

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04697

研究課題名(和文)カーボンナノチューブ各層への選択的異元素ドーピングによる新機能創出と応用に関する研究

研究課題名(英文) Synthesis of tube-selectively heteroatom-doped carbon nanotubes for functionalization and applications

研究代表者

村松 寛之 (Muramatsu, Hiroyuki)

信州大学・学術研究院工学系・准教授

研究者番号：70509984

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノチューブの各層への選択的異元素ドーピング技術の開発と新機能創出を目的とし、本研究では2層カーボンナノチューブ(DWNTs)を用いた。本研究により、外層CNTへの選択的窒素ドーピング、ホウ素ドーピングに成功した。窒素ドーピングでは外層CNTへドーピング濃度を変化させることに成功し、窒素ドーピングを施しても内層CNTへの物性的影響は少なく電気化学触媒活性を向上させることを確認した。また外層CNTへの選択的ホウ素ドーピングにも成功し、外層CNTにホウ素ドーピングしても内層CNTへの構造・物性的影響が少なく、また熱電特性の向上を明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、外層CNTへ選択的に窒素、ホウ素のドーピング技術の開発を行い、またドーピング後の内層CNTへの物性変化の影響を実験的に明らかにすることができた。外層CNTへの窒素ドーピングではドーパント導入に起因した触媒活性の向上が確認できた。また外層CNTへの選択的ホウ素ドーピングの技術の開発にも成功し、内層CNTへの物性影響が少ないことを確認すると共に、熱電特性の向上を明らかにすることができた。本研究により外層への選択的異元素ドーピングによる特性向上が確認でき、今後の更なる高機能化のための足がかりとなることが期待できる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to synthesize and characterization of wall-selectively heteroatom-doped of carbon nanotubes for functionalization and applications. For the purpose, double-walled carbon nanotubes (DWNTs) were used as the starting material. We achieved the synthesis of outer-wall selectively nitrogen(boron)-doped DWNTs. Nitrogen doping into outer tubes trigger the improvement electrocatalytic activity keeping inner tubes intact structurally. In the case of selectively boron-doping into the outer tubes, we found selective boron doping into the outer tubes improve thermoelectric properties induced by selective modulation of electric properties of outer tubes keeping properties of the inner tubes intact.

研究分野：材料工学

キーワード：カーボンナノチューブ ドーピング

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブは優れた熱・電気・機械的な物性が明らかとなりつつ有り、その工学的な有用性からも注目されている。また同軸2層構造からなる2層カーボンナノチューブ(DWNTs)は多層や単層カーボンナノチューブと多くの異なる特長を有した材料である。特に、DWNTsの優れた熱安定特性、蛍光特性、機械的強度、電気伝導特性が実験的に明らかにされつつある。DWNTsが有する同軸2層構造の構造的長または物性的な特徴を利用した新材料開発や、電気電子デバイスや複合材料等への展開などが期待される。今後、同軸2層構造に起因する独自の機能・物性の発現・発見の期待が高く、さらに新たな同軸構造を利用した高機能化や工学的応用が十分期待できる。

2. 研究の目的

単層や多層CNTへの異元素ドーピングで電気伝導性向上や高化学活性化等の機能が発現することが知られている。同軸2層構造であるDWNTsの構造を戦略的に利用すれば、異元素ドーピングにより各層へドナーやアクセプタ濃度調整が見込め、革新的な機能や新物性が期待できる。しかしながら、それらを実際に検証するには、緻密に制御されたサンプルを合成し実際に特性や物性の検証が必要である。そこで本研究では我々の研究グループが有する高純度DWNTs合成技術と異元素ドーピング技術を利用することで、DWNTsの各層への選択的高機能化を異元素ドーピングにより試み、CNT層への構造や物性への影響を解析検証し、新しい機能発現を目的とした。

3. 研究の方法

本研究で用いたDWNTsは触媒CVD方により合成され、精製処理により不純物を除去したサンプルを使用した。高純度化したDWNTsへの異元素ドーピングにはホウ素と窒素のドーピングを行った。窒素ドーピングには窒素プラズマ処理をシート状のDWNTsに行うことにより窒素ドーピングを行い、処理時間を調整することでドーピング濃度の調整を試みた。ホウ素ドーピングにはドーパント共に高温加熱することでホウ素ドーピングを試みた。高温加熱には黒鉛化炉を用い、DWNTsと炭化ホウ素を黒鉛るつぼにセットし、Ar雰囲気中で1400度~1600度の加熱処理を施すことでホウ素ドーピングDWNTsを調製した。調製した各サンプルの構造解析により、DWNTsの内層外層への構造・物性への影響を解析した。

