

研究課題別評価書

1. 研究課題名

バンド構造制御によるカーボンナノチューブ電子材料の創製

2. 氏名

前田 優

3. 研究のねらい

カーボンナノチューブ(CNTs)は、軽量・高強度・高弾性といった特性だけでなく、その幾何学的構造によって金属や半導体としての電子特性を有するために、デバイスやSPMプローブ等、多様な電子材料としての実用化が期待されている。しかしながら、現行の製法では金属と半導体のCNTsの混合物として生成され、これらのCNT同士の非常に強い分子間力により束(バンドル)状の塊となってしまうため、強い期待に反してCNTsの実用化が進んでいない。現在、電界効果型トランジスタ(FET)や電界放出エミッタ源、導電材料等に、CNTsの特異な電気特性を活用することが提案されているが、CNTsの電気特性を十分に引き出すためには金属性と半導体のCNTsを分離する必要がある。本研究では分離と化学修飾によるCNTsのバンド構造の制御法を探索し、CNTsの電子特性を最大限に利用できる、ナノ炭素電子材料の創製に挑戦した。

4. 研究成果

4.1 CNTsの分散性制御法の開拓

CNTsを水系、あるいは有機溶媒中に高分散することができれば、CNTsの分離や化学修飾が効率的に行える。両親媒性のフラレノールを用い、アルコールや水溶液中へのCNTsの分散を試みた。フラレノールを用いて水中及びアルコール中へのCNTsの分散を試みたところ、CNTsを分散できることが示された。しかし、分散液の安定性が乏しかったことから界面活性剤を添加したところ、CNTsの分散性が著しく向上することが明らかとなった。吸収・発光・ラマンスペクトル分析を行ったところ、フラレノールの π - π 相互作用および電荷移動相互作用により、バンドギャップの小さいCNTsの孤立分散化が促進されることが分かった。(図1)

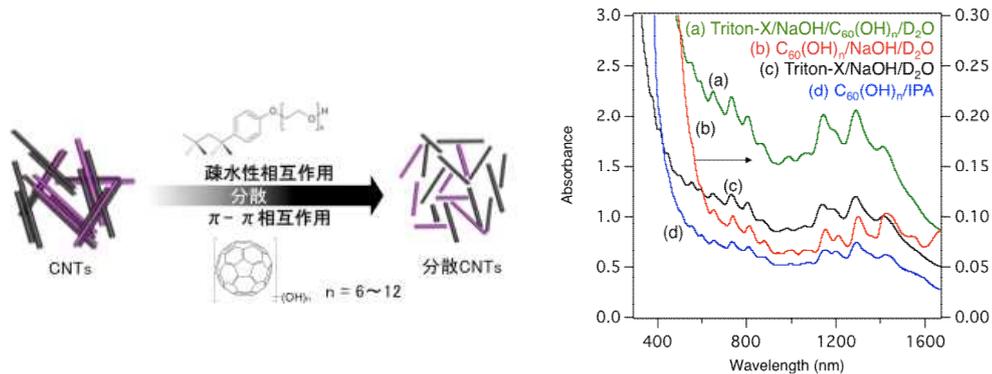


図1. CNTs分散液の吸収スペクトル。分散条件(a) $C_{60}(OH)_n$ 0.1 mg/ml, 1 wt% Triton-X, 1 wt% NaOH, D_2O 。(b) $C_{60}(OH)_n$ 0.1 mg/ml, 1 wt% NaOH, D_2O 。(c) 1 wt% Triton-X, 1 wt% NaOH, D_2O 。(d) $C_{60}(OH)_n$ 0.1 mg/ml, IPA。

一般にCNTsの有機溶媒への分散性は乏しいが、 σ -ジクロロベンゼン(ODCB)には比較的よく分散すると報告されている。ODCB中において、CNTsの特性吸収が減少することも報告されており、このことからODCBとの電荷移動相互作用あるいは化学反応の可能性が指摘

