

カーボン系ナノ機能材料

ナノマテリアル・ナノデバイスデザイン学

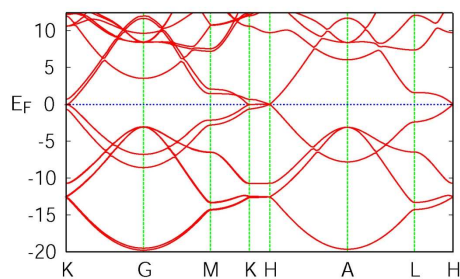
兵庫県立大学大学院理学研究科 教授
大阪大学大学院工学研究科・基礎工学研究科 招へい教授
草部 浩一

0

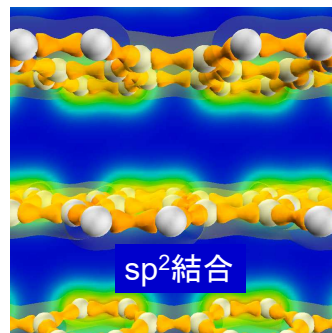
ナノ炭素の出発点：グラファイト

六方晶グラファイトのLDAによるバンド計算

電子密度の空間分布



この系は半金属 (semimetal)

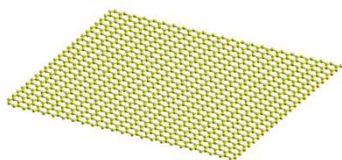


ハニカム（蜂の巣）構造、ダイヤモンド構造、のネットワーク幾何学

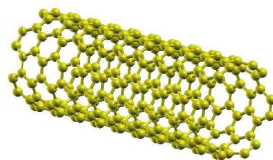
機能性を向上した物質構造、新材料、そして物理・化学

1

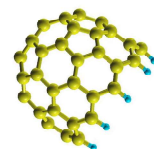
グラフェン, チューブ, フラーレン



Graphene



Single-walled carbon nanotube (SW-CNT)



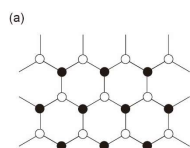
Open fullerene (a cap structure)

興味深い物理と化学のシーズ!!

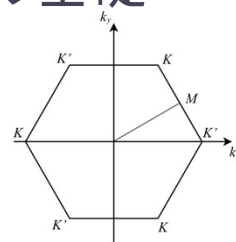
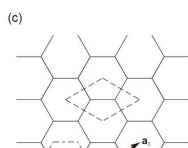
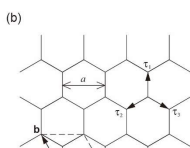
2

2

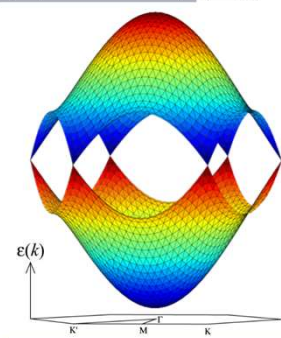
グラフェン・その電子物性の基礎



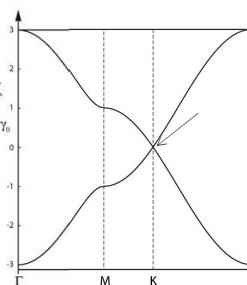
二副格子構造 (bi-partite lattice)



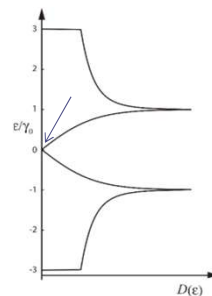
第一ブリュアンゾーンと対称点



ディラック点

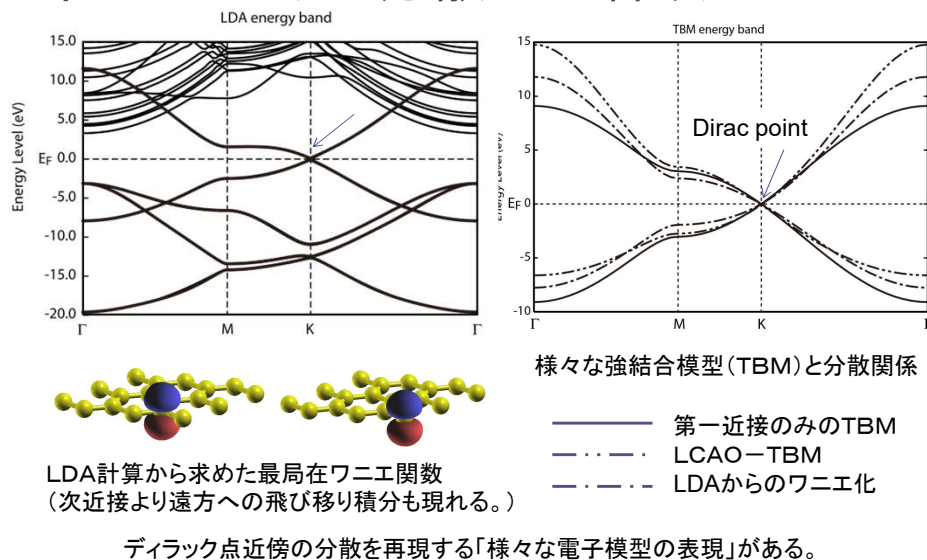


強結合模型によるグラフェンのバンド構造と状態密度



3

低エネルギー分散への繰り込み



4

シミュレーションを生かす

「ナノ炭素材料の表現」に適したシミュレーション(表現)技法を選択すると良い。

多様な有効ハミルトニアン

- 第一原理ハミルトニアン
- 密度汎関数法モデル(1体描像版)
- 密度汎関数法モデル(2体描像版)
- 強結合模型(1体描像版)
- 強結合模型(2体描像版)
- 有効質量近似(1体描像)
- 有効質量近似(2体描像)

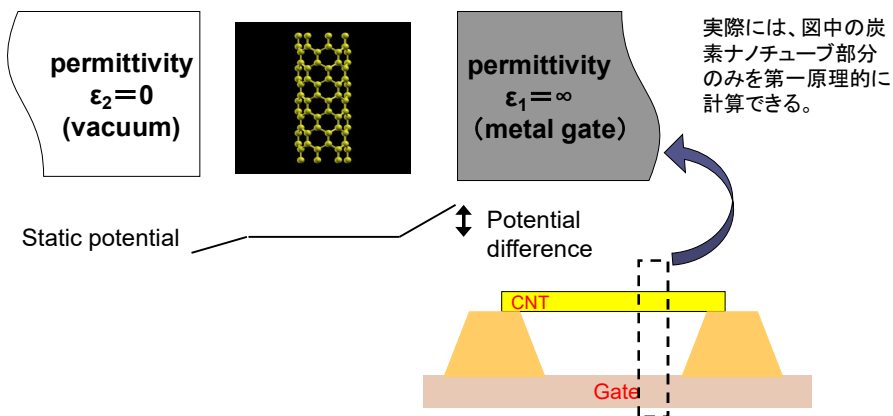
多彩な境界条件

- 周期境界条件 (Born-von-Karman)
 - 圧力下、応力下
 - 準安定点近傍
 - 原子数、電子数固定
- 有効媒質法 (z方向版、動径方向版)
 - 強電場下・非整数占有
- 定常電流存在下
- 物質環境場 (表面・界面)

5

有効遮蔽媒質法 (ESM)¹⁾

- ESM法を用いると、FET構造の伝導チャンネル部分をなすナノチューブを直接第一原理計算できる。



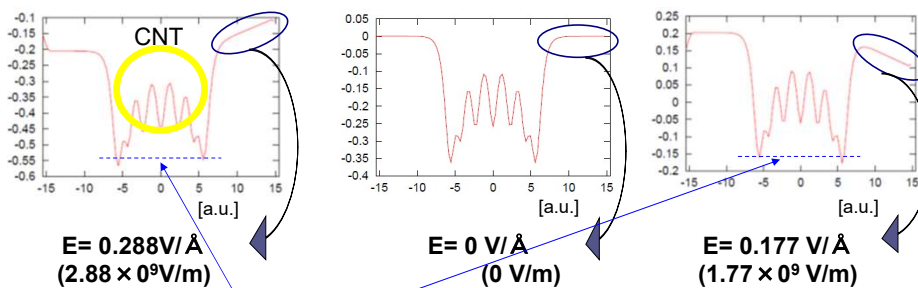
1) Otani, Sugino. Phys. Rev. B 73, 115407 (2006)

6

有効ポテンシャル

- 静電ポテンシャルの形状は、ゲートバイアスによって明らかに変化している。

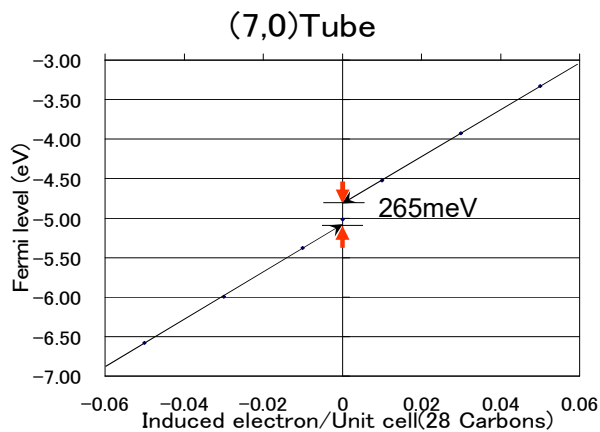
以下のポテンシャルは、電極と平行な面上で平均した「電子に対する有効ポテンシャル」を表記したもの。



炭素ナノチューブ内部のポテンシャル変化はそれほど大きくない。: 遮蔽効果

7

(7,0) Tubeにおける化学ポテンシャルシフト



化学ポテンシャルシフトは、Kohn-Shamバンドギャップと同じ値を示す。これは一電子描像(平均場近似)では当然そうなるべき結果である。



バンドギャップと多体励起状態のより正確な評価には、GW近似やそれを超える方法により励起状態の精密評価法を適用すると良い。

8

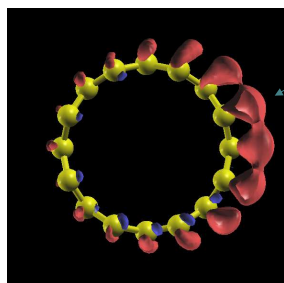
電界効果による荷電分布の変化

右側に極板が設置されている状況での(8,0)-ナノチューブの荷電分布を示す。

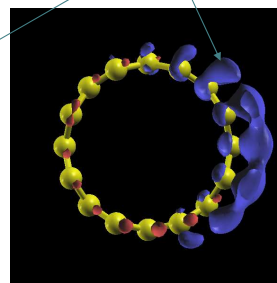
赤の面: 電子密度が上昇した領域

青の面: 電子密度が減少した領域

電子密度の変動は、主としてチューブ側壁の外側に集中。



Gate voltage : 1.62V
(0.162V/Å)
0. 012% increase



Gate voltage -1.08V
(0.108V/Å)
0. 012 % decrease

9

電界効果ドーピング評価結果

Case	Induced electrons / Carbon · V
Exp. (nanotube film)	7.28×10^{-4}
Calc. (7,0) tubes with 10Å spacing	1.2×10^{-3}
Calc. (7,0) tubes with 5.3Å spacing	8.2×10^{-4}
Calc. a tube film (double layer)	3.6×10^{-5}
Calc. a tube film (double layer)	6.7×10^{-4}

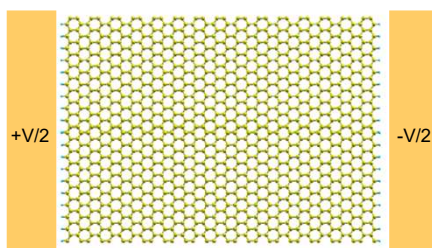
- シミュレーションの定量的な一致がある。
- 電界は、単一のチューブ層で静的スクリーンされる。
- 電界効果ドーピングは最外層チューブに集中。

注：この計算は、無限長ナノチューブへの無限小ドーピングを見積もっている。
 $\Delta = \lim_{N \rightarrow \infty} (E(N+1) - E(N))$ によるバンドギャップ評価に対応するので、Kohn-Sham
 ギャップの評価はLDAによるものになる。

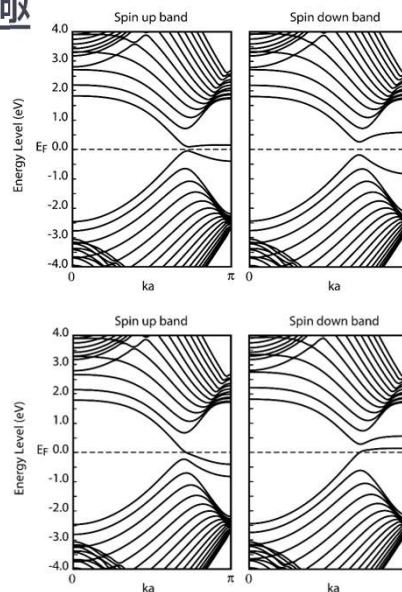
10

電場誘起スピン偏極

Bias-induced half-metallicity
 Cf. Son, Cohen, Louie, Nature (2006).



