

(様式第5号)

ビタミンB₂に被覆された半導体性カーボンナノチューブのX線結晶構造解析
Structure determination of single-walled carbon nanotubes covered by Vitamin B₂ using synchrotron XRD
利光史行、福澤将史、中嶋直敏

Fumiyuki Toshimitsu, Masashi Fukuzawa and Naotoshi Nakashima

九州大学大学院工学研究院
Department of Engineering, Kyushu University

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

半導体性単層カーボンナノチューブ (SWNT) の選択的精製において、我々の報告してきたビタミン B₂ 類似分子を用いた手法は、抽出効率が高く、高純度である。この SWNT 可溶化溶液から生成される微結晶には、高純度な SWNT のもつ大きなアスペクト比によって、高度な規則配列が生成されることが期待される。そこで、放射光を用いた高輝度 X 線粉末回折をこの微結晶に対して温度制御下に於いて行い、結晶性および温度による構造変化について検討した。結果、90~350K の温度範囲に於いて、三斜晶系の結晶性を示唆するピークが観測され、格子定数の温度依存性が確認された。

(English)

The separation and extraction of semiconducting-single-walled carbon nanotubes (SWNTs) is still a great challenge and the interactions between SWNTs and separator molecules such as Vitamins are still under discussion. We previously found that a Vitamin B₂ analogue molecule can effectively extract semiconducting-SWNTs and it gives a microcrystals. Large aspect ratios of SWNTs would give their solid materials highly ordered structures, but crystalline SWNT materials have not been reported. Here we measured synchrotron-X-ray diffraction from microcrystals of semiconducting-SWNTs/Vitamin analogues composite, and successfully obtained crystalline diffraction patterns. Furthermore, temperature-dependent diffraction pattern changes were also observed, which kept triclinic structure with unit cell size changes along the various temperature from 90 K to 350 K.

2. 背景と目的

単層カーボンナノチューブ (SWNT) は、その特異な構造に由来した電子準位により、可視-近赤外域に及ぶ吸収や、既存の材料を凌ぐ良好な半導体の性質を有する。しかし、さまざまな構造異性体が存在し、選択的な合成が困難であり、さらに金属触媒や他のカーボンクラスターなどの不純物との混合物としてしか製造することが出来ない。そこで、半導体の性質を示す SWNT のみを選択的に精製することが重要となる。我々は最近、ビタミン B₂ 類似分子が、半導体性 SWNT のみを選択的に抽出することを発明し、さらに、その微細結晶の作製に成功した。SWNT は、一層の炭素原子が筒状につながったような特異な構造により、大きなアスペクト比を有し、固体状態では SWNT が束になった構造を示すことが知られている。SWNT を含む固体の構造に関する研究では、SWNT の束がランダムに分散した報告はあるが、配列の規則性が制御された結晶性の固体は得られていなかった。我々の手法で半導体性のみ精製された SWNT は不純物を含まないため、高度な規則性を有する結晶の構築が可能であると考えられる。高純度な半導体性 SWNT の規則配列が実現されれば、抽出に用いた分子との構造的および電子的な相互作用に関する知見が得られるばかりではなく、半導体性 SWNT を用いた微細電子回路の作製などへの応用も期待される。そこで、結晶構造解明の第一段階として、本研究では、X 線粉末解析の手法を用い、半導体性 SWNT/ビタミン類似分子の微結晶について、その結晶性および構造変化の温度依存性を検討した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

実験にもちいた半導体性SWNT/ビタミンB₂ (図1) 類似分子による複合体は、参考文献の通り作製し

たトルエン溶液から調整した粉末を用いた。この粉末をホウ化ガラス製キャピラリ (0.3 mm φ) に充填し、温度制御用のガス吹き付け装置を付けたBL-15の Rigaku SmartLab にマウントし、温度可変粉末X線回折を測定した。温度範囲は 90, 300, 350 K とし、各測定の間には10分間の緩和時間を置き、それぞれ45分の露光を行った。また、ビタミンB2またはSWNTのみを含むキャピラリも作製し、室温にて測定したスペクトルと比較検討した。

