

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：33803

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15031

研究課題名(和文)土台分子と環状分子の組合せによる単層カーボンナノチューブ合成とその電気的特性評価

研究課題名(英文)Electrical Characterization of Single-walled Carbon Nanotubes Fabricated from Carbon Nanoring/Linear Molecule Complexes.

研究代表者

東城 友都 (Tojo, Tomohiro)

静岡理工科大学・理工学部・講師

研究者番号：30736385

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：単層カーボンナノチューブ(SWNT)の最短骨格環状構造であるシクロパラフェニレン(CPP)を、シリコン基板表面上に修飾した直鎖状分子(分子杭)に輪投げの要領で導入後、CPP同士を熱融合させることで円筒状構造が得られた。直鎖状の分子杭として、エチレングリコール(EG)、シランカップリング剤、ホスホン酸誘導体等を採用したところ、得られる円筒状構造に差異が見られた。シリコン基板上に配列させる分子杭の膜密度や、それとCPPの分子間力を緻密に制御することによって、CPP同士を理想的配置で熱融合させ、特定の螺旋度を有するSWNTの合成を達成できる可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子杭と分子輪に金属元素を含まず、また界面活性剤を使用せずに、円筒状構造を得ることに成功し、また特定の螺旋度を有するSWNTの合成を達成できる可能性が見いだされたため、今後、SWNTの螺旋度特有の潜在的な基礎物性の実験的解明につながる点で学術的意義がある。SWNTの基礎物性の解明により、シリコンに代わる太陽電池電極への応用展開も期待できる点で社会的意義がある。

研究成果の概要(英文)：A direct-growth synthesis of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) with a metallic or semiconducting feature was accomplished utilizing cycloparaphenylenes (CPPs) which are the fundamental unit of SWNTs. CPPs were introduced into linear chain molecules which were modified on a Si substrate, pyrolyzing, transforming to tubular structures. The linear chain molecules such as an ethylene glycol (EG), silane coupling agent, and phosphonic acid derivative affected the obtained tubular structures owing to its difference in a membrane density on a surface of the substrate and/or an electrostatic force to CPPs. Therefore, it suggests that a suitable linear chain molecule facilitates growth of SWNTs with a specific chirality.

研究分野：電気・電子材料，エネルギー変換

キーワード：カーボンナノチューブ 螺旋度 環状分子 シリコン基板

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

SWNT は、鋼鉄の 100 倍といわれる引張強度、銅の約 10 倍の熱伝導率、アルミニウム金属の半分以下の重量という優れた物性値を示す他、SWNT の螺旋度 (直径と丸め方) によって、金属または半導体という特異な電気的性質を有することから、電子・熱電・光電デバイス、物理・化学センサー等に応用が期待されている材料である。SWNT 合成後、界面活性剤やゲル等による物理吸着・静電遮蔽効果によって電気的性質ごとに単離する試みがなされているが、それらが SWNT に吸着・残存することで、SWNT 本来の性質の発現を妨げる可能性が示唆されていた。この問題を解決すべく、狙った物性・性質を有する SWNT の直接合成方法の確立が望まれていた。

SWNT の直接合成について、伊丹らのグループでは、CPP をサファイア基板上に配置し、エタノール雰囲気下で CPP 同士を熱融合・成長させることで SWNT を得ることに成功しているが、CPP 同士の熱融合時に理想配置を取っていないために、SWNT の螺旋度の制御には至っていなかった (*Nat. Chem.* **5** (2013) 572)。

そこで申請者は、0 次元構造のフラーレンを分子杭として、そこに CPP を輪投げの要領で導入させることで CPP の熱融合配置の制御を行ってきた (*Carbon Lett.* **27** (2018) 35)。しかし、分子杭長が短いことで、CPP 同士の熱融合配置を制御できず、特定の螺旋度を有する SWNT を合成するまでには至らなかった。

2. 研究の目的

本研究では、分子杭を 0 次元構造から 1 次元構造に変更し、CPP 同士の熱融合配置を SWNT 成長軸方向に完全に一致させることで、特定の螺旋度を有する SWNT の合成手法の確立を目指した。

3. 研究の方法

1 次元分子杭として、EG、シランカップリング剤、ホスホン酸誘導体を採用した。シリコン基板表面の洗浄および平坦化については、分子杭に 0 次元構造を用いた場合と同様に、フッ化水素酸および亜硫酸アンモニウム水溶液等を用いた。EG 分子杭について、アルゴン雰囲気グローブボックス内でシリコン基板上に EG 溶液を滴下し、スピコート処理を施した後、紫外線照射により EG をシリコン基板上に固定化した。シランカップリング剤については加水分解により、ホスホン酸誘導体については浸漬により、シリコン基板上に分子杭を吸着させ、乾燥させた。その後、有機溶媒を用いて、シリコン基板表面の多層膜を除去した。

