

平成 22 年 5 月 18 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2009

課題番号：19750032

研究課題名 (和文) 共役系分子とカーボンナノチューブの複合化

研究課題名 (英文) Complexation of Conjugated Molecules with Carbon Nanotubes

研究代表者

梅山 有和 (UMEYAMA TOMOKAZU)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：30378806

研究成果の概要 (和文)：単層カーボンナノチューブ (SWNT) は特異な電子的・光学的性質を示すが、強力な相互作用がチューブ間にはたらくため束状の凝集構造をとりやすく、難溶で成形加工性が低いことが応用研究の妨げとなっている。本研究では、共有結合および非共有結合相互作用により SWNT の束構造をほぐして溶解性を高めることで、共役系高分子やポルフィリンなどの色素分子、およびフラーレンとの複合体を作製し、その光物性や光電変換特性を解明した。

研究成果の概要 (英文)：Although single-walled carbon nanotubes (SWNTs) have extraordinary optical, electrical, thermal, and mechanical properties, the lack of their solubility in any solvents results in a marked impediment toward harnessing their applications. In this study, dispersibility of SWNTs has been improved by covalent and noncovalent methods to fabricate composite materials with conjugated polymers, porphyrins, and fullerenes. Optical and photoelectrochemical properties of the composites were investigated in detail.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,400,000	0	1,400,000
2008 年度	900,000	270,000	1,170,000
2009 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	540,000	3,740,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：構造有機化学

## 1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ (SWNT) はそれ自体が分子量  $10^5 \sim 10^6$  程度の巨大な分子であり、強力な  $\pi$ - $\pi$  相互作用が分子間にはたら

くため、束 (バンドル) 状の凝集構造をとりやすく、いかなる溶媒にも難溶で成形加工性が低い。そのため、SWNT の可溶化とさらなる高機能化を目指し、共有結合による化学修

飾あるいは非共有結合相互作用により、チューブ外壁に機能性分子を修飾する研究が活発に行われている。中でも、 $\pi$ 共役系高分子は $\pi$ - $\pi$ 相互作用により SWNT の凝集体を分離させ、種々の有機溶媒に可溶性な光機能性複合体を与えることができる。しかしながら、SWNT の凝集体を一本一本にまで解きほぐし、バンドルを組んでいない状態で分散させるのは困難であるため、 $\pi$ 共役系高分子と孤立分散された SWNT との複合体の光物性などに関して十分な知見は得られていなかった。そのため、SWNT を効率よく孤立分散することのできる共役系高分子の開発が望まれていた。

一方、酸処理による末端部位へのカルボキシル基の導入や、チューブ側壁への付加反応による置換基の導入によっても、SWNT に新たな機能性分子を複合化し、水あるいは有機溶媒への溶解性を向上させることができる。これにより、分散剤を用いない単一成分の溶液が得られる。しかしながら、一般的に、末端あるいは側壁部位の共有結合導入による修飾は SWNT の電子構造などの基礎物性を少なからず変化させてしまう。そのため、共有結合修飾 SWNT を分子デバイス材料として応用する際には注意が必要であった。

## 2. 研究の目的

(1) SWNT を有機溶媒中に高濃度に分散することができ、かつ、SWNT をバンドル構造から一本一本にまで効率良く孤立分散する能力を有する新規共役系高分子の開発を行う。

(2) ポルフィリンなどの立体的に嵩高い色素分子を SWNT 側壁に共有結合により連結し、バンドル化を抑制する。さらに、その基礎的な光物性や光電変換特性の評価を行う。

(3) SWNT の電子構造に影響を及ぼさない、側壁への共有結合修飾法の開発を目指し、フラーレンの修飾法として一般的なエノラートイオンの環化付加反応（ビンゲル反応）を SWNT に適用する。得られた修飾 SWNT の溶解性や基礎的な光物性評価を行う。

(4) 新規複合化手法を開発することにより、SWNT を分散する能力を持たない共役系分子（無修飾フラーレンなど）と SWNT の複合体を合成し、その基礎的な光物性や光電変換特性の評価を行う。

