

平成21年6月22日現在

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2006～2008

課題番号：18201017

研究課題名（和文） ナノチューブ内に束縛された原子・分子の構造制御と物性研究

研究課題名（英文） Structural control of atoms and molecules encapsulated in nanotubes and investigation of their physical properties

研究代表者

片浦 弘道（KATAURA HIROMICHI）

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノテクノロジー研究部門・研究グループ長

研究者番号：30194757

研究成果の概要：

SWCNT 内部に、塩化鉄や色素分子、レチナール-C₆₀ 複合体、βカロテン分子、水分子等を挿入し、その構造や電子状態の変化を調べた。色素分子の場合、フォトルミネッセンスの測定から、内部の色素が吸収した光のエネルギーが SWCNT に移動し、そのエネルギーで SWCNT が発光するという興味深い現象を見いだした。また、レチナール分子のシストランス変位の電子顕微鏡による直接観察、内包された水分子によるナノバルブの効果等、これまで実現できなかった観測、新たな物理現象の発見に成功した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	26,400,000	7,920,000	34,320,000
2007年度	6,700,000	2,010,000	8,710,000
2008年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
年度			
年度			
総計	40,400,000	12,120,000	52,520,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ナノ構造科学

キーワード：ナノ構造物性、カーボンナノチューブ、分子内包、ラマン散乱、光吸収、TEM

1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ（single-wall carbon nanotube: SWCNT）内部にフラーレンが入ることを初めて発見したのは、ペンシルバニア大学の Luzzi 等であった。1998年に成された第一報は、偶然により得られた成果であったが、その後積極的にフラーレンを挿入する事に成功し、SWCNT 内部の擬1次元空間への分子内包の研究がスタートした。

SWCNT は直径 1～2 nm 程度の継ぎ目のない筒型構造のグラフェンシートからなっており、内部に 0.3～1.3nm 程度の均質な直径を

持ったサブナノ空間を持つ。この空間に束縛された分子は、通常の3次元空間とは異なった構造や秩序を持つ事が期待され、その物性は極めて興味深い。たとえば、金属原子を挿入した場合、極めて異方性の強い擬1次元伝導体をたやすく実現できる。通常の金属であれば、パイエルス転移が、超伝導体であれば、超伝導転移と朝永・ラッティンジャー液体（TLL）状態や CDW 転移との競合が期待される。また、SWCNT の直径を変化させた場合、次元性が変化するため、これらの性質がどのように変化するか極めて興味深い。一方、

分子のサイズが SWCNT の内側の直径にほぼ等しい場合は、純粋な 1 次元分子チェーンになると期待される。ここで内包分子サイズを変えたり、SWCNT の直径を変えたりすることによって、内包分子の配列構造の次元性が変化する。これらの手法により、内包分子列の次元性を 3 次元的な秩序から 1 次元的な秩序へと変化させることが可能であり、そこに現れる中間的な次元性こそがナノサイエンスやナノテクノロジーの本質に関わる部分であり、新たな物性の発現が期待できると考えられる。

2. 研究の目的

本申請課題では、SWCNT 内部に挿入された擬 1 次元物質の構造を制御し、X 線構造解析、電子顕微鏡観察、電子線構造解析、NMR、蛍光分析、共鳴ラマン散乱、磁気測定、光電子分光、STM、STS 等によりその構造、物性を調べ、1 次元系新物質群の示す新規な物性を探索することを目的とする。

また、これを通じて 1 次元物性物理学の飛躍的進展をねらうと共に、機能性を持つ新たな内包 1 次元物質の創生を目指す。

3. 研究の方法

SWCNT の直径制御合成技術、SWCNT 内部へのガス吸着の詳細な解析等の成果を活かし、これまでに極めて高い充填率のフラーレン内包試料作製に成功している。さらに、この高品質試料およびその作製技術を用いて、X 線回折 (XRD) による充填率の定量解析を実現している。本研究課題では、これらの先行技術を活かし、直径分布がほとんど無く結晶性の高い高純度 SWCNT を用いて、XRD による詳細な構造解析を行い、SWCNT 内部の分子構造を精密に解析する。

新たな 1 次元系ととらえることが可能な内包分子系に対して、1 次元物性の探索を行う。例えば、 C_{60} を内包した SWCNT においては、 C_{60} の LUMO バンドが CNT のフェルミレベルをクロスすることから、半導体 SWCNT に C_{60} を内包すれば、内包された C_{60} のフェルミレベル近傍の状態密度を直接観測することができる。本申請課題においては、このような材料科学的アプローチを根幹に据え、高品質試料を準備することにより、高精度の定量的測定を実現する。