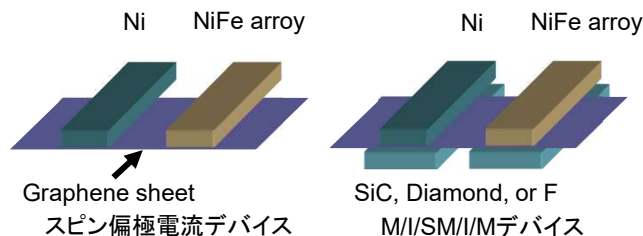
We will introduce further interesting applications in the 3rd part of this lecture.



11

11

グラフェンデバイス構造の理論設計



Comments:

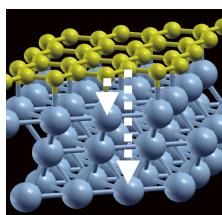
1. 電子デバイス化への鍵は、ディラック点における半導体型ギャップ形成。
2. 静的なギャップ形成は、基板選択して貼り付けることでも可能。
3. 動的なギャップ形成(ギャップ構造のスイッチング)も実は可能。

ギャップ形成の鍵は、「副格子サイトエネルギー対称性(カイラル対称性)の破れ」。

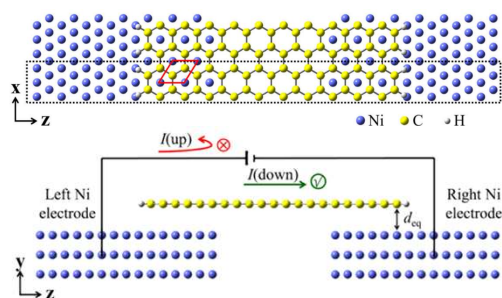
12

12

Graphene/Ni(111) の構造



Graphene/Ni



Spintronic transport via Ni/Gr/Ni junction
H. Liu, et al., Nano. Res. Lett. 11 (2016) 456.

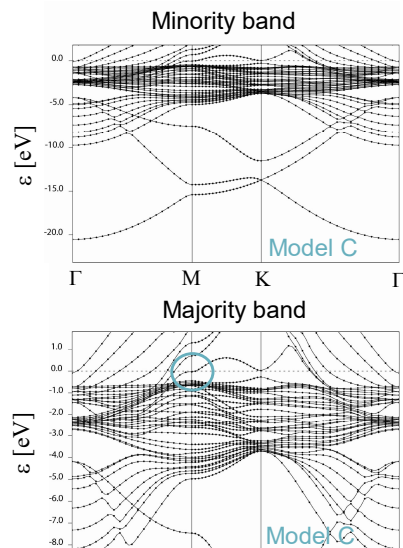
制御性(ディラック点のギャップ形成の磁場コントロール)、実現性(実施された実験)等の点で、さらに発展させる余地がある。
⇒ デバイス機能を与える物質設計！

13

13

graphene/Ni(111)のバンド構造

- 系はスピン偏極している。
- K点で π バンドはギャップを持っている。
 $\Leftarrow$ A-Bサイトのエネルギーにずれ(構造起源)がある。
- マジョリティ・スピンの π バンドはK点に小さい電子ポケットをもつが、同じ点においてマイノリティ側はギャップ中にフェルミ準位が来ている。



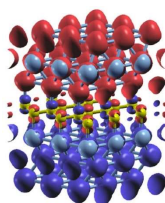
14

14

磁化配置に依存したギャップの開閉

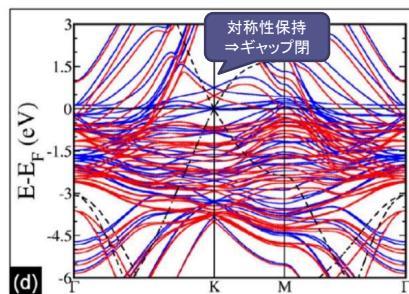
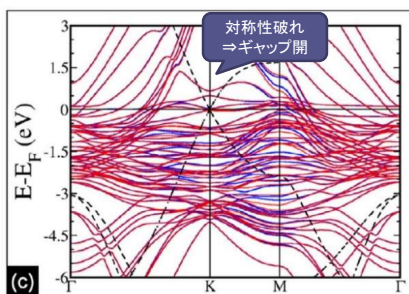
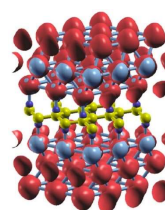
反平行磁化配置:
最安定
(無磁場で安定)

上向き、下向き磁化が
交互に現れる。
 $\Rightarrow$ カイラル対称性の破れ



平行磁化配置:
準安定
(磁場中で安定)

上向き磁化のみ
(磁気的には偏極)
 $\Rightarrow$ カイラル対称性保持



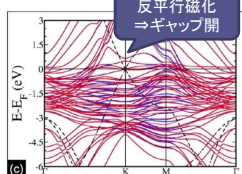
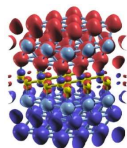
15

15

理想的なナノスピバルブ

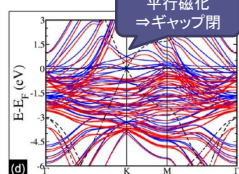
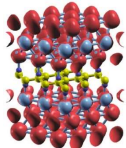
バルク構造とバンド構造

最安定
(無磁場)



反平行磁化
⇒ギャップ開

準安定
(磁場中)

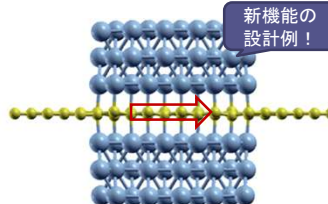


平行磁化
⇒ギャップ開

Y. Wicaksono, et al. CARBON 143 (2018) 828.

基礎となるNi/Gr/Niスピバルブ状構造も作成可
Cf. S. Mandal, S.K. Saha, Nanoscale, 4 (2012) 986.

面内スピバルブ構造



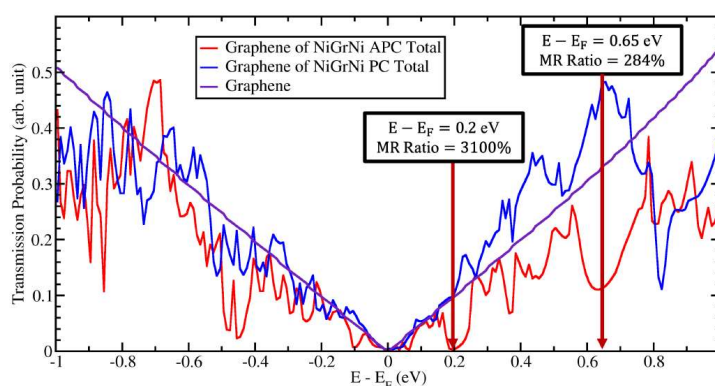
新機能の
設計例！

- カイラル対称性のスピン依存性
 - 反平行⇒ギャップ形成
 - 平行⇒スピン偏極コーン
 - さらに、
 - クーロン(スピン)ブロッキング
 - クライントンネリング
- と組み合わせ、理想的なスピバルブ(面内にスピン偏極電流が現れる)にできる。

16

16

Ni/グラフェン/Ni構造の透過確率



Y. Wicaksono, et al., RSC Adv., 12, 13985-13991 (2022).

- 横軸は、透過させる伝導電子のエネルギー。(ゲートコントロールを想定。)
- 反平行磁化配置(APC)で、透過確率が大きく落ち込むエネルギー域がある。
- 平衡磁化配置(PC)では、その領域でも高い透過確率を維持している。
- 結果、大きな磁気抵抗効果が見込まれ、MR Ratio > 3000 も生じうる。

17

17

ナノグラフェンとディラックゼロモード

グラファイト・GIC
(4BC～、1926～)

フラーレン
(1970～、1985～)

カーボン・ナノチューブ
(1976～、1991～)

グラフェン・ナノグラフェン
(1996～、2004～)

理論的指摘
実験的肯定

ナノグラファイト(ナノグラフェン)の創始において、
「フラーレン」、「カーボン・ナノチューブ」 (閉曲面上の量子効果)
の物理と化学から生じた『発想の転換』があった。

これからはグラファイトの

「欠陥と端」(解放端境界条件での量子効果)

が重要になる。藤田光孝氏による1996年当時の予言

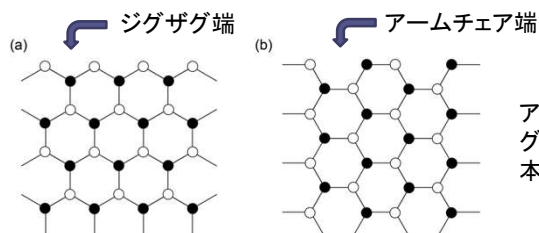
結果として、この予言は『有効ディラック演算子のゼロモード』が与える

「トポロジカル量子効果」

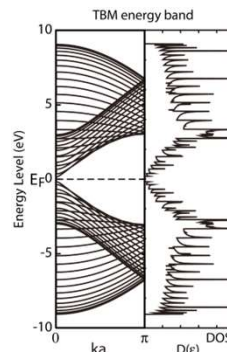
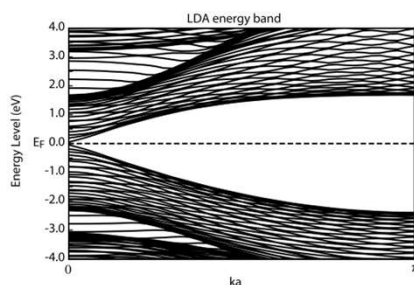
の物質中での発見と制御、活用、応用、の一例であることが後に分かった。

