

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 21 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14085

研究課題名(和文) 巨大分子の孤立化と精密制御による電子構造調和を活かした光活性技術

研究課題名(英文) A technique for near-infrared (NIR) light activity by isolation of individual large molecules and harmony in electronic structures

研究代表者

丹下 将克 (Tange, Masayoshi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：10533458

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：ある種のフルオレン系ポリマーは、カーボンナノチューブ(CNT)のチューブ構造あるいは電子構造に敏感である。本研究では、ポリマーラッピング技術を用い、直径の大きな半導体CNTの構造選別において遠心力の低減に成功した。その低速遠心分離で得られた半導体CNTでの光吸収スペクトルは、近赤外波長で高いピーク・バレー比と低いバックグラウンド吸光度を示す。孤立分散した半導体CNTにおけるこの顕著な光学的特徴は、波長1450nm以上の近赤外発光に役立つ。さらに、本研究で得られた半導体CNTの光学的特色は、ミセルの形成で発光や光吸収スペクトル形状の平坦化が生じてしまう界面活性剤による分散の場合と著しく異なる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

擬1次元形状の半導体カーボンナノチューブ(CNT)は、近赤外波長での発光や光吸収が可能な電子構造をもつ。近赤外光応答を示す物質の種類は限られており、単元素で構成されるCNTは稀な存在である。しかし、材料として扱う場合、CNT凝集体の形成や特性の異なる多様なチューブ構造の存在によって、CNT本来の特性は潜在化しやすい。そこで、本研究結果によって、波長1500nmを超える近赤外領域でも顕著な光応答を示せるように半導体CNTの構造特異性を巨視的な光学的特性として顕在化させた。これにより、個々の半導体CNT特性を活用した工学的应用(化学物質検出や未利用な太陽光エネルギーの活用など)への展開が加速する。

研究成果の概要(英文)：Some kinds of fluorene-based polymers are noticeably sensitive to the tube structures or electronic structures in carbon nanotubes (CNTs). In this work, we have succeeded in lowering of the centrifugal force for selective extraction of specific large-diameter semiconducting CNTs (semi-CNTs) using the polymer-wrapping technique. The optical absorption spectra of polymer-wrapped semi-CNTs extracted via the low-speed centrifugation show high peak-to-valley ratio and low background absorption in near-infrared (NIR) wavelengths. Their remarkable optical characteristics in individually dispersed semi-CNTs in solution are useful for NIR fluorescence beyond 1450 nm. Moreover, their optical features are significantly different from those of large-diameter CNTs dispersed by surfactants which lead to broadening of absorption and emission spectral lines due to the formation of micelles.

研究分野：ナノカーボン複合体の光学特性

キーワード：カーボンナノチューブ ポリマーラッピング 孤立分散 低速遠心分離 バックグラウンド吸光度 ピークバレー比 ナノ複合体 構造特異性

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

1500nm以上の長波長帯の光は、伝送損失の少ない $1.5\mu\text{m}$ 波長帯だけでなく、1500-1800nmの近赤外波長領域における生体への透過性の高い第3の光学窓あるいは未利用な太陽光エネルギーなどの工学的応用の観点から、開拓の余地を残す重要な研究分野である。しかしながら、この波長領域において発光や光吸収の可能な材料は、特定の物質に限られるだけでなく、一般に、有害元素である鉛や、国外の産出国への依存度の高い希少金属を含有することが多い。そのような物質群の中で、炭素元素単体で構成される単層カーボンナノチューブ(SWCNT)には、波長1500nm以上の近赤外領域において発光や光吸収の可能な電子構造を示す半導体SWCNTがある。

この近赤外光へ応答するSWCNTの光学的特性はチューブ構造(巻き型、チューブ直径)に依存して変化する。SWCNTを材料として扱う場合には、材料に含まれるSWCNTのチューブ構造の違いだけでなく、SWCNTの分散状態が材料の光学的特性に影響することから、合成されたSWCNTを光・電子デバイスへそのまま利用しても十分な特性を発揮できない結果となってしまう。そこで、チューブ構造選別技術などの基盤技術が発達してきた。しかしながら、この長波長領域で発光可能な電子構造を有するSWCNTを高感度に識別してカーボンナノチューブ(CNT)材料から抽出するプロセスには超遠心分離処理が必要であり^{〈引用文献 1-3〉}、その工程が抽出効率化の妨げとなっていた。また、孤立分散性(1次粒子分散性)の高い分散液を用いても、固体化する際に少なからず凝集してしまい、エネルギー散逸の増大を抑制することが困難であった。したがって、SWCNTの構造特異性に由来したこの長波長領域での光学的特性を巨視的な特性として顕在化させるためには、チューブ構造選別プロセスの高度化や分散液の固化プロセスの開発などを達成する必要があった。

