

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760607

研究課題名(和文) 励起子自由度を制限できる分子配列構造に基づいた光学的機能の創出

研究課題名(英文) Optical functionalization by confined excitons in low-dimensional nanostructures

研究代表者

丹下 将克 (TANGE, Masayoshi)

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・主任研究員

研究者番号：10533458

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)：半導体的単層カーボンナノチューブ(SWCNT)の発光は、その構造と共に劇的に変化する。本研究では、特定のSWCNTを選択的に分散できるポリマーラッピング技術に着目し、その技術を直径の大きなSWCNTへ展開してきた。分光学的手法や原子間力顕微鏡を用いてポリマーの構造選択機構を調べることで、1.5 μm発光のSWCNTや特定の分子内包SWCNTの選択的抽出が可能になった。加えて、内包ペリレンの発光寿命測定によって、室温における2量体構造鎖の特異な発光が自己束縛状態に起因することを明らかにした。本成果から、SWCNT内に特定の分子配列構造を形成するために、選択的合成技術の開発が重要であることがわかる。

研究成果の概要(英文)：Fluorescence of semiconducting single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) drastically changes with variations in the tube structure. In this work, we focused on the polymer wrapping technique allowing selective dispersion of specific SWCNTs, and then expanded the technique into large-diameter SWCNTs. We have investigated the mechanism on the tube-structure selectivity of polymers using optical spectroscopy and atomic force microscopy. Consequently, we can selectively extract 1.5-μm fluorescent SWCNTs and specific semiconducting SWCNTs with encapsulated molecules through fluorene-based copolymer wrapping. In addition, fluorescence lifetime measurements of encapsulated perylene have revealed that the characteristic fluorescence in dimeric perylene chains at room temperature is caused by self-trapped exciton states. These results indicate that the development of selective synthesis techniques is important for the formation of specific molecular arrangement in SWCNTs.

研究分野：炭素系ナノ物質の材料科学

 キーワード：カーボンナノチューブ ポリマーラッピング 構造選別 カーボンナノチューブ複合体 ナノ複合化
 光通信帯 溶媒効果 自己束縛状態

1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) はその特性がチューブ構造によって劇的に変化する。特に、その電気的特性は、チューブ直径や巻き型に依存して金属的にも半導体的にもなり得る。したがって、オプトエレクトロニクスへのデバイス応用には、SWCNT の構造制御が必要不可欠である。特に発光デバイスでは、金属的 SWCNT は、消光を引き起こすため、除去すべき対象であった。現状の技術では SWCNT の合成時に構造を精密制御することができないため、合成後に特定の構造を持った SWCNT を選択的に抽出する技術の開発が盛んに行われてきた。

本研究開始当初、直径が 1.1nm 以下の SWCNT に関しては、様々な構造選別法が報告されていた。一方、直径 1.2nm 以上の SWCNT では、構造の違いに伴う電子状態の変化が僅かしかなく、同じような直径でも巻き型の異なる SWCNT が多く存在する。つまり、直径の小さなものと比較して、直径の大きな SWCNT では、チューブ構造を認識する際の高い感度が構造選別技術に求められるだけでなく、構造を区別しなければならない SWCNT の種類が増加する。これらが要因となって、直径の大きな SWCNT では、その構造選別が困難であった。

そこで、本研究者は、SWCNT の構造選別技術の 1 つであるポリマーラッピング技術において、剛直な主骨格を有するポリマーが SWCNT の束をほぐす能力と顕著な構造識別能力を併せ持つことに着目した。そして、ポリマーが SWCNT をラッピングする際の構造選別メカニズムを解明することで、直径の大きな SWCNT の構造選別が可能になるように研究を推進してきた。加えて、直径の大きな SWCNT の利点である物質内包に関しても、SWCNT の内側に異種分子を内包させたナノ複合体を合成するだけでなく、このナノ複合化技術と構造選別技術の融合を見据えて研究を進めてきた。

