

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21685017

研究課題名（和文） 高効率カーボンナノチューブ構造分離法と機能化ナノチューブの開発

研究課題名（英文） Separation of single-walled carbon nanotubes with specific chiral indices and functionalization of the separated nanotubes

研究代表者

岡崎 俊也（OKAZAKI TOSHIYA）

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノチューブ応用研究センター・研究チーム長

研究者番号：90314054

研究成果の概要（和文）：直径の大きな単層カーボンナノチューブ（SWCNT）を構造分離することができる高分子ラッピング法の開発を行った。これまで直径 1.3 nm 以上の SWCNT に対して構造分離が可能な高分子は報告例がなかったが、本研究によって直径約 1.4 nm の SWCNT を効率よく抽出するフルオレン系高分子を見出した。さらに、その抽出のしやすさにポリマーと SWCNT とのエキンプレックス生成が関連していることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Semiconducting single-wall carbon nanotubes (SWCNT) having large diameters ($d_t > 1.3$ nm) are successfully extracted in toluene by fluorene-based polymers. In particular, poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) shows excellent selectivity for (15,4) SWCNT. Although the importance of structural matching between the fluorene backbone and the tube surface has already been discussed, the present photoluminescence studies reveal that matching the energy levels between fluorene-based polymers and SWCNT is crucial for selective nanotube extractions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	9,700,000	2,910,000	12,610,000
2010年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
2011年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
年度			
年度			
総計	20,900,000	6,270,000	27,170,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質科学

キーワード：超分子、カーボンナノチューブ

1. 研究開始当初の背景

それまでは机上の空論に近かった単層カーボンナノチューブ（SWCNT）構造分離成功の報告は 2006 年、米国の研究グループによってもたらされた。彼らは密度勾配遠心分離法を SWCNT に適用することによって、半導体 SWCNT と金属 SWCNT を大量に分離することに成功した。さらに、2007 年後半になって、さらに分離能の高い手法が開発された。つまり、高分子を SWCNT にラッピングすることにより、

カイラル角が 30 度に近い、いわゆる near-armchair と呼ばれる半導体 SWCNT のみを抽出できることが、英国とシンガポールの研究グループによってほぼ同時に報告された。この手法の登場によって、単一構造体分離が現実的なターゲットとなり、実際に 80% 程度の純度をもつ単一 SWCNT が既に得られていた。

しかしながら、上述の SWCNT 構造分離法はその分離メカニズムの詳細はわかっておら

ず、効率の良い分離技術の確立には、さらに深く検討する余地がまだまだ存在していた。例えば、高分子ラッピング法は適応できる SWCNT の直径が限られており (約 0.8-1.1 nm)、直径約 1.3 nm 以上の CNT には全く効力を発揮しなかった。

2. 研究の目的

そこで、本研究では、これまで手つかずであった比較的大きな直径を持つ SWCNT の構造分離法を開発することによって、その構造分離メカニズムの一般法則を明らかにし、得られた知見に基づいたさらなる高効率分離法を開拓することを目的とした。さらに構造分離された CNT に分子などをドーピングすることによって、高付加価値化された CNT 材料を創製することを目指した。

3. 研究の方法

研究期間の前半で高分子ラッピング法による直径の太い SWCNT の構造分離およびそのメカニズムの解明のための研究を行い、研究期間後半でさらに高効率高分解能の分離法の開発を行った。さらに、分子内包 SWCNT の構造分離を試み、高付加価値をもった SWCNT 材料の開発を試みた。

4. 研究成果

(1) ポリフルオレンの一種である Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) (F8BT) が直径の小さい SWCNT に対してだけでなく、直径の大きな SWCNT に対しても構造選別が可能であることを見出した。図 1 は、F8BT によってポリマーラッピングされた直径の大きな SWCNT における PL2 次元マップを示している。超遠心分離前後で SWCNT 構造 (n, m) に依存する発光ピークの数が減少している (つまり、試料に含有する SWCNT 構造の数が減少している) ことから、特定の構造をもった SWCNT と F8BT との相互作用が強いことが示唆される。また、F8BT の励起・発光スペクトルを考慮すると、ポリマー骨格の剛直性が SWCNT との相互作用を強くする要因の一つであると考えられた。

