

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 22 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540420

研究課題名(和文) 直径制御された金属型半導体型カーボンナノチューブの核磁気共鳴による電子状態の研究

研究課題名(英文) Nuclear magnetic resonance study of highly concentrated metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes

研究代表者

松田 和之 (MATSUDA, KAZUYUKI)

神奈川大学・工学部・准教授

研究者番号：60347268

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：単層カーボンナノチューブ(SWCNT)には、その構造により金属型と半導体型が存在する。従来の核磁気共鳴(NMR)による研究は、金属型と半導体型のSWCNTが混合したバンドル試料について行われてきた。本研究では、密度勾配超遠心法にて分離した金属型と半導体型SWCNTバンドルの<sup>13</sup>C NMRスペクトルの観測にはじめて成功し、それら両者のスペクトルに違いがあることを明らかにした。さらに、この違いは金属型と半導体型でのナイトシフトや環電流によるシフトの寄与で矛盾なく説明できることを示した。また、C60フラーレン分子を内包したSWCNTから2層CNTへの変換過程についても知見を得た。

研究成果の概要(英文)：Single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) can be metallic or semiconducting, depending on their structural parameters. Up to now, nuclear magnetic resonance (NMR) studies have been performed on samples with bundles of mixtures of metallic and semiconducting SWCNTs. In this study, we have succeeded in observing the distinct <sup>13</sup>C NMR spectra in the metallic and semiconducting SWCNT bundles prepared by density gradient ultracentrifugation technique. We found substantial differences in the observed spectra between the metallic and semiconducting SWCNTs. These were explained by difference contributions from Knight shift and current shift for metallic and semiconducting SWCNTs. Furthermore, we studied the mechanism for transformation of SWCNTs encapsulating C60 fullerene into double-walled CNTs.

研究分野：物性

科研費の分科・細目：物理学・物性

キーワード：カーボンナノチューブ 核磁気共鳴 1次元系

## 1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)では、その1次元構造に起因するファンホープ特異性による電子状態密度(DOS)の発散や朝永-ラッティンジャー液体状態などの1次元系の電子物性を探求する格好の舞台となっており、これまでに理論・実験の両側面から精力的な研究が行われてきた。SWCNTには金属型と半導体型が存在するが、そのどちらか一方の選択的合成は実現されていない。したがって、実験的研究は金属型と半導体型が混在したバンドル試料で行う必要があるために、それら各々の電子状態を調べるのに有効な実験的手法は限られていた。

本研究で用いる核磁気共鳴(NMR)は微視的な電子状態を調べることができる有効な手法であるが、半導体型と金属型のSWCNTが混在した試料から、それら各々の電子状態について選択的な情報を得ることは非常に困難である。さらに試料中の金属触媒(磁性不純物)の除去が不完全であったために、従来行われてきたSWCNTの $^{13}\text{C}$ 核NMRでは本質的な電子状態の情報を得ることは不可能であった。しかし、近年の試料合成・精製技術の革新に加え、ごく最近の金属型・半導体型SWCNTの分離技術の著しい進展により、半導型と金属型の高純度バルク試料作製が可能となり、それら高純度分離試料を用い改めてSWCNTの基礎物性が研究されるようになった。

SWCNTは理想的な1次元系物質であり、1次元電子系の物性物理の理解を深めるためにSWCNTの電子状態を解明することは重要である。また、近年、CNTを用いた透明導電性膜や電界効果トランジスタなどの電子デバイスの研究が盛んに行われているが、金属型と半導体型各々のSWCNTの電子状態に関する基礎的情報は、これらのデバイス物理や材料科学の進展に大きく貢献すると考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究では平均直径が制御され、かつ半導体型・金属型に分離された高純度SWCNTバンドル試料の系統的な $^{13}\text{C}$ NMRを行い、従来の半導体・金属型混合試料では調べることが不可能であったSWCNTの微視的電子状態を解明するとともに、それらの分離試料を用いることにより新しい電子状態を実現させることを目的とする。具体的には、金属型・半導体型SWCNTバンドルの電子状態の解明と、フラーレン分子内包SWCNTから作製される2層カーボンナノチューブ(DWCNT)の生成メカニズムとその電子状態の解明を目的に研究を展開する。

