



平成 26 年 10 月 1 日

九州大学

Tel : 092-802-2130 (広報室)

URL : <http://www.kyushu-u.ac.jp>

科学技術振興機構 (JST)

Tel : 03-5214-8404 (広報課)

## 99%純度の半導体性単層カーボンナノチューブを選択的に分離する “脱着型可溶化剤”の創製

(ダイナミック超分子配位化学に基づき開発した  
「分解-脱着型」高効率半導体性ナノチューブ分離剤)

JST戦略的創造研究推進事業において、九州大学大学院工学研究院／カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 (I<sup>2</sup>CNER) の中嶋直敏教授、九州大学大学院工学研究院の利光史行特任助教らの研究グループは、半導体性カーボンナノチューブ (CNT) を選択的に高濃度で分離したのち、ナノチューブから綺麗に剥がせる可溶化剤を開発しました。CNTは、半導体性CNTと金属性CNTの混合物として合成されますが、これらの効率的な分離は、CNTの多彩な分野 (エレクトロニクス、エネルギー、ナノ材料、環境等) への応用への基盤技術となっています。

次世代電子デバイスの材料として注目される半導体性 CNT の分離は、従来、大量の界面活性剤を用いる密度勾配分離法や電気泳動法などが報告されていますが、一般に、可溶化剤の完全な除去は簡単ではありません。

本研究グループは、可逆的に「形成-分解」が可能で、半導体性 CNT に対して選択分離能をもつ「超分子金属錯体型可溶化剤 (※2)」を分子設計、合成し、これらの分子が、半導体性 CNT を 99%純度、高濃度で分離でき、また、設計どおりに、可溶化分子を簡便に、かつ完全に取り除くことに成功しました。この可溶化分子は「再生可能」であり、繰り返し分離精製に供することができます。

本可溶化分子は、単層 CNT (※1) の上で逐次的に超分子ポリマーを形成するという手法のため、大スケールでの高純度分離精製への展開が期待されます。

本研究成果は、2014 年 10 月 3 日 (金) 午前 10 時 (英国標準時間) に英国科学誌「Nature Communications」の電子版オンライン速報誌で公開されます。

本研究成果は、以下の事業・研究領域・研究課題によって得られました。

戦略的創造研究推進事業 チーム型研究 (CREST)

研究領域 : 「プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出」

(研究総括 : 入江正浩 立教大学 教授)

研究課題名 : 「溶解カーボンナノチューブ高機能ナノシステムのデザイン」

研究代表者 : 中嶋直敏 (九州大学大学院工学研究院 教授)

研究期間 : 平成 20 年 10 月 ~ 平成 27 年 3 月

JSTはこの領域で、分子レベルにおける精緻なナノ構造、機能をマクロレベルの材料の構造、機能に繋げる方策を探り、ボトムアッププロセスでしか達成されない特異な構造、機能をそなえた自立した高機能ナノ構造体を創出することを目指しています。上記研究課題では、研究代表者が世界に先駆けて提案、展開してきた CNT の可溶化/機能化研究を大きく展開させ、CNT のナノ構造制御による次世代の CNT ナノハイブリッド材料の創成とその応用を目指します。ここでは、ボトムアッププロセスの高度化、ボトムアッププロセスとトップダウンプロセスの融合により高機能性 CNT ナノ構造体を創出します。また、同時にこれまでに未解明の CNT そのものの基盤特性を明らかにします。

### ＜研究の背景と経緯＞

資源枯渇が懸念される中、家電やコンピューターなど電子機器の省電力化や、太陽光を利用した発電の高効率化が求められています。半導体性の単層 CNT は、高い移動度や、バンドギャップの多様性などから、超低電力駆動の半導体デバイスや次世代型太陽光発電の材料として期待されています。しかし、単層 CNT には、炭素原子の配列の違いによって、半導体性 CNT と金属性 CNT の混合物として合成されます。半導体デバイスなどへの応用展開においては、それらを分離・精製することが不可欠です。

