二層カーボンナノチューブのアンジップ法に適するラジカル材料の探求

Search for radical materials suitable

for the double layer carbon nanotube unzip methods

○大藪 陸人^{①②}、原 慎之助^①、宇佐美 雄生^{①②}、田中 啓文^{①②}

(①九工大生命体工、②九工大 Neumorph センター)

Rikuto Oyabu, Shinnosuke Hara, Yuki Usami, Hirofumi Tanaka (Kyushu Inst. Tech.)

*E-mail: tanaka@brain.kyutech.jp

[緒言]: 短冊状構造を有するグラフェンであるグラフェンナノリボン(GNR)は LSI 等無機半導体に替わる有機材料デバイスのナノスケールの配線材料として期待されている代表的な物質であり、その物性や作製方法について盛んに研究が行われている。我々は、これまでに、カーボンナノチューブを長軸方向に切り開くことで GNR を得るアンジップ(UZ)法において、主要な UZ 剤である Poly[(m-phenylenevinylene)-co-(2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene)](PmPV)の分子骨格をもとに複数の有機化合物を選定し、UZ にラジカルと CNT 上の欠陥が関係すること、選定した有機化合物が GNR の末端に付加されていることを見出した。そこで本研究では GNR の多機能化と高い GNR 生成量の UZ を目指しラジカル重合開始剤である 4,4'-Azobis(4-cyanovaleric Acid)(4,4'-Azobis)、2,2'-Azobis(isobutyronitrile)(AIBN)、ラジカル重合停止剤である 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl(DPPH)を UZ 剤として用い GNR の生成量から UZ への有効性を確認した。

[実験方法]: まず、熱処理した DWNT 5 mg をジクロロエタン 10 mL 中に分散させた後 UZ 検討材料で 5 時間超音波攪拌処理を行った。得られた懸濁液をマイカ基板上にキャストし、観察用試料を得た。原子間力顕微鏡(AFM)を用いて基板上的孤立した構造物の高さを 4,4'-Azobis、DPPH は 200 本、AIBN は 90 本計測し高さ解析を基に試料の UZ の進行具合を調べた。また、熱処理した DWNT の欠陥に結合している官能基を FTIR で調べた。

[結果と考察]: AFM 像から得られる高さスペクトルをもとに GNR の含有量を調べた。AIBN では 52.2%、4,4'-Azobis では 88.6%が単層 GNR(sGNR)であった。DPPH を用いた場合には sGNR を AFM で確認できず、多くの DWNT が確認された。以上の結果から、ラジカル開始剤が UZ には有効であることがわかった。これは、ラジカル開始剤によってラジカルが DWNT に導入されることで、DWNT の開裂が促されるためと考えられる。また、図 3 の FTIR の結果から DWNT の欠陥に電子供与性である OH 基が多く存在するため、電子吸引性である COOH 基を有する 4,4'-Azobis の方が反応性が高く UZ に有効であると考えられ、AFM の高さヒストグラムの結果と一致した。今回得られた結果は GNR に官能基を簡単に付加させることから GNR の物性制御のためのエッジエンジニアリングに貢献できると考えられる。
参考文献: 1) 原 他, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 18p-E308-4 (2019). 2) H.Tanaka et al., *Sci. Rep.* **5**, 1-8 (2015).

Figure 1 4,4'-Azobis molecular structure

Figure 2 AIBN molecular structure

Figure 2 FTIR analysis of DWNT