

## 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 3月 23日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350110

研究課題名（和文） 簡便な金属性ナノチューブと半導体性ナノチューブの分離法の開発

研究課題名（英文） Development of a simple method for the separation of metallic- and semiconducting carbon nanotubes

## 研究代表者

中嶋 直敏（NAKASHIMA NAOTOSHI）

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80136530

## 研究成果の概要（和文）：

単層カーボンナノチューブ（SWNT）は、金属性ナノチューブと半導体性ナノチューブを決定する多くのカイラリティをもつ混合物であり、これらの分離はナノチューブ科学の大きな課題である。ここでは、金属イオンと SWNT とのカイラリティ選択的反応を利用して SWNT 上に「重し」となる金属ナノ粒子を選択的に生成させ、重さの差を利用して SWNT を分離するという新しいコンセプトによるカイラリティに成功した。また、種々のポリフルオレンコポリマーをデザイン、合成し、コポリマーの組成比の制御による半導体性 SWNT カイラリティ認識、分離が可能であることを実証した。

## 研究成果の概要（英文）：

Due to the difficulty in the synthesis of SWNTs with a specific chirality, SWNT chirality sorting has been an anticipated technique for realizing practical applications of SWNTs especially in the field of nanoelectronic devices. We presented a novel strategy for SWNT chirality sorting; that is, a method using “nanometal sinkers” that adsorb on specific SWNTs, resulting in the separation of nanometal sinker-adsorbed SWNTs and other SWNTs by DGU. We reported that certain chiral polyfluorene copolymers can well recognize SWNT with certain chirality preferentially, leading to solubilization of specific chiral SWNTs. The chiral copolymers were prepared by the Ni<sup>0</sup>-catalysed Yamamoto-coupling reaction of 2,7-di-bromo-9,9-di-n-decylfluorene and 2,7-di-bromo-9,9-bis-[(S)-(+)-2-methylbutyl]fluorene comonomers. The selectivity of the SWNT chirality was mainly determined by the relative fraction of the achiral and chiral side groups.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
2010年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2011年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
年度			
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：ナノカーボン科学、超分子化学

科研費の分科・細目：有機工業化学

キーワード：カーボンナノチューブ、カイラリティ、分子認識、分離、物理吸着、フルオレンコポリマー、分子間相互作用

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ (CNT) は様々な極限機能をもつ結晶性のナノカーボンであり、ナノサイエンス・テクノロジーの基盤材料の一つとして注目を集めてきた。本申請者は、「CNT との親和性が高い多核芳香族基をもつ低分子あるいはポリマーの物理吸着により CNT が孤立溶解出来るのではないか(図 1) というコンセプトでナノチューブ研究を開始し、すでにこの基本コンセプトが正しいことを実証した。CNT は、金属性単層 CNT (SWNT) と半導体性 SWNT の混合物として合成され、これらのカイラリティー分離が、大きな未解決課題の一つになっている。申請者は、2007 年に緑茶飲料が SWNT を孤立溶解することを見出した。飲料茶は、もっとも安全で安価な SWNT 孤立溶解剤である。その後の研究で、飲料茶の中に、SWNT の直径認識能をもつものがあることを見出した。

## 2. 研究の目的

- ① 上記の背景をもとに、「SWNT カイラリティーを識別する可溶化剤のデザインに関するコンセプトを確立すること、ならびにこれをベースに単一カイラリティーをもつ SWNT の識別へのアプローチと単一カイラリティー SWNT の特性・機能解明/エレクトロニクス分野への応用について研究すること」を目的とした。具体的には、研究期間内に、以下を明らかにすることを目指した。
  - A. 孤立溶解 SWNT 溶液からの半導体性 SWNT と金属性 SWNT の one-pot 分離法を確立し、半導体性 SWNT と金属性 SWNT の大量バルク分離への道を拓くこと。
  - B. SWNT 直径認識能が高い飲料茶の探索
  - C. 新規多核芳香族分子の分子構造と SWNT カイラリティー認識の相関性を見いだすこと。

