

カーボンナノチューブ上のリチウムイオンの拡散に関する理論研究

A DFT Study on the Diffusion of the Li ion on a Carbon Nanotube Surface

北大院工¹ °川畑弘¹, 田地川浩人¹

Hokkaido Univ., °Hiroshi Kawabata¹, Hiroto Tachikawa²

E-mail: kawabata@eng.hokudai.ac.jp

【序】有機薄膜にドーブしたアルカリ金属の拡散は、半導体層の配向にダメージを与えることや電荷トラップの要因となることが指摘されている。しかしながら、伝導率だけを考えると還元力の強いアルカリ金属は優秀なドーパントである。高移動度かつ電荷トラップの大きさを制御した素子の実現には、ドーパントの拡散の制御が鍵になると思われる。本研究では、ドーパントの拡散経路や拡散の活性化エネルギーを得ることを目的とし、リチウムイオン (Li⁺) をカーボンナノチューブ (CNT) 表面に付加した系の電子状態を密度汎関数法により調べた。

【計算方法】はじめに CNT および Li⁺ を付加した CNT を密度汎関数法により完全構造最適化した。計算方法は CAM-B3LYP/6-311G(d) を採用した。CNT と Li⁺ の結合エネルギー (E_{bind}) は $E_{\text{CNT-Li(+)}}$ と $E_{\text{CNT}} + E_{\text{Li(+)}}$ の生成熱より算出した。CNT 上の Li⁺ の拡散経路は、CNT の長軸方向に Li⁺ を移動させた時のポテンシャルカーブ (PEC) より調べた。

【結果と考察】 Fig. 1 に構造最適化した CNT を示す。図中の A~H は Li⁺ が付加するサイトである。Li⁺ は結合サイトの重心上にあり、 E_{bind} は 40-43 kcal/mol であった。CNT のシリンダー部分の A-C および F, G の重心との距離 (h) は、1.837-1.853 Å であった。キャップ部分の D と E の h は、シリンダー部分とほぼ同じであった。一方、結合サイトが五員環である H では 1.915 Å と明らかに長い。Li⁺ 上の NPA 電荷は、0.921-0.937 であり、僅かであるが、CNT と電荷移動が生じている。その大きさは E_{bind} と h に関係している。Fig. 2 に Li⁺ を A→E に移動させた PEC を示す。Li⁺ は CNT の表面から約 6 Å の距離にあり、 E_{bind} は Li⁺ が C=C 結合上にある時に最も小さくなる。これは、C₆₀ やグラフェンチップ表面での Li⁺ の拡散と同様であった[1]。この構造を Li⁺ が CNT 表面を移動する際の遷移状態とした。Li⁺ が移動する活性化エネルギー (E_{act}) は、結合サイトと遷移状態の E_{bind} の差から求めた。例えば A→B の E_{act} は、6.0 kcal/mol であった。発表では、Li 原子の拡散についても併せて報告する。

[1] H. Tachikawa, *J. Phys. Chem. C*, **115** (2011) 20406., *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 10193.

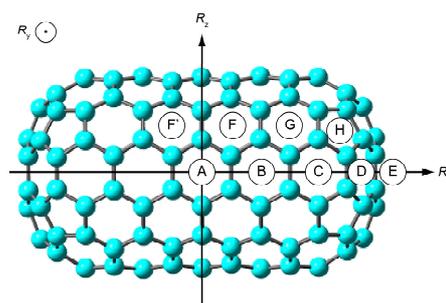


Fig. 1 Optimized structure of carbon nanotube (CNT).

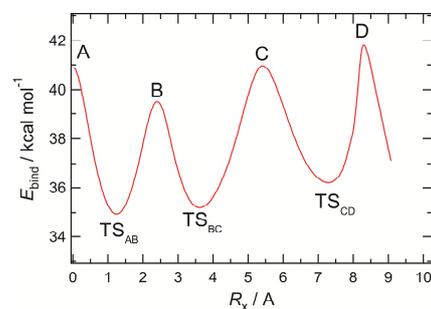


Fig. 2 Potential energy curves for the Li⁺ addition to CNT. The values were plotted as a function of R_x .