

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：73903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400332

研究課題名(和文)カーボンナノチューブ・ナノ複合系における光学応答と光起電力の巨大増強効果

研究課題名(英文) Large enhancement of optical response and photovoltaic effect in carbon nanotube-based composites

研究代表者

中村 新男 (NAKAMURA, ARAO)

公益財団法人豊田理化学研究所・その他部局等・フェロー

研究者番号：50159068

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：1ナノメートル程度の太さのカーボンナノチューブを鞘にして、その中でペリレンからクアテリレン分子、チオフェンからチオフェンポリマーを合成することに成功した。クアテリレン分子に光を照射するとそのエネルギーがナノチューブに移動してナノチューブが光を発することがわかった。移動の時間は1ピコ秒程度であり、分子とナノチューブの距離によって変わる。ナノチューブ内部に納まっているポリチオフェンは光の照射によって電気の担い手であるキャリアを発生して、このナノチューブ薄膜は導電性を示した。ナノメートルの距離で分子や高分子が近づくと、非常に短い時間でエネルギーやキャリアがナノチューブに移動することが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：By utilizing the hollow space within single-walled carbon nanotubes (SWNTs), we successfully synthesized quaterylene molecules from perylene, and polythiophene from selenophene. In quaterylene-encapsulated SWNTs, excitation energy transfer (EET) from quaterylene to SWNT is observed, and the EET times are found to be 0.4-1.4 ps, depending on the tube diameter. In fluorene polymer-wrapped SWNTs, EET occurs from polymer to SWNTs as well as EET between wrapped SWNTs. The transfer time is comparable to those of molecule-encapsulated SWNTs. In polythiophene-encapsulated SWNTs, photoconductive behavior can be observed under visible light illumination, indicating carrier generation by photoexcitation of polythiophene. The charge transfer time from polythiophene to SWNTs is as short as 1 ps. We have found that such ultrafast energy and charge transfer are characteristic of carbon nanotube-based hybrid systems where the distance between polymer/molecule and SWNT is less than 1 nm.

研究分野：光物性

キーワード：カーボンナノチューブ 金属ナノ粒子 光学応答 フェムト秒ダイナミクス 励起エネルギー移動 電荷移動 光起電力効果 光捕集

### 1. 研究開始当初の背景

一次元系のカーボンナノチューブでは、バンド端において状態密度が発散することと強い励起子効果（電子と正孔の束縛状態）によって光学遷移における振動子強度が増大する。またキャリアの移動度が高く、バリステック伝導などを示す。さらに、ファンデルワールス力のためにナノチューブは、分子内包、分子吸着、高分子ラッピングなどの複合系を容易に形成する。このような複合系では、相互作用によって複合系の構成要素間で光励起された電子または正孔の移動（電荷移動）や励起エネルギーの移動（励起子移動）が起こり、それらは一次元系に特徴的な振る舞いを示すことが期待される。特に、分子や高分子とナノチューブ間の距離を 1nm 以下で制御することができるので、これらの相互作用の距離依存性を詳細に調べることが可能である。距離が励起状態の広がりと同程度になる場合における励起エネルギー移動や電荷移動のメカニズムは十分に理解されていない。一方、金属をナノスケールに微小化すると、表面プラズモンによって光電場が著しく増強される。金属ナノ粒子とナノチューブの複合系では、光を吸収、放出する過程が増強することが期待される。

### 2. 研究の目的

本研究は、ナノスケールの構造をもつ物質をビルディングブロックとして複合化することによって、1) 光を捕集する過程、2) 励起エネルギーや電荷が移動する過程、3) そのエネルギーを取り出す過程（発光または光起電力・光電変換）を、それぞれ増強させることをねらいとする。具体的には、金ナノ粒子とナノチューブ複合系における光学応答の増強効果を明らかにすること、分子・高分子と半導体ナノチューブの複合系を対象にして、励起エネルギー移動と電荷移動過程の高速化とそのメカニズムを解明することが本研究の目的である。

### 3. 研究の方法

#### (1) 試料の作製

##### 分子内包カーボンナノチューブ複合系

金属チューブを分離精製した単層ナノチューブを用いて、真空濾過により薄膜を作製した。基板上薄膜とペリレン粉末をガラス管中に封入して真空熱処理を行うと、ナノチューブが反応容器の働きをしてペリレンからクアテリレン分子が合成される。

##### 高分子でラップされたカーボンナノチューブ複合系

フルオレン系高分子（PF0）と単層カーボンナノチューブのトルエン溶液を超音波処理、超遠心分離処理をして、PF0 でラップしたナノチューブ複合系を合成する。ナノチューブに巻き付いていない PF0 を洗浄除去した後、ペーパー状の試料を作製した。

