

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔平成28年度研究進捗評価用〕

平成25年度採択分
平成28年2月29日現在

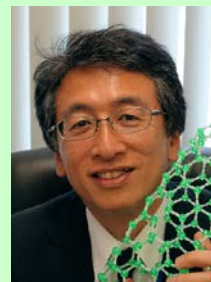
完全制御カーボンナノチューブの物性と応用

Physical Properties and Applications of Fully Structure Controlled Carbon Nanotubes

課題番号：25220602

片浦 弘道 (KATAURA HIROMICHI)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・首席研究員



研究の概要

単層カーボンナノチューブは、通常の合成法では様々な構造の混合物となってしまうため、単結晶を得ることができない。本研究課題では、高度な分離技術を駆使し、完全に構造を制御した単一構造 CNT の大量分離を実現する事により、単結晶を作製し、解き明かされていないナノチューブの物性を明らかにするとともに、優れた真の物性を活かした応用展開を行う。

研究分野：材料科学、ナノサイエンス

キーワード：ナノチューブ・グラフェン、分離、単結晶

1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ (CNT) は、新たなナノ材料として広く知られているが、その物性に未知の部分が多いことは、あまり知られていない。CNT には多種の構造異性体が存在するが、構造を制御して合成する手法が無いため、得られる試料は様々な構造体の混合物であり、単一構造の CNT のみを取り出す事が難しい。単結晶も得られていない。そのため、通常は単結晶を用いて行う精密物性研究のほとんどが進んでおらず、炭素原子間の結合長ですら、未だに正確な値はわかっていない。この問題を解決するには、単層 CNT の構造を完全に制御した単一構造 CNT を準備し、さらにその単結晶を作製する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、我々の持つ分離技術を駆使し、単一構造 CNT を高純度かつ大量に分離する事により、マクロなサイズの単結晶を作製し、その真の物性を解き明かす事にある。また、高純度の単一構造 CNT を大量に得ることができれば、基礎物性解明だけでなく、CNT の応用展開にも大きなブレークスルーとなり得る。本研究では、高度な分離技術をベースに、基礎物性と応用を幅広く展開する事を目的とする。

3. 研究の方法

我々のベースは、寒天に代表される、多糖類のゲルの小さな粒子を詰めたカラムに、水に分散した単層 CNT を流し込み、特定の構

造の CNT のみを吸着させるという、カラムクロマトグラフィー技術である。本研究課題では、これまでに開発した過剰投入法をもとに、大量分離を実現する新手法・装置を開発し、実際に単一構造 CNT を高純度で大量に分離する。得られた単一構造 CNT により、精密物性研究および応用展開を行う。

4. これまでの成果

分離原理解明

本研究では、ゲルを用いた CNT の分離技術をベースにしているが、詳細な分離原理はわかっていなかった。そこで、系統的に実験を行い、なぜ金属型と半導体型でゲルとの相互作用が大きく異なるのか、その原理解明を行った。その結果、CNT の水中での酸化・還元状態が大きく影響していることがわかった。この理解は分離手法改善の大きな助けとなり、CNT の金属・半導体大量分離技術の実用化に大きく貢献した。さらに、この分離原理の理解は、精密な構造分離の実現にも役立つものである。

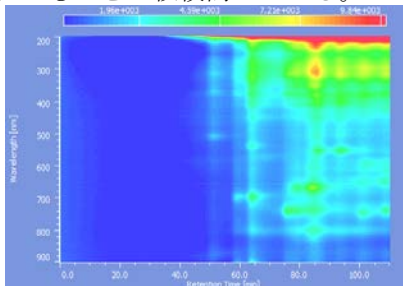
極細単一構造 CNT の分離

上述の過剰投入法では、直径の細い CNT がより強固にゲルに吸着する事がわかっている。そこで、市販の単層 CNT に含まれる、もっとも細い CNT を単離することを試みた。その結果、(5,4) と呼ばれる構造の CNT を高純度で分離精製することに成功した。この CNT の直径は C₆₀ よりも細く、構成する炭素の結合は、平面的な sp² 結合から立体的な sp³ 結合に近づきつつあるのでは無いかと思わ

れた。そこで、光学的性質を調べたところ、酸素が結合した状態からの発光が強く観測され、自然な状態で若干酸化している事がわかった。(5,4)よりもほんの少し直径の大きな(6,4)になると、この発光はずっと弱くなり、(5,4)が、自然に酸化するボーダーラインに近いCNTであることがわかった。つまり、これよりも細いCNTは合成過程で壊れてしまう可能性を指摘した。この傾向は、第一原理計算からも確認された。