## 3. 研究の方法

(1) 全トランス形の構造を有するポリ(*p*-フェニレンビニレン)のビニレン部位の一部がビニリデン構造にランダムに置き換わった *coPPV* (図 1) を合成し、SWNT 分散剤としての性能や、その複合体の基礎的な光物性を調

べた。

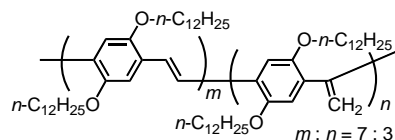


図 1 *coPPV* の構造

(2) 図 2 に示す共有結合修飾 SWNT を合成し、AFM 測定によるバンドル径の評価や、酸化スズ半導体電極上に薄膜化した時の光電流発生作用スペクトルを湿式三極系で測定した。

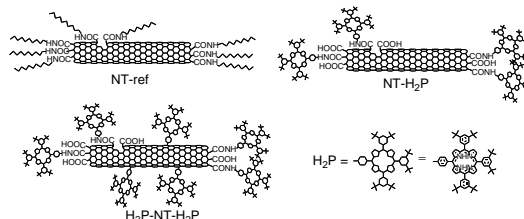


図 2 NT-ref、NT-H<sub>2</sub>P、H<sub>2</sub>P-NT-H<sub>2</sub>P の構造

(3) 図 3 に示す手法により、圧縮空気による冷却とともに出力の異なるマイクロ波 (0、40、50、60 W) を照射しながら SWNT のビンゲル反応を行い、有機溶媒に可溶性な側壁修飾 SWNT (b-SWNT-MW(0, 40, 50, 60W)) を得た。

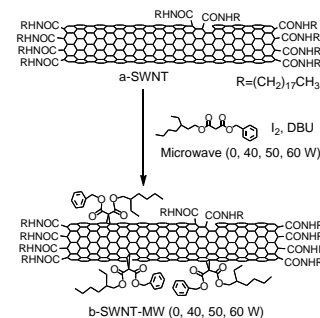


図 3 ビンゲル反応による SWNT の化学修飾

(4) 過剰量のフラーレン ( $C_{60}$ 、 $C_{70}$ ) と、末端修飾により可溶化した SWNT (重量比 4 : 1) の  $\alpha$ -ジクロロベンゼン混合溶液に、貧溶媒であるアセトニトリルを注入することにより、フラーレンが SWNT 側壁上に配列した構造を有するナノカーボン複合体を得た (図 4)。



図 4 ナノカーボン複合体の作製

#### 4. 研究成果

(1) *co*PPV の SWNT 分散能を評価するため、SWNT と *co*PPV を THF 溶媒中で超音波照射し、遠心分離を行った後の上澄み液の可視-近赤外吸収スペクトルを測定した。図 5 にその結果を示す。界面活性剤であるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS) を用いた場合と同様に、*co*PPV-SWNT において複数の鋭いピークが観測された。これらは、SWNT 状態密度に存在するファンホープ特異点間の遷移に帰属できる。一般に、効率よく SWNT が分散されている場合にピーク強度が大きくなることから、THF 中における *co*PPV は、水中での代表的な SWNT 分散剤である SDBS と同程度にまで SWNT のバンドル構造を解きほぐしていることがわかる。さらに、余剰の *co*PPV を濾過により除いた試料をマイカ上へスピンコートし、AFM 観察を行ったところ、*co*PPV-SWNT 複合体の平均直径は 2.3 nm と見積もられた。この結果から、複合体中では、孤立 SWNT を数層の *co*PPV が被覆した構造をとっていると考えられる。

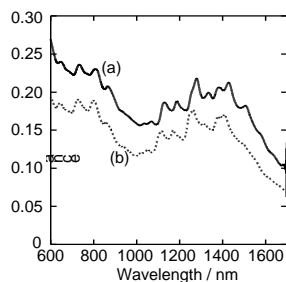


図 5 可視—近赤外領域の吸収スペクトル。(a) *co*PPV-SWNT の THF 分散液、(b) SDBS-SWNT の D<sub>2</sub>O 分散液。