されている。CNTs の ODCB 分散液を調製し、Raman、吸収スペクトルにて評価したところ、ODCB 中では CNTs の特性ピークが減少するものの、ODCB を除去することで減少していた特性ピークが回復することが明らかになった。この可逆的なスペクトル変化から、電荷移動相互作用が発現していることが示された。CNTs の ODCB 分散液から CNTs 薄膜を作製し、これの電気化学測定を行ったところ、CNTs 膜の導電性が向上した。これらのことから ODCB 中での分散処理によって CNTs が p-doping されることが明らかとなった。この電荷移動相互作用が ODCB 中における CNTs 高分散の一因であると考えられる。ODCB 分散液に種々の有機溶媒を混合したところ、CNTs の doping の程度が加えた有機溶媒の種類や比率によって制御できることも明らかとなった。

4. 2 金属性 CNTs と半導体 CNTs の分離法の構築1

CNTs の電気的特性を引き出し活用するためには、金属性 CNTs と半導体 CNTs を分離し、使い分ける必要がある。アミンを含むテトラヒドロフラン (THF) 中、CNTs の分散・遠心分離を行ったところ、種々の CNTs の分散に成功した。さらに、分散の際に添加するアミンの種類や濃度を変えたところ、金属性 CNTs が選択的に分散され、上澄みに濃縮できることが明らかとなった。(表1)

表1、CNTsのアミン分散における相対吸収強度 (λ :550 nm / 800 nm)と溶媒の密度。

amine	relative intensity (λ 550 nm)	relative intensity (λ 800 nm)	relative separation efficiency (λ 550 nm / λ 800 nm)	density of solution
isopropylamine (5M)	1.27	0.70	1.81	0.81
propylamine (5M)	1.05	0.93	1.13	0.82
isopropylamine (3M)	1.10	0.91	1.21	0.84
propylamine (3M)	1.01	0.94	1.07	0.85
isopropylamine (1M)	1.03	0.98	1.05	0.87
propylamine (1M)	1.04	0.98	1.06	0.88
octylamine (1M)	1.00	0.98	1.02	0.87
octylamine (before centrifugation)	1.00	1.00	1.00	0.87

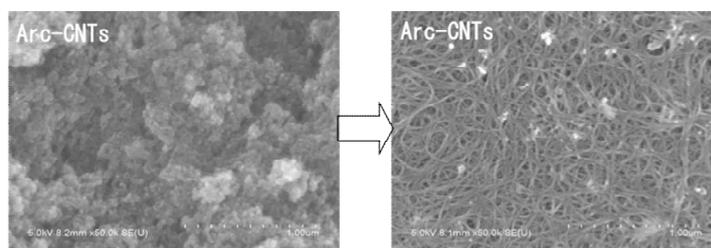
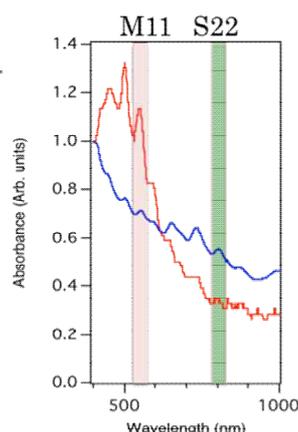


図2、アーク放電で合成したCNTsとアミン分散で精製したCNTsのSEM像

吸収スペクトルおよびラマンスペクトルによる分析の結果、直径の太い CNTs に比較して直径の細い CNTs の方が分散性および金属性 CNTs の分離効率が高いことも明らかとなった。合成後にゼオライトやアモルファスカーボン等の不純物を含む ACCVD 法やアーク放電法にて合成された CNTs に対し、本分散・分離法を適応したところ、分散・遠心分離の工程にて不純物が除去され高純度の CNTs が得られること、また、アミンの種類や濃度条件によって金属性 CNTs の分離ができることも分かった。(図2)