また、その抽出のしやすさにポリマーと SWCNT とのエキシプレックス生成が関連していることを明らかにした。F8BT トルエン溶液の蛍光励起スペクトルを測定し、吸収スペクトルと比較したところ、励起スペクトルにおいて観測される 2 つのピーク波長は吸収ピークの裾に位置することがわかった。これは、F8BT の剛直性に由来する F8BT 間でのエキシマー生成を意味する。さらに、この F8BT をもちいて抽出した半導体 SWCNT の発光測定をおこなったところ、上述の励起ピークに近い 515 nm で光励起した場合、SWCNT の発光強度が大きくなることを見出した。しかしながら、

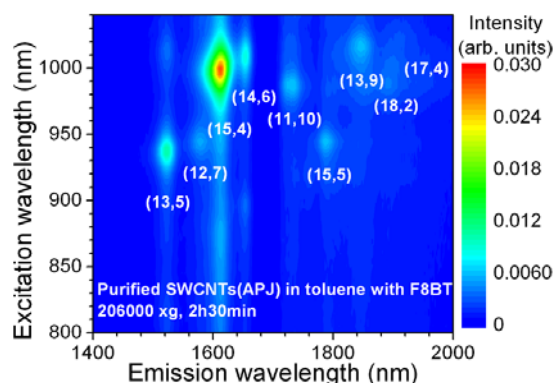


図 1. F8BT によって抽出された SWCNT トルエン溶液の 2 次元 PL マップ。

この 515 nm という波長は F8BT エキシマーの吸収波長よりも少し長い (エネルギーが小さい) ことから、この SWCNT 発光の原因は、これまでに報告されている F8BT から SWCNT へのエネルギー移動ではなく、F8BT と SWCNT 間のエキシプレックス形成によるものであることがわかった。つまり、F8BT との相互作用が大きな SWCNT のみが選択抽出されているという、抽出メカニズムを明らかにする上で非常に重要な知見を得た。

(2) 抽出できる SWCNT の直径範囲が狭く、選択能力のより高いフルオレン系高分子 PFO-Py

(poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole)) を見出した。

SWCNT 表面上での PFO-Py の構造を分子力場法によって最適化したところ、PFO-Py の骨格部分は、波型形状をとっていることが示唆された。つまり波型形状にフィットした表面構造をもつ SWCNT のみが選択的に抽出されていると考えられる。また同時に PFO-Py と SWCNT からなるエキシプレックス発光も観測されたことから、SWCNT とエキシプレックス生成しやすいことも大きな要因であることがわかる。つまり、半導体 SWCNT の選択抽出のためには、①使用する高分子が SWCNT とエキシプレックス生成するなどの比較的強い相互作用をすること、②高分子の骨格部分が構造をとることによって、特定の SWCNT と強い相互作用をすること、の両方が重要であることがわかった。

さらにこの PFO-Py によって抽出された半導体 SWCNT は約 1.5 μm の発光波長を有していた。この 1.5 μm 波長帯はシリコン材料において光透過性が良いため光通信等でよく用いられている。そのためこの発光帯で動作する SWCNT フォトニクスデバイスは実用上大変価値が高いと予想される。

(3) アザフラーレン(C₅₉N)は、C₆₀ フラーレンの一つの C を N に置換した分子で、通常ダ

イマーを形成する。これを内包した SWCNT ((C₅₉N)_n@SWCNT) を合成し、その電界効果トランジスタ (FET) 測定をしたところ、興味深いことに、半導体特性を示すデバイスの約 15% が *n* 型の輸送特性を示すことがわかった。

(C₅₉N)_n@SWCNT を昇華法にて合成し、透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、C₅₉N 同士の中心距離から 80 % 以上の C₅₉N がダイマー、14% がモノマー、2% が 3 つ以上の C₅₉N が連なったオリゴマーを形成し、SWCNT に内包されていることがわかった。この C₅₉N @SWCNT について、薄膜の UV-vis-NIR 吸収スペクトル、孤立分散ミセル溶液の PL スペクトル、*p* 型ドーパントである F₄TCNQ を外壁に吸着させた際の吸収ピークの減少量を測定し、内包前の SWCNT および (C₆₀)_n@SWCNT と比較した。その結果、C₅₉N が SWCNT に与える影響は、C₆₀ を内包させた時と同様に、SWCNT への機械的ひずみと π - π 相互作用であり、(C₅₉N)_n@SWCNT の輸送特性は *p* 型のまま変化しないことが示唆された。