4. 研究成果

(1) さまざまな分子内包系の構築

SWCNT への内包分子として、生体系分子としてベータカロテン、スクアリウム色素、その半分の構造に相当し、網膜内で光を感じる分子として興味深いレチナールを C_{60} に結合させた分子、内部で通常とは異なった結晶

構造である Ice-nanotube を形成する水分子の内包について、重点的に研究を行った。ここで用いた多くの分子は非常に壊れやすい分子であるため、 C_{60} の内包の際に用いた手法、すなわち、SWCNT と C_{60} をガラス管と一緒に封じきり、加熱することにより C_{60} を昇華させ、気体分子として SWCNT に内包させる、いわゆる「昇華法」は使うことができない。そこで、内包させる分子を低沸点有機溶媒に解かし、そこに SWCNT を分散してその沸点においてリフラックスすることにより、内包を試みた。これは通常の昇華法に比べて内包温度が低いことから、分子と SWCNT との相互作用の大きさによっては、SWCNT 内部で分子が十分に移動できずに、SWCNT の奥深くまで入って行くことができなくなり、その結果、充填率が低いものしかできないのではないかと思われたが、実際に内包を行ってみると、かなり高い充填率が得られたことが、X 線構造解析、光吸収スペクトル解析、ラマン分光解析から導かれた。これは、低沸点有機溶媒の沸点が 70 度程度であるため、ちょうど SWCNT 内部に内包されていた水分子が放出される温度に相当しており、SWCNT の内部を満たしていた水分子の放出と同時にターゲット分子の内包が始まるため、中途半端に内包されてしまうことが無く、効率よい内包が可能になったものと推察される。

(2) 内包分子から SWCNT へのエネルギー移動

SWCNT において、フォトルミネッセンス (PL) の各励起波長に対する発光スペクトルを 2 次元的にプロットしたものを、PL マップと呼ぶが、これを β カロテンを内包した SWCNT に対して行くと、空の SWCNT には見られない、新たなピークが観測された。その励起・発光位置から、内包された β カロテンが光を吸収し、そのエネルギーが SWCNT のエキシトンに移動して SWCNT からの発光が観測されている事がわかった。しかし、 β カロテンのエネルギー準位とそれを内包できる直径の SWCNT のエネルギー準位のマッチングが良くないことから、その効果は顕著では無かった。そこで、 β カロテンの代わりに、スクアリウム色素と呼ばれる青色の色素を SWCNT に挿入し、同様の測定を行った。図 1 は、スクアリウム色素の分子模型と、SWCNT への内包の模式図である。内包スクアリウム色素のエネルギー準位と、半導体 SWCNT のエネルギー準位がうまくマッチし、 β カロテンの際に見られたエネルギー移動と類似の効果が極めて顕著に観測された。図 2 は、色素を内包していない SWCNT の PL マップと、色素を内包している SWCNT の PL マップである。色素を内包している SWCNT では、空の SWCNT には見られないピークが

観測されているのがわかる。簡単なエネルギーダイアグラムで、このエネルギー移動を説明する事ができる。

この成果は、*J. Am. Chem. Soc.*に掲載された。

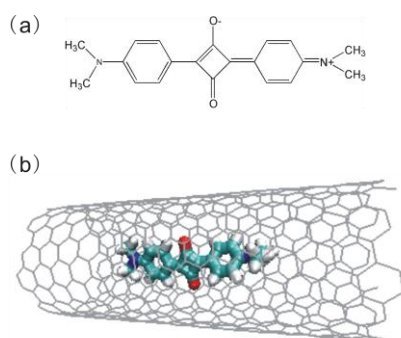


図1. (a)スクアリウム色素の分子構造。(b)内包の模式図。

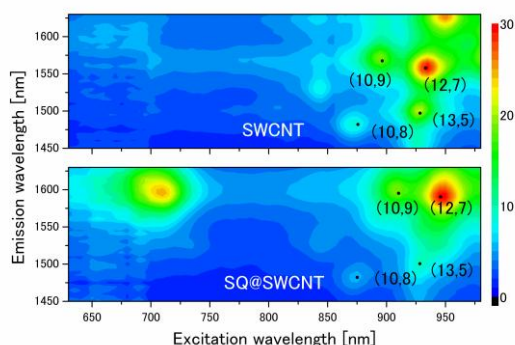


図2. 空 (上図) とスクアリウム色素の内包された SWCNT (下図) の PL マップ。下のマップには、明らかに新たなピークが観測されており、その励起波長はスクアリウム色素の吸収波長に一致する。