一方、前処理として強酸中にて処理を行った CNTs を、アミンを含む THF 中で分散処理した場合、半導体 CNTs が分散液中に濃縮されることが報告されており、本法とは濃縮の選択性が異なっている。強酸中での処理を行った場合、CNTs 表面にカルボン酸が導入され、CNTs 表面が正に分極されることが知られている。そこで、CNTs とアミンとの間の吸着エネルギーに対する CNTs 表面の正電荷の影響を理論計算により評価したところ、中性の場合はアミンが金属性 CNTs により強く吸着するのに対し、正電荷が増加するにつれてアミンが半導体 CNTs により強く吸着することが支持された。このことから、CNTs 表面の電荷が分離の選択性を決定する重要な因子の一つであることが明らかとなり、前処理によって CNTs の分離の選択性を制御できることが明らかとなった。酸処理を行った場合、CNTs 表面の π 共役系の一部が損傷することから、前処理により CNTs の電子特性を損なうことなく金属性 CNTs を分離できる本方法は、CNTs を導電性材料として応用に活用し実用化して行くための新技法となり得る。

4. 3 金属性 CNTs と半導体 CNTs の分離法の構築2

マイクロ波は、CNTs の分散や化学反応に利用し得ると注目されており、基板上に塗布した CNTs にマイクロ波を照射すると、金属性 CNTs を選択的に除去できることも報告されている。半導体 CNTs を得る方法として、CNTs に通電加熱しジュール熱で金属性 CNTs を除去する方法も報告されているが、金属性 CNTs に接触している半導体 CNTs も損傷してしまうことから、マイクロ波を照射する前に CNTs のバンドル(束)構造を解きほぐすことが必要とされている。一方、強酸中に CNTs が分散し、バンドル構造がほぐれることが知られており、さらに強酸中にて超音波照射を24時間、あるいは 60°Cにて1ヶ月 CNTs を処理することによって、金属性 CNTs を選択的に除去できることも報告されている。そこで、強酸中に高分散させた CNTs 試料を調製し、これにマイクロ波照射を行って選択的な CNTs の分離を試みた。マイクロ波照射後の試料を嫌気下、アニーリングレスペクトル分析したところ、マイクロ波照射時間が 15 分あるいは 30 分の試料では、直径の細い半導体 CNTs と共に金属性 CNTs が除去されていることが明らかとなった。このことから、強酸処理とマイクロ波照射を組み合わせることで、直径の細い CNTs が選択的に除去されること、直径が同程度の場合には、金属性 CNTs が選択的に除去されることが明らかとなった。さらに、熱処理や超音波処理に比べ、著しく反応速度が向上することが分かった。本法においては、CNTs を分散させて、バンドル構造を解消することが選択性を向上させる重要な因子であることも明らかとなった。

4. 4 金属性 CNTs を用いた透明導電性膜の創成

高い導電性と機械的強度を兼ね備え、豊富に存在する炭素から構成される CNTs は、透明導電性材料として格好の材料である。柔軟性に富む CNTs を用いた場合、フレキシブルな導電性膜が作製でき、タッチパネル等への応用も容易となる。導電性に優れた金属性 CNTs を用いた場合、透過性と導電性を兼ね備えた薄膜の調製が可能と期待される。そこで、金属性 CNTs をアミンを用いた分散法により分離し、これをスプレー法にて PET フィルムあるいは石英板上に薄膜を作製した。(図3)薄膜の特性は、透過率とシート抵抗率測定により評価した。半導体 CNTs との混合物にて作製した場合と金属性 CNTs 濃縮試料の導電性を比較したところ、同程度の透過率において金属性 CNTs を選択的に塗布した膜の方が高い導電性を有することが明らかとなった。高い透過率(99%T)では50倍以上、低い透過率(80%T)では10倍以上の導電性向上効果が認められた。(図4)アミン法にて CNTs を分散・分離し製膜する場合、金属性 CNTs の濃縮度が分散条件によって容易に調整することができるだけでなく、分散・分離・製膜までを連続した工程で行うことができることから、膜の導電性の制御と生産性を向上することが可能である。

透明導電性膜の製膜法として、大面積に連続的に製膜することが必要となるが、ステンレスシャフトにワイヤーを巻き付けたワイヤーバーは、この条件を満たすことから種々の材料表面への塗工に活用されている。CNTs をワイヤーバーにて塗工するためには、CNTs 濃度を高く