## 3. 研究の方法

金属型と半導体型に分離されたSWCNTバンドル試料について $^{13}\text{C}$ NMRを行うことにより金属型と半導体型SWCNTの各々の電子状態について微視的情報を得る。NMR測定用試料は、アーク放電法にて作製されたSWCNTを密度勾

配超遠心分離法により半導体型と金属型に分離して作製する。金属型と半導体型SWCNTバンドル試料の $^{13}\text{C}$ NMRを液体ヘリウム温度から室温までの広い温度領域で行い、NMR共鳴線シフトと核スピン-格子緩和時間 $T_1$ を系統的に測定する。金属型SWCNTのNMRシフトは電子の軌道運動による化学シフトと伝導電子スピンによるナイトシフトからなるのに対し、半導体SWCNTはナイトシフトを含まない。したがって両者のNMRシフトを比較し解析することにより、金属型SWCNTのナイトシフトを決定でき、フェルミレベルのDOSを得ることができる。さらに、緩和時間 $T_1$ の温度依存性を解析することにより、SWCNTでの電子間相互作用の大きさを表わすラッティンジャーパラメータを求める。

フラーレン $\text{C}_{60}$ 分子を内包したSWCNTから2層カーボンナノチューブ(DWCNT)へ変換される反応過程と、生成したDWCNTの内側CNTの電子状態を調べる。その際、内包 $\text{C}_{60}$ 分子の選択的 $^{13}\text{C}$ NMR測定を可能にするために、 $^{13}\text{C}$ 濃縮(~20%)した $\text{C}_{60}$ 分子をSWCNT( $^{13}\text{C}$ 含有率~1.1%)に内包させた試料を作製する。作製した $\text{C}_{60}$ 内包SWCNTは高温真空中でアニールしDWCNTへ変換するが、そのアニール温度と時間をパラメータとして変化させながら、 $^{13}\text{C}$ NMRスペクトルと緩和時間 $T_1$ の温度依存性を測定する。また、x線回折実験も行い構造の変化を調べる。

## 4. 研究成果

図1に密度勾配超遠心分離法にて分離した金属型と半導体型SWCNTバンドル試料と分離前の未精製試料のx線回折パターンを示す。このパターンから金属型と半導体型SWCNTともに、平均直径が1.45nmと決定される。またバンドル構造が比較的良好に発達した高純度試料であることが分かる。さらに、金属型と半導体型SWCNTの純度は光吸収実験結果から95%以上と見積もられた。

図2に、これら半導体型と金属型に分離した試料で得られた $^{13}\text{C}$ NMRスペクトルを示す。これらのスペクトルは未分離試料のNMRスペクトルに比較し共鳴線幅が狭いことから、分離過程において、同時に磁性金属触媒等の不純物の除去もされていると考えられる。これまでに報告されているSWCNTの $^{13}\text{C}$ NMRによる研究は全て1本のバンドル中に金属型と半導体型のSWCNTが混在した試料でなされており、本研究がはじめての金属型と半導体型のSWCNTバンドルからのNMR観測である。

観測されたスペクトルは金属型半導体型ともに $sp^2$ 結合カーボンに特徴的な化学シフトの異方性が支配的な粉末パターンであり、このスペクトルからSWCNTのNMRシフトテンソルは、金属型では(197, 174, -4)ppm、半導体型では(174, 182, -24)ppmと決定された。半導体型SWCNTの $^{13}\text{C}$ NMRシフトは、 $sp^2$ 混成軌道による化学シフトと、NMR測定の印

加磁場により SWCNT に誘起される環電流による化学シフトから構成され、金属型 SWCNT ではこれら 2 つの化学シフトの他に伝導電子スピンによるナイトシフトが加わる。本 NMR 測定により得られた NMR シフトについて詳細な解析を行い、金属型と半導体型 SWCNT の環電流シフトテンソルを決定した。