4. 研究成果

窒素ドーピングDWNTsの合成には窒素プラズマ処理を施すことで合成した。精製したDWNTsへRF電源により窒素プラズマ(100W)を発生させ、フィルム状にしたDWNTsを窒素プラズマ雰囲気中で1~10分間処理を行うことで、窒素ドーピングDWNTsの調製を行った。透過型電子顕微鏡(TEM)観察の結果、10分間の窒素ドーピング処理においても(図1)、処理前と同様にDWNTsの同軸構造が観察され、またバンドル構造も大きく変化しなかった。ここから、DWNTsの外層CNTは窒素プラズマ雰囲気中で窒素ドーピングされるが、内層CNTは構造的にほぼ影響していないとわかる。これはDWNTsが同軸2層構造と構造的に非常に安定であり、本実験条件では10分程度では各CNT層に明らかな構造変化の影響はないと分かった。図2に532nmのラマン分光分析の結果を示す。ドーピング時間の増加に伴い構造欠陥に起因する1350cm⁻¹付近のD-bandが増大することが分かった。一方、DWNTsの金属的内層CNTに起因する270cm⁻¹付近のRBMが窒素プラズマ処理後も確認され、半導体的外層CNTに起因する150cm⁻¹付近のRBMピーク強度が大きく減少した。ここから、窒素プラズマ処理後に外層CNTに窒素ドーピングが起こり外層CNTの電子状態の変調が起こる一方、内層CNTは外層CNTに保護されており影響が非常に少ないことが分かる。D-bandの増大から、外層に構造欠陥が導入されることも示唆される。蛍光分光分析では、窒素ドーピングDWNTsの内層CNTからの蛍光が確認されたことから、窒素プラズマ処理においても内層への電子構造の影響は少ないことが分

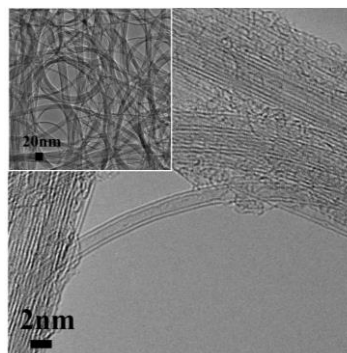


図1 外層CNTを窒素ドーピングされたDWNTsのTEM像。

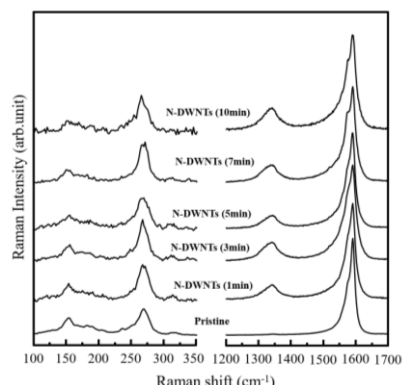


図2 窒素ドーピングDWNTsのラマンスペクトル。

かった。XPS による N1s 分析の解析を行った結果 (Table1)、Pyrrolic 型窒素が処理時間と共に増加傾向があることが分かり (1分では 1.64atm%、10分では 7.46atm%)、Quaternary 型と Pyridinic 型においては処理時間との関係性は確認されず、それぞれ 0.15~0.61atm%、0.14~1.08atm%であった。外層への窒素ドーピングによる電気伝導特性と電気化学活性評価を3分間の窒素ドーピング処理サンプルを用いて解析を行った (図3)。当該サンプルの水接触角を測定した結果では 111度から 29度に変化し、DWNTs の外層 CNT の窒素ドーピング導入による親水性機能の付与を確認している。図3は電気化学触媒活性評価を KOH 水溶液 (0.1M 酸素飽和水溶液) での RDE ボルタモグラム (1500rpm) による酸素還元反応評価である。窒素ドーピング後では電気化学触媒活性の向上が確認できる。また Koutecky-Levich プロットにより反応電子数を見積もった結果、1.9 から 2.3 に増加した (-0.4V vs Ag/AgCl)。グラフェンやカーボンナノチューブへの窒素ドーピングにより 4 電子反応が促進することが知られている。本実験で確認されたサンプルにおいては、期待された触媒活性の大幅向上が確認されなかった。外層 CNT に導入された各種窒素ドーパントの存在比が影響していると予測される。図4は窒素ドーピング前後の電気伝導特性結果を示す。窒素ドーピング後には明らかに電気抵抗率が増加していることが分かる。これはドーピングされた窒素がキャリアの散乱要因になっていることが考えられ、またプラズマ処理による外層への原子欠陥導入が電気抵抗率に影響していると考えられる。以上の実験結果から、DWNTs の外層への選択的窒素ドーピングに成功し、内層と外層への構造、特性の影響を実験的に検討することができた。本実験から外層への選択的窒素ドーピングを施しても、内層の構造的な影響は少なく電子的な機能の影響も少ないと予測できた。