18

ナノグラフェンの端

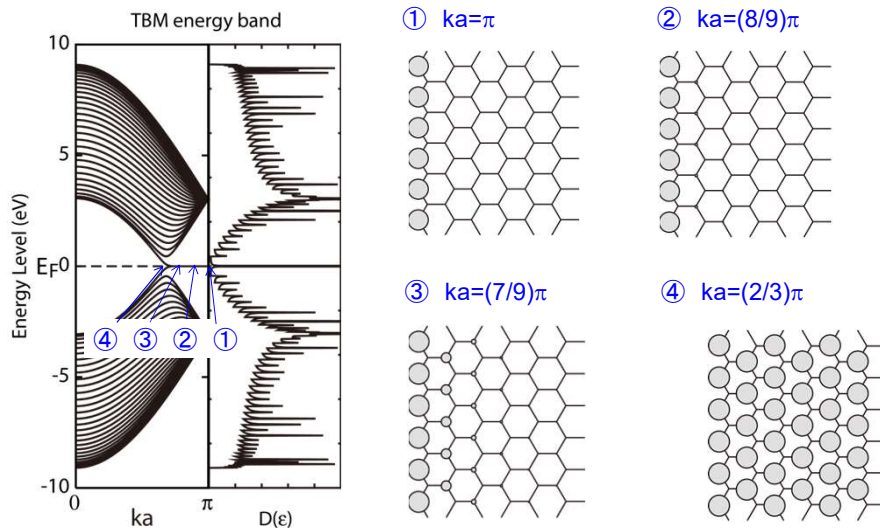


アームチェア端をもつ
グラフェン・アームチェアリボン
は本質的に半導体型ギャップをもつ。



19

ジグザグ端におけるエッジ状態



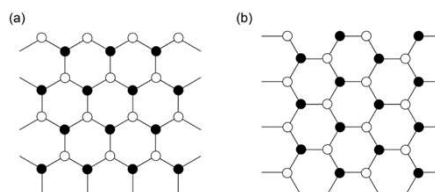
20

20

グラフェン・ゼロモードの物理

強結合模型によるグラフェンの電子状態
2副格子構造上の電子模型

$$H_{TBM}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 0 & H_{AB}(\mathbf{k}) \\ H_{BA}(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix}.$$



ゼロエネルギーのモードがカーネル状態である理由

$$H_{TBM} = \begin{pmatrix} 0 & H_{AB} \\ H_{BA} & 0 \end{pmatrix}, \quad H_{AB}\varphi_B = 0 \Rightarrow \psi_{zero} = \begin{pmatrix} 0 \\ \varphi_B \end{pmatrix}$$

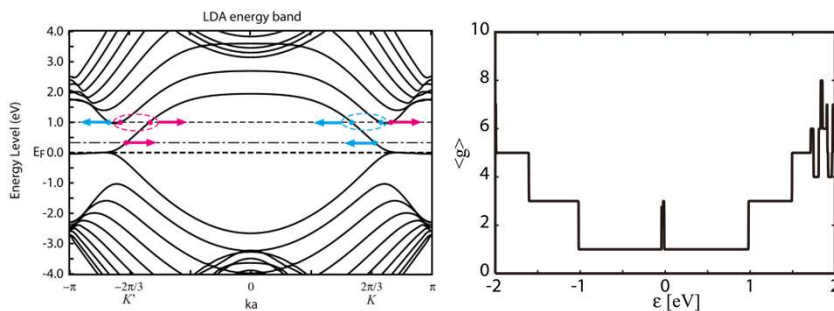
$$H_{TBM}\psi_{zero} = \begin{pmatrix} 0 & H_{AB} \\ H_{BA} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \varphi_B \end{pmatrix} = 0 \cdot \psi_{zero}$$

21

21

完全伝導チャンネルの存在

参照: K. Wakabayashi,
T. Enoki and T. Ando ed. "Phys. Chem. Graphene" (Pan Stan. 2013).

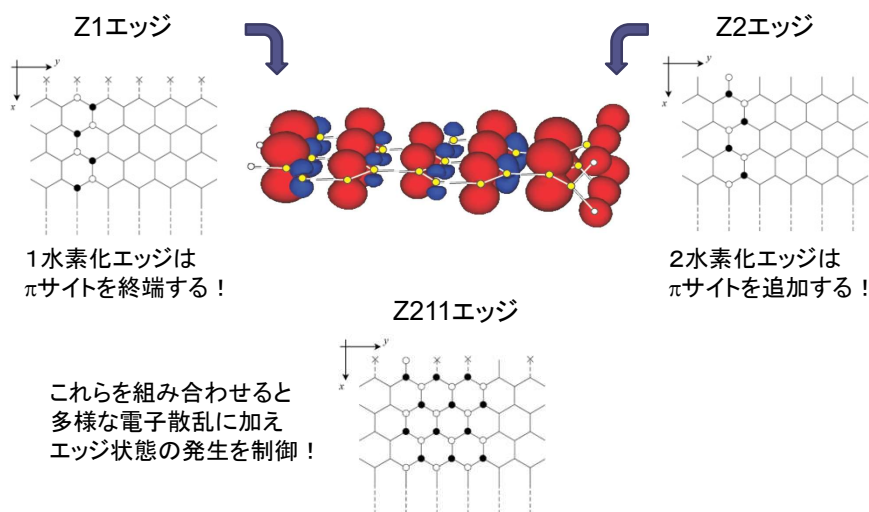


有限長 ($L \gg W$) の端が完全に定義されたジグザグリボンでは、
「量子コンダクタンスを示す伝導チャンネル」が必ず形成される。

22

22

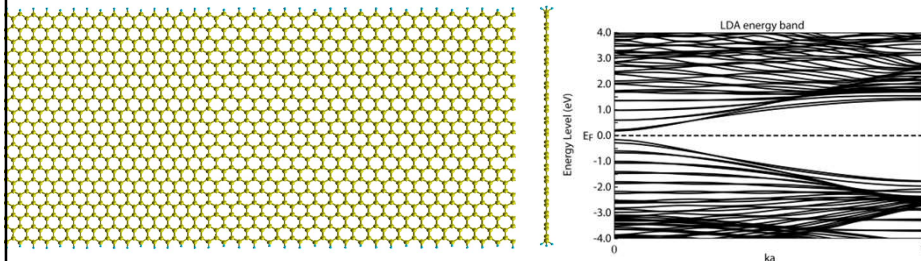
エッジの修飾: 2水素化と1水素化



23

23

エッジ形状とゼロモード: Z211 edge



ジグザグ方向でも水素の吸着状況によって「エッジ状態が消失」することがある。

現在では、

- エッジ状態の発生を判定する方法 : 笠・初貝の判定法
- エッジ状態を消失させたジグザグ端 : Z211端
- エッジ状態を発生するアームチェア端 : A21端

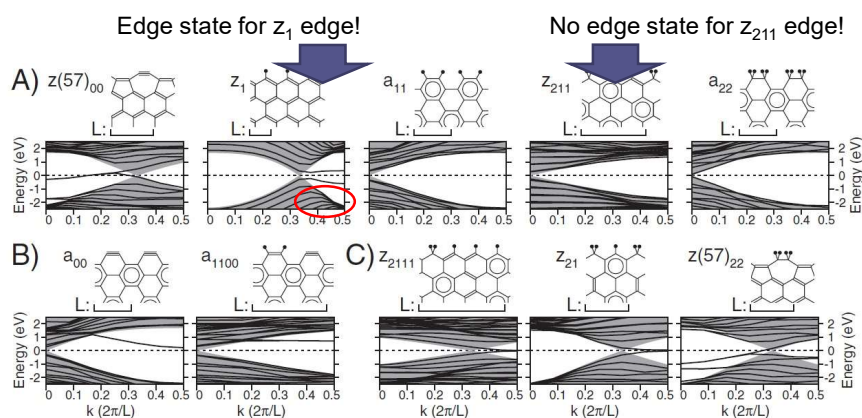
が知られている。

自由に「エッジ状態を発生・消失させた端」を設計可能になってきている。

24

24

DFT計算によるバンド構造の例



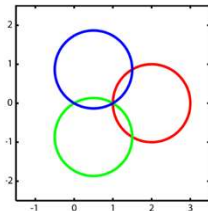
Cf. Wassmann, et al., PRL **101**, 096402 (2008).

25

25

笠・初貝図形による判定例

Z1エッジ

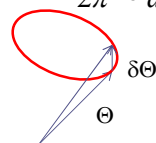


$$\theta_{\mathbf{k}} = \text{tr}(\Theta_{\mathbf{k}}) = -i \ln \left[\det(H_{eo})_{\mathbf{k}} / \det(S)_{\mathbf{k}} \right]$$

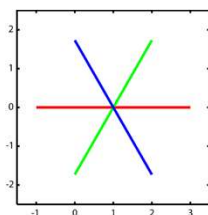
$$n = \frac{1}{2\pi} \int_{\theta_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0}}^{\theta_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0 + (\pi/(2\bar{a}), 0)}} d\theta_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2\pi} \int_C \frac{d\theta}{d\mathbf{k}} \cdot d\mathbf{k}$$

回転数 n の変化

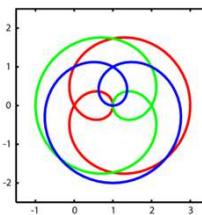
エッジ状態の存否



A1エッジ



A21エッジ



1stBZ
全域で！

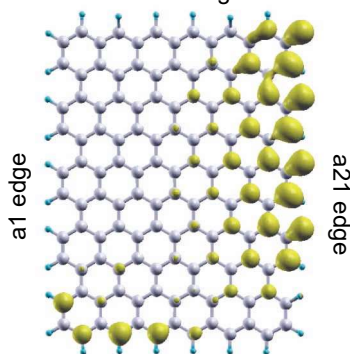
26

26

局所エッジ状態を持つ構造

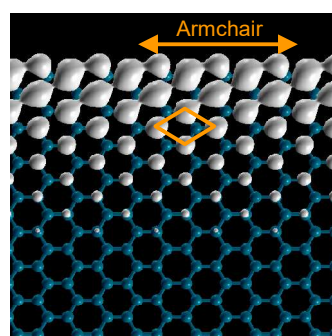
Armchair軸方向のみがエッジ状態を持つようにもできる。

z211 edge



z1 edge

a21 edge

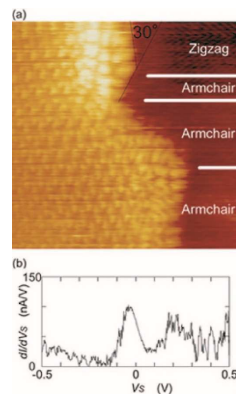


27

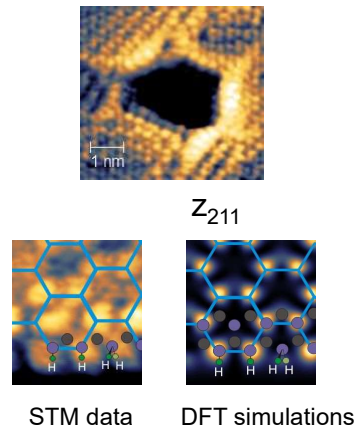
27

実験同定されたエッジ状態の有無

Kobayashi et al. (2005)



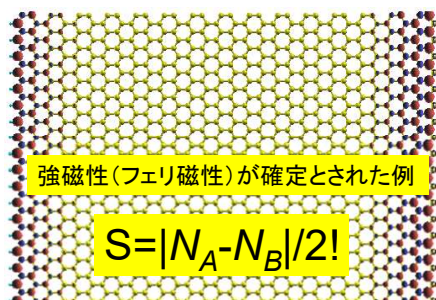
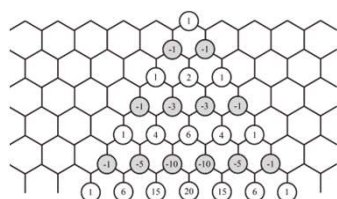
Ziatdinov et al. (2011)