2. 研究の目的

半導体SWCNTの光吸収や発光特性を活用したデバイス応用では、SWCNT本来の構造特異性を発揮させるためにSWCNTを孤立分散できる基盤技術が重要となる。そこで、電子構造における個々のSWCNTの擬1次元形状に由来した状態密度の特異点(ファン・ホープ特異点)が、巨視的な光学的特性のスペクトル形状へ顕在化できるように、半導体SWCNT分散液の調製方法を深化させる。加えて、分光学的にシャープなスペクトル形状を維持できるSWCNT分散液の固化手法の開発を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、これまでに我々がチューブ構造選択性を有することを明らかにした各種フルオレン系ポリマー(後述するPFDやPFOPyなど)を半導体SWCNT抽出のための分散剤として用い、SWCNTへのポリマーラッピングによって分散液の調製を行う。その際に、チューブ構造選別プロセスの効率化などを図る。また、SWCNT分散液の固化プロセスにおける凝集化について、成膜手法の検討を行う。一般に、SWCNT分散液を用いた湿式法による成膜では、スピコート法やドロップキャスト法あるいはドクターブレード法が利用されている。しかし、現状では、分散液のロスもしくは孤立分散性の低下などが生じてしまいやすく、未だ検討の余地が残されている。そこで、孤立分散性の高い固化プロセスを開発する。

4. 研究成果

本研究における主要な研究結果の中で、チューブ構造選別に関する成果を主体に次に記述する。特に、チューブ直径が1.2nm以上の半導体SWCNTのチューブ構造選別技術において格段の進展があった。

従来の手法では、初期原料に用いるCNT材料から直径の大きな特定チューブ構造の半導体SWCNTを選択的に抽出する際に、フルオレン系ポリマーが有するチューブ構造識別能力を顕著に発揮させるには、 $10\text{万}\times\text{g}$ を超える強い遠心力の超遠心分離処理が必要であった。しかし、本研究成果によって、高精度なチューブ構造選別をする上での遠心力を劇的に低減させることに成功し、超遠心分離処理が不要となった。これにより、従来は困難と考えられていた波長1450nm以上の近赤外波長領域で急峻な光吸収ピークを示す半導体SWCNT分散液を容易に調整できるようになった。

(1) まず、フルオレン系ポリマーを分散剤としたチューブ構造選別技術において新たな知見を得るために、近年市販され始めたオクチル側鎖を有する水溶性のフルオレン系ポリマー(PFN: Poly[(9,9-di(2,2'-N,N'-

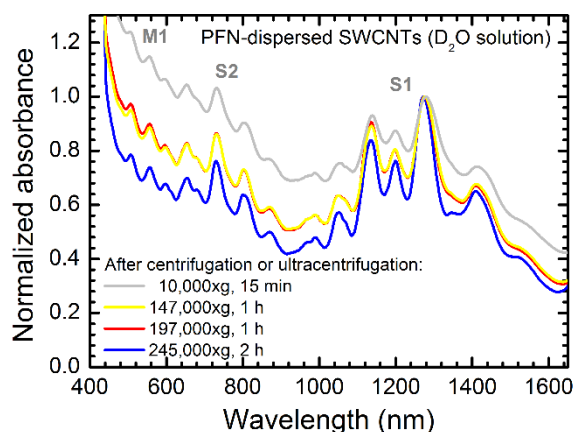


図1. 水溶性ポリマー(PFN)を分散剤として遠心分離もしくは超遠心分離処理で得られるSWCNT分散液の光吸収スペクトル. 図中のM1およびS1とS2の光吸収ピークは、それぞれ金属SWCNTの第1特異点間の光学遷移および半導体SWCNTの第1特異点間と第2特異点間の光学遷移に由来する. 縦軸の吸光度はS1ピークの最大値で規格化した.