## 3. 研究の方法

Strano らは、ベンゼンジアゾニウム塩が水中ミセル (ドデシルサルフェートナトリウム

塩から作成) に孤立溶解した SWNT 中の半導体性 CNT と金属性 CNT に対して反応性が大きく異なり、金属性カーボンナノチューブに選択的に反応することを示した (Strano ら, *Science*, 2003, 301, 1519)。申請者は、長鎖基を導入したドデシルベンゼンジアゾニウム塩を合成して、ドデシルサルフェートナトリウム塩より SWNT 孤立溶解能が高い、コール酸ナトリウム塩に孤立溶解した SWNT に対して、半導体性 CNT の速度論的な分離が可能な条件を探して、半導体性 CNT の分離が可能であることを示した。

## 4. 研究成果

カーボンナノチューブ (CNT) は様々な極限機能をもつ結晶性のナノカーボンであり、ナノサイエンス・テクノロジーの基盤材料の一つとして注目を集めてきた。CNT は、金属性単層 CNT (SWNT) と半導体性 SWNT の混合物として合成され、これらのカイラリティー (ナノチューブの螺旋の巻き方をいう。これにより、金属性ナノチューブか半導体性ナノチューブかが決定される) 分離が、大きな未解決課題の一つになっている。本研究では、「半導体性 CNT と金属性 CNT 分離への戦略をデザインを確立して、それらのバルク (大量分離) への道を拓く」ことを目的とする。まず、安価、安全である飲料茶類 (ポリフェノール類) を用いたカイラリティー認識能に関する研究を行なった。実験条件を種々変化させ、超遠心により集めた可溶化溶液に対して、可視近赤外吸収スペクトル、可視近赤外吸収フォトルミネッセンス、ラマンスペクトル測定 (励起波長: 514nm, 633nm, 78nm)、AFM および電子顕微鏡での画像測定/解析を行なったところ、ウーロン茶がもっとも高いカイラリティー認識能を示すことがわかった。適切な条件では、半導体 SWNT である (11, 3)SWNT を濃縮出来ることを見いだした。一方、ポリフルオレン基をもつ共重合体を合成して、SWNT 可溶化実験を行ったところ、これらが、極性が低いトルエン中では、半導体ナノチューブを高選択的に可溶化し、共重合の組成比により可溶化ナノチューブのカイラリティー選択性を制御出来る可能性を見いだした。しか

しながら、極性が高い溶媒では、このような選択性は発現しないことがわかった。

単層カーボンナノチューブ (SWNT) を物理吸着によってシリカゲルに固定化した HPLC カラムを作製し、芳香族分子との相互作用を解析した。ここでは、この研究は、将来的には、既に報告されている金属性 SWNT と半導体性 SWNT の分離技術にも応用可能と考えられ、金属性 SWNT および半導体性 SWNT の HPLC カラム作製により、金属性 SWNT および半導体性 SWNT を認識するような特異な分子の発見につながると期待できる。ここでは、未分離の金属性 SWNT および半導体性 SWNT を含むカラムを用いて、HPLC 実験をおこなったところ、SWNT との相互作用は、benzene < naphthalene < biphenyl < fluorene < phenanthrene < anthracene  $\approx$  pyrene < triphenylene < p-terphenyl < tetraphene < tetracene であることがわかった。すなわち、ベンゼン環の数が多ほど SWNT との相互作用が強くなることがわかる。しかし、ベンゼン環の数だけが相互作用の強弱を決める要因ではなく、分子が有する構造も重要なファクターとなる。SWNT が細長い  $\pi$  共役を有するため、ベンゼン環が広がった構造よりは細長い構造が SWNT との相互作用に有利であることがわかる。また、分子のフレキシブルさも重要なファクターとなることが明らかとなった。すなわち、SWNT と強く相互作用するためにはフレキシブルで SWNT とコンタクトしやすい分子が有利であることが示された。