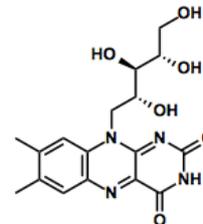


図1. ビタミン B2

4. 実験結果と考察

得られたスペクトルを図2に示す。全ての測定温度下に於いて、シャープなピークが観測され、結晶性の固体が得られたことが示唆された。また、温度によりシフトが見られることからビタミン類似分子に被覆された SWNT のパッキングに構造変化が可能な部位が存在すると思われる。対照実験で用いたビタミン B2 または SWNT のみのサンプルでは、有意なピークは観測されなかったため、高純度半導体性 SWNT/ビタミン類似分子を複合化させたことで、結晶性の配列が発現したものと考えられる。またコンピュータを用いたデータフィッティングの結果、全ての温度において三斜晶

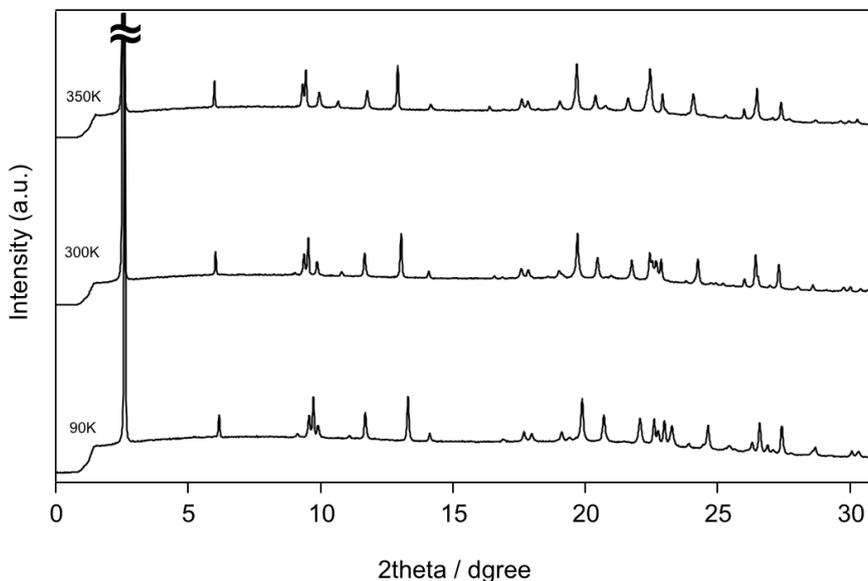


図2. 高純度半導体性 SWNT とビタミン類似分子複合体の温度可変粉末 X 線回折によるスペクトル (一部拡大、測定温度: 90K、300K、350K)。

系であり、全測定温度での平均的なユニットセルの大きさは、 $a=0.6$ nm、 $b=0.9$ nm、 $c=3.1$ nm であることが予想される。SWNT は平均直径 1 nm、平均長さ 1 μ m であり、回折を示したと考えるのは困難であるため、今回得られたスペクトルは、複合化されたビタミン類似分子による規則構造を反映したものと考えられる。

5. 今後の課題

SWNT を含むビタミン類似分子との複合体であるため、最終的な構造決定には回折パターンを元にした、結晶モデルの構築が必要である。また、単結晶として得ることが出来る用に、試料作製条件を検討する予定である。

6. 参考文献

Y. Kato, M. Fukuzawa, F. Toshimitsu and N. Nakashima, "Separation of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes Using a Flavin Compound", Chem. lett., 2015, in press.

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

Y. Kato, M. Fukuzawa, F. Toshimitsu and N. Nakashima, "Separation of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes Using a Flavin Compound", Chem. lett., 2015, in press.

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

単層カーボンナノチューブ、ビタミン B2、粉末 X 線回折

9. 研究成果公開について

トライアルユースのため、該当無し