ホウ素ドーピング DWNTs は炭化ホウ素と DWNTs を高温加熱条件下で処理を施すことで合成を行った。高温加熱時において黒鉛のつぼ内で DWNTs シートとドーパント源である炭化ホウ素が混入を防ぐように設置して行った。図5に TEM による構造解析結果を示す。1400度でのホウ素ドーピングにおいては DWNTs の断面構造の影響がなく同軸構造を保持していることが分かる。1500度からチューブ同士の融合が始まり構造変化の影響が大きくなることが観察される。ここから、本実験では 1400度の熱処理でホウ素は選択的に外層 CNT にドーピングされ、1500度以上では融合現象が進むと共に内層 CNT にもホウ素ドーピングが進むと考えられる。ラマン分光分析結果においては TEM 分析と同様に 1500度のドーピング処理で構造欠陥に起因する D-band、RBM が明らかに変化していることから構造変化が進むということが分かった。XPS 解析 (Table 2) により、1400度~1600度のドーピング温度において 0.17~0.43atm%のホウ素ドーピングが確認できた。B1s スペクトル分析結果から固溶置換型ホウ素は 1400度では検出限界以下であり、解析できなかったが 1500度においては 0.11atm%であった。特に外層 CNT への選択的ホウ素ドーピングが 1400度の実験条件で予測できることから、外層には 0.11atm%よりも少ない極微量のホウ

Table 1 XPS による N1s 分析結果.

Sample I.D.	Assignment [atm%]			
	Oxidized N	Quaternary N	Pyrrole N	Pyridine N
Pristine	-	-	-	-
N-DW (1min)	0.1302	0.2442	1.637	0.1439
N-DW (3min)	0.2477	0.6080	3.710	1.082
N-DW (5min)	0.1416	0.1720	3.326	0.5962
N-DW (7min)	0.1423	0.1507	3.396	0.3469
N-DW (10min)	0.1646	0.2335	7.455	0.6854

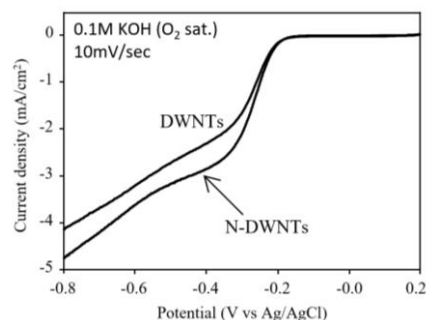


図3 窒素ドーピング前後の酸素還元触媒活性評価.

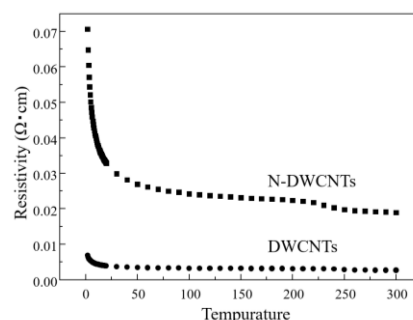


図4 窒素ドーピング前後の電気抵抗率と温度の関係.