また、種々の飲料茶を用いた金属性 SWNT および半導体性 SWNT 分離実験を行い、選択分離効率について条件探索を行なった。

#### 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 11 件)

1. H. Ozawa, N. Ide, T. Fujigaya, Y. Niidome, N. Nakashima, "Supramolecular Hybrid of Metal Nanoparticles and Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes Wrapped by a Fluorene-Carbazole Copolymer", *Chem. Eur. J.* 17, 13438-13444 (2011).
2. H. Ozawa, T. Fujigaya, Y. Niidome, N. Nakashima, "Effect of Backbone Chemical Structure of Polymers on Selective (n,m)Single-Walled Carbon Nanotube Recognition/Extraction Behavior", *Chem.Asian. J.* 6, 3281-3285 (2011).
3. Y. Kato, Y. Niidome, N. Nakashima, "Chirality-Dependent Changes in the Density of Single-walled Carbon Nanotubes Oxidized by Tetrachloroaurate", *Mol. Crystal Liquid Crystal*, 539, 524-529 (2011).
4. J-T. Yoo, H. Ozawa, T. Fujigaya and N.Nakashima, "Evaluation of Affinity of Molecules for Carbon Nanotubes", *Nanoscale*, 3, 2517-2522 (2011).
5. Y. Kato, Y. Niidome, N. Nakashima, "Thermodynamics of the Exchange of Solubilizers on Single-walled Carbon Nanotubes", *Chem. Lett.*, 40, 730-732 (2011).
6. J-T. Yoo, T. Fujigaya, and N. Nakashima, "Facile Evaluation of Interactions between Carbon Nanotubes and Phthalocyanines Using Silica Spheres Coated with Ultrathin-layers of Single-walled Carbon Nanotubes", *Chem. Lett.* 40, 538-539 (2011).
7. H. Ozawa, T. Fujigay, S. Song, H. Suh, N. Nakashima, "Different Chiral Selective Recognition/Extraction of (n,m)Single-Walled Carbon Nanotubes using Copolymers Carrying a Carbazole or Fluorene Moiety", *Chem. Lett.* 40, 470-472 (2011).
8. H. Ozawa, T. Fujigaya, Y. Niidome, N. Hotta, M. Fujiki, N. Nakashima, "A Rational Concept to Recognize/extract Single-walled Carbon Nanotubes with a Specific Chirality", *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (8), 2651-2657 (2011).
9. Ozawa, N. Ide, T. Fujigaya, Y. Niidome, N. Nakashima, One-pot Separation of Highly-enriched (6,5)-Single-walled Carbon

Nanotubes Using a Fluorene-based Copolymer”, *Chem. Lett.*, **40**, 239-241 (2011).

10. G. Nakamura, Y. Tanaka, Y. Niidome, and N. Nakashima, “Efficient Solubilization of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Tea Solutions”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **10**, 3815-3821 (2010).
11. Y. Kato, Y. Niidome, and N. Nakashima, “Efficient Separation of (6,5)Single-Walled Carbon Nanotubes Using a “Nanometal Sinkers”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 5435-5438 (2009).

[学会発表] (計 18 件)