28

28

局在性ゼロモードと強相関効果



表面モードに関連する
「縮退ゼロモード(平坦バンド)」
の発生



局在型・非結合性ゼロモード



縮退固有モード: 一体項対角型
二体項(電子・電子間散乱)が支配的



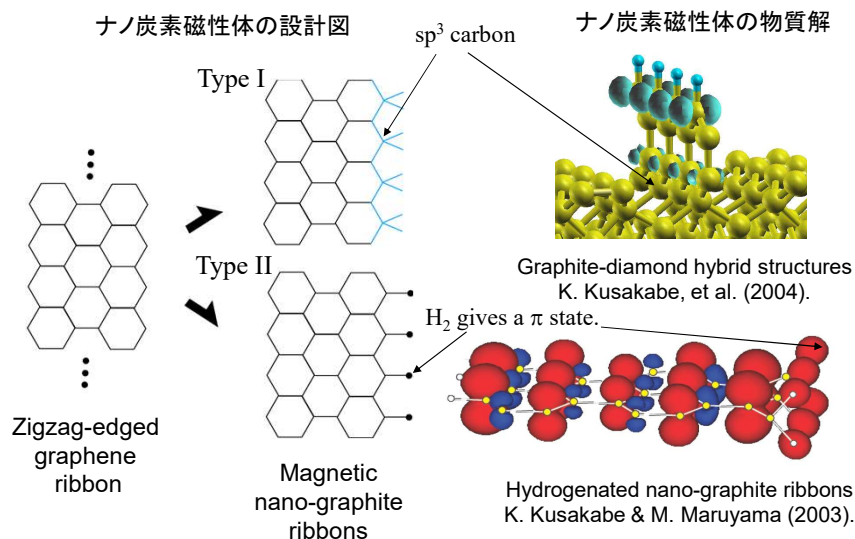
強相関電子系

- 強い量子効果と磁性
(強磁性・反強磁性・近藤効果)
- 強い量子効果と超伝導
(高温超伝導の可能性あり)

29

29

磁性を帯びたナノ炭素構造の物質解

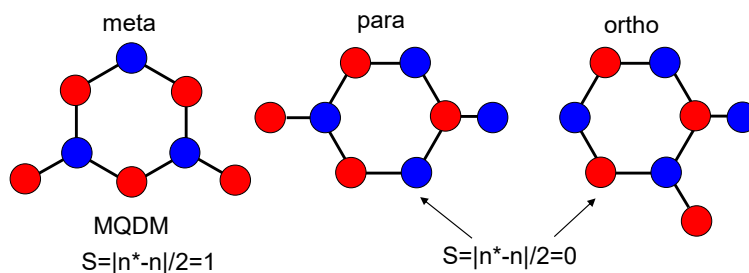


30

30

分子磁性における設計法

オフチニコフ則 (Ovchinnikov's rule)



n^* : 星組炭素の数 (赤丸), n : 非星組炭素の数 (青丸)

各炭素原子はスピン $S=1/2$ の π 電子をもつ。

これらの「小さな磁石」はお互いに反平行な向きを向く力を受ける。

: 反強磁性的運動交換相互作用

より多くの上向きスピン電子があると、分子は強い分子磁石になる。

このルールの成立が、水素化グラフェンの広範な構造で明らかになっている。

31

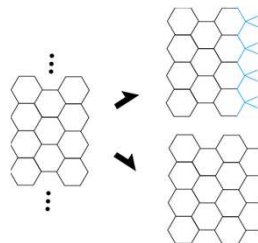
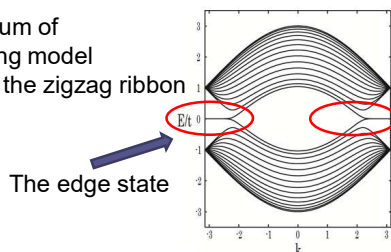
31

エッジ磁性構造の設計と確認

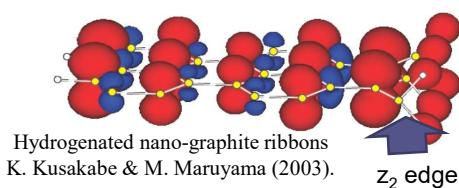
- 1996: edge states at mono-hydrogenated zigzag edge

M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, K. Kusakabe (1996).

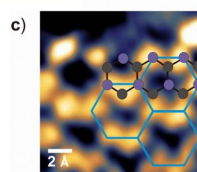
Energy spectrum of the tight-binding model for π -states of the zigzag ribbon



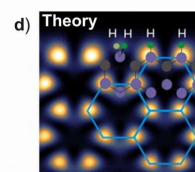
- 2003: magnetic nanographite



Hydrogenated nano-graphite ribbons
K. Kusakabe & M. Maruyama (2003).



Cf. Z. Maxim, et al. PRB (2013).

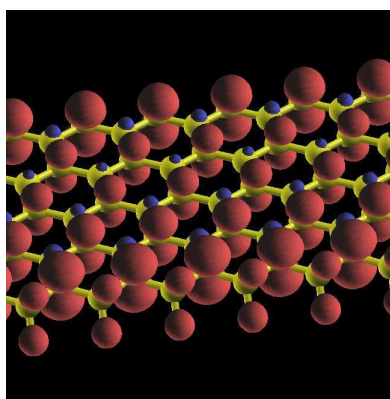


32

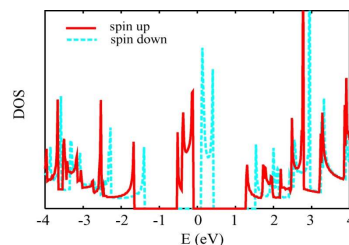
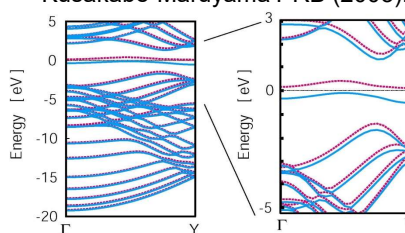
32

磁性を帯びた水素化グラフェンリボン

Kusakabe-Maruyama PRB (2003).



LSDA calculation of the magnetic nanographite ribbon with mono- & di-hydrogenated zigzag edges (Isosurfaces represent spin density)



DOS of the magnetic graphene ribbon

33

33

グラフェン・リボンの合成方法

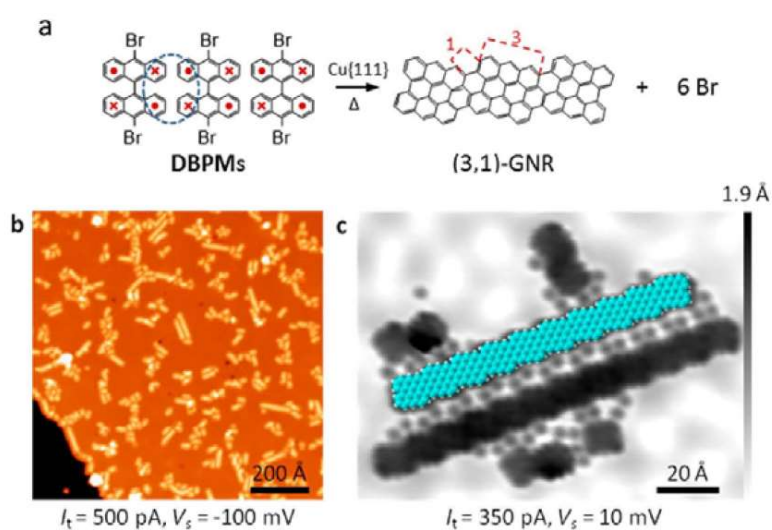
参照: T. Enoki and T. Ando ed. "Physics and Chemistry of Graphene"
(Pan Stanford 2013).

- 化学蒸着法
- 酸化グラフェン
- 炭素ナノチューブのアンジッピング
- 熱誘起構造変化
- 電子ビーム露光、STM/AFM露光
- 結晶選択性化学反応
- 芳香族分子からのボトムアップ合成

34

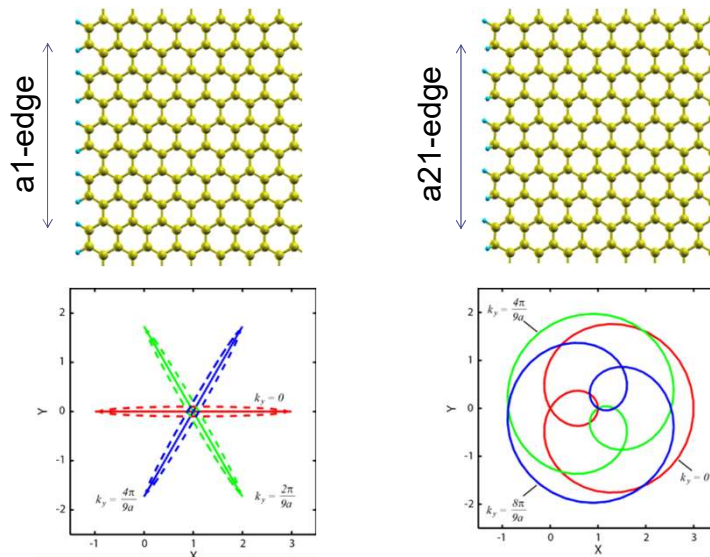
GNRの合成例

Ref. J. Cai, et al., *Nature* **466**, 470 (2010).
P. Han, et al., *ACS Nano* **8**, 9181 (2014).



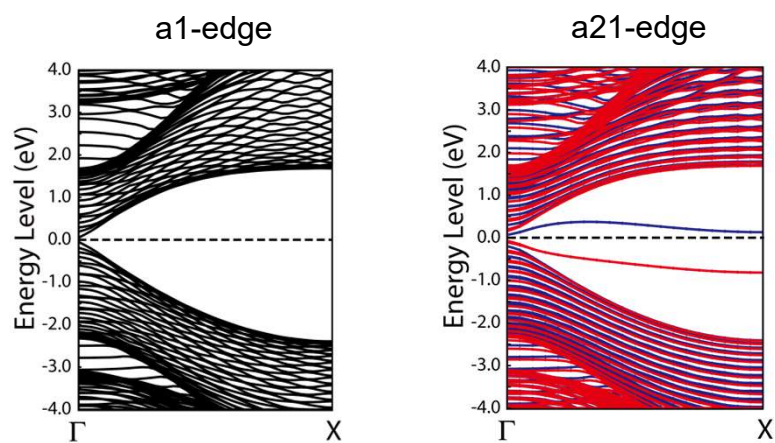
35

アームチェアエッジでのエッジ状態



36

アームチェア端に現れる平坦バンド



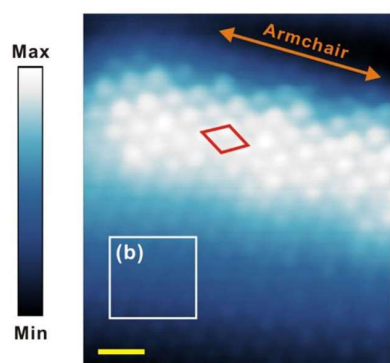
通常の安定アームチェア端は
ディラック分散を見せるだけ。

しかし、化学的に修飾することで、
磁気モーメントをもつ平坦バンドも発生しうる。

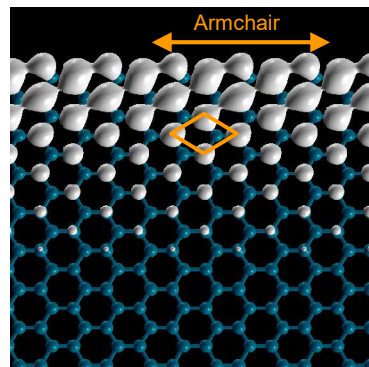
37

37

実測データに現れるエッジ状態



Cf. M. Ziatdinov, et al., PCCP submitted.



