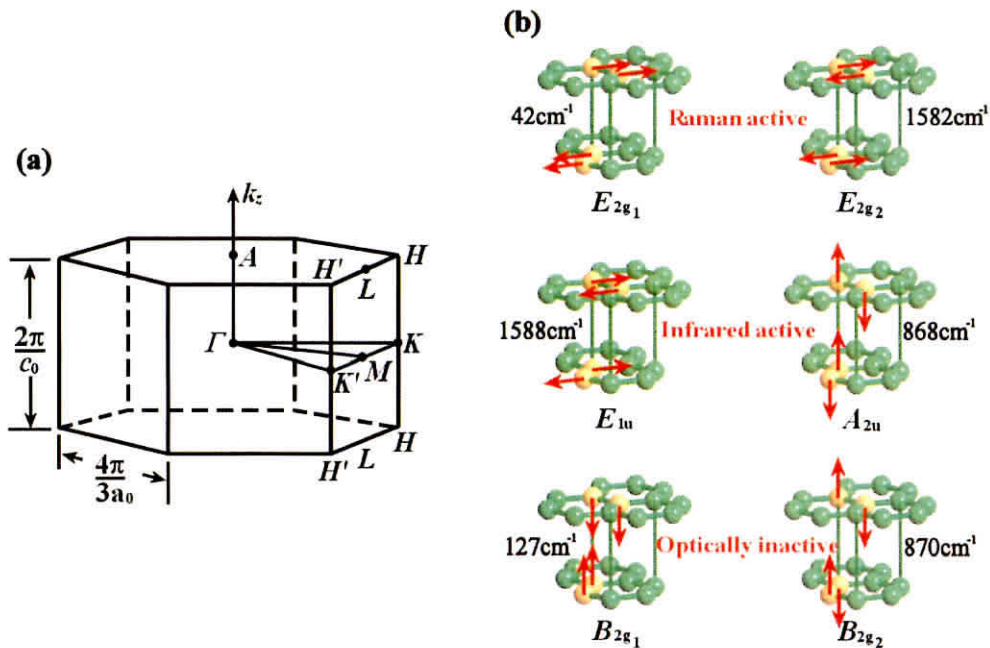


Figure 2.11 Vibrational mode of graphite. Brillouin zone (a) and Various vibrational mode (b).

が大きくなると共にこれらのバンドの 1580 cm^{-1} の Raman バンドに対する相対強度が増し、全体にブロードなピークとなる。これらの 1360 cm^{-1} 及び 1620 cm^{-1} の Raman バンドは構造の乱れに起因するものとして D バンド (1360 cm^{-1}) や D' バンド (1620 cm^{-1}) と呼ばれる。また、グラファイト構造を持たないアモルファスカーボンも D バンド増加の要因となる。

グラファイトに限らず炭素材料の Raman 分光分析では、G バンドと D バンドの強度比 (I_D/I_G) である R 値による結晶性 (黒鉛化度) の評価が広く行われている。しかし、 R 値の意味するものはそれほど単純ではなく、以下に R 値の解釈の際に注意する点を纏める。

- R 値 (D バンド及び G バンドの強度) は本質的に励起波長に依存する^{52), 53)}。
- Raman 分光では、通常、装置光学系 (検出器や対物レンズ, グレーティング) の分光感度補正は行わないため、 R 値は装置や測定条件に依存する。
- R 値と結晶性の関係はある程度結晶性の高いものについて成り立つ。アモルファスカーボンでは R 値の変化が極めて鈍感である。

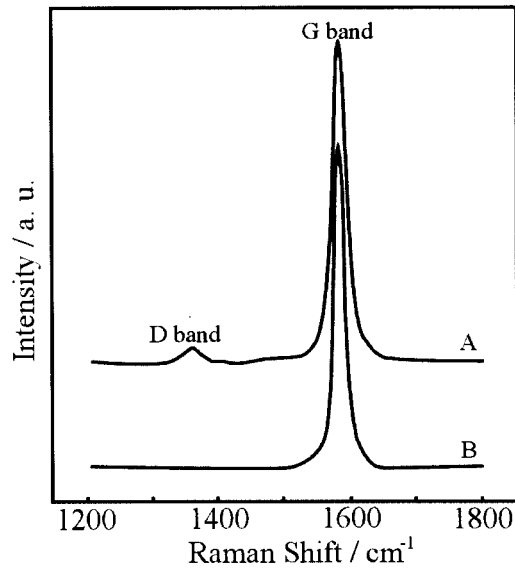


Figure 2.12 Raman spectra of pyrolytic graphite (A) and HOPG (B).

- CNT の様に強い共鳴が生じる系では結晶性の評価はできない。

また Raman 散乱における振動モードは結合している原子および結合の強さに影響される。ここで、単純な 2 原子分子を用いて結合している原子および結合の強さの影響を求めると、2 原子間の結合を力学的なバネに置き換えることにより、次の Hooke の法則が導かれる⁵⁴⁾。

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (2.26)$$

ここで ν は波数であり、 K は 2 原子分子間の結合に関わる力定数、 μ は質量変化を示す。2 原子分子における質量変化は各原子の質量 M_A および M_B を用いて、

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad (2.27)$$

となる。このため結合する原子の質量や結合の強さが変化すると振動モードの位置が変化することがわかる。

このようにグラファイトの Raman スペクトルは、他の化合物には例が無い程構造欠陥に対して著しく敏感であり、炭素材料の評価方法として有用である。

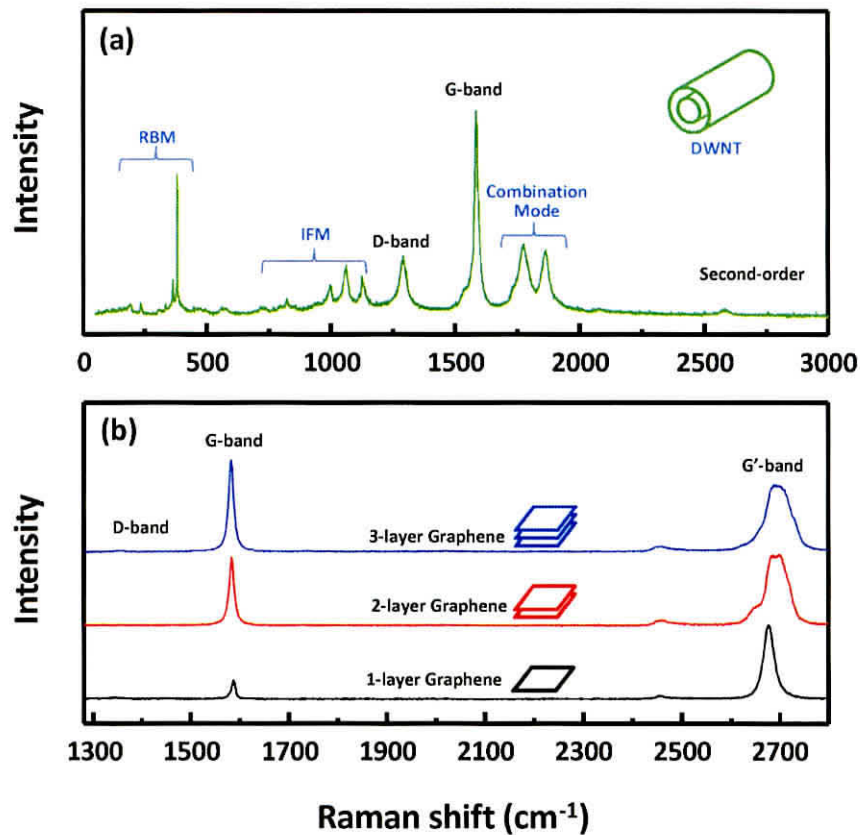


Figure 2.13 Typical Raman spectra of CNT (a) and graphene (b).

カーボンナノチューブの Raman スペクトル CNTはグラフェンを筒状に丸めた構造を持つため、CNTにもグラファイトと同様にGバンド、Dバンドが存在する (Figure 2.13 (a)). グラファイトにおける Raman スペクトルとの違いは、

- 励起エネルギーが van Hove 特異点間のエネルギーに一致するときの共鳴効果.
- 低波数側に環呼吸振動モード (Radial Breathing Mode: RBM) の出現.
- 高次の van Hove 特異点間遷移やCNTの長さによって変化する IFM (Intermediate Frequency Mode: IFM) の出現.
- 電子状態の違いに起因する G バンド形状の変化.
- 筒状構造の曲率による振動モードの変化による G バンドの分裂.
- 積層構造の変化による G' バンドの変化.

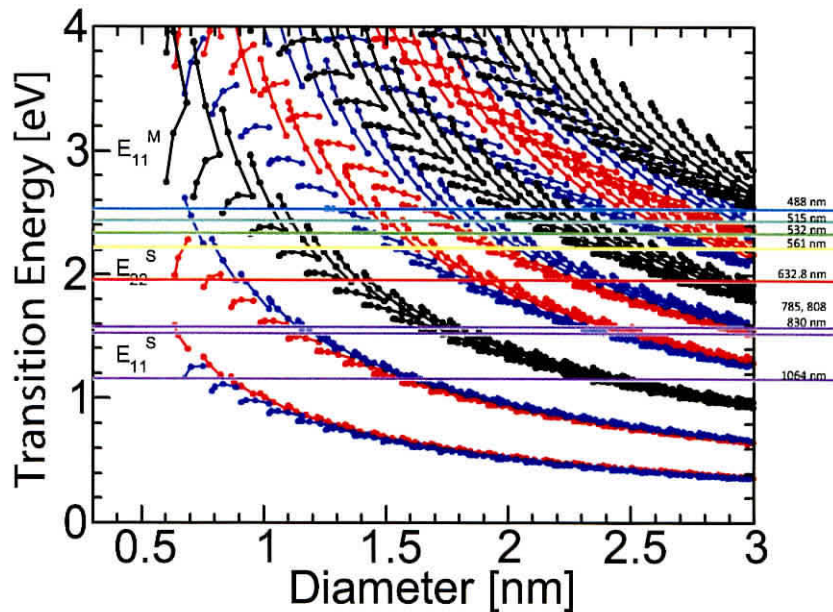


Figure 2.14 Kataura plot. (Original image was provided by R.Saito Lab.)

- 1600–2000 cm^{-1} における M バンド, コンビネーションモードの出現.

であり, CNT の構造に非常に敏感なことがわかる. またグラファイト以上に励起波長依存性が強く, 励起波長を選ぶと同時に共鳴する CNT のカイラリティが決定される.

励起波長依存性は最初, Kataura らによって報告され, CNT の直径により van Hove 特異点間のエネルギーをプロットした Kataura プロットは広く利用されている⁵⁵⁾. また近年, CNT の様な 1 次元体において効果が顕著となる励起子の効果を考慮した Kataura プロットが Saito らによって報告されている (Figure 2.14)^{56), 57)}.

CNT には, グラファイト由来の G バンドや構造欠陥由来の D バンドの他に, CNT 固有の直径方向に伸縮する環呼吸振動モード (Radial Breathing Mode: RBM) が 100–500 cm^{-1} の範囲に存在する. RBM の振動数は CNT の直径に反比例するため, RBM より経験的な関係式を用いて直径を見積もることができる. 但し, CNT がバンドルを形成すると, 振動数が 10% 程度高波数側へシフトするという計算結果があり, 実験的にも確認されているため, RBM 振動数から孤立, バンドル状等の形状の議論無しに直接 CNT の直径を算出するのは困難である⁴⁾. これまでに, 幾つかの経験則を交えた RBM 振動数と CNT 直径の変換式が提案されているが, CNT を取り巻く環境により値が変化するため信頼性は低い⁵¹⁾. 孤立 CNT の場合には, Equation (2.28) が一般的に用いられる.

$$d = \frac{248}{\omega_{\text{RBM}}} \quad (\text{nm}) \quad (2.28)$$

ここで d は CNT 直径, ω_{RBM} は RBM 振動数 (単位はカイザー: cm^{-1}) である。

金属的 CNT が共鳴効果を起こすと, G バンドの形状が Lorentz 型から非対称の Brite-Wigner-Fano (BWF) 型に変化する. このスペクトルの変化は物質の金属性と関係しており, 金属的 CNT にのみ見られる⁵¹⁾. 実際の CNT で分光学的に観測可能なのは, その直径が凡そ 2-3 nm 程度までのものである. これ以上に直径が大きくなると, 特徴的な振る舞いは殆ど観測されなくなる. 直径が 3 nm 以上となると CNT 特有の振る舞いは見られなくなり, 直径 5 nm 以上では殆どグラファイトに類似するスペクトルとなる. このため, 試料に直径の大きい CNT と小さい CNT が混在する場合は注意が必要となる. また直径が 2-3 nm 以下の CNT は, 殆どの場合において SWNT 若しくは DWNT として存在する. 従って, CNT の電子構造を分光学的に解析する場合は, その対象が SWNT 若しくは DWNT ということになる.

グラフェンの Raman スペクトル グラファイトを薄層化したグラフェンにおいても, Raman スペクトルがグラファイトと大きく異なる (**Figure 2.13 (b)**). グラフェンは 2 次元物質であり, CNT に見られる状態密度の発散は見られないが, 層間の相互作用が取り除かれ, 分散関係が線形になるためグラファイトとは異なる Raman スペクトルを示す. グラファイトの Raman スペクトルとの違いは,

- D バンド, G バンドおよび G'(2D) バンドの強度およびピーク位置の強い層数依存性.
- 層数に応じた G' バンド形状および G'/G 強度比の変化.
- 1600-2000 cm^{-1} における M バンド, コンビネーションモードの出現 (強度は弱い).

などである. 特にグラフェンの層数に応じた G' バンドの形状変化および G バンドに対する相対強度の変化は顕著であり, 光学顕微鏡下で枚数を判断する際の指標になる.

本研究では, ノッチフィルタを使用した顕微 Raman 分光分析装置である Kaiser 製 Raman RXN Systems (レーザー波長: $\lambda=532, 633 \text{ nm}$), およびエッジフィルタを使用した Renishaw 製 inVia Raman Microscope (レーザー波長: $\lambda=532, 785$

nm), Horiba Jobin Yvon 製 T64000 (レーザー波長: $\lambda=488, 514.5, 532, 633, 785, 808, 1064$ nm) を用いて Raman 分光分析を行った。

2.4.3 X線光電子分光法

原子に X 線を照射すると、入射 X 線の波長に応じたエネルギーを原子は吸収する。そしてそのエネルギーは内殻の電子を外部へ放出するために用いられ、この過程を光イオン化と言う。このときに放出される電子は光電子と呼ばれ、元素によって内殻電子と原子核との相互作用が異なるため、電子を放出するために必要なエネルギー(結合エネルギー、または束縛エネルギー)は元素、または電子軌道によって異なる。結合エネルギーが元素や電子軌道によって異なることから、入射 X 線のエネルギーを一定とすると放出される光電子の運動エネルギーは元素または電子の軌道によって異なる。

原子が X 線のエネルギーを吸収し光電子を放出すると、内殻準位に正孔が発生する。外殻の準位から見ると、この内殻の正孔は低いエネルギーを有するため、外殻の電子が正孔に遷移することがある。このとき、原子は余分なエネルギーを 2 通りの方法で放出する。1 つは準位間のエネルギー差に等しい分のエネルギーを蛍光 X 線として放出する方法である。また、もう 1 つの方法ではエネルギーの差分は外殻の電子を外部に飛び出させるために用いられ、この 3 電子が関与する過程を Auger 過程、そして放出された電子を Auger 電子と言う。

照射した X 線のエネルギーが既知であれば、光電子の運動エネルギーを測定することにより、光電子を放出する前の原子核と内殻電子との結合エネルギーを求めることが可能である。

$$E_B = \frac{hc}{\lambda} - E_K \quad (2.29)$$

ここで E_B は結合エネルギー、 h は Planck 定数、 c は光速、 λ は入射 X 線の波長、 E_K は光電子の運動エネルギーである。

この結合エネルギーは元素および電子の軌道によって固有の値になるため、元素の特定(定性分析、定量分析)や化学状態(結合状態、吸着)の評価を行うことができる(**Figure 2.15**)。また光電子や Auger 電子は非常に散乱され易いため、イオンポンプ等を用いた高真空中での測定が必要となる。

定量分析 XPS では測定深さが ~ 数 nm と浅く、また元素によって X 線の侵入深さも変化するため、絶対的な定量分析は難しい。このため通常は、各元素の光電子

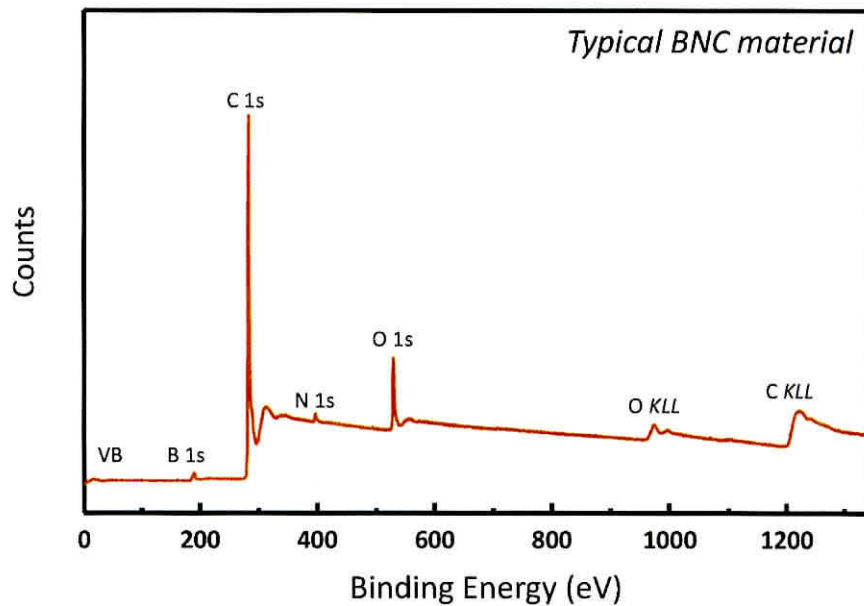


Figure 2.15 Typical X-ray photoelectron spectrum of boron and nitrogen doped carbon material.

ピークの面積を相対感度係数 (Relative Sensitivity Factor: RSF) で割ることによる半定量分析が用いられる。相対感度係数とは、炭素の 1s スペクトルの光イオン化断面積を 1 として求められた比光イオン化断面積であり、原子における光電子の放出し易さ意味する。各元素、電子軌道の光電子スペクトルの面積を対応する相対感度係数で割ることによって、元素や電子軌道による光イオン化挙動の違いを取り除き、得られた面積の比から元素の存在割合が求められる。しかし、XPS によって得られた定量分析結果は、試料表面のみの情報であることを忘れてはいけない。

この様に、X 線照射に伴い発生する光電子を用いた分析手法を X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)、または Auger Electron Spectroscopy (AES) と併せて Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) と呼ぶ。以下に、XPS において重要となる X 線源及び異種元素ドーピングナノカーボンの光電子分光について概説する。

X 線源 XPS を用いて光電子スペクトルを得るためには X 線源が必要となる。X 線の発生にはターゲットと呼ばれる金属に対して、電子銃により電子ビームを照射する方法が用いられる。得られる X 線はターゲットとして用いる金属によって異なる。X 線のターゲットとしては一般的にマグネシウム (Mg $K\alpha$: 1253.6 eV)、若

しくはアルミニウム (Al $K\alpha$: 1486.6 eV) が用いられる。ターゲットを選ぶ際に重要なことは、X線の線幅及び Auger 電子スペクトルの位置である。特に化学状態分析を主として行うのであれば、線幅の細い Mg $K\alpha$ 線や単色化した X線源を用いることが推奨される。また金属材料では、広い結合エネルギー (運動エネルギー) 範囲に Auger ピークが観測される。このため、予め測定する元素の光電子スペクトルと重複しないことを確認する必要がある。

一般的に XPS ではスペクトルのエネルギー軸に結合エネルギーを採用する。これは原子核と電子との結合エネルギーによって光電子ピークの位置が決定されるためであり、使用する X線のエネルギー (波長) に対して不変であるため、非常にわかり易い。これに対し、Auger 電子は真空準位を基準とするため、運動エネルギーが入射 X線のエネルギーに対して不変となる。このため結合エネルギーを軸とすると、入射 X線のエネルギーが変わることにより Auger 電子ピークの現れる位置が変化する。特に Al $K\alpha$ 線により、炭素とマグネシウムを含む試料を測定する際には、C 1s 電子 (**Figure 2.15**) と Mg KLL が現れる領域とがオーバーラップするため、Mg $K\alpha$ 線を用いると良い。更に、ターゲットによって X線のエネルギーが異なるために、測定可能な範囲も変化する。Al ターゲットの方が高いエネルギーを有しているため、広いエネルギー範囲の測定に適していると言える。特に C KLL Auger 電子の測定には Al $K\alpha$ 線を用いて測定する必要がある。

一般的に、単純に金属ターゲットに電子線を照射した場合、ターゲットの素材に応じた特性 X線の他に広いエネルギー範囲に渡って連続的に観測される制動 X線が確認される。また、 $K\alpha$ 線と同時に生じる他の X線は測定の際にサテライトピークを生じるため、本研究では石英結晶を用いることによって単色化された X線を使用した。入射 X線の単色化により制動 X線が減少するとともに光電子スペクトルの S/N 比が向上し、またサテライトピークが消滅するため、ピーク分離 (化学状態分析) が容易になる。

炭素材料の光電子スペクトル

通常、X線光電子分光分析における炭素の C 1s スペクトルおよび酸素 O 1s スペクトルは、空气中に遊離する有機物等に含まれているため、大気中に暴露されている試料であれば何れの試料の測定においても存在する。炭素材料以外の分野では、このような有機物由来のピークをエネルギー軸の補正に用いることもあるが、炭素 C 1s ピークは炭素材料の局所構造や電子状態によって顕著に変化するため、炭素材料の研究では有効な手段ではない。光電子スペクトルに関する一般的な傾向では、

酸化状態が同じ状況では、結合する原子あるいは官能基の電気陰性度が増加するにつれて、中心原子の結合エネルギーが大きくなる⁵⁸⁾。このため、特にCNTやグラフェンなどの sp^2 を基本とする炭素材料では、 sp^2 に由来するピークが結合している異種元素によってピーク位置が変化するなど、ドーブによる構造や電子状態の変化を顕著に反映する。この他にも注意深い分析を行うことによって sp^2 と sp^3 の存在比を求めることが可能となる。

XPSにおける化学状態分析では、得られた光電子スペクトルに対してShirley法によりバックグラウンドを引き、擬Voigt関数(他にも金属的な炭素材料ではDoniac-Sunjic関数等)を用いてフィッティングを行うことにより、光電子スペクトルを化学状態に分割する(デコンボリューション法)。酸素は電気陰性度が高く、炭素のピークを大きくシフトさせるため、C 1sピークを擬Voigt関数で分割することにより各酸素官能基の存在割合の同定が可能となる。

ホウ素および窒素の光電子スペクトル

異種元素ドーブを施した炭素材料では、特性や構造の変化を理解する上でドーブ形態が非常に重要になる。特にホウ素や窒素は様々な形態で炭素材料中に存在するため、ピーク分離の際には気をつける必要がある。

一般に炭素の格子中への高濃度ドーブは困難であるため、光電子スペクトルが十分にピーク分離できるよう測定条件を最適化する必要がある。以下では、本論文にて異種元素として用いたホウ素および窒素についてピーク分離の概要を示す。

ホウ素 ホウ素1s電子のスペクトルは結合エネルギー188 eV付近に現れ、光イオン化断面積および相対感度係数が炭素よりも小さいため、含まれるホウ素の量が少ないとピーク分離が困難である。ホウ素は後述する窒素に比べて報告が少なく、また低温におけるドーピングでは酸素と結合しやすいためピーク分離が難しい。これはホウ素と炭素を含む化合物が窒素に比べて少ないことと、光イオン化断面積が小さいことによると考えられる。ホウ素におけるピーク分離では、B 1sスペクトルはホウ素クラスター/炭化ホウ素(≈ 186.5 eV)、格子内に固溶置換したホウ素(BC_3 : 188–189 eV)、そして部分的または完全に酸化された状態として、 BC_2O (≈ 190.0 eV)、 BCO_2 (≈ 192.0 eV)、酸化ホウ素(B_2O_3 : ≈ 193.2 eV)に分離される^{59),60)}。

窒素 窒素1s電子は結合エネルギー400 eV付近に現れる。ホウ素と同様に存在形態によってピークのシフトが顕著に現れるためピーク分離によって存在割合が求められる。窒素におけるピーク分離では、Pyridine型窒素(N_P : ≈ 398.5 eV)、

Pyridone/Pyrrole型窒素 ($N_{\text{Pyr}}: \simeq 400.5 \text{ eV}$), 格子内の炭素原子と置換した第四級置換窒素 ($N_{\text{Q}}: \simeq 401.2 \text{ eV}$), そして酸化型窒素 ($N_{\text{OX}}: \simeq 402.9 \text{ eV}$) に分離されることが多い (Figure 2.16)^{61), 62)}.

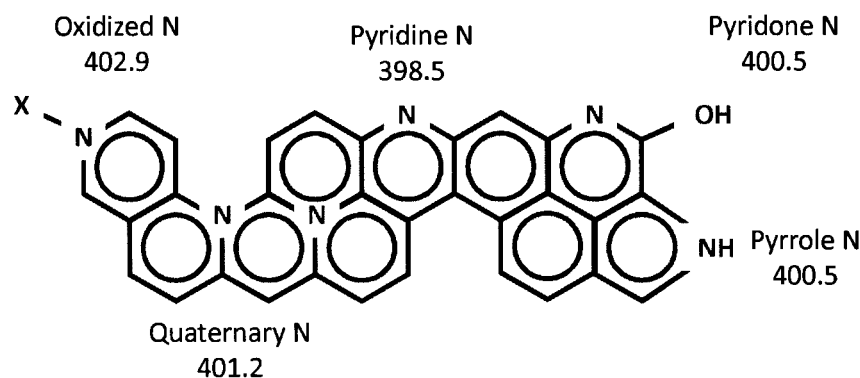


Figure 2.16 Configuration of nitrogen in carbon hexagonal lattice.

2.5 結言

本章では, 本論文にて取り扱う炭素材料並びにナノカーボン材料の概要と構造および電子状態, そして炭素材料へのドーピング, 異種元素ドーピング炭素材料の解析について概説した. 炭素は結合の自由度が高く, また結合を精緻に制御することにより物性が大きく変化する. ダイヤモンドは絶縁体であるが, 結合を変え, 構造を変化させ CNT 状にすると半導体から金属にまで電子状態が変化する. またグラフェンの様に単原子層の厚みしかないにも関わらず優れた電気伝導性やガスバリア特性を示すなど, 炭素の同素体においても幅広い変化を示す. このため, CNT やグラフェンだけでなく, 未だ炭素には見出されていない側面があり, 今後も発展が続くと推測される.

希少元素代替の必要性から, ありふれた元素である炭素に要求される材料的特性は高く, これらの要求を満たすため異種元素の導入が行われている. 炭素材料, 特にナノカーボンに対する異種元素ドーピングでは, ドーパントにより炭素材料の各特性が飛躍的に向上することが予測されるが, 局所構造の分析なしに結論を導くことは困難を究める. このため, 既存の分析手法を駆使し, ナノカーボンにおける異種元素のドーピング形態を分析することはナノカーボンの理解を深めると共に, 制御法

の足掛かりとなる。そして異種元素がドーピングされたナノカーボンの実現が希少元素代替、そして今後の持続可能性に大きく影響すると考えられる。

また近年においてナノカーボン分野が急速に発展してきた陰には半導体分野の発展による各種分析技術の向上があり、初めてナノカーボン類の分析が可能になったと考えられる。半導体分野における発展が現在のナノカーボン分野の発展を牽引した様に、ナノカーボン分野の発展・理解は更なる分析技術の発展に寄与し、将来的にナノカーボンあるいは固体物理、材料科学の各分野の発展を牽引することが期待される。

第3章 積層構造を有するカーボン ファイバーへのホウ素の添加 とリチウムイオン二次電池 特性

3.1 緒言

近年, 大電流リチウムイオン二次電池 (LIB) の負極材料として CNT やグラフェンを含むナノカーボンが精力的に研究されている^{63)~71)}. これらのナノカーボン材料における優れた充放電特性は, 黒鉛系材料に比べてイオンの拡散パスが短いことに起因し, これにより高い電流密度での充放電にも追従できると考えられる. しかし, これらのナノカーボン材料は多くの化学的に活性なエッジ部 (ダングリングボンド) を含んでいる^{72)~76)}. このため, これらの活性なエッジ部が主として材料の物理的・化学的または電気的特性を支配する. 活性なエッジ部では溶媒中の溶媒和したリチウムイオンの分解と共に Solid-Electrolyte Interface (SEI) と呼ばれる表面被膜が形成され⁷⁷⁾, これが不可逆容量発生の原因となる⁷⁸⁾. このためナノカーボン負極の性能を十分に引き出すためには, 表面状態の制御が必要不可欠となる. これまでに2種の方法によるエッジ部の構造制御が報告されている. 1つめはジュール加熱による zigzag または armchair エッジの形成⁷⁹⁾ で, 2つめはアルゴン中での高温熱処理によるループ構造の形成である^{80)~84)}.

本章では新たな表面状態制御法として, ホウ素原子を表面修飾材として用いる方法について述べる. ホウ素はよく知られている様に, 炭素の六員環構造内に固溶置換することにより高い安定性を示し^{37), 85)}, 酸化ホウ素を欠陥の多い炭素における活性サイトの安定化に用いた報告もある⁸⁶⁾. 本実験では, 触媒気相成長 (Catalytic Chemical Vapor Deposition: CCVD) 法によって合成された Platelet 型 Carbon Nano-Fiber (PCNF)⁷³⁾ を出発材料として用いた. PCNF はファイバーの長さ方向にグラファイト様の積層構造を有する CNF であり, 露出している表面の

全てがエッジ部によって構成されている。ホウ素のエッジ部に対する表面安定化材としての特性を評価するため、黒鉛化炉を用い、ホウ素の存在下において PCNF に対して熱処理を行った。その後、熱処理を行った PCNF に対して構造解析および電気伝導性の評価を行い、ホウ素ドーピングによる変化を明らかにした。最後に熱処理を施した PCNF の LIB 負極としての電気化学特性を評価した。

3.2 実験方法

CCVD 法によって調製された PCNF は Catalytic Materials 社製のものを使用した。ホウ素のドーピングは、高純度の PCNF に対してホウ素を 1 wt% 混合し、アルゴン雰囲気下の黒鉛化炉にて 30min 高温熱処理を施すことにより行った。また比較用にホウ素を混合しない試料も用意した。各試料の外部表面および内部構造を調べるため、走査型電子顕微鏡 (FE-SEM: JEOL, JSM-6335FS) および透過型電子顕微鏡 (HR-TEM: JEOL, JEM-2100F, 加速電圧: 120 kV) を用いて構造解析を行った。各試料の結晶性評価のため Raman 分光分析を行った。分光器および検出器には Kaiser 製の HoloLab 5000 を用い、励起波長には 532 nm の Nd:YAG レーザーを使用した。積層構造の解析には X 線回折 (JEOL, JDX3532, Cu $K\alpha$ $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) を用いた。ホウ素の結合状態は X 線光電子分光 (XPS: Shimadzu-Kratos, Axis-Ultra) により B 1s スペクトルを解析することにより行った。

バルク電気伝導性の測定には粉体抵抗測定装置 (PD-51, 三菱化学) を用い、四端子法に従って電気抵抗の測定を行った。単一 PCNF の電気抵抗測定には、エタノール中に分散させた PCNF 溶液をスピコートにより SiO₂ 基板上に分散させ、孤立分散した PCNF に対して Focused Ion Beam (FIB) リソグラフィ (SII, SMI2059) を用いてタングステン蒸着することにより電極の形成を行った。電気抵抗の測定には Advantest 製 TR-6143 を用い、PCNF とタングステン電極間の接触抵抗の影響を取り除くため、抵抗値は -1-1 V 間の I-V 特性の傾きより求めた。

電気化学測定には CR2032 コイン型セル (宝泉) を用いた。電極用の活物質は 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) を溶媒とし、バインダとなる poly(vinylidene fluoride) (PVdF, 10 wt%) を PCNF (90 wt%) に混合することにより均一なペーストとした。この活物質ペーストをニッケルメッシュ (5 mm × 5 mm; Purity: 99%) に固着させ、4903 kPa で加圧することにより作用電極を作製した。コインセルは作用電極、セパレータ (厚さ: 30 μm)、キャップ、バネ、スペーサ、ガスケット、およびケースを用いて組み立てた。対抗電極には厚さ凡そ 0.6 mm のリチウム金属箔を用い、電解液には Ethylene Carbonate (EC) および Diethyl Carbonate (DEC) を体

積比 1:1 で混合したものを, 支持電解質には 1M LiClO₄ をそれぞれ用いた. 充放電特性の評価には Potentiostat/Galvanostat (Nagano 製 BTS2004W) を用い, 電位は 0–2.8 V 間として電流密度 30 mA/g 及び 100 mA/g にて測定を行った.

3.3 結果と考察

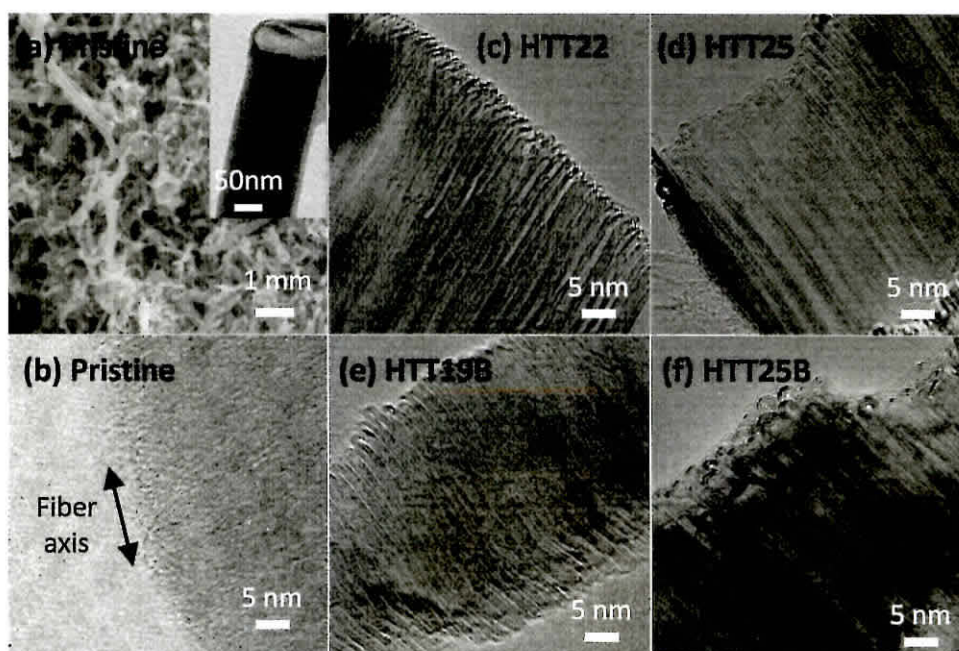


Figure 3.1 (a) SEM and (b) TEM images of as-grown platelet-type carbon nanofibers. Inset shows semi-rectangular cross-sectional morphology of carbon nanofibers. Note that crystalline graphene layers are stacked regularly along the length direction of carbon nanofiber, the accessible surface area of which is covered with active edges. TEM images of samples thermally treated at (c) 2200 and (d) 2500 °C without B, and at (e) 1900 and (f) 2500 °C in the presence of B.

SEM および TEM による観察の結果, PCNF は短いロッド形状を有し, 断面が長方形状になっていることが明らかとなった (**Figure 3.1**). また軸方向には結晶性のグラフェンレイヤーが規則的に積層している構造となっており, PCNF の端面を除く全ての表面は化学的に活性なエッジ部となっていた. PCNF にホウ素を添加せず 2200 °C, 2500 °C にて熱処理を施すと反応性の高いエッジ部はエネルギー的に

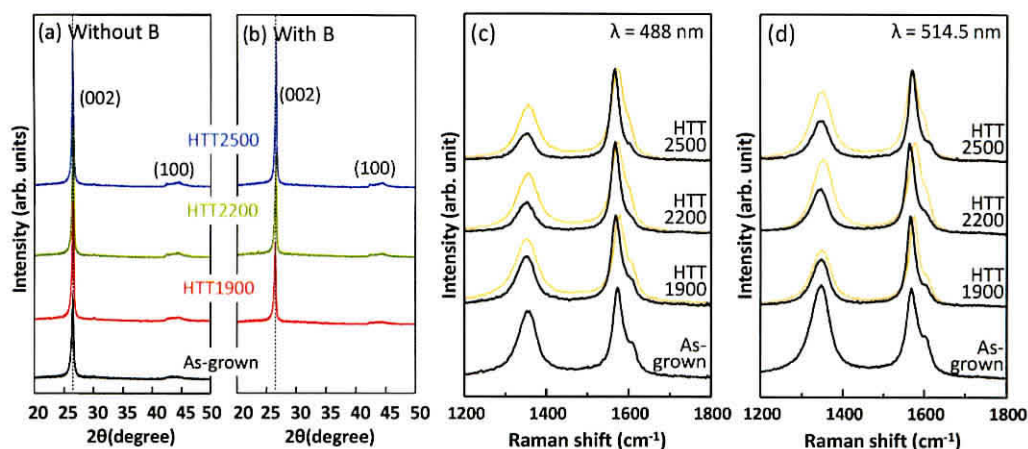


Figure 3.2 X-ray diffraction patterns of carbon nano-fibers (a) without B and (b) with B. Raman spectra of carbon nano-fibers using excitation wavelength of (c) 488 nm and (d) 514.5 nm.