これまで確立した手順にしたがって CPP を分子杭に導入を行い、CPP 同士を熱融合させた (*Carbon Lett.* **27** (2018) 35)。得られた構造体について、走査型電子顕微鏡 (SEM) 像および透過型電子顕微鏡 (TEM) 像の観察、分光分析等により構造解析を行なった。また、電気的性質について、電気化学特性測定から定性的な分析を行なった。

4. 研究成果

図 1 にシリコン基板上に修飾した EG の膜厚測定結果の例を示す。膜厚測定には原子間力顕微鏡を用いた。図 1 に示したように、局所的な範囲ではあるが、分子杭が概ね均一に修飾されたことが確認できた。このときの厚みは、25 nm 程度であり、用いた EG 分子の長さと同様であった。分子杭の原料にシランカップリング剤、ホスホン酸誘導体を用いた場合も同様に、分子杭が均一にシリコン基板表面に修飾されたことを確認した。

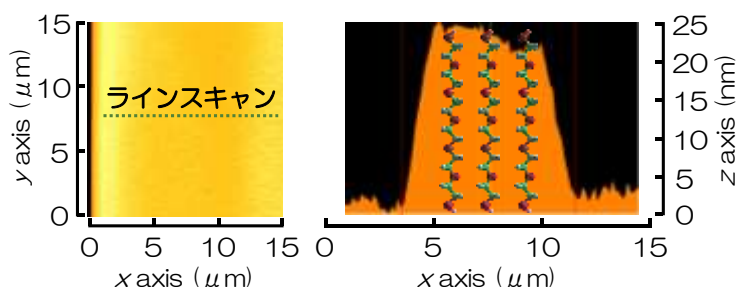


図 1 シリコン基板上に修飾した EG 分子の膜厚測定結果

分子杭の修飾が確認された基板を用いて、分子杭に CPP の導入を行なった後、加熱処理を施した。得られた構造体の SEM 像を図 2 に、TEM 像を図 3 に示す。図 2 より、分子杭の原料種によらず、いずれも繊維状の構造体が観察された。図 3 より、いずれも円筒状構造が確認されたが、円筒状構造内外に熱分解生成物が観察された。これらの電気的性質を推定するために、UV-Vis 分光分析を行なった。今回、CPP には、SWNT の螺旋度(12,12)に相当するもの (1.6 nm 程度) を用いたため、そのバンドギャップ (van Hove 特異点) の存在するエネルギー範囲で測定した。得られた UV-Vis 吸収スペクトルを図 4(a)に示す。EG 分子杭を用いた場合の吸収スペク

トルには先鋭なピークは観測されず、幅広なピークが得られた。これは、ピークの重なりが多いことを意味し、直径や電氣的性質の異なる円筒状構造を多く含んでいることが考えられる。一方、シランカップリング剤やホスホン酸誘導体を分子杭に用いた場合の吸収スペクトルには先鋭なピークが観測され、EG 分子杭を用いた場合よりも円筒状構造の直径を制御できていることが示唆される。また、強束縛近似により SWNT の直径とバンドギャップ (エネルギー) の関係を考え、直径 1.3 nm 程度や 1.7 nm 程度の金属 SWNT の van Hove 特異点間のエネルギーに相当する位置: 2.0 eV や 1.4 eV でピークが観測された。実際には多体効果や曲率の影響も加味すべきであるが、ある程度 CPP の直径に一致する SWNT を合成できたことが推察できる。結晶性を評価するために、ラマンスペクトルを測定した。得られたラマンスペクトルを図 4(b) に示す。一般的にグラファイトやカーボンナノチューブでは、 sp^2 混成軌道に起因する G バンドが $1580\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ に現れ、構造欠陥に起因する D バンドが $1300\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ に現れることが知られている。図 4(b) においても両者のバンドが観測され、D/G バンドのピーク面積強度比を見積もると 0.3 以下となった。測定場所によっては、D/G の強度比がそれよりも大きくなることがあったため、TEM 像から観察された通り構造欠陥を含む熱分解生成物が残存していることや、シリコン基板上での SWNT の成長不均一で低結晶性の円筒状構造が存在していることを示唆している。それらの原因として、第一原理シミュレーションより、シリコン基板上に配列させる分子杭の膜密度や、分子杭と CPP の分子間力が関係していることが考えられた。