2. 研究の目的

本研究者が成し遂げた直径の大きな SWCNT の構造選別[M. Tange *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 11908 (2011)]を皮切りにして、現在、直径の大きな SWCNT でも構造選別技術が着々と進歩しようとしている。また、直径の大きな SWCNT は物質内包には適しているものの、構造選別されていない SWCNT に物質を内包しても、その内包物質の特性は不均一となる。そこで、この直径の大きな SWCNT の構造選別技術を深化させると共に、物質内包 SWCNT の特性評価を行うことで、構造選別技術と物質内包技術の融合による光学的機能材料の開発を見据えて、この技術融合に有用な知見を得る。

3. 研究の方法

直径の大きな SWCNT の構造選別が可能で構造認識ポリマーは、研究開発当初、フルオレン・ベンゾチアジアゾール交互コポリマ

ー (F8BT) のみであった。そして、この構造選択性を有するポリマーが、特定の SWCNT と励起錯体を形成しやすいという知見を得ていた。そこで、特定の半導体的 SWCNT との励起錯体の形成というシナリオの下に、顕著な構造選択性を示すポリマーを探索し、さらに分光的手法や原子間力顕微鏡(AFM)観察等を用いて、その構造選択性のメカニズムや構造選別された SWCNT を評価・検討する。加えて、物質内包 SWCNT の発光特性に関しては、発光寿命測定等を利用して、新たな知見を得る。

4. 研究成果

(1) ポリマーラッピング技術の深化、および直径精密制御を可能にしたポリマーラッピングにおける構造選別メカニズムの解明

異種分子間の励起錯体はエネルギーレベルと構造の両方の整合性の良さによって引き起こされるため、励起錯体を形成する物質間の相互作用は比較的強く、その異種物質間の相性が良いと言える。そこで、特定の半導体的 SWCNT との励起錯体を形成しやすいポリマーを探索することで、直径の大きな SWCNT の構造選別に有効なポリマーを見つけ出すことが可能である。この指針の下に、フルオレン・ピリジン交互コポリマー (PFOPy) が顕著な構造選択性を示すことを明らかにしてきた。

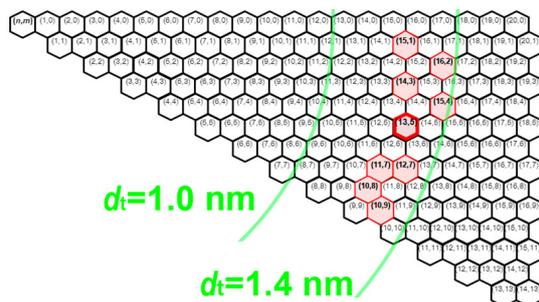


図 1. PFOPy ラッピングによって構造選別された半導体的 SWCNT の構造指数 (n, m) : 赤色のシンボル.

このポリマーを用いた構造選別では、図 1 のように、チューブ直径 (d_t) 1.28nm 付近のチューブ構造指数 (n, m) を有する半導体的 SWCNT を選択的に抽出することが可能である。トルエンのような特定の溶媒中で PFOPy の主骨格が図 2 のように波状形状を形成すると推測されるため、この顕著な直径選択性の発現は、ポリマーの波状形状の振幅と特定の半導体的 SWCNT の直径との整合性がよくなることに起因すると考えられる。

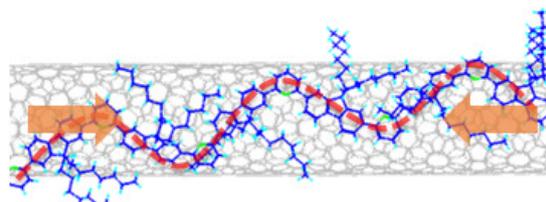


図 2. 波状形状の PFOPy 主骨格 (矢印: ポリマーが SWCNT へ与える歪の方向).

