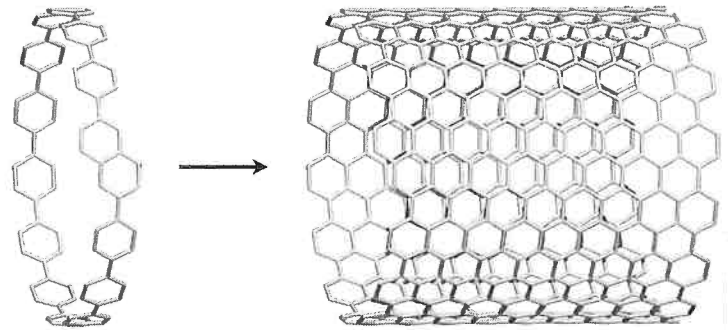


半導体性カーボンナノチューブの化学合成

1. 研究の目的

カーボンナノチューブ(CNT)は、直径数ナノ~数十ナノメートル、長さ数マイクロ~数ミリメートルの筒状構造をもつ炭素のみからなる物質である。優れた強度と弾性力という機械的特性、熱伝導性や電気的特性、さらには非常に軽いという性質から、CNT は次世代材料として現在最も期待されている物質のひとつである。しかし現在の製法では様々な直径、側面構造、長さの CNT の混合物としてしか得ることができず、またこれらの完全な分離は未だ不可能である。

ごく最近我々は、CNT の部分構造であるカーボンナノリングを有機合成し、これを鋳型に用いて CNT を精密合成することに成功した。鋳型に用いるカーボンナノリングの大きさを選ぶだけで、リングの直径に対応した CNT を作り分けることができる画期的な手法である。しかし、CNT には同じ直径であっても側面構造の違いにより導電体および半導体が異なり、我々の手法ではこのふたつを完全に制御して合成することには成功していない。我々が用いたカーボンナノリングはアームチェア型 CNT の部分構造であり、これは金属型のバンドギャップをもつ CNT である。そこで本研究では、半導体カーボンナノチューブの選択的合成を目的として、研究を行なった。

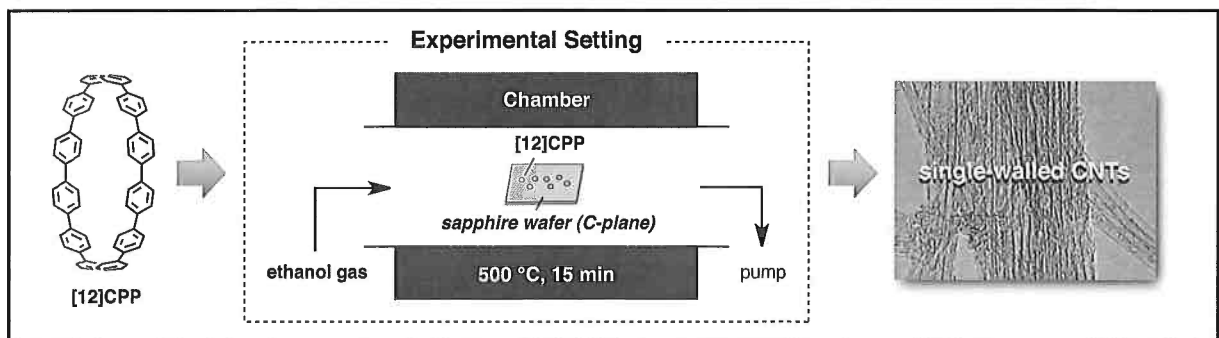


キラルカーボンナノリング

半導体性カーボンナノチューブ

2. 研究の内容(手法、経過、評価など。)

本研究ではキラルカーボンナノリングを種として用いて、化学気相成長法(CVD法)の手法によって半導体型カーボンナノチューブを合成する。キラルカーボンナノリングを基板に塗布し、減圧下高温でアルコールなどの小分子の蒸気を通気させることで、反応活性な炭素が基板上的キラルカーボンナノリングと反応することでカーボンナノチューブが生成すると予想している。すでに我々は[9]CPPや[12]CPPなどのアームチェア型カーボンナノリングを用いたカーボンナノチューブ合成に成功している。この方法では反応効率や太さ選択性に大きな課題を有するが、反応環境の調整や使用するカーボンナノリングの改良によって改善されると期待して研究を行った。

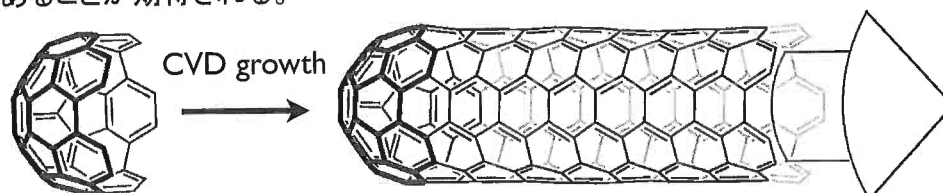


2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です。)