次に、*co*PPV-SWNT 複合体 THF 分散液の蛍光スペクトル (励起波長 440 nm) を可視光領域で測定したところ、*co*PPV 由来の発光強度が、*co*PPV 単独の THF 溶液の発光強度と比較して大きく減少していることが明らかとなった。これは *co*PPV の励起状態が SWNT との相互作用によって失活されていることを示している。さらに、励起波長範囲 400~900 nm、検出波長範囲 1000~1500 nm にて半導体性 SWNT のバンドギャップ発光を観測した。図 6 にその近赤外発光マッピングの結果を示す。一般に、SWNT 凝集体では SWNT 間での相互作用により励起状態の自己失活が起こり、近赤外発光は観測されない。すなわち、*co*PPV-SWNT において近赤外発光が観察されたことは、*co*PPV が SWNT 凝集体を孤立分散状態にまで解きほぐすことのできる優れた分散剤であることを支持している。

また、図 6 では励起波長範囲 400~500 nm においても SWNT の近赤外発光がはっきりと観測された。光学的に不活性な界面活性剤

を用いた場合と比較して著しくこの範囲の発光強度が増している。さらに、各発光波長における励起スペクトルを測定したところ、*co*PPV の吸収の寄与が認められた。これらの結果から、400~500nm の励起光による発光は、*co*PPV の励起状態から SWNT へエネルギー移動の結果生じた SWNT 励起状態に由来すると結論できる。これは、分散剤から SWNT への光誘起エネルギー移動による SWNT の近赤外発光増強を観測した初めての例であり、これに続いてポルフィリンやポリフルオレンを用いた系でも同様なエネルギー移動挙動が報告された。筆者らの研究以前の系では、分散剤である共役系分子の消光は確認されていたが、SWNT が電子受容体として機能している可能性などを否定できず、エネルギー移動が起こっているかどうかは明らかでなかった。本系の結果は SWNT を活用した光電変換デバイスの構築などにも重要な知見を与えると考えられる。

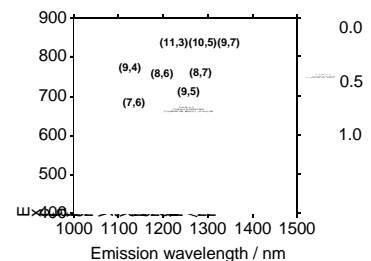


図 6 THF 中で測定した *co*PPV-SWNT の発光スペクトルマッピング。図中の (m,n) は SWNT のカイラル指数を示す。

(2) 図 2 に示す修飾 SWNT の DMF 溶液をマイカ上にスピンコートし、AFM でバンドル直径を比較すると、NT-ref > NT-H<sub>2</sub>P > H<sub>2</sub>P-NT-H<sub>2</sub>P の順に減少した。このことから、嵩高いポルフィリンがバンドル化の抑制に寄与していることが確認できる。次に、各 SWNT を泳動電着法により酸化スズ半導体電極上に薄膜化し、光電変換特性を湿式三極系 (電解液: 0.5 M LiI, 0.01 M I<sub>2</sub>アセトニトリル溶液) で評価した。その結果、最大外部量子収率 (IPCE) は NT-ref (2.3%) < NT-H<sub>2</sub>P (4.0%) < H<sub>2</sub>P-NT-H<sub>2</sub>P (4.9%) の順に増加し、バンドル径が小さいほど効率よく光電流を発生することがわかった。嵩高いポルフィリン基の導入によるバンドル化の抑制に伴い、光励起後のチューブ間の自己失活が抑制されたことや、電解液中のヨウ素イオンと電子授受のできる SWNT 表面の面積が大きくなったことが原因として挙げられる。

一方、光電流発生作用スペクトルにおいて、NT-H<sub>2</sub>P および H<sub>2</sub>P-NT-H<sub>2</sub>P の吸収スペクトルに確認されるポルフィリン由来の光電流応答は観測されなかった。つまり、ポルフィリン励起状態からの電子移動あるいはエ