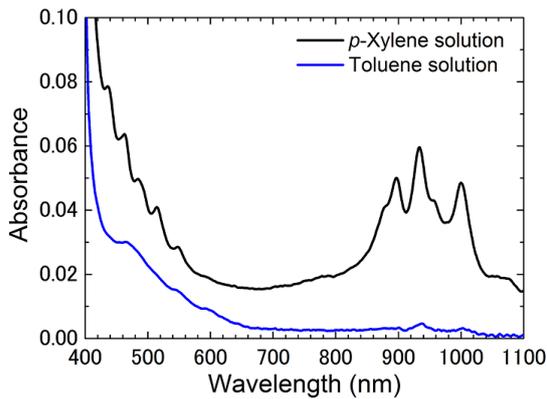


図3. 異なる有機溶媒において PFOPy ラッピングで構造選別された SWCNT の光吸収スペクトル.

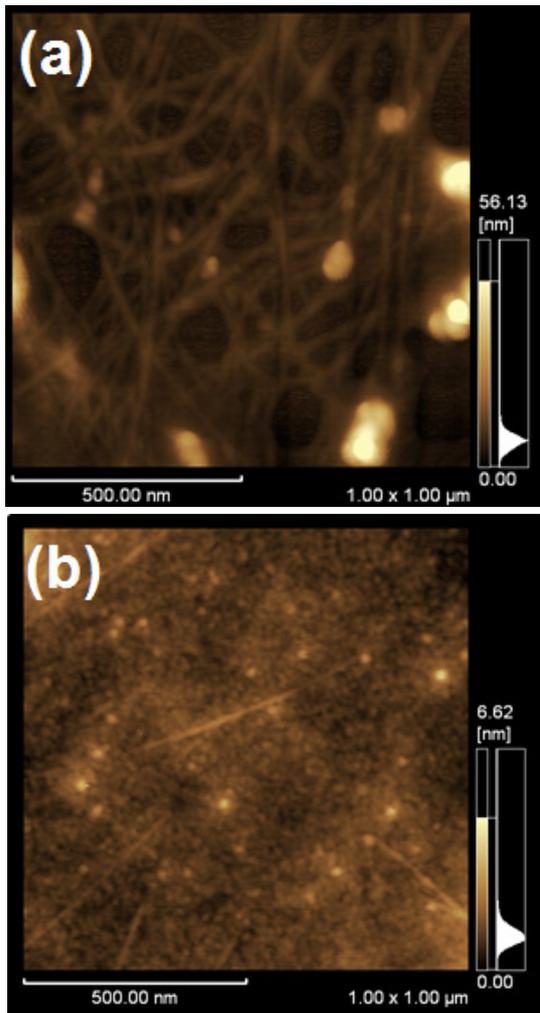


図4. (a)クロロホルム溶媒と(b)キシレン溶媒において構造選別された SWCNT の AFM 像.

加えて、このポリマーラッピング技術に用いる有機溶媒をトルエンと同様に比較的貧溶媒であるキシレンに変更しても、この波形状が維持されるために、顕著な直径選択性を示し、構造選別後の直径分布幅を 0.15nm まで狭められることを明らかにした。

一方で、PFOPy は、同様な直径の中でも特定の巻き型（ラッピング角）の半導体的 SWCNT を好む傾向にある。この傾向はポリ

マー主骨格と SWCNT 間の芳香環構造の整合性に由来することが明らかになった。そして、このラッピング角選択性は、ポリマーの主骨格形状が硬く固定されているほど顕著であると予想できる。実際、その弾性が有機溶媒によって変化するため、主骨格が比較的柔軟になると推測されるキシレン溶媒では、直径選択性は維持しているが、ラッピング角選択性が抑制されることが明らかになった。さらに、それに付随して、ポリマーによって引き起こされる SWCNT の歪も変化することが明らかになった。加えて、有機溶媒をトルエンからキシレンに変更するだけで、図3の光吸収スペクトルから分かるように、吸光度において約 10 倍以上の収率向上が望めることも明らかにした。