パラメータは多岐にわたるため、以下に抜粋して結果を示す。CPPのサイズ・濃度、基板の種類・結晶面、エタノールの流量、温度、時間等である。これまでの知見をもとに基板はサファイアC面、温度と時間は500 °C 15分を最適とした。カーボンナノリングとして[9]CPPおよび[14]CPPを用いた。CPPをジクロロエタン(DCE)に溶解させ、その濃度を0.05 mMもしくは0.5 mMに調整した。結果は以下のようになり、[9]CPPではCNTの生成が確認できる条件が複数見つかったものの、[14]CPPに関しては種々検討を行ってもCNTは確認できなかった。[9]CPPに関しては、炭素源であるエタノールの流量の違いが結果に大きく影響することを見出した。添字bは、CPPをスピコートした後に100 °C 1時間の前処理を行ったことを示す。

entry	solution condition			CVD parameter		Raman analysis
	CPP	solvent	mM	EtOH (mL)	Pressure (Torr)	
1	[9]CPP	DCE	0.05	-	-	CNTs were observed
2	[9]CPP	DCE	0.5	15	2.0	CNTs were not observed
3 ^b	[9]CPP	DCE	0.5	15	1.7	CNTs were observed
4	[14]CPP	DCE	0.5	15	2.0	CNTs were not observed
5 ^b	[14]CPP	DCE	0.5	15	1.7	CNTs were not observed

これらのCVD法から良好な結果が得られなかったため、[5]CPP構造をもつ分子「エンドキャップ」を用いる方法を考案した。エンドキャップはScottらによって2012年に報告された分子であり、(5,5)CNTの終端構造そのものをもつ。そのため、CPPと同様に、CNT合成のテンプレートとして非常に有用であることが期待される。



結果を抜粋して以下に示す。種々条件を検討した。CPPと比較して高い熱安定性を有する分子であるため、よりCNT合成が容易と思われる高温条件を数種試行したが、いずれの場合においてもCNTの生成は確認できなかった。同様の原料を用いたCNT合成は2014年にZhouらによって報告されており、CVDの直前に水蒸気によるエンドキャップの活性化が必須であるとされている。

entry	temp	CVD parameter		Raman analysis
		EtOH (mL)	Pressure (Torr)	
1	500	5	~3	CNTs were not observed
2	500	10	~3	CNTs were not observed
3	550	10	~3	CNTs were not observed
4	600	10	~3	CNTs were not observed
5	650	10	~3	CNTs were not observed
6	700	10	~3	CNTs were not observed

3. 研究の結論、今後の課題

以上本研究では、CPPおよびその類縁体であるカーボンナノリングを原料としたCNT合成を検討した。[9]CPPにおいてCNT合成の再現性が得られたものの、他のサイズのカーボンナノリングへの拡張には至らなかった。また、[5]CPP類縁体であるエンドキャップを原料に用いた場合はCNTを合成できなかったため、さらなる検討が必要である。

今後の課題は、カーボンナノリングを用いたカーボンナノチューブ合成の効率および再現性の向上である。Zhouらの報告にあるように、高温の水蒸気による有機分子テンプレートの活性化段階が鍵である可能性が高く、これらのプロセスを経ることで高効率化が図れる。また、テンプレート分子の熱的安定性の向上も重要な鍵である。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いてください。)

1. 社会的価値

次世代材料として非常に注目されるカーボンナノチューブはレアメタルなど希少資源を含まない純粋な炭素のみを構成材料とし、非常に高い機械的強度、電気伝導性、超電導性など様々な機能を発現する理想的な高付加価値製品である。しかし、CNTの材料分野への応用を阻むのが「純度」の問題である。前述のようにCNTには非常に多岐にわたる直径・側面構造が存在し、マクロな視点ではこれらの混合物として評価するしかない。世界中でこの問題を解決する手法が模索されているが、我々の研究は「有機合成化学」の力を使うことでこの問題を解決する一歩となる。

2. 学術的価値

学術的には、カーボンナノチューブやグラフェンを扱う「ナノカーボン科学」と、10~100原子程度のサイズの分子を合成する「有機合成化学」は、異なる分野として発展してきた。しかし、複雑な炭素の骨格を構築するという点においては共通する。我々の一連の研究は、これまで接点の乏しかった2つの学術分野の統合という面において第一義的な価値があり、またこれによってこれまで不可能であった「ナノカーボンの精密合成」への道が拓けた。

3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いてください。未発表のものは公表予定を書いてください。)

特になし