そこで、トランジスタ動作させる際に印加する電場によって *n* 型輸送特性が表れる可能性を検討した。つまり電場の影響を受けやすいと考えられる C₅₉N モノマーラジカルを内包した SWCNT において、密度汎関数理論 (DFT) を用いて第一原理計算を行った。その結果、電界を印加した場合、C₅₉N モノマーラジカルを半占軌道 (SOMO) に電子が注入され、クーロン反発によって SOMO が高エネルギーシフトすることがわかった。つまり、(C₅₉N)_n@SWCNT 試料が FET 測定において *n* 型の電子輸送特性を示す原因は、C₅₉N モノマーラジカル SOMO 準位に存在する電子がキャリアとなるためであることが明らかとなった。

(4) 芳香族炭化水素のコロネン (C₂₄H₁₂)、対称性の良い非極性の分子で、平面状に π 電子が広がっているため、 π 電子相互作用によって積層構造を形成しやすい。そのため、SWCNT 中においても、そのような積層構造が形成されることが予想され、SWCNT を鋳型とした、自己組織的コロネン集合体の合成が期待される。そこで、コロネン分子を SWCNT に内包させた coronenes@SWCNT を合成し、その内包構造を明らかにした。また、PL やラマン分光法をもちい、SWCNT と内包コロネン間相互作用について検討した。

合成したコロネン内包 SWCNT (coronenes@SWCNT) を TEM 観察したところ、コロネン分子は、開端処理した SWCNT とともに、真空中で加熱することで昇華し、容易に SWCNT 中で 1 次元の層状構造体を形成することがわかった。得られた

TEM 像を解析したところ、コロネン分子は、カラム軸に対しておおよそ $\sim 77^\circ$ の傾きをもって配列しており、三次元結晶中のコロネン分子 ($\sim 46^\circ$) に比べ大きな角度をとっていることがわかった。この傾向は DFT 計算によっても再現され、コロネン集合体は、SWCNT の芳香環と、コロネン周縁の水素原子との間に働く CH- π 相互作用によって SWCNT 内に保持され、コロネン分子間における π - π 相互作用によって、一次元の集合体を形成していると解釈できた。一方、PL 測定によって SWCNT の電子構の変化を解析したところ、直径 ~ 1.32 nm 以上の SWCNT において、コロネン分子が SWCNT に内包されていることがわかった。PL ピーク位置の変化から、内包コロネン分子が SWCNT に与える影響は、フラーレン類を内包させた時と同様に、SWCNT への機械的ひずみと引力相互作用で解釈可能であった。このことは、内包コロネン分子が SWCNT 内でスタッキング構造を形成していることと一致する。また、ラマン測定の結果を Fig. 2 に示す。内包前後で呼吸モード (RBM) の形状が大きく変化していることから高内包収率でコロネンが内包されていることがわかる。一方、G バンドは内包前後でほとんど形状が変化しなかった。このことは内包コロネンと SWCNT が弱い相互作用で結びついていることを示し、上述の PL 測定の結果と一致していた。

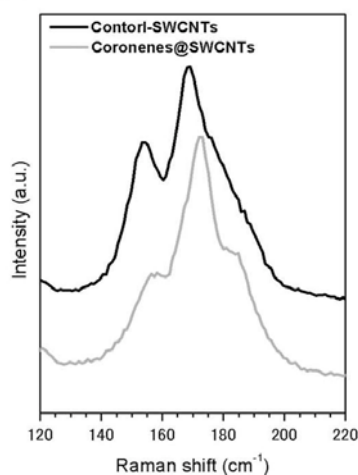


図 2. コロネン内包 SWCNT の共鳴ラマンスペクトル。(励起波長 514.5 nm).

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 7 件)

① N. Kishi, I. Miwa, T. Okazaki, T. Saito, T.