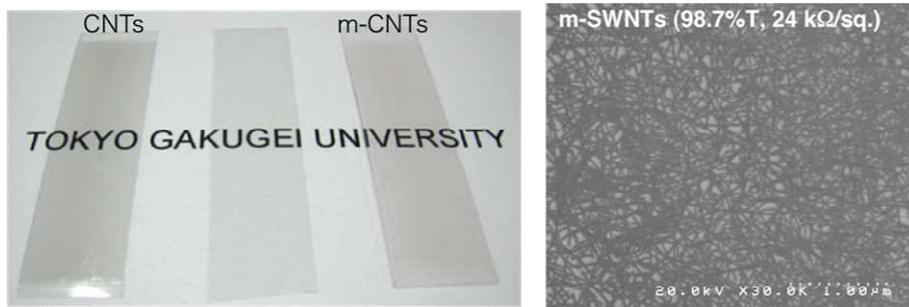


図3、CNTsと金属性CNTs透明導電性薄膜とSEM写真。

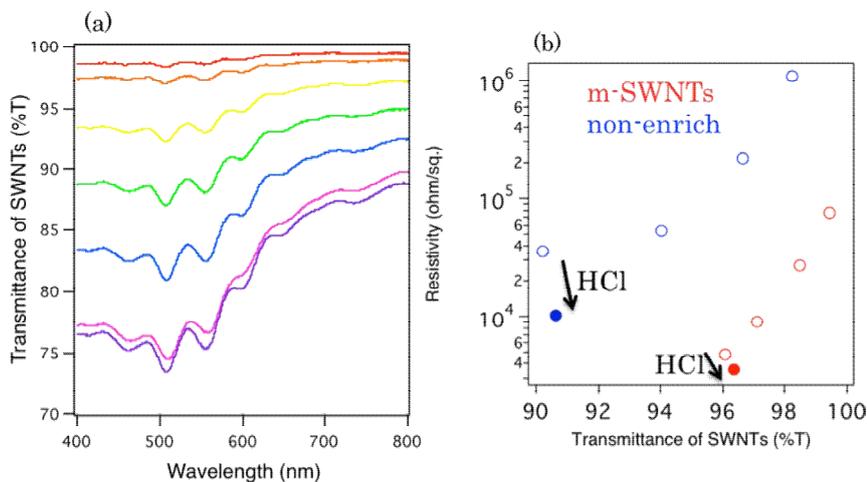


図4、(a) 金属性CNTs薄膜の透過率 (b) シート抵抗率と透過率の関係

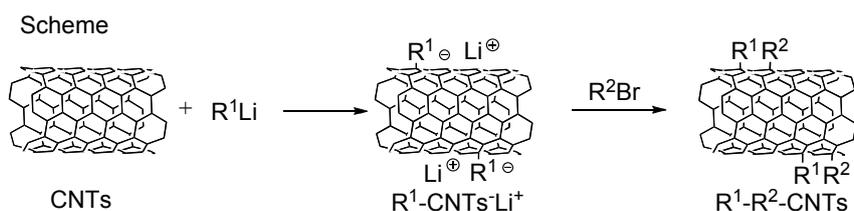
インクの粘度を高くする必要がある。また、水溶液では PET フィルム等の基板への塗性が低いために、有機溶媒を用いた分散系の開発が望まれる。そこで、フラネロールと界面活性剤を用いてCNTsを水-アルコール中に分散させることで粘度の高いCNTsインクを調製し、ワイヤーバーによる製膜を試みた。フラネロールを用いた場合、CNTsの濃度を著しく高めることができ、一工程で塗布されるCNTs量が増加し、高い導電性膜を作製できることも明らかとなった。また、アルコールを分散媒に加えることにより、PET フィルム等への塗性も向上させることにも成功した。ワイヤーバーのワイヤーを太くすることによっても塗布量を容易に調製することができ、導電性の制御に有効であることも見出した。