dimethylamine) propyl fluorenyl-2,7-diyl)-*alt-co*-(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)] を用いたポリマーラッピングによって、SWCNT 分散液の調製を行った。このポリマーは、微量の酢酸を混合させることで極性を有する水溶性溶媒に分散できるようになる。しかしながら、主鎖骨格であるフルオレン骨格が同じでも、チューブ構造識別に重要な役割を担うポリマーのβ相（主鎖骨格の剛直性が増した相）の形成が溶媒によって阻害されることが推測される。実際に、微量の酢酸を含んだ重水 (D_2O) 溶液中の SWCNT に関して図 1 の光吸収スペクトルに示しているように、マイルドな遠心分離処理と比較して超遠心分離処理を経ても、短波長側に検出される金属 SWCNT の光吸収ピーク (M1) のスペクトル形状にほとんど変化が現れず、ポリマーのチューブ構造選択性は確認できなかった。また、水溶性溶媒の種類を比重の軽いイソプロパノール (IPA, 比重: 0.785 (20°C)) に変更した場合、重水 (D_2O) の場合と同様に半導体 SWCNT への顕著な構造選択性は示さなかった。しかし、図 2 (緑色曲線) に示したように半導体 SWCNT の光吸収ピーク (S1 および S2) の急峻化が起こったことから、バックグラウンド吸光度の低減が示唆される。この結果は、不純物となるアモルファスカーボンやバンドルした SWCNT などの粒子を沈降除去する容易さが水溶性溶媒の比重の違いによって変化するという推測と矛盾しない結果である。

一方で、1.2nm 以上の直径の大きな半導体 SWCNT の選択的抽出に有用であると我々が以前に報告したドデシル側鎖を有するフルオレン系ポリマー (PFD: Poly(9,9-dodecylfluorenyl-2,7-diyl)) は、上述の水溶性ポリマー (PFN) によるラッピングの効果とは明らかに異なった描像を示す。我々が直径の大きな半導体 SWCNT を金属 SWCNT よりも優先的に孤立分散できることを報告¹⁾して以来、このポリマー (PFD) は PF12 や PFDD 等の略称で他の研究グループでもしばしば利用されており⁴⁻⁵⁾、直径の大きな半導体 SWCNT に対する分散剤としての有用性は実証されてきた。また、非水溶性溶媒中に分散した半導体 SWCNT のチューブ構造を決定する際に、この PFD ラッピングで得られた直径の大きな半導体 SWCNT の発光ピーク (励起波長と発光波長) に関する知見を活用して、我々は共同研究を行ってきた。⁶⁻¹⁰⁾ しかしながら、本研究開始時点で 1.2nm 以下の直径の小さな SWCNT に対する PFD ラッピングの効果には、まだ不明な点が多かった。そこで、キシレン (Xylene) などの非水性溶媒への SWCNT の分散効果を調べた結果、20,000×g 以下の弱い遠心力によるマイルドな遠心分離処理で、図 3 中の橙色曲線で示されているように、チューブ構造の異なる個々の半導体 SWCNT の光吸収ピークを顕在化できることが明らかになった。また、この PFD ラッピングにおける低速遠心分離処理 (相対遠心力: 15,000×g, 処理時間: 1 時間) で得られる直径の小さな半導体 SWCNT 分散液について、図 3 中の波長 500–620nm 付近 (赤丸で指し示した波長領域) の微弱な光吸収ピークは、半導体 SWCNT に起因していると考えられる。実際、励起波長 532nm で得られた図 4 のラマン散乱スペクトルに示しているように金属

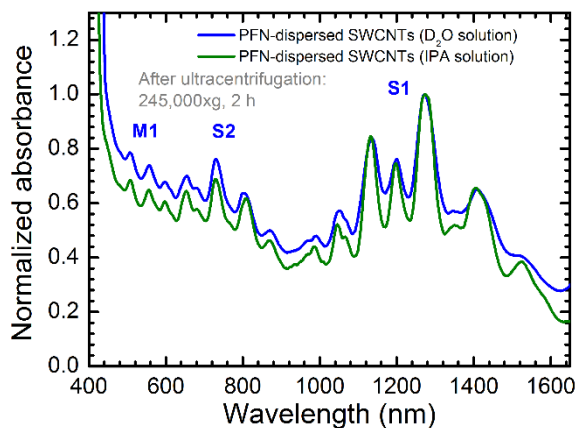


図 2. PFN を分散剤として比重の異なる水溶性溶媒 (D_2O : 1.105, IPA: 0.785) を用いて超遠心分離処理した SWCNT 分散液の光吸収スペクトル。