また、フルオレン系高分子を良く分散させることができる良溶媒であるクロロホルムを用いた場合には、PFOPy のモルフォロジーが変化して、超遠心分離後の PFOPy ラッピングされた SWCNT の AFM 像では、図4 (a) のように複雑なネットワークを組んだ SWCNT の束が観測される。この描像は、トルエンやキシレン溶媒を用いて構造選別した際に得られる孤立した SWCNT 像 (図4 (b)) とは異なっている。

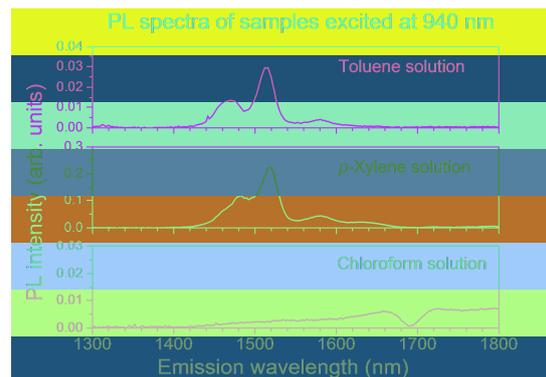


図5. 異なる溶媒において PFOPy ラッピングされた SWCNT の発光特性.

さらに、図5に示すように PFOPy で構造選別できる直径 1.28nm 付近の半導体的 SWCNT は、1.5 μ m 波長帯での発光が可能である。その波長帯は光通信波長帯として有用であるだけでなく、網膜まで到達しにくいアイセーフ波長領域として知られている。一方で、クロロホルム溶媒における PFOPy ラッピングでは、超遠心分離後も金属的 SWCNT や SWCNT の束が存在するために、1.5 μ m 発光の消光や励起エネルギー移動が起こることを示した。

したがって、直径の大きな SWCNT に対して顕著な直径選択性を示した PFOPy の構造識別メカニズムは、比較的直径の小さな SWCNT に有効なポリフルオレンのものとは少々異なるが、その構造選別能力は、ポリフルオレンと同様に、使用する有機溶媒に激しく影響を受けることが明らかになった。

(2) SWCNT に内包されたペリレンの特異な発光における発光寿命の計測

本研究者のこれまでのペリレン内包 SWCNT に関する研究により、内包ペリレンの配列構造に依存して異なったスペクトル形状のペリレン発光が起こるといった結果や、その内包分子の配列構造が SWCNT の発光に影響することを示唆する結果を得てきた。特に、ペリレンを SWCNT に内包させて孤立させると、室温での 2 量体構造ペリレンの発光が、ペリレン結晶において低温でのみ観測される Y (Yellow) 発光に類似していることを明らかにしてきた。

本研究では、発光寿命を調べることで、この 2 量体構造ペリレンの発光が、ペリレンのモノマー発光よりも長い寿命を示すことを明らかにした。この結果によって、この発光が自己束縛状態からの発光であるという解釈がより強固なものになった。

(3) 物質内包 SWCNT の構造選別

SWCNT への物質内包技術と SWCNT の構造選別技術の融合に向けて、内包させる際の実験条件が確立しているフラーレン内包 SWCNT を試料として用い、ポリマーラッピングによる構造選別を行った。その結果、フラーレン内包 SWCNT と空の SWCNT の混在した試料から、F8BT ラッピングを利用して、特定のチューブ構造を持ったフラーレン内包 SWCNT を選択的に抽出できることを明らかにした。

今後は、ペリレン内包 SWCNT のように内包物質によって特異な機能を発現した複合材料に関して、材料としての価値を高めるために、特定の分子配列構造を有する SWCNT 複合体を選り分ける技術を深化させることが重要である。

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 4 件)