安定となる多層構造のループに変化していた。熱処理温度が低く、1900 °Cとした試料では多層ループの形成は明確ではなかった。しかし、ホウ素を添加し1900 °Cで熱処理を施した試料では、明確な多層ループが確認された。更に、ホウ素を添加し2500 °Cで熱処理を施した試料では、未ドーブの試料と比べて多層ループ部におけるグラフェンレイヤーの積層数が増加している結果となった。これより、ホウ素が高温熱処理の過程においてループ形成を促し表面構造が変化したものと考えられる。

ホウ素によるPCNFの構造変化を調べるため、未ドーブの試料およびホウ素ドーブを施した試料に対し、X線回折(**Figure 3.2** (a-b))およびRaman分光法(**Figure 3.2** (c-d))による構造解析を行った。いずれの試料においても鋭い(002)回折線が確認され、未処理のAs-grownにおいても高い結晶性を有することがわかる。未ドーブの試料では、熱処理温度を上昇させると(002)回折線が高角度側にシフトしており、層間距離 d_{002} が小さくなっていることが確認された(**Table 3.1**)。またRamanスペクトルでは、熱処理温度の上昇に伴い1350 cm^{-1} に位置する構造欠陥によるDバンドの半値幅が小さくなるとともに、Dバンドとグラファイト様構造の sp^2 結合に由来するGバンド(1580 cm^{-1})との相対比であるR値($=I_D/I_G$)が減少していた。これらより、ホウ素が未ドーブの場合では熱処理温度の上昇に伴い試料の結晶性が向上したと言える。また2500 °Cの高温にて熱処理を施した未ドーブの試料においても(101)回折線と(100)回折線の分離は見られず、Ramanスペクトルにおい

Table 3.1 Raman and crystallographic factors of undoped and boron doped platelet-type carbon nanofibers.

I.D.	d_{002} (nm)	L_C (nm)	HWHM of the G band (cm^{-1})	R value (I_D/I_G)
Pristine	3.369	18.02	34.97	1.390
HTT1900	3.361	21.51	30.97	0.417
HTT2200	3.358	24.20	25.43	0.250
HTT2500	3.357	25.31	24.72	0.241
HTT1900B	3.366	24.67	31.25	0.654
HTT2200B	3.353	28.74	36.15	0.724
HTT2500B	3.352	29.82	36.08	0.705

ても D バンドの減少が見られなかった。これはエネルギー的に安定となる多層ループ構造の形成により、3 次元的な積層構造の規則化を伴う黒鉛化現象が阻害されたためと考えられる⁸¹⁾。ホウ素をドーブした PCNF では未ドーブの試料に比べて高い構造完全性が確認され、ホウ素原子が黒鉛化を促進したと考えられる。これまでに、Raman 分光法によるグラファイトナノリボンのエッジ部の構造解析が報告され⁸⁷⁾、Raman シフト 1620 cm^{-1} に現れる D' ピークは炭素材料のエッジ部に由来するとされている⁸⁸⁾。未ドーブの試料では熱処理温度を上昇させるに連れ、PCNF のエッジ部にエネルギー的に安定な多層ループが形成され 1620 cm^{-1} にあったピークが消えていくことがわかる。しかしホウ素をドーブした試料では、ホウ素による炭素の置換により炭素-炭素結合と比べて結合距離が長い炭素-ホウ素結合が存在するため、高い D バンド、D' バンド、そして高い R 値が確認された⁷⁵⁾。またホウ素ドーブされた試料では、フォノンの寿命に関する G バンドの半値幅が大きく、炭素六員環ネットワークにホウ素がドーブされることにより、光学的な欠陥が生じたことが推測される。

更に、ホウ素をドーブした PCNF の X 線光電子分光分析の結果では、結合エネルギー 188.0 eV 付近に固溶置換したホウ素に由来するピークが確認された (**Figure 3.3**)。また結合エネルギー 186.0 eV 付近には炭化ホウ素 (B_4C) に由来すると考えられるピークが存在する。これは添加したホウ酸が表面に付着し、ループ内にドーブされなかったホウ素が表面にて遊離炭素と結合したためと考えられる。XPS の各ピークより、元素の存在割合を求めると **Table 3.2** の様になり、ドーピング温度

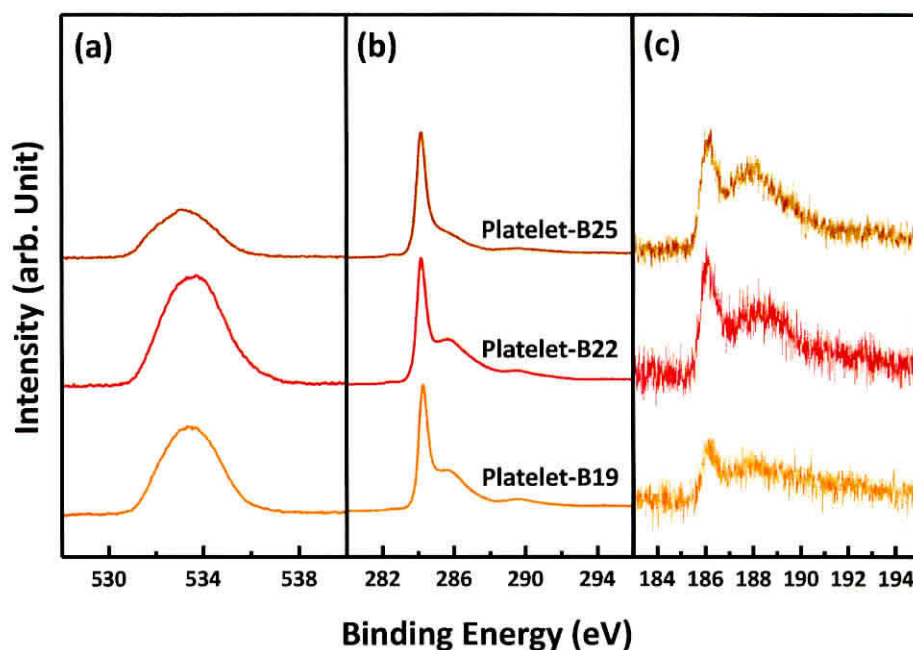


Figure 3.3 (a) O 1s, (b) C 1s and (c) B 1s X-ray photoelectron spectra of boron doped platelet carbon fibers.

の上昇により格子内に存在するホウ素の量が増えていた。これはドーピング温度の上昇によりホウ素の拡散速度が上昇したためと考えられる。

また Lowell の示した飽和温度³⁷⁾より高温となる 2500 °C にてホウ素ドーピングした PCNF においてもホウ素量の増加が確認された。エッジ部に確認されるループは曲率を有しており、PCNF の平面部より炭素-炭素結合距離が長くなっていることが考えられる。また炭素-ホウ素結合は、炭素-炭素結合よりも結合距離が長いいため、ループ部においてホウ素は平面に存在するよりも安定となり、2500 °C を超える温

Table 3.2 Elemental composition of boron doped platelet-type carbon nanofibers.

I.D.	Elemental composition (at%)			B in sp^2
	O	C	B	
HTT1900B	8.24	91.4	0.38	0.16
HTT2200B	9.31	90.1	0.61	0.32
HTT2500B	5.50	93.6	0.89	0.51

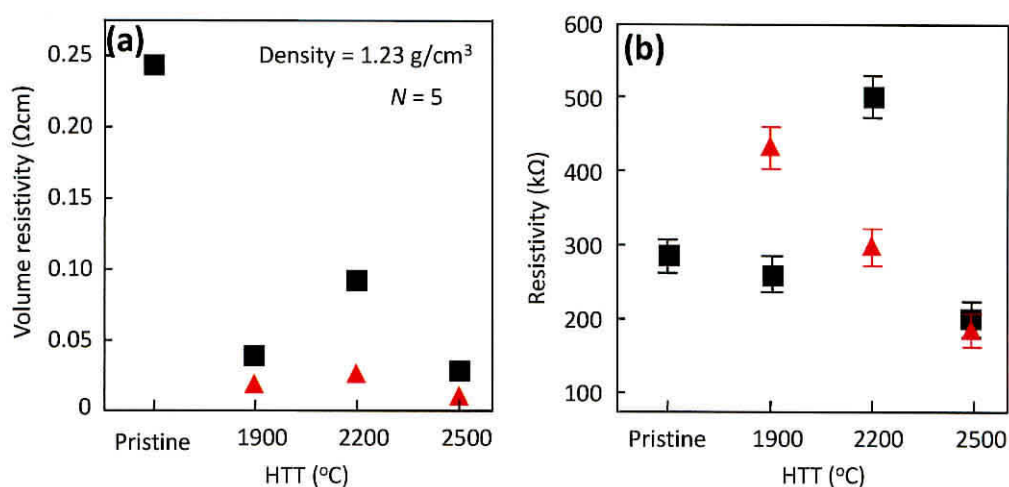


Figure 3.4 (a) Variations in volumetric resistivity of carbon nanofibers at a density of 1.23 g/cm^3 and (b) electrical resistivity of an individual carbon nanofiber; rectangles denote the as-grown and thermally treated undoped carbon nanofibers, while triangles denote B-doped carbon nanofibers.

度においてもドーパ量が向上したものと考えられる。

物理特性の変化を評価するため、PCNF に対して電気伝導性の測定を行った。電気伝導性は、バルク状態 (Figure 3.4 (a)) および孤立状態 (Figure 3.4 (b)) の 2 通りの手法にて測定した。バルクの電気伝導性は、治具の中に計量した試料を入れ、試料の密度を 1.23 g/cm^3 に調整し、四端子法に従って測定を行った。全ての熱処理温度において、ホウ素ドーパによって体積抵抗値が減少する結果となった。バルク状態の抵抗率には孤立 PCNF 間の接触抵抗および PCNF 自体の抵抗値が大きな影響を与えると考えられるため、孤立 PCNF の抵抗値の測定も行った^{89),90)}。

PCNF をエタノール中に高分散させた後、PCNF 溶液を基板上にスピコートすることにより、500 nm のギャップを有する Au/Ti 電極上に分散させた。抵抗値は 1 V まで電圧を印加させたときの電流電圧特性の傾きより算出した。Figure 3.4 (b) にあるように、As-grown PCNF は常温にてアーク放電法によって作製された多層 CNT (2.4 kΩ 程度⁹¹⁾) よりも大きな抵抗値を示した (280 kΩ)。この抵抗値の違いはファイバー/チューブの構造の違いに由来すると考えられる。グラファイト構造を有する炭素材料では、グラフェンレイヤー間 (PCNF では繊維方向, CNT では直径方向) の抵抗値はグラフェンレイヤー内 (PCNF では直径方向, CNT では繊維方向) の抵抗値より凡そ 6 倍もの大きな値を示す⁹²⁾。単一抵抗測定ではバルク測定

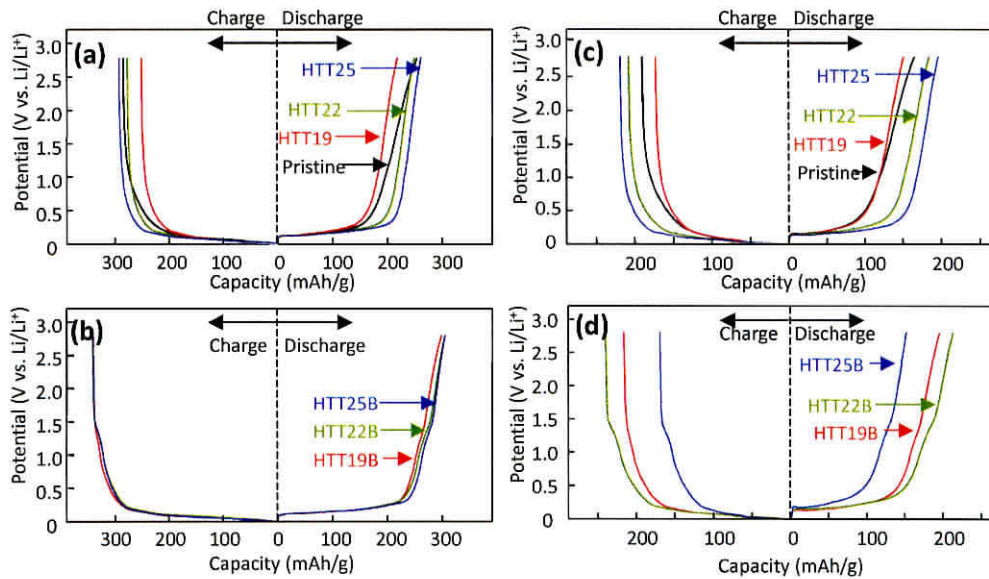


Figure 3.5 Change in potential profile during second discharging/charging cycle in the range of 0–2.8 V for current densities of (a), (b) 30 and (c), (d) 100 mA/g.

に見られるような熱処理温度との相関が見られなかった (PCNF の直径の分布が影響したと考えられる) が、これら二つの電気伝導性測定の結果から、ホウ素ドーピングにより PCNF の Fermi レベルが低下したために電気伝導性が改善されたと考えられる。最後に、ホウ素ドーピング PCNF の高出力 LIB の負極材料としての特性を評価した。これまでの構造解析および物性評価により、固溶置換したホウ素は多層ループの形成を促すと共に電気伝導性を向上させ、PCNF の表面は電解質イオンに対して安定となっていることが明らかとなっている。

各 PCNF を負極材料として用いた LIB の充放電特性を示す (2nd Cycle)(**Figure 3.5**). 何れの試料においても、0.2 V 以下の電位での急激な容量増加が見られ、熱処理温度を上昇させると共に、またホウ素ドーピングを施すことにより、容量増加が顕著になっていた。これより、主となる Li イオン吸蔵メカニズムは Li のインターカレーション/デインターカレーションであることがわかる。ホウ素の固溶置換により、Li イオンの吸着が促進されることは分子軌道計算による理論的アプローチからも明らかになっている⁹³⁾。ホウ素はループ中に取り込まれることにより、アクセプタとして振る舞うと同時に、 π 電子の再分布を促すため、Li イオンの吸着量の増加だけでなく、放電容量増加の一因にもなっている。また、電流密度を高めて 100 mA/g にした充放電特性の結果では、未ドーピングの試料に比べて容量の低下が抑制さ

れている。このように PCNF にホウ素をドーピングすることにより多層ループが形成され電気伝導性が向上したことは、言い換えると、電解質イオンに対して安定な表面になったと言える。

3.4 結言

本章では、ホウ素ドーピングによる PCNF エッジ部における多層ループ構造形成の促進について述べた。熱処理の過程において、化学的に活性なエッジ部は最初にホウ素原子と反応し、その後ホウ素原子を取り込んだループ構造に変化したものと考えられる。1000 °C までの加熱では、PCNF のエッジ部に存在する酸素官能基が脱離し、水素によって終端される。そして熱処理温度が上昇し、高温になるとともに C-H 結合が切れ、ホウ素原子が安定し易い zigzag 端⁹⁴⁾ から優先的に共有結合を形成していく。最終的にはホウ素を含むエッジを有するグラフェンレイヤー同士が結合を形成し、更にエネルギー的に安定になるため多層化したと考えられる。ホウ素による固溶置換は XPS による化学状態分析や Raman 分光分析における D バンドの増大、および G バンド半値幅の増大により確認された。この結果、ホウ素ドーピングにより PCNF は高い電気伝導性と高い結晶性を示し、高出力 LIB の負極に有利なエネルギー的に安定な表面を有することが示された。

第4章 熱処理温度による窒素ドーピング カーボンナノチューブの窒素 ドーピング形態制御と電気伝導

4.1 緒言

これまでに CNT の側壁に窒素原子を導入することによる電氣的, 光学的特性の向上が報告されている^{95)~97)}. 一般的に窒素は後処理ドーピングで多くの量を導入することが困難であり, 窒素ドーピング多層カーボンナノチューブ (N-doped MWNT: NCNT) では, 合成時に窒素を含む化合物を炭素前駆体と同時に炉内に導入して熱分解を行う前処理ドーピングによって成長させる手法が用いられている^{98)~111)}. NCNT では Fermi レベル付近にドナー準位が存在することから, 金属的な振る舞いをする^{27), 112)~116)}. また, 余剰電子を有する窒素が CNT の格子中に導入され, 局所的に電子状態が変化するため, 触媒粒子の担持体^{28), 117), 118)} や燃料電池に用いられる酸素還元反応の触媒^{119)~122)}, 高性能電界放出エミッタ^{113), 123)~125)}, 太陽電池の電子輸送材料¹²⁶⁾, および高分子複合材料の多機能フィラー^{127)~129)} として有用であることが報告されている. 更に窒素の導入が CNT の生態適合性を向上させるという報告もある¹³⁰⁾.

NCNT の優れた特性は側壁に存在する窒素原子によるものと考えられている. NCNT 合成時の合成温度や触媒の種類および流量等の合成条件を変化させることにより, 窒素のドーピング形態の制御が報告されている^{131), 132)}. また, バルク状態の電気伝導性は凡そ窒素の含有量によって変化している^{111), 114), 116)}. XPS を用いた窒素のドーピング形態に関する研究では, 窒素は4つの形態 (Pyridine N: N_P, Pyrrole N: N_{Pyrr}, Quaternary N: N_Q, Oxidized N: N_{Ox}) で存在することが明らかとなっている. NCNT の各分野への応用を考慮すると, 各ドーピング形態の窒素による電気伝導性への影響を明らかにする必要があり, 延いては電気伝導性を制御することが求められる.

本章では, 高温熱処理による窒素のドーピング形態制御と電気伝導性の制御を試みた

結果について述べる。NCNT に対しアルゴン中において 1000–2000 °C の温度範囲で熱処理を施し、窒素官能基の含有量と電気伝導性との関連性を調べた。

4.2 実験方法

NCNT は Pennsylvania 州立大学の M.Terrones 教授らによって作製されたものを用いた。NCNT は触媒化学気相成長 (Catalytic Chemical Vapor Deposition: CCVD) 法に従い、2.5wt% のフェロセンとベンジルアミン (97.5 wt%) を含む溶液の熱分解によって合成された¹³³⁾。炭素は熱処理温度を高めることにより、構造がグラファイト様に変化する黒鉛化 (≈ 2000 °C) を示す。このときに結合間距離の異なる窒素-炭素結合は、炭素-炭素結合の最適化に伴い減少すると考えられる。また酸素脱離の際に窒素を伴い NO_x として排出されることが推測されることから、熱処理温度を 1000 °C から 2000 °C の間とした。高温熱処理は残留酸素による試料の酸化を抑えるため、予め黒鉛化炉をロータリーポンプで真空引きし、その後不活性ガスであるアルゴン下にて行った。昇温速度は 20 °C/min とし、熱処理温度における保持時間は 30 min とした。

熱処理による残留窒素量およびその形態を調べるため、X 線光電子分光 (XPS: Shimadzu-Kratos, Axis-Ultra) による評価を行った。また、走査型電子顕微鏡 (FE-SEM: JEOL, JEM-6335FS) および透過型電子顕微鏡 (HR-TEM: JEOL, C_s -JEM-2100F, 加速電圧: 120 kV) を用いることによって、外表面と内部構造の解析を行った。試料の結晶性と残留窒素量の相関を調べるため、Raman 分光分析 (Horiba Jobin-Yvon, T64000) を用い、4 種類の異なるレーザー波長 (488, 514.5, 633, 785 nm) により結晶性評価を行った。最後に熱処理温度の変化に伴う電気伝導性の変化をバルクと単一 NCNT の両方で測定し、窒素のドーピング形態と比較することにより、何れの窒素形態が電気伝導と相関があるかを調べた。バルク電気伝導性の測定には粉体抵抗測定装置 (PD-51, 三菱化学) を用い、四端子法に従って電気抵抗の測定を行った。単一 CNT の電気抵抗測定には、エタノール中に分散させた NCNT 溶液をスピコートにより SiO_2 基板上に分散させ、孤立分散した NCNT に対して Focused Ion Beam (FIB) リソグラフィ (SII, SMI2059) を用いてリタングステン蒸着し、電極の形成を行った。電気抵抗の測定には Advantest 製 TR-6143 を用い、NCNT とタングステン電極間の接触抵抗の影響を取り除くため、抵抗値は -1 – 1 V 間の I-V 特性の傾きより求めた。

4.3 結果と考察

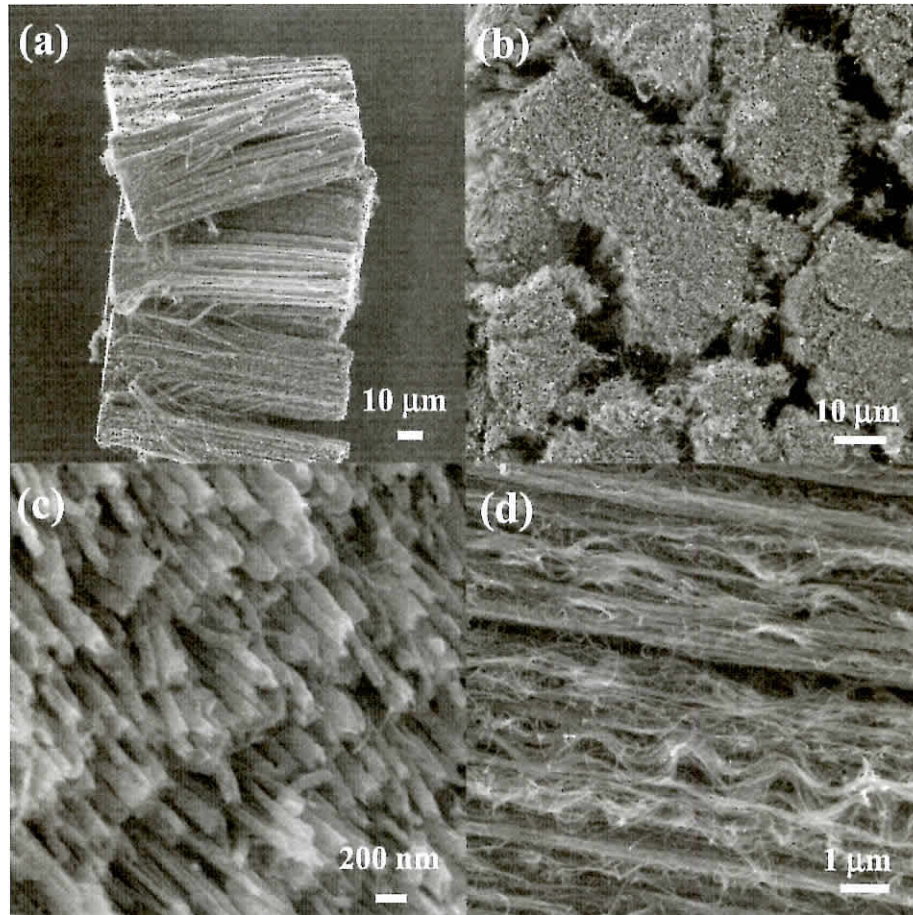


Figure 4.1 (a-d) SEM images of vertically aligned N-doped MWNTs at different angles and magnifications. Note that the tube ends are opened.

熱処理を施していない NCNT(As-grown NCNT) は基盤より垂直に成長しており、バンドル構造を伴っていた (Figure 4.1 (a)-(d)). また熱処理を施してもこの形状に変化はなく、熱処理温度 2000 °C においても同様の形状を保っていた. 何れの熱処理温度にて処理を施した試料においても, NCNT の先端部には半球状のキャップが確認されず, 開口していることが確認される. 高温熱処理は炭素材料の結晶性や表面官能基を制御するために有効であり, 同時に CCVD 法による CNT 合成に必要な不可欠な金属触媒 (NCNT の場合は Fe) の量も 20 ppm 以下に低減することができる^{134)~136)}.

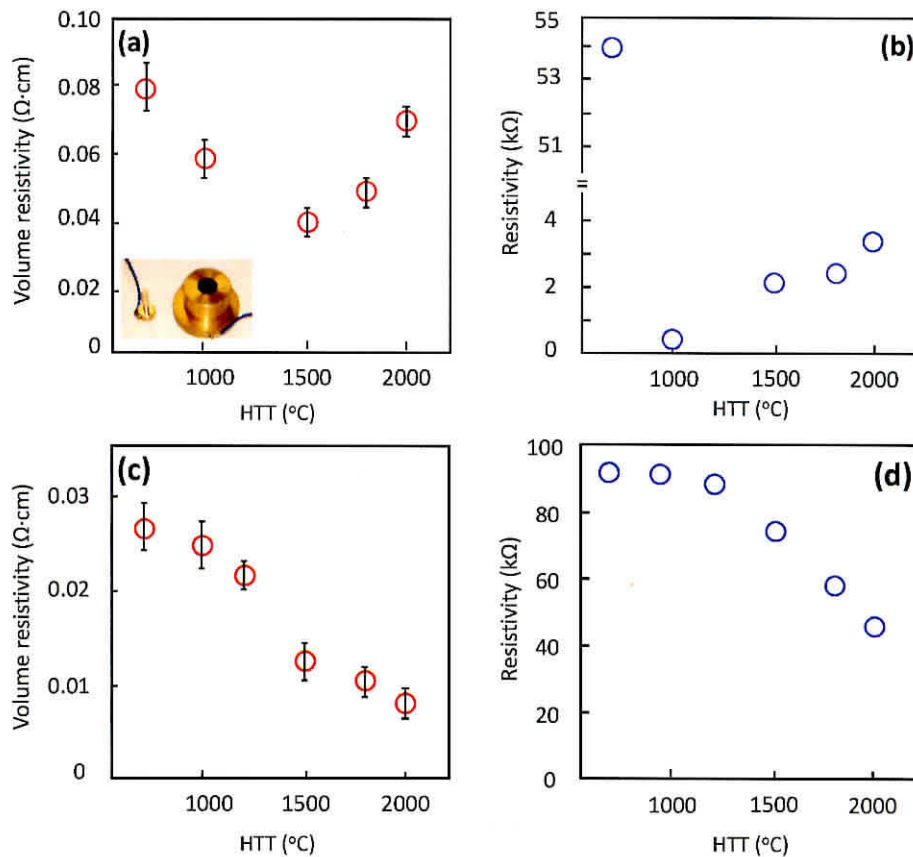


Figure 4.2 (a, c) Variation in the volumetric resistivity of MWNTs as a function of heat treatment temperature at a density of 1.23 g/cm^3 ; the inset shows the sample holder (a). (b, d) Variation of the electrical resistance of an individual MWNT as a function of heat treatment temperature. (a–b) N-doped MWNT, (c–d) Arc-produced MWNT.

各 NCNT を塩酸 (HCl) で酸処理を施した後にバルクの電気伝導性を測定した (Figure 4.2 (a)). バルク電気伝導は粉体抵抗測定器を用いて、四端子法に従い測定を行った (Figure 4.2 inset). NCNT 粉末を治具に入れ、圧力をかけることによって体積、密度を変化させ、抵抗値の変化を測定した. 各 NCNT の抵抗値を比較するため、密度が 1.23 g/cm^3 となったときの値をもとに試料間の比較を行った. As-grown の試料に対し、 $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ での熱処理を施すことにより、体積抵抗率が急激に低下した. この急激な変化は、熱処理を施すことにより NCNT の外表面に存在していた酸素を含む官能基 (N_{OX}) および外表面に付着した芳香族炭化水素の減少によると考えられる. これに対し、熱処理温度 $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上で熱処理を行った試料

では、熱処理温度の上昇に伴い連続的に体積抵抗率が增大する結果となった。

また単一 NCNT の電気伝導性の評価も行った (Figure 4.2 (b)). 単一 NCNT の抵抗値は I-V 特性 (0–1 V 間) の傾きより算出した. 熱処理温度 1000 °C にて処理を行った試料において、最も低い抵抗値 (0.5 k Ω) が確認され、熱処理温度を 2000 °C まで上昇させると 3.5 k Ω まで増大した. 低い温度で熱処理を施した試料の抵抗値はアーク放電法によって作製された結晶性の高い CNT (Figure 4.2 (d)) より低い値となっており (2.4 k Ω), これはドーパされた窒素原子の効果と考えられる⁹¹⁾. 一般的な窒素がドーパされていない CNT は 1500–2000 °C での熱処理を施すことにより、結晶性が向上し、格子欠陥による散乱が小さくなるために電気抵抗は低減する (Figure 4.2 (d))^{27), 112)~116)}. しかし、本実験で用いた NCNT では 1500–2000 °C での熱処理により抵抗値が増大しており、これはドーパされた窒素の脱離によるものと考えられる. 結晶性の向上による抵抗値の低減効果よりも窒素脱離による抵抗値の増大効果が大きかったため、熱処理により抵抗値が増大したと考えられる.

高温熱処理による結晶性向上の効果を確認するため、HR-TEM による構造解析を行った (Figure 4.3). As-grown NCNT は長く直線的であり、竹の様な節を有する中空構造であることが確認される (Figure 4.3 (a)). また中空構造を構成する

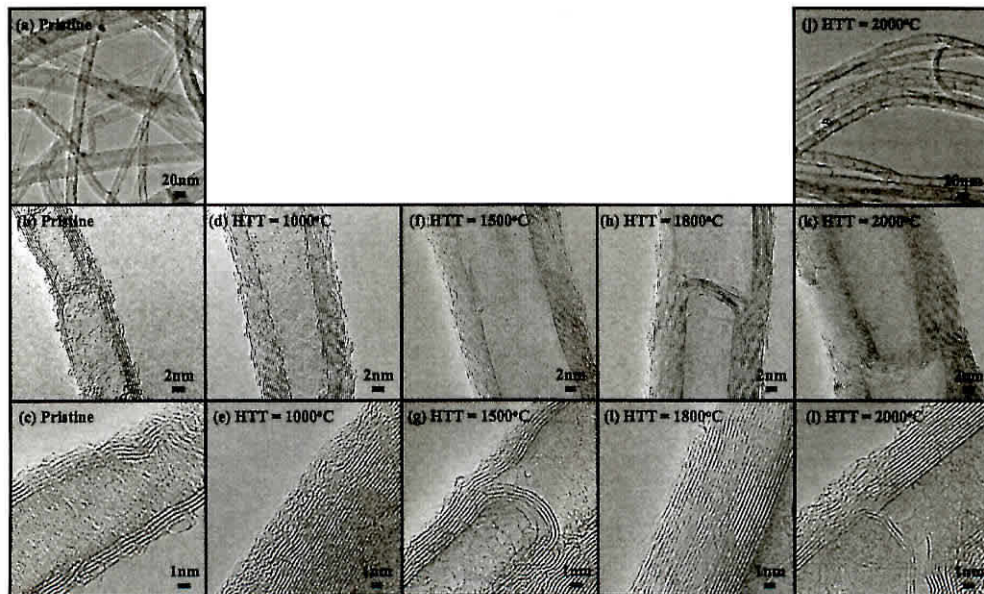


Figure 4.3 HR-TEM images of (a–c) pristine NCNT and thermally annealed NCNT, under an argon atmosphere, at (d–e) 1000 °C, (f–g) 1500 °C, (h–i) 1800 °C and (j–l) 2000 °C.

グラフェン層は波打つ様に歪んでおり、結晶性が低いことが確認される。このグラフェン層の結晶性低下は炭素-炭素結合とは結合距離が異なる炭素-窒素結合の導入による歪みや、窒素の導入による五員環の生成によるものと考えられる^{132),137)}。熱処理温度が 1000 °C と 1500 °C の NCNT の HR-TEM 像を比較すると表面のグラフェンレイヤーに特徴的な変化が生じていることがわかる (**Figure 4.3 (d-g)**)。熱処理温度を 1800–2000 °C に上昇させると、高温熱処理による黒鉛化挙動が現れ始め、結晶子が小さく波打つ様に存在していたグラフェン層が、結晶子が大きく直線的なものに変化した (**Figure 4.3 (h-l)**)。また NCNT 内部の節の構造に着目すると、高温熱処理後はグラフェン層がエネルギー的に安定な平面構造を取るために、節が半球状から多角形状に変化するファセット化挙動が確認された (**Figure 4.3 (k)**)。このようなファセット化挙動は、CNT の先端部にも多く見られる^{134)~136)}。

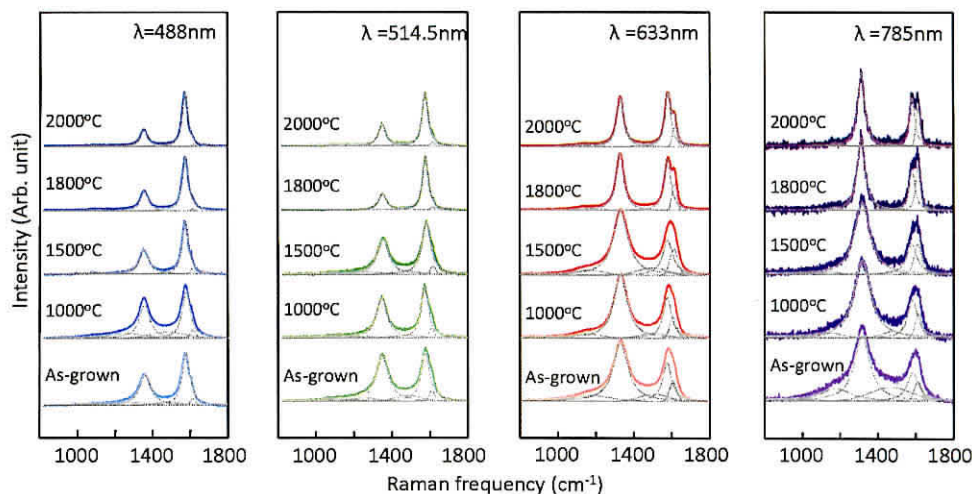


Figure 4.4 Raman spectra of pristine N-doped MWNTs and thermally annealed N-doped MWNTs, in an argon atmosphere, at temperatures ranging between 1000–2000 °C, using four laser lines (488, 514.5, 633 and 785 nm).

HR-TEMにて確認された NCNT 表面の構造変化を更に定量的に評価¹³⁸⁾するため、各 NCNT の Raman スペクトルを 4 種の異なる波長のレーザー (488, 514.5, 633, 785 nm) を用いて測定した (**Figure 4.4**)。グラファイト構造となる sp^2 結合を基本とした炭素材料の Raman スペクトルには 2 つの特徴的なバンドが見られる。炭素六員環の構造の振動モードである G バンド (E_{2g2}) は 1580 cm^{-1} に位置し、六員環構造の欠陥に由来する D バンドは 1350 cm^{-1} に位置する。励起エネルギーが低くなると、二重共鳴 Raman 散乱の理論より D バンドの相対強度 (G バンドに対

する)は大きくなり、またDバンドの位置はダウンシフトする¹³⁹⁾。1500℃以下で熱処理を施した試料ではRamanスペクトルに大きな変化は見られなかった。熱処理温度を1500℃から2000℃まで上昇させると、Gバンドの半値幅とDバンドの強度が減少しており、構造欠陥が熱処理温度の上昇に伴って減少していることがわかる。

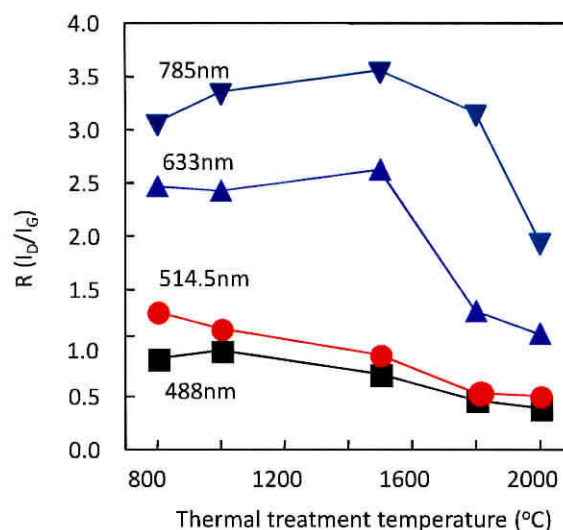


Figure 4.5 Variations in the R value of N-doped MWNT which are thermally treated at 1000 and 2000 °C in argon.