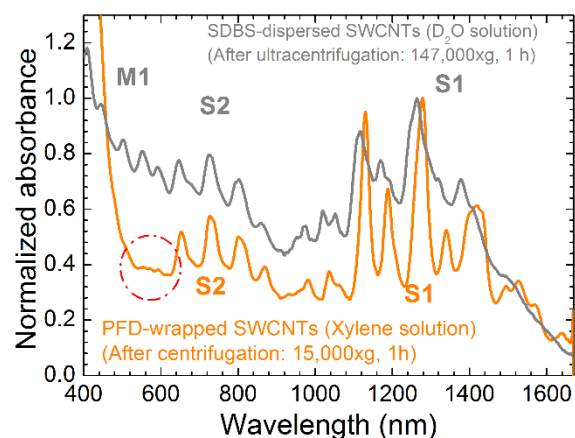


図 3. 界面活性剤 (SDBS) を分散剤として超遠心分離処理した SWCNT 分散液とポリマー (PFD) を分散剤として遠心分離処理した半導体 SWCNT 分散液の光吸収スペクトル。

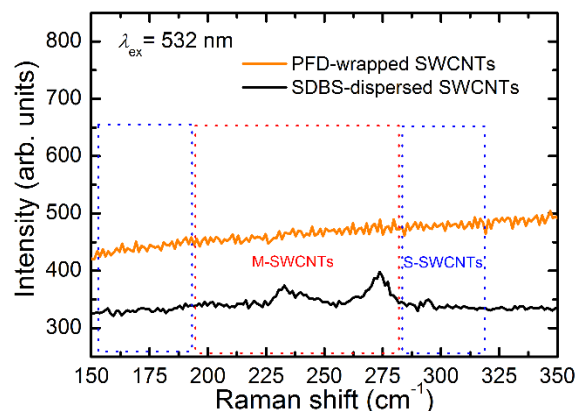


図 4. 界面活性剤 (SDBS) を分散剤として超遠心分離処理した SWCNT とポリマー (PFD) を分散剤として遠心分離処理した半導体 SWCNT の共鳴ラマン散乱スペクトル。図中の赤色と青色枠は、それぞれ金属 SWCNT と半導体 SWCNT の RBM ピークが現れるラマンシフト範囲を表す。

SWCNT の共鳴ラマン散乱スペクトル。図中の赤色と青色枠は、それぞれ金属 SWCNT と半導体 SWCNT の RBM ピークが現れるラマンシフト範囲を表す。

SWCNT の RBM (ラジアル・ブリージング・モード) のピークが消失する。それに加えて、図 5 のフォトルミネッセンス-励起マップ (PLE マップ) に示しているように、500–620nm の励起波長範囲において、チューブ構造の異なる幾つかの種類の半導体 SWCNT から発光ピークが観測される。これらの結果から、図 3 中の微弱な光吸収ピークには、カイラル指数と呼ばれるチューブ構造指数 (n, m) が (6, 5), (8, 4), (9, 2), (11, 1) と表記される半導体 SWCNT の光学遷移が主に関与していることが分かる (それらのチューブ直径は、それぞれ 0.76, 0.84, 0.81, 0.92nm である)。さらに、半導体 SWCNT を励起できる波長の入射光で観測されたラマン散乱スペクトルでは、PFD に囲まれた半導体 SWCNT (遠心分離処理したサンプル) において、コンビネーション・バンドとして現れるピーク (1740cm^{-1} 付近と 1915cm^{-1} 付近のピーク) が、界面活性剤 (SDBS: sodium dodecylbenzene sulfonate) に囲まれた SWCNT (超遠心分離処理したサンプル) の場合と比較して線幅のやや狭いスペクトル形状を示した。これらの結果には、PFD ラッピングにおける半導体 SWCNT への高感度な選択的分散と孤立分散性の高さが寄与している。このように、PFD ラッピングは、今まで報告してきたように直径の大きな半導体 SWCNT を選択的に孤立分散できるだけでなく、1.2nm 以下の直径の小さな SWCNT において、低速遠心分離処理によって半導体 SWCNT の構造特異性を顕在化できることが分かった。