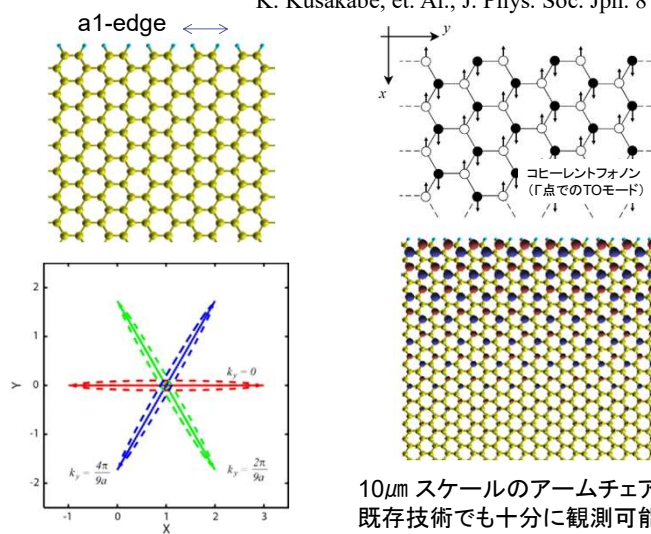
a21-a21 ribbonのエッジ状態

38

38

アームチェアエッジでのエッジ状態

K. Kusakabe, et. Al., J. Phys. Soc. Jpn. 87, 084716 (2018).



10 μm スケールのアームチェア端なら
既存技術でも十分に観測可能。

39

ナノ炭素材料を生かす

「理論設計法が強力に使えるナノ炭素材料」に適したデバイス設計法を考察する。

幾何構造による材料分類

- 基本となる対称性
 - グラフェン・蜂の巣格子
- 原子スケール構造
 - 原子欠陥
 - フラーレン類
 - チューブ、ホーン
 - 端(ジグザグ、アームチェア)
 - 官能基
- ナノスケール構造
 - グラフェン積層構造
 - チューブ・バンドル
 - ナノポア

極限環境を模倣した計算法

- 超高真空
 - スーパーセル法
- 媒質・媒体中(溶液、反応媒体)
 - スーパーセル法
- 圧力下、応力下(垂直、剪断)
 - 応力一定MD
- 強電場・強磁場
- 粒子線照射下
 - 時間依存計算、MD

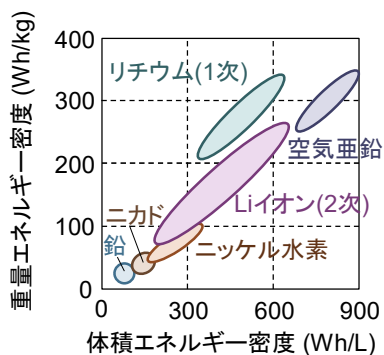
40

40

Liイオン・キャパシタの特徴

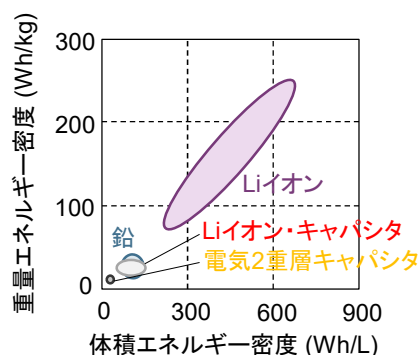
体積エネルギー密度

- Wh/L : 1L (リットル)のエネルギー量



重量エネルギー密度

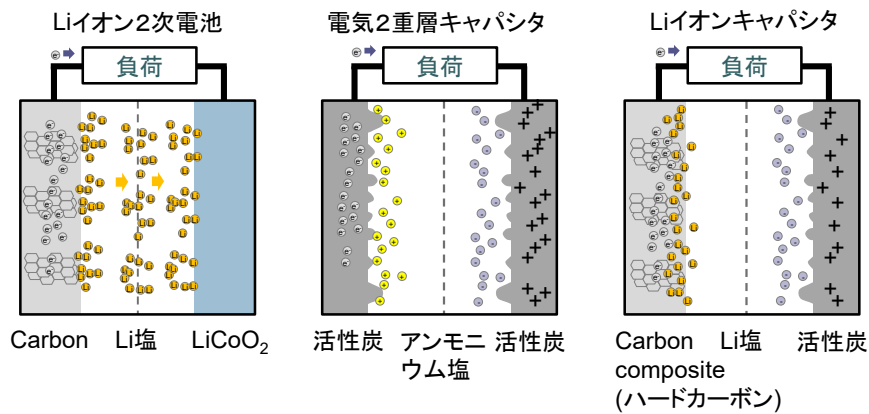
- Wh/kg : 1kgのエネルギー量



41

41

蓄電デバイスの構造



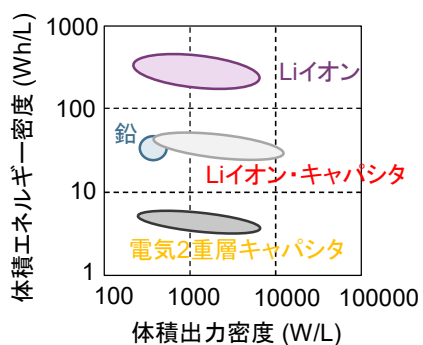
42

42

Li-ion キャパシタ(LIC)の性能

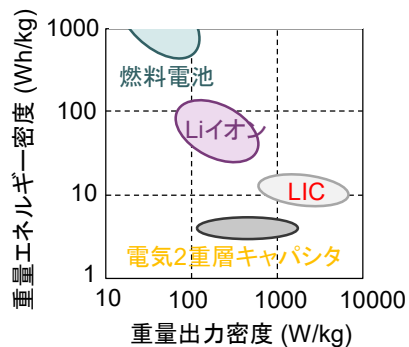
体積密度

■ 出力密度に利点



重量密度

■ 重量出力密度に利点



負極電位安定固定して、大きな正極電位を採れる。
逆に、正極電位固定で安定した負極電位を採れる。

43

43

充電できる！

- ロードを接続した瞬間に動作できるとは、「充電状態」が与えられることを意味する。

ここに現実の観測結果を加えてみよう！

- LICは「過放電状態」にしてはならない。

するとさらに戻って、

- LIC負極はLiプレーディングにより作成される。

さらに推論して、

- LICでは、Liの運動を電極近傍の限られた空間にのみ生じるようにして、充放電繰り返しが生じるようにしている。

動作しているときの充電状態とは、ナノスケール以下のLiの移動で「セット」されるものである、ということが否定されてはまだいない。

ナノスケールでのLiの炭素近傍での運動を理解しておいてから『設計』し直しても良い。

44

44

負極素材としての SWNT

- Liを多く吸蔵できる負極素材が必要である。 Li吸蔵量＝充電容量
グラファイトのLi吸蔵量 Li:C=1:6

- SWNTは実験により、**高いLi吸蔵量**を示している。

末端にキャップ付き Li:C=1:6

末端にキャップ無し Li:C=2:6 [Ref.1]

粉砕後 Li:C=2.7:6 [Ref.2]

- [Ref.1] H. Shimoda, B. Gao, O. Zhou, et al, Phys. B 323, 133-134 (2002)
- [Ref.2] B. Gao, A. Kleinhammers, et al, Chem. Phys. Lett. 307, 153-157 (1999)

- 理論計算によるLiイオン吸蔵のシミュレーションも実施されている。 [Ref. 3,4]

[Ref.3] V. Meunier, J. Kephart, C. Roland, J. Bernholc Phys. Lett. 88 075506 (2002)

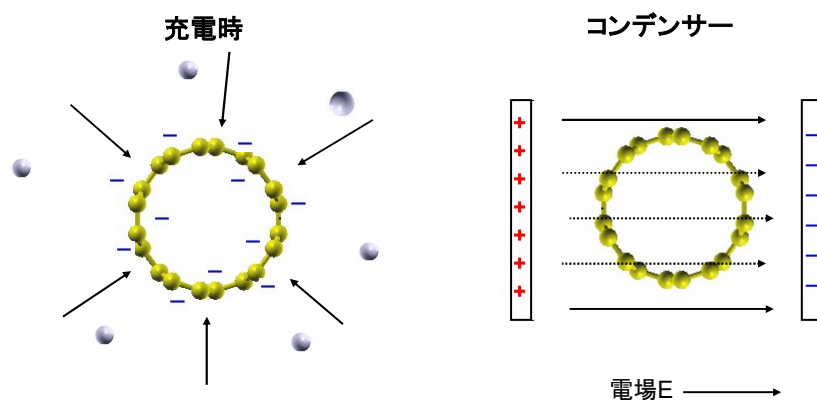
[Ref.4] K. Nishidate, M. Hasegawa Phys. B 71 245418 (2005)



45

45

Li吸蔵における電界の影響



- 充電時には、左図のようにSWNTに電子が溜まり、電界が生じていると考えられる。
- 本研究ではコンデンサー中に置かれたSWNTとLiを考え、電界の影響について調べる。

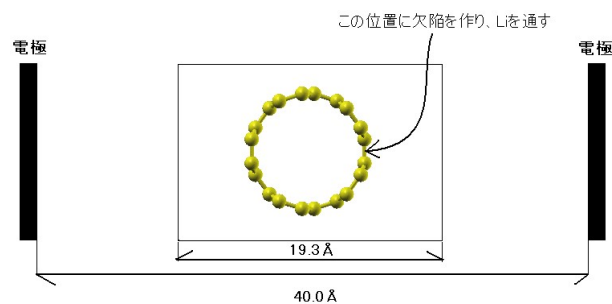
46

46

コンデンサー配置でのESM

電界をかけた(5,5)SWNTのLi吸蔵について調べる。

- 第一原理計算プログラム
 - TAPP+effective screening medium method(ESM)
 - Ultra-soft pseudo potential
- Cut off enegy 340[eV] K points $1 \times 1 \times 5$
Li,1 C,60 /Unit cell