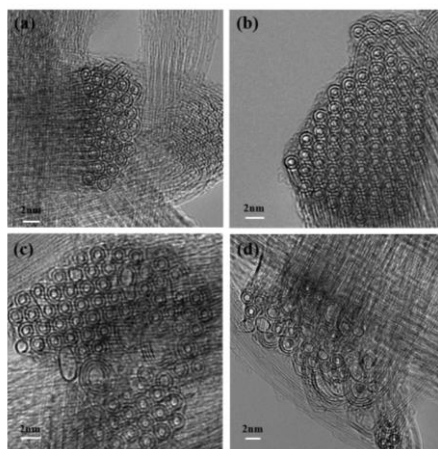


図5 ホウ素ドーピング DWNTs の TEM 像、(a)Pristine、(b)1400度、(c)1500度、(d)1600度.

素が固溶置換されていると考えられる。蛍光分光分析および紫外線可視分光光度計分析により、1400 度のホウ素ドーピング DWNTs では内層 CNT からの蛍光特性が確認されたことから外層 CNT へホウ素ドーピングしても内層 CNT への電子的な影響は少ないと予測できる。1500 度においては内層 CNT からの蛍光は観察されず、これはラマン分光分析や透過型電子顕微鏡観察結果と一致し、内層 CNT がホウ素ドーピングによる、または CNT 間の融合現象による電子状態が大きく変化したために消失したと考えられる。つまり、ここから 1400 度のホウ素ドーピング DWNTs は外層のみに選択的にホウ素ドーピングされたと示唆されている。UPS による仕事関数を測定した結果を図 6 に示す。ホウ素ドーピング処理温度が増えるにつれて Pristine では約 4.74 eV であった仕事関数が上昇していることが分かる。1400 度ドーピングでは外層 CNT に正孔が生じたことを反映している。図 7 に各サンプルの (a)電気伝導特性、(b)ゼーベック係数、(c)熱伝導率の測定結果を示した。電気伝導率はホウ素ドーピング温度の上昇と共に向上していることが分かる。これは 1400 度においては外層 CNT へのホウ素ドーピングによるキャリア濃度の上昇が考えられ、1500 度以上ではさらに内層 CNT へのホウ素ドーピングによるキャリア濃度の上昇とともに TEM 観察で確認されたようなチューブ間の融合によるネットワーク化が影響していると考えられる。興味深いことに各サンプルのゼーベック係数は 1400 度においてのみ向上していることが分かった。これは外層 CNT のみにホウ素がドーピングされたことにより外層 CNT のフェルミレベルのシフトと不純物準位生成によるキャリア濃度が増加したことによると考えられる。1500 度においては Pristine と比較して低下が確認されたが、これは外層 CNT へのドーピング濃度の増加と共に内層 CNT へのホウ素ドーピングも進み、さらに構造変化による各層 CNT の van Hove 特異点の消失が特に影響が大きいと考えられる。さらにチューブ間の融合により内層または外層の金属的 CNT が融合することでネットワーク化が起こり、ゼーベック係数の低下に繋がったのではないかと考えられる。熱伝導率測定結果において Pristine では 5.15(W/mK)であったが、1400 度ドーピングでは 8.69(W/mK)、1500 度では 8.84(W/mK)、1600 度では 7.77(W/mK)となり実際に熱伝導率の向上が確認されたことからチューブ間のネットワーク化が生じたことが分かる。以上の実験結果から、DWNTs の外層 CNT への選択的ホウ素ドーピングに成功し、内層 CNT の特性変化を起こすことなく、外層 CNT の電子的特性の変化が確認できた。

Table 2 ホウ素ドーピング DWNTs の XPS による分析結果.

Elemental analysis (at.%)				
I.D.	C	O	B	
DWCNTs	98.82	1.18	-	
B1400-DWCNTs	98.51	1.32	0.17	
B1500-DWCNTs	98.45	1.19	0.36	
B1600-DWCNTs	98.23	1.34	0.43	
Boron configuration (at.%)				
B ₄ C	BC ₃	BC ₂ O	BCO ₂	B ₂ O ₃
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
0.11	0.10	0.04	0.04	0.06
0.29	0.08	0.06	-	-

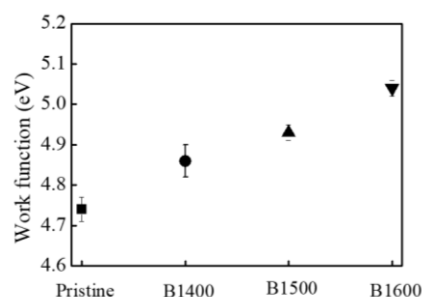


図 6 UPS 分析によるホウ素ドーピング DWNTs の仕事関数の変化.