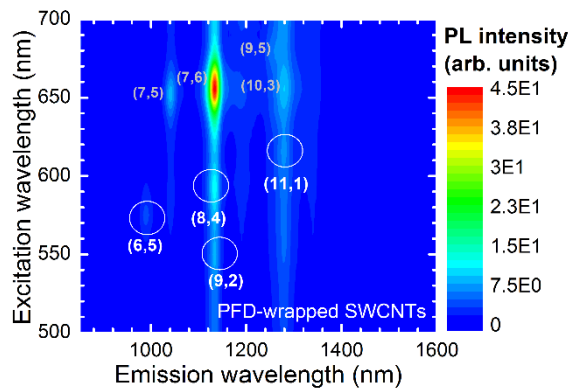


図 5. PFD を分散剤として遠心分離処理で得られる半導体 SWCNT 分散液における PLE マップ (photoluminescence excitation map). 図中の (n, m) は、半導体 SWCNT のチューブ構造指数を表す。

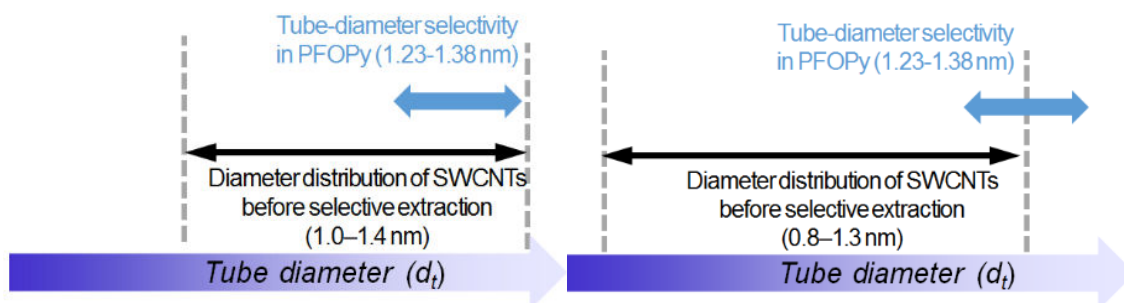


図 6. チューブ構造選別の際に「初期原料として用いる CNT 材料の公称直径分布」と「PFOPy がチューブ構造選別性を示す直径範囲」の組み合わせ (左: 従来の手法、右: 本研究の手法)。

さらに、PFD ラッピングによる半導体 SWCNT の構造特異性の顕在化に関する研究と並行して、高感度に半導体 SWCNT のチューブ構造を識別可能なポリマー (PFOPy: poly(9,9-dioctylfluorene-*alt*-pyridine) や F8BT: poly(9,9-dioctylfluorene-*alt*-benzothiadiazole)) を用いたチューブ構造選別技術に関して、波長 1500–1800nm の近赤外領域において「バックグラウンド吸光度の低減」と「光吸収ピークの急峻化」を可能にする半導体 SWCNT 分散液の調製方法を見出すことに成功した。超遠心分離処理が必要であった従来の手法^{〔引用文献 1-3〕}では、ポリマーの構造選択性などを明らかにすることへ研究の焦点を当てていたため、図 6 (左) に示しているように、ポリマーがチューブ構造を顕著に識別するチューブ直径の範囲は、初期原料に用いる CNT 材料の公称直径分布の内側に位置していた。そこで、本研究の手法では、「水よりも軽い比重を有するトルエン等の非水溶性溶媒中において、バンドル (束) を形成した SWCNT は、孤立状態の SWCNT よりも密度が大きいことから、マイルドな遠心力の遠心分離処理で SWCNT 分散液中から沈降除去されやすい」ことに加えて、「チューブ直径が増大するほど孤立分散状態での SWCNT の比重が軽くなる」ことなどを考慮し、チューブ構造選別技術の深化を図った。具体的には、遠心分離処理前の SWCNT 分散液を準備する際に、図 6 (右) のように、初期原料に含まれる公称チューブ直径の最大値が、ポリマーのチューブ構造選別性における直径範囲内に収まるように CNT 材料を組み合わせた。これにより、高精度なチューブ構造

