

研究種目：特別推進研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19002007

研究課題名（和文） 気相法カーボンナノチューブの選択成長とナノ構造制御ならびに機能評価に関する研究

研究課題名（英文） Selective Growth of CVD-based Carbon Nanotubes through the Nanostructured Control and Their Novel Multi-functions

研究代表者

遠藤 守信 (ENDO MORINOBU)

信州大学・工学部 ・教授

研究者番号：10021015

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：カーボンナノチューブ，構造解析・制御，触媒気相法，物性，安全性

1. 研究計画の概要

カーボンナノチューブ (CNT) は基礎科学と応用においてグリーン・イノベーションを先導する重要素材として、新規半導体から先端複合材料、環境、医療・バイオ応用など広範な分野で新産業創出の観点から大きな期待がかけられている。本研究は、特に二層 (DW) および多層 (MW) CNT の精緻な成長、構造の制御法開拓とその成長メカニズムの解明、それらの選択成長法を中心に研究展開するものである。得られた高純度サンプルの構造制御法や電子機能解析の検討を進め、さらに“Safety for Success”の観点から構造制御されたCNTを用いての生体安全性評価も含め、CNT 科学と応用の両分野への貢献を目指すものである。

2. 研究の進捗状況

本研究は、DW および MWNT の精緻な成長と構造の制御法開拓とその成長メカニズムの解明を中心に研究し、さらにCNTの安全性も含め、CNT 科学と応用の飛躍的發展を目指している。これまで次のように計画に沿った多くの成果を得ることができ、以下に要点をまとめて示す。

(1) 成長を制御して中空チューブ直径が 1nm の極細 DWNT を高純度で選択的に形成可能とし、この構造特異性を利用して中空チューブ内に Mo、Pt 原子を 1 次元に並べて金属原子ワイヤーを形成することに成功した。(2) Exohedral ドーピングによる効果が DWNT の configuration によって異なることを理論計算と Raman 分析を通して解明した。(3) DWNT への硫酸ドーピング効果を SWNT と比べて共

鳴ラマン分析を利用し、光学特性を評価した。(4) DWNT をフッ素化させ、ラマン分光、TEM による分析を行い、外層のみが選択的にフッ素化され、それにより外層に起因する RBM の消失を確認しデバイス応用の可能性を開拓した。(5) DNA によって DWNT をラッピングし、特に CNT 分散溶液の pH の低下と共に直径の大きい CNT を選択的に凝集分離でき、チューブ直径 0.9nm の DWNT を選択的に高純度化し得ることを見出した。(6) CVD 法と Peapods または ferrocene 内包 SWNT から生成した DWNT の構造比較を行い、これら DWNT の主な違いは Inner tube と Outer tube のカイラリティペアの違いであることを見出した。(7) 触媒に安価なガーネット、炭素源に都市ガスを用いて、CNT が極めて大量にかつ高品質に成長制御およびガーネットと CNT を容易に分離できる手法を開拓した。(8) DWNT の外部チューブに選択的に長い官能基で修飾して溶媒中で孤立化することを確認し、それを用いて Polyimide を In situ Polymerization することで高強度、高伝導性、高熱安定性及び高い透明性膜を得、応用の可能性を開拓した。(9) DWNT は内外チューブにより、四つに分けられる (半導体@金属、金属@半導体、半導体@半導体、金属@金属)。界面活性剤により分散した DWNT について共鳴ラマンの RBM から構成によってチューブ間の spacing が違うことを実験的に初めて証明した。(10) 計画されていたCNTの安全性を具体的ハザードに対応した肺吸入の影響について信頼性あるマウスの咽頭吸引暴露の方法で初めて実験、評価し、肺でのCNT反応がアスベストとは異

なる挙動であることを当該分野の専門家（米国 NIOSH）と共同で明らかとした。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