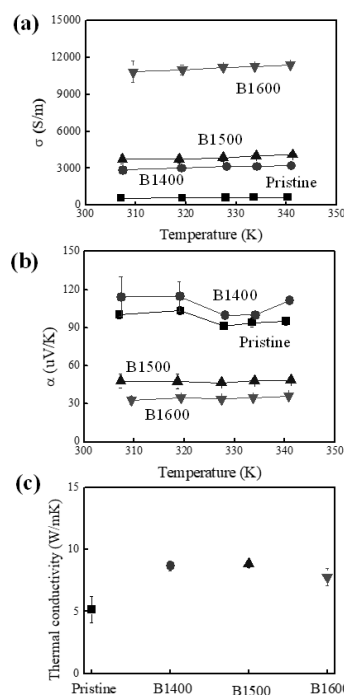


図 7 ホウ素ドーピング DWNTs の (a) 電気伝導率、(b)ゼーベック係数、(c) 熱伝導率の変化.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 6件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yu-Mi Ha, Young-O Kim, Young-Nam Kim, Jaewoo Kim, Jae-Suk Lee, Jae Whan Cho, Morinobu Endo, Hiroyuki Muramatsu, Yoong Ahm Kim, Yong Chae Jung	4. 巻 175
2. 論文標題 Rapidly self-heating shape memory polyurethane nanocomposite with boron-doped single-walled carbon nanotubes using near-infrared laser	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Composites Part B	6. 最初と最後の頁 107065
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.compositesb.2019.107065	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Hiroyuki Itoi, Hiroyuki Muramatsu, Michio Inagaki	4. 巻 9
2. 論文標題 Constraint spaces in carbon materials	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 22823-22840
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9ra03890f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Jia-Wern Hue, Thomas Ch Hirschmann, Yoong Ahm Kim, Hiroyuki Muramatsu, Newton M. Marbosa Neto, Paulo T. Araujo	4. 巻 158
2. 論文標題 Environmental effects, interactions and - bond re-hybridization in bundles of double- and triple-walled carbon nanotubes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 651-661
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2019.11.037	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Muramatsu Hiroyuki, Takahashi Masahiro, Kang Cheon-Soo, Kim Jin Hee, Kim Yoong Ahm, Hayashi Takuya	4. 巻 10
2. 論文標題 Synthesis of outer tube-selectively nitrogen-doped double-walled carbon nanotubes by nitrogen plasma treatment	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 15938 ~ 15942
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8nr03745k	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Silva-Santos S.D., Alencar R.S., Aguiar A.L., Kim Y.A., Muramatsu H., Endo M., Blanchard N.P., San-Miguel A., Souza Filho A.G.	4. 巻 141
2. 論文標題 From high pressure radial collapse to graphene ribbon formation in triple-wall carbon nanotubes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 568 ~ 579
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2018.09.076	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Muramatsu Hiroyuki, Kang Cheon-Soo, Fujisawa Kazunori, Kim Jin Hee, Yang Cheol-Min, Kim Ji Hoon, Hong Seungki, Kim Yoong Ahn, Hayashi Takuya	4. 巻 3
2. 論文標題 Outer Tube-Selectively Boron-Doped Double-Walled Carbon Nanotubes for Thermoelectric Applications	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 3347 ~ 3354
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.0c00075	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Sharma Keshav, Costa Nathalia L., Kim Yoong Ahn, Muramatsu Hiroyuki, Barbosa Neto Newton M., Martins Luiz G.?, Kong Jing, Paschoal Alexandre Rocha, Araujo Paulo T.	4. 巻 125
2. 論文標題 Anharmonicity and Universal Response of Linear Carbon Chain Mechanical Properties under Hydrostatic Pressure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 105501-1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.125.105501	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	林 卓哉 (Hayashi Takuya) (80313831)	信州大学・学術研究院工学系・教授 (13601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
韓国	Chonnam National University	KIST	Konkuk University	
米国	University of Alabama			
ブラジル	Federal University of Para			
韓国	Chonnam National University			
ブラジル	Universidade Federal do Ceara			