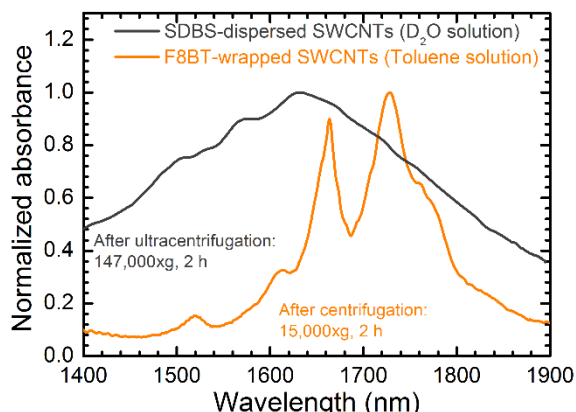


図 7. 超遠心分離処理で得られる SWCNT 分散液 (分散剤: 界面活性剤 SDBS) と遠心分離処理で得られる半導体 SWCNT 分散液 (分散剤: ポリマー F8BT) の光吸収スペクトル。

選別を行う上での遠心力の低減に成功した。そして、その手法および分散液について特許出願を行った。本研究で見出した手法によって、PFOPyとF8BTのそれぞれのポリマーラッピングにおいて、低速遠心分離による顕著なチューブ構造選別が可能になった。そして、界面活性剤を用いたミセル形成による分散とポリマーラッピングによる分散との比較として図7や図8に示しているように、波長1450nm以上の近赤外領域で「低いバックグラウンド吸光度」と「高いピーク・バレー比(山谷比)」で特徴づけられる光吸収ピーク(S1ピーク)を有する半導体SWCNT分散液の調製が可能になった。

(2) その他の研究成果として、国内外で報告例のない半導体SWCNTの1.5 μ m波長帯でのシャープな発光に関して、絶対発光量子収率測定で評価することによって、界面活性剤を分散剤として超遠心分離処理したSWCNT分散液と比較すると、現状の半導体SWCNT分散液でも一桁高い値を示すことが分かった。また、孤立分散性の高い半導体SWCNT分散液を用いた評価によって、SWCNTの物性に関してチューブ直径に依存した変化も明らかにした。さらに、湿式法による半導体SWCNTフィルムの形成において、固化プロセスの検討を行うことで、孤立分散性の高いフィルムの作製が可能になった。

(3) 今後、構造特異性が顕在化したこの分散液において関連技術の知的財産を充実させると共に、「バックグラウンド吸光度の低減」と「S1ピークの急峻化」という特徴を活かしつつ、孤立分散性の高い半導体SWCNT分散液を用いた研究展開を図っていく予定である。