これまでに界面活性剤や DNA など、多彩な物質を用いた CNT の分散が行われてきました。一方、ポリフルオレン（※3）のような高分子を利用することで、半導体性 CNT の選択的抽出が達成されてきました。これらの方法では、分散や抽出のために添加された可溶化剤が、CNT 表面に吸着する現象を利用しています。しかし、半導体デバイスへの利用には、これらの吸着可溶化分子は不純物として働き、半導体性単層 CNT の期待される特性が損なわれてしまう可能性があります。そのため、高純度半導体性の単層 CNT の分離とともに、そこから、吸着可溶化分子を完全に除去できる可溶化剤の開発が望まれています。

### ＜研究の内容＞

研究グループは、「ダイナミック超分子配位化学」に基づいて、「結合生成—解離」が可逆的に制御できる超分子錯体に着目し、新たに分子設計、合成した有機配位子と、コバルト、ニッケル、亜鉛、および銅イオンからなる超分子金属錯体型可溶化剤を開発しました。ここでは、半導体性単層 CNT を選択的に抽出するポリフルオレンの骨格に、金属錯体による一次元ポリマー化部位を導入したことで、ポリフルオレンに比べて約 10 倍という、有機溶媒中では世界最高レベルの可溶化量を達成しました。これは、超分子錯体の形成が、CNT の表面で逐次的に伸長される現象を巧みに利用したためです。

この金属錯体型可溶化剤は、酸を加えることで簡単に分解するように設計されており、半導体性単層 CNT の表面から完全除去できることが、各種評価法により明らかになりました。また、取り除いた可溶化剤は、アルカリで中和の後、再利用することが可能です。

本研究は、ダイナミック超分子配位化学に基づいて分子設計した、「結合生成—解離」が可能な超分子金属錯体型可溶化剤による半導体性単層 CNT の高効率選択的可溶化と、可溶化剤の完全除去を示した初めての研究です。

### ＜今後の展開＞

本研究で用いた金属錯体型可溶化剤は、コバルト、ニッケル、亜鉛、および銅の過塩素酸塩を用いましたが、今後、他の金属イオンや対アニオン、溶媒を制御して研究を展開することで、可溶化剤と半導体性単層 CNT の相互作用と可溶化機構の詳細についての科学的な解明が期待されます。また、同様なプロセスで、高純度、高効率金属性 CNT の分離や高純度半導体単層 CNT の工業的大量生産も期待されます。