4.5 CNTs 化学修飾法の開拓

CNTs への化学修飾は、分散性の向上や電子構造の制御等、CNTs を機能化する上で、非常に重要な手法となる。これまでに、光反応により有機ケイ素官能基をCNTs側面に導入することによりCNTsの電界放出が低電圧で起こることを見出し、CNTsの機能化にも化学修飾が有効であることを明らかにしている。また、置換基導入量を高めた場合にはCNTsのπ共役系を損傷するためCNTsの電気抵抗が増大することも見出されており、目的に応じて導入する置換基の種類のみならず導入量を制御することが重要である。Hirschらは、アルキルリチウムを用いたCNTsアルキル化反応を報告している。この反応においては、アルキルリチウムと反応して生じたアルキル化CNTsアニオンを酸素で酸化し、反応を完結しているが、アルキル化の反応効率が低い。またRoubeauらは、アルキルリチウムとの反応にて調製したアルキル化CNTsアニオンとアルキルプロマイドを反応させる段階的なアルキル化反応を報告している。これらの知見を基に、反応効率の良いアルキル化反応の開発を目指して1ポット 2段階アル

キル化反応の開発と反応試薬の置換基効果を利用した CNTs の置換基導入量の制御について検討した。(反応式)CNTs の化学修飾率は先行研究に従い、ラマンスペクトルと吸収スペクトルのピーク強度比と熱重量分析により評価した。

アルキル基の級数や嵩高さの違う種々のアルキルリチウムとハロゲン化アルキルを用いて CNTs の化学修飾を行ったところ、化学修飾率はアルキル基の嵩高さが増加することによって低下した。このことから1段階目に付加したアルキルリチウムのアルキル基と2段階目に反応するアルキルクロライドのアルキル基の嵩高さが化学修飾率に影響すること、すなわち反応試薬の組み合わせによって化学修飾率を制御できることが明らかとなった。化学修飾率は、CNTs の電子特性の制御において重要な因子となることから、置換基効果による化学修飾率制御は、CNTs の電子特性を活用する機能性 CNTs 材料の創成において効果的な手法と言える。



ケイ素化 CNTs を合成し、ケイ素化 CNTs の FET 特性評価を行った。未修飾の CNTs が p 型の FET 特性を示すのに対し、ケイ素化することにより n 型の FET 特性が発現することが示され、ドナー性の有機ケイ素基を導入することで CNTs の電子特性の制御ができることが明らかとなった。

さらに、直径と電子特性の異なる CNT 混合物と還元剤との反応を試み、溶液ラマンスペクトルや吸収スペクトルにて分析したところ、直径と電子特性に基づく CNTs の還元反応の選択性を解明することにも成功した。

5. 自己評価

本研究においては、さきがけ研究を開始する前に見いだされたアミンを用いた CNTs の分散・分離の成果に基づき、種々の CNTs の分散・分離法の確立と、得られた金属性 CNTs の応用研究として透明導電性薄膜の作製を目標として設定した。また、化学修飾による CNTs の電子特性制御を行うための、効率の高い付加反応の構築も目指した。アミンを用いた分散系においては、様々な CNTs の分散・分離・精製が容易にできることを明らかにした。また、金属性 CNTs を選択的に活用することにより、導電性の高い透明膜の作製に成功した。新たな分散・分離系の構築を目指し、複数の分子間相互作用を組み合わせることで CNTs の高分散法を構築した。また、新規分散剤を探るなか、特定の化学種が電子特性選択的に CNTs を分子変換できることが明らかとなり、予想しなかった新しい化学反応系への展開ができた。(非公開成果)CNTs の分子変換の研究においては、置換基効果により化学修飾率を制御できる新規分子変換法を構築し、CNTs の機能化の足がかりが得られ、計画通りに研究することができた。

6. 研究総括の見解

分離と化学修飾による CNTs のバンド構造の制御法を探索し、CNTs の電子特性を最大限に利用できるナノ炭素電子材料の創製を目指した。その結果、フラレノールと界面活性剤、またオルトジクロロベンゼンと有機溶媒の組み合わせなど、分散性制御に関する新たな開拓を行った。さらにアミンを用いた CNTs の分散・分離・精製の実用的手法を確立し、高濃度に濃縮された金属性 CNTs の応用として、良好な特性を持つ透明導電性薄膜の作製に成功した。このことは本 CNT 分散・分離技術が、有力な実用技術として実証できたことで大きく評価できる。また、化学修飾による CNTs の電子特性制御を行うための、置換基効果による化学修飾率制御も明らかにしたことで、CNT を機能化する上での研究進展が見られたことは意義深く、今後の展開が期