(3) レチナール分子のシストランス転移の直接観察

レチナール分子は、網膜の中に存在する生体分子の一種で、光に反応してシス型からトランス型に構造が変化することが知られている。しかし、この構造変化をリアルタイムで観察した例はこれまで無かった。それは、このような有機分子は極めて壊れやすく、高分解能の電子顕微鏡で観察しようとする、電子線によりたやすく壊れてしまい、観察できないからである。

我々は、このレチナール分子を C_{60} 分子に共有結合で固定した分子を合成し、それを SWCNT に内包させる事に成功した。SWCNT の壁は炭素1層であるため、電子顕微鏡観察にほとんど影響を与えないが、内部の分子は炭素層に保護されて、電子線照射に対する耐

性が著しく改善されることが期待された。しかし、高純度の SWCNT であっても、内側には様々な不純物が存在しており、有機分子と不純物の区別をすることは極めて困難である。本研究では、 C_{60} 分子で固定したレチナールを用いたため、 C_{60} が観察の際のマーカーとなり、他の不純物と明確に区別できた。図3は、SWCNT 内部のレチナール分子の TEM 像である。実際にはこれをムービーで記録し、シス型→トランス型転移をリアルタイムで観察・記録する事に成功した。通常は、光を照射して変化させるが、ここでは電子線がこの転移を引き起こしているものと考えられる。

この成果は、*Nature Nanotechnology* 誌に掲載された。

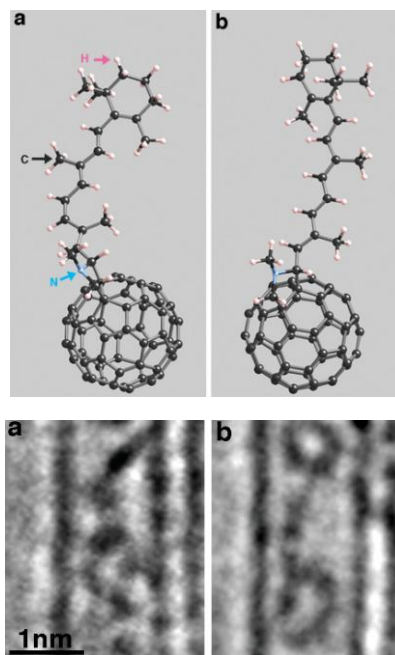


図3. C_{60} に固定したレチナールの模式図(上)と TEM 像 (下)。それぞれ、左がシス型、右がトランス型。

(4) 分子ナノバルブ効果の発見

これまでに、SWCNT に内包された水が内部で新たにナノチューブ (Ice-Nanotube) を形成する事を報告した。本研究では、さらに一歩進め、あらかじめ水を内包した SWCNT を準備し、それを各種ガス雰囲気中でガス圧や温度を変化させ、そのときの SWCNT シートの電気抵抗の変化と分子内包の変化を調べた。その結果、温度が下がると内包されていた水が押し出され、外部のガス分子と置き換わるというある種の相転移が生じることが明らかになった。ガスに置き換わった後は、ガスは自由に SWCNT 内外を行き来できるようになる。これは、wet-dry 転移に類似の現象であり、可逆で、温度を上げると再度水が内部に戻る。

この置換が生じる温度や圧力がガスの種類によって大きく変化することを見いだした。また、転移に伴い、SWCNT シートの電気抵抗も大きく変化した。この現象を応用すると、特定のガスを通したり止めたりするナノバルブができるだけでなく、ガスの種類を選別可能な新たなガスセンサーが作製可能である事が示された。

図4は、各種ガス雰囲気中での水を内包したSWCNT シートの電気抵抗の変化を示している。ガスの種類によって転移温度が異なり、その際に電気抵抗が大きく変化する事がわかる。図5は、ナノバルブとしての動作をコンピュータシミュレーションで再現した図である。