<参考図>

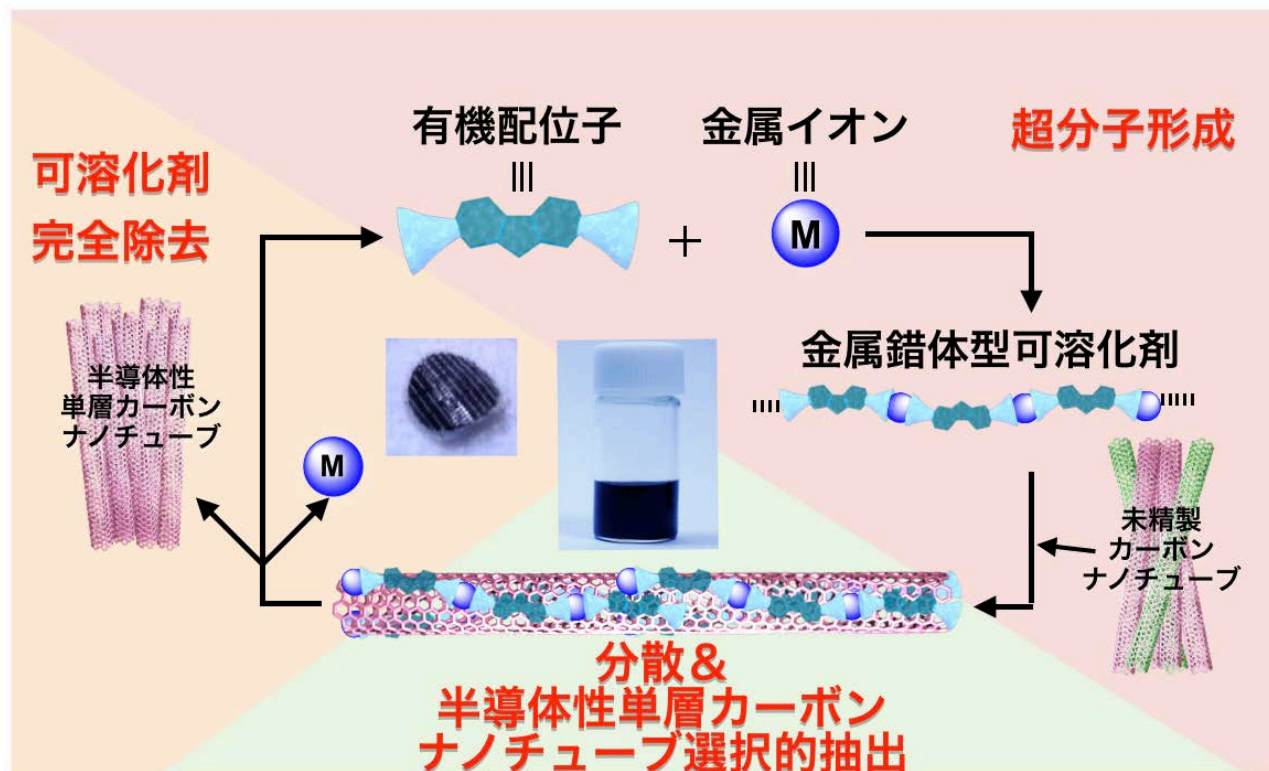


図 1. 可逆に形成される超分子型可溶化剤を用いた半導体性単層 CNT の選択的抽出と、再生可能なプロセスサイクル。

<用語解説>

(※1)単層 CNT (カーボンナノチューブ) : 直径 0.7~2 ナノメートルの炭素原子のみから構成される導電性の 1 次元筒状物質。1993 年に飯島澄夫博士により発見されたナノカーボンであり、電気を通すだけでなく、機械的強度や耐熱性、光特性など様々な優れた特性を持っている。次世代のナノテクノロジーの基幹物質と位置づけられている。

(※2) 超分子錯体 : 「超分子」は、複数の分子が配位結合や水素結合などの相互作用により秩序だてて集合した物質のことで、その概念は、ジャン マリー レンによって提唱された。ここでは、図 1 に示した様に、有機配位子と金属の錯体形成により、合成できる高分子型の錯体のことである。「結合形成—解離」が容易に制御できることから、「ダイナミック超分子配位化学」と名付けている。

(※3)ポリフルオレン : フルオレンを骨格とする高分子で、長鎖アルキル基を持つポリフルオレンは、選択的に半導体単層 CNT を分離できるが、効率が悪く、単層 CNT に巻き付いたポリフルオレンの除去は困難である。

<論文名>

“Semiconducting Single-walled Carbon Nanotubes Sorting with a Removable Solubilizer Based on Dynamic Supramolecular Coordination Chemistry”

(ダイナミック超分子配位化学に基づく脱着可能な半導体性カーボンナノチューブの分離)

<お問い合わせ先>

<研究に関すること>

研究者氏名：中嶋直敏（ナカシマ ナオトシ）

九州大学大学院工学研究院応用化学部門

カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所（I<sup>2</sup>CNER）教授

〒 819-0395 福岡市西区元岡 744

Tel/Fax : 092-802-2840

E-mail: nakashima-tcm@mail.cstm.kyushu-u.ac.jp

<I<sup>2</sup>CNERに関すること>

カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所（I<sup>2</sup>CNER）

支援部門渉外グループ 増本・平嶋

〒 819-0395 福岡市西区元岡 744

Tel : 092-802-6935 Fax : 092-802-6939

E-mail : wpsiyogai@jimmu.kyushu-u.ac.jp

<JSTの事業に関すること>

古川 雅士(フルカワ マサシ)

科学技術振興機構 戦略研究推進部

〒102-0076 東京都千代田区五番町7 K's 五番町

Tel : 03-3512-3531 Fax : 03-3222-2066

E-mail : crest@JST.go.jp

<報道担当>

科学技術振興機構 広報課

〒102-8666 東京都千代田区四番町5番地3

Tel : 03-5214-8404 FAX : 03-5214-8432

E-mail : JSTkoho@JST.go.jp