励起波長 633 および 785 nm にて得られた熱処理温度 1800 °C および 2000 °C の試料の Raman スペクトルでは明確な D' バンドが現れていることがわかる。構造変化の定量的な評価のため、D バンドと G バンドの相対強度となる R 値を求め、熱処理温度の関数としてプロットした (Figure 4.5)。 R 値は CNT を含む炭素材料の結晶性評価の指針として用いられている^{140),141)}。1500 °C 以下の温度で熱処理を行った試料では、熱処理が進むにつれ欠陥の修復や官能基の脱離が起こるが一部の窒素原子は炭素六員環の中に残っていたと考えられる。しかし、熱処理温度を 1800 °C や 2000 °C に上昇させた時には、欠陥の多くは修復され、それに伴い窒素原子も脱離したと考えられる。

NCNT 表面の官能基およびその熱的安定性を XPS により調べた (Figure 4.6)。XPS のワイドスペクトルから、As-grown NCNT には炭素 (C 1s: 284.4 eV)、窒素 (N 1s: 400 eV) および酸素 (O 1s: 532.2 eV) が含まれていることがわかる。しかし、1800 °C で熱処理した後は、酸素の含有量は半減し窒素に至ってはピークが確認

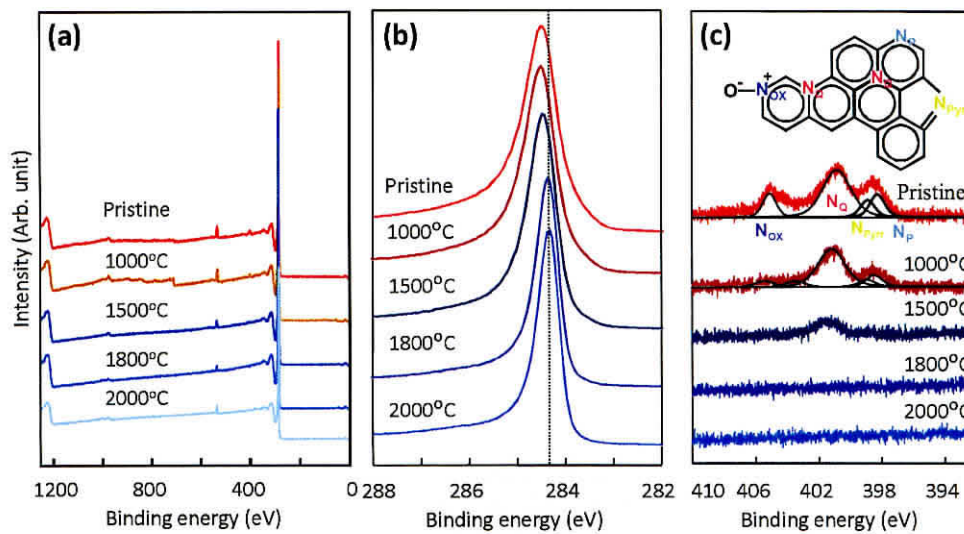


Figure 4.6 XPS data of pristine N-doped MWNTs and thermally annealed N-doped MWNTs at temperatures ranging between 1000 °C and 2000 °C. (a) wide-scan, (b) C 1s region and (c) N 1s region.

できなかった。Table 4.1 に各光電子ピークの面積と相対感度係数を用いて求めた定量結果を示す。

NCNT の XPS スペクトルより熱処理温度の上昇による異種元素含有量の減少が確認された。また、高温熱処理は異種元素 (窒素、酸素および鉄触媒) の脱離を促し、炭素の存在比を向上させたとも言える。NCNT 合成に用いた鉄触媒は 1500 °C の試料において脱離が確認され、窒素が完全に脱離する温度 (1800 °C) より低い温度で脱離することが明らかとなった。1500 °C にて熱処理を施した NCNT に残存している酸素は空气中に存在する水分の物理吸着によるものと考えられる。上述の変化は熱処理温度の変化に伴い、C 1s スペクトルにも現れている。熱処理温度が上昇すると C 1s ピークの形状が非対称から対称的になり、また半値幅も大きく変化し高温で熱処理するほど小さい値となった。更に C 1s ピークは熱処理温度の上昇に伴い低結合エネルギー側シフトしており、グラファイトに見られる炭素-炭素結合 (sp^2) に近い値に変化した。次に窒素原子の状態分析および安定性評価のため、N 1s スペクトルに着目した (Figure 4.6 (c))。化学状態分析のため N 1s スペクトルは次の 4 つのピークに分離した。結合エネルギー 398.5 eV に位置する Pyridine N: N_P , 400.1 eV に位置する Pyrrole N: N_{Pyr} , 結合エネルギー 401.4 eV に位置する強いピークは炭素の格子中に窒素が入り込んだ Quaternary N: N_Q , 402-405 eV に位置する弱いピークは Oxidized N: N_{OX} とした^{61), 62)}。As-grown NCNT(窒素含有率

Table 4.1 Atomic composition of N-doped multi-walled carbon nanotubes thermally treated at various temperatures.

I.D.	Atomic composition (at%)				Nitrogen Functionality (%)			
	C	O	N	Fe	N _{OX}	N _Q	N _{PYR}	N _P
Pristine	84.9	7.7	2.7	0.17	13.3	62.1	9.2	15.4
HTT=1000 °C	90.1	8.8	0.78	0.35	6.0	72.8	8.2	13.0
HTT=1500 °C	96.1	3.6	0.32	–	–	100	–	–
HTT=1800 °C	96.7	3.3	–	–	–	–	–	–
HTT=2000 °C	97.1	2.9	–	–	–	–	–	–

^a N_{OX} indicates oxidized group at 402–405 eV

^b N_Q indicates quaternary nitrogen located at 401.4 eV

^c N_{PYR} indicates pyrrolic group positioned at 400.1 eV

^d N_P indicates pyridinic nitrogen present at 398.5 eV

2.7 at%) を 1000 °C で熱処理すると、Oxidized N (N_{OX}) の含有量が劇的に減少し、これにより単一 NCNT の抵抗値が減少したものと考えられる。熱処理温度を上昇させ、1500 °C とした場合、Quaternary N (N_Q) 以外の窒素原子は脱離し、更に熱処理温度を上昇させ 1800 °C、2000 °C とした場合は窒素原子は確認されなかった。このため、1800 °C 以上の熱処理により NCNT 中の窒素は XPS の検出限界である 0.1 at% 以下となっていると考えられる。

4.4 結言

本章では、アルゴン中にて高温熱処理を施した NCNT における窒素官能基の安定性と電気伝導性の熱処理温度依存性をまとめた。As-grown NCNT (窒素含有量: 2.7 at%) に対して 1000 °C の熱処理を施すと、高温下において不安定な酸素官能基や Oxidized N (N_{OX}) が減少し、電気伝導性が向上することを明らかにした (窒素含有量: 0.78 at%)。また熱処理温度を 1500 °C に上昇させると、Pyridine N (N_P) も脱離し、炭素六角網面に窒素が置換された Quaternary N (N_Q) のみが残る結果となった (窒素含有量: 0.32 at%)。高温で熱処理を施した NCNT では、Raman スペクトルの *R* 値の減少および、TEM 画像におけるグラフェン層の歪みの減少から結晶性の向上が確認されたが、同時に格子中の窒素原子が不安定になり脱離するため、単

— NCNT およびバルクにおいても抵抗値が増大する結果となった。しかし高温熱処理を施した N-doped MWNT の単一測定においても比較的低い抵抗値を示すことから、0.1 at% 以下の少量の窒素原子が残存することが推測される。単一抵抗測定では 1000 °C の熱処理を施した NCNT において最も低い抵抗値が確認された。これは N_{OX} が減少し、NCNT 表面に存在する N_P と N_Q の割合が高くなったためと考えられる。窒素のドーピング形態の精緻な制御により、電気伝導性の向上が見込め、各種触媒担体や機能性フィラーとしての有用性が向上することが明らかとなった。

第5章 ホウ素をドーピングしたグラフェンの Raman 分光

5.1 緒言

グラフェンは炭素の sp^2 混成軌道によって成る単原子層状物質である^{2), 142), 143)}. この炭素六員環によって形作られた二次元構造のため, グラフェンは高いキャリア易動度^{144), 145)}, ヤング率¹⁴⁶⁾, 熱伝導率¹⁴⁷⁾を示し, 光吸収が小さい^{148), 149)}特性も併せ持つ. これらの優れた特性のため, グラフェンは電子デバイス^{150)~152)}や電気二重層キャパシタ^{153), 154)}, 電池^{69), 155)}, 太陽電池¹⁵⁶⁾, センサー^{157), 158)}そして高分子複合材料^{159), 160)}の広範な分野への応用が期待されている.

これまでのシリコン半導体の技術では, イオン打ち込みによるドーピングが用いられてきた. III族やV族の元素のイオンを加速することにより Si 結晶格子中にドーパントとして打ち込み, 不純物準位を導入して Si の電氣的な特性を変化させてきた. グラフェンでは物理・化学的特性の類似から周期表にて炭素に隣接するホウ素や窒素の元素がドーパントとして適当である. これまでグラフェンでは外殻電子が炭素より一つ多い窒素について広く研究がなされ, CVD 法にてグラフェンを作製する際に窒素化合物を添加する手法等により, 窒素ドーピングが実現されてきた^{33), 34), 161)~163)}. これに対し, 外殻電子が炭素より一つ少ないホウ素は, p 型のドーパントになることが期待される. また, グラフェンは単原子層の物質であり, 固溶置換によって炭素に置き換わったホウ素においても結合距離が異なるため, 欠陥になることが考えられる (炭素-ホウ素結合は炭素-炭素結合に比べて 0.5 %程度長い)¹⁶⁴⁾.

これまでグラファイトや CNT におけるホウ素ドーピングについては広く研究され, ホウ素ドーピングによる電子的特性や機械的強度の改善, 更には耐酸化特性の向上が報告されている^{37), 85), 165)~167)}. またグラファイトにおけるホウ素の溶解度については凡そ 50 年前に 2350 °C において 2.35 at%になることが実験により確かめられており³⁷⁾, ホウ素による結晶構造の変化も STM によって確かめられている⁸⁵⁾. ホウ素は主として, 複合材料¹⁶⁵⁾やリチウムイオン二次電池¹⁶⁶⁾の特性向上のため,

炭素材料にドーピングされてきた。またホウ素がドーピングされた MWNT では、未ドーピング時には存在していたバンドギャップが消失することも STM によって確認されている^{167),168)}。

ホウ素ドーピンググラフェンは基礎物性の観点からも魅力的な物質であり、近年の理論予測による研究結果ではグラフェンにおけるホウ素ドーピング量を多くすることで、グラフェン由来の優れた電子輸送特性に影響を与えることなく、量子干渉効果を高めることができるとされている¹⁶⁹⁾。またグラフェンナノリボンにおいてはエッジ部にホウ素が結合することで、リボンが金属的から半導体的に変化することも予測¹⁷⁰⁾されており、非常に興味深い。これまでホウ素ドーピングされたグラフェン系物質はその殆どがグラファイト^{171)~173)}や非単層(数層)¹⁷⁴⁾であり、真に単層のグラフェンについては報告がされていなかった。

本章では、ホウ素ドーピングを施した単層グラフェンの作製方法とその構造解析および Raman 分光分析結果について述べる。グラフェンの結晶性が高いことおよびホウ素が確実にグラフェンの結晶格子内に存在することを担保するため、出発材料に結晶性の高いキッシュグラファイトを用い、ホウ素ドーピングはキッシュグラファイトに対して高温熱処理を施す後処理ドーピングにて行った。その後、キッシュグラファイトをテープにて剥離することによりホウ素ドーピンググラフェンを作製し、詳細な構造解析を行った。

5.2 実験方法

出発材料には結晶性が高く、結晶サイズの大きいキッシュグラファイトを用いた。キッシュグラファイトは韓国の Pohang Iron and Steel Company (POSCO) より譲り受けたものを使用した。ホウ素のドーピングは出発材料であるキッシュグラファイトに対して 5 wt% のホウ酸 (H_3BO_3) を混合し、黒鉛化炉にて熱処理を施すことにより行った。熱処理は、黒鉛化炉内を不活性なアルゴンでパージした後に、昇温速度を $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ($\sim 2000\text{ }^\circ\text{C}$) および $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ($2000\text{ }^\circ\text{C} \sim$) として $2450\text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温し、30 分間保持することによって行った。ドーピング前後の試料は、走査型電子顕微鏡 (FE-SEM: JEOL, JSM-6335FS) および球面収差 (C_s) 補正装置 (CESCOR, CETCOR, CEOS GmbH) 付き透過型電子顕微鏡 (HR-TEM: JEOL, C_s -JEM-2100F, 加速電圧: 80 kV) を用いて構造の解析を行った。ホウ素のドーピング量および化学状態分析は X 線光電子分光分析 (XPS: Shimadzu-Kratos, Axis-Ultra) により行った。X 線源には単色化 Al $K\alpha$ 線を用い、加速電圧 15 kV, エミッション電流 15 mA (225 W) の条件にてスペクトルの取得を行った。ドーピング前後におけるキッシュグラファイト

の構造変化を明らかにするため、シンクロトロン粉末 X 線回折を行った (SPring-8 BL02B2 Line). グラフェンは Novoselov らと同様の手法である機械的剥離法によって作製し、300 nm の酸化膜を有する Si 基板上に転写することにより、安定化させた. Raman スペクトルは、Witec 製共焦点 Raman 分光分析装置 (Excitation: 633 nm, Objective Lens: 100 ×), Renishaw 製共焦点 Raman 分光分析装置 (Excitation: 532 nm, Objective Lens: 100 ×), および Horiba Jobin Yvon 製 Dilor XY トリプル Raman 分光分析装置 (Ar-Kr Laser, Objective Lens: 100 ×) を用いて取得した.

5.3 結果と考察

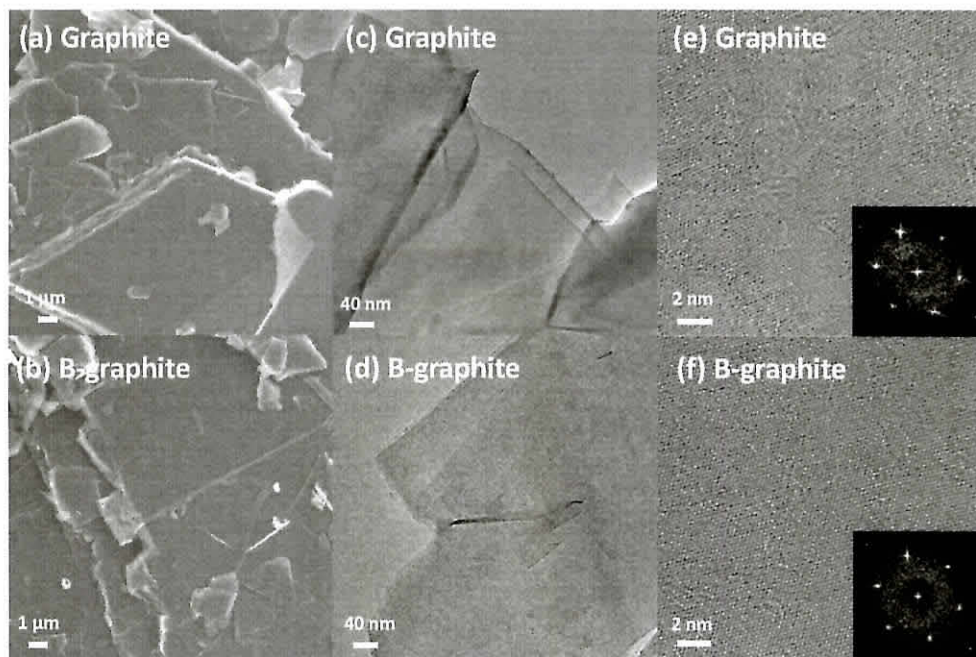


Figure 5.1 (a-f) Typical SEM, TEM, and atomic-scale TEM images of the pure and boron-doped graphite. The inset of (e-f) is fast Fourier transform (FFT) image produced from TEM image. There is no difference between the boron-doped graphite in the SEM and TEM images.

キッシュグラファイトは鉄の精製時に溶解鉄の表面に析出する非常に結晶性の高いグラファイトであり¹⁷⁵⁾, 本実験ではこのキッシュグラファイトを出発材料とした. キッシュグラファイトはドーブの有無に関わらず金属光沢をしており, FE-SEM による観察から数 nm の厚みを持つ平板フレーク状の構造を有していることが確

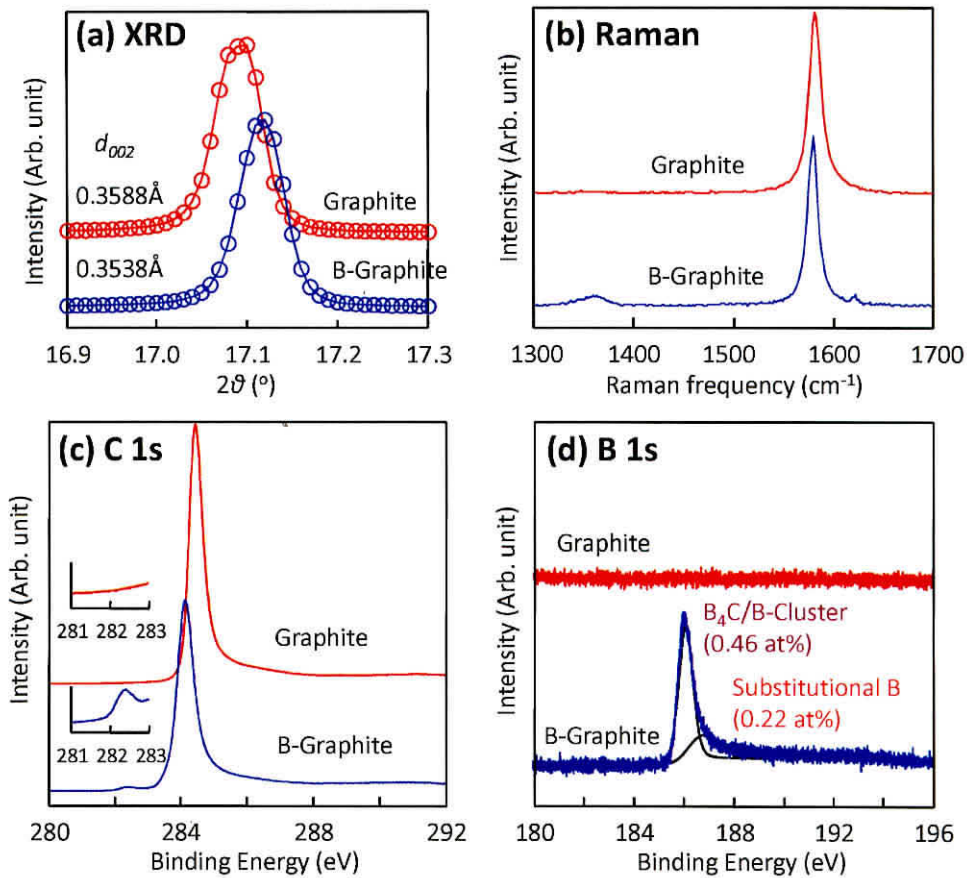


Figure 5.2 (a) X-ray diffraction and (b) Raman spectra, (c) the C1s and (d) the B 1s XPS spectra of pure and boron-doped graphite.

認められた (Figure 5.1 (a)). HR-TEM による観察では、大部分のフレークが長方形形状を示し、ドーピングの有無による明確な構造変化は確認されなかった (Figure 5.1 (c-d)). Figure 5.1 (e-f) の inset に示す高倍率 HR-TEM 像の FFT 像においてもホウ素ドーピングによる変化は見られず、六方晶構造に由来する 6 つのスポットが確認されるのみであった。FE-SEM や HR-TEM による構造解析では、明確な違いが見られなかったが、X 線回折による結晶構造解析では明確なピークのシフトが確認された (Figure 5.2 (a)). ホウ素ドーピングを施すことにより、グラファイトの (002) に由来する回折ピークが高角度側にシフトしている。ピーク的位置より積層構造の面間距離を算出するとキッシュグラファイト、ホウ素ドーピンググラファイトではそれぞれ 0.3588 \AA および 0.3538 \AA となっており、凡そ 1.4% の変化が見られた。これは、ホウ素がグラファイト中の炭素原子に固溶置換することにより、 π 電子の再分布が

起こり層間の相互作用が小さくなったために生じたと考えられる。またホウ素ドーピンググラファイトに対する Raman 分光分析の結果 (Figure 5.2 (b)) では、グラファイト構造の欠陥に起因する D バンドが大きくなっており、X 線回折結果と同様にホウ素のドーピングを支持する結果となった³⁸⁾。ドーピングされたホウ素量の同定および、ホウ素のドーピング形態を明らかにするため、X 線光電子分光分析を行った (Figure 5.2 (c-d))。結合エネルギー 284.4 eV の位置に C 1s スペクトルが確認され、未ドーピングおよびホウ素ドーピングの何れの試料にも観測されることから、この C 1s ピークは主として炭素の sp^2 結合に由来すると考えられる。ホウ素をドーピングした試料では、C 1s の裾 (282.4 eV) に新たなピークが確認される。これはグラファイト中のホウ素原子や炭化ホウ素に由来すると考えられる⁵⁹⁾。また C 1s ピークの位置に着目すると、ホウ素の固溶置換に伴う Fermi レベルの低下に由来すると考えられるダウンシフトが確認された。更にホウ素ドーピングにより C 1s ピークの半値幅も増大しており、これは炭素-ホウ素結合が炭素-炭素結合よりも長いことに由来すると考えられる。ホウ素をドーピングした試料では、結合エネルギー 188 eV 付近に B 1s 電子に由来するピークが確認された。B 1s ピークは二つの疑 Voigt 関数によってピーク分離され、結合エネルギー 186.5 eV および 187.0 eV に存在するピークはそれぞれ、ホウ素クラスターと B_4C が混合した状態と固溶置換したホウ素に由来する⁵⁹⁾。それぞれのピークの面積より、異なる化学状態を有するホウ素の存在比を求めると、試料中の凡そ 0.22 at% が固溶置換したホウ素であることが明らかとなった。

これまでの構造解析の結果から、少なくとも試料内にホウ素が炭素と結合した状態で存在することが明らかとなった。しかし、試料内に存在するホウ素は少なく、グラファイト表面において不純物と共に存在する可能性がある。これらの可能性を排除し、グラファイト内にホウ素が導入されていることを確かめるために、熱分析 (TG-DTA) (Figure 5.3) および磁気モーメントの測定 (Figure 5.4) を行った。熱分析は大気中において $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温することにより行った。TG-DTA による熱分析の結果から、ホウ素ドーピンググラファイトでは酸化開始温度 (TG) および発熱ピーク (DTA) が高温側にシフトしていることが確認された。これは Radovic らによって報告されている様に、グラファイトにおける活性な炭素原子とホウ素が結合し、電子密度が低下することによる酸化抑制効果と考えられる^{176),177)}。

次にホウ素ドーピンググラファイトの反磁性磁化率を求めると、常温で -1.66×10^{-6} emu/g となっており、凡そグラフェンの 1/5 程度の値となっている。これはホウ素がアクセプタとして働き、Fermi レベルを低下させたためと考えられる。

これらの構造解析結果は何れもグラファイトの格子中にホウ素がドーピングされていることを支持しており、ホウ素が確実にグラファイト中に固溶置換しドーピングされ

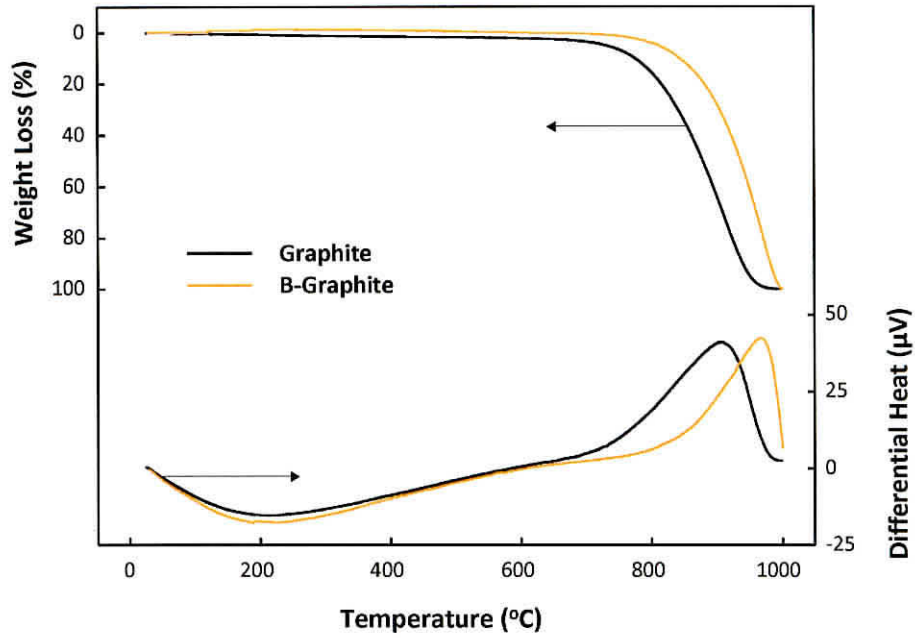


Figure 5.3 Thermo-gravimetric analysis result for B-graphite.

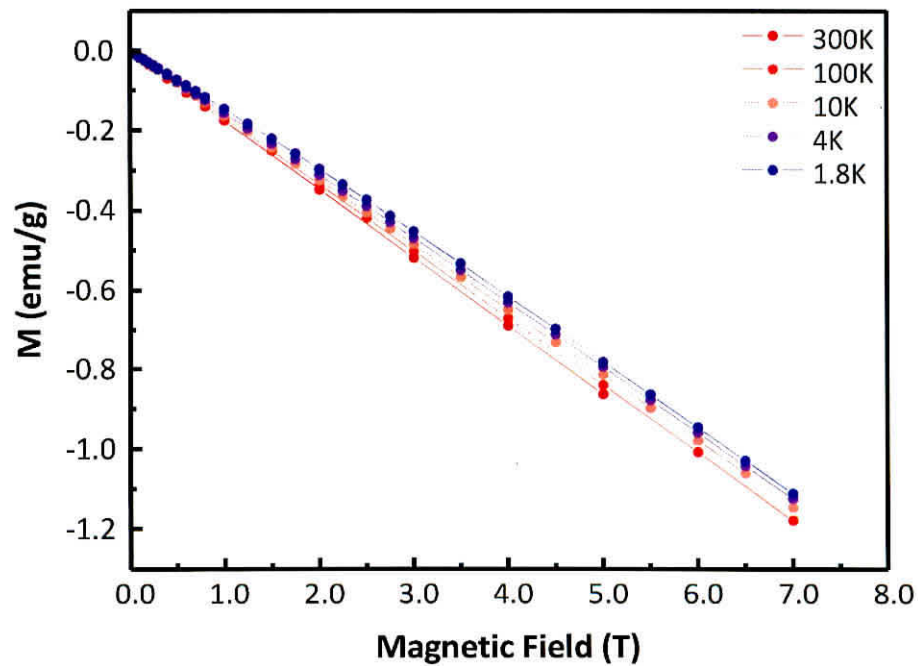


Figure 5.4 Magnetic moment as a function of applied field for B-graphite.

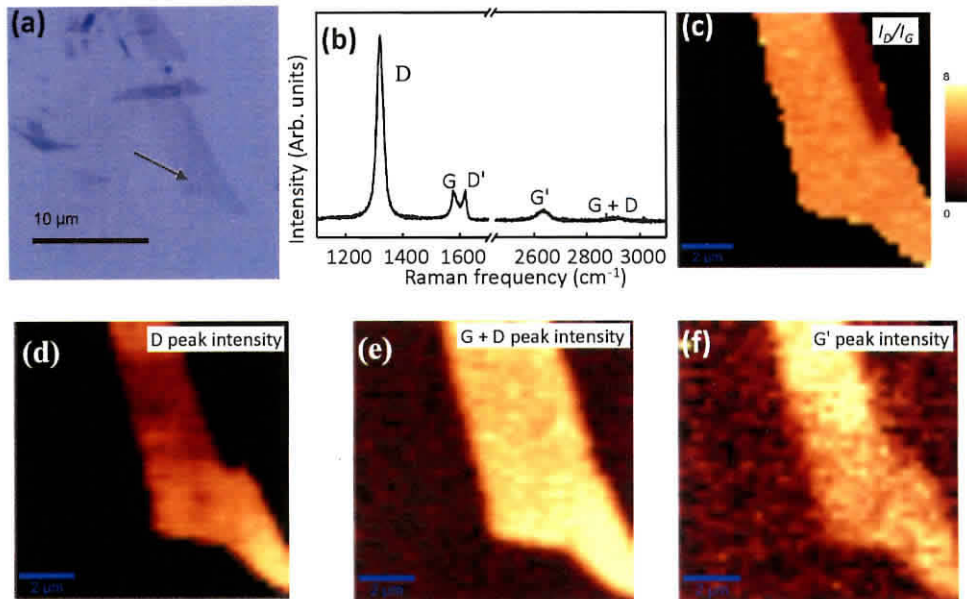


Figure 5.5 (a) Optical microscope image of the boron-doped single-layer graphene (indicated by the arrow) on an SiO_2/Si substrate; (b) Raman spectrum obtained using a 633 nm laser line, and spatial maps of (c) I_D/I_G , the intensities of (d) D-band, (e) G + D-band, and (f) G'-band. The integrated intensity of the D-band is 7-fold that of the G-band.

たと結論付けられる。

ホウ素ドーブグラフェンはNovoselovらによって報告された機械的剥離法に従い作製した。ホウ素がドーブされたキシュグラファイトをスコッチテープによって繰り返し剥離し、スコッチテープ側に残った剥片を SiO_2/Si 基板に転写することによってホウ素ドーブグラフェンを得た (Figure 5.5 (a))。転写されたグラフェンは大きいもので $\sim 10 \mu\text{m}$ 程度あり、このグラフェンに対して Raman 分光分析を行うことで構造解析を行った。Raman マッピング測定は顕微鏡での観察下で Raman スペクトルの測定が可能であるため、グラフェンにおける層数の違いや欠陥の有無等の情報を得ることができる^{178), 179)}。ホウ素ドーブを施したグラフェンの Raman スペクトルでは、未ドーブのグラフェンと同様に 1580 cm^{-1} の炭素六員環構造における炭素-炭素結合に由来する G バンド、そして 2725 cm^{-1} に現れる 2 フォノンプロセスの二重共鳴 Raman 散乱によって生じる G' バンドが確認された (Figure 5.5 (b))^{139), 141)}。上記二つの Raman ピークに加え、 1345 cm^{-1} 、 1622 cm^{-1} および 2950 cm^{-1} にも六員環構造の欠陥に由来する D バンドや D' バンドそして G バンド

と D バンドのコンビネーションによって生じるバンド (G + D バンド) が確認された^{139),141)}. ホウ素ドーピンググラフェンでは, D バンドの強度は G バンドより大きく凡そ 7 倍に, また D' バンドの強度は G バンドと同程度になっていた. 剥離する前のグラファイトにおける D バンドの強度は G バンドの 1/5 程度と小さく, これは層間の相互作用の違いによるものと考えられる. AB スタッキングを有する二層グラフェンの電子状態は対称性または反対称性となる π 電子の波動関数の組み合わせになるため, 二層グラフェン中のホウ素による光励起された電子の散乱強度は単層グラフェンの半分になると考えられる. 多層グラフェンでは, 波動関数が各層での波動関数によるため, 散乱強度は積層枚数に反比例する. Raman スペクトル中の D バンドおよび D' バンドはグラフェン中の欠陥量と密接に関係している^{180),181)}. しかし, 今実験にて用いられた試料は 2450 °C の高温で熱処理・ドーピングがされており, 格子内の空隙や酸素等に由来する欠陥の量は少ない. このため Raman スペクトルに現れた非常に大きな D バンドおよび D' バンドは固溶置換によってグラフェンの格子内に導入されたホウ素に由来すると結論づけられる. ホウ素ドーピンググラフェンの Raman スペクトルはこれまでに報告のあるアルゴンイオン衝撃法 (10^{13} Ar⁺/cm²) によって作製された欠陥を含むグラフェンと類似している^{180),181)}. 固溶置換されたホウ素を空隙様の欠陥と考え, D バンドの強度と G バンドの強度比と経験則に基づく次式,

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{102}{L_D^2} \quad (5.1)$$

を用いて欠陥間の距離 L_D を算出すると, ~ 4.76 nm となった¹⁸⁰⁾. これはホウ素-炭素間の結合距離が炭素-炭素間の結合距離よりも長く, ホウ素の固溶置換によって生じる応力を軽減するために 4.76 nm の距離が必要になったと考えられる. 言い換えると, 固溶置換により導入されたホウ素は sp^2 ネットワークの並進対称性を崩し, これにより電子-欠陥の弾性散乱および電子-フォノンの非弾性散乱が増加し, D バンドが大きくなったと言える¹⁸²⁾. 上式によって求められたホウ素-ホウ素間の距離 (~ 4.76 nm) はグラフェンの弾性散乱長に一致すると考えられる. Jiang らによる理論計算の結果^{183),184)} では, 2.5 eV 以下で光励起された電子におけるフォノン放出の寿命は 1 ps (グラファイトの LO G バンド) および 0.65 ps ((10, 10)CNT の LO G バンド) となっている. この値に Fermi 速度を掛け, 光励起電子のフォノン放出における平均自由行程を算出すると 650 nm となる. ここで LA, TA, LO や TO フォノンの放出時間を 0.03 ps とすると, いずれかのフォノンを放出する平均自由行程は 30 nm 程度となる. ホウ素-ホウ素間距離 L_D を考慮すると, L_D はフォ

ノン放出の平均自由行程より短いため、光励起された電子はフォノンを放出する前に弾性散乱されることになる。以上より、ホウ素ドーピンググラフェンにおけるDバンド強度の増加は、電子-ホウ素における弾性散乱の増加に起因すると考えられる。

これまでの予測を確認するために Raman マップ測定を行った (Figure 5.5 (c-f)). 炭素材料の結晶性の指標である R 値 (I_D/I_G) のマップを測定すると, R 値が一様になっており, ホウ素が一様に分布していることが確認された. Figure 5.5 (d-f) はそれぞれ D バンド, G + D バンドおよび G' バンドの強度に関する Raman マップであり, ホウ素が試料片において一様に分布していることがこれらのマップからも確認される.

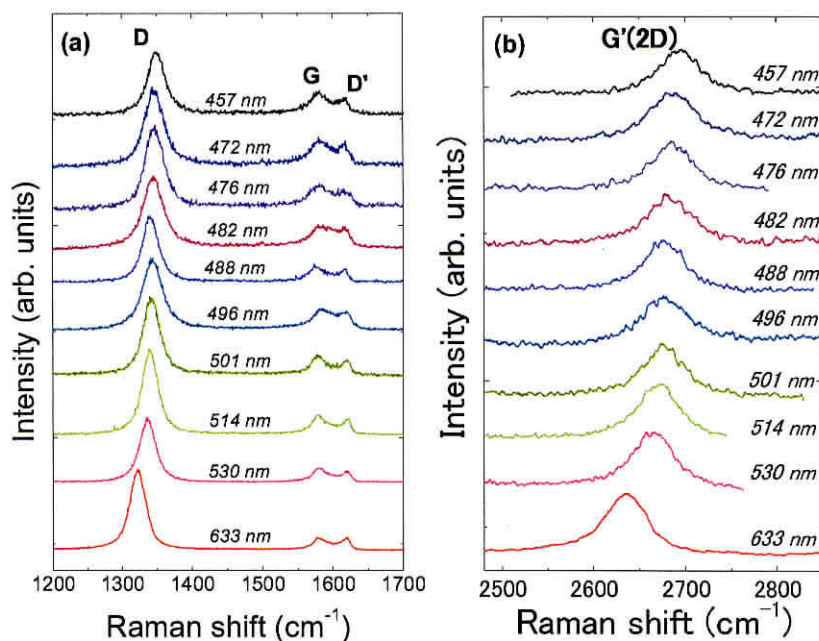


Figure 5.6 (a) First-order and (b) second-order resonant Raman spectra of boron-doped single-layer graphene using laser lines from 457 to 633 nm.