超高純度単一構造 CNT の分離

ここで用いる吸着カラムクロマトグラフィー法という手法では、吸着過程と脱離過程の2回、CNTの構造を選別する機会がある。過剰投入法では、吸着過程でのみ構造選択を行っていた。そこで分離純度向上のため、脱離過程で構造選択する技術開発を行った。その結果、3種類の陰イオン界面活性剤を混合し、その混合比率をほんの少しずつ変化させることにより、CNTとゲルとの相互作用を微妙にコントロールできる事を見出し、脱離過程でCNTの直径選択的溶出が精密に行えるようになった。この脱離過程の選択性と、従来の吸着過程の選択性を組み合わせる事により、12種類の極めて高純度の単一構造CNTを分離精製することに成功した。さて、ここで使用しているゲルは市販のゲルであるが、天然のデキストランをベースに合成されたものであるため、特定の鏡像異性体からできている。そのため、CNTに右巻きと左巻きが存在する場合、ゲルとの相互作用が異なって、別の構造体として分離できる事がわかった。つまり、単一構造CNTの分離と、その右巻き左巻きの分離が同時に実現し、簡単にそれらを分取できるのである。さて、このような材料では、右回り円偏光と左回り円偏光では吸光度が異なり、円偏光二色性を示す。そこで円二色性スペクトルを調べたところ、さらに詳細なCNTの電子状態の情報が得られる事がわかった。現在、第一原理計算で得られた電子構造と円二色性スペクトルから得られたものを比較検討している。



界面活性剤の比率を変化させながら溶出させたCNTの吸光度スペクトルの変化。各輝点がそれぞれ異なった構造のCNTに対応

5. 今後の計画
単一構造CNTの大量分離に向けて

今後は過剰投入を行わずに、単一構造分離を行う技術の開発を行う。これまでに、2種の陰イオン界面活性剤の混合比率を大きく変化させることにより、吸着するCNTのねじれ具合を選択できる事を見出している。脱離過程では、CNTの直径を選択できるため、これらを組み合わせると、特定の構造のCNTを選択できる。得られた単一構造CNTを用いて、単結晶を作製し、精密物性測定及び応用展開を広く行っていく予定である。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

1. T. Tanaka, Y. Urabe, T. Hirakawa, and H. Kataura, "Simultaneous Chirality and Enantiomer Separation of Metallic Single-Wall Carbon Nanotubes by Gel Column Chromatography", *Anal. Chem.* **87** (2015) 9467.
2. W. Zhou, D. Nakamura, H. Liu, H. Kataura & S. Takeyama, "Relative Ordering between Bright and Dark Excitons in Single-walled Carbon Nanotubes", *Scientific Reports* **4** (2014) 6999.
3. H. Liu, T. Tanaka, and H. Kataura, "Optical Isomer Separation of Single-Chirality Carbon Nanotubes Using Gel Column Chromatography", *Nano Lett.* **14** (2014) 6237.
4. Y.S. Lim, A.R.T. Nugraha, S.J. Cho, M.Y. Noh, E.J. Yoon, H. Liu, J.H. Kim, H. Telg, E.H. Haroz, G.D. Sanders, S.H. Baik, H. Kataura, S.K. Doorn, C.J. Stanton, R. Saito, J. Kono, and T. Joo, "Ultrafast Generation of Fundamental and Multiple-order Phonon Excitations in Highly-Enriched (6,5) Single-Wall Carbon Nanotubes", *Nano Lett.* **14** (2014) pp. 1426
5. A. Hirano, T. Tanaka, Y. Urabe, and H. Kataura, "pH- and Solute-Dependent Adsorption of Single-Wall Carbon Nanotubes onto Hydrogels: Mechanistic Insights into the Metal/Semiconductor Separation", *ACS NANO* **7** (2013) 10285.

受賞

1. 蓬田陽平、「段階溶出による単層カーボンナノチューブの大量構造分離」、第37回応用物理学会講演奨励賞 (2014/9)
2. 魏小均、「単一構造単層カーボンナノチューブ光学異性体の光学特性」、第48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 若手奨励賞 (2015/3)

ホームページ等

<https://staff.aist.go.jp/h-kataura/Kiban-S-2013.html>