この成果は Nature Material 誌に掲載された。

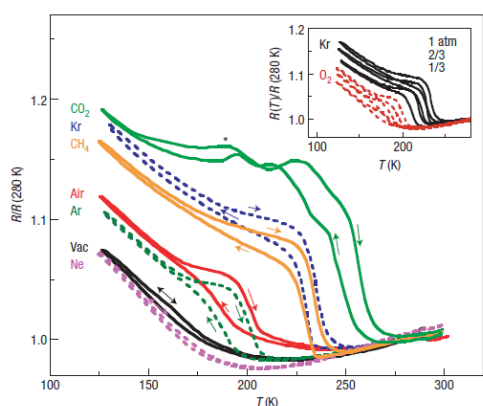


図4. 水を内包したSWCNT シートの電気抵抗の各種ガス中での温度依存性。ガスの種類により、電気抵抗の変化する温度が大きく異なる事がわかる。

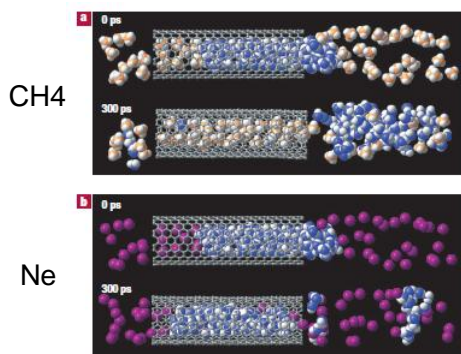


図5. 分子選択ナノバルブ動作のシミュレーション。この条件では、CH4 分子はSWCNT を通り抜けるが、Ne 分子はSWCNT に入ることができない。

(5) 金属・半導体分離

SWCNT には、通常の半導体と類似の電子構造を持つ半導体型の SWCNT だけでなく、

金属と同様にフェルミレベルに状態密度を持つ金属型 SWCNT、さらに、基本は金属型でありながら、フェルミレベル近傍に小さなギャップが開いたナローギャップ半導体の3種類の電子構造があることが、最近の理論計算で示されている。これらは、SWCNT の構造、つまり炭素六角格子の並び方によって、規則的に変化するが、SWCNT 合成時に、構造や電子構造を精密に制御する事ができないため、通常のSWCNT は、様々な構造体の混合物となっており、金属型、半導体型、ナローギャップ半導体型といろいろな物が混ざり合った状態にある。このままでは、SWCNT の物性を正確に調べたり、内包した分子の状態を調べたりすることが困難であるため、SWCNT を電子構造で分けることが、物性研究上、極めて重要な課題であった。

これまで我々は、過酸化水素による処理で、金属型SWCNT の割合を増やすことができる事を示したが、そのほかにもいくつかの分離手法が提案されている。特に、2006年に米国のノースウェスタン大学のグループが発表した密度勾配超遠心分離法は、極めて優れた手法であり、半導体純度、金属純度それぞれ99%程度のSWCNT を得ることができると示された。しかしながら、彼らの手法では、わずかな量しか分離できないため、十分な物性測定を行う事ができなかった。そこで、大量分離をめざしてこの分離法を改良することにした。米国のグループは、ラウリル硫酸ナトリウム (SDS) とコール酸ナトリウム (SC) を界面活性剤として用いて分離を行っていた。これは、それぞれが金属型、半導体型と選択的に付着し、異なるサイズのミセルを形成する事が分離の基本原理と思われた。しかし、実際の分離では、混合物の中から、それぞれのミセルがわずかな密度の違いに起因するわずかなドライビングフォースで長距離を移動するため、なかなか効率が上がらない。そこで、SCに良く似ているが、分離能を持たないデオキシコール酸 (DOC) を第3の界面活性剤として添加し、分離の途中で一部の界面活性剤が交換されるように配置した。この手法で分離を行うと、あるDOC 濃度のところで、金属型SWCNT の下部に明確な隔離層が出現し、分離能の著しい向上が観測された。金属型のSWCNT を容易にかつ大量に高純度で分離する事が可能となったため、これまで含有率が少なく、分離が困難であった、極めて直径の細い金属SWCNT も高純度で分離できるようになった。

さて、SWCNT は合成した状態では、黒色であるが、SWCNT 一本一本は、それぞれの構造固有の色を持っている。実際の試料では、様々な構造体が混ざってしまっているため、個々の色が混合してしまい、黒色に見えてしまう。しかし、大きく電子構造の異なる金属

型と半導体型を分離することにより、それぞれの SWCNT が持つ固有の色が発色するようになる。特に、金属型 SWCNT は、可視域に一つのみの吸収バンドを持つことから、適切な直径を選ぶと、カラーインクと類似のスペクトル特性を持たせることができる。直径を制御して合成した3種類の SWCNT から金属型を抽出することにより、インクの3原色、シアン、マゼンタ、イエローを再現する事に成功した。図6に写真を示す。どの色も金属型 SWCNT であり、直径分布のみが異なっている。発色は SWCNT 自身によるものである。どれも高い導電性を持った素材である事から、フルカラーの導電性印刷用材料として応用の可能性がある。