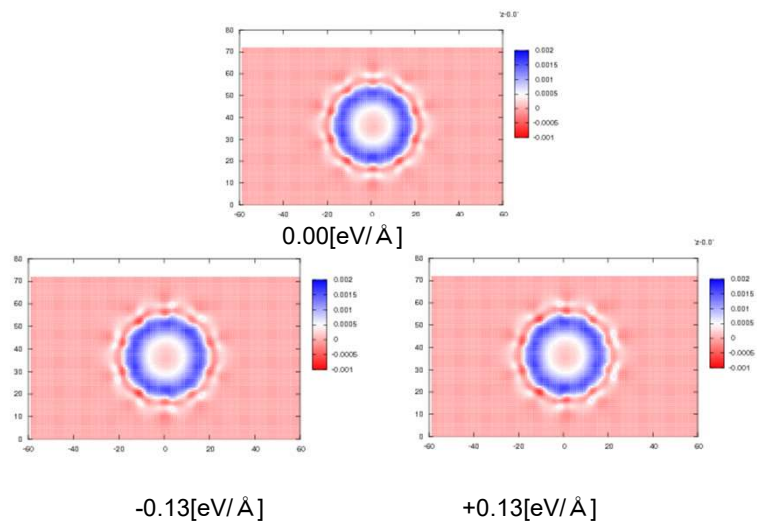


47

47

Liの電荷密度の変化

6員環を通過するとき。



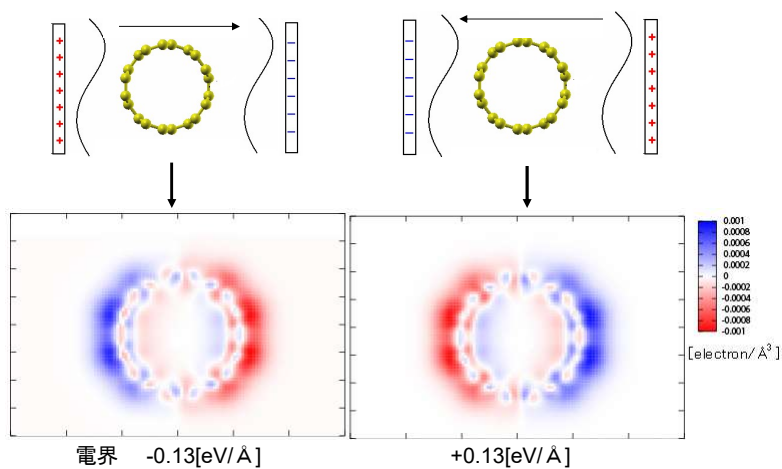
48

48

SWNTの電荷密度の変化

電界中のSWNTの電荷密度から、電界のない状況でのSWNTの電荷密度を引いて、z方向に関して足し合わせている。

- 外部電界を遮蔽するように電荷密度が変化している。

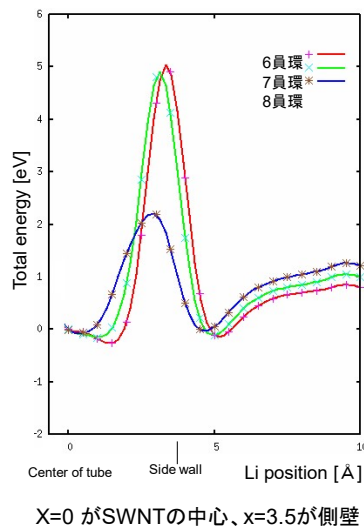
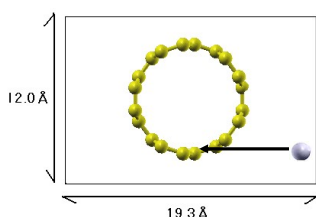


49

49

欠陥によるエネルギー障壁の変化

- Liの位置に対し、炭素原子を固定して計算を行った。
- 欠陥を通ることによってエネルギー障壁が低下する。
- 8員環欠陥では半分以下に低下する。



50

50

メタダイナミクス

反応座標系

$$\mathbf{s} = (s_1, s_2, s_3, s_4, s_5, s_6, \dots) \equiv (x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots)$$

$$\mathbf{F}_{0i}^t = -\frac{\partial E_0(\mathbf{s}^t)}{\partial \mathbf{s}_i^t} : \text{Interatomic force}$$

t : メタステップ数

ガウス型ポテンシャル

$$E_g(\mathbf{s}^t) = \sum_{t' < t} \prod_i W \exp\left[-\frac{|\mathbf{s}_i^t - \mathbf{s}_i^{t'}|^2}{2\delta s^2}\right]$$

W : ガウス型ポテンシャルの重み

δs : ステップパラメタ

$$\mathbf{F}_{gi}^t = -\frac{\partial E_g(\mathbf{s}^t)}{\partial \mathbf{s}_i^t} : \text{Gaussian driving force}$$

$$\mathbf{F}^t = \mathbf{F}_0^t + \mathbf{F}_g^t : \text{Total driving force}$$

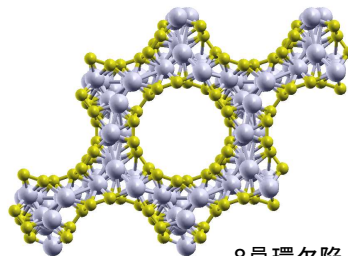
$$\mathbf{s} \text{ のアップデート } \quad \mathbf{s}^{t+1} = \mathbf{s}^t + \delta s \mathbf{F}^t / |\mathbf{F}^t|$$

51

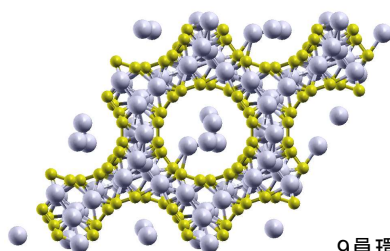
51

SWNT内へのLi拡散

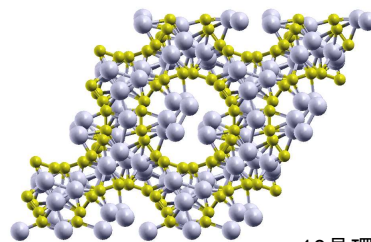
- 全体では Li_3C_6 までLiを詰めている。
- メタダイナミクスによってポテンシャルを埋めなければ拡散は起こらない。
- 7,8員環欠陥では、SWNT内へ拡散しない。
- 9員環欠陥では内:外=0.17:0.83
- 10員環欠陥では内:外=0.3:0.7



8員環欠陥



9員環欠陥



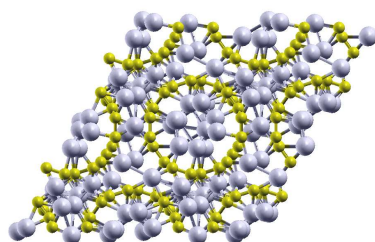
10員環欠陥

52

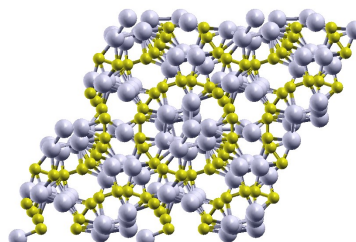
52

SWNT内へのLi拡散

- 11,12員環欠陥共にLiの比は内:外=0.5:0.5
- Liは自由散乱しながら出入りを繰り返す。



11員環欠陥



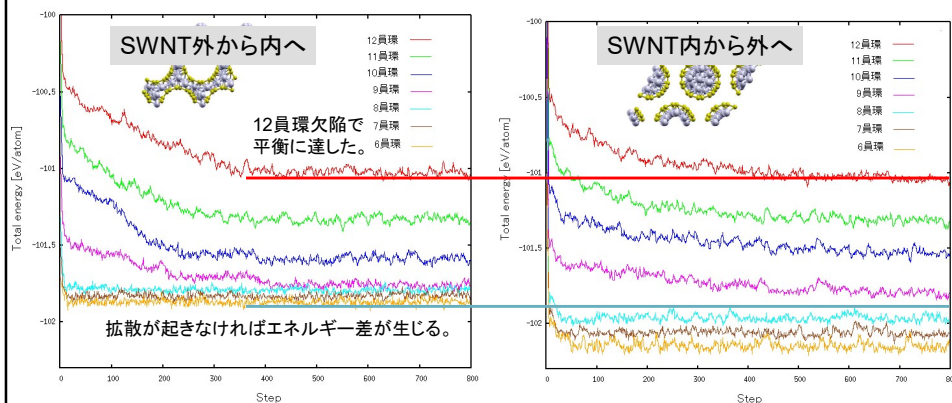
12員環欠陥

53

53

Li拡散による全エネルギーの変化

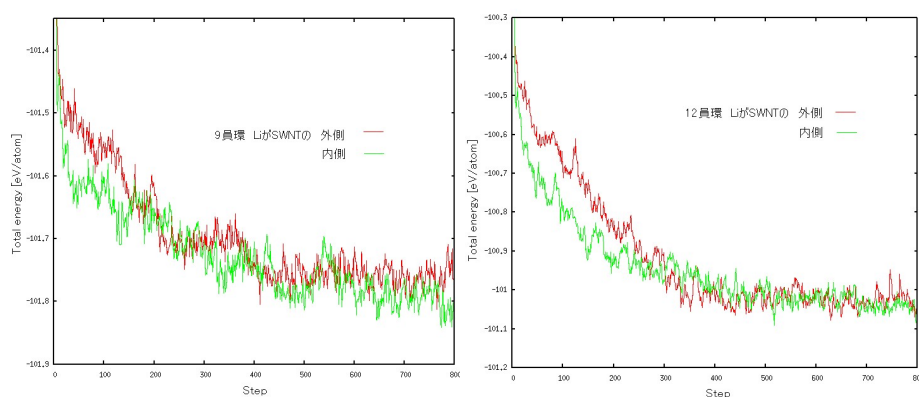
- 9～12員環欠陥では、LiがSWNTに拡散することによって全エネルギーが低下する。



54

54

Liの入り易さ、出易さ

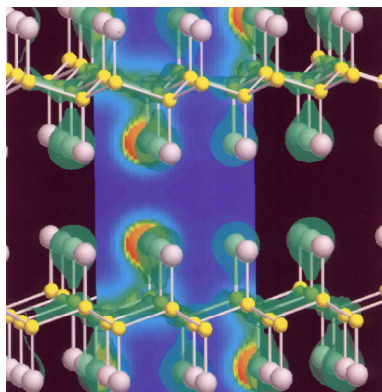


- SWNT内から外への拡散の方が、小さなステップ数で進行している。
- それぞれの欠陥について、拡散するLi比とそのときの全エネルギー変化はほぼ同じ値になっている。

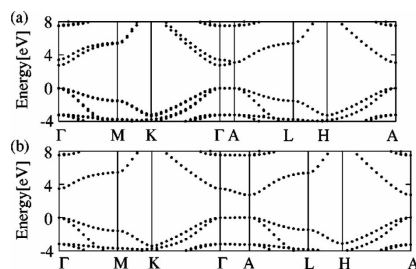
55

55

フッ化炭素CFの電子状態



Crystal structure of CF



Upper figure: Hex-CF

Lower figure: Tri-CF

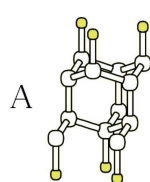
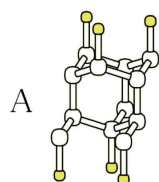
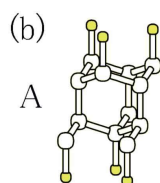
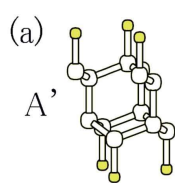
CF : Direct-gap semiconductor

56

56

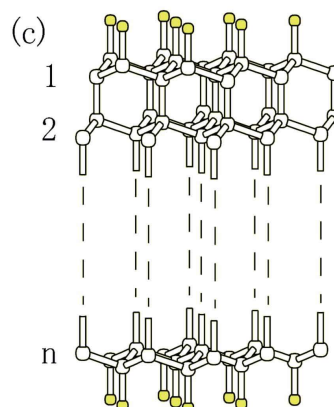
ステージ構造をもつ C_nF

理論的設計例



Hexagonal C_2F

Trigonal C_2F

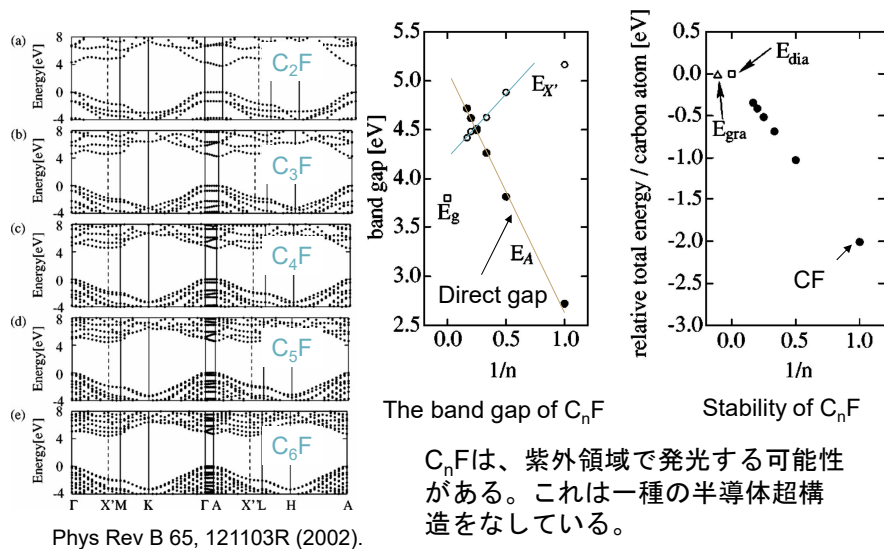


C_nF : Fluorinated nano-diamond

57

57

C_nF のバンド構造



58

58

超薄膜 C_nF へのドーピング方法

- Post-synthesis doping
 - Ion implantation
 - Chemical doping in C_nF stage structure
 - Field effect
- Pre-synthesis doping
 - Boron doping in graphite
 - Co-doping (B_xN_y & H) in graphite