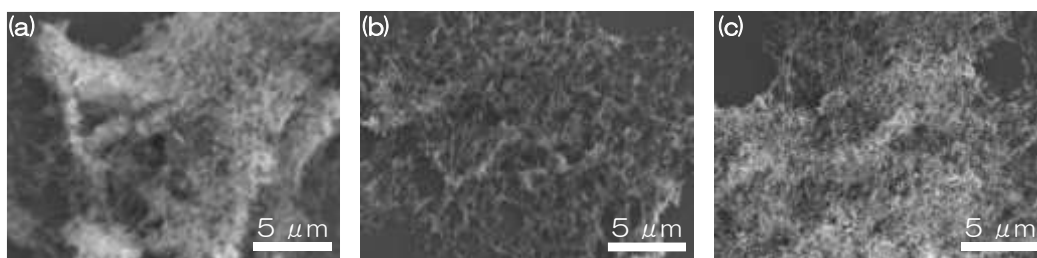


図 2 (a) EG, (b) シランカップリング剤, (c) ホスホン酸誘導体を分子杭としたときの CPP 熱融合後の SEM 像

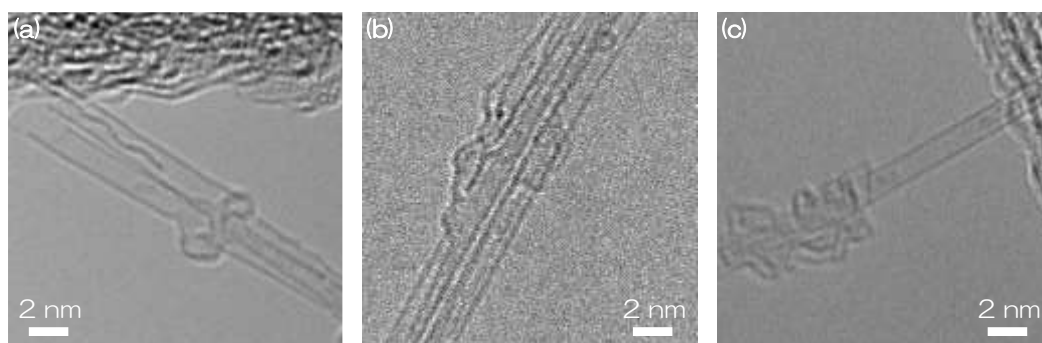


図 3 (a) EG, (b) シランカップリング剤, (c) ホスホン酸誘導体を分子杭としたときの CPP 熱融合後の TEM 像

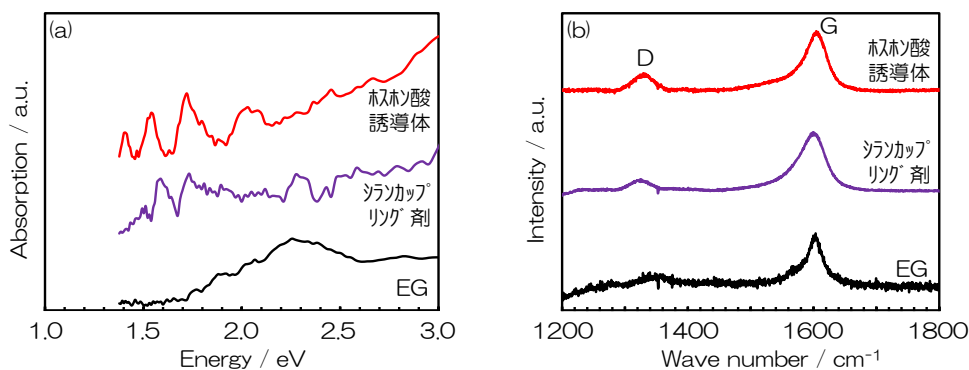


図 4 (a) UV-Vis 吸収スペクトル, (b) ラマンスペクトル (532 nm レーザー)

得られた構造体を活物質とした微小電極を用いて、サイクリックボルタンメトリー法による電気化学特性の測定を行なった。この際、水系電解液を採用し、電解質にヨウ化ナトリウムを用いた (モル濃度: 1 mol/L)。その結果、EG 分子杭を用いた場合に得られた構造体については、

静電容量に起因する方形のサイクリックボルタモグラムが得られ、擬似容量に対応する電流ピークも観測された。しかし、SWNTのバンドギャップや van Hove 特異点間のエネルギーを表すようなダンベル状の波形は得られなかった。一方、ホスホン酸誘導体の分子杭を用いた場合に得られた構造体については、ダンベル状と思しき波形が得られた。これは、図 4(a)の吸収スペクトルに対応することが示唆されたが、今後、追加で評価・解析が必要である。

上記研究成果に関し、論文投稿の準備中である(サイクリックボルタンメトリー測定 of 追加評価・解析を行なった結果を含める予定である)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------