エネルギー移動により開始される光電流発生は起きず、SWNTの直接励起のみによって光電流が発生していることがわかった。また、NT-H<sub>2</sub>P および H<sub>2</sub>P-NT-H<sub>2</sub>P の蛍光スペクトルにおいて、ポルフィリン由来の蛍光強度の低下が確認されていることから、ポルフィリン-SWNT 間でのエキシプレックスの形成とその電荷分離を伴わない失活などの経路により、ポルフィリンの励起状態は消光され、光電流の増大に寄与しなかったものと考えられる。ここで、静電的相互作用などの非共有結合的相互作用により形成されたポルフィリン-SWNT 集合体を用いた光電変換系では、ポルフィリンの励起状態から SWNT への電子移動による光電流発生が報告されていることを考えると、共有結合修飾によりポルフィリンの結合部位周辺の SWNT 電子構造が変化を受けたために、電荷分離およびその後の電子輸送が起こらなくなってしまう可能性も考えられる。

(3) ビンゲル反応により修飾された SWNT の熱重量分析 (TGA) 曲線に現れる相対重量の減少分から、SWNT に導入された置換基数を評価したところ、b-SWNT-MW(0, 40, 50, 60W) のそれぞれに対して、付加したジエステル基 1 個あたりのチューブ炭素数は、270、300、140、75 個と見積もられた。この結果から、照射するマイクロ波の出力を変化させることによって、SWNT の側壁修飾率を制御できることがわかった。

次に、THF 中で測定した各修飾 SWNT の紫外-可視-近赤外吸収スペクトルを図 7 に示す。いずれのスペクトルにおいても、SWNT の状態密度に現れるファンホープ特異点間での光学遷移に帰属される吸収が確認できる。興味深いことに、各スペクトルのピークの位置・形状にほとんど変化が見られない。このことは、側壁修飾反応後においても SWNT の電子状態が保持されていることを示唆しており、ビンゲル反応が SWNT の可溶化・官能基化と電子構造の保持を両立する有用な修飾法であることを示している。

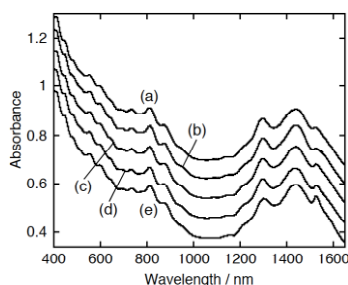


図 7 紫外—可視—近赤外領域の吸収スペクトル。(a) a-SWNT、(b) b-SWNT-MW(0W)、(c) b-SWNT-MW(40W)、(d) b-SWNT-MW(50W)、(e) b-SWNT-MW(60W)。

一方、ジクロロカルベン の環化付加反応に対する理論的研究からは、生成した三員環平面に対する SWNT 長軸の角度が平行に近い場合では、SWNT の電子構造が大きく変化するのに対し、直交に近い場合には、側壁炭素 80 個あたりに 1 置換基の修飾率においても電子構造に大きな変化は見られないことが報告されている。これは、後者では立体歪みの大きな三員環が付加することで、反応部位の炭素-炭素結合の開裂が誘起され、sp<sup>2</sup> 混成ネットワークが維持されるためと結論付けられている。したがって、ビンゲル反応においては、直交型の付加が選択的に起こることで SWNT の電子状態が保持された可能性が考えられる。SWNT は巨大分子であるために、有機化学に広く用いられる <sup>13</sup>C NMR スペクトルの詳細な解析や X 線構造解析などは適用できない。そのため、実験と理論の結果をあわせて考察することで、SWNT の側壁化学修飾における結合様式の推定を行うことが今後重要になると考えられる。

(4) フラーレンとして C<sub>60</sub> を用いた場合には、C<sub>60</sub> のみの凝集体が同時に生成するが、酸化スズ半導体電極への泳動電着を行うと、泳動速度の違いから、C<sub>60</sub>-SWNT 複合クラスターのみを薄膜化させることが可能である。この複合クラスター修飾電極の光電気化学特性を調べたところ (図 8)、光電流発生 の最大外部量子収率が 12% であり、フラーレンのみの系 (4%) および SWNT のみの系 (3%) に比べて大きく向上することがわかった。これは、SWNT を足場として規則正しく C<sub>60</sub> 分子が配列することで電子輸送効率が高くなったためと考えられる。