##### 高分子内包カーボンナノチューブ複合系 セキシチオフェンと単層カーボンナノチ

ューブをガラス管に封入して熱処理を行い、ナノチューブ内部で重合させてポリチオフェンを合成した。熱処理温度によって重合度が異なる高分子および高分子鎖の層状構造が形成されることが明らかになった。同様の方法でコロネン分子からコロネンが重合したグラフェンナノリボンを合成した。

#### (2) 評価・解析

透過電子顕微鏡を用いて、ナノチューブ複合系の構造観察を行う。ラマン散乱分光、光吸収・発光測定により、ナノチューブおよび分子・高分子の電子状態、バンド構造を評価する。さらに、フェムト秒領域のポンプ・プローブ分光による過渡吸収測定とアップコンバージョン法による時間分解発光測定によって、複合系における励起エネルギー移動と電荷移動のレートを解析する。また、電荷移動過程を明らかにするために、近赤外から紫外光領域の光伝導度励起スペクトル測定を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) クアテリレン分子内包カーボンナノチューブの合成と励起エネルギー移動

##### 内包クアテリレン分子の構造

単層カーボンナノチューブに内包されたペリレン分子は、適当な熱処理条件下において 2 個の分子が融合してクアテリレン分子を形成した。これはナノチューブがテンプレートになってこの合成反応が促進したことによると考えられる。透過電子顕微鏡観察により、ナノチューブの直径が約 1.3nm の場合にはクアテリレンは単量体であり、ナノチューブの中心軸から外れて壁面に近づいた配置になっていることを明らかにした。一方、ナノチューブ直径が 1.5nm になると二量体が形成されることがわかった。

##### クアテリレン内包ナノチューブの吸収スペクトル

図 1(a) にクアテリレン内包半導体ナノチューブ（赤線）の吸収スペクトルを示す。

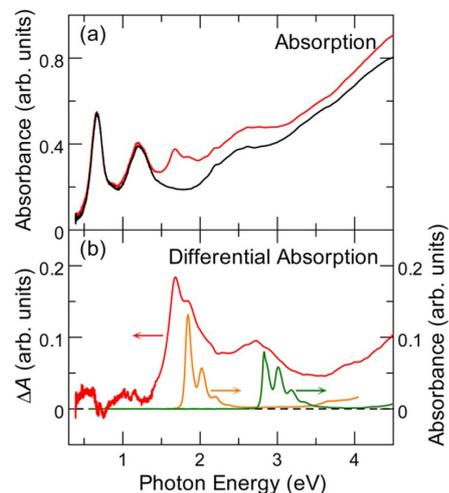


図 1 クアテリレン内包半導体ナノチューブ、参照ナノチューブの吸収スペクトルとその差分スペクトル

およそ 0.7eV、1.2eV、2.5eV にピークをもつ幅の広い吸収帯が観測され、それぞれ半導体チューブの第1バンド、第2バンド、第3バンドに属する励起子の吸収帯である。クアテリレンを含まない参照試料のスペクトル(黒線)と比較すると、1.7eVと2.6eV付近にナノチューブに由来しない吸収が存在することがわかる。図1(b)の差分スペクトル(赤線)は、これらがそれぞれ2つのサイドピークをもつ吸収帯であること示している。溶液中のクアテリレン分子の吸収(黄線)とペリレン分子の吸収(緑線)との比較から、クアテリレン、ペリレン分子がナノチューブに内包されていることを確認した。

励起エネルギー移動とそのダイナミクス  
時間分解吸収スペクトルと発光の減衰挙動から、内包クアテリレンからナノチューブへの励起エネルギー過程を解明した。

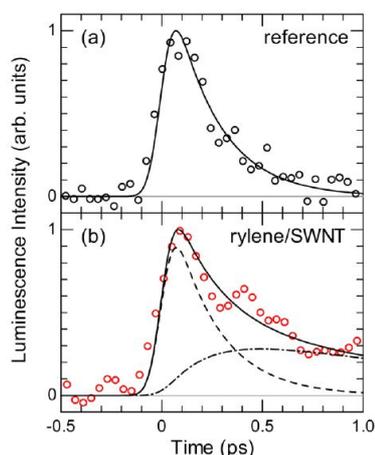


図2 参照試料(a)とクアテリレン内包ナノチューブ(b)の発光減衰挙動(観測エネルギー: 0.7eV)