また、可変長レーザー (457 nm–633 nm) を用いることによりホウ素ドーピンググラフェンの各バンドの分散特性について調べた (Figure 5.6 (a-b)). G バンドは一次の Raman モードであり励起波長依存性を示さないが, D バンドおよび G' バンドは励起光のエネルギーが高くなるにつれて高波数側にシフトした. このアップシフトは二重共鳴 Raman 散乱の理論によって説明される^{139),141)}. また 1620 cm^{-1} に存

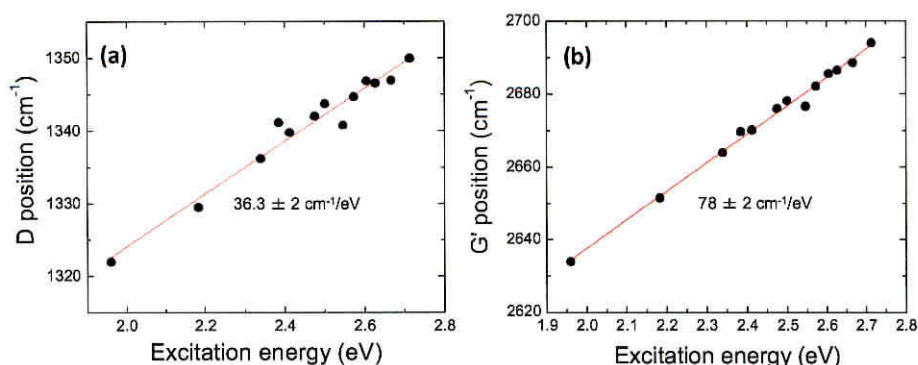


Figure 5.7 The laser energy dependency of the (c) D-band and (d) G'-band frequencies.

在する D' バンドも弱い分散を示した。

D バンドおよび G' バンドの励起光エネルギー依存性をそれぞれ Figure 5.7 (a-b) に示す。いずれのバンドにおいても、分散特性は直線によってフィットすることができた。D バンドの分散は $36.3 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ と G' バンドの分散 ($78.0 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$) の約半分になっていた。この G' バンドの強い分散特性は、グラフェンの K 点付近のフォノンに関係する二次のプロセスに由来すると考えられる。また D バンドにおける弱い分散特性はドーパ量に関する D バンドの分散に関連する理論計算¹⁸⁵⁾と一致し、固溶置換したホウ素の存在を支持する結果となった。

ホウ素ドーパ量が異なるグラフェンに対して Raman 分光分析を行った結果を Figure 5.8 に示す。比較として、欠陥を有するグラフェンをグラフェンに対してアルゴンプラズマを照射することによって作製した^{180),181)}。アルゴンプラズマを照射した試料では G バンドのアップシフトが確認され、これは原子空孔の発生によるものと考えられる。G バンドのアップシフトは電子および正孔のいずれをドーパした試料においても確認されているが¹⁸⁶⁾、今回作製したホウ素ドーパグラフェンでは、明確な G バンドのアップシフトは確認されなかった。更に、グラフェンにおけるホウ素ドーパ量の増加と共に、D バンドおよび D' バンドは連続的に増加し、G' バンドは減少していた。ホウ素量が多くなると、G' バンドは非常に小さく、G バンドは非対称的な形状を示す様になり、ホウ素のドーパ量が飽和していることが推測される¹⁸⁷⁾。しかし、G バンドの位置と I_D/I_G をプロットしたところ、欠陥を有するグラフェンとホウ素ドーパグラフェンとは全く異なる結果となった。点欠陥を有するグラフェンでは欠陥量の増加に伴い、G バンドが大きくシフトする結果と

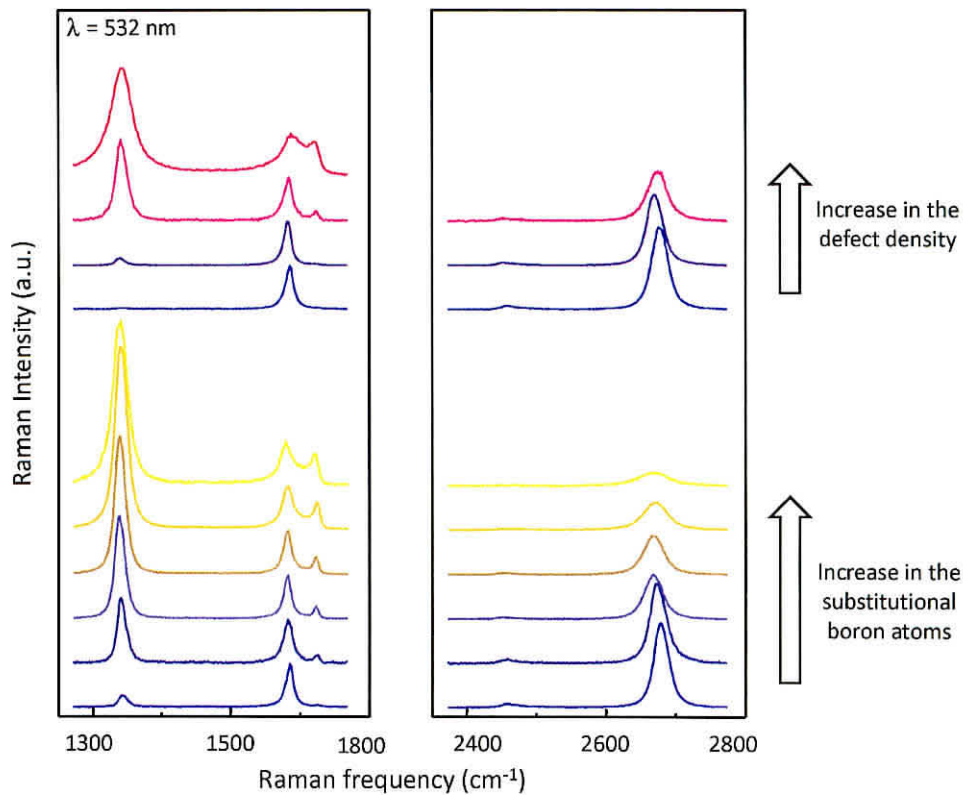


Figure 5.8 Raman spectra of single-layer graphene samples with different amounts of boron doping, using a 532 nm laser line

なったが、ホウ素ドーピンググラフェンでは欠陥(ホウ素)量の増加に対してGバンドの位置は大きく変化しなかった。これはホウ素の導入(p型ドーピング)に伴うフォノンのハード化¹³⁹⁾と、ホウ素-炭素の長い結合距離に由来する応力によるフォノンのソフト化^{188),189)}が同時に起こり、互いにその効果を弱め合った結果と考えられる。もしこのダウンシフトが引張応力の違いによって生じたとすると、G'バンドのシフトはGバンドのシフトの2倍以下になると推測される。

G'バンドの位置を I_D/I_G の関数としてプロットしたところ、ホウ素ドーピンググラフェンでは I_D/I_G の増加に伴いG'バンドがダウンシフトすることが確認された(**Figure 5.9**)。このダウンシフトは $4 \text{ cm}^{-1}/(I_D/I_G)$ の傾きを有しており、Gバンド($2 \text{ cm}^{-1}/(I_D/I_G)$)の凡そ2倍の値となっていた。しかし I_D/I_G が4以上になるとG'バンドの位置が大きく変化することが確認される。これはドーピングしたホウ素量およびホウ素-炭素結合の増加により、格子内のホウ素原子および周囲の炭素原子において引張応力が増加し、電子状態やフォノンベクトルが変化、更には二重共

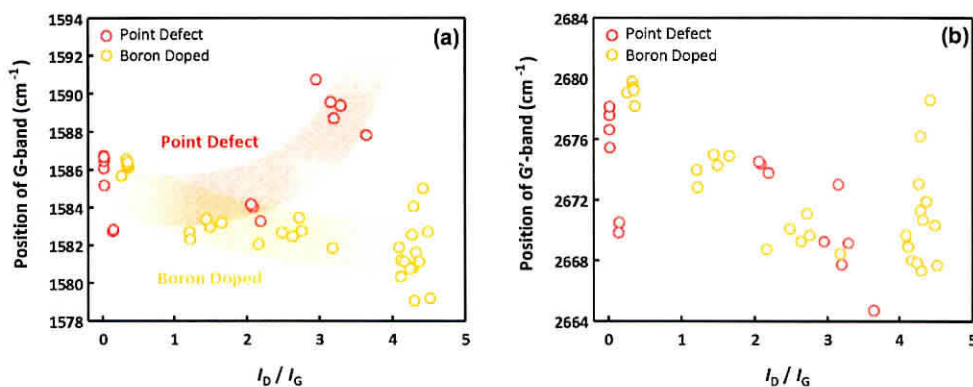


Figure 5.9 The relationships between the G-band position (a) and the G'-band position (b) and I_D/I_G . The Raman spectra of the defective graphene prepared by argon plasma are shown for comparison at the top by the dark circled points.

鳴 Raman 散乱条件が変化したため単純なバネモデルによる近似 (Hooke の法則) が成り立たなくなったものと考えられる。

5.4 結言

本章ではホウ素ドーピンググラファイトの機械的剥離によるホウ素ドーピンググラフェンの作製とその Raman スペクトルについてまとめた。ホウ素ドーピンググラファイトは結晶性の高いキシュグラファイトをホウ素の存在下において高温熱処理 (2450 °C) することにより調製した。XPS の化学状態分析から、固溶置換によりグラファイトの格子中に導入されたホウ素の量は 0.22 at% と見積もられた。ホウ素原子の固溶置換は G バンドの 7 倍に大きくなった D バンドおよび G バンド同程度になった D' バンドより確認をした。また Raman マップ測定から、ホウ素はグラフェン中に一様に存在していることが確認され、導入されたホウ素-ホウ素間の距離は 4.76 nm と見積もられた。更にホウ素/欠陥量の変化に対する G バンド位置の変化が異なるため、G バンドの位置がホウ素と欠陥の識別に有効であることを示した。

ホウ素はグラフェンの物理的および化学的な特性を変化させる有用なドーパントとして考えられる。固溶置換として導入されたホウ素はグラフェン層のカップリング相互作用に大きな影響を与えるため、ホウ素ドーピンググラフェンの光学特性やキャリア輸送特性、および層数依存性については更なる研究が必要とされる。またグラフェンの特性に大きな影響を与える SiO₂/Si 基板の影響を取り除いた、支持基板を用いないホウ素ドーピングの特性についても明らかにする必要がある。ホウ素の

ドーパ量の増加はグラフェンに対して不純物準位を形成し、また正孔の濃度を上昇させるため、電気伝導性の向上が期待される。また4 at%を超える高濃度のホウ素ドーパグラフェンでは超伝導の発現が期待される¹⁹⁾。導入したホウ素原子における電子密度の低下は、周囲の炭素原子における電子密度の上昇を促すため、化学的および電気化学的特性の変化についても更なる研究が必要となる。ホウ素だけでなく、固溶置換型の窒素やリンと組み合わせることにより更に興味深い特性が発現すると考えられる。これらの応用研究が進むとともに、ホウ素濃度や積層枚数の制御の方法も必要になると考えられる。STMやTEMによる構造解析により、より詳細な結合状態の検討およびドーパントの可視化が可能になると考えられる。導電性の高いホウ素ドーパグラフェンは、多機能性フィラーやエネルギーデバイスの電極材料、透明導電性フィルムへの応用が期待される。高濃度ドーパグラフェンでは超伝導の発現が期待され、またホウ素元素自体もナノリボンのエッジ部の化学修飾に用いられることが期待される。

第6章 半導体・金属単層ナノチューブ へのホウ素ドーピング

6.1 緒言

現在、透明電極材料に主として使用されている Indium Tin Oxide(ITO) 薄膜におけるインジウムはレアメタルであり、今後の枯渇および不安定な供給が懸念されるため、代替材料の開発が急務となっている。SWNT はその高い機械的強度や微細な構造より、太陽電池やタッチパネルをはじめとした透明電極材料としての用途が期待されている。しかし、SWNT の内、取り分け直径の小さいものでは、そのカイラリティによる電子状態の変化が大きく、金属的な特性を示すものから 0.6 eV 程度 ($d=1.4$ nm) のバンドギャップを有するものまで、多様な SWNT が存在する¹⁾。このため、配向性やパーコレーション等のマクロ構造に関する要素だけでなく、SWNT 自体の電子状態が電気伝導に大きく関わり、電気伝導性の制御および電気伝導メカニズムの理解が困難であった。

1976 年の Endo らによる繊維状炭素 (MWNT) の観察⁹⁾、および 1991 年の Iijima らによる高分解能透過型電子顕微鏡を用いた CNT の構造解析¹⁰⁾ より、CNT の研究は発足した。これまでに合成時における SWNT のカイラリティ制御は達成されていないが、近年、Arnold らによる報告に端を発する半導体/金属分離法¹⁹⁰⁾ の発展により、半導体/金属分離 CNT の物理特性の解明が進められている。

一方でホウ素は炭素に置換する形で格子内にドーピングされることが知られており³⁷⁾、ホウ素のドーピングは炭素材料の電気伝導性を向上させる手法として広く研究され^{24),191)}、第3章、第5章では実験的に確認も行った。これまで直径の小さい SWNT においても同様の電気伝導性向上の結果が報告されてきた¹⁹²⁾。しかし、これらの報告の多くは、金属および半導体の CNT が混在する SWNT であり、ホウ素が金属 SWNT に与える影響、および半導体 SWNT に与える影響は明らかにされていなかった。また後処理のホウ素ドーピングによる MWNT の電気伝導性の向上も報告されているが³⁹⁾、直径の大きい MWNT ではカイラリティによる電子状態への影響が小さく、CNT の半導体性/金属性との関係はこれまで明かになっていなかった。そ

ここで本章では、半導体/金属分離された SWNT に対してホウ素をドーブし、電気伝導性とホウ素ドーブ及び半導体性/金属性との関連を検討した。

6.2 実験方法

半導体/金属分離された SWNT は NanoIntegris 製のシート形状のものを使用した。NanoIntegris 社のデータシート¹⁹³⁾によると、SWNT の平均直径は 1.4 nm で、残留している金属触媒は 1% 以下となっている。また金属-SWNT (M-SWNT)、半導体-SWNT (S-SWNT) の繊維長はいずれも 0.5-1 μm 程度となっており、SWNT の孤立分散時に短くなったことが推測される。また何れの SWNT も同程度の繊維長分布となっており、繊維長による電気伝導への影響は小さいものと考えられる。

ホウ素のドーピングは黒鉛化炉によって行い、ホウ素源には低温でドーブが進むと考えられるホウ酸 (H_3BO_3) を用いた。ドーピングはアルゴン雰囲気下にて行い、昇温速度を 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 、目標温度には黒鉛化の影響を避けるため 1200-1800 $^\circ\text{C}$ を選択した。比較試料として、試料にホウ素を混合せずに熱処理を施したものを用意した。熱処理の温度は SWNT の黒鉛化が起こる温度以下の 1200-1800 $^\circ\text{C}$ とし、他の条件はホウ素ドーピングの際と同一にした。

ホウ素ドーブによる構造変化を調べるため、球面収差補正装置付き高分解能透過型電子顕微鏡 (HR-TEM: JEOL, C_s -JEM-2100F, 加速電圧: 80 kV)、および電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM: JEOL, JSM-6335FS) による観察を行った。SWNT の Raman 分光分析では、Raman シグナルが SWNT のカイラリティや直径によって顕著に変化するため、Raman 分光分析は非常に強力なツールとなっている。とりわけ直径の小さな SWNT における Raman 分光では、入射するレーザーのエネルギーが SWNT の状態密度に現れる van Hove 特異点間のエネルギーに一致するとき、大きな Raman シグナルが観測される (共鳴 Raman 散乱)。この様に SWNT の Raman 分光では、Raman スペクトルが非常に強い励起波長依存性を示すため、単波長では十分な解析を行うことができない^{55)~57)}。そこで本実験では、4 種類のレーザー (532 nm (2.33 eV), 632.8 nm (1.92 eV), 808 nm (1.53 eV), 1064 nm (1.17 eV)) を用いることにより、広い波長範囲の Raman スペクトルを測定し SWNT の評価を行った。Raman 分光分析には、Horiba Jobin Yvon 製, T64000 を用いた。また導入したホウ素の量および存在形態を調べるために X 線光電子分光 (XPS: Shimadzu-Kratos, Axis-Ultra) による元素/化学状態分析を行った。

ホウ素ドーブした SWNT の電気伝導性は Quantum Design 製物理特性測定システム (PPMS) を用いて行った。電気抵抗は、SWNT シートを 6 mm \times 1 mm の短

冊状に成形し、 $\phi 30 \mu\text{m}$ の銅線を銀ペーストで固定することにより4端子を作製し、四端子法に従って測定を行った。電気抵抗は2–400 Kの範囲で測定し、低温部ではキャリアの熱励起の影響が無いものとして解析を行った。また2–50 Kにおいて試料の直流磁気抵抗を測定した。SWNTシートの面に対して垂直となる方向に $\sim 6 \text{ T}$ までの磁場を印加して、抵抗値の変化を測定した。

6.3 結果と考察

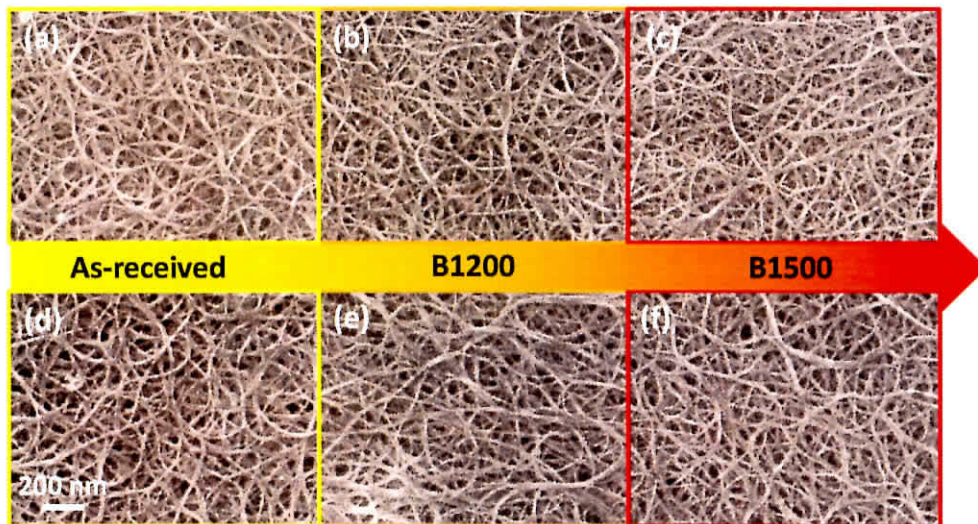


Figure 6.1 FE-SEM image of as-received and boron-doped SWNT buckypaper. Metallic SWNT (a–c) and semiconducting SWNT (e–f).

SWNTの半金分離では、SWNTの孤立分散のために界面活性剤の使用や、長時間の超音波処理が必要であり、SWNTの繊維長は短くなってしまふ。しかし、分散後吸引濾過により再度バンドル化するため、FE-SEMによる観察結果からは短いSWNTが確認されなかつた。これはバンドル化の際に短いSWNTが凝集し、繊維長の長いバンドルを形成したためと考えられる。またFE-SEMによる観察結果から、この繊維状構造はいずれの温度による熱処理およびホウ素ドーピングによつても変化しないことが確認された(**Figure 6.1**)。

次にHR-TEMによる観察結果を見ると、1500 °Cにてホウ素ドーピングを行ったSWNTでは、筒状構造が一部変化しているものが確認された(**Figure 6.2**)。これはホウ素を混合したことにより触媒黒鉛化が生じたものと考えられる。また直径の小さ

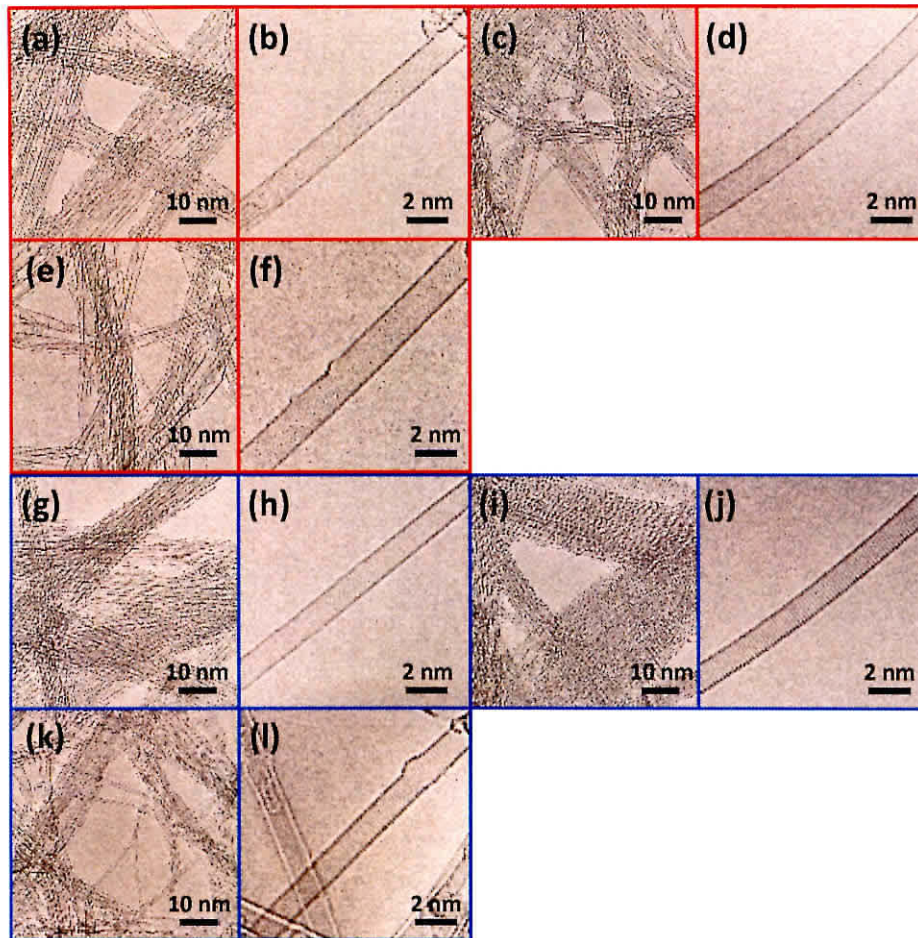


Figure 6.2 HR-TEM image of pure and boron doped SWNT. As-received SWNT (a-b, g-h), boron doped SWNT at 1200 °C (c-d, i-j) and 1500 °C (e-f, k-l) were prepared from metallic SWNT (a-f) and semiconducting SWNT (g-l).

な CNT では触媒黒鉛化作用に伴う CNT 同士の融合が報告されており、今実験で用いた試料も部分的に融合していると考えられる^{194),195)}。

ホウ素を用いずに黒鉛化炉にて熱処理だけを施した M-SWNT (Figure 6.3, Figure 6.4 の黒線) および S-SWNT (Figure 6.5, Figure 6.6 の黒線) の Raman スペクトルを示す。スケールには CCD 検出器における Raman シグナルの強度 (カウント: cnt) を採用し、比較し易い様にシフトさせてある。マイクロ Raman 分析では、顕微鏡下の SWNT 試料に対してレーザーを照射したため、フォーカスの違いによる誤差が取り除かれていないが、ホウ素を用いずに熱処理を施した試料では、熱処理温度の上昇につれて G ピーク強度が高くなっていることがわかる。また熱

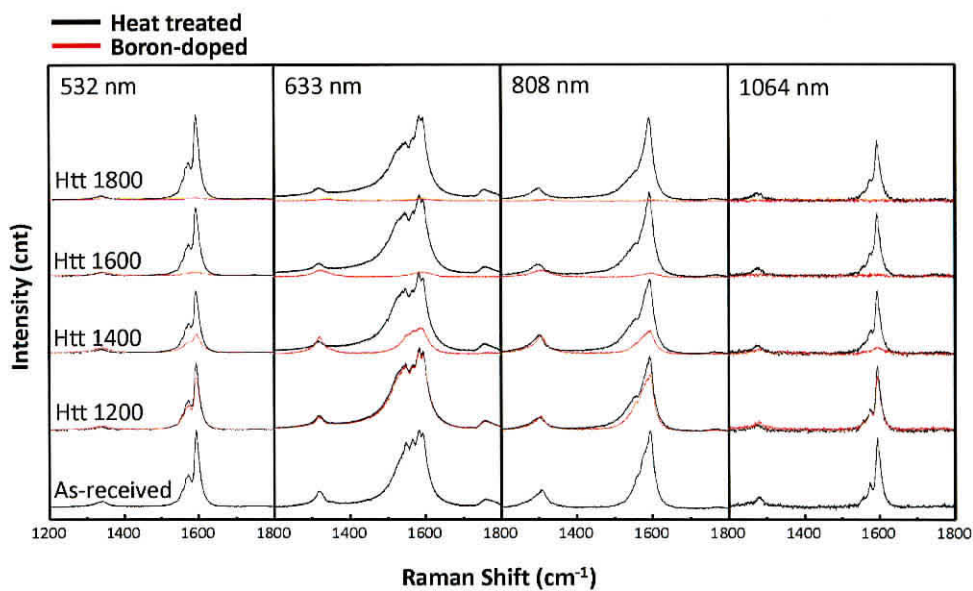


Figure 6.3 Raman spectra of heat treated and boron doped M-SWNT buckypaper (G band and D band).

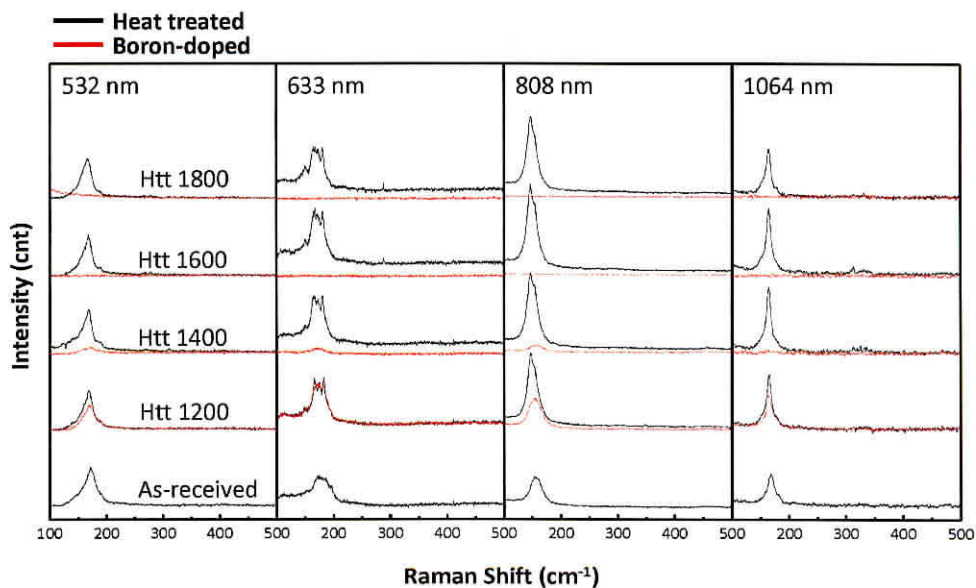


Figure 6.4 Raman spectra of heat treated and boron doped M-SWNT buckypaper (RBM region).

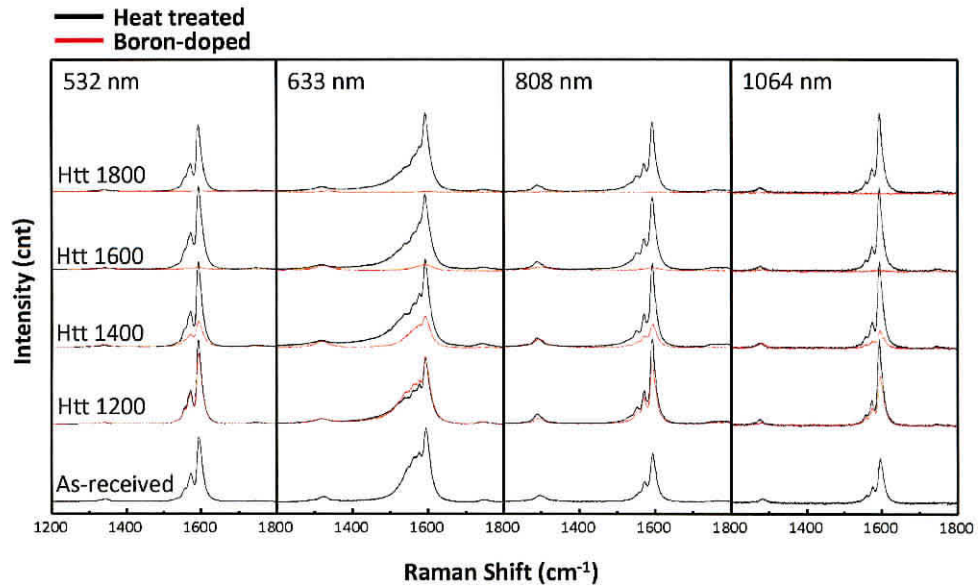


Figure 6.5 Raman spectra of heat treated and boron doped S-SWNT buckypaper (G band and D band).

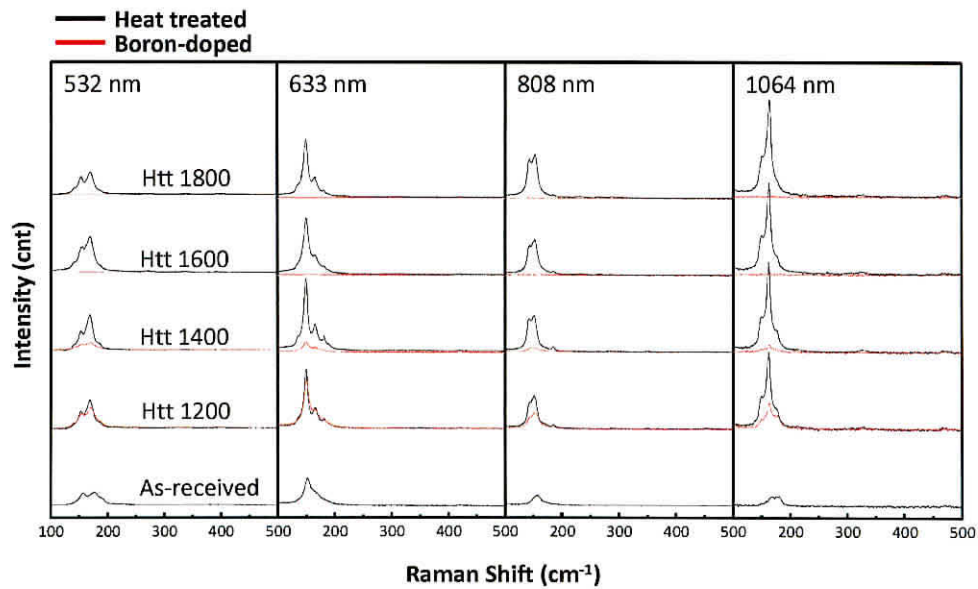


Figure 6.6 Raman spectra of heat treated and boron doped S-SWNT buckypaper (RBM region).

処理を施した試料において G バンドのシフトや D バンドの増大が確認されないことから、M-SWNT および S-SWNT 共に、 $\sim 1800^\circ\text{C}$ の熱処理に対して安定であり、熱処理後も特徴的な筒状構造を保持していたことがわかる。もし熱処理の過程において、カイラリティの変化を伴う構造変化が起きたとすると、Raman スペクトルの各ピークの強度および RBM ピークに変化が生じると推測される。Raman スペクトルの RBM 領域 (**Figure 6.4**, **Figure 6.6**) を見ると、いずれの波長においても新たなピークの出現は確認されないが、M-SWNT, S-SWNT に関わらず熱処理により RBM ピークが大きくなっている。

炭素材料の構造は熱処理の温度に対して非常に敏感であり、 2000°C を超える高温では黒鉛化が、またそれ以下の温度においても格子欠陥の修復が確認されている¹⁹⁶⁾。M-SWNT および S-SWNT は共に孤立化の際に、長時間の超音波処理を経ているため、多くの格子欠陥を有することが推測される。このため熱処理を施した M-SWNT および S-SWNT の Raman スペクトルに現れた変化は、熱処理に伴う格子欠陥の修復によるものと考えられる。

ホウ素ドーピングを行った SWNT では、ドーピング温度が上昇するにつれて G バンドおよび RBM においてピーク強度の減少が見られた。 1200°C にてドーピングを施した SWNT では、ピーク強度の減少は顕著ではなかったが、ドーピング温度が 1400°C 以上になると G バンド及び RBM ピークの強度が 1/4 程度に小さくなると共に D バンドの強度が増大した。また 1600°C 以上でのドーピングでは G バンドが D バンドより小さくなり、ホウ素による固溶置換が進むとともに、SWNT 同士の融合が生じたために Raman スペクトルが大きく変化したものと考えられる。このため、電気伝導測定用の試料では 1500°C をドーピング温度の上限とした。また SWNT の孤立分散には長時間の超音波処理が必要であり、孤立分散の際に欠陥が導入される可能性がある。更に試料表面には分散に用いた界面活性材が残存している可能性があるため、 1200°C にて熱処理を施したものを比較用の試料 (Pristine, 以下 M-Pri および S-Pri) として用いた。

SWNT 試料におけるホウ素の存在量および存在形態を調べるために、XPS を用いた元素分析、並びに化学状態分析を行った (**Figure 6.7**)。C 1s スペクトルを見ると、C 1s スペクトルの高結合エネルギー部 (裾) には変化が見られないことから、ホウ酸中の酸素による SWNT の酸化は殆どないと考えられる。また C 1s スペクトルを構成する主たる要素は CNT 構造の sp^2 結合による光電子と考えられ、ドーピング温度の上昇により C 1s が低結合エネルギー側にシフトしていることが確認できる。このシフトは炭素がホウ素と結合することによる Fermi レベルの低下に起因すると考えられ¹⁹⁷⁾、温度の上昇とともにドーピングが進行していることが確認される。

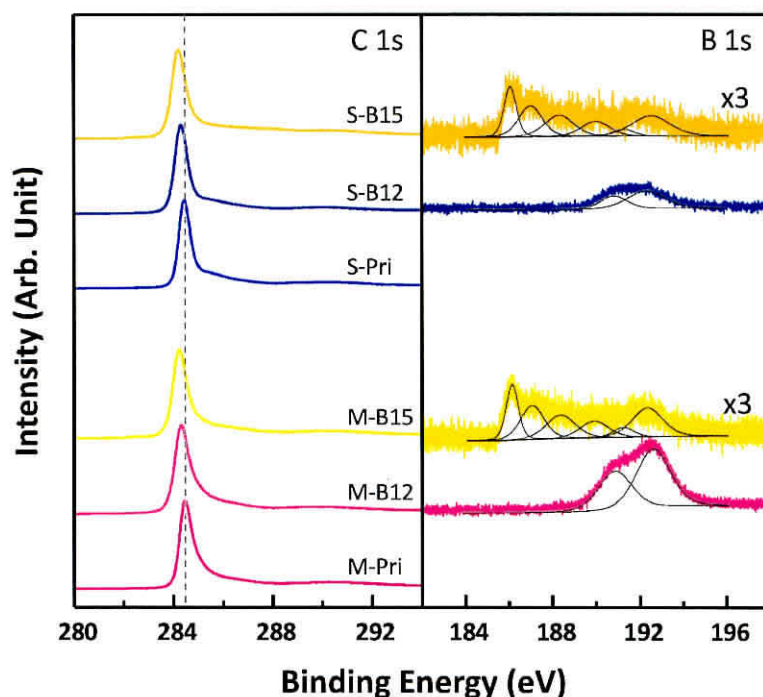


Figure 6.7 C 1s and B 1s photoelectron spectra of pristine and boron doped SWNT.

また B 1s スペクトルを見ると、ドーピング温度によってスペクトルの形状が変化していることがわかる。ドーピング温度が 1200 °C の試料 (M-B12, S-B12) では、結合エネルギー 192.0 eV 付近に二つのピークが存在することがわかる。いずれのピークもドーパントとして混合したホウ酸の加熱によって生じた酸化ホウ素 (B_2O_3) のピーク位置に近く、部分的にまたは完全に酸化されているホウ素に由来すると考えられる。このため、高結合エネルギー側となる 192.6 eV に存在するピークは B_2O_3 に由来し、低結合エネルギー側となる 190.8 eV に存在するピークは一部が炭素に置き換わった BCO_2 に由来すると考えられる⁶⁰⁾。CNT の格子内は比較的に安定的であるため BCO_2 構造が形成されるとは考えにくい。このため、 BCO_2 構造は CNT のエッジ部や欠陥部に存在すると考えられる。ドーピング温度を上昇させ 1500 °C とすると、B 1s スペクトルの低結合エネルギー側にピークが現れるようになった。結合エネルギー 186 eV 付近および 187 eV 付近に存在するピークは、それぞれホウ素クラスターおよび B_4C に由来すると考えられ、CNT 表面に存在していた B_2O_3 が温度上昇に伴い変化したと推測できる。また結合エネルギー 188.2 eV 付近に新たなピークが現れているため、ホウ素が CNT の格子中に固溶置換し、 BC_3 が形成され

Table 6.1 Elemental composition of pristine and boron doped SWNT

Sample I.D.	Elemental Composition (at%)		
	O	C	B
M-Pri	2.34	97.7	–
M-B12	5.62	92.3	2.06
M-B15	2.27	97.0	0.75
S-Pri	4.39	95.6	–
S-B12	3.52	95.7	0.75
S-B15	3.62	95.7	0.66

たと考えられる. 更に高結合エネルギー側の 190 eV, 191 eV に存在するピークは部分的に酸化された BC_2O , BCO_2 と考えられる. 以上の C 1s スペクトルの低結合エネルギー側へのシフトと BC_3 に対応するピークの存在から, CNT の格子中にホウ素が拡散していることが確認された.

