OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	二層及び単層カーボンナノチューブアンジップ法による単層グラフェンナノリボンの作製とその物性評価
Author(s)	福森, 稔
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/67108
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　Minoru Fukumori　）	
論文題名	二層及び単層カーボンナノチューブアンジップ法による単層グラフェンナノリボンの作製とその物性評価

論文内容の要旨　Graphene nanoribbon (GNR) is a narrow strip of carbon atoms which has exceptional properties and are being exploited for various applications, such as in semiconductor electronics, solar cells, sensors, LSI nanowiring. Unzipping multi-walled carbon nanotube by sonochemical method is scalable, which high quality GNR can be obtained. We have already succeeded unzip double-walled carbon nanotube (DWNT) to obtain single-layer GNR (sGNR).

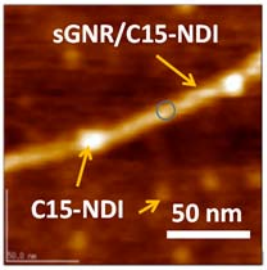

Fig. 1. AFM images of sGNRs with C-15 NDI

Single-layer GNRs obtained from DWNT has the width of over 10 nm, and their electric properties are semimetallic. For electric application, it is preferable to be semiconducting. Single-layer GNR adsorbed with nanoparticle of N,N'-bis(n-pentadecyl)tetracarbonate-naphthalenediimide (C15-NDI) (Fig. 1) was measured by field effect transistor (FET) and point contact current-imaging atomic force microscopy (PCI-AFM) as shown in Fig. 2. In the result, electric properties were controlled by changing amount of adsorbing nanoparticle of C15-NDI on sGNR. The method is prospective for engineering band gap on sGNR. The band gap is generated on the neck structure formed around the C15-NDI nanoparticles. The plateau width of the I-V curve of NDI-adsorbing sGNR is proportional to the number of NDI nanoparticles per unit length. Furthermore, the electric properties of NDI-adsorbing sGNRs change from semimetallic to p-type semiconducting. By using same method with planer organic molecule, hexaazatriphenylene- hexacarbonitrile (HAT-CN6), I also succeeded in changing electric properties of sGNR from semimetallic to p-type semiconducting. By PCI-AFM and FET measurement, I confirmed in the transition of the electric property of the sGNR. Furthermore, it was found that HAT-CN6 is stronger molecule than C15-NDI for band gap opening in semimetallic sGNRs that are wider than 10 nm. The plateau width of the I-V curve of HAT-adsorbing sGNR is also proportional to the number of HAT-CN6 nanoparticles per unit length.

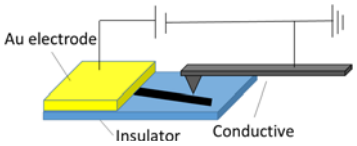

Fig. 2. Schematic of electric measurement by PCI-AFM

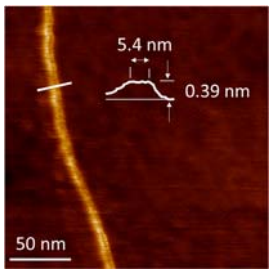

Fig. 3. AFM image of sGNR obtained from

I also achieved to unzip single-walled carbon nanotubes (SWNT) to obtain narrower sGNRs (Fig. 3). I measured obtained sGNR by PCI-AFM and Raman scattering. From the result of PCI-AFM measurement, this sGNR found to be semiconducting. For the measurement of chirality-dependent unzipping process, Raman spectra were obtained from the samples with changing sonication time. I found that SWNTs with smaller diameter unzip much easier those with larger diameter.

I have used sonochemical method for unzipping, but the mechanism of unzipping was still unclear. I focused on the dispersant polymer, poly(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-p-phenylene-vinylene) (PmPV), and I succeeded in unzipping DWNT with chemical products which has moieties of PmPV, 4-methoxyphenol and trans-stilbene. This result suggest that hydroquinone structure and phenylenevinylene structure are important for unzipping. The result also suggests the possibility of producing high-quality GNR on a large scale at low cost. The following unzipping mechanism can be considered; C-C σ-bonding on CNT breaks and radical carbons are generated under sonication. These radicals form new bonds with hydrogens from 4-methoxyphenol or trans-stilbene, resulting irreversible unzip. the entire CNT is unzipped to be GNR by the process repeated. I also succeeded in unzipping DWNT with a typical radical initiator, 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride (AIPH, Fig. 4). The obtained results in this work can greatly contribute to know the mechanism of the sonochemical unzipping.

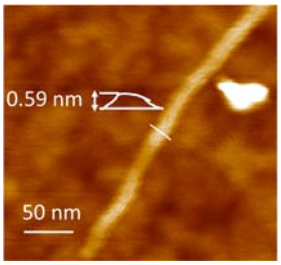

Fig. 4. AFM image of sGNR unzipped by

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　福森 稔　）		
	（職）	氏　名
論文審査担当者	主 査　教授	小川 琢治
	副 査　教授	久保 孝史
	副 査　教授	村田 道雄
	副 査　教授 (九州工業大学)	田中 啓文

論文審査の結果の要旨

単層のグラフェンの電子移動度はシリコンに比べて約 100 倍高く、次世代のエレクトロニクス材料として期待されている。短冊状のグラフェンはグラフェンナノリボン(GNR)と呼ばれ、その電気物性にはエッジ状態が大きく影響し、エッジ状態と物性の関係を知ることは非常に重要である。Jiao らが報告したカーボンナノチューブを熱処理ののち超音波で長軸方向に切り開く（アンジップ）手法は GNR 作製に広く使われており、申請者はこれを応用し、二層(DWNT)および単層カーボンナノチューブ(SWNT)をアンジップすることで大量の単層 GNR 作製に成功した。しかし、この方法によるアンジップのメカニズムは詳しく分かっておらず、また、分散剤ポリマーは高価で実用的でない。アンジップのメカニズムは次のように考えられている。まず、①熱処理によってナノチューブの一部に欠陥ができ、②超音波処理の刺激によって欠陥を起点としてナノチューブが切り開かれ、リボンになるというものである。このうち②について、一部が切り開かれた CNT は自然に切り開く前の状態に戻るといったシミュレーションによる報告があり、不明点が多い。我々は超音波処理時に存在する分散剤 poly(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene) (PmPV)がラジカルとなって、切れた C-C 結合部分に付加し、不可逆反応になっていると考えた。そこで PmPV の部分構造である、4-methoxyphenol、trans-stilbene を PmPV の代わりに使用し、各々アンジップが進行するかを調べた。その結果、両者ともに DWNT のアンジップが進行し、GNR の作製が確認された。

また、分散液中にラジカルが存在すればアンジップが進行するとも考え、代表的なラジカル源である 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride (AIPH)を用い、同様に DWNT のアンジップを試みた。その結果、AIPH がアンジップに有効であることが分かった。今回得られた結果は、超音波を用いた CNT アンジップ法のメカニズム解明に大きく寄与できると期待される。

これらの研究内容は、重要な電子材料として可能性が高いグラフェンナノリボンの生成やその化学修飾の方法として重要であり、カーボンナノチューブが超音波により切り開かれるという不思議な現象の解明に端緒を付けたものであり、大変重要である。

よって本論文は、博士 (理学) の学位論文として十分価値があるものと認める。