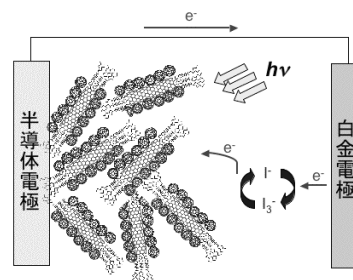


図 8 C<sub>60</sub>-SWNT 複合薄膜による光電変換系

また、フラーレン C<sub>70</sub> を用いた場合、高い電子輸送能を有する複合体構造がより選択的に得られ、外部量子収率は 26% にまで達した。これは、これまでに報告されているカーボンナノチューブを泳動電着や静電的相互作用などにより薄膜化した修飾電極を用いた系の中で、最高の光電流発生効率となっている。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 32 件)

- ① N. Tezuka, T. Umeyama, Y. Matano, T. Shishido, M. Kawasaki, M. Nishi, K. Hirao, H. Lehtivuori, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, Y. Honsho, S. Seki and H. Imahori, "Good Solvent Effects of C<sub>70</sub> Cluster Formations and Their Electron-Transporting and Photoelectrochemical Properties", *J. Phys. Chem. B* (査読有), in press.
- ② T. Umeyama, N. Tezuka, S. Seki, Y. Matano, M. Nishi, K. Hirao, H. Lehtivuori, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, Y. Nakao, S. Sakaki and H. Imahori, "Selective Formation and Efficient Photocurrent Generation of [70]Fullerene-Single-Walled Carbon Nanotube Composites", *Adv. Mater.* (査読有), **22**, 1767-1770 (2010).
- ③ N. Tezuka, T. Umeyama, S. Seki, Y. Matano, M. Nishi, K. Hirao and H. Imahori, "Comparison of Cluster Formation, Film Structure, Microwave Conductivity, and Photoelectrochemical Properties of Composites Consisting of Single-Walled Carbon Nanotubes with C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, and C<sub>84</sub>", *J. Phys. Chem. C* (査読有), **114**, 3235-3247 (2010).
- ④ T. Umeyama, T. Takamatsu, N. Tezuka, Y. Matano, Y. Araki, T. Wada, O. Yoshikawa, T. Sagawa, S. Yoshikawa and H. Imahori, "Synthesis and Photophysical and Photovoltaic Properties of Porphyrin-Furan and -Thiophene Alternating Copolymers", *J. Phys. Chem. C* (査読有), **113**, 10798-10806 (2009).
- ⑤ H. Imahori and T. Umeyama, "Donor-Acceptor Nanoarchitecture on Semiconducting Electrodes for Solar Energy Conversion", *J. Phys. Chem. C* (査読有), **113**, 9029-9039 (2009).
- ⑥ A. Kira, T. Umeyama, Y. Matano, K. Yoshida, S. Isoda, J.-K. Park, D. Kim and H. Imahori, "Supramolecular Donor-Acceptor Heterojunctions by Vectorial Stepwise Assembly of Porphyrins and Coordination-Bonded Fullerene Arrays for Photocurrent Generation", *J. Am. Chem. Soc.* (査読有), **131**, 3198-3200 (2009).
- ⑦ T. Umeyama and H. Imahori, "Carbon Nanotube-Modified Electrodes for Solar Energy Conversion", *Ener. Environ. Sci.* (査読有), **1**, 120-133 (2008).
- ⑧ T. Umeyama, N. Tezuka, M. Fujita, S. Hayashi, N. Kadota, Y. Matano and H. Imahori, "Clusterization, Electrophoretic Deposition, and Photoelectrochemical Properties of Fullerene-Functionalized Carbon Nanotube Composites", *Chem. Eur. J.* (査読有), **14**, 4875-4885 (2008).
- ⑨ T. Umeyama, N. Kadota, N. Tezuka, Y. Matano and H. Imahori, "Photoinduced Energy Transfer in Composites of Poly[(*p*-phenylene-1,2-vinylene)-*co*-(*p*-phenylene-1,1-vinylidene)] and Single-Walled Carbon Nanotubes", *Chem. Phys. Lett.* (査読有), **444**, 263-267 (2007).
- ⑩ T. Umeyama, M. Fujita, N. Tezuka, N. Kadota, Y. Matano, K. Yoshida, S. Isoda and H. Imahori, "Electrophoretic Deposition of Single-Walled Carbon Nanotubes Covalently Modified with Bulky Porphyrins on Nanostructured SnO<sub>2</sub> Electrodes for Photoelectrochemical Devices", *J. Phys. Chem. C* (査読有), **111**, 11484-11493 (2007).
- ⑪ T. Umeyama, N. Tezuka, M. Fujita, Y. Matano, N. Takeda, K. Murakoshi, K. Yoshida, S. Isoda and H. Imahori, "Retention of Intrinsic Electronic Properties of Soluble Single-Walled Carbon Nanotubes after Significant Degree of Sidewall Functionalization by Bingel Reaction", *J. Phys. Chem. C* (査読有), **111**, 9734-9741 (2007).