ホウ素の存在量を求めると **Table 6.1** の様になり, ホウ素の量はドーブ温度を上昇させることにより減少した. 1200 °C にてドーブを行った試料ではホウ素含有量が高く, これはドーパントとして用いたホウ酸から生じた酸化ホウ素が表面に付着していたためと考えられる. 1500 °C にてドーブを施した試料では, ホウ素の存在量が 0.75 at% (M-B15), 0.66 at% (S-B15) と SWNT の半導体性/金属性によらず殆ど一定であった. 格子内に存在するホウ素の量を求めると 0.14 at% (M-B15) および 0.12 at% (S-B15) となり, SWNT のカイラリティによってホウ素の拡散挙動が変化することはなかった.

各熱処理温度にて熱処理を施した SWNT シートを 6 mm × 1 mm に切り出し, 抵抗率の温度依存性を調べた (**Figure 6.8**). 全ての SWNT シートにおいて, 温度を下げることによる抵抗率の増加が確認された. 最も抵抗率の高い試料はホウ素を添加せずに熱処理を施した S-Pri で, 逆に最も抵抗率の低い試料はホウ素を用いずに熱処理を施した M-Pri であった. これらの試料における抵抗率は常温 (≈ 300 K) において 4 桁の差を有しており, この差は 2 K の低温において 7 桁と更に広がった. ホウ素ドーブによる影響に着目すると, S-SWNT ではドーブ温度の上昇と共に抵抗率が低下する結果となった. S-SWNT ではホウ素のドーブにより不純物準位の形成および Fermi レベルの低下が生じたために抵抗率が低減されたものと考えられる¹⁹⁸⁾. XPS の結果からは, M-SWNT においても C 1s スペクトルのシフトが

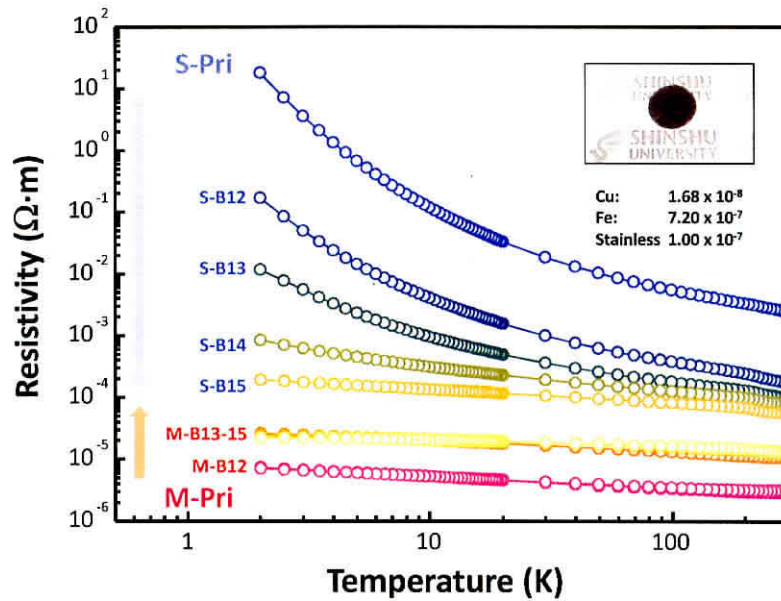


Figure 6.8 Resistivity of pristine and boron doped SWNT as a function of temperature. There is a 4-digit difference in resistivity between M-Pri and S-Pri and the difference increased at 7-digit at 2 K.

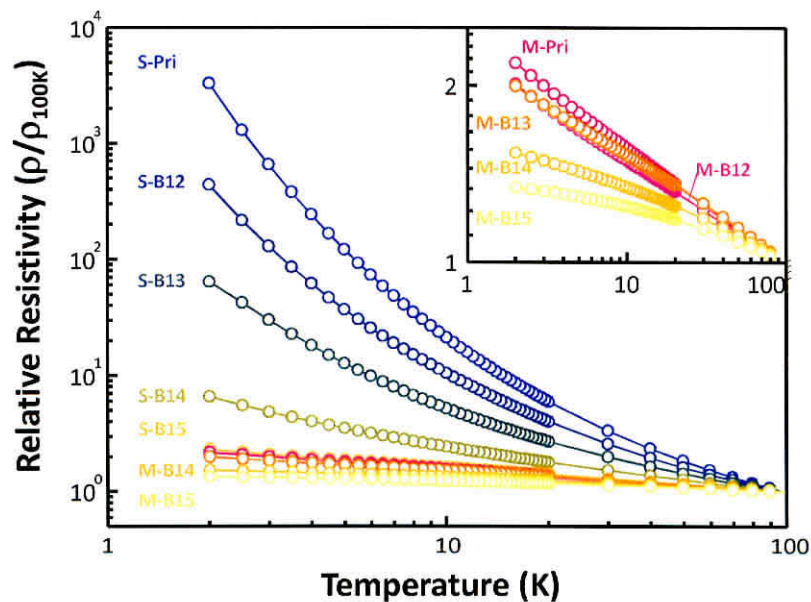


Figure 6.9 Relative resistivity of pristine and boron doped SWNT as a function of temperature. The inset is magnified relative resistivity of M-SWNT region.

確認されているため、M-SWNTに対しても同様の変化が期待されるが、M-SWNTではドーピング温度の上昇に伴い抵抗率が上昇する結果となった。

温度 100 K における抵抗率を基準として相対的な温度変化 (Figure 6.9) を求めると、M-SWNT および M-SWNT のいずれにおいてもドーピング温度の上昇と共に相対抵抗値が低下する結果となった。

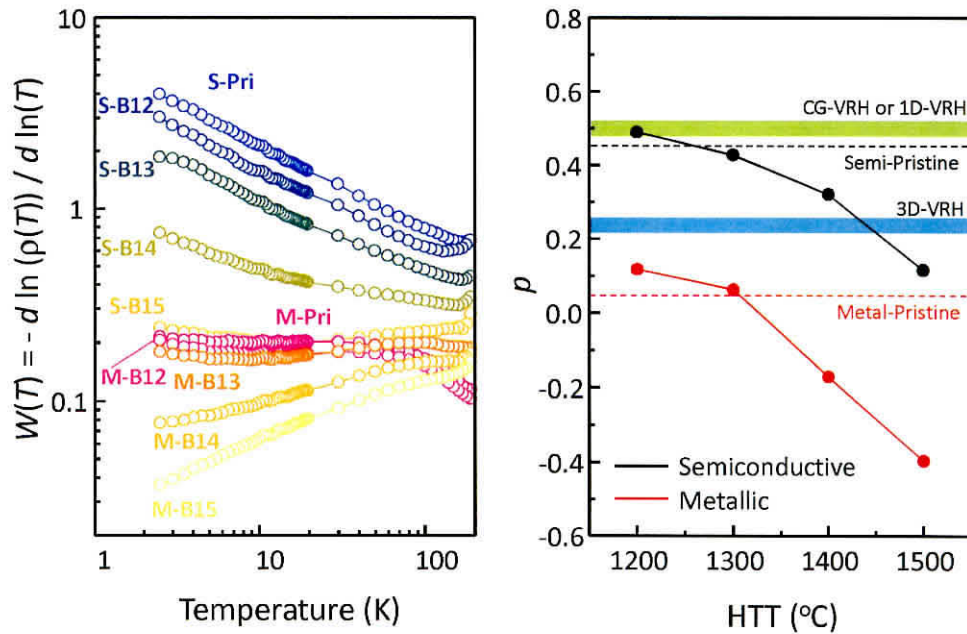


Figure 6.10 Reduced activation energy W plot (a) and p value calculated from W plot (b).

この電気伝導メカニズムを量的に評価するため、 W (Reduced Activation Energy) を次式により求めた^{199)~201)}。

$$W(T) = -\frac{d \ln(\rho(T))}{d \ln(T)} \quad (6.1)$$

ここで、 ρ は温度 T における抵抗率を表す。 W を温度 T に対してプロット (Figure 6.10) すると、その傾きが M-SWNT および S-SWNT、またホウ素ドーピングの温度によって異なることがわかる。この W プロットにおける傾き p は、

$$p = \frac{1}{1+d} \quad (6.2)$$

であり、傾きが正となる領域が絶縁体 (強局在) 領域 (Insulator regime), 傾きが 0 ($p = \text{const}$) となる領域が臨界領域 (Critical regime), そして傾きが負となる領域が金属 (弱局在) 領域 (Metal regime) となる¹⁹⁹⁾. 絶縁体領域では、傾き p より可変領域ホッピング (Variable Range Hopping: VRH) の次元 d を求めることができる. このため $p = 0.5, 0.33, 0.25$ はそれぞれ Efros-Shklovskii 型の Coulomb ギャップに由来する可変領域ホッピング (CG-VRH)²⁰²⁾ および Mott 型の 2 次元, 3 次元ホッピング (2D-VRH, 3D-VRH) に対応する²⁰³⁾. CG-VRH, 2D-VRH および 3D-VRH における電気伝導は

$$\rho(T) = \rho_0 \exp \left[\left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/d+1} \right] \quad (6.3)$$

と表現される. 上式の可変領域ホッピングにおいて特性温度 T_0 以下では電子は最近接の状態ではなく、ホッピング前後におけるエネルギー差が小さい状態にホッピング (可変領域ホッピング) し、 T_0 以上では最近接の状態にホッピングする. S-Pri および S-B12 では傾き p が 0.5 に近い値となっており、その電気伝導メカニズムが CG-VRH に従うことがわかる. S-Pri は 1200 °C で熱処理を施しているため、界面活性剤等が残留している可能性は小さく、電気伝導は完全に分離ができなかった金属 CNT によって行われたと考えられる. また、ドーピング温度を上昇させると p 値は減少し、S-B14 では 0.3 程度になっており、2D-VRH と 3D-VRH との中間的な電気伝導メカニズムに従うことが示唆された. これは先に述べた様にホウ素ドーピングに伴う不純物準位の形成、Fermi レベルの低下による Fermi レベル上の状態密度の増大に起因すると推測される. Fermi レベルにおける状態密度の増加により、半導体 CNT もホッピングのパスとして機能したため伝導機構が変化したと考えられる. また S-B15 では p が 0 に漸近しており、ホウ素のドーブにより、電気伝導性が金属に近づいていることがわかる. これに対して M-Pri では、未ドーブの状態においても p が 0 に漸近しており、弱局在に近い状態になっていることが確認できる. また、ドーブ温度が 1400 °C 以上の M-B14, M-B15 では p が負の値 (金属領域) となり、電子波の干渉が電気伝導に影響する弱局在状態になっていると考えられる.

各 SWNT に -6T-6T の磁場を印加することにより磁気抵抗 (MR) を測定した (Figure 6.11). M-Pri, ホウ素ドーブを施した M-SWNT および S-B15 では、低磁場領域において負の MR となっており、低温における電気伝導の結果を考慮すると電気伝導が弱局在効果に従うことが示唆された. 低温ではフォノン-電子の相互作用が減少し非弾性散乱が抑制されるため、電子波による干渉の効果が顕著になる.

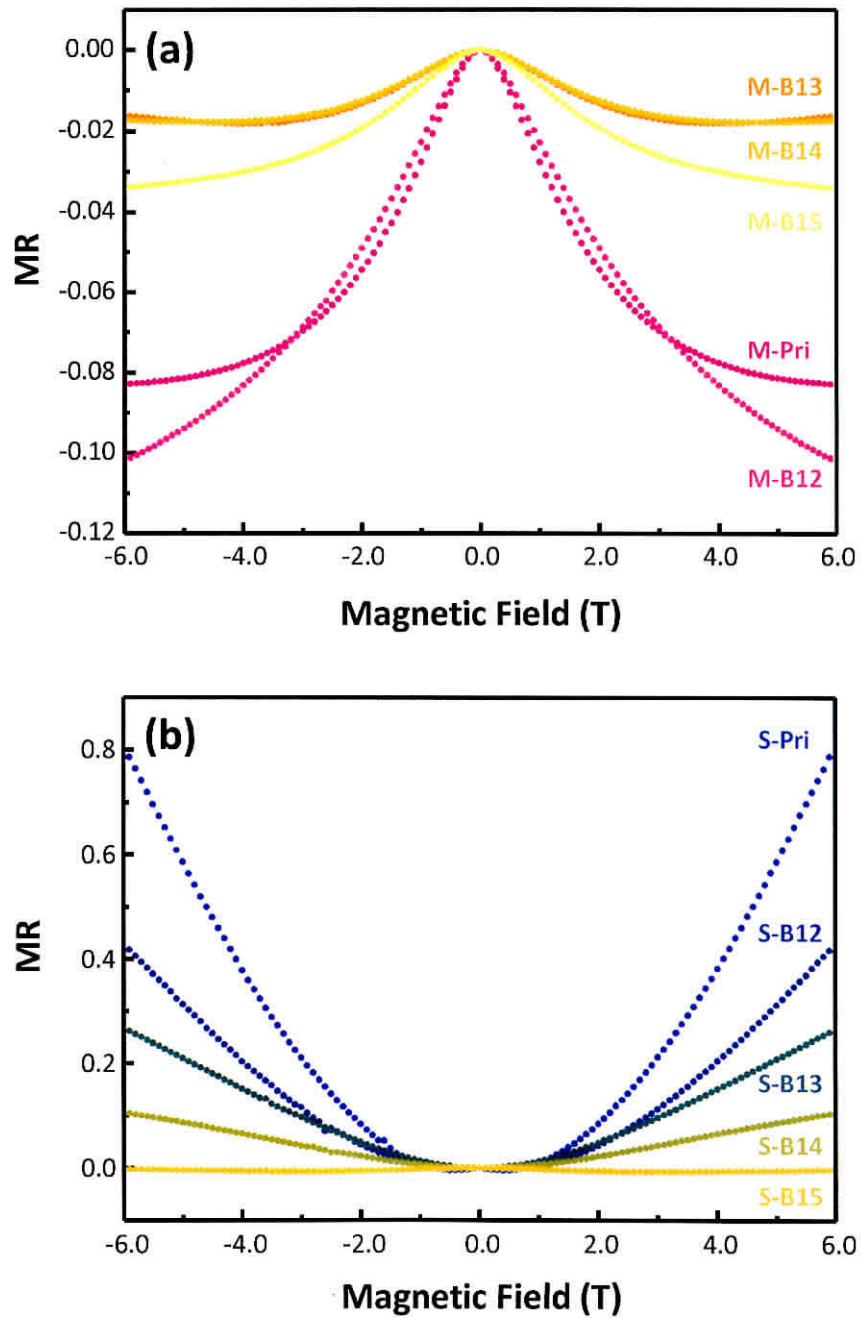


Figure 6.11 Magnetoresistance (MR) of pristine and boron doped SWNT, metallic (a) and semiconducting (b). S-Pri shows large positive MR due to the shrinking effect of wave function, whereas M-Pri shows negative magnetoresistance due to the weak-localization effect.

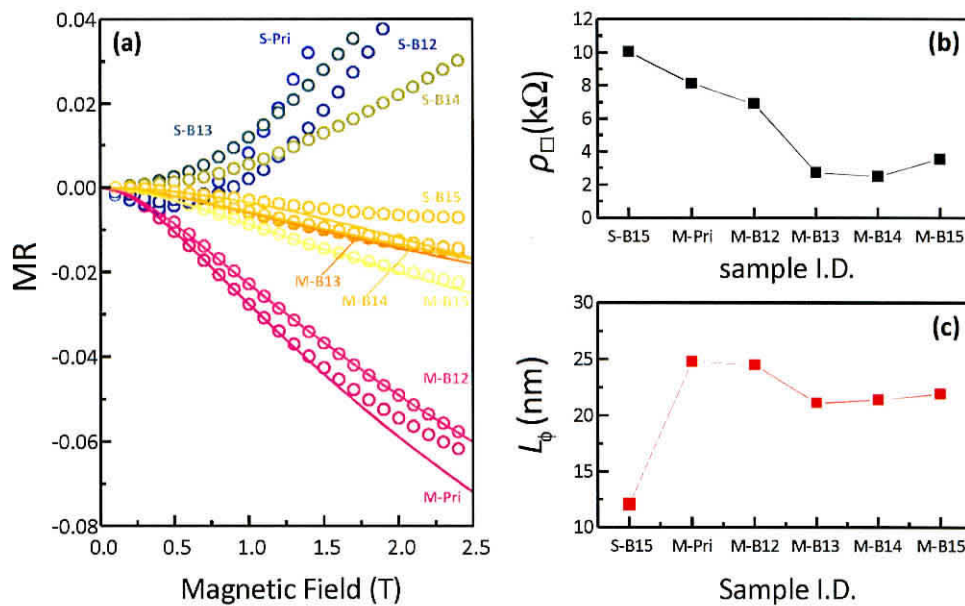


Figure 6.12 Fitted MR by 2D weak localization effect (a). Phase coherence length (L_{ϕ}) and surface resistance (ρ_{\square}) were used as fitting parameter and plotted (b) and (c).

そして弱局在領域では弾性的に散乱された電子波が他の電子波と干渉することで、電気伝導性が低下する。この弱局在を示す SWNT 試料に対して垂直に磁場を印加すると、電子波の位相が変化し、時間反転対称性が崩れるため電子波および散乱された電子波による干渉効果が弱まる。このため散乱波との干渉によって電気伝導に寄与できなかった電子が電気伝導に寄与するようになり、磁場が高くなるにつれ抵抗率が低下 (負の MR) したと考えられる。これに対し S-Pri では常に正の MR が確認され、磁場が高くなるにつれ抵抗率が上昇する結果となった。これは電子波の収縮効果によるものと考えられ、磁場により残存する金属 CNT 間のホッピングが抑制されたと考えられる²⁰²⁾。

ホウ素ドーピングによる電気伝導への変化を詳細に調べるため、M-Pri、ホウ素ドーピング M-SWNT、およびホウ素ドーピングによって絶縁体領域から臨界領域に変化していると考えられる S-B15 の MR に対して二次元の弱局在 (2D-WL) 理論を用いてフィッティングを行った (Figure 6.12 (a)). Salvato らによる、SWNT における電気伝導メカニズムの研究では、SWNT のバンドル直径が位相コヒーレンス長よりも小さい値の場合電子はバンドルに沿って伝搬し、3D-WL 理論ではなく 2D-WL 理論に従うと報告している²⁰⁴⁾。2D-WL 理論では、

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma(0)} \simeq -\frac{\Delta\rho}{\rho(0)} \quad (6.4)$$

$$MR = \frac{\Delta\rho}{\rho_{\square}} = -\rho_{\square} \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \left\{ \psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\hbar}{4eL_{\phi}^2 B} \right) - \ln \left(\frac{\hbar}{4eL_{\phi}^2 B} \right) \right\} \quad (6.5)$$

であり, L_{ϕ} および ρ_{\square} はそれぞれ位相コヒーレンス長および 2D-WL 描像における面抵抗, ψ は Digamma 関数となっている^{205),206)}. フォノン-電子相互作用等による非弾性散乱が顕著になると電子は散乱に伴って位相の情報を失い, 弱局在効果は現れないため, これらの影響を小さくするため, 全てのフィッティングは 2 K にて測定された MR 特性に対して行った. MR に対してフィッティングを行うことにより, L_{ϕ} (**Figure 6.12 (b)**) および ρ_{\square} (**Figure 6.12 (c)**) を算出した. M-Pri における位相コヒーレンス長 L_{ϕ} は 25 nm 程度となっており, これまでに報告されている金属 CNT バッキーペーパーにおける値 (26 nm) に一致する²⁰⁷⁾. また SEM による観察から, SWNT バンドルの直径 d_{bundle} は 20 nm 以下となっており, 2D-WL 理論の適用は妥当と考えられる.

L_{ϕ} および ρ_{\square} の変化に着目すると, ドーピング温度 1300 °C を境にして大きく変化していることがわかる. L_{ϕ} はホウ素のドーピングにより減少しており, 非弾性散乱長が短くなったことが示唆される. 非弾性散乱としてキャリア-キャリア散乱を考慮すると欠陥を含む 2 次元系では,

$$\frac{1}{\tau_{e-e}} = \frac{k_B e^2}{2\pi\hbar^2} \rho_{\square} T \ln \left[\frac{\pi\hbar}{e^2 \rho_{\square}} \right] \quad (6.6)$$

となる²⁰⁸⁾. 上式からシート抵抗 ρ_{\square} の増加に対してキャリア-キャリア散乱に起因する非弾性散乱の頻度が増加することがわかる. これに対し 1300 °C 以上の温度にてホウ素をドープした M-SWNT では, L_{ϕ} と共に ρ_{\square} が減少しているため, 非弾性散乱の増加要因は別にあると考えられる. 次にキャリア-フォノンにおける非弾性散乱について考える.

Piroux らは, フッ素をインターカレートした VGCF に対して MR 特性を測定している. 彼らはフッ素量と非弾性散乱との相関を調べており, キャリア-フォノンにおける非弾性散乱 τ_{e-ph} の頻度は, キャリアの平均自由行程 l の逆数に比例する結果 ($1/\tau_{e-ph} \propto 1/l$) を得た²⁰⁸⁾. これは Bergmann や Takayama らの報告と一致する^{209),210)}. 第 6 章において述べた様に, ホウ素が炭素の格子内に導入されると, ホウ素-炭素間の結合距離が炭素-炭素間の結合距離より長いために導入されたホウ

素において散乱が生じると考えられる。XPSにて確認されたように、M-B15ではSWNTの格子内に0.14 at%のホウ素が存在する。ホウ素がSWNTの格子内に三角形を形成する位置(Trigonal site)に配置されるとすると、SWNTの格子内におけるホウ素-ホウ素間距離は4.65 nm程度となり、位相コヒーレンス長より短くなる。このホウ素-ホウ素間距離は、ホウ素ドーパ量の増加に伴い短くなり、ホウ素における弾性散乱が平均自由行程 l の値を制限する。このためホウ素の導入に伴うキャリア-フォノン散乱の増加が位相コヒーレンス長の低下を招いたと考えられる。

また1300 °C以上の温度にてホウ素ドーパを行ったM-SWNTでは ρ が低下している。Einsteinの関係式²¹⁾より、 ρ_{\square} は

$$\rho_{\square} = \frac{E_F}{ne^2D} \quad (6.7)$$

であり、 n はキャリア密度、 D は拡散係数となっている。ホウ素をドーパしたM-SWNT試料におけるXPSのC 1sスペクトルでは、 sp^2 結合に由来するピークのシフトが確認され、ホウ素ドーパによるFermiレベルのシフトが示唆される。このため、Fermiレベルのシフトに伴うキャリア密度の増加がシート抵抗値を減少させたと考えられる。

6.4 結言

本章では格子内にホウ素がドーパされたSWNTの電気伝導性について述べた。これまでの研究では、前処理によるドーパが主流であり、金属CNTおよび半導体CNTがホウ素ドーパの前後でどのように変化するかについては言及が困難であった。このため、本章では金属性が自明なSWNTに対し後処理にてドーピングを施すことにより、ホウ素ドーピングおよび金属性による電気伝導性の変化について言及した。

ホウ素ドーピングの温度を上昇させると金属(半導体)CNTにおいて抵抗率の低下(上昇)が見られた。1500 °Cにてホウ素ドーパを行った半導体SWNTでは、電気伝導メカニズムがCG-VRHから3D-VRH、更には3D-VRHと2D-WLの臨界状態(Critical regime)に変化し、抵抗率が常温で2桁、低温領域で5桁改善された。このため、更なるドーパ温度の上昇により、電気伝導性の改善が見込めるが、Raman分光分析の結果より、SWNT同士の融合が示唆されるため、1500 °Cが上限と考えられる。これに対し金属CNTに対してホウ素ドーパを行った試料では、電気伝導メカニズムが金属的に変化しているにも関わらず、導電率の向上は達成出来なかつ

た. これは 2D-WL による磁気抵抗特性フィッティング結果から, ホウ素ドーピングの進行により, キャリア密度の増加に伴いシート抵抗は減少したものの, ホウ素-炭素結合の導入に伴うキャリア-フォノンの非弾性散乱が増加したことにより位相コヒーレンス長が短くなったためと結論づけられた. このため二層 CNT 等の外層のみにおけるホウ素添加や物理吸着による CNT 格子の幾何的構造に変化を及ぼさないドーピングを行い, 内層への電荷移動を起こすことにより優れた電気伝導を示す CNT が実現できると考えられる.

第7章 酸化グラフェンより調製した グラフェンへのホウ素および 窒素ドーピングと電気二重層キャ パシタへの応用

7.1 緒言

グラフェンは高い移動度をはじめとする優れた電気伝導特性や熱伝導性, 更には機械的強度を有し, 2004年のNovoselov, Geimらによるグラフェンの単離以降, 広範な応用が期待されている^{2), 143)}. グラフェンにおけるこれらの優れた特性は, 特徴的な2次元構造に由来する. またグラフェンは単原子層による2次元状物質であることから, 電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor, EDLC) の電極材料に用いられている活性炭に匹敵する大きな比表面積 ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$) を示す. EDLCは持続可能なエネルギー社会において重要になると考えられるエネルギー貯蔵デバイスである. EDLCでは電気的エネルギーが電極表面における電解質イオンの吸着/脱着によって吸蔵/放出されることから, 活性炭の様に高い表面積を有する多孔性材料が用いられている²¹²⁾.

現在までに幾つかのグラフェン合成法が提案されてきた. グラフェンの最初の報告において, NovoselovおよびGeimらは結晶サイズの大きいグラファイトの表面をスコッチテープで繰り返し剥ぐこと (機械的剥離法) によってグラフェンを実現した²⁾. その後, 炭化水素を炭素源に用いたCVD法^{213), 214)}, 構造完全性が高く大きなサイズに有利なSiC熱処理法²¹⁵⁾, 酸化グラフェン(GO)を還元するGO還元法^{216), 217)}などが報告された. これら多くの作製法が存在する中で機械的剥離法, CVD法, SiC熱処理法では, グラムスケールのグラフェンの作製は困難であり, このためGO還元法によって調整されたグラフェンがEDLCの電極材料として研究されている^{154), 218), 219)}.

活性炭を用いたEDLCでは, 高容量化のために細孔径を小さくした結果として

イオン拡散速度の低下, および結晶性の低下に伴う電気伝導性の低下により, 高速 (大電流) での充放電が困難となっている²²⁰⁾. これに対してグラフェンでは全ての原子が表面に露出しており, かつ大きな結晶サイズを有することから, イオン拡散および電子移動の面で活性炭に優れると考えられる. このためグラフェンを電極材料に採用することで, 電気自動車等の大電流用途に理想的な EDLC の実現が期待できる.

グラフェンの構造においてエッジの存在が最も特徴的である. 積層枚数が1枚であるグラフェンでは, エッジ部がベーサル面とは異なる電子状態を有することが, 理論的および実験的に確認されている^{15), 16)}. またエッジ部に存在する原子は余剰電子によるダングリングボンドを有しているため, 非常に化学的な活性が高い. 更にグラフェンの zigzag 端では電子が局在し, 状態密度において平坦なバンドが Fermi レベル上に形成されることから, グラファイトのエッジ面よりさらに化学的に活性になることが推測される. グラファイトを電極材料に用いた EDLC においても, エッジ面はベーサル面の 10 倍以上の面積比容量 (Interfacial Capacitance: C_s) を示すため^{13), 221)}, グラフェンを用いた EDLC ではさらにエッジ部の効果が顕著になると考えられる. また化学的に活性なエッジ部は不安定であり, このため炭素原子以外にも異種原子によって容易に安定化されることが考えられ, エッジ部では異種元素ドーピングが促進されると考えられる. EDLC において異種元素ドーピングは特性向上のために用いられ, 窒素^{40), 222)~227)}, 硫黄²²⁸⁾, リン²²⁹⁾, ホウ素^{39), 223)~227), 230)} および酸素^{231), 232)} がドーパントとして用いられる. しかし, 少量のドーピングによっても炭素材料の物理的および化学的特性が大きく変化するため, ドーピングによる効果および元素による違いは明らかになってはいない.

本章では熱処理によりグラフェン, 特にグラフェンのエッジ部へのホウ素および窒素のドーピングを行った結果をまとめる. グラフェンは活性炭などの従来の多孔性炭素と比較して規則的な構造を有しているため, ドーピングした異種元素の効果も明確になると考えられる. 異種元素のドーピングを促進するため, 出発材料にはその構造中に欠陥を多く含むと考えられる GO 還元法によって作製した酸化グラフェンを用いた^{216), 217)}. 酸化グラフェンは加熱によって酸素が脱離するため, 熱処理を施すことによりグラフェンとなる²³³⁾. 本実験では, ホウ素の共存下における高温熱処理および窒素プラズマ処理を併用することにより, ホウ素ドーピング (B-) グラフェン, 窒素ドーピング (N-) グラフェンに加え, 窒素ホウ素共ドーピング (NB-) グラフェンを調製し, 構造解析および電気化学測定 (EDLC 特性評価) を行った.

7.2 実験方法

酸化グラフェンの調製 酸化グラフェン (Graphene Oxide, GO) の前駆体として、結晶性が高く、且つ結晶サイズの大きい天然黒鉛 (マダガスカル産) を用いた。GO の調製には Hummer 法を改良した方法²³⁴⁾ を用い、以下によって行った。まず 10 g のグラファイトと 60 ml の硫酸 (H_2SO_4) を混合し、80–90 °C に攪拌しながら加熱した後、10 g のリン酸 (H_3PO_4) を溶液に加えた。次に 10 g の過硫酸カリウム ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) を加えて 4.5 h 攪拌の後に、ゆっくりと蒸留水を加えた。その後、洗浄、濾過、乾燥させることにより 6 g のインターカレートグラファイトを得た。再度インターカレートグラファイトを 260 ml の硫酸と混合し、さらに 30 g の過マンガン酸カリウム (KMnO_4) を攪拌しながら加えた。緑色になった溶液を 40 °C に加熱し、そのまま 2 時間反応させた。反応後、溶液を冷却しながらゆっくりと蒸留水を加えた。最後に 30% の過酸化水素水 (H_2O_2) を溶液の色が黄色に変化するまで加えた。反応溶液は 2 時間攪拌させた後、10% の塩酸 (HCl) 水溶液を用いて洗浄、遠心分離を行った後、1L の蒸留水中に分散させた。この GO 分散溶液に 3 度遠心処理を施すことにより GO スラリーを作製し、スラリーに対して凍結乾燥処理を施すことにより、GO スポンジを得た。

加熱還元処理 GO スポンジに対して熱処理を施すことでグラフェンナノシート (GNS) を作製した。GO は 200 °C 以上での熱処理により酸素を放出して体積膨張を起こす。またグラフェンのエッジ部は不安定であるため、高温での熱処理では構造が変化することが推測されるため、熱処理温度は通常の炭素材料にて黒鉛化が始まる 2000 °C 以下が適していると考えられる¹⁹⁶⁾。更に、窒素がドーピングされた MWNT の実験より、ドーピングされた窒素は 1800 °C 以下で脱離することがわかっているため、1200 °C および 1500 °C を熱処理温度として選定した (以下 GNS-HTxx として表記し、xx は熱処理温度の最初の二桁を示す)。加熱還元処理は黒鉛化炉にて行い、目的熱処理温度での保持時間は 30 分とした。

異種元素ドーピング 窒素ドーピングは窒素プラズマを照射することによって行った。GO スポンジを 2 つの円盤状電極の間に配置し、100 W の RF を照射することによりプラズマを発生させた。プラズマ処理時間は 30 分とし、プラズマ処理後、加熱還元により作製した GNS と同じ構造を実現するため、同様の熱処理を行った (以下 GNS-Nxx)。

ホウ素のドーピングは加熱還元処理の際に GO スポンジに対して 5 wt% のホウ酸 (H_3BO_3) を共存させることによって行った。(以下 GNS-Bxx) ホウ素原子は熱拡

散により GNS の格子中にドーピングされるため³⁷⁾, 加熱還元と同時にドーピングが進むと考えられる. 更に窒素ドーピングの後にホウ素ドーピングを施すことにより, 窒素およびホウ素を共ドーピングした試料を作製した (以下 GNS-NBxx).

構造解析 加熱還元によって作製された GNS および異種元素ドーピングが施された GNS の表面構造や内部構造を電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM: JEOL, JSM-6335FS) および球面収差補正装置付き高分解能透過型電子顕微鏡 (HR-TEM: JEOL, Cs-JEM-2100F, 加速電圧: 80 kV) を用いて観察した. 試料中への異種元素のドーピング量およびドーピング形態を明らかにするため, X 線光電子分光分析 (XPS: Shimadzu-Kratos, Axis-Ultra) を行った. Al ターゲットからの $K\alpha$ 線を石英結晶で単色化した X 線 (加速電圧 15 kV, エミッション電流 15 mA) を用いて測定を行った. EDLC では, イオンの吸着/脱着によって充放電を行うため, 試料の表面積が重要になる. そこで試料の表面積および多孔性評価のため, 窒素吸着等温線の測定を行った. 窒素吸着等温線は Shimadzu 製 ASAP2020 を用いて行い, 測定温度は液体窒素温度にて行った (77 K). 試料の結晶性評価は Raman 分光分析によって行い, 測定には 633 nm のレーザーを使用した (Horiba Jobin Yvon, T64000).

電気化学測定とキャパシタ特性 3 極セルを用いてサイクリックボルタモグラム (CV) の測定を行った. 各 GNS 試料を IPA 中に分散させガラス状炭素電極 ($\phi 3$ mm) 上に一定量滴下したものを作用極として用いた. 参照電極には Ag/AgCl (KCl 飽和水溶液) を用い, 対抗電極には白金線を用いた. CV 測定は 1M H_2SO_4 および 6M KOH 水溶液中にて行い, スキャンスピードは 50 mV/s とした. 2 極測定ではテフロン製のキャパシタセルを用いて測定を行い, 電極には活物質 (GNS: 75%) にバインダ (Polytetrafluoroethylene (PTFE): 25%) を複合したものを用いた. 定電流充放電特性は一定の電流密度 (20 mA/g - 5000 mA/g) でキャパシタセルを 1.0 V まで充電することによって行った.

7.3 結果と考察

改良した Hummer 法を用いることによって GO を調製した。得られた GO は灰色をしており、凍結乾燥処理によりスポンジ様の形状になっていた。熱処理 (加熱還元またはホウ素ドーピング) の過程で GO は 70% の重量減少を示し、その後 GNS へと変化した。このときに試料中の酸素原子または酸素官能基の大部分が CO または CO₂ として排出されたと考えられ、重量減少は酸素および炭素の脱離によるものと考えられる。熱処理 (加熱還元またはホウ素ドーピング) 後は未ドーブおよび異種元素ドーブ GNS のいずれも黒色に変化しており、粉末状になっていた。GO は凍結乾燥処理を施されているため、凍結乾燥の際にグラフェン同士が凝集し、二次粒子を形成したのと考えられる。FE-SEM (Figure 7.1) および HR-TEM (Figure 7.2, Figure 7.3) による観察結果から、GNS の構造は平坦で 5-9 層程度の積層を有していることが明らかとなった。また HR-TEM による観察において、高温にてホウ素ドーブを施した GNS-B15 および GNS-NB15 では活性なエッジ部においてループ構造の形成が確認された (Figure 7.4)。

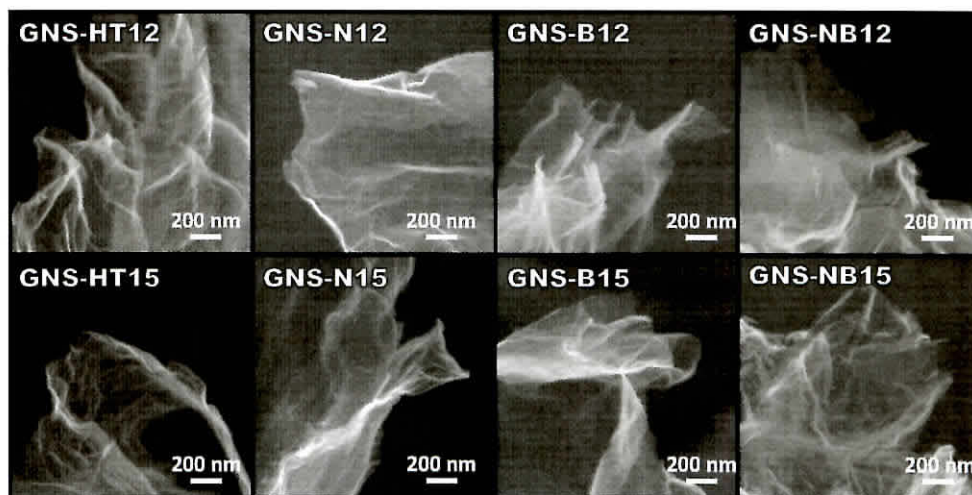


Figure 7.1 FE-SEM image of un-doped and doped GNS. All GNS samples show flat and sheet like structure.