図2(a)は、0.7eVで観測された参照試料中の半導体ナノチューブの発光減衰挙動である。減衰曲線は時定数 0.23ps の単一指数関数で再現することができる。一方、図2(b)のクアテリレン内包ナノチューブにおける減衰曲線は遅れて立ち上がる挙動を示している。0.23psの減衰曲線と立ち上がり時間 0.23ps、減衰時間 1.3psの減衰曲線の和でフィッティングできることから、クアテリレンから1.3psで半導体ナノチューブへエネルギー移動が起きていることがわかった。

直径の異なるナノチューブに対する同様の結果から、クアテリレン分子-ナノチューブ壁間距離と励起エネルギー移動レート(移動時間の逆数)との関係を調べた。0.50nm:  $7.1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 、0.47nm:  $9.1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 、0.39nm:  $2.4 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ であり、距離に対して大きな依存性をもっていることがわかった。本研究により1nm以下における超高速の励起エネルギー移動( $\sim 1\text{ps}$ )とその距離依存性を明らかにすることができた。また、二量体の禁制遷移におけるエネルギー移動のメカニズムは電子交換または多重極相互作用によることがわかった。

## (2)高分子ラップナノチューブ複合系の励起エネルギー移動

フルオレンをベースとする高分子は、カイラル角の大きい半導体ナノチューブを選択的にラップすることから、金属チューブを除いて半導体チューブを単離精製するために広く利用されている。高分子は1nm以下の距離でナノチューブに巻き付いているので、両者間でエネルギー移動や電荷移動が起こることが期待される。

poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) (PFO)でラップされたナノチューブの発光励起スペクトルを図3に示す。

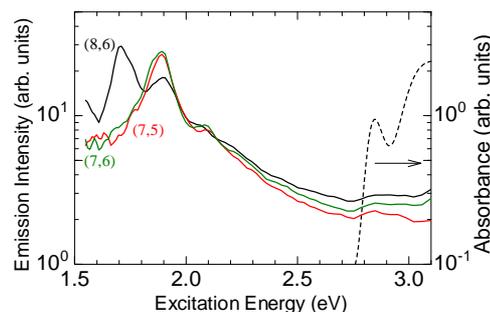


図3 PFOラップナノチューブペーパー状試料の発光励起スペクトル

カイラリティを表す指数が(8,6)の半導体チューブの第1バンド励起子エネルギーで発光を検出した場合(黒線)、1.70eVでピークを示すと同時に、(7,5)、(7,6)チューブの第2バンド励起子エネルギー(1.88eV)においてもピークが現れている。これは、(7,5)、(7,6)チューブに励起された励起子がPFOを介して隣接した(8,6)チューブにエネルギー移動したのちに、これらのチューブで再結合した発光であることを示している。すなわち、PFOラップされたナノチューブが隣接してバンドルを組み、それらのチューブ間で励起子のエネルギー移動が起きている。さらに、励起スペクトルには2.87eVにピークが観測され、そのエネルギーはPFO膜の吸収スペクトル(破線)に一致していることから、PFOに励起された励起子が半導体ナノチューブにエネルギー移動することがわかった。

図4は、PFOラップナノチューブ複合系におけるPFOによる発光の減衰曲線である。

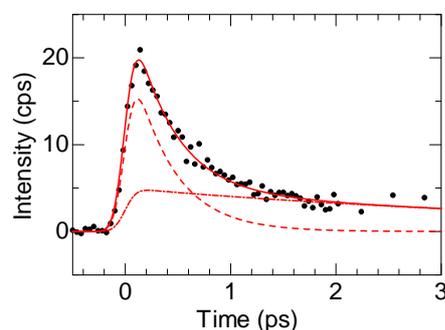


図4 PFOラップナノチューブの発光減衰曲線

観測された減衰挙動は、速い成分（破線）と遅い成分（一点鎖線）の2成分指数関数で解析することができ、減衰時定数はそれぞれ0.38psと4.70psである。一方、PF0膜におけるPF0発光の減衰時定数は82psであり、ナノチューブをラップしているPF0の発光寿命に比べて約2桁長い。これらの値とレート方程式に基づいた解析から、PF0からナノチューブへの励起エネルギー移動は約0.38psで起こり、そのレートは $2.6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ であることがわかった。この値はクアテリレンからナノチューブへの移動レートと同程度である。ドナーとなる分子・高分子とアクセプターのナノチューブ間の距離が1nm以下の場合における励起エネルギー移動はこのような高いレートで起こることをこれらの結果は示している。

図3の発光励起スペクトルに示されるように、約450nmの青色の光に対してはPF0からのエネルギー移動によりナノチューブは約1.0~1.3 $\mu\text{m}$ の近赤外域で発光する。さらに緑から赤色の領域ではナノチューブ間のエネルギー移動が起こり、より直径の大きいナノチューブが発光する。このように近赤外から可視光領域において、高分子ラップナノチューブは多段階の光捕集機能をもっていることが本研究により明らかになった。