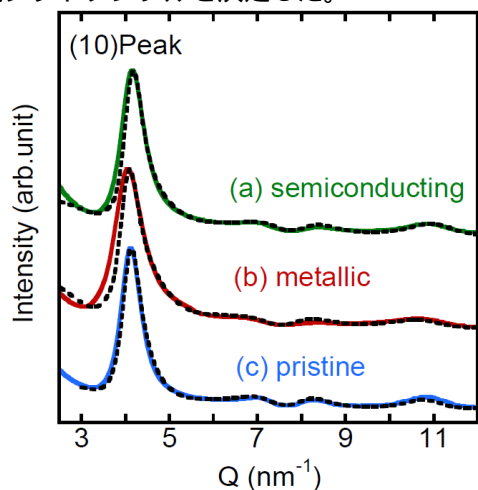


図 1) 半導体型、金属型、および未分離の SWCNT バンドルの x 線回折パターン。

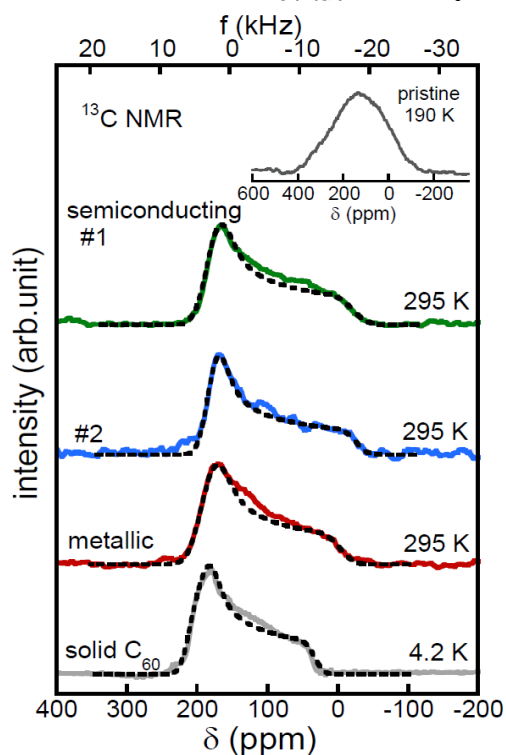


図 2) 半導体型、金属型、および未分離の SWCNT バンドルの  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル。参考のために、 $\text{C}_{60}$  フラーレンのスペクトルも載せてある。

また、金属型 SWCNT では  $^{13}\text{C}$  NMR の核スピ格子緩和率は 20 ~ 200 K の温度領域で朝永-ラッティンジャー液体状態で期待される温度のべき乗則に従うことを明らかにした。この緩和率の温度依存性の解析結果から、ラッティンジャーパラメータは 0.36 と得られた。熱処理による  $\text{C}_{60}$  フラーレンを内包した

SWCNT から DWCNT への変換過程での  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを図 3 に示す。1050 で熱処理を行った  $\text{C}_{60}$  分子を内包した SWCNT 試料の NMR 結果から、熱処理時間に応じ徐々に自由回転運動により先鋭化された内包  $\text{C}_{60}$  分子由来の NMR 信号強度が減少し、代わりに運動が凍結した  $sp^2$  結合カーボンからの NMR 信号強度が増大する。また、1200 , 14 時間の熱処理を施した試料では先鋭化された NMR 信号は観測されなかった。これら NMR と x 線回折結果と合わせると、熱処理により内包  $\text{C}_{60}$  が徐々に内側 CNT に変換されたことがわかる。計算機実験や電子顕微鏡観察などから、変換過程で  $\text{C}_{60}$  のダイマーやトリマーなどの中間生成物が形成されることが報告されている。しかし、それらの存在を示唆するような 1 軸回転により先鋭化された NMR 信号や  $sp^3$  結合カーボンからの NMR 信号は観測されなかった。