待される。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

①論文

1. Maeda, Y.; Kato, T.; Hasegawa, T.; Akasaka, T.; Lu, Jing.; Nagase, S.
Two-Step Alkylation of Single-Walled Carbon Nanotubes: Substituent Effect on Sidewall Functionalization
Org. Lett. **2010**, *12*, 996–999.
2. Qiu, H.; Maeda, Y.; Akasaka, T.
A facile and scalable route for highly efficient enrichment of semiconducting single-walled carbon nanotubes
J. Am. Chem. Soc. **2009**, *131*, 16529–16533.
3. Zhou, J.; Maeda, Y.; Lu, J.; Tashiro, A.; Hasegawa, T.; Luo, G.; Wang, L.; Lai, L.; Akasaka, T.; Nagase, S.; Gao, Z.; Qin, R.; Mei, W.; Li, G.; Yu, D.
Electronic-Type- and Diameter-Dependent Reduction of Single-Walled Carbon Nanotubes Induced by Adsorption of Electron-Donor Molecules.
Small **2009**, *5*, 244–255.
4. Maeda, Y., Hashimoto, M.; Kaneko, S.; Kanda, M.; Hasegawa, T.; Tsuchiya, T.; Akasaka, T.; Naitoh, Y.; Shimizu, T.; Tokumoto, H.; Lu, J.; Nagase, S.
Preparation of transparent and conductive thin films of metallic single-walled carbon nanotubes
J. Mater. Chem. **2008**, *18*, 4189–4192.
5. Maeda, Y., Takano, Y.; Sagara, A.; Hashimoto, M.; Kanda, M.; Kimura, S.; Lian, Y.; Nakahodo, T.; Tsuchiya, T.; Wakahara, T.; Akasaka, T.; Hasegawa, T.; Kazaoui, S.; Minami, N.; Lu, J.; Nagase, S.
Simple purification and selective enrichment of metallic SWCNTs produced using the arc-discharge method
Carbon **2008**, *46*, 1563–1569.

②特許

研究期間累積件数:4件

③受賞

1. 日本化学会「優秀講演賞(学術)」(2008年4月)
2. 日本化学会関東支部大会「優秀講演賞」(2007年10月)
3. 平成22年度科学技術分野の文部科学大臣表彰「若手科学者賞」(2010年3月)

④著書

[分担執筆]

1. Yutaka Maeda, Takeshi Akasaka, Jing Lu, Shigeru Nagase, ‘Dispersion and Separation of Single-walled Carbon Nanotubes.’ *Chemistry of Nanocarbons*, (T. Akasaka, F. Wudl, S. Nagase Eds.) John Willey & Sons, Ltd, In press.
2. 前田 優、長谷川 正、赤阪 健、永瀬 茂 有機溶媒系におけるカーボンナノチューブの分離精製、p.55–62. *カーボンナノチューブの精製・前処理と分散・可溶化技術*
3. 前田 優、長谷川 正、赤阪 健、永瀬 茂 単層カーボンナノチューブの化学修飾と分散化、*ナノカーボンハンドブック*, (2007), 253–260.

[解説記事・総説]

1. 前田 優、長谷川 正、赤阪 健、永瀬 茂 金属性単層カーボンナノチューブの分離と製膜、*コンバーテック*, (2009),3, 127–131.
2. 土屋 敬広、前田 優、赤阪 健、永瀬 茂 新規フラーレン、カーボンナノチューブ系機能性材料の基礎研究、*触媒*, (2009),51, 20–26.

3. 前田 優、長谷川 正、赤阪 健、永瀬 茂 金属性単層カーボンナノチューブの分離法の開拓、ケミカルエンジニアリング、(2008), 53, 363-369.