1. ユジヨンテ、藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏、シンプルな方法によるカーボンナノチューブと分子との相互作用分析, 第40回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 名古屋, 2011年3月8日
2. 赤崎浩二郎, 小澤 寛晃, 藤ヶ谷 剛彦, 中嶋 直敏, 単層カーボンナノチューブのカイラリティ選択的可溶化を示すフルオレンポリマーの分子設計・合成, 第 40 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 名古屋, 2011.3.09.
3. ユジヨンテ、藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏、「Analysis of interaction between carbon nanotube and molecules」、第 60 回高分子学会年次大会、大阪国際会議場、大阪市、2011 年 5 月 27 日.
4. 加藤雄一、新留康郎、中嶋直敏、「カーボンナノチューブ可溶化剤の置換に伴う分光特性変化」、第48回化学関連支部合同九州大会、北九州国際会議場、2011年7月9日
5. 加藤雄一、井上彩花、新留 康郎、中嶋 直敏、「カーボンナノチューブ可溶化剤の置換とその熱力学的解析」、The 41st Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium、首都大学東京 南大沢キャンパス、2011年9月5日.
6. 利光史行、小澤寛晃、藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏、Specific chirality separation of single-walled carbon nanotubes using fluorene-based copolymers with various backbones, 第41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, 首都大学東京 南大沢キャンパス, 2011年9月5日.
7. 赤崎浩二郎, 小澤寛晃, 藤ヶ谷剛彦, 中嶋直敏, 炭層カーボンナノチューブのカイラリティを認識する高分子デザイン, 第 41 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, 首都大学東京 南大沢キャンパス, 2011 年 9 月 5 日.
8. 井上彩花・加藤雄一・新留康郎・中嶋直敏 (九大院工), 「コール酸可溶化カーボンナノチューブの可溶化剤交換反応: 1 本鎖DNA鎖長依存性の解析」, 第63回コロイドおよび界面化学討論会, 京都大学, 2011年9月9日
9. 赤崎浩二郎、小澤寛晃、藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏、「カーボンナノチューブのカイラリティを識別する高分子デザイン」、第60回高分子討論会、岡山大学 津島キャンパス、2011年9月30日.
10. N. Nakashima, “Design of Novel Advanced Materials Based on Soluble Carbon Nanotubes”, The 3<sup>rd</sup> Asian Symposium on Advanced Materials, September 21, 2011, Kasuga, Fukuoka.
11. N. Nakashima, Novel Concept Toward the Recognition of Single-Walled Carbon Nanotubes with a Specific Chirality, 2011 Electrochemical meeting, Boston, 2011, 10.12 .
12. J. T. Yoo, H. Ozawa, T. Fujigaya N. Nakashim, 2011 International Conference on Science and Application of Nanotubes, Satellite Symposium, “Evaluation of Affinity between Carbon Nanotubes and Organic Molecules”, Cambridge, UK, July 15, 2011.07.15.
13. JongTae Yoo, 藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏, Preparation of silica gel microparticles

homogeneously coated by the pristine carbon nanotubes for the liquid chromatography stationary phase, 第59回高分子年次大会, 2010年5月26日, パシフィコ横浜(横浜市)

14. JongTae Yoo, Tsuyohiko, Fujigaya, Naotoshi Nakashima, Preparation of silica gel microparticles homogeneously coated by pristine carbon nanotubes for the HPLC stationary phase, 2010 International Symposium on Carbon Nanotubes (NT10), 2010年6月29日, Montreal (Canada).
15. Tsuyohiko Fujigaya, JongTae Yoo, 中嶋直敏, Chromatographic analysis of carbon nanotube stationary phase, 第59回高分子討論会, 2010年9月17日, 札幌市.
16. N. Nakashima, "Design of Novel Nanohybrid Materials Based on Soluble Carbon Nanotubes", International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010) Honolulu, Hawaii, U.S.A., 2010.12.19.
17. 中嶋直敏, Chemistry of Soluble Carbon Nanotubes-Fundamentals and Applications, 2009 Pusan-Kyeongnam/Kyusyu/Seibu Joint, 2009年10月26日, 鹿児島大学(鹿児島)
18. 中嶋直敏, Design of Nano-hybrid Materials Based on Soluble Carbon Nanotubes, The 4th BK21 International Symposium on Materials Chemistry, 2009年11月5日, Pusan, 韓国

[図書] (計2件)

1. T. Fujigaya, Y. Tanaka, N. Nakashima, "CNT/Polymer Composite Materials", in "Supramolecular Soft Matter: Applications in Materials and Organic Electronics", T. Nakanishi, Ed., Wiley, 2011, Chapter 19, 363-380.
2. 中嶋直敏、藤ヶ谷剛彦、「カーボンナノチューブ(CNT)の可溶化、機能化」 in “ナノチューブ・グラフェンハンドブック”, 監修: 飯島澄男, 遠藤守信, 2011, pp. 181-190.

[産業財産権]

○出願状況 (計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：

種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計◇件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]  
ホ ー ム ペ ー ジ  
HP: <http://nakashima.cstm.kyushu-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者  
中嶋直敏 ( )

研究者番号：

(2) 研究分担者  
( )

研究者番号：

(3) 連携研究者  
( )

研究者番号：