高純度 C_nF の合成には、

High-pressure, high-temperature synthesis

59

59

ワイドギャップ半導体の電子親和力

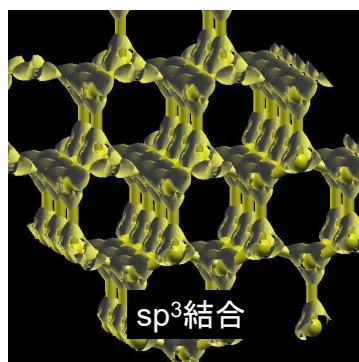
- 充分大きな表面から、その表面の特徴的な長さ程度の距離を離れた場所を無限遠として、その位置での電子に対するポテンシャルエネルギーを $\phi(\infty)=0$ とする。このときの仕事関数をフェルミエネルギー E_F と同一視するとして定義すると、 E_F は表面の詳細に依存する。
 - 面方位
 - 表面構造
- 定性的・定量的評価は第一原理電子状態計算によって可能であると考えられている。
- 特に、ワイドギャップ半導体では、負性電子親和力 (Negative Electron Affinity: NEA) が現れうる。

60

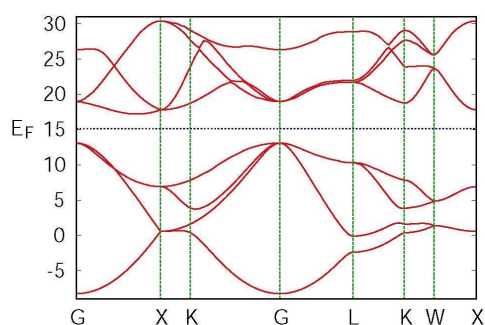
60

立方晶ダイヤモンド

電子密度の空間分布



立方晶ダイヤモンドのLDAによるバンド計算例



系はワイドギャップ半導体

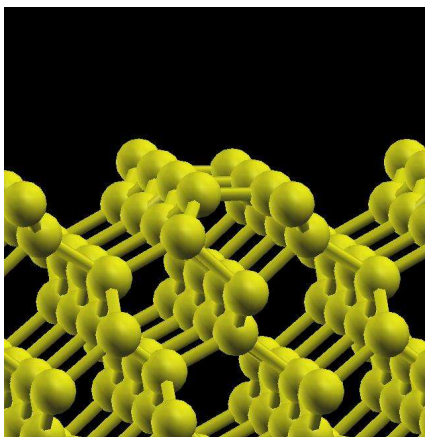
Kohn-Sham-LDA ではJanakの議論により orbital energy からギャップ評価を行う。が、MR-DFTでは素励起評価を行って良い。

61

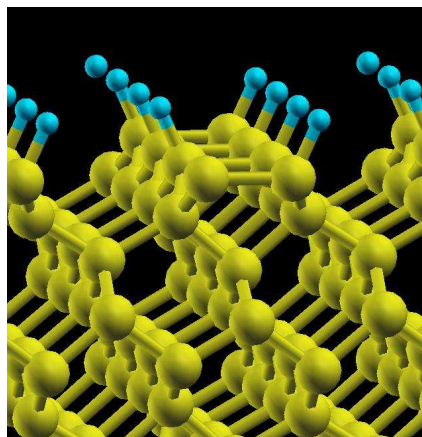
61

ダイヤモンド 2×1 (100)表面

Clean surface



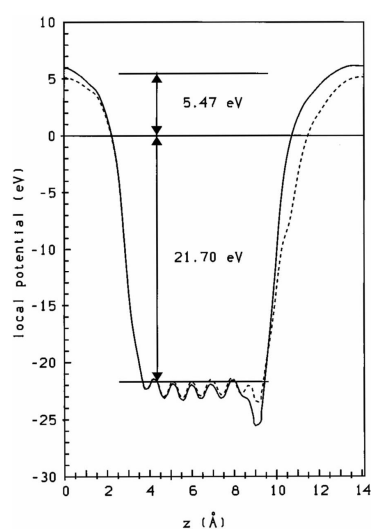
Hydrogen terminated surface



62

62

水素化ダイヤモンドにおける負性電子親和力



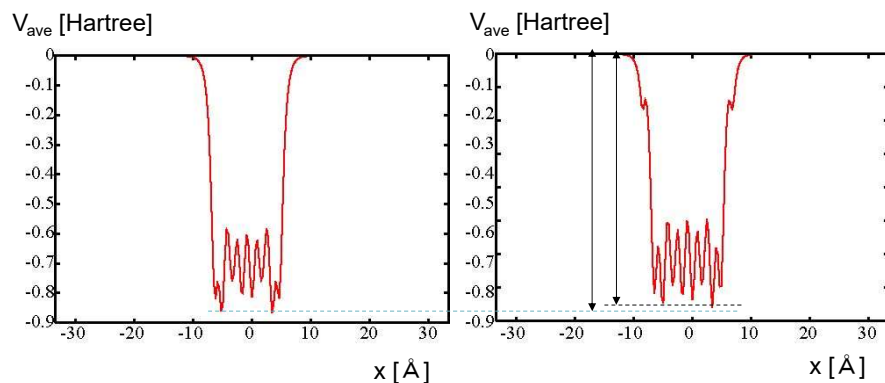
Furthmüller, Hafner and Kresse (1996).

- 仕事関数や電子親和力の評価はスラブ模型を用いた第一原理電子状態計算によって評価できる。
- 半導体ギャップの評価はLDAでは困難である。そこで、 $E_g = 5.47$ [eV] (実験値)が用いられている。

63

63

水素化による有効ポテンシャルの変化

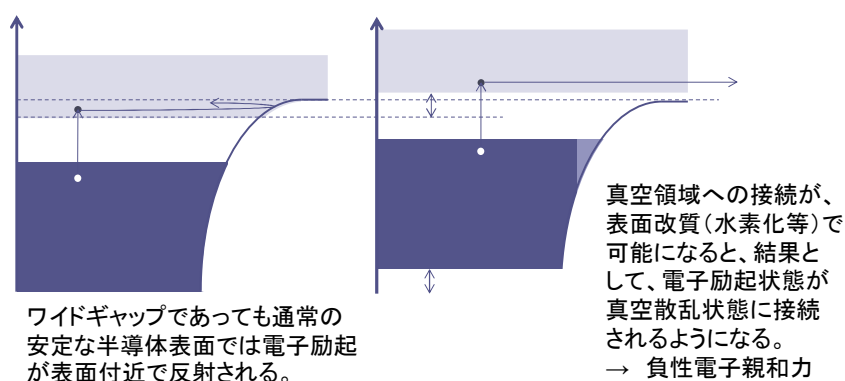


スラブ構造の膜厚や、真空層厚に対して各物理量は変化していく。そのため、電子親和力の評価には、ポテンシャルや価電子帯のエネルギーに関する収束を見る工夫が必要である。

64

64

負性電子親和力と電子線源設計

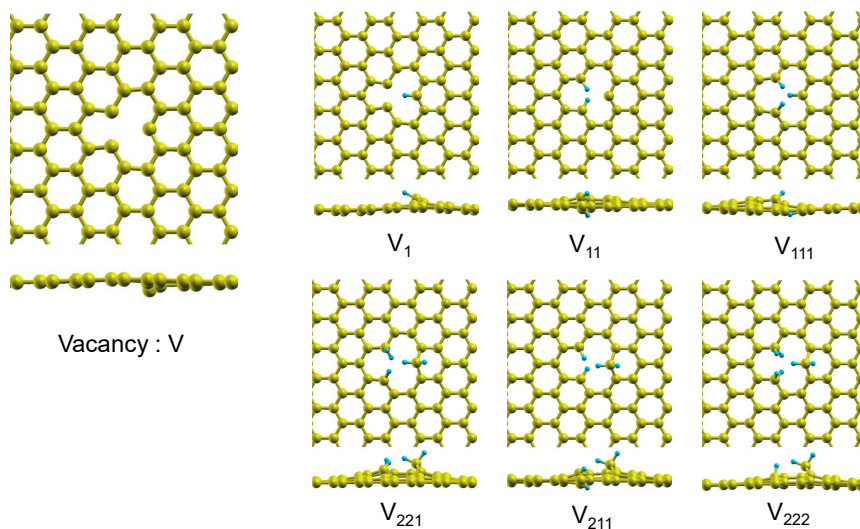


物質構造を具体的に決定しながら、電子・正孔励起を直接評価する方法は、既に与えられている。ただし、精度評価の結果からは、計算技術単独ではあくまで予測段階にあると言わざるを得ない。(利用者の判断に任されている。)

65

65

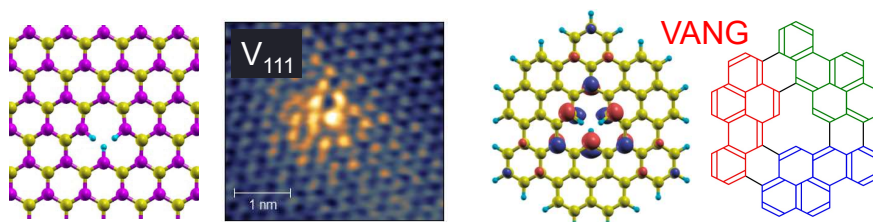
原子欠損と水素化原子欠損



66

66

三水素化原子欠損構造



グラフェン面上に形成された V_{111}
Ziatodinov, PRB (2014).

V_{111} をもつ多環芳香族分子
Morishita, JPSJ (2016).

存在の確証:
グラフェン面上の V_{111} は合成方法を含めて
実験的に確定している.

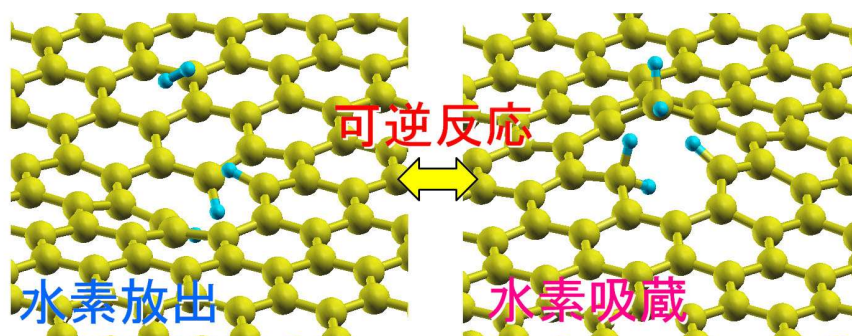
V_{111} をもつ六角形アームチェア端の
分子は実験的合成例はまだない.