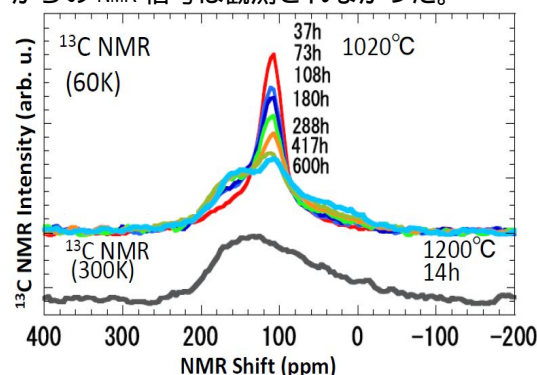


図 3)  $\text{C}_{60}$  内包 SWCNT バンドルの  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルの熱処理時間依存性。

以上のように本研究において、金属型と半導体型に分離した SWCNT (平均直径 1.45 nm) からなるバンドルの  $^{13}\text{C}$  NMR 観測にはじめて成功し、金属型と半導体型の NMR シフトテンソルを決定するなどし、電子状態についての微視的な知見を得た。また、 $\text{C}_{60}$  内包 SWCNT から DWCNT への変換過程を調べた。しかし、DWCNT の外側 CNT が金属型と半導体型で内側 CNT の電子状態がどのように変化するかを解明することは今後の課題として残された。

## 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 4 件)

H. Kyakuno, K. Matsuda, Y. Nakai, T. Fukuoka, Y. Maniwa, H. Nishihara, T. Kyotani, Amorphous water in three-dimensional confinement of zeolite-templated carbon, Chemical Physics Letters, (査読有) 571 (2013) 54-60.

DOI: 10.1016/j.cplett.2013.04.016

K. Matsuda, K. Yanagi, H. Kyakuno, S. Sagitani, H. Kataura, and Y. Maniwa,  $^{13}\text{C}$  NMR Shift of Highly Concentrated Metallic and

Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes, Journal of the Physical Society of Japan, (査読有) 82 (2013) 015001.  
DOI: 10.7566/JPSJ.82.015001

H. Kyakuno, K. Matsuda, H. Yahiro, Y. Inami, T. Fukuoka, Y. Miyata, K. Yanagi, Y. Maniwa, H. Kataura, T. Saito, M. Yumura, and S. Iijima, Confined Water inside Single-Walled Carbon Nanotubes: Global Phase Diagram and Effect of Finite Length, The Journal of Chemical Physics, (査読有) 134 (2011) 244501.  
DOI: 10.1063/1.3593064

K. Yanagi, R. Moriya, Y. Yomogida, T. Takenobu, Y. Naitoh, T. Ishida, H. Kataura, K. Matsuda, and Y. Maniwa, Electrochromic Carbon Electrodes: Controllable Visible Color Changes in Metallic Single-Wall Carbon Nanotubes, Advanced Materials, (査読有) 23 (2011) 2811-2814.  
DOI: 10.1002/adma.201100549

〔学会発表〕(計 13 件)

客野遥, 松田和之, 中井祐介, 宮田耕充, 真庭豊, 斎藤毅, 単層カーボンナノチューブに内包された水の研究 II, 日本物理学会第 69 回年次大会 (東海大学, 神奈川県) 2014 年 3 月 28 日.

市村遼太, 塚田諒, 芹田昇, 客野遥, 中井祐介, 宮田耕充, 松田和之, 斎藤毅, 真庭豊, 水・カーボンナノチューブ複合体の比熱, 日本物理学会第 69 回年次大会 (東海大学, 神奈川県) 2014 年 3 月 28 日.

客野遥, 松田和之, 中井祐介, 宮田耕充, 真庭豊, 斎藤毅, 片浦弘道, 単層カーボンナノチューブに内包された水の研究, 日本物理学会 2013 年秋季大会 (徳島大学, 徳島県) 2013 年 9 月 26 日.