< 引用文献 >

- ① **M. Tange**, T. Okazaki, and S. Iijima, "Selective Extraction of Large-Diameter Single-Wall Carbon Nanotubes with Specific Chiral Indices by Poly(9,9-dioctylfluorene-*alt*-benzothiadiazole)", *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 11908.
- ② **M. Tange**, T. Okazaki, and S. Iijima, "Selective Extraction of Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes by Poly(9,9-dioctylfluorene-*alt*-pyridine) for 1.5 μ m Emission", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 6458.
- ③ **M. Tange**, T. Okazaki, and S. Iijima, "Influence of structure-selective fluorene-based polymer wrapping on optical transitions of single-wall carbon nanotubes", *Nanoscale* 6 (2014) 248.
- ④ W. Gomulya, G. D. Costanzo, E. J. F. de Carvalho, S. Z. Bisri, V. Derenskyi, M. Fritsch, N. Fröhlich, S. Allard, P. Gordiichuk, A. Herrmann, S. J. Marrink, M. C. dos Santos, U. Scherf, and M. A. Loi, "Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes on Demand by Polymer Wrapping", *Adv. Mater.* 25 (2013) 2948.
- ⑤ J. Ding, Z. Li, J. Lefebvre, F. Cheng, G. Dubey, S. Zou, P. Finnie, A. Hrdina, L. Scoles, G. P. Lopinski, C. T. Kingston, B. Simard, and P. R. L. Malenfant, "Enrichment of large-diameter semiconducting SWCNTs by polyfluorene extraction for high network density thin film transistors", *Nanoscale* 6 (2014) 2328.
- ⑥ X. Zhang, J. Zhao, **M. Tange**, W. Xu, W. Xu, K. Zhang, W. Guo, T. Okazaki, and Z. Cui, "Sorting semiconducting single walled carbon nanotubes by poly(9,9-dioctylfluorene) derivatives and application for ammonia gas sensing", *Carbon* 94 (2015) 903.
- ⑦ C. Zhou, J. Zhao, Jun Ye, **M. Tange**, X. Zhang, W. Xu, K. Zhang, T. Okazaki, and Z. Cui, "Printed thin-film transistors and NO₂ gas sensors based on sorted semiconducting carbon nanotubes by isoindigo-based copolymer", *Carbon* 108 (2016) 372.
- ⑧ W. Xu, J. Dou, J. Zhao, H. Tan, J. Ye, **M. Tange**, W. Gao, W. Xu, X. Zhang, W. Guo, C. Ma, T. Okazaki, K. Zhanga, and Z. Cui, "Printed thin film transistors and CMOS inverters based on semiconducting carbon nanotube ink purified by a nonlinear conjugated copolymer", *Nanoscale* 8 (2016) 4588.
- ⑨ X. Zhang, J. Zhao, J. Dou, **M. Tange**, W. Xu, L. Mo, J. Xie, W. Xu, C. Ma, T. Okazaki, and Z. Cui, "Flexible CMOS-Like Circuits Based on Printed P-Type and N-Type Carbon Nanotube Thin-Film Transistors", *Small* 12 (2016) 5066.
- ⑩ W. Gao, W. Xu, J. Ye, T. Liu, J. Wang, H. Tan, Y. Lin, **M. Tange**, D. Sun, L. Wu, T. Okazaki, Y. Yang, Z. Zhang, J. Zhao, Z. Cui, and C.-Q. Ma, "Selective Dispersion of Large-Diameter Semiconducting Carbon Nanotubes by Functionalized Conjugated Dendritic Oligothiophenes for Use in Printed Thin Film Transistors", *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1703938.

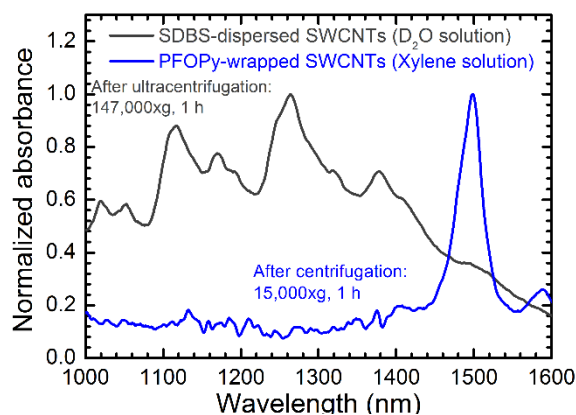


図8. 超遠心分離処理で得られるSWCNT分散液(分散剤:界面活性剤SDBS)と遠心分離処理で得られる半導体SWCNT分散液(分散剤:ポリマーPFOPy)の光吸収スペクトル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Masayoshi Tange
2. 発表標題 Polymer-Wrapped Carbon Nanotubes for Near-Infrared Fluorescence Beyond 1450 nm
3. 学会等名 International Congress on Advanced Materials Sciences and Engineering 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 丹下将克、岡崎俊也
2. 発表標題 低速遠心分離で得られた半導体単層カーボンナノチューブの1.5 μ m波長帯発光
3. 学会等名 応用物理学会 (第80回秋季学術講演会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 丹下将克、岡崎俊也
2. 発表標題 低速遠心分離による直径の大きな単層カーボンナノチューブのためのチューブ構造選別
3. 学会等名 応用物理学会 (第79回秋季学術講演会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Tange, T. Okazaki
2. 発表標題 Selective extraction from polymer-wrapped single-wall carbon nanotubes for large-diameter semiconducting tubes using low-speed centrifugation
3. 学会等名 6th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 高ピークバレー比の半導体カーボンナノチューブ分散液、その調製方法	発明者 丹下将克	権利者 国立研究開発法人産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-131848	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

Sunny days (Tange's Web Site) https://staff.aist.go.jp/masa-tange/index.html
--

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----