三水素化原子欠損 V_{111} (触媒活性中心)は多様な構造に作り込まれる.

67

67

V₁₁₁への水素吸着反応と逆反応



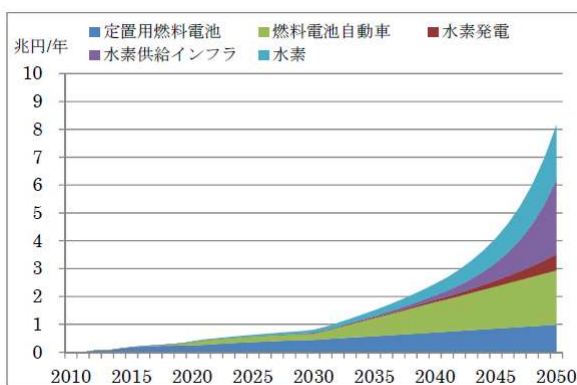
既知の有機ハイドライド系を凌駕しうる点がある。

68

68

市場規模推測

我が国における水素・燃料電池関連の市場規模予測



[出典] 日本エネルギー経済研究所

我が国はこの分野の研究・開発と実用化において、世界的に先導してきている。
諸外国、特に米国・欧州における燃料電池車戦略の進展も著しくなっている。

69

69

水素供給チェーン



[出典] 資源エネルギー庁作成

水素化社会インフラ形成には、水素供給段階に本質的解決が求められる課題が存在。

70

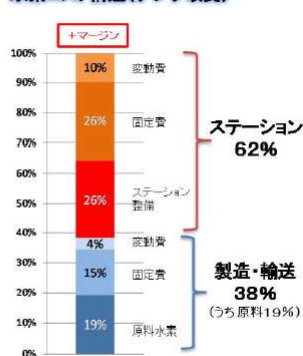
70

供給段階での燃料コスト

ガソリン価格の構成比
(2012年)



水素コスト構造(ナフサ改質)



ステーション
62%

製造・輸送
38%
(うち原料19%)

液体水素の維持、OHの脱
水素ともに装置設置・ラン
ニングコストの両者が高くなる。

液体水素は輸送時維持困難
(ボイルオフによるロス)、安
定OHの製造にもコスト発生。

(※) 稼働率100%を仮定した場合のコスト構造(≠価格)

[出典] 資源エネルギー庁作成 (ガソリン価格については日本エネルギー経済研究所調べ)

【課題】 輸送に最適な安定状態を提供する、
安価な物質系を容易な合成法で作り、
貯蔵時も放出時も低ランニングコストと省エネルギーで実現！

新発明が解を
提供します。

71

71

有機ハイドライド (OH) : その限界



標準的液化水素を供給源とした水素ステーションは、現在なお数億円規模の投資を必要とする。

代替候補のOHでは、



脱水素化 (酸化脱水素)



OH は触媒の利用と高温・高圧での動作が必須のプラントを消費地に必要とする。

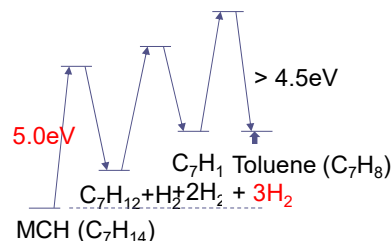
すると、液化水素代替においては必ずしも最適解とはなっていない。そこで、

非吸熱、または発熱反応で脱水素過程が発生する「安全・経済的水素媒体」が必用。

MCHからの脱水素過程の課題

- 吸熱反応：エネルギー供給が必用、
- 高活性障壁：金属触媒等が必用。

熱分解時の吸熱量: 2.14 eV (obs.)
(2.68 eV (in calc.))

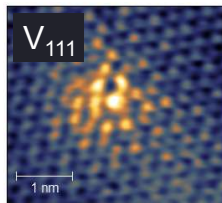
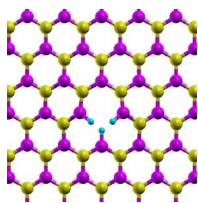


72

72

物質構造に関する補足

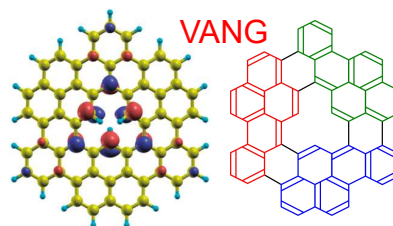
三水素化原子欠損 V_{111} (触媒活性中心) は多様な構造に作り込まれうる。



グラフェン面上に形成された V_{111}
Ziatodinov, PRB (2014).

存在の確証:

グラフェン面上の V_{111} は合成方法を含めて実験的に確定している。



V_{111} をもつ多環式芳香族分子
Morishita, JPSJ (2016).

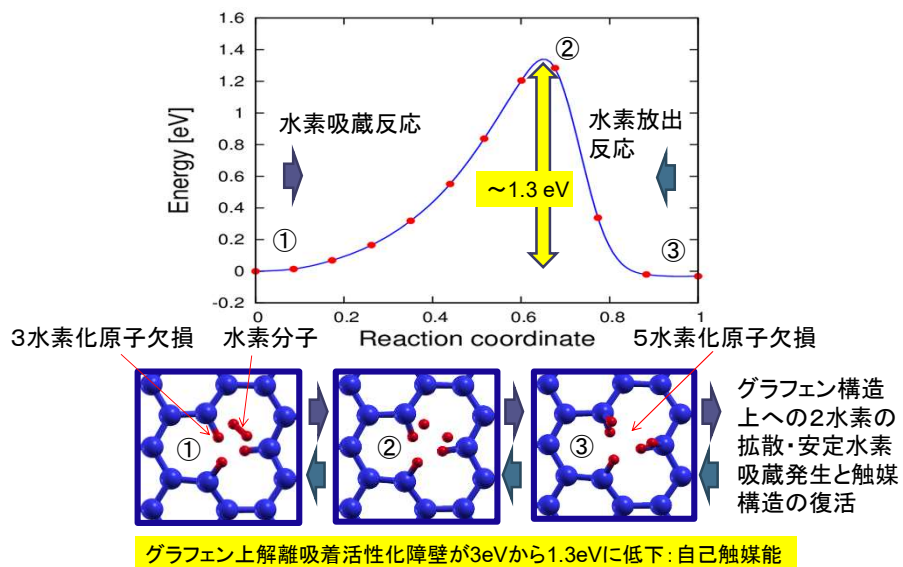
V_{111} をもつ六角形アームチェア端の分子は実験的合成例がない。
(有機合成すればさらに新規知財の発生が見込まれる。)

新規発明の一つは「 V_{111} 構造の触媒機能の利用」に関する。(赤矢印部分)
 V_{111} 構造上の反応活性化 $\Rightarrow$ 炭素材料・有機分子利用水素貯蔵デバイス

73

73

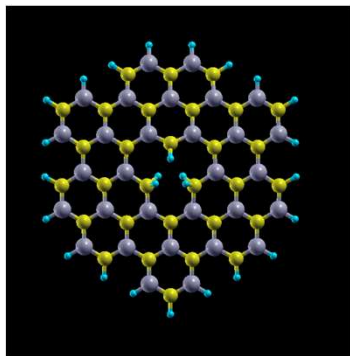
自己触媒構造の発明



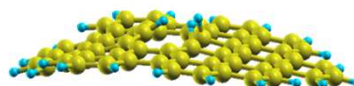
74

74

Paths : migration & desorption



Migration path of a H atom on VANG

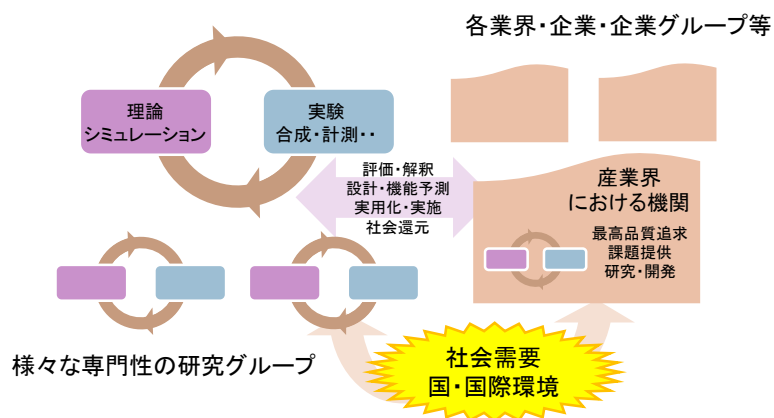


Desorption path of a H molecule from VANG

75

75

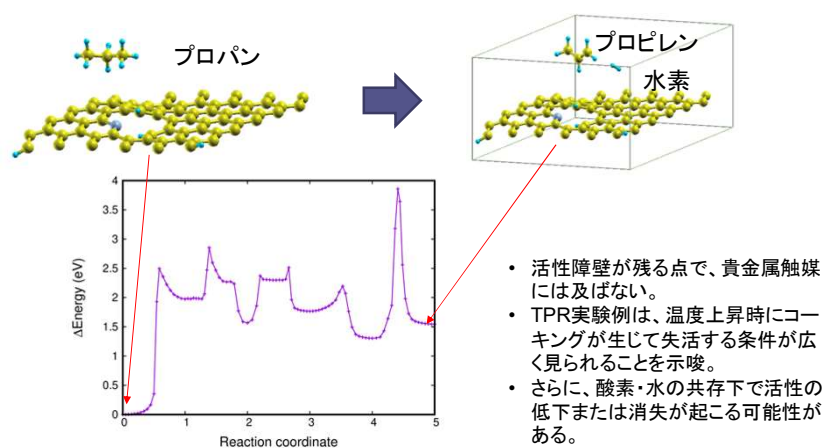
展望：産学連携の相互作用



76

76

プロパン脱水素反応経路の例



77

77

連携から見込まれる展開

- 水素化原子欠損の構成により水素の吸収・放出が容易化。
- オクタン、ヘプタンの脱水素反応を賦活化で活性化しうる。
- プロパン、ブタン等、短いアルカン分解には高温が必要。
- 大量合成法を必要とする。

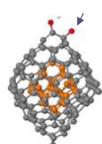
これらの当初見通しを超えるために、

- 賦活化法(スパッタリング法他)の多様化
- 弾性反跳粒子検出法(ERDA)、ラザフォード後方散乱分析(RBS)、昇温還元法(TPR)、質量分析(MS)、等を組み合わせて水素関連技術への貢献を展開していく。

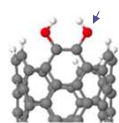
78

78

アルカン脱水素触媒としての展望



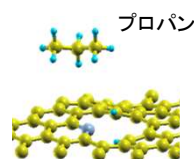
ナノダイヤモンド構造
Liu et al (2017)



カーボンナノチューブ構造
Liu et al (2017)



金属+グラフェン構造
Zhang et al (2019)



窒素置換水素化原子欠損構造
Nishikawa, Riu, Kusakabe, Takai (2021)

酸素と金属を必要としない！

産学連携による成果

【名称】アルカン脱水素触媒、及びこれを用いる水素製造方法
 【発明者】西川正浩、劉明、草部浩一、高井和之
 【出願番号】2021534080
 【請求項1】下記グラフェンを含むアルカン脱水素触媒。
 1水素化原子欠損構造、2水素化原子欠損構造、
 3水素化原子欠損構造、及び
 窒素置換原子欠損構造から選択される少なくとも1種の構造
 を有するグラフェンであって、前記構造を、
 グラフェンの原子膜 100 nm²あたり2~200個有する。

高機能化を目指して
努力してまいります。

ご静聴有難うございます。

79

79