- ① Y. Iizumi, H. Suzuki, M. Tange, T. Okazaki, "Diameter-Selective Electron Transfer from Encapsulated Ferrocenes to Single-Walled Carbon Nanotubes", *Nanoscale*, vol. 6, 13910-13914 (2014). 査読有
DOI: 10.1039/c4nr04398g
- ② Masayoshi Tange, Kwon Jin Kyoung, Toshiya Okazaki, Sumio Iijima, "Extraction of semiconducting single-walled carbon nanotubes encapsulating fullerenes by poly(9,9-dioctylfluorene-*alt*-benzothiadiazole)", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 53, 045101 (3 pages) (2014). 査読有
DOI: 10.7567/JJAP.53.045101
- ③ Masayoshi Tange, Toshiya Okazaki, Sumio Iijima, "Influence of structure-selective fluorene-based polymer wrapping on optical

transitions of single-wall carbon nanotubes", *Nanoscale*, vol. 6, 248-254 (2014). 査読有

DOI: 10.1039/c3nr03812b

- ④ Masayoshi Tange, Toshiya Okazaki, Sumio Iijima, "Selective Extraction of Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes by Poly(9,9-dioctylfluorene-*alt*-pyridine) for 1.5 μm Emission", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, 6458-6462 (2012). 査読有
DOI: 10.1021/am302327j

[学会発表] (計 10 件)

- ① 丹下将克, "Fluorene-based Polymers as Selective Dispersants for Large-diameter Semiconducting Single-wall Carbon Nanotubes", BIT's 4th Annual World Congress of Advanced Materials-2015 (WCAM-2015), Chongqing (China), 2015.5.28 [招待講演]
- ② 丹下将克, "Fluorescent nanocomposite materials via confinement of organic dyes in single-wall carbon nanotubes", Energy Materials Nanotechnology (EMN) Phuket Meeting, Phuket (Thailand), 2015.5.6 [招待講演]
- ③ M. Tange, T. Okazaki, S. Iijima, "Polymer-wrapped single-wall carbon nanotubes for fluorescent materials in a 1.5-micron spectral region", Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Sitges (Spain), 2015.3.9
- ④ 丹下将克, "Polymer-wrapped single-wall carbon nanotubes for emissions in 1.5-micron spectral range", Energy Materials Nanotechnology (EMN) meeting on Polymer, Orlando (USA), 2015.1.8 [招待講演]
- ⑤ 丹下将克, "Selective dispersion of large-diameter single-wall carbon nanotubes through polymer wrapping", Energy Materials Nanotechnology (EMN) Open Access Week meeting, Chengdu (China), 2014.9.22 [招待講演]
- ⑥ Masayoshi Tange, Toshiya Okazaki, Sumio Iijima, "Near-infrared emissions of large-diameter single-wall carbon nanotubes selectively extracted by poly(9,9-dioctylfluorene-*alt*-pyridine)", The 6th International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA2014), Leeds (UK), 2014.6.28

- ⑦ 丹下 将克, "Polymer wrapping technique for selective extraction of specific large-diameter semiconducting single-wall carbon nanotubes", The 3rd International Conference on Nanotek and Expo (Nanotek-2013), Las Vegas (USA), 2013.12.2 [招待講演]
- ⑧ Masayoshi Tange, Toshiya Okazaki, and Sumio Iijima, "Energy shift of photoluminescence peaks of SWCNTs wrapped by fluorene-based polymers", 第44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, 東京大学 伊藤国際学術研究センター (東京都), 2013.3.12
- ⑨ 丹下将克, 岡崎俊也, 飯島澄男, "ポリマーラッピングを利用した分子内包型カーボンナノチューブの構造選別" 第73回応用物理学会学術講演会, 愛媛大学・松山大学 (愛媛県), 2012.9.12
- ⑩ M. Tange, T. Okazaki, and S. Iijima, "Extraction of Specific Large-Diameter Single-Wall Carbon Nanotubes by Fluorene-Based Copolymers", the 221st ECS Meeting (The Electrochemical Society), Washington State Convention Center (USA), 2012.5.8

[その他]

ホームページ等

<http://www.frontier-science.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

丹下 将克 (TANGE, Masayoshi)

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・主任研究員

研究者番号：10533458