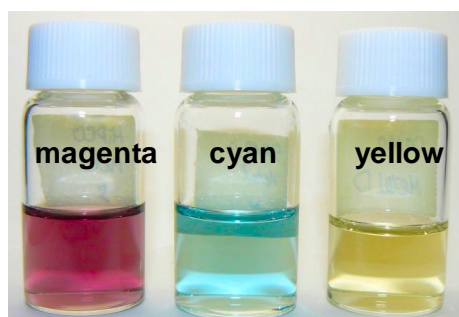


図6. 異なる直径の金属型 SWCNT の水分散液。SWCNT の平均直径は、左：1.0、中央：1.4、右：0.8 nm である。それぞれ、インクの3原色を呈している。

(6) 成果のまとめ

科研費の研究組織の枠を超えた共同研究により、いくつかのインパクトのある成果を得ることができた。特に、内包分子の電子構造を見るために着手した SWCNT の金属・半導体分離は大きく進展し、世界トップクラスの分離技術を持つに至った。分離を行う事により、SWCNT 固有の光吸収バンドを特定の波長に限定することが可能になる。この機能を利用すると、SWCNT を透明な窓剤として利用する事が可能である事を示した。SWCNT は、電子顕微鏡観察の際の良いサポート材料としてすでに良く知られているが、今後光学測定でも同様の効果を期待できることになった。

本研究課題は、内包原子・分子の物性を測定する事を最終目標としていたが、SWCNT の分離技術の大きな進展により、研究の軸をやや分離側にシフトした。上に示した成果以外にも、SWCNT 内部での分子の分解、CNT の成長過程を様々な手法で追跡した研究等、多数の成果が得られている。詳細な成果の論文リストは、下記の web サイトに掲載されている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 4 件)

- ① Hidetsugu Shiozawa, Thomas Pichler, Christian Kramberger, Mark Rummeli, David Batchelor, Zheng Liu, Kazu Suenaga, Hiromichi Kataura, and S. Ravi P. Silva, "Screening of the missing electron: Nanochemistry in action", Phys. Rev. Lett. **102** (2009) pp. 046804-1 - 4. 査読有
- ② Zheng Liu, Kazuhiro Yanagi, Kazu Suenaga, Hiromichi Kataura and Sumio Iijima, "Imaging the dynamic behaviour of individual retinal chromophores confined inside carbon nanotubes", Nature Nanotechnology **2** (2007) pp.422-425. 査読有
- ③ Yutaka Maniwa, Kazuyuki Matsuda, Haruka Kyakuno, Syunsuke Ogasawara, Toshihide Hibi, Hiroaki Kadowaki, Shinzo Suzuki, Yohji Achiba and Hiromichi Kataura, "Water-filled single-wall carbon nanotubes as molecular nanovalves", Nature Materials **6** (2007) pp. 135 - 141. 査読有
- ④ Kazuhiro Yanagi, Konstantin Iakoubovskii, Hiroyuki Matsui, Hiroyuki Matsuzaki, Hiroshi Okamoto, Yasumitsu Miyata, Yutaka Maniwa, Said Kazaoui, Nobutsugu Minami, and Hiromichi Kataura, "Photosensitive Function of Encapsulated Dye in Carbon Nanotubes" J. Am. Chem. Soc. **129** (2007) pp.4992 - 4997. 査読有

[学会発表] (計 3 件)

- ① Hidetsugu Shiozawa, Thomas Pichler, Christian Kramberger, Mark Rummeli, David Batchelor, Zheng Liu, Kazu Suenaga, Hiromichi Kataura, and S. Ravi P. Silva, Excitement of nano-test tube chemistry inside single-walled carbon nanotubes, IWEPNM2009, 2009/3/8, Kirchberg, Austria
- ② 片浦弘道, Evaluation of single wall carbon nanotubes by UV-Raman spectroscopy, 第 3 3 回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム, 2007/7/11, 九州大学

[図書] (計 1 件)

- ① 片浦弘道, 「2007 インクジェット技術大全」 第3編 2章5節 「CNT インクジェット技術による nm 配線の可能性」、電子ジャーナル、2007

〔その他〕
成果発表 web ページ
<http://staff.aist.go.jp/h-kataura/kataura.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

片浦 弘道 (KATAURA HIROMICHI)
産業技術総合研究所・ナノテクノロジー
研究部門・研究グループ長
研究者番号：30194757

(2)研究分担者

岡田 晋 (OKADA SUSUMU)
筑波大学・数理物質科学研究科・准教授
研究者番号：70302388

(3)連携研究者

真庭 豊 (MANIWA YUTAKA)
首都大学東京・都市教養学部・教授
研究者番号：70173937