（理由）； 二層 CNT の精緻な構造解析が進展し、特に本研究グループオリジナルの CCVD による場合は peapods 由来の DWNT と大きな構造上の違いが明確になった。すなわち CCVD 法は独自の DW 構造を構成し、従ってその物性・機能も異なることが予測される。この系統的解明によって、DWNT の内層、外層の触媒成長のモデルの構築も視野に入ってきた。特に最近、整備できた PPMS によって電子物性が高度に計測でき、本法の特異性、両者の違いを明確にする興味深い知見が得られている。すなわち 1800℃ で形成される peapod 由来の DWNT は 2K で特異的に正の磁気抵抗効果を示すが、一方、同温度で処理された CCVD 由来の DWNT は負の磁気抵抗効果を示す。これは内層、外層の積層の整合性が一方は 3 次元グラフィック的であるにもかかわらず CCVD 法では乱層構造性が内外層の積層ルールになっていることを示唆している。Peapod ではあらかじめ存在する外層 SWNT に対応する形でフラーレン由来の内層が 3 次元の commensurability をもって形成されるのに対し、CCVD では内層、外層がそれぞれ別のルールで独立的に成長している可能性を示唆するもので、内外層に相互関係を持たない乱層構造を形成している。さらにラマン解析を収めた TEM システムも導入しており、世界的な拠点に成長できた DWNT 研究について、成長メカニズム、構造制御に向けて完成を目指して進めている。また層数を 3 層に精緻に制御した TWNT も高純度で精製できるようになり、DW、TW、MWCNT の電子物性と構造との相関、チューブ積層のメカニズムを解明しつつ構造制御法の開拓に収束せしめたい。また、多層 CNT の安全性について米国 NIOSH と材料特性を考慮した咽頭吸引暴露の方法を開拓し、肺投与における作用機序を明らかとした。2 年の長期影響、また DWNT の評価を進めており、医療応用の開拓も展開し、基礎と応用でさらに詳細な分析と長期的視点での解析を進めている。

4. 今後の研究の推進方策

新機能の TEM 等を広範に連携して成長をその場観察し、また分子動力学シミュレーション等の併用により、構造分析の知見をベースに DW、TWNT や MWNT の成長機構の解明と制御法の開拓に向け、またより安全性の高い CNT 開発等を加速して推進する。本プロジェクトにおける基礎と応用に関わる知見、そして基盤的要素として重要な安全性評価まで包括した総合的成果は、CNT 科学の健全な発展に貢献するもので、今後も積極的に研究展開していく。

5. 代表的な研究成果

（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 30 件）

①Y. Tao, H. Muramatsu, M. Endo, K. Kaneko, Evidence of water adsorption in hydrophobic nanospaces of highly pure double-walled carbon nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.*, 132(4), 1214-1215, 2010, 査読有, ②D. Shimamoto, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, J. S. Park, R. Saito, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, Strong and stable photoluminescence from the semiconducting inner tubes within double walled carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.*, 94, 083106.1-083106.3, 2009, 査読有, ③H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, D. Shimamoto, M. Endo, et al., Bright Photoluminescence from the Inner Tubes of "Peapod"-Derived Double-Walled Carbon Nanotubes, *Small*, 5(23), 2678-2682, 2009, 査読有, ④A. Erdelyi, T. Hulderman, R. Salmen, A. Liston, P. Zeidler-Erdelyi, D. Schwegler-Berry, V. Castranova, S. Koyama, Y. A. Kim, M. Endo, Cross-talk between lung and systemic circulation during carbon nanotube respiratory exposure - potential biomarkers, , P. Simeonova, *Nano Lett.*, 9 (1), 36-43, 2009, 査読有, ⑤H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, D. Shimamoto, M. Endo, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, Synthesis and isolation of molybdenum atomic wires, *Nano Lett.*, 8 (1), 237-240, 2008, 査読有
〔学会発表〕（計 30 件）※全て招待講演

①M. Endo, Plenary: Carbon nanotubes-safe innovation by environmental Applications, FIRST ASIAN CARBON CONFERENCE (FACC2009), 2009.11, New Delhi, India, ②M. Endo, Plenary: Benefit and safety aspects of nanotechnologies - From the viewpoint of carbon nanotubes, OECD Conference on Potential Environmental Benefits of Nanotechnology, 2009.7, France, ③M. Endo, Invite: Double-Walled Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Application, Carbon2009, 2009.6, France
〔図書〕（計 8 件）

①M. Endo, Y. A. Kim, T. Hayashi, H. Muramatsu, R. Saito, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, American Scientific Publisher, Double-Walled Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization, and Applications, In *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010(In press), ②M. Endo, M. S. Strano, P. M. Ajayan, Springer, Potential Applications of Carbon Nanotubes in *Carbon Nanotubes; Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Topics Appl. Physics 111, 2008, pp13-61
〔その他〕

ホームページアドレス

<http://endomoribu.shinshu-u.ac.jp/suishin07/>