- Mizutani, H. Tsuchiya, T. Soga and T. Jimbo, "Transparent conductive thin films of single-wall carbon nanotubes encapsulating dopant molecules, *Appl. Phys. Lett.*, 100, 063121 (2012). 査読有
http://apl.aip.org/resource/1/applab/v100/i6/p063121_s1
- ② N. T. Cuong, M. Otani, Y. Iizumi, T. Okazaki, G. Rotas, N. Tagmatarchis, Y. Li, T. Kaneko, R. Hatakeyama and S. Okada, "Origin of the n-type Transport Behavior of Azafullerenes Encapsulated in Single-Walled Carbon Nanotubes", *Appl. Phys. Lett.*, 99, 053105 (2011). 査読有
http://apl.aip.org/resource/1/applab/v99/i5/p053105_s1
- ③ M. Tange, T. Okazaki and S. Iijima, "Selective extraction of large-diameter single-wall carbon nanotubes with specific chiral indices by poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole)", *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 11908-11911 (2011). 査読有
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja204698d>
- ④ T. Okazaki, Y. Iizumi, S. Okubo, H. Kataura, Z. Liu, K. Suenaga, Y. Tahara, M. Yudasaka, S. Okada and S. Iijima, "Coaxially Stacked Coronene Column inside Single-Walled Carbon Nanotube", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 4853-4857 (2011). 査読有
<http://dx.doi.org/10.1002/anie.201007832>
- ⑤ Y. Iizumi, T. Okazaki, Z. Liu, K. Suenaga, T. Nakanishi, S. Iijima, G. Rotas and N. Tagmatarchis, "Host-Guest Interactions in Azafullerene (C₅₉N)-Single-Wall Carbon Nanotube (SWCNT) Peapod Hybrid Structures", *Chem. Commun*, 46, 1293-1295 (2010). 査読有
<http://dx.doi.org/10.1039/B917619E>
- ⑥ S. Okubo, T. Okazaki, K. Hirose-Takai, K. Suenaga, S. Okada, S. Bandow and S. Iijima, "Electronic Structures of Single-Wall Carbon Nanotubes Encapsulating Ellipsoidal C₇₀", *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 15252-15258 (2010). 査読有
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja105654g>
- ⑦ 岡崎俊也、フラーレン内包による CNT 電子構造変化、*New Diamond*, 99, 18-22 (2010). 査読なし
 DOI : なし

[学会発表] (計 8 件)

- ① 丹下将克、岡崎俊也、飯島澄男、フルオレン-ピリジン・コポリマーによるポリマーラッピングを利用した直径の大き

な単層カーボンナノチューブの選択的抽出、第 59 回 応用物理学関係連合講演会、2012/3/17、早稲田大学

- ② 丹下将克、岡崎俊也、飯島澄男、Polymer-wrapping with fluorene-pyridine copolymer for single-wall carbon nanotubes with large tube diameters、フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2012/3/6、東京大学
- ③ 岡崎俊也、丹下将克、飯泉陽子、劉崢、末永和、岡田晋、飯島澄男、カーボンナノチューブ内部に形成された分子集合体からの発光、第 5 回分子科学討論会、2011/9/21、札幌コンベンションセンター
- ④ 岡崎俊也、One-dimensional molecular nano-structures inside single-walled carbon nanotubes、International conference of Advanced Carbon Nanostructures 2011、2011/7/4、サンクトペテルスブルグ (ロシア)
- ⑤ 岡崎俊也、One-Dimensional Molecular Crystals Produced in Carbon Nanotubes、第 219 回アメリカ電気化学会、2011/5/3、モントリオール (カナダ)
- ⑥ 岡崎俊也、Fluorescence from Molecules Encapsulated inside Carbon Nanotubes、第 219 回アメリカ電気化学会、2011/5/3、モントリオール (カナダ)
- ⑦ 丹下将克、岡崎俊也、飯島澄男、直径の大きな単層カーボンナノチューブと剛直ポリマーとの間の相互作用によって誘起された光学的励起状態、第 40 回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、2011 年 3 月 10 日、名城大学
- ⑧ 飯泉陽子、岡崎俊也、劉崢、末永和知、中西毅、飯島澄男、Nikos Tagmatarchis、N 型半導体特性を示すアザフラーレン内包カーボンナノチューブの電子構造、日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月 27 日、近畿大学

[図書] (計 1 件)

- ① 岡崎俊也、飯島澄男、湯田坂雅子、Chemistry of Nanocarbons, Chapter 15: Molecular Encapsulations into Interior Space of Carbon Nanotubes and Nanohorns、Wiley、2010、19 ページ

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：半導体単層カーボンナノチューブの抽出分離法

発明者：丹下将克、岡崎俊也

権利者：(独) 産業技術総合研究所

種類：特許
番号：特願 2012-002384
出願年月日：2012/1/10
国内外の別：国内

〔その他〕
ホームページ等
<http://staff.aist.go.jp/toshi.okazaki/project.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡崎 俊也 (OKAZAKI TOSHIYA)
独立行政法人産業技術総合研究所・ナノチューブ応用研究センター・研究チーム長
研究者番号：90314054

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし