

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：13904

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13947

研究課題名(和文) 分子環を用いたカーボンナノチューブのキラリティ制御合成とその電気的性質評価

研究課題名(英文) Chirality control synthesis of carbon nanotubes from carbon nanorings and evaluation of their electric features

研究代表者

東城 友都 (Tojo, Tomohiro)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30736385

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：単層カーボンナノチューブ(SWNT)の金属または半導体性質の直接合成を目指した。SWNTの最短骨格環状構造であるシクロパラフェニレン(CPP)を輪投げの方式で土台分子のフラーレンに導入後、CPP同士を熱融合させることでSWNTの合成を行なった。電子顕微鏡像観察により、得られた構造には非晶質構造が含まれていたが、目的とする円筒状構造のSWNTも観察された。またラマン分光分析から、SWNT由来のピークが観測され、得られたSWNTは半導体的性質を有することが示唆された。しかし、CPPは金属SWNTの最短骨格構造であるため、今回の熱処理では、CPPの環状構造が崩れて熱融合した可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：Our synthesis approach of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) relied on utilizing cycloparaphenylenes (CPPs) which are the fundamental unit of SWNTs in order to separate metallic and semiconducting tubes before the synthesis. As obtaining tubular structures from CPPs, fullerene guests were introduced into CPP hosts and the host-guest complexes were pyrolyzed. Electron microscopic observations revealed that the obtained sample didn't include only amorphous structures but also tubular structures derived from SWNTs. In addition, Raman spectra displayed peaks attributed to SWNTs which possess semiconducting features, however, the fundamental unit of SWNTs employed is metallic features. Therefore, this indicated that ring structures of CPPs were decomposed during thermal treatment, generating a template for non SWNTs possessing metallic features.

研究分野：電子・電気材料工学

キーワード：単層カーボンナノチューブ シクロパラフェニレン 熱融合

1. 研究開始当初の背景

孤立の単層カーボンナノチューブ (SWNT) はキラリティ (直径と巻き方) に応じて金属または半導体を示すことが特異性質として挙げられるが、実験的に SWNT を電気的性質ごとに単離することが困難である。現状では、気相化学成長法やアーク放電法等で合成された SWNT を金属と半導体に分離する手法がいくつか提案されており、SWNT の分離には界面活性剤やゲル等の物理吸着・静電遮蔽効果が多く用いられる。この効果は分離剤と SWNT 間の電子移動を利用しているため、分離剤が SWNT に吸着残存することで、SWNT 本来の物性発現が妨げられる可能性がある。これにより、SWNT の基礎物性の解明と応用展開が阻害されている。

2. 研究の目的

SWNT 合成段階でキラリティ制御を行うために、SWNT の最短骨格環状構造であるシクロパラフェニレン (CPP) に着目した。現在までに伊丹らのグループでは (*Nat. Chem.* 5 (2013) 572)、CPP をサファイア基板の上に配置し、エタノール雰囲気下で CPP 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、完全なキラリティ制御までは至っていない。この原因は CPP 同士の熱融合配置の不一致であることが考えられる。そこで本研究では、CPP 同士の熱融合配置を決定させるために、土台分子に CPP を導入後、熱融合させることで SWNT のキラリティ制御合成を目指した (Fig. 1)。

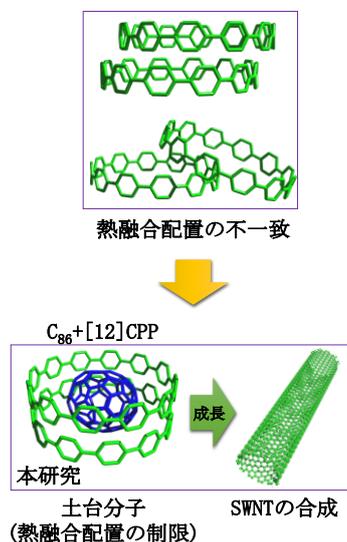


Fig. 1 土台分子を用いた SWNT の合成

3. 研究の方法

CPP のキラリティ、CPP 熱融合時に導入するガス種・流量、土台分子の形状・長さ、土台分子を固定する基板 (結晶面方位) 等の多くの条件が SWNT のキラリティ制御合成に関係するが、本研究では、CPP 熱融合・成長の中核となる土台分子の形状に着目した。CPP と土台分子間に、 π - π 相互作用を生じさせ

ることで CPP の安定な配置を実現できることを予想し、土台分子には基板上への配置が容易な球状炭素分子であるフラーレンを採用した。原料には市販試薬である、[12]CPP (直径: 約 1.65 nm)、 C_{84} (直径: <0.84 nm) を採用した。[12]CPP 内部に C_{84} が存在した場合、理想的なグラファイト層間距離 (<0.34 nm) に近い距離 (<0.405 nm) であることが予想され、理論計算からも C_{84} が [12]CPP に内包される可能性があったため、 C_{84} を土台分子とした。以下に CPP 熱融合方法と構造解析の手順を示す。

(1) C_{84} -[12]CPP 溶液の作製

C_{84} と [12]CPP が 1:1 の化学量論比となるように秤量し、これを脱水トルエンに溶解後、超音波分散を行なった。溶液濃度は 50 mmol/L とした。

(2) (1) 溶液滴下基板の洗浄

C_{84} を配置するための基板として、1 cm × 1 cm、(100) 面の n 型シリコン基板を用意した。シリコン基板表面の酸化膜を取り除くために、シリコン基板表面にフッ化水素酸水溶液 (濃度: 46.0-48.0%) を室温下で滴下し、反応がおさまった後、蒸留水を用いて中性になるまで洗浄を行なった。シリコン基板表面に残った水滴はアルゴンガスフローによって乾燥させた。乾燥後、シリコン基板表面の平滑化を行うために、50 mmol/L の亜硫酸アンモニウム水溶液をシリコン基板表面に滴下し、前述の手順で洗浄・乾燥を行なった。

(3) シリコン基板上への C_{84} -[12]CPP のコーティング

(2) で用意したシリコン基板上に (1) の溶液を 5 μ L 滴下し、1500 rpm、1 分間のスピコートを行い、その後、アルゴンガスフローで乾燥させた。この後、[12]CPP のみのトルエン溶液 (0.5 mmol/L) を用い、同条件でスピコートを行なった。

(4) C_{84} -[12]CPP の熱融合

(3) で用意したシリコン基板を真空チャンバー内に導入し、熱フィラメント基板上で 500°C、15 分間の熱処理を行なった。この際、[12]CPP 同士の熱融合を促進させるために、紫外線の照射を行うと共に、SWNT 成長の炭素源としてエタノール蒸気を導入した。また、真空引きを行いながら、アルゴンガスとエタノール蒸気を減圧チャンバー内に導入した。

(5) 構造解析

得られた試料 (シリコン基板) に対し、走査型電子顕微鏡 (SEM) 像観察および、ラマン分光分析 (レーザー波長: 532 nm) を行なった後、その基板に対し、脱水エタノール中で超音波を印加し、基板上の試料を剥離させた。エタノール中に浮遊した試料を炭素膜付グリッド上に滴下・乾燥させ、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて構造観察を行なった。

4. 研究成果

合成試料の形状を確認するために、SEM 像観察 (Fig. 2(a)) を行なったところ、繊維状物質が数多く観察された。この試料が円筒状構造を有しているか確認するために、TEM 像観察 (Fig. 2(b)) を行なった。その結果、1層のみから成る円筒状構造が観察されたため、SWNT が得られたことがわかった。一方で、原料の分解生成物と考えられる分子が SWNT 外表面に付着していること (Fig. 2 (b)) や、リボン状の非晶質炭素構造が得られていること (Fig. 2 (c)) が確認され、SWNT の収率は低いものとなった。

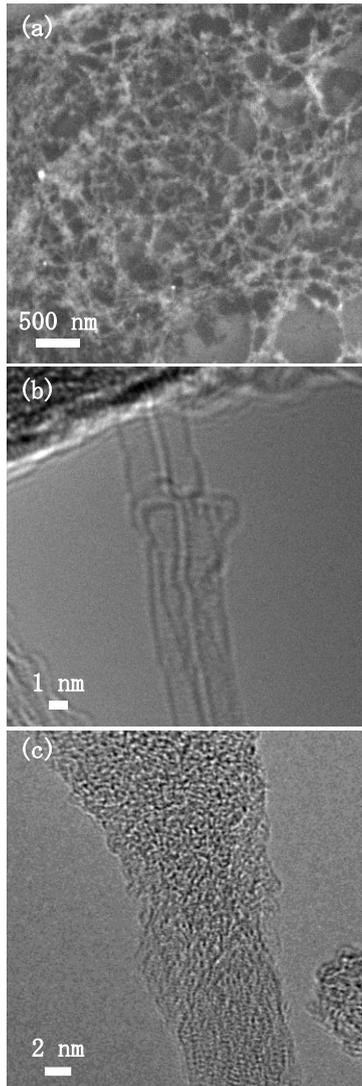


Fig. 2 (a) 合成試料の SEM 像、(b, c) TEM 像

合成試料の結晶性を評価するために、ラマン分光スペクトル (Fig. 3) の測定を行なった。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 (結合手が 3 本の炭素原子同士の結合) に起因する G バンドおよび G' バンドが各々 $1580\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ および $2600\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ の範囲に現れることがわかっている (*Science* **275** (1997) 187)。また SWNT には直径方向に振動する RBM ($100\text{--}300\text{ cm}^{-1}$) が観測されることが特徴である (*Science* **275** (1997) 187)。これを踏まえて今回、得られ