### (3) 高分子内包カーボンナノチューブ複合系の電荷移動と励起エネルギー移動

ナノチューブ内部で合成した高分子とナノチューブの複合系では、両者の位置関係は安定構造としてほぼ精確に決まると考えられるので、エネルギー移動と電荷移動の詳細を理解するには最適な系になる。

#### ポリチオフェン内包ナノチューブ複合系

セキシチオフェンから合成したポリチオフェンは、テンプレートとなるナノチューブの直径が1nmの場合には1層の高分子鎖構造であるのに対し、1.5nmになると2層構造になることが、透過電子顕微鏡観察から明らかになった。

図5は、ポリチオフェン内包ナノチューブ（赤線）と参照ナノチューブ（黒線）の吸収スペクトルと光伝導励起スペクトル（青線）を示す。

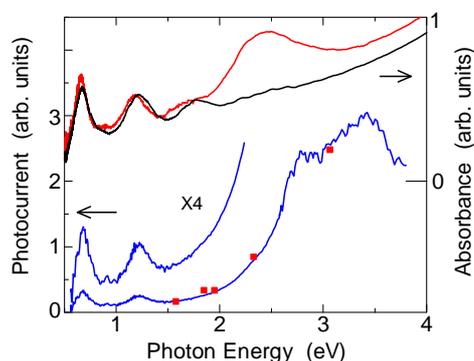


図5 ポリチオフェン内包ナノチューブ、参照ナノチューブの吸収スペクトルと光伝導励起スペクトル。印は半導体レーザーによる実験値。

吸収スペクトルには、半導体ナノチューブの第1バンド励起子(0.67eV)、第2バンド励起子(1.21eV)、金属チューブの励起子(1.78eV)による吸収帯が2つの試料で観測される。ポリチオフェン内包ナノチューブでは、これらの吸収帯に加えて、ポリチオフェンによる吸収帯が約2.5eVに観測される。この吸収帯は複数のガウス関数形状のスペクトルの重ね合わせで解析できるので、層数の異なる高分子鎖の存在を反映していると考えられる。

光伝導の励起スペクトルには、半導体ナノチューブの第1、第2バンド励起子吸収に対応して、光伝導のピークが観測される。さらに、2eVから高エネルギー側において光伝導信号は増加し、3.5eV付近では第1バンド励起子に対する信号の約10倍まで増大する。この結果は、内包ポリチオフェンの光励起によって高い効率でキャリアが発生していることを示している。このポリチオフェンからナノチューブへの電荷移動のレートを調べるために、フェムト秒領域のポンプ・プローブ過渡吸収測定を行った。その結果、ポリチオフェンの励起状態は約0.5psで緩和することがわかった。この寿命から電荷移動レートの値 $2.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ が求められた。この値は、ラップされたPF0からナノチューブへのエネルギー移動レートとほぼ同じ値である。従って、励起エネルギー移動のメカニズムとしては電子雲の重なりによる電子交換が示唆され、光励起された電子または正孔はトンネル効果などによってナノチューブへ移動すると考えられる。このような移動時間が1ps以下の超短時間になることは、距離が1nm以下に接近した配置構造のナノチューブ複合系における特徴的な振る舞いであることが、系統的な研究から明らかになった。

#### グラフェンナノリボン内包ナノチューブ複合系

コロネンを出発原料としてコロネンポリマーに相当するグラフェンナノリボンをナノチューブ内部で合成して、その光励起下におけるエネルギー移動と電荷移動過程について調べた。吸収スペクトルには、内包されたグラフェンナノリボンに起因する吸収帯が1.4~1.8eVのエネルギーにおいて観測された。光伝導の励起スペクトルは、参照ナノチューブとほぼ類似のスペクトル形状を示し、グラフェンナノリボンの吸収帯付近での信号増大は観測されなかった。この結果は、グラフェンナノリボンで励起された電子と正孔は、電荷移動ではなくエネルギー移動に寄与していることを示唆している。これらの結果を理解するためには、ナノチューブに内包されたナノリボンの電子構造に対する知見が必要である。

本研究により、カーボンナノチューブをベースとした複合系では、組み合わせる分子やポリマーのエネルギー準位の変えることによって光励起に伴った電荷移動とエ

エネルギー移動を制御できることが、明らかになった。電荷移動は光電変換機能・光起電力、エネルギー移動は光捕集機能としての応用展開が期待される。一方、基礎的には、励起状態の波動関数の広がりや相互作用の距離と同程度あるいは大きい場合におけるエネルギー移動や電荷移動は、従来のモデルでは理解できないことがナノチューブを中心とした研究から明らかになりつつある。カーボンナノチューブ複合系に対する本研究は、これらの問題の定量的な理解に対して十分に貢献している。