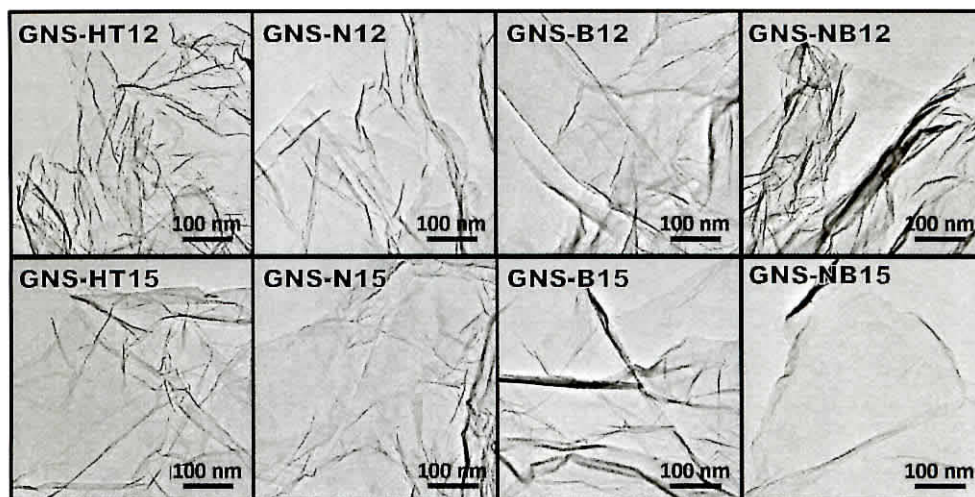


Figure 7.2 Low magnification HR-TEM image of un-doped and doped GNS. Both of un-doped and doped GNS show, bended, rippled and highly disordered structure. Through observation no impurities were observed.

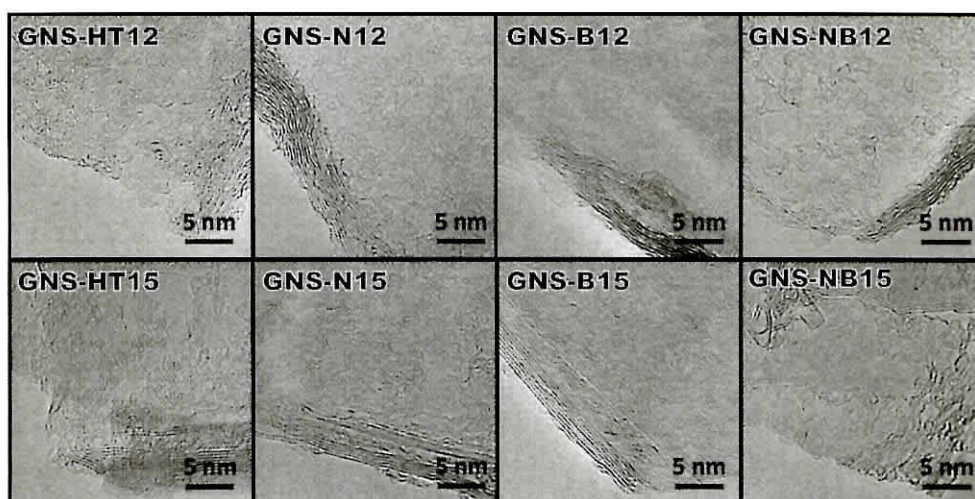


Figure 7.3 High magnification HR-TEM image of un-doped and doped GNS. GNS is partly multi-layered and the number of layers was estimated around 5-9.

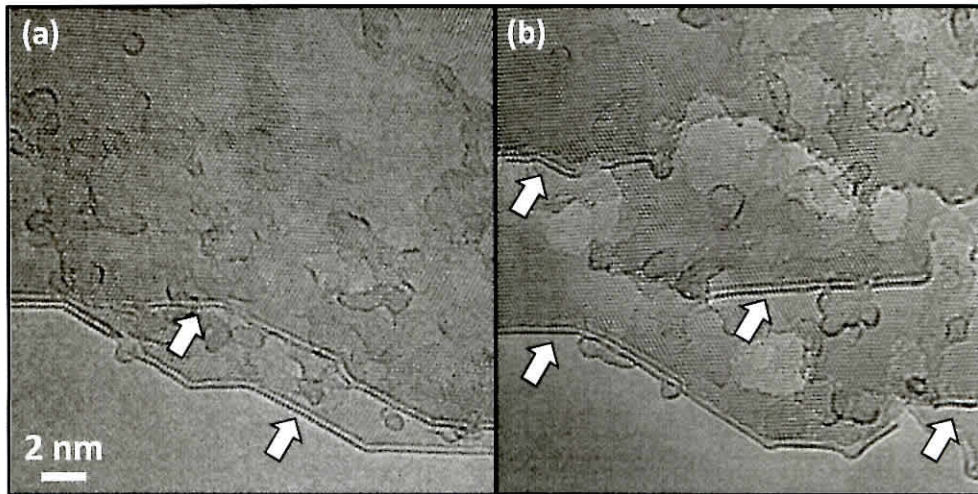


Figure 7.4 Stable edge-loop formation at the active edge of GNS-B15 (a) and GNS-NB15 (b). White arrows indicate loops.

ドーピングを施した GNS 中の異種元素のドーピング量およびドーピング形態を調べるため、X線光電子分光分析による元素分析および化学状態分析を行った (Figure 7.5). 異種元素ドーピング GNS において、ホウ素のドーピング量はおおよそ 1-2 at% であり、窒素は 1 at% または 1 at% 以下となっていた (Table 7.1). 窒素ホウ素共ドーピング GNS では、ホウ素の含有量がホウ素ドーピング GNS と比べて変化がないのに対し、窒素の含有量は窒素ドーピング GNS と比較しておよそ 2 倍の値となっていた。

化学状態分析のため C 1s を詳細に測定すると、C 1s スペクトルの sp^2 結合に対応するピークにおいて異種元素ドーピングに伴うシフトが見られた。ホウ素ドーピング GNS では低結合エネルギー側にシフトし、窒素ドーピング GNS では高結合エネルギー側にシフトしている。この sp^2 ピークのシフトは GNS の Fermi レベルのシフトに対応すると考えられ¹⁹⁷⁾、ホウ素および窒素が置換型 (グラフェンの炭素原子に入れ替わる形) としてドーピングされたことがわかる。C 1s ピークの裾に着目すると、未ドーピング GNS および異種元素ドーピング GNS に関わらず、明確なピークは確認されず、酸素の含有量が低く、また炭素-酸素結合の存在比にも大きな違いがないことがわかる。B 1s ピークは 6 つ (ホウ素ドーピング GNS) または 7 つ (窒素ホウ素共ドーピング GNS) のピークに分離された。結合エネルギー 186.0 eV, 186.5 eV, 188.0 eV に現れるピークはそれぞれホウ素クラスター (金属ホウ素)、炭化ホウ素および固溶置換ホウ素 (BC_3) に対応する⁵⁹⁾。ホウ酸をドーパントとして用いたためホウ素ドーピング GNS における残りのピークは部分的、または完全に酸化されたホウ素に対応すると考えられる。

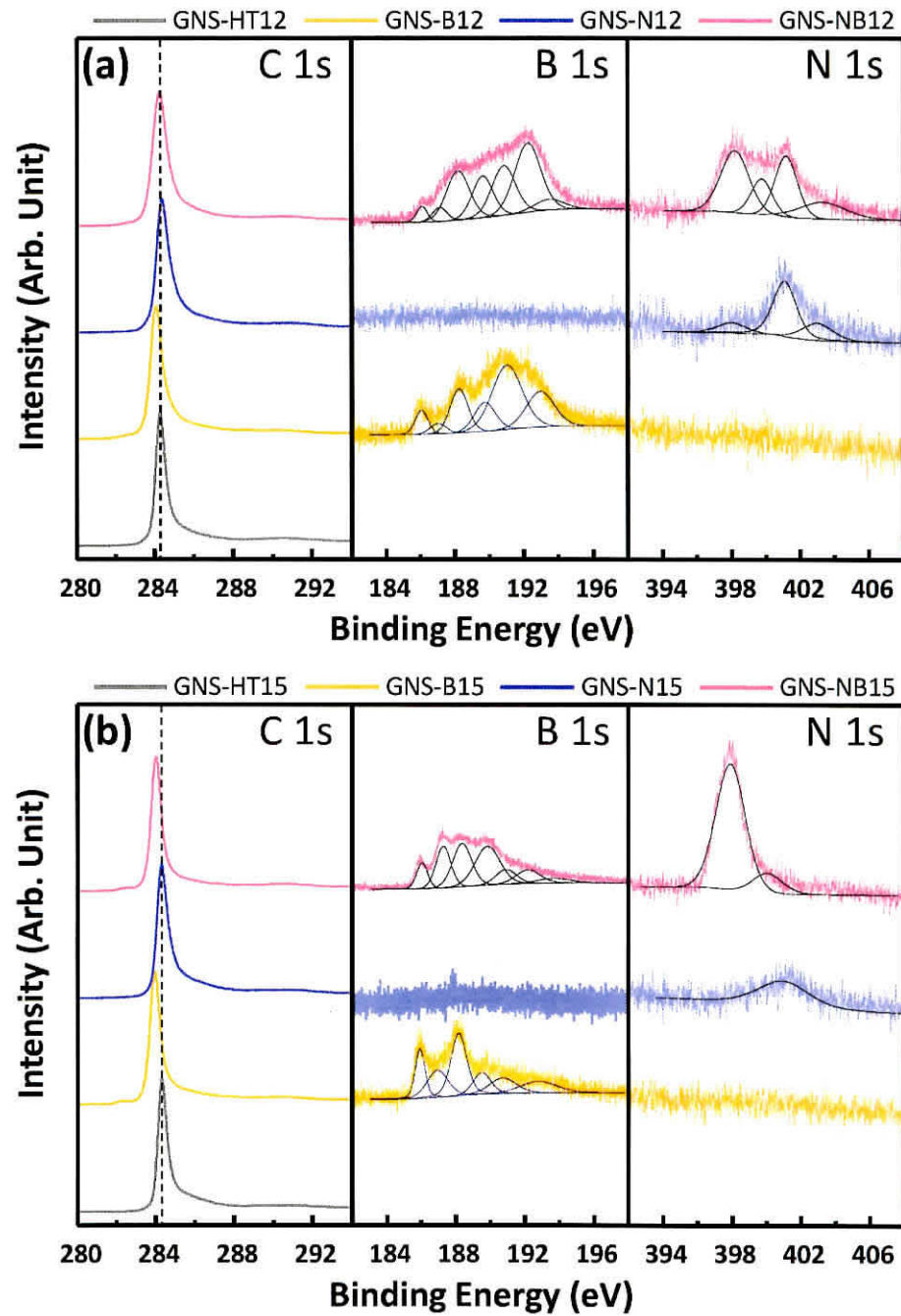


Figure 7.5 XPS narrow scan results of GNS. (a) and (b) show C 1s, B 1s and N 1s region of XPS spectra of GNS-12 series and GNS-15 series, respectively. The dashed line indicates the position of graphitic carbon (sp^2).

Table 7.1 Surface elemental composition and porosity parameters of GNS from XPS analysis and nitrogen isotherm.

I.D.	HTT (°C)	Dopant	Surface composition (at%)				S_{BET} (m ² /g)	V_{total} (cm ³ /g)	V_{micro}^{*1} (cm ³ /g)	S_{ext}^{*2} (cm ³ /g)
			O	C	B	N				
GNS-HT12	1200	-	1.54	98.47	-	-	343	1.60	0.14	1.46
GNS-B12		B	3.67	93.77	2.56	-	301	1.50	0.12	1.37
GNS-N12		N	1.80	97.67	-	0.54	342	1.59	0.14	1.45
GNS-NB12		N-B	2.85	93.74	2.39	1.02	341	1.34	0.14	1.20
GNS-HT15	1500	-	2.94	97.06	-	-	195	0.66	0.08	0.58
GNS-B15		B	2.71	95.55	1.74	-	121	0.39	0.05	0.35
GNS-N15		N	2.08	97.56	-	0.36	222	0.81	0.09	0.72
GNS-NB15		N-B	1.00	96.23	1.98	0.79	168	0.60	0.06	0.54

*¹ V_{micro} determined by HK method.*² $V_{\text{ext}} = V_{\text{total}} - V_{\text{micro}}$

このため結合エネルギー 189.9 eV, 190.8 eV, 193.6 eV に現れたピークはそれぞれ BC_2O , BCO_2 , B_2O_3 (または BO_3) に対応する⁶⁰⁾. これらの BCO 種 (BC_2O , BCO_2) はグラフェンの格子内では不安定であり, 化学的に活性なグラフェンのエッジ部に結合することで安定化されていると考えられる. ホウ素ドープ GNS と窒素ホウ素共ドープ GNS を比較すると, 窒素が共存することで 189.9 eV に位置するピークが大きくなっている. このため 189.9 eV に存在するピークは BC_2O だけでなく, BN 結合にも対応すると考えられ, このピーク位置は六方晶窒化ホウ素の BN のピーク位置²³⁵⁾ と一致している. 以上の分析より, GNS-NB12 にのみ現れる結合エネルギー 192.0 eV のピーク以外は帰属が明らかとなった. 同様のピークは GNS-B12 に現れていないことから, このピークも 189.9 eV のピークと同様に窒素とホウ素の結合に関連すると考えられる. また結合エネルギー 192.0 eV に現れているピークは, ホウ素クラスターに由来するピークとは離れており B_2O_3 に近い存在するため, 窒素だけでなく酸素にも関連していると考えられる. X 線光電子分光法において, 原子が電気陰性度の高い酸素と結合を形成すると内殻準位に存在する電子の結合エネルギーが上昇するため, ピークは高結合エネルギー側にシフトする. これらより, 結合エネルギー 192.0 eV に存在するピークは BCO 種と同様にグラフェンのエッジ部に形成された BN_2O や BNO_2 等を含む BNO 種と考えられる^{235), 236)}.

N 1s スペクトルは 3 つ (窒素ドープ GNS) および 4 つ (窒素ホウ素共ドープ GNS) のピークによって分離された. 結合エネルギー 398.2 eV, 401.2 eV, 403.2 eV に

存在するピークはそれぞれ Pyridine 型窒素 (N_P), 第四級置換窒素 (N_Q), 酸化窒素 (N_{OX}) に由来する^{61), 62)}. 結合エネルギー 398.2 eV に存在するピークの強度を比較すると, 窒素ドーピング GNS に比べて窒素ホウ素共ドーピング GNS は大きくなっているため, このピークは Pyridine 型窒素だけでなく BN 結合によるものと考えられる. これはホウ素と同様に六方晶窒化ホウ素におけるピーク位置²³⁵⁾ に一致する. また窒素ドーピング GNS と窒素ホウ素共ドーピング GNS のスペクトルを比較すると, 399.8 eV に新たなピークが現れている. 窒素のみがドーピングされた炭素材料では, 399.8 eV 付近に出現するピークは窒素を含む五員環構造となる Pyrrole 型窒素に該当する. しかし五員環を有する Pyrrole 構造は高温下において不安定であり²³⁷⁾, B 1s スペクトルとの比較から, 399.8 eV 付近に出現したピークは窒素と一部酸化されたホウ素との結合によると考えられる (BNO 種).

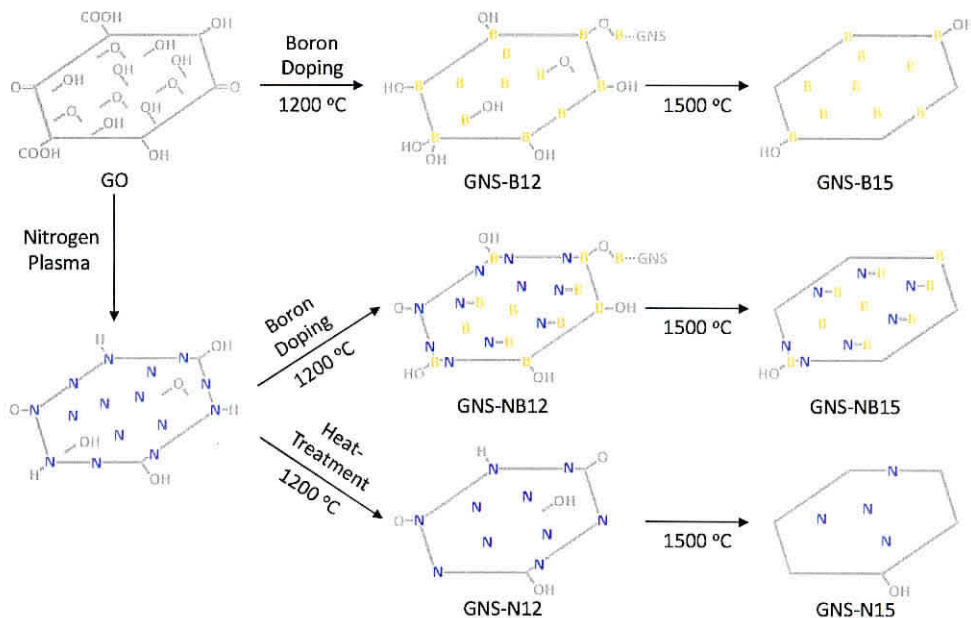


Figure 7.6 Schematic image of doped GNS.

Figure 7.6 に異種元素ドーピング GNS の構造の概略図を示す. 1200 °C にて調整された GNS に着目すると, GNS-N12 では多くの窒素原子が第四級置換窒素 (N_Q) として存在していたが, GNS-NB12 では BN, BNO 種に変化していることがわかる. これに対しホウ素の存在形態は酸素を含むことによって複雑になり, 様々な形態でドーピングされていることがわかる. Radovic ら, Ma らはホウ素の導入は炭素の酸化耐性の側面から見て, π 電子の再分布による酸化促進効果と活性な炭素原子における電子密度の低下による酸化抑制効果の両方の効果が現れることを報告してい

る^{176),177)}. 本実験で調製した GNS の場合, 還元が完了していないと考えられるため π 電子の再分布による影響は小さいと見積もられる. これよりホウ素が炭素原子の電子密度を低下させ, 酸素-炭素結合の形成を阻害し, その結果として酸素-ホウ素結合が多くなったと考えられる. またエッジ部はベーサル面より化学的に活性であるため, このホウ素-炭素結合はエッジ部において優先的に形成されたと考えられ, 多くのホウ素がエッジ部に存在すると推測される.

異種元素の存在形態に着目すると, 窒素ホウ素共ドーピングを行った GNS では, 窒素およびホウ素を単独でドーピングした GNS と異なる存在形態を有していた. GNS-NB12 ではホウ素が窒素脱離を抑制し, ホウ素および窒素は BN や BNO 種として存在するようになった. これに対し GNS-NB15 では酸素の脱離やエッジ部でのループ形成の促進により, BNO 種は減少していた.

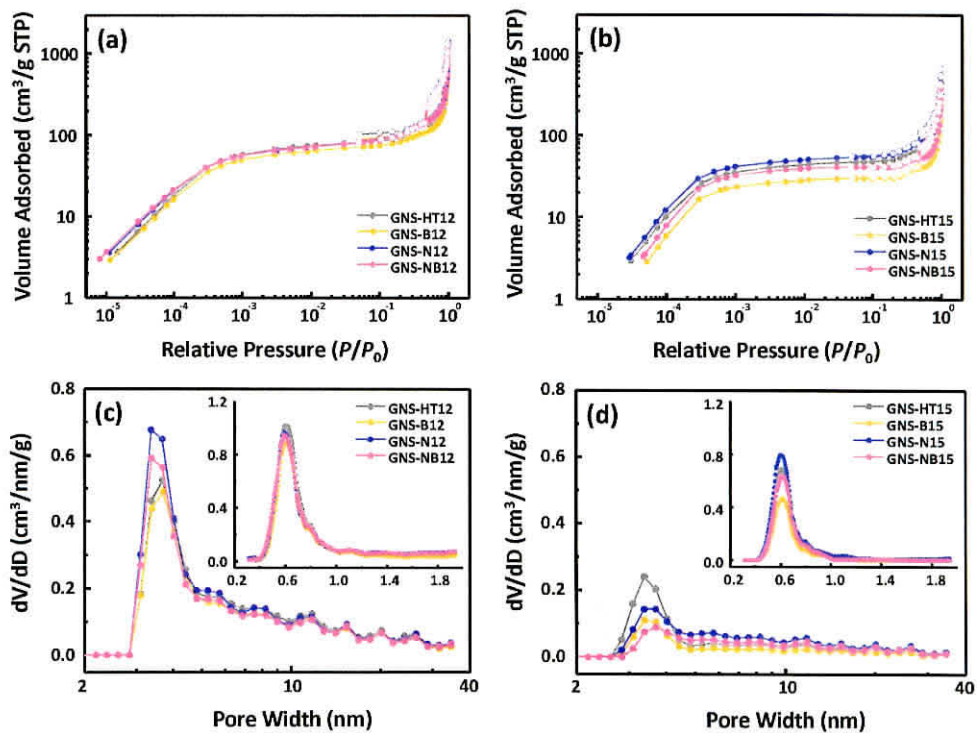


Figure 7.7 Nitrogen isotherm expressed by log-log scale of GNS-12 series and GNS-15 series were shown in (a) and (b), respectively. Mesopore size distribution evaluated by QSDFT method using slit-type pore model was shown in (c) and (d), for GNS-12 series and GNS-15 series, respectively. The inset shows micropore size distribution of GNS evaluated by Horvath-Kawazoe method.

EDLCの充放電において、イオンの吸着/脱着は電極材料の表面に限られるため、電極材料の表面積はEDLCの特性に大きな影響を与える。窒素吸着等温線を測定すると、全てのGNSにおいて低相対圧部での急激な吸着量の増加と、高相対圧部でのヒステリシスが確認された (**Figure 7.7**)。低相対圧部での吸着量の増加は、マイクロ孔 (~2 nm) での窒素吸着に対応し、高相対圧部でのヒステリシスの発生はメソ孔によるものと考えられる。このマイクロ孔はグラフェン間の距離に対応し、メソ孔はグラフェンが二次粒子を形成した際に生じた空隙に対応すると推測される。各GNSの比表面積を単分子層吸着に基づくBrunauer-Emmett-Teller (BET) 式によって評価し、細孔径分布をスリット状細孔に対するQuenched Solid Density Functional Theory (QSDFT) 法²³⁸⁾(メソ孔) およびHorvath-Kawazoe法²³⁹⁾(マイクロ孔) を用いて評価した (**Table 7.1**)。各GNSの比表面積及び細孔径は熱処理(加熱還元およびドーピング)温度によって大きく異なっていた。特に1200 °Cにて熱処理を施したGNSでは、ドーピングの有無に関わらず同程度の表面積および細孔径分布となっていた。これに対し、1500 °Cにて熱処理を施したGNSではドーピングの有無及び異種元素の種類により比表面積および細孔径分布が変化した。比表面積はホウ素をドーピングしたGNS-B15およびGNS-NB15においてのみ小さくなっていた。ホウ素ドーピングによりホウ素は固溶置換型として炭素の格子内や、また活性なエッジ部に固定されたと考えられる²⁴⁰⁾。このため熱処理温度が上昇するとホウ素-酸素結合から酸素が切り離され、残存したホウ素がループ構造形成と黒鉛化を促進し、表面積が減少したと考えられる。これに対し窒素をドーピングしたGNS-N15では、4章においても確認された様に1500 °Cの熱処理後においても多くの四級置換型の窒素が残存しているため、この窒素が黒鉛化を阻害したと考えられる。この窒素による黒鉛化の抑制挙動はAcridine炭に見られるものと同一と考えられる^{241)~243)}。この様に1500 °Cにて調製されたGNSでは比表面積が大きく異なっており、電気化学測定結果の理解が更に困難になると考えられる。

グラファイトにおいてエッジ面はベーサル面より大きな面積比容量を示し、これら二つの面は、Raman分光分析によって区別することが可能である。ベーサル面ではグラファイト構造に由来するGバンドのみが現れ、欠陥に対応するDバンドは殆ど観測されない。これに対しエッジ面ではDバンドが非常に大きくなり、このDバンドとGバンドの強度比(=R値)を用いてエッジ面の割合を評価することが出来る。GO還元法により調製されたグラフェンの場合、原子空孔や炭素六角網面の歪み、更には異種元素の存在もDバンド増大の要因となるため、欠陥量の指標としてR値を用いた。

1200 °Cにて調製されたGNSでは、未ドーピングのGNSにおいても大きなDバンド

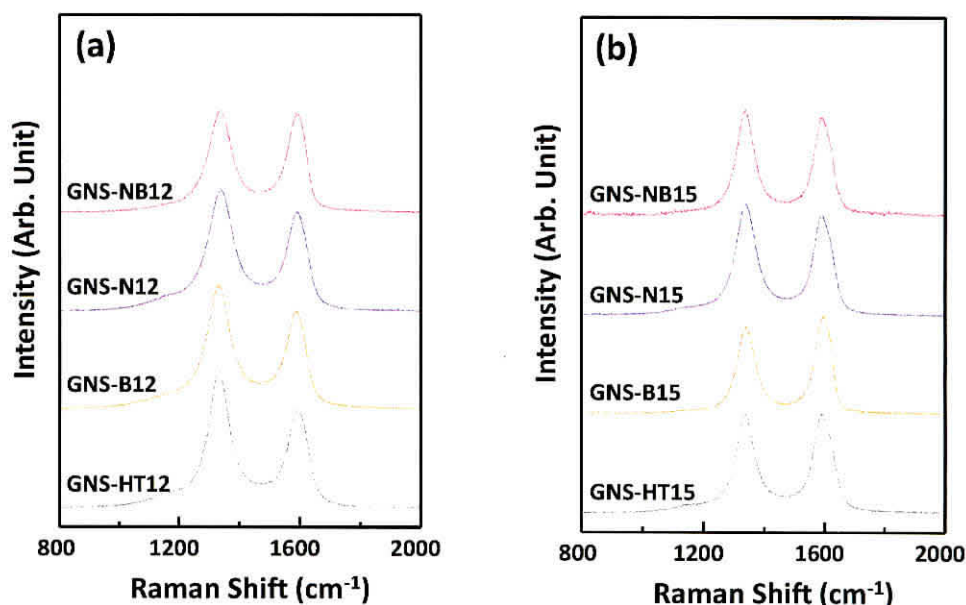


Figure 7.8 Raman spectra of GNS-12 series (a) and GNS-15 series(b).

が観測されるため、エッジを含む多くの欠陥が存在することがわかる (Figure 7.8). また異種元素のドーピングを行うと R 値は小さくなるが、Dバンドの半値幅 (FWHM) が増大していることがわかる (Table 7.2). Dバンドは欠陥の構造により異なる位置に現れるため、異種元素のドーピングにより欠陥が多様化したことにより Dバンドがブロード化したと考えられる²⁴⁴). これに対し、1500 °Cにて調製された GNS の Raman スペクトルは異種元素の種類によって異なっていた. また R 値の変化は比表面積に見られた変化と類似しており、ホウ素および窒素による黒鉛化の促進および抑制に起因すると考えられる.

次に各 GNS の電気化学測定を行った (Figure 7.9). 研磨を施したガラス状炭素電極上に 10 μg の GNS を含む溶液を滴下し、サイクリックボルタンメトリー (CV) の測定を行った.

1200 °Cにて調製を行った GNS を用い、1M H₂SO₄ 溶液中にて測定を行った場合、ドーピングによる電流密度の向上および可逆的なピークの出現が観測された. ホウ素をドーピングした GNS-NB12 および GNS-B12 の CV 特性では、窒素をドーピングした GNS-N12 と比較して大きなピークとなっていた. これに対し、1500 °Cにて調製を行った GNS では小さな酸化還元ピークが現れているにも関わらず、劇的な電流密度の向上は確認されなかった. 1200 °Cにて調製を行った GNS を用い、6M KOH 溶液中にて測定を行った場合、GNS-B12 および GNS-NB12 の CV 曲線に顕著な酸化

Table 7.2 R value and FWHM (D-band) for GNS, evaluated from Raman spectra.

I.D.	HTT °C	Dopant	R value I_D/I_G	FWHM (D band) (cm^{-1})
GNS-HT12		–	1.38 85.8	
GNS-B12	1200	B	1.25	97.5
GNS-N12		N	1.22	103
GNS-NB12		N-B	1.03	93.0
GNS-HT15		–	0.99	93.7
GNS-B15	1500	B	0.89	73.9
GNS-N15		N	1.11	82.6
GNS-NB15		N-B	1.07	72.7

還元ピークは確認出来なかったが、GNS-N12のCV曲線には幾つかの小さな酸化還元ピークが確認された。またGNS-B12およびGNS-NB12の場合顕著な酸化還元ピークは確認されなかったが、電流密度は向上していた。この傾向は1500°Cにて調製されたGNSにおいても同様であった。

電解質イオンは電極材料の表面と電解液との界面において電気二重層を形成する。このため電解液と接していない電極表面は充放電に関与できず、電極材料と電解液との濡れ性が重要になる。1200°Cにて調製したGNSでは比表面積が殆ど同程度であるため、濡れ性による違いも顕著に現れると考えられる。しかし粉末状となるGNSの濡れ性評価は困難であるため、より簡便な方法を用いて評価した。1mgのGNSを用意し、治具を用いて3kNの圧力を加えることにより直径4mmのペレット状に成形した。得られたペレットを電解液となる1M H_2SO_4 および6M KOH溶液中に入れ、5秒経過後に光学写真を撮影することにより濡れ性を評価した (**Figure 7.10**)。濡れ性評価の結果、ホウ素がドーパされたGNS-B12およびGNS-NB12は1M H_2SO_4 および6M KOHの両方の電解液中に容易に分散し、濡れ性が高いことが確認された。これに対して未ドーパのGNS-HT12は、電解液溶液表面に浮いたままであり、濡れ性が低いことが確認された。また窒素をドーパしたGNS-N12では1M H_2SO_4 溶液中において容易に分散し、高い濡れ性を有することが確認された。これらの濡れ性の違いは、ドーパされた元素およびドーパ形態に依存し、酸素、窒素およびホウ素の導入に伴う極性の変化に起因すると考えられる^{222), 224)}。

1M H_2SO_4 溶液におけるCV特性にて確認された酸化還元ピークはファラデー反

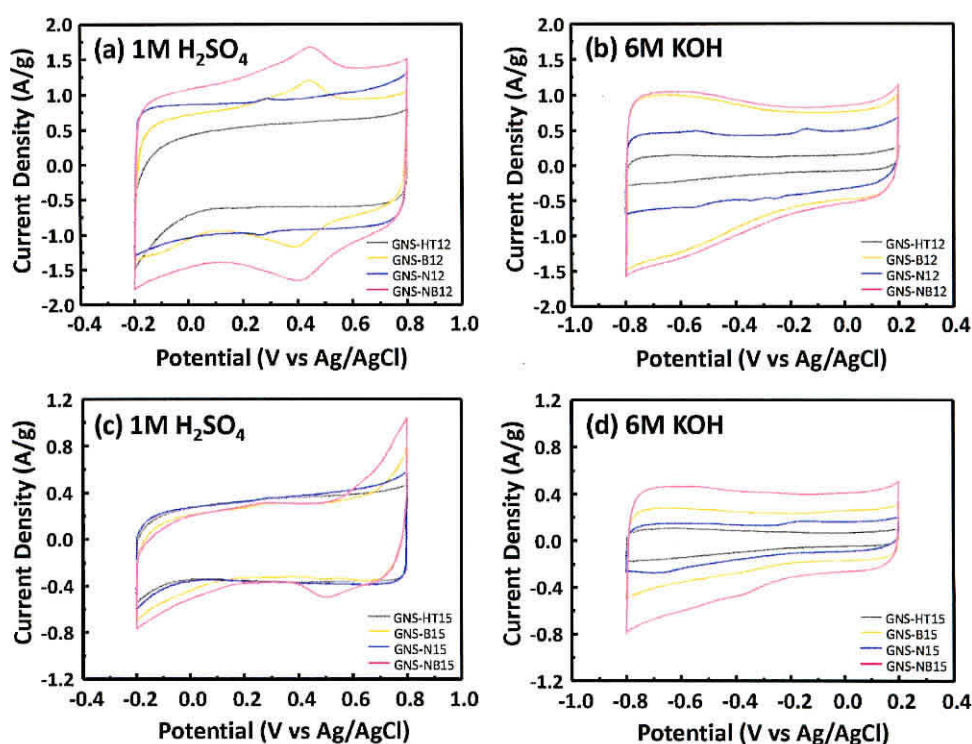


Figure 7.9 Three-electrode cyclic voltammogram of GNS-12 series (a), (b) and GNS-15 series (c), (d). Cyclic voltammograms (CV) were obtained two different medium, 1M H₂SO₄ (acidic, (a), (c)) and 6M KOH (alkaline, (b), (d)). The amount of active material was around 10 μ g and the scan rate was fixed at 50 mV/s.

応に対応し、電流密度の増大はドーブした異種元素を含む官能基に由来する疑似容量、またはキノンなどの炭素-酸素結合に由来する疑似容量によるものと考えられる。H₂SO₄ 溶液等のプロトン性溶媒では、キノン/ヒドロキノンのプロトン交換作用に伴う疑似容量が発現する^{232), 245)}。しかし各 GNS の C 1s スペクトルを比較すると、キノンに由来するピーク (結合エネルギー 287.4 eV) に差異は確認できない。このため、キノン/ヒドロキノンの疑似容量の寄与は小さく、ドーブした異種元素を含む官能基に由来する疑似容量によって電流密度が向上したと言える。Konno らも B/N/C を含む炭素材料において、ホウ素および窒素による容量向上を確認しており、C-B-O や >B-N< 結合に由来する疑似容量が容量向上の主要因になっていると結論づけている^{226), 246), 247)}。しかし本実験にて調製した GNS-B15 は多くの BN 結合を有しているにも関わらず、疑似容量による特性向上は確認されなかった。また 1500 $^{\circ}$ C にて調製し、ループ構造が形成された GNS では容量の向上が

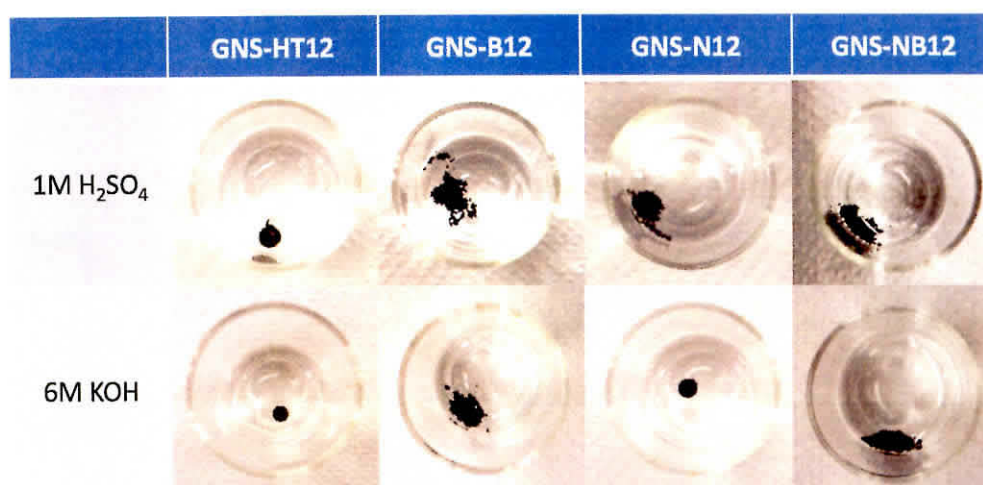


Figure 7.10 Result of simple wettability test. 1mg of powderly GNS sample was compressed into pellet shape with 4 mm of diameter, by applying 3kN of pressure. Then the pellet-shaped GNS was dropped into eletrolyte solution. These photographs were taken 5 seconds after the GNS pellets was dropped.