⑤学会発表

1. 単層カーボンナノチューブの選択的還元、○前田優、長谷川正、赤阪健、永瀬茂、Jing Lu、日本化学会第89回春季年会、21年3月28日、船橋、口頭
2. Dispersion and Enrichment of Metallic Single-walled Carbon Nanotubes in Organic Solvent、○Yutaka Maeda, Tadashi Hasegawa, Takahiro Tsuchiya, Takeshi Akasaka, Jing Lu, Shigeru Nagase, 213th ECS Meeting, 19, May, 2008, Phoenix, USA, Ora
3. 単層カーボンナノチューブの分散・分離と電気特性、○前田優、橋本正博、長谷川正、赤阪健、永瀬茂、日本化学会第88回春季年会、19年3月28日、池袋、口頭
4. 有機溶媒中における単層カーボンナノチューブの分散と分離、○前田優、長谷川正、土屋敬広、赤阪健、永瀬茂、第一回関東支部大会、19年9月28日、八王子、口頭
5. 金属性および半導体カーボンナノチューブ分離法の開拓、○前田優、日本化学会第87回春季年会、19年3月26日、大阪、口頭、若い世代の特別講演会

[招待講演]

1. Dispersion, separation, and reaction of single-walled carbon nanotubes, ○Yutaka Maeda, Tadashi, Hasegawa, Hanxan Qiu, Takeshi Akasaka, Jing Lu, Shigeru Nagase, IWEPM 2010, Kirichberg, Austria, 12, March, 2010.
2. 前田 優、“単層カーボンナノチューブの分散、分離、化学反応”、筑波大学 TARA センター公開セミナー、つくば、2009年6月
3. 前田 優、“バンド構造制御による単層カーボンナノチューブ電子材料の創製”、第3回産学官連携新産業創出研究会、岡山、2007年11月
4. 前田 優、“Enrichment of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes and Its Application”、MIMS WEEKS、つくば、2008年7月
5. 前田 優、“バンド構造制御による単層カーボンナノチューブ電子材料の創製”、筑波大学 TARA センター 新物質創製研究アспект研究会、つくば、2007年10月

B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

①論文

1. Hirano, A.; Maeda, Y.; Akasaka, T.; Shiraki, K.
Synergistically enhanced dispersion of native protein-carbon nanotube conjugates by fluoroalcohols in aqueous solution.
Chem. Eur. J. **2009**, *15*, 9905-9910.
2. Lai, L.; Lu, J.; Wang, L.; Luo, G.; Zhou, J.; Qin, R.; Chen, Y.; Li, H.; Gao, Z.; Li, G.; Mei, W. N.; Maeda, Y.; Akasaka, T.; Sanvito, S.
Magnetism in carbon nanoscrolls: quasi-half-metal and half-metal in pristine hydrocarbon
Nano Research **2009**, *2*, 844-850. (B)
3. Maeda, Y.; Sagara, A.; Hashimoto, M.; Hirashima, Y.; Sode, K.; Hasegawa, T.; Kanda, M.; Ishitsuka, M. O.; Tsuchiya, T.; Akasaka, T.; Okazaki, T.; Kataura, H.; Lu, J.; Nagase, S.; Takeuchi, S.
Tuning of electronic properties of single-walled nanotubes under homogenous condition.
Chem. Phys. Chem. **2009**, *10*, 926-930.
4. Maeda, Y.; Kato, T.; Higo, J.; Hasegawa, T.; Kitano, T.; Tsuchiya, T.; Akasaka, T.; Okazaki, T.; Lu, J.; Nagase, S.
C60(OH)_n-Assisted dispersion of single-walled carbon nanotubes.
NANO. **2008**, *3*, 455-459.
5. Lu, J.; Lai, L.; Luo, G.; Zhou, J.; Qin, R.; Wang, D.; Qiang, L.; Mei, W. N.; Li, G.; Gao, Z.; Nagase, S.; Maeda, Y.; Akasaka, T.; Yu, D.
Why Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes are Separated from their Metallic

Counterparts,
Small 2007 3, 1566– 1576.