#### 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6件)

T. Koyama, T. Tsunekawa, T. Saito, K. Asaka, Y. Saito, H. Kishida, A. Nakamura, "Ultrafast excitation energy transfer from encapsulated quaterylene to single-walled carbon nanotube", *J. Lumin.* 査読有, 169, 2016, 645-648

DOI: 10.1016/j.jlumin.2014.12.068

A. Nakamura, T. Koyama, Y. Miyata, H. Shinohara, "Ultrafast energy transfer from fluorene polymers to single-walled carbon nanotubes in wrapped carbon nanotube bundles", *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 120, 2016, 4647-4652

DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b12191

T. Koyama, T. Tsunekawa, T. Saito, K. Asaka, Y. Saito, H. Kishida, A. Nakamura, "Synthesis and photophysics of quaterylene molecules in single-walled carbon nanotubes: Excitation energy transfer between a nanoscale cylinder and encapsulated molecules", *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 118, 2014, 21671-21681

DOI: 10.1021/jp506361b |

T. Koyama, A. Nakamura, H. Kishida, "Microscopic mobility of polarons in chemically doped polythiophenes measured by employing photoluminescence Spectroscopy", *ACS Photonics*, 査読有, 1, 2014, 6555-661

DOI: 10.1021/ph5000488

T. Koyama, S. Shimizu, Y. Miyata, H. Shinohara, A. Nakamura, "Ultrafast formation and decay dynamics of trions in *p*-doped single-walled carbon nanotubes", *Phys. Rev. B*, 査読有, 87, 165430-1-6

DOI: 10.1103/PhysRevB.87.165430

T. Koyama, S. Yoshimitsu, Y. Miyata, H.

Shinohara, H. Kishida, A. Nakamura, "Transient absorption kinetics associated with higher exciton states in semiconducting single-walled carbon nanotubes: Relaxation of excitons and phonons", *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 117, 2013, 20289-20299

DOI: 10.1021/jp406650t

##### [学会発表](計7件)

中村新男、宮浦健志、松田一成、テンディ・ボアネルゲス、宮田耕充、篠原久典、"チオフェン重合体内包カーボンナノチューブの光伝導スペクトル", 日本物理学会年次大会、2016年3月19-22日、東北学院大学(仙台市)

小山剛史、中村新男、岸田英夫、"化学ドーブされたポリチオフェン共役鎖内ポーラロン移動度の発光測定による評価", 日本物理学会年次大会、2016年3月19-22日、東北学院大学(仙台)

中村新男、小山剛史、宮田耕充、篠原久典、"高分子でラップされたカーボンナノチューブの励起エネルギー移動", 日本物理学会秋季大会、2015年9月16-19日、関西大学(吹田市)

T. Koyama, T. Tsunekawa, T. Saito, K. Asaka, Y. Saito, H. Kishida, A. Nakamura, "Ultrafast excitation energy transfer in composite materials of single-walled carbon nanotubes and encapsulated quaterylene molecules", 17<sup>th</sup> International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, 2014年7月13-18日、ヴォロツワフ(ポーランド)

小山剛史、恒川拓也、齋藤毅、安坂幸師、齋藤弥八、岸田英夫、中村新男、"クアテリレン内包カーボンナノチューブにおける励起エネルギー移動", 日本物理学会第69回年次大会、2014年3月27-30日、東海大学(平塚市)

T. Koyama, T. Tsunekawa, T. Saito, K. Asaka, Y. Saito, H. Kishida, A. Nakamura, "Dynamics of photoexcited states in perylene dimers encapsulated in single-walled carbon nanotubes", 18<sup>th</sup> International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids, 2013年8月4-9日、福州(中国)

S. Shimizu, T. Koyama, Y. Miyata, H. Shinohara, A. Nakamura, "Dynamical properties of trions in *p*-doped single-walled carbon nanotubes", 18<sup>th</sup> International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids, 2013年8月4-9日、福州(中国)

##### [その他]

ホームページ等

[http://www.toyotariken.jp/Toyota\\_report/toyota\\_report2.html](http://www.toyotariken.jp/Toyota_report/toyota_report2.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 新男 (NAKAMURA, Arao)

公益財団法人豊田理化学研究所・フェロー

研究者番号：50159068

(2) 研究分担者

研究分担者なし ( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

連携研究者なし ( )

研究者番号：