[学会発表] (計 26 件)

- ① 梅山有和、「カーボンナノチューブの化学修飾による光機能化」、日本化学会第 90 春季年会 (若い世代の特別講演会)、2010 年 3 月 27 日、東大阪
- ② T. Umeyama, "Composite Clusters of Higher Fullerenes and Single-Walled Carbon Nanotubes", Zero-Carbon Energy 2009 (Invited), 2009 年 9 月 3 日、京都。
- ③ T. Umeyama, "Chemical Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes", First International Conference on Nanostructured Materials and Nanocomposites (ICNM - 2009) (Invited), 2009 年 4 月 8 日、コッタヤム市、インド。
- ④ T. Umeyama, M. Fujita, N. Tezuka, Y. Matano, H. Imahori, "Photoelectrochemical Devices Comprised of Covalently Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes", 213th ECS Meeting, 2008 年 5 月 21 日、フェニックス市、米国。
- ⑤ T. Umeyama, N. Kadota, N. Tezuka, Y. Matano, H. Imahori, "Preparation and Photophysical Properties of Nanocomposites of Single-Walled Carbon Nanotubes and Novel Conjugated Polymers", 2007 MRS Fall Meeting, 2007 年 11 月 27 日、ボストン市、

米国.

[図書] (計 5 件)

- ① 梅山有和、今堀 博「カーボンナノチューブの光機能化」次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能、シーエムシー出版、pp 328-333 (2009).
- ② 梅山有和、今堀 博「カーボンナノチューブの複合化」有機薄膜太陽電池の最新技術 II、シーエムシー出版、pp 131-139 (2009).

[産業財産権]

○出願状況 (計 4 件)

- ① 名称：フェニレン系ポリマー、カーボンナノチューブ用分散剤、カーボンナノチューブ複合体、太陽電池用薄膜、ならびにカーボンナノチューブ複合体の分散液およびその製造方法  
発明者：梅山有和、門田直樹、今堀 博  
権利者：国立大学法人京都大学  
種類：特許  
番号：特願 2007-13438  
出願年月日：19 年 5 月 21 日  
国内外の別：国内
- ② 名称：有機分子内包カーボンナノチューブおよび電子デバイス  
発明者：梅山有和、門田直樹、今堀 博、素木岫一、中川裕三  
権利者：国立大学法人京都大学  
種類：特許  
番号：特願 2008-084092  
出願年月日：20 年 3 月 27 日  
国内外の別：国内
- ③ 名称：光電変換素子材料の製造方法及び有機太陽電池の製造方法  
発明者：梅山有和、今堀 博  
権利者：国立大学法人京都大学  
種類：特許  
番号：特願 2009-183653  
出願年月日：21 年 8 月 6 日  
国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

[http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng\\_05/umeyama.html](http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng_05/umeyama.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

梅山 有和 (UMEYAMA TOMOKAZU)  
京都大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：30378806