松田和之, 鷺谷智, 本田和也, 客野遥, 中井祐介, 柳和宏, 真庭豊, 片浦弘道, 金属・半導体単層カーボンナノチューブの  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトル, 日本物理学会第 68 回年次大会 (広島大学 広島県) 2013 年 3 月 26 日.

山田健介, 中井祐介, 松田和之, 西原洋知, 京谷隆, 真庭豊, 核磁気共鳴法によるゼオライト鑄型炭素 (ZTC) の研究 II, 日本物理学会第 68 回年次大会 (広島大学, 広島県) 2013 年 3 月 26 日.

客野遥, 松田和之, 中井祐介, 福岡智子, 真庭豊, 西原洋知, 京谷隆, ナノ構造炭素に束縛された水の研究, 日本物理学会第 68 回年次大会 (広島大学, 広島県) 2013 年 3 月 26 日.

客野遥, 松田和之, 中井祐介, 福岡智子, 真庭豊, 西原洋知, 京谷隆, ゼオライト鑄型炭素 (ZTC) 内の水の構造と相挙動 II, 日本物理学会 2012 年秋季大会 (横浜国立大学, 神奈川県) 2012 年 9 月 20 日.

田寺真, 客野遥, 中井祐介, 松田和之, 柳和宏, 真庭豊, 単層カーボンナノチューブを

用いた一次元磁性体の作製, 日本物理学会 2012 年秋季大会 (横浜国立大学, 神奈川県) 2012 年 9 月 18 日.

客野遥, 松田和之, 中井祐介, 福岡智子, 真庭豊, 西原洋知, 京谷隆, ゼオライト鑄型炭素に内包された水の過冷却およびガラス状態, 第 43 回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム (東北大学, 宮城県) 2012 年 9 月 7 日.

客野遥, 松田和之, 中井祐介, 福岡智子, 高部陽介, 真庭豊, 西原洋知, 京谷隆, ゼオライト鑄型炭素 (ZTC) 内の水の構造と相挙動, 日本物理学会第 67 回年次大会 (関西学院大学, 兵庫県) 2012 年 3 月 25 日.

松田和之, 鷺谷智, 福岡智子, 中井祐介, 柳和宏, 真庭豊, 片浦弘道,  $^{13}\text{C}$  NMR と x 線回折による  $\text{C}_{60}$  ピーポッド-2 層カーボンナノチューブ変換過程の研究, 第 42 回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム (東京大学, 東京都) 2012 年 3 月 6 日.

K. Matsuda, S. Sagitani, T. Fukuoka, Y. Nakai, K. Yanagi, Y. Maniwa, H. Kataura,  $^{13}\text{C}$  NMR study of transformation process of  $\text{C}_{60}$  fullerene peapods into double-walled carbon nanotubes, International conference of new science created by materials with nano spaces: From fundamentals to applications (Tohoku University, Sendai) Nov. 25, 2011.

松田和之, 鷺谷智, 福岡智子, 柳和宏, 真庭豊, 片浦弘道,  $\text{C}_{60}$  ピーポッド-二層カーボンナノチューブ変換過程における  $^{13}\text{C}$  NMR 測定, 第 41 回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, (首都大学東京, 東京都) 2011 年 9 月 5 日.

〔図書〕(計 1 件)

松田和之, 真庭豊, 「カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック」10 章 2 節. 水内包 SWCNT (pp. 196-199), 10 章 3 節. 酸素など気体分子内包 SWCNT (pp. 199-201), コロナ社, 2011 年 9 月 (フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会編).

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 1 件)

名称: ガス透過性の制御方法、及びガス透過性の制御装置

発明者: 真庭豊、松田和之、鷹子貴之、坪根徳明、片浦弘道

権利者: 公立大学法人首都大学東京、独立行政法人産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 第 486344

取得年月日: 平成 23 年 11 月 18 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松田 和之 (MATSUDA, Kazuyuki)  
神奈川大学・工学部・准教授  
研究者番号：60347268