たラマンスペクトルを見ると、Fig. 3(a) から G バンド、Fig. 3(c) から G' バンドが観測された。しかしながら、円筒構造を特徴付ける RBM は観測されなかった (Fig. 3(b))。これは合成試料の収率が低く、前述のような不純物の残存量が多いことが原因である。一方で、原料由来のピークは確認されず、原料が熱分解されずに残存しているまたは、構造変化なしに残存している可能性は低いと考えられる。Fig. 3(a) のラマンスペクトルは、6 つのローレンツ関数に分離することができ、各関数のピーク位置の把握により、半導体 SWNT の特徴に一致した (*J. Mater. Res.* **13** (1998) 2396 / *Phys. Rep.* **409** (2005) 47)。これにより得られた SWNT は半導体的性質を有することが示唆された。CPP は金属 SWNT の最短基本骨格構造であるが、合成試料としては半導体 SWNT であることが示唆されたため、金属 SWNT の基本骨格構造を維持できずに [12]CPP が熱分解・成長したことが予想される。今後は、熱印加時においても [12]CPP の構造が維持されるような強い $\pi\text{--}\pi$ 相互作用の土台分子を選定することや、熱処理条件を検討することが必要である。

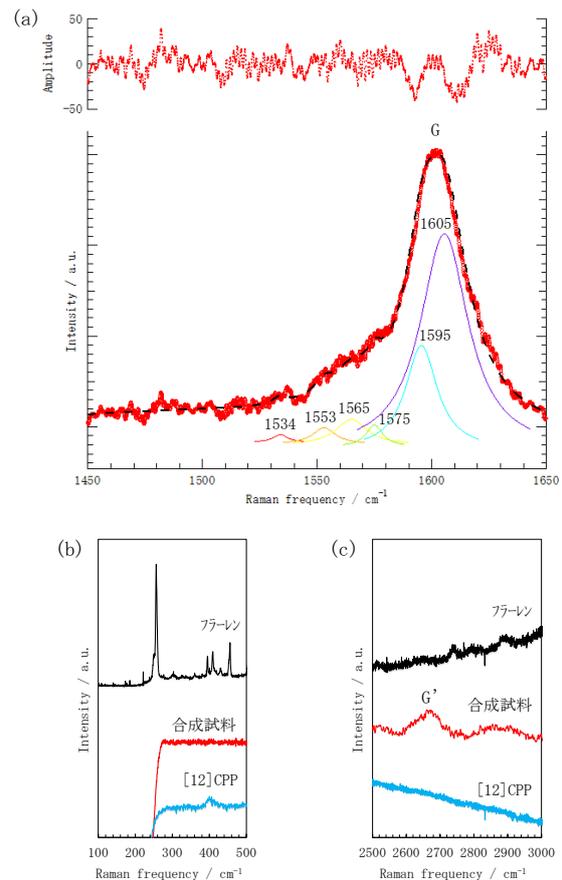


Fig. 3 合成試料のラマンスペクトル (a) $1450\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ 、(b) $100\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ 、(c) $2500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ 。(a) のスペクトルはローレンツ関数によりピーク分離を行なった。赤丸の点が測定点であり、黒の点線がピークフィッティング後の曲線である。これらの差異のプロットをスペクトル上図に示している。

上記成果に関し、現在論文を投稿中である。

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 2 件)

- ① Tomohiro Tojo, Shinpei Yamaguchi, Yuki Furukawa, Ryoji Inada, Yoji Sakurai, Electrochemical Characterization of Phosphorus Encapsulated in Drilled Carbon Nanotubes as Anode Material for Lithium Ion Batteries, ECS Trans., 査読有, Vol. 75, No. 20, 2017, pp. 39-44. DOI: 10.1149/07520.0039ecst
- ② Tomohiro Tojo, Yosuke Sugiura, Ryoji Inada, Yoji Sakurai, Reversible Calcium Ion Batteries Using a Dehydrated Prussian Blue Analogue Cathode, Electrochim. Acta, 査読有, Vol. 207, 2016, pp. 22-27. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.04.159

[学会発表] (計 4 件)

- ① Tomohiro Tojo, Narrow-diameter Distributed Single-walled Carbon Nanotubes Grown from Carbon Nanorings, The Annual World Conference on Carbon 2017, 2017. 7. 25, The Melbourne Convention and Exhibition Center (Melbourne, Australia).
- ② 東城 友都, 環状炭素分子を用いたカーボンナノチューブの合成, 第 43 回炭素材料学会, 2016. 12. 7, 千葉大学けやき会館 (千葉県, 千葉市).
- ③ 東城 友都, 細孔側面を有するカーボンナノチューブへのリン導入とその電気化学特性評価, 第 57 回電池討論会, 2016. 11. 29, 幕張メッセ国際会議場 (千葉県, 千葉市).
- ④ Tomohiro Tojo, Electrochemical Characterization of Phosphorus Encapsulated in Drilled Carbon Nanotubes as Anode Material for Lithium Ion Batteries, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science 2016 (PRiME 2016), 2016. 10. 7, Hawaii Convention Center (Honolulu, Hawaii).

[その他]

ホームページ等

<https://researchmap.jp/tj1010/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

東城 友都 (TOJO, Tomohiro)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：30736385