

Selective Sorting and Purification of Semiconducting-Single-Walled Carbon Nanotubes Based on Supramolecular Approach

利光, 史行

<https://doi.org/10.15017/1932007>

出版情報 : 九州大学, 2017, 博士 (工学), 論文博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 利光 史行

論 文 名 : Selective Sorting and Purification of Semiconducting-Single-Walled Carbon Nanotubes Based on Supramolecular Approach
(超分子化学認識を利用した単層カーボンナノチューブのカイラリティ分離の研究)

区 分 : 乙

論 文 内 容 の 要 旨

カーボンナノチューブ (Carbon Nanotubes : CNTs) のなかでも、グラフェン一層分の骨格を持つ単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotubes : SWCNTs) は、一次元の構造、巻き方により異なる多彩な電子特性と、それに基づく特異な光学特性を示すナノカーボンマテリアルである。本研究では、SWCNT のなかでも、半導体物性を示す半導体性 (Semiconducting : s-) SWCNT を、原料となる混合物の中から効率的に抽出し、精製する新規手法について論述した。具体的には、超分子のホストゲスト認識に基づく「特定の巻き方を有する SWCNT を特異的に認識する超分子ポリマー」の開発、および、超分子形成の可逆性を利用した「純粋な s-SWCNT の精製」を行った。

【第一章】

本論文で扱う SWCNT について、構造の違いである巻き方(カイラリティ)による物性の差異と、金属性および半導体性を示す電子的性質について、近年の分離法の応用展開についてまとめた。また、本論文の構成について概説した。

【第二章】

SWCNT のカイラリティによる基本的な構造の多様性は、右巻きと左巻きの鏡像異性体を含んでいる。これに起因する偏光特性は、SWCNT の示す可視-近赤外域の光学的応用に重要であるが、従来、SWCNT の鏡像異性体の分離は困難であった。第二章では、分子設計において、SWCNT 可溶化材ポリマーに光学異性体認識部位を導入することで、SWCNT の光学異性体を認識することが可能であることを示すと共に、右巻きおよび左巻きの鏡像異性体の分離を達成した。また、ポリマー中の光学異性体認識部位の量比を変化させることで、抽出される SWCNT のカイラリティを制御できることを明らかにした。また、分子力学計算を用いて、可溶化材ポリマーの組成と、各種カイラリティの SWCNT の複合体について比較検討し、安定構造のエネルギー差から、光学異性体認識のメカニズムを明らかにした。

【第三章】

第二章では、s-SWCNT を認識するポリマーの組成により、抽出されるカイラリティを制御できることを示したが、SWCNT 抽出量への影響について議論するために、第三章では、SWCNT と

π - π 相互作用により積極的な集積化を期待できるフラーレンを導入した可溶化材ポリマーを合成・設計した。フラーレンを側鎖として導入することで、修飾の量比に拠らず、抽出される s-SWCNT のカイラリティは影響されないことが明らかになった。SWCNT の抽出量は、可溶化材ポリマーに導入されたフラーレン量に比例して大きくなり、フラーレンの SWCNT 側壁への吸着による安定化が示唆された。これについて、分子力学計算によりフラーレン量および、吸着による π - π 相互作用による構造変化を見積もったところ、吸着状態において構造エネルギーの著しい安定化が見られた。この結果より、可溶化材ポリマーの側鎖による、効率的な s-SWCNT の抽出のためのデザインを示した。

【第四章】

従来の s-SWCNT 選択的な可溶化材は、強力な分子認識に基づいた可溶化材との複合体の安定化によって達成されており、s-SWCNT の単離には至っていなかった。そこで、第四章では、外場刺激による超分子ポリマーのモノマー化を鍵とすることで、純粋な s-SWCNT の単離を行った。具体的には、s-SWCNT を認識するフルオレンポリマーの主骨格に、金属錯体部位を導入した錯体ポリマー型可溶化材分子を設計・合成した。この新規手法では、SWCNT の表面において金属錯体ポリマーがオンサイトで形成されるため、SWCNT の可溶化の効率はほぼ 100% に達することが明らかになった。また、二次溶媒の添加という簡便な手法によって、カイラリティ選択的な SWCNT 抽出を達成した。さらに、酸添加により配位子をプロトネーションすることで、金属錯体を解離させ、s-SWCNT を単離することに成功した。金属イオンを種々検討したところ、抽出されるカイラリティおよび抽出量が変化し、これについて分子力学計算による考察を行ったところ、錯体中心の構造と、SWCNT カイラリティの相互作用に相関が観測された。これにより、超分子ポリマーのデザインによる、SWCNT のカイラリティ精製と s-SWCNT の単離が可能であることが示された。

【第五章】

超分子可溶化材として水素結合ポリマーを使用することで、よりクリーンな s-SWCNT の単離を検討した。水素結合の弱い結合により、(8,6)SWCNT が選択的に抽出され、分子力学計算から、カイラリティ認識が特異的に働くことが示された。さらに、良溶媒による洗浄のみという簡便な操作で s-SWCNT を単離することに成功した。

【第六章】

本論文のまとめについて論述する。各章で得られた結果を踏まえた将来展望を示す。

以上、本研究では、分子デザインに基づいた s-SWCNT のカイラリティ選択的分離と精製について論述した。超分子の特性を利用した SWCNT 可溶化材の有効性を示したこれら新規な手法は、ナノ材料としての s-SWCNT の利用と発展に大きく寄与すると考えられる。