確認されないため、グラファイトのエッジ部の BCO 種や BNO 種による疑似容量が容量向上に寄与したと考えられる。

6M KOH 中では 1M H₂SO₄ 中とは異なる結果となり、電流密度の傾向は濡れ性評価の結果と類似していた。このため、GNS-B12 および GNS-NB12 における電流密度向上は濡れ性の向上と疑似容量に由来すると考えられる。アルカリ水溶液中では、キノン/ヒドロキノンに由来する疑似容量は発現しないが²⁴⁵⁾、フェノール基の還元やカルボキシル基の脱プロトン化反応により、準可逆的な疑似容量が発現する^{248), 249)}。しかし X 線光電子スペクトルから、各 GNS のフェノール基およびカルボキシル基の含有量に大きな違いが無いことから、炭素-酸素結合に由来するファラデー反応が主たる容量向上要因とは考えにくい。容量の向上はホウ素ドープ GNS および窒素ホウ素共ドープ GNS に見られたため、エッジ部に形成された BCO 種および BNO 種における疑似容量によると考えられるが、1M H₂SO₄ の場合と異なり CV 特性に酸化還元ピークは確認されなかった。これは疑似容量が BCO 種および BNO 種の複数の構造から発現しているため、酸化還元ピークが CV 特性全体にわたってブロード化したと考えられる。

ドープが施された半導体材料では、空間電荷層による容量向上が報告されている^{39), 250)}。異種元素をドープした GNS では、X 線光電子分光における C 1s スペクトルのシフトから状態密度における Fermi レベルの変化が示唆された。これより

空間電荷層による容量への寄与が考えられるが、疑似容量の寄与も大きく、CV特性から空間電荷層容量を評価することは困難であった。

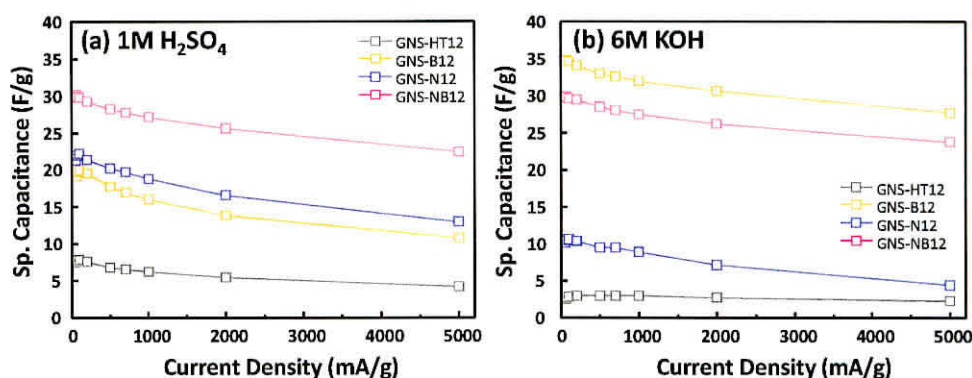


Figure 7.11 Dependence of calculated specific capacitance on current density. (a) and (b) show the specific capacitance in acidic and alkaline medium, 1M H₂SO₄ and 6M KOH, respectively. Galvanostatic charge/discharge test was conducted with voltage limit of 1.0 V and specific capacitance was calculated from discharge slope.

電流密度依存性となるレート特性を評価するため、各 GNS に高分子を混合することにより電極を作製し、2 極セルを組み立てることによって定電流充放電試験を行った (Figure 7.11). 電圧を 0–1.0 V までとして測定したレート特性では、いずれの電解液中においてもドーピングによる特性改善が見られた (Table 7.3).

1M H₂SO₄ 溶液中では、GNS-NB12 が最も高い容量を示した。異種元素ドーピングを施した GNS では、凡そ 4–10 倍の重量比容量 C_g および面積比容量 $C_s = C_g/S_{BET}$ の向上が確認された。これらの結果はいずれも疑似容量の発現と濡れ性の改善によると考えられる。また 1M H₂SO₄ 溶液中では、ホウ素のみをドーピングした GNS-B12 が未ドーピングの GNS-HT12 と同様な容量保持率 ($= C_g(5A/g)/C_g(0.1A/g)$) を示すのに対し、窒素ホウ素共ドーピングを施した GNS-NB12 では改善が見られた。大電流密度領域では、イオンの拡散抵抗や電極の電気抵抗、更には疑似容量に関わるファラデー反応の速度により容量が制限される^{40), 225)}。GNS-NB12 の場合、ホウ素ドーピングによって電解液イオンとの親和性が向上し、ホウ素と窒素の両方の影響により電気伝導性が向上したため、大電流密度領域においても迅速な充放電が可能になったと考えられる。その一方で、窒素のみをドーピングした GNS-N12 では 6M KOH 中において容量保持率の低下が確認された。窒素のドーピングにより電気抵抗が改善されているため、容量保持率の低下は電解液イオンとの親和性および疑似容量に関するファ

Table 7.3 Gravimetric capacitance (C_g), interfacial capacitance (C_s) and capacitance retention and electric resistivity of GNS-12 series. C_s was calculated dividing C_g by S_{BET} . Capacitance retention was calculated by dividing C_g at current density 5 A/g by C_g at current density 0.1 A/g.

I.D.	S_{BET} (m^2/g)	1M H_2SO_4			6M KOH			Resistivity* ³ ($\Omega\cdot\text{cm}$)
		C_g * ¹ (F/g)	C_s * ² ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	$C_{g5A}/C_{g0.1A}$ (%)	C_g * ¹ (F/g)	C_s * ² ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	$C_{g5A}/C_{g0.1A}$ (%)	
GNS-HT12	343	7.86	2.29	53.3	2.89	0.84	79.9	1.49×10^{-1}
GNS-B12	301	19.9	6.61	58.3	34.6	11.5	80.1	2.04×10^{-1}
GNS-N12	342	22.2	6.49	54.0	10.6	3.10	41.5	1.12×10^{-1}
GNS-NB12	341	29.7	8.71	75.2	29.6	8.68	80.2	6.07×10^{-2}

*¹ Gravimetric capacitance (C_g) measured at 100 mA/g.

*² Specific capacitance divided by surface area = C_g/S_{BET}

*³ Resistivity of composite. same as electrode.

ラデー反応の速度によると考えられる。未ドーブの GNS-HT12 では、濡れ性評価の結果より電解液イオンとの親和性は同程度と考えられるが、容量保持率はホウ素をドーブした GNS と同程度の値となっている。このため、GNS-N12 における容量保持率の低下は疑似容量に関わるファラデー反応が充放電の速度に追従できなくなったために生じたと結論づけられる。

7.4 結言

グラフェンは 2 次元構造を持ち、優れた電気伝導性及び高い比表面積を有することから、EDLC の理想的な電極材料として期待される。また化学的に活性なグラフェンのエッジ部では、異種元素によるドーブが優先的に進むと考えられる。本章では高温熱処理法と窒素プラズマ法を組み合わせることにより、窒素、ホウ素、窒素ホウ素共ドーブされている GNS を調製し、ドーブした元素による影響を検討した。構造解析の結果、1200 °C にて調製された GNS は露出した (未ドーブの GNS)、または異種元素がドーブされたエッジ部を有していることが確認された。これに対し、1500 °C にて調製された GNS では、エッジ部の異種元素が減少し、ベーサル面に多く存在することが明らかとなった。ホウ素のみをドーブした場合、多くのホウ素原子はエッジ部にドーブされ、BCO を含む複雑な構造を示し、窒素のみの場合は多くの窒素原子がグラフェンの格子内に存在していた。また窒素ホウ素共ドーブ

の場合は、熱処理過程においてホウ素が窒素を安定化するために窒素の脱離を抑制し、また窒素およびホウ素原子は格子内でBN結合を、エッジ部でBNOを含む複雑な構造を有することが明らかとなった。EDLCの容量はドーピングを施したGNSにおいて向上を示し、特に1M H₂SO₄溶液中ではドーピングした異種元素を含む官能基による疑似容量の寄与が大きいことが確認された。しかしエッジ部に異種元素の少ないGNSでは顕著な容量向上が確認されず、エッジにおける異種元素ドーピングの有用性が明らかとなった。本章で用いた窒素ホウ素共ドーピング法は何れの炭素材料にも有効な手段であり、同手法によりEDLCの特性(面積比容量およびレート特性)を劇的に向上させることができると考えられる。

第8章 総括

本章ではこれまでの各章で述べたことを簡潔にまとめ、最後に異種元素ドーピングナノカーボンの課題と展望を記す。

第1章: 序論

第1章では本論文で取り扱う異種元素ドーピングナノカーボンの位置づけを明らかにし、異種元素ドーピングナノカーボンに望むことを述べた。

第2章: 異種元素ドーピング炭素材料

炭素材料は同素体や結晶性を持たないもの、そしてナノカーボンと多様な構造を示す。このため各種同素体やナノカーボンの物性は構造に由来し、構造と特異な物性との関連性について述べた。またナノカーボンや異種元素ドーピングナノカーボンの構造解析に必要な電子顕微鏡や Raman 分光法、更には X 線光電子分光法に関する分析原理と得られる情報について概説した。

第3章: 積層構造を有するカーボンファイバーへのホウ素の添加とリチウムイオン二次電池特性

Platelet 型 CNF のエッジ部へのホウ素ドーピングによるループ構造形成の促進と、ループ構造の形成に伴う LIB 特性における不可逆容量の低減を明らかにした。ホウ素はドーピング (熱処理) の過程において、まずグラフェンレイヤー端部の原子と結合し、その後ループを形成する。これはホウ素の触媒黒鉛化によるものと考えられ、ループ構造の形成だけでなく、ループの多層化も促進した。このループ部にはホウ素が優先的にドーピングされ、高濃度となっているため、電気伝導性が向上していることも明らかとなった。ホウ素のドーピングにより、PCNF は高い結晶性と電

気伝導性を示すとともにエネルギー的に安定な表面を有していた。このため、急速充放電時に40%の容量増加が見られ、ホウ素ドーピングが高出力LIBの負極材料の作製に有効であることを示した。

第4章：熱処理温度による窒素ドーピングカーボンナノチューブの窒素ドーピング形態制御と電気伝導

窒素を前処理ドーピングしたNCNTに対して、高温熱処理を施し、NCNT表面における窒素官能基の存在量と電気伝導性との関係を明らかにした。NCNTでは熱処理温度の上昇と共に、初めは酸素および窒素の両方を含む官能基が脱離し、電気伝導性の向上を示した。その後、熱処理温度を更に向上させると、エッジや欠陥に存在する窒素が減少し、構造的に安定な六角網面の炭素に置換した窒素のみが残るようになった。1800℃以上での熱処理を施したNCNTでは窒素は確認されず、電気伝導性も低下していた。これより、窒素は1500℃まで安定であることが明らかとなり、1000–1500℃での熱処理により粉体および単一測定において抵抗値が半減する結果を得た。NCNTでは熱処理温度の制御により、窒素の存在形態や電気伝導性の制御が可能であり、各種触媒担体や機能性フィラーとして有用であることを示した。

第5章：ホウ素をドーピングしたグラフェンのRaman分光

ホウ素ドーピンググラファイトの機械的剥離によるホウ素ドーピンググラフェンの作製とそのRamanスペクトルについてまとめた。グラフェンの機能化のために、窒素やホウ素がCVD法にて格子内に導入されているが、前処理ドーピングではそれが原子空孔であるのか、またドーパントによるものかを判断することが困難である。結晶性の高いキッシュグラファイトに対してホウ素存在下で熱処理を施すことにより、ホウ素ドーピンググラファイトを調製し、その後剥離をすることによって構造欠陥の無いホウ素ドーピンググラフェンを得た。ホウ素ドーピンググラフェンでは、ホウ素が一様に存在していることが確認され、Ramanスペクトルに現れる非常に大きいDバンドがホウ素-ホウ素間の弾性散乱に由来することを明らかにした。ホウ素ドーピングはグラフェンに対して不純物準位を形成し、また正孔の濃度を上昇させるため、電気伝導性の向上が期待される。また4 at%を超える高濃度のホウ素ドーピンググラフェンでは超伝導発現の可能性が有り、今後の発展が期待される。

第6章：半導体・金属単層ナノチューブへのホウ素ドーピング

半導体/金属分離が施されたSWNTに対してホウ素ドーピングを施し、電気伝導性との相関を明らかにした。ホウ素ドーピングを施した半導体SWNTでは、ドーピング量の向上に伴う電気伝導性の向上が確認された。抵抗率は最大でドーピング前の1/50に低減され、ホウ素による不純物準位の形成およびFermi準位の低下の作用によることが示唆された。これに対し、ホウ素ドーピングを施した金属SWNTでは、電気伝導メカニズムは金属に近づいているものの電気伝導性は低下した。これは結合距離の異なるホウ素-炭素結合の導入によりキャリアの弾性散乱が増え、平均自由行程が短くなるためと結論づけられた。以上よりSWNTでは半導体性/金属性によってホウ素ドーピングの効果が変化することを明らかにした。

第7章：酸化グラフェンより調製したグラフェンへのホウ素および窒素ドーピングと電気二重層キャパシタへの応用

高温熱処理法と窒素プラズマ法を組み合わせることにより、窒素、ホウ素、窒素ホウ素共ドーピングされているGNSを調製し、ドーピングした元素による電気化学特性への影響を検討した。EDLCの特性評価ではドーピングを施したGNSにおいて最大で10倍の容量向上が達成でき、特に1M H₂SO₄溶液中ではドーピングした異種元素を含む官能基による疑似容量の寄与が大きいことが確認された。しかしエッジ部に異種元素の少ないGNSでは顕著な容量向上が確認されず、エッジにおける異種元素ドーピングの有用性が明らかとなった。また窒素ホウ素共ドーピング法は何れの炭素材料にも有効な手段であり、同手法によりEDLCの特性(面積比容量およびレート特性)が可能であることを示した。

8.1 終わりに

本論文では5章に渡り種々のナノカーボン材料にドーピングを行い、物性の変化や各応用分野における有用性を検討した。3章や7章におけるエネルギーデバイスの実験では、ドーピングを施したナノカーボン材料をLIB用電極材料として、またキャパシタ用電極材料として用いることにより、電極としての安定性やデバイスとしての容量の改善を確認した。ホウ素や窒素は構造変化の促進・抑制の効果を有しており、キャパシタ特性ではホウ素や窒素だけでなく、酸素の重要性も明らかになった。また、6章では透明電極材料を想定し、SWNTシートにおける電気伝導の改善を試み、半導体SWNTにおいてはドーピングが有効であることを示した。4章や5章では、ナノカーボン材料中におけるドーパントの存在形態を調べ、電気伝導性の変化や分光分析における特徴的な振る舞いについて言及をした。

上記の研究の結果、ドーパントの存在形態はドーピングを施す炭素材料が元来有する構造に強く影響され、少量のドーピングによっても大きく物理・化学的な特性が変わることがわかった。熱処理により、ある程度のドーピング形態の制御は出来るものの炭素の格子の結晶性が向上するにつれ、炭素材料の局所構造も変化するため、ドーパントの存在形態も変化することが明らかとなった。また5章や6章で明らかになった様に、格子中のホウ素は結合距離の違いから、キャリアの輸送特性に影響を及ぼす。このため、ドーパントが欠陥として機能しない程度にドーピング量を制御する必要がある。そして3章や7章ではナノカーボンの格子内ではなくエッジ部への選択的なドーピングが、電気化学特性の改善をもたらしていた。このため、目的ドーピング箇所によってナノカーボン材料やドーパントを選択することにより、応用先に準じたナノカーボンが調製できるものと考えられる。

本研究ではホウ素や窒素のドーピング形態は主にX線光電子分光法を用いて解析を行ったが、検出下限は0.1 at%程度である。1枚のグラフェンを想定すると、1 cm²の面積に凡そ 3.8×10^{15} 個の炭素原子が存在し、0.1 at%の異種元素ドーピングを施すと、ドーパントの数は 3.8×10^{12} 個になる。7章の実験で明らかになった様にエッジ部におけるドーピングのみを考慮すると、これほど多くのドーパントは不要であり、更に少量のドーピングでも大きく炭素材料の特性を変化させることが考えられる。このため、現状における問題点として極めて微量なドーパントの挙動がわからないことが挙げられ、異種元素ドーピングナノカーボン材料およびナノカーボン材料は今後の分析技術の進歩に同調して更に発展していくことが期待される。

参考文献

- [1] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus; *Applied Physics Letters* **60**(18), 2204–2206 (1992).
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, and A.A. Firsov; *Science* **306**(5696), 666–669 (2004).
- [3] R. Van Noorden; *Nature* **469**(7328), 14–16 (2011).
- [4] 伊与田正彦, 榎敏明, 玉浦裕. *炭素の事典*. 朝倉書店 (2007).
- [5] P. De Padova, C. Quaresima, C. Ottaviani, P.M. Sheverdyeva, P. Moras, C. Carbone, D. Topwal, B. Olivieri, A. Kara, H. Oughaddou, B. Aufray, and G.L. Lay; *Applied Physics Letters* **96**(26), 261905–261905 (2010).
- [6] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet, and B. Aufray; *Applied Physics Letters* **97**(22), 223109–223109 (2010).
- [7] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O’Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley; *Nature* **318**(6042), 162–163 (1985).
- [8] X. Zhao, Y. Ando, Y. Liu, M. Jinno, and T. Suzuki; *Physical Review Letters* **90**(18), 187401 (2003).
- [9] A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama; *Journal of Crystal Growth* **32**(3), 335–349 (1976).
- [10] S. Iijima; *Nature* **354**(6348), 56–58 (1991).
- [11] S. Iijima and T. Ichihashi; *Nature* **363**, 603–605 (1993).
- [12] D.S. Bethune, C.H. Klang, M.S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers; *Nature* **363**, 605–607 (1993).

-
- [13] J.P. Randin and E. Yeager; *Journal of the Electrochemical Society* **118**(5), 711–714 (1971).
- [14] C.E. Banks and R.G. Compton; *Analyst* **131**(1), 15–21 (2005).
- [15] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus; *Physical Review B* **54**(24), 17954 (1996).
- [16] Y. Kobayashi, K. Fukui, T. Enoki, and K. Kusakabe; *Physical Review B* **73**(12), 125415 (2006).
- [17] 清水紀夫. ガラス繊維と光ファイバー. 技報堂出版 (1983).
- [18] S.M. Sze, 南日康夫, 川辺光央, 長谷川文夫. *SEMICONDUCTOR DEVICES 2nd Edition Physics and Technology (半導体デバイス第2版 基礎理論とプロセス技術)*. 産業図書 (2004).
- [19] E.A. Ekimov, V.A. Sidorov, E.D. Bauer, N.N. Mel’Nik, N.J. Curro, J.D. Thompson, and S.M. Stishov; *Nature* **428**(6982), 542–545 (2004).
- [20] K.W. Lee and W.E. Pickett; *Physical Review Letters* **93**(23), 237003 (2004).
- [21] A. Kraft; *International Journal of Electrochemical Science* **2**(5), 355–385 (2007).
- [22] J.H. Kaufman, S. Metin, and D.D. Saperstein; *Physical Review B* **39**(18), 13053–13060 (1989).
- [23] P. Redlich, J. Loeffler, P.M. Ajayan, J. Bill, F. Aldinger, and M. Rühle; *Chemical Physics Letters* **260**(3), 465–470 (1996).
- [24] B. Wei, R. Spolenak, P. Kohler-Redlich, M. Rühle, and E. Arzt; *Applied Physics Letters* **74**(21), 3149–3151 (1999).
- [25] K. McGuire, N. Gothard, P.L. Gai, M.S. Dresselhaus, G. Sumanasekera, and A.M. Rao; *Carbon* **43**(2), 219–227 (2005).
- [26] D.P. Hashim, N.T. Narayanan, J.M. Romo-Herrera, D.A. Cullen, M.G. Hahm, P. Lezzi, J.R. Suttle, D. Kelkhoff, E. Muñoz-Sandoval, S. Ganguli, A.K. Roy, D.J. Smith, R. Vajtai, B.G. Sumpter, V. Meunier, H. Terrones, M. Terrones, and P.M. Ajayan; *Scientific Reports* **2**, 363 (2012).

-
- [27] R. Czerw, M. Terrones, J-C. Charlier, X. Blase, B. Foley, R. Kamalakaran, N. Grobert, H. Terrones, D. Tekleab, P.M. Ajayan, W. Blau, M. Rühle, and D.L. Carroll; *Nano Letters* **1**(9), 457–460 (2001).
- [28] K. Jiang, A. Eitan, L.S. Schadler, P.M. Ajayan, R.W. Siegel, N. Grobert, M. Mayne, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, and M. Terrones; *Nano Letters* **3**(3), 275–277 (2003).
- [29] J.W. Jang, C.E. Lee, S.C. Lyu, T.J. Lee, and C.J. Lee; *Applied Physics Letters* **84**(15), 2877–2879 (2004).
- [30] E. Cruz-Silva, F. López-Urías, E. Muñoz Sandoval, B.G. Sumpter, H. Terrones, J-C. Charlier, V. Meunier, and M. Terrones; *ACS Nano* **3**(7), 1913–1921 (2009).
- [31] J. Campos-Delgado, I.O. Maciel, D.A. Cullen, D.J. Smith, A. Jorio, M.A. Pimenta, H. Terrones, and M. Terrones; *ACS Nano* **4**(3), 1696–1702 (2010).
- [32] L. Ci, L. Song, C. Jin, D. Jariwala, D. Wu, Y. Li, A. Srivastava, Z.F. Wang, K. Storr, L. Balicas, F. Liu, and P.M. Ajayan; *Nature Materials* **9**(5), 430–435 (2010).
- [33] X. Wang, X. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P.K. Weber, H. Wang, J. Guo, and H. Dai; *Science* **324**(5928), 768–771 (2009).
- [34] L. Zhao, R. He, K.T. Rim, T. Schiros, K.S. Kim, H. Zhou, C. Gutiérrez, S.P. Chockalingam, C.J. Arguello, and L. Pálová; *Science* **333**(6045), 999–1003 (2011).
- [35] R. Lv, Q. Li, A.R. Botello-Méndez, T. Hayashi, B. Wang, A. Berkdemir, Q. Hao, A.L. Elías, R. Cruz-Silva, H.R. Gutiérrez, Y.A. Kim, H. Muramatsu, J. Zhu, M. Endo, H. Terrones, J-C. Charlier, Pan M.G., and M. Terrones; *Scientific Reports* **2**, 586 (2012).
- [36] M. Trchová, E.N. Konyushenko, J. Stejskal, J. Kovářová, and G. Ćirić-Marjanović; *Polymer Degradation and Stability* **94**(6), 929–938 (2009).
- [37] C.E. Lowell; *Journal of the American Ceramic Society* **50**(3), 142–144 (1967).

-
- [38] Y. Hishiyama, H. Irumano, Y. Kaburagi, and Y. Soneda; *Physical Review B* **63**(24), 245406 (2001).
- [39] S. Shiraishi, M. Kibe, T. Yokoyama, H. Kurihara, N. Patel, A. Oya, Y. Kaburagi, and Y. Hishiyama; *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **82**(4), 585–591 (2006).
- [40] K. Jurewicz, K. Babel, A. Żiółkowski, and H. Wachowska; *Electrochimica Acta* **48**(11), 1491–1498 (2003).
- [41] H.M. Jeong, J.W. Lee, W.H. Shin, Y.J. Choi, H.J. Shin, J.K. Kang, and J.W. Choi; *Nano Letters* **11**(6), 2472–2477 (2011).
- [42] J.L. Blackburn, T.M. Barnes, M.C. Beard, Y.H. Kim, R.C. Tenent, T.J. McDonald, B. To, T.J. Coutts, and M.J. Heben; *ACS Nano* **2**(6), 1266–1274 (2008).
- [43] S. Ghosh, S.M. Bachilo, R.A. Simonette, K.M. Beckingham, and R.B. Weisman; *Science* **330**(6011), 1656–1659 (2010).
- [44] K. Kim, H.J. Park, B.C. Woo, K.J. Kim, G.T. Kim, and W.S. Yun; *Nano Letters* **8**(10), 3092–3096 (2008).
- [45] T. Linsinger, G. Roebben, D. Gilliland, L. Calzolari, F. Rossi, P. Gibson, and C. Klein. *JRC Reference Reports: Requirements on measurements for the implementation of the European Commission definition of the term "nanomaterial"*. European Commission Joint Research Centre (2012).
- [46] 塩川二郎. *機器分析のてびき* (3). 化学同人 (1996).
- [47] K. Hirahara, M. Kociak, S. Bandow, T. Nakahira, K. Itoh, Y. Saito, and S. Iijima; *Physical Review B* **73**(19), 195420 (2006).
- [48] 今野豊彦. *物質からの回折と結像—透過電子顕微鏡法の基礎*. 共立出版 (2003).
- [49] S. Uhlemann and M. Haider; *Ultramicroscopy* **72**(3), 109–119 (1998).
- [50] 日本分光学会. *赤外・ラマン分光法*. 講談社 (2009).
- [51] 齋藤理一郎, 篠原久典. *カーボンナノチューブの基礎と応用*. 培風館 (2000).

-
- [52] R.P. Vidano, D.B. Fischbach, L.J. Willis, and T.M. Loehr; *Solid State Communications* **39**(2), 341–344 (1981).
- [53] T.P. Mernagh, R.P. Cooney, and R.A. Johnson; *Carbon* **22**(1), 39–42 (1984).
- [54] G. Smith, E. Dent. *Modern Raman Spectroscopy A Practical Approach*. WILEY (2005).
- [55] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba; *Synthetic Metals* **103**(1), 2555–2558 (1999).
- [56] K. Sato, R. Saito, A.R.T. Nugraha, and S. Maruyama; *Chemical Physics Letters* **497**(1), 94–98 (2010).
- [57] A.R.T. Nugraha, R. Saito, K. Sato, P.T. Araujo, A. Jorio, and M.S. Dresselhaus; *Applied Physics Letters* **97**(9), 091905–091905 (2010).
- [58] D. Briggs, M.P. Seah, 合志陽一, 志水隆一. *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy (表面分析 -基礎と応用- 上巻)*. アグネ承風社 (1990).
- [59] T. Shirasaki, A. Derré, M. Ménétrier, A. Tressaud, and S. Flandrois; *Carbon* **38**(10), 1461–1467 (2000).
- [60] S. Jacques, A. Guette, X. Bourrat, F. Langlais, C. Guimon, and C. Labrugere; *Carbon* **34**(9), 1135–1143 (1996).
- [61] J.R. Pels, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Q. Zhu, and K.M. Thomas; *Carbon* **33**(11), 1641–1653 (1995).
- [62] E. Raymundo-Pinero, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, J. Find, U. Wild, and R. Schlögl; *Carbon* **40**(4), 597–608 (2002).
- [63] B. Gao, A. Kleinhammes, X.P. Tang, C. Bower, L. Fleming, Y. Wu, and O. Zhou; *Chemical Physics Letters* **307**(3), 153–157 (1999).
- [64] A.S. Claye, J.E. Fischer, C.B. Huffman, A.G. Rinzler, and R.E. Smalley; *Journal of the Electrochemical Society* **147**(8), 2845–2852 (2000).
- [65] E. Frackowiak and F. Beguin; *Carbon* **40**(10), 1775–1787 (2002).

-
- [66] R.S. Morris, B.G. Dixon, T. Gennett, R. Raffaele, and M.J. Heben; *Journal of Power Sources* **138**(1), 277–280 (2004).
- [67] G. Che, B.B. Lakshmi, E.R. Fisher, and C.R. Martin; *Nature* **393**(6683), 346–349 (1998).
- [68] M. Endo, Y.A. Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matusita, K. Miyashita, and M.S. Dresselhaus; *Carbon* **39**(9), 1287–1297 (2001).
- [69] E.J. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H. Zhou, T. Kudo, and I. Honma; *Nano Letters* **8**(8), 2277–2282 (2008).
- [70] J. Zhang, Y.S. Hu, J.P. Tessonier, G. Weinberg, J. Maier, R. Schlögl, and D.S. Su; *Advanced Materials* **20**(8), 1450–1455 (2008).
- [71] D.S. Su; *ChemSusChem* **2**(11), 1009–1020 (2009).
- [72] H. Murayama and T. Maeda; *Nature* **345**, 791–793 (1990).
- [73] N.M. Rodriguez, A. Chambers, and R.T.K. Baker; *Langmuir* **11**(10), 3862–3866 (1995).
- [74] H. Terrones, T. Hayashi, M. Munoz-Navia, M. Terrones, YA Kim, N. Grobert, R. Kamalakaran, J. Dorantes-Davila, R. Escudero, M.S. Dresselhaus, and M. Endo; *Chemical Physics Letters* **343**(3), 241–250 (2001).
- [75] M. Endo, Y.A. Kim, T. Hayashi, Y. Fukai, K. Oshida, M. Terrones, T. Yanagisawa, S. Higaki, and M.S. Dresselhaus; *Applied Physics Letters* **80**(7), 1267–1269 (2002).
- [76] J. Campos-Delgado, J.M. Romo-Herrera, X. Jia, D.A. Cullen, H. Muramatsu, Y.A. Kim, T. Hayashi, Z. Ren, D.J. Smith, Y. Okuno, T. Ohaba, H. Kanoh, K. Kaneko, M. Endo, H. Terrones, M.S. Dresselhaus, and M. Terrones; *Nano Letters* **8**(9), 2773–2778 (2008).
- [77] J.O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, and W. Biberacher; *Journal of Power Sources* **54**(2), 228–231 (1995).
- [78] F. Beguin, F. Chevallier, C. Vix-Guterl, S. Saadallah, V. Bertagna, J.N. Rouzaud, and E. Frackowiak; *Carbon* **43**(10), 2160–2167 (2005).

-
- [79] X. Jia, M. Hofmann, V. Meunier, B.G. Sumpter, J. Campos-Delgado, J.M. Romo-Herrera, H. Son, Y.P. Hsieh, A. Reina, J. Kong, M. Terrones, and M.S. Dresselhaus; *Science* **323**(5922), 1701–1705 (2009).
- [80] S. Rotkin and Y. Gogotsi; *Materials Research Innovations* **5**(5), 191–200 (2002).
- [81] M. Endo, Y.A. Kim, T. Hayashi, T. Yanagisawa, H. Muramatsu, M. Ezaka, H. Terrones, M. Terrones, and M.S. Dresselhaus; *Carbon* **41**(10), 1941–1947 (2003).
- [82] M. Muñoz-Navia, J. Dorantes-Dávila, M. Terrones, T. Hayashi, Y.A. Kim, M. Endo, M.S. Dresselhaus, and H. Terrones; *Chemical Physics Letters* **407**(4), 327–332 (2005).
- [83] J. Campos-Delgado, Y.A. Kim, T. Hayashi, A. Morelos-Gomez, M. Hofmann, H. Muramatsu, M. Endo, H. Terrones, R.D. Shull, M.S. Dresselhaus, and M. Terrones; *Chemical Physics Letters* **469**(1), 177–182 (2009).
- [84] X. Jia, J. Campos-Delgado, E.E. Gracia-Espino, M. Hofmann, H. Muramatsu, Y.A. Kim, T. Hayashi, M. Endo, J. Kong, M. Terrones, and M.S. Dresselhaus; *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **27**(4), 1996–2002 (2009).
- [85] M. Endo, T. Hayashi, S.H. Hong, T. Enoki, and M.S. Dresselhaus; *Journal of Applied Physics* **90**(11), 5670–5674 (2001).
- [86] B. Frank, J. Zhang, R. Blume, R. Schlögl, and D.S. Su; *Angewandte Chemie International Edition* **48**(37), 6913–6917 (2009).
- [87] J. Campos-Delgado, H. Farhat, Y.A. Kim, A. Reina, J. Kong, M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, H. Terrones, M. Terrones, and M.S. Dresselhaus; *Small* **5**(23), 2698–2702 (2009).
- [88] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, and T. Akamatsu; *Journal of Applied Physics* **64**(11), 6464–6468 (1988).
- [89] P.G. Collins, M. Hersam, M. Arnold, R. Martel, and P. Avouris; *Physical Review Letters* **86**(14), 3128–3131 (2001).

-
- [90] A.P. Graham, G.S. Duesberg, R.V. Seidel, M. Liebau, E. Unger, W. Pamler, F. Kreupl, and W. Hoenlein; *Small* **1**(4), 382–390 (2005).
- [91] B.Q. Wei, R. Vajtai, and P.M. Ajayan; *Applied Physics Letters* **79**(8), 1172–1174 (2001).
- [92] B.T. Kelly. *Physics of graphite*. Springer, New York (1981).
- [93] N. Kurita and M. Endo; *Carbon* **40**(3), 253–260 (2002).
- [94] X. Blase, J-C. Charlier, A. De Vita, R. Car, P. Redlich, M. Terrones, W.K. Hsu, H. Terrones, D.L. Carroll, and P.M. Ajayan; *Physical Review Letters* **83**(24), 5078–5081 (1999).
- [95] M. Terrones, A. Jorio, M. Endo, A.M. Rao, Y.A. Kim, T. Hayashi, H. Terrones, J-C. Charlier, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus; *Materials Today* **7**(10), 30–45 (2004).
- [96] M. Terrones, A.G. Souza Filho, and A.M. Rao. *Doped Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Applications*. In *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Springer-Verlag, Berlin (2008).
- [97] P. Ayala, R. Arenal, M. Rummeli, A. Rubio, and T. Pichler; *Carbon* **48**(3), 575–586 (2010).
- [98] M. Terrones, A.M. Benito, C. Manteca-Diego, W.K. Hsu, O.I. Osman, J.P. Hare, D.G. Reid, H. Terrones, A.K. Cheetham, K. Prassides, H.W. Kroto, and D.R.M. Walton; *Chemical Physics Letters* **257**(5), 576–582 (1996).
- [99] T. Belz, A. Baue, M. Günter, D. Herein, H. Möckel, N. Pfänder, H. Sauer, G. Schulz, J. Schütze, O. Timpe, U. Wild, and R. Schlögo; *Carbon* **36**(5), 731–741 (1998).
- [100] K. Suenaga, M.P. Johansson, N. Hellgren, E. Broitman, L.R. Wallenberg, C. Colliex, J.E. Sundgren, and L. Hultman; *Chemical Physics Letters* **300**(5), 695–700 (1999).

-
- [101] M. Terrones, P. Redlich, N. Grobert, S. Trasobares, W.K. Hsu, H. Terrones, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, C.L. Reeves, A.K. Cheetham, M. Rühle, H.W. Kroto, and Walton. D.R.M.; *Advanced Materials* **11**(8), 655–658 (1999).
- [102] M. Terrones, N. Grobert, and H. Terrones; *Carbon* **40**(10), 1665–1684 (2002).
- [103] Y.T. Lee, N.S. Kim, J. Park, J.B. Han, Y.S. Choi, H. Ryu, and H.J. Lee; *Chemical Physics Letters* **372**(5), 853–859 (2003).
- [104] M. Glerup, M. Castignolles, M. Holzinger, G. Hug, A. Loiseau, and P. Bernier; *Chemical Communications* (20), 2542–2543 (2003).
- [105] C.P. Ewels and M. Glerup; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **5**(9), 1345–1363 (2005).
- [106] A.G. Kudashov, A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva, I.P. Asanov, Y.V. Shubin, N.F. Yudanov, L.I. Yudanova, V.S. Danilovich, and O.G. Abrosimov; *The Journal of Physical Chemistry B* **108**(26), 9048–9053 (2004).
- [107] C. Tang, Y. Bando, D. Golberg, and F. Xu; *Carbon* **42**(12), 2625–2633 (2004).
- [108] H.C. Choi, J. Park, and B. Kim; *The Journal of Physical Chemistry B* **109**(10), 4333–4340 (2005).
- [109] S.Y. Kim, J. Lee, C.W. Na, J. Park, K. Seo, and B. Kim; *Chemical Physics Letters* **413**(4), 300–305 (2005).
- [110] S. van Dommele, K.P. de Jong, and J.H. Bitter; *Chemical Communications* (46), 4859–4861 (2006).
- [111] D.H. Lee, W.J. Lee, and S.O. Kim; *Nano Letters* **9**(4), 1427–1432 (2009).
- [112] D. Tekleab, R. Czerw, D.L. Carroll, and P.M. Ajayan; *Applied Physics Letters* **76**(24), 3594–3596 (2000).
- [113] D. Golberg, P.S. Dorozhkin, Y. Bando, Z.C. Dong, CC Tang, Y. Uemura, N. Grobert, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, and M. Terrones; *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **76**(4), 499–507 (2003).

-
- [114] F. Villalpando-Paez, A. Zamudio, A.L. Elias, H. Son, E.B. Barros, S.G. Chou, Y.A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, J. Kong, H. Terrones, G. Dresselhaus, M. Endo, M. Terrones, and M.S. Dresselhaus; *Chemical Physics Letters* **424**(4), 345–352 (2006).
- [115] W.J. Zhang, J.Y. Zhang, P.J. Li, X. Shen, Q.F. Zhang, and J.L. Wu; *Nanotechnology* **19**(8), 085202 (2008).
- [116] J.D. Wiggins-Camacho and K.J. Stevenson; *The Journal of Physical Chemistry C* **113**(44), 19082–19090 (2009).
- [117] K. Jiang, L.S. Schadler, R.W. Siegel, X. Zhang, H. Zhang, and M. Terrones; *Journal of Materials Chemistry* **14**(1), 37–39 (2004).
- [118] A. Zamudio, A.L. Elías, J.A. Rodríguez-Manzo, F. López-Urías, G. Rodríguez-Gattorno, F. Lupo, M. Rühle, D.J. Smith, H. Terrones, D. Díaz, and M. Terrones; *Small* **2**(3), 346–350 (2005).
- [119] H. Paul, E. Wang, J.M.M. Millet, and U.S. Ozkan; *The Journal of Physical Chemistry C* **111**(3), 1444–1450 (2007).
- [120] S. Maldonado and K.J. Stevenson; *The Journal of Physical Chemistry B* **109**(10), 4707–4716 (2005).
- [121] S. Kundu, T.C. Nagaiah, W. Xia, Y. Wang, S.V. Dommele, J.H. Bitter, M. Santa, G. Grundmeier, M. Bron, W. Schuhmann, and M. Muhler; *The Journal of Physical Chemistry C* **113**(32), 14302–14310 (2009).
- [122] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, and L. Dai; *Science* **323**(5915), 760–764 (2009).
- [123] M. Doytcheva, M. Kaiser, M.A. Verheijen, M. Reyes-Reyes, M. Terrones, and N. de Jonge; *Chemical Physics Letters* **396**(1), 126–130 (2004).
- [124] D.H. Lee, J.A. Lee, W.J. Lee, and S.O. Kim; *Small* **7**(1), 95–100 (2011).
- [125] D.H. Lee, J.E. Kim, T.H. Han, J.W. Hwang, S. Jeon, S.Y. Choi, S.H. Hong, W.J. Lee, R.S. Ruoff, and S.O. Kim; *Advanced Materials* **22**(11), 1247–1252 (2010).

-
- [126] J.M. Lee, J.S. Park, S.H. Lee, H. Kim, S. Yoo, and S.O. Kim; *Advanced Materials* **23**(5), 629–633 (2011).
- [127] B. Fragneaud, K. Masenelli-Varlot, A. Gonzalez-Montiel, M. Terrones, and J.Y. Cavallé; *Chemical Physics Letters* **419**(4), 567–573 (2006).
- [128] M. Dehonor, K. Masenelli-Varlot, A. González-Montiel, C. Gauthier, J.Y. Cavallé, H. Terrones, and M. Terrones; *Chemical Communications* (42), 5349–5351 (2005).
- [129] B. Fragneaud, K. Masenelli-Varlot, A. González-Montiel, M. Terrones, and J.Y. Cavallé; *Chemical Physics Letters* **444**(1), 1–8 (2007).
- [130] J.C. Carrero-Sanchez, A.L. Elias, R. Mancilla, G. Arrellin, H. Terrones, J.P. Laclette, and M. Terrones; *Nano Letters* **6**(8), 1609–1616 (2006).
- [131] S. Van Dommele, A. Romero-Izquierdo, R. Brydson, K.P. De Jong, and J.H. Bitter; *Carbon* **46**(1), 138–148 (2008).
- [132] B.G. Sumpter, V. Meunier, J.M. Romo-Herrera, E. Cruz-Silva, D.A. Cullen, H. Terrones, D.J. Smith, and M. Terrones; *ACS Nano* **1**(4), 369–375 (2007).
- [133] M. Terrones, P.M. Ajayan, F. Banhart, X. Blase, D.L. Carroll, J-C. Charlier, R. Czerw, B. Foley, N. Grobert, R. Kamalakaran, P. Kohler-Redlich, M. Rühle, T. Seeger, and H. Terrones; *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **74**(3), 355–361 (2002).
- [134] Y.A. Kim, T. Hayashi, K. Osawa, M.S. Dresselhaus, and M. Endo; *Chemical Physics Letters* **380**(3), 319–324 (2003).
- [135] Y.A. Kim, T. Hayashi, M. Endo, Y. Kaburagi, T. Tsukada, J. Shan, K. Osato, and S. Tsuruoka; *Carbon* **43**(11), 2243–2250 (2005).
- [136] J. Chen, A. Kuno, M. Matsuo, T. Tsukada, T. Tamura, K. Osato, J.Y. Shan, F. Munekane, Y.A. Kim, T. Hayashi, et al.; *Carbon* **46**(3), 391–396 (2008).
- [137] H. Sjöström, S. Stafström, M. Boman, and J.E. Sundgren; *Physical Review Letters* **75**(7), 1336–1339 (1995).

-
- [138] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio; *Physics Reports* **409**(2), 47–99 (2005).
- [139] R. Saito, A. Gruneis, G.G. Samsonideze, V.W. Brar, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, A. Jorio, L.G. Cançado, C. Fantini, M.A. Pimenta, and A.G. Souza Filho; *New Journal of Physics* **5**(1), 157–1 (2003).
- [140] L.G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L.N. Coelho, R. Magalhaes-Paniago, and M.A. Pimenta; *Applied Physics Letters* **88**(16), 163106–163106 (2006).
- [141] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cançado, A. Jorio, and R. Saito; *Physical Chemistry Chemical Physics* **9**(11), 1276–1290 (2007).
- [142] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I.K.I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, and A.A. Firsov; *Nature* **438**(7065), 197–200 (2005).
- [143] A.K. Geim and K.S. Novoselov; *Nature Materials* **6**(3), 183–191 (2007).
- [144] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H.L. Stormer; *Solid State Communications* **146**(9), 351–355 (2008).
- [145] Y. Zhang, Y.W. Tan, H.L. Stormer, and P. Kim; *Nature* **438**(7065), 201–204 (2005).
- [146] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, and J. Hone; *Science* **321**(5887), 385–388 (2008).
- [147] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, et al.; *Nano Letters* **8**(3), 902–907 (2008).
- [148] D.E. Sheehy and J. Schmalian; *Physical Review B* **80**(19), 193411 (2009).
- [149] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, and A.K. Geim; *Science* **320**(5881), 1308–1308 (2008).
- [150] R. Prasher; *Science* **328**(5975), 185–186 (2010).
- [151] R. Sordan, F. Traversi, and V. Russo; *Applied Physics Letters* **94**(7), 073305–073305 (2009).

-
- [152] Y.M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K.A. Jenkins, D.B. Farmer, H.Y. Chiu, A. Grill, and P. Avouris; *Science* **327**(5966), 662–662 (2010).
- [153] C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu, and B.Z. Jang; *Nano Letters* **10**(12), 4863–4868 (2010).
- [154] Y. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, K.J. Ganesh, W. Cai, P.J. Ferreira, A. Pirkle, R.M. Wallace, K.A. Cychosz, M. Thommes, D. Su, E.A. Stach, and R.S. Ruoff; *Science* **332**(6037), 1537–1541 (2011).
- [155] H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, J.T. Robinson, Y. Li, A. Jackson, Y. Cui, and H. Dai; *Nano Letters* **11**(7), 2644–2647 (2011).
- [156] X. Wang, L. Zhi, and K. Müllen; *Nano Letters* **8**(1), 323–327 (2008).
- [157] C. Shan, H. Yang, D. Han, Q. Zhang, A. Ivaska, and L. Niu; *Biosensors and Bioelectronics* **25**(5), 1070–1074 (2010).
- [158] H. Bai, C. Li, X. Wang, and G. Shi; *Chemical Communications* **46**(14), 2376–2378 (2010).
- [159] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.B.T. Nguyen, and R.S. Ruoff; *Nature* **442**(7100), 282–286 (2006).
- [160] H. Kim, A.A. Abdala, and C.W. Macosko; *Macromolecules* **43**(16), 6515–6530 (2010).
- [161] D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, and G. Yu; *Nano Letters* **9**(5), 1752–1758 (2009).
- [162] X. Li, H. Wang, J.T. Robinson, H. Sanchez, G. Diankov, and H. Dai; *Journal of the American Chemical Society* **131**(43), 15939–15944 (2009).
- [163] L. Qu, Y. Liu, J.B. Baek, and L. Dai; *ACS Nano* **4**(3), 1321–1326 (2010).
- [164] L.S. Panchakarla, A. Govindaraj, and C.N.R. Rao; *Inorganica Chimica Acta* **363**(15), 4163–4174 (2010).
- [165] D.W. McKee. *Chemistry and Physics of Carbon, vol. 16*. Marcel Dekker: New York (1991).

-
- [166] C. Kim, T. Fujino, K. Miyashita, T. Hayashi, M. Endo, and M.S. Dresselhaus; *Journal of the Electrochemical Society* **147**(4), 1257–1264 (2000).
- [167] D.L. Carroll, P. Redlich, X. Blase, J-C. Charlier, S. Curran, P.M. Ajayan, S. Roth, and M. Rühle; *Physical Review Letters* **81**(11), 2332–2335 (1998).
- [168] W.K. Hsu, S. Firth, P. Redlich, M. Terrones, H. Terrones, Y.Q. Zhu, N. Grobert, A. Schilder, R.J.H. Clark, H.W. Kroto, and D.R.M. Walton; *Journal of Materials Chemistry* **10**(6), 1425–1429 (2000).
- [169] A. Lherbier, X. Blase, Y.M. Niquet, F. Triozon, and S. Roche; *Physical Review Letters* **101**(3), 36808 (2008).
- [170] T.B. Martins, R.H. Miwa, A.J.R. da Silva, and A. Fazzio; *Physical Review Letters* **98**(19), 196803 (2007).
- [171] B.S. Elman, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, E.W. Maby, and H. Mazurek; *Physical Review B* **24**(2), 1027 (1981).
- [172] J.G. Naeini, B.M. Way, J.R. Dahn, and J.C. Irwin; *Physical Review B* **54**(1), 144 (1996).
- [173] T. Hagio, M. Nakamizo, and K. Kobayashi; *Carbon* **27**(2), 259–263 (1989).
- [174] L.S. Panchakarla, K.S. Subrahmanyam, S.K. Saha, A. Govindaraj, H.R. Krishnamurthy, U.V. Waghmare, and C.N.R. Rao; *Advanced Materials* **21**(46), 4726–4730 (2009).
- [175] A.R. Ubbelohde and F.A. Lewis. *Graphite and its crystal compounds*. Clarendon Press Oxford (1960).
- [176] X. Ma, Q. Wang, L.Q. Chen, W. Cermignani, H.H. Schobert, and C.G. Pantano; *Carbon* **35**(10), 1517–1525 (1997).
- [177] L.R. Radovic, M. Karra, K. Skokova, and P.A. Thrower; *Carbon* **36**(12), 1841–1854 (1998).
- [178] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, and A.K. Geim; *Physical Review Letters* **97**(18), 187401 (2006).

-
- [179] M.S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, and R. Saito; *Nano Letters* **10**(3), 751–758 (2010).
- [180] M.M. Lucchese, F. Stavale, E.H. Ferreira, C. Vilani, M.V.O. Moutinho, R.B. Capaz, C.A. Achete, and A. Jorio; *Carbon* **48**(5), 1592–1597 (2010).
- [181] L.G. Cançado, A. Jorio, E.H.M. Ferreira, F. Stavale, C.A. Achete, R.B. Capaz, M.V.O. Moutinho, A. Lombardo, T.S. Kulmala, and A.C. Ferrari; *Nano Letters* **11**(8), 3190–3196 (2011).
- [182] L.G. Cançado, M.A. Pimenta, R. Saito, A. Jorio, L.O. Ladeira, A. Grueneis, A.G. Souza-Filho, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus; *Physical Review B* **66**(3), 035415 (2002).
- [183] J. Jiang, R. Saito, A. Grüneis, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus; *Chemical Physics Letters* **392**(4), 383–389 (2004).
- [184] J. Jiang, R. Saito, G.G. Samsonidze, S.G. Chou, A. Jorio, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus; *Physical Review B* **72**(23), 235408 (2005).
- [185] C. Attaccalite, L. Wirtz, M. Lazzeri, F. Mauri, and A. Rubio; *Nano Letters* **10**(4), 1172–1176 (2010).
- [186] S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi, K.S. Novoselov, A.K. Geim, A.C. Ferrari, and F. Mauri; *Nature Materials* **6**(3), 198–201 (2007).
- [187] C. Casiraghi; *Physical Review B* **80**(23), 233407 (2009).
- [188] M. Huang, H. Yan, C. Chen, D. Song, T.F. Heinz, and J. Hone; *Proceedings of the National Academy of Sciences* **106**(18), 7304–7308 (2009).
- [189] J. Zabel, R.R. Nair, A. Ott, T. Georgiou, A.K. Geim, K.S. Novoselov, and C. Casiraghi; *Nano Letters* **12**(2), 617–621 (2012).
- [190] M.S. Arnold, A.A. Green, J.F. Hulvat, S.I. Stupp, and M.C. Hersam; *Nature Nanotechnology* **1**(1), 60–65 (2006).
- [191] S. Ishii, T. Okutsu, S. Ueda, and Y. Takano; *Physica Status Solidi (c)* **5**(1), 31–34 (2008).

-
- [192] X.M. Liu, H.E. Romero, H.R. Gutierrez, K. Adu, and P.C. Eklund; *Nano Letters* **8**(9), 2613–2619 (2008).
- [193] Technical data sheet. nanointegris, inc.
- [194] M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y.A. Kim, G. Van Lier, J-C. Charlier, H. Terrones, M. Terrones, and M.S. Dresselhaus; *Nano Letters* **5**(6), 1099–1105 (2005).
- [195] M. Endo, Y.A. Kim, T. Hayashi, H. Muramatsu, M. Terrones, R. Saito, F. Villalpando-Paez, S.G. Chou, and M.S. Dresselhaus; *Small* **2**(8–9), 1031–1036 (2006).
- [196] A. Oberlin; *Carbon* **22**(6), 521–541 (1984).
- [197] J. Tarabek, L. Kavan, L. Dunsch, and M. Kalbac; *The Journal of Physical Chemistry C* **112**(36), 13856–13861 (2008).
- [198] T. Koretsune and S. Saito; *Physical Review B* **77**(16), 165417 (2008).
- [199] R. Menon, C.O. Yoon, D. Moses, A.J. Heeger, and Y. Cao; *Physical Review B* **48**(24), 17685 (1993).
- [200] J. Vavro, J.M. Kikkawa, and J.E. Fischer; *Physical Review B* **71**(15), 155410 (2005).
- [201] P.M. Vora, P. Gopu, M. Rosario-Canales, C.R. Pérez, Y. Gogotsi, J.J. Santiago-Avilés, and J.M. Kikkawa; *Physical Review B* **84**(15), 155114 (2011).
- [202] B.I. Shklovskii and A.L. Efros. *Electronic properties of doped semiconductors*. Moscow Izdatel Nauka (1979).
- [203] N. Mott. *Conduction in non-crystalline materials*. Oxford University Press, UK (1993).
- [204] M. Salvato, M. Lucci, I. Ottaviani, M. Cirillo, S. Orlanducci, F. Toschi, and M.L. Terranova; *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems* **85**(3), 1–5 (2012).

-
- [205] S. Hikami, A.I. Larkin, and Y. Nagaoka; *Progress of Theoretical Physics* **63**(2), 707–710 (1980).
- [206] P.A. Lee and T.V. Ramakrishnan; *Reviews of Modern Physics* **57**(2), 287 (1985).
- [207] K. Yanagi, H. Udoguchi, S. Sagitani, Y. Oshima, T. Takenobu, H. Kataura, T. Ishida, K. Matsuda, and Y. Maniwa; *ACS Nano* **4**(7), 4027–4032 (2010).
- [208] L. Piraux, V. Bayot, J.P. Issi, M.S. Dresselhaus, M. Endo, and T. Nakajima; *Physical Review B* **45**(24), 14315 (1992).
- [209] G. Bergmann; *Physical Review B* **3**(11), 3797–3801 (1971).
- [210] W.E. Lawrence and A.B. Meador; *Physical Review B* **18**(3), 1154 (1978).
- [211] R. Kubo; *Journal of the Physical Society of Japan* **12**(6), 570–586 (1957).
- [212] E. Frackowiak; *Physical Chemistry Chemical Physics* **9**(15), 1774–1785 (2007).
- [213] A.N. Obraztsov, E.A. Obraztsova, A.V. Tyurnina, and A.A. Zolotukhin; *Carbon* **45**(10), 2017–2021 (2007).
- [214] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M.S. Dresselhaus, and J. Kong; *Nano Letters* **9**(1), 30–35 (2008).
- [215] C. Riedl, U. Starke, J. Bernhardt, M. Franke, and K. Heinz; *Physical Review B* **76**(24), 245406 (2007).
- [216] S. Stankovich, R.D. Piner, S.B.T. Nguyen, and R.S. Ruoff; *Carbon* **44**(15), 3342–3347 (2006).
- [217] H.C. Schniepp, J.L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D.H. Adamson, R.K. Prud’homme, R. Car, D.A. Saville, and I.A. Aksay; *The Journal of Physical Chemistry B* **110**(17), 8535–8539 (2006).
- [218] J.R. Miller, R.A. Outlaw, and B.C. Holloway; *Science* **329**(5999), 1637–1639 (2010).

-
- [219] M.F. El-Kady, V. Strong, S. Dubin, and R.B. Kaner; *Science* **335**(6074), 1326–1330 (2012).
- [220] B.E. Conway. *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. Kluwer Academic/plenum. New York (1999).
- [221] K. Kinoshita. *Carbon: electrochemical and physicochemical properties*. John Wiley Sons, New York (1988).
- [222] G. Lota, B. Grzyb, H. Machnikowska, J. Machnikowski, and E. Frackowiak; *Chemical Physics Letters* **404**(1), 53–58 (2005).
- [223] S. Sepeshri, B.B. García, Q. Zhang, and G. Cao; *Carbon* **47**(6), 1436–1443 (2009).
- [224] H. Guo and Q. Gao; *Journal of Power Sources* **186**(2), 551–556 (2009).
- [225] T. Kwon, H. Nishihara, H. Itoi, Q.H. Yang, and T. Kyotani; *Langmuir* **25**(19), 11961–11968 (2009).
- [226] H. Konno, T. Ito, M. Ushiro, K. Fushimi, and K. Azumi; *Journal of Power Sources* **195**(6), 1739–1746 (2010).
- [227] T. Tomko, R. Rajagopalan, P. Aksoy, and H.C. Foley; *Electrochimica Acta* **56**(15), 5369–5375 (2011).
- [228] T. Tsubota, K. Takenaka, N. Murakami, and T. Ohno; *Journal of Power Sources* **196**(23), 10455–10460 (2011).
- [229] D. Hulicova-Jurcakova, A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, F. Suarez-Garcia, J.M.D. Tascon, and G.Q. Lu; *Journal of the American Chemical Society* **131**(14), 5026–5027 (2009).
- [230] D.W. Wang, F. Li, Z.G. Chen, G.Q. Lu, and H.M. Cheng; *Chemistry of Materials* **20**(22), 7195–7200 (2008).
- [231] C.T. Hsieh and H. Teng; *Carbon* **40**(5), 667–674 (2002).
- [232] K. Okajima, K. Ohta, and M. Sudoh; *Electrochimica Acta* **50**(11), 2227–2231 (2005).

-
- [233] D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R.D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D.A. Field, C.A. Ventrice Jr, and R.S. Ruoff; *Carbon* **47**(1), 145–152 (2009).
- [234] N.I. Kovtyukhova, P.J. Ollivier, B.R. Martin, T.E. Mallouk, S.A. Chizhik, E.V. Buzaneva, and A.D. Gorchinskiy; *Chemistry of Materials* **11**(3), 771–778 (1999).
- [235] X. Gouin, P. Grange, L. Bois, P. L’Haridon, and Y. Laurent; *Journal of Alloys and Compounds* **224**(1), 22–28 (1995).
- [236] K.A. Simonov, N.A. Vinogradov, M.L. Ng, A.S. Vinogradov, N. Mårtensson, and A.B. Preobrajenski; *Surface Science* **606**(3–4), 564–570 (2012).
- [237] Y. Ma, S. Jiang, G. Jian, H. Tao, L. Yu, X. Wang, X. Wang, J. Zhu, Z. Hu, and Y. Chen; *Energy & Environmental Science* **2**(2), 224–229 (2009).
- [238] P.I. Ravikovitch and A.V. Neimark; *Langmuir* **22**(26), 11171–11179 (2006).
- [239] G. Horvath and K. Kawazoe; *Journal of Chemical Engineering of Japan* **16**(6), 470–475 (1983).
- [240] A. Ōya, R. Yamashita, and S. Ōtani; *Fuel* **58**(7), 495–500 (1979).
- [241] M. Inagaki, H. Tachikawa, T. Nakahashi, H. Konno, and Y. Hishiyama; *Carbon* **36**(7), 1021–1025 (1998).
- [242] A. Marchand and J.V. Zanchetta; *Carbon* **3**(4), 483–491 (1966).
- [243] A. Marchand. *Chemistry and Physics of Carbon, vol. 7*. Marcel Dekker: New York (1971).
- [244] Q.H. Yang, P.X. Hou, M. Unno, S. Yamauchi, R. Saito, and T. Kyotani; *Nano Letters* **5**(12), 2465–2469 (2005).
- [245] H.A. Andreas and B.E. Conway; *Electrochimica Acta* **51**(28), 6510–6520 (2006).
- [246] T. Ito, M. Ushiro, K. Fushimi, K. Azumi, and H. Konno; *TANSO* **48239**(2), 156–161 (2009).

-
- [247] M. Inagaki, H. Konno, and O. Tanaike; *Journal of Power Sources* **195**(24), 7880–7903 (2010).
- [248] E. Frackowiak and F. Beguin; *Carbon* **39**(6), 937–950 (2001).
- [249] D.H. Wang, F. Li, M. Liu, and H.M. Cheng; *New Carbon Materials* **22**(4), 307–314 (2007).
- [250] J.P. Randin and E. Yeager; *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **54**(1), 93–100 (1974).

業績

論文投稿

—学術論文誌—

(第一著者)

- Kazunori Fujisawa, Tomohiro Tojo, Hiroyuki Muramatsu, Ana L. Elías, Sofía M. Vega-Díaz, Ferdinando Tristán-López, Jin Hee Kim, Takuya Hayashi, Yoong Ahm Kim, Morinobu Endo, Mauricio Terrones “Enhanced electrical conductivities of N-doped carbon nanotubes by controlled heat treatment”, *Nanoscale* 3, (2011), 4359–4364, Royal Society of Chemistry.
- Kazunori Fujisawa, Keita Komiyama, Hiroyuki Muramatsu, Daisuke Shimamoto, Tomohiro Tojo, Yoong Ahm Kim, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, Kyoichi Oshida, Mauricio Terrones, Mildred S. Dresselhaus, “Chirality-Dependent Transport in Double-Walled Carbon Nanotube Assemblies: The Role of Inner Tubes”, *ACS Nano* 5 (2011), 7547–7554, American Chemical Society.
- Kazunori Fujisawa, Takuya Hasegawa, Daisuke Shimamoto, Hiroyuki Muramatsu, Yong Chae Jung, Takuya Hayashi, Yoong Ahm Kim, Morinobu Endo, “Boron Atom as Loop Accelerator and Surface Stabilizer in Platelet-Type Carbon Nanofibers”, *Chem.Phys.Chem.* 11, (2010), 2345–2348, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

(共著者)

- Tomohiro Tojo, Masaki Shinohara, Kazunori Fujisawa, Hiroyuki Muramatsu, Takuya Hayashi, Yoong Ahm Kim, Morinobu Endo, “Highly Conductive One-Dimensional Manganese Oxide Wires by Coating with Graphene Oxides”, *Applied Physics Express* 5, 2012, 105001, Japan Society of Applied Physics.

-
- Takuya Hayashi, Hiroyuki Muramatsu, Daisuke Shimamoto, Kazunori Fujisawa, Tomohiro Tojo, Yoshitaka Muramoto, Takuya Yokomae, Toru Asaoka, Yoong Ahm Kim, Mauricio Terrones, Morinobu Endo, “Determination of the Stacking Order of Curved Few-Layered Graphene Systems”, *Nanoscale* 4, 2012, 6419–6424, Royal Society of Chemistry.
 - Yoong Ahm Kim, Kazunori Fujisawa, Hiroyuki Muramatsu, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, Toshihiko Fujimori, Katsumi Kaneko, Mauricio Terrones, Jan Behrends, Axel Eckmann, Cinzia Casiraghi, Kostya. S. Novoselov, Ri-ichiro Saito, Mildred S. Dresselhaus, “Raman Spectroscopy of Boron-Doped Single-Layer Graphene”, *ACS Nano* 6, (2012), 6293–6300, American Chemical Society.
 - Aarón Morelos-Gómez, Sofia Magdalena Vega-Díaz, Viviana Jehová González, Ferdinando Tristán-López, Rodolfo Cruz-Silva, Kazunori Fujisawa, Hiroyuki Muramatsu, Takuya Hayashi, Xi Mi, Yunfeng Shi, Hirotoshi Sakamoto, Fitri Khoerunnisa, Katsumi Kaneko, Bobby G. Sumpter, Yoong Ahm Kim, Vincent Meunier, Morinobu Endo, Emilio Muñoz-Sandoval, Mauricio Terrones, “Clean Nanotube Unzipping by Abrupt Thermal Expansion of Molecular Nitrogen: Graphene Nanoribbons with Atomically Smooth Edges”, *ACS Nano* 6, (2012), 2261–2272, American Chemical Society.
 - Ziwei Xu, Hui Li, Kazunori Fujisawa, Yoong Ahm Kim, Morinobu Endo, Feng Ding, “Multiple Intra-Tube Junctions in the Inner Tube of Peapod-Derived Double Walled Carbon Nanotubes: Theoretical Study and Experimental Evidence”, *Nanoscale* 4, (2012), 130–136, Royal Society of Chemistry.
 - Jin Hee Kim, Masakazu Kataoka, Kazunori Fujisawa, Tomohiro Tojo, Hiroyuki Muramatsu, Sofía M. Vega-Díaz, Ferdinando Tristán-López, Takuya Hayashi, Yoong Ahm Kim, Morinobu Endo, Mauricio Terrones, Mildred S. Dresselhaus, “Unusually High Dispersion of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes in DNA Solution“, *J.Phys.Chem.B* 115, (2011), 14295–14300, American Chemical Society.
 - Yong Chae Jung, Hiroyuki Muramatsu, Kazunori Fujisawa, Jin Hee Kim, Takuya Hayashi, Yoong Ahm Kim, Morinobu Endo, Mauricio Terrones,

Mildred S. Dresselhaus, “Optically and Biologically Active Mussel Protein-Coated Double-Walled Carbon Nanotubes”, *Small* 7, (2011), 3292–3297, WILEY-VCH.

- Morinobu Endo, Kenji Takeuchi, Toru Noguchi, Yuichi Asano, Kazunori Fujisawa, Yoong Ahm Kim, Takuya Hayashi, Hiroyuki Ueki, Satoshi Iino, “High-Performance Rubber Sealant for Preventing Water Leaks”, *Ind.Eng. Chem.Res.* 49, (2010), 9798–9802, American Chemical Society.
- Yoong Ahm Kim, Hiroshi Kakegawa, Kazunori Fujisawa, Daisuke Shimamoto, Hiroyuki Muramatsu, Jin Hee Kim, Yong Chae Jung, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, Mauricio Terrones, Mildred S. Dresselhaus, “Sensitive G-Band Raman Features for the Electrical Conductivity of Multi-Walled Carbon Nanotubes”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 10, (2010), 3940–3944, American Scientific Publishers.
- Daisuke Shimamoto, Kazunori Fujisawa, Hiroyuki Muramatsu, Takuya Hayashi, Yoong Ahm Kim, Takashi Yanagisawa, Morinobu Endo, Mildred S. Dresselhaus, “A Simple Route to Short Cup-Stacked Carbon Nanotubes by Sonication”, *Carbon* 48,(2010), 3635–3658, Elsevier.
- Masatsugu Fujishige, Mitsuru Sekino, Kazunori Fujisawa, Shingo Morimoto, Kenji Takeuchi, Susumu Arai, and Akimasa Kawai, “Electric Contact Characteristic under Low Load of Silver-Carbon Nanotube Composite Plating Film Corroded Using H₂S gas”, *Applied Physics Express* 3, (2010), 065801–065803, Japan Society of Applied Physics.

–国内論文誌–

- 島本太介、村松寛之、藤澤一範、林卓哉、金隆岩、遠藤守信, “触媒化学気相成長法による炭素繊維の合成～カーボンナノチューブおよびカーボンファイバー～”, *炭素*, No.240, 153–160, 2010, 炭素材料学会.

国際学会・シンポジウム等における発表

—口頭発表—

- Kazunori Fujisawa, Shunta Aoki, Hiroyuki Muramatsu, Yoong Ahm Kim, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, “The Effect of Boron-doping on Electric Conduction Property of Metallicity-Separated Carbon Nanotubes”, Workshop on Korea-Japan Exchange and Cooperation, Seoul (Korea), December, 2012.
- Kazunori Fujisawa, Eun Ju Ra, Rodolfo Cruz-Silva, Hiroyuki Muramatsu, Yoong Ahm Kim, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, Mauricio Terrones, (**Keynote**), “Electrochemical Performance of Heteroatom Doped-Graphene as an Electrode for Supercapacitor”, Carbon 2012, Krakow (Poland), June, 2012.
- Kazunori Fujisawa, Keita Komiyama, Hiroyuki Muramatsu, Daisuke Shimamoto, Yoong Ahm Kim, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, “Chirality-Dependant Electrical Conductivity of Double-Walled Carbon Nanotube Assembly”, International Mini-Workshop on Advanced Nanocarbons, Tokyo (Japan), December, 2011.
- Kazunori Fujisawa, Keita Komiyama, Hiroyuki Muramatsu, Daisuke Shimamoto, Yoong Ahm Kim, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, “Chirality-Dependant Bulk Electric Conductivity of Double-Walled Carbon Nanotubes”, JSPS-NRF 3rd Workshop on Korea-Japan Exchange and Cooperation, Gwangju (Korea), October, 2011.
- Kazunori Fujisawa, Keita Komiyama, Hiroyuki Muramatsu, Daisuke Shimamoto, Yoong Ahm Kim, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, “Chirality Dependant Bulk Electrical Conductivity of Double-Walled Carbon Nanotubes”, Zao 11 meeting, Zao (Japan), August, 2011.
- Kazunori Fujisawa, Keita Komiyama, Hiroyuki Muramatsu, Daisuke Shimamoto, Yoong Ahm Kim, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, “Structural Analysis and Electric Conductivity of Peapod and Peapod Derived Double-walled Carbon Nanotube”, JSPS-NRF 1st Workshop on Korea-Japan Exchange and Cooperation, Gwangju (Korea), October, 2010.

—ポスター発表—

- Kazunori Fujisawa, Keita Komiyama, Hiroyuki Muramatsu, Daisuke Shimamoto, Yoong Ahm Kim, Takuya Hayashi and Morinobu Endo, “Chirality-Dependent Electrical Conductivity of Double-Walled Carbon Nanotube Network”, Nanocarbon 2011 in Nagano, Nagano (Japan), November, 2011.
- Kazunori Fujisawa, Keita Komiyama, Hiroyuki Muramatsu, Daisuke Shimamoto, Yoong Ahm Kim, Takuya Hayashi and Morinobu Endo, “Chirality-Dependent Electrical Conductivity of Double-Walled Carbon Nanotube Network”, Carbon 2011, Shanghai (China), July, 2011.

国内学会・シンポジウム等における発表

—口頭発表—

- 藤澤一範, 朴珍成, 小宮山啓太, 金隆岩, 林卓哉, 遠藤守信, “ホウ素を添加したグラフェンの作製”, 炭素材料学会年会 3B-01, 名古屋大学, 平成 23 年 12 月.

謝辞

本論文は著者が信州大学大学院 総合工学系研究科 博士後期課程在学中に行った研究の一部をまとめたものである。本研究の遂行及び本論文の執筆に当たり、終始懇切な御指導、御鞭撻を賜りました信州大学の遠藤 守信 教授に心より感謝申し上げます。遠藤 教授には研究態度だけでなく長期休暇前の生活態度や流行病の注意等、多くを親身になって支えていただきました。また信州大学の学部生として指導をしていただいた時から実に6年間もの間、他では出来ないような体験をさせていただいたことを幸運に思います。

本研究の遂行に当たり、広い化学知識、特に炭素材料における幅広い知見を授けていただきました金 隆岩 准教授に心より感謝申し上げます。博士課程の後半からは指導教員として研究生生活を支えていただきました。また金 准教授には研究内容だけでなく研究者としての在り方や振る舞いなど多くを教えていただきました。

信州大学大学院総合工学系研究科 上村 喜一 教授、新井 進 教授、林 卓哉 准教授、東北大学大学院 理学研究科 齋藤 理一郎 教授には学位論文の審査をしていただきました。ご多忙の中、お時間を割いていただいたことに感謝申し上げます。また林 准教授にはHR-TEMの操作及びシミュレーション技術を授けていただきました。HR-TEM指導におきましては覚えが悪く、多くの点でフォローをしていただきありがとうございました。トラブル時にはいつも助けていただきました。6年の間、様々な実験を行いました。HR-TEMの蛍光板を見ている時が一番楽しかったと思います。

CNT合成技術・物性解析に関しまして幅広い議論を賜りました信州大学カーボン科学研究所の竹内 健司 准教授、同アドバイザーの八名 純三 氏、長岡技術科学大学 村松 寛之 助教、MEFS株式会社 福世 知行 氏に心より感謝を申し上げます。またRaman分光におきましては元・信州大学カーボン科学研究所 研究員の島本 太介 氏、信州大学エキゾチックナノカーボンの創成と応用プロジェクトの藤森 利彦 准教授、そして株式会社 愛宕技研の貝沼 数敏 様に大変お世話になりました。スペクトルの解析から装置の保守まで幅広いご支援をいただきました。

高度な専門性を有し、広い視野での議論を賜りました信州大学ナノプラットフォーム

ム事業の森本 信吾 氏，元・信州大学カーボン科学研究所 金 龍中 准教授，中国科学院の陶 有勝 教授，長崎大学の瓜田 幸幾 助教，NEDOプロジェクトの伊藤 勇 研究員，藤重 雅嗣 研究員，Aaron Morelos 研究員，元・知的クラスタープロジェクトの木村 基哲 准教授，鄭 龍采 研究員，羅 恩柱 研究員，張 仁榮 研究員，朴 珍成 研究員，信州大学エキゾチックナノカーボンの創成と応用プロジェクトの金子 克美 特別特任教授，Mauricio Terrones 特別特任教授，田中 厚志 特任教授，鶴岡 秀志 特任教授，Li Song 准教授，Myung Gwan Hahm 准教授，Rodolfo Cruz-Silva 准教授，坂本 裕俊 助教，Chi Dong Park 研究員，Ferdinando Tristan-Lopez 研究員，Sofia Vega-Diaz 研究員，小山 賢一 研究員の諸氏に深く感謝を申し上げます。多方面からの刺激により一層成長できたことを実感しております。

信州大学 林・金研究室及びカーボン科学研究所の事務員であります，田村 眞澄 様，倉田 智恵子 様には研究の遂行の上で大変お世話になりました。多大なご支援によりスムーズな研究遂行が出来たことをここに御礼申し上げます。

林・金研究室の後輩であります博士課程1年次の高永一 氏，修士課程2年次の青木 俊太 氏，鈴木 正史 氏，伊藤 三矢 氏，松本 哲也 氏，森 重幸 氏，本多 裕之 氏，角谷 直紀 氏，修士課程1年次の辻 仁哉 氏，北村 直也 氏，西 航平 氏，加藤 陽介 氏，丸山 雄太 氏，佐久本 孟朗 氏，東山 勝久 氏，そしてこれまで切磋琢磨した仲間であります東城 友都 氏に多大なる感謝を申し上げますと共に，諸氏におけるこれからの御発展を祈願しております。

博士後期課程の3年次からは日本学術振興会より多大なるご支援を賜りました。ここに心より感謝を申し上げます。

最後となりましたが，藤澤家の人々を始めとする，これまでの研究及び学生生活を支えていただきました人々に心より深く感謝を申し上げます。

藤澤 一範