

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02572

研究課題名(和文) 一次元反応場を用いた遷移金属カルコゲナイドの未踏ナノ物質の創製と評価

研究課題名(英文) Fabrication and Characterization of One-Dimensional Transition Metal Chalcogenides Inside Nano-Test-Tubes

研究代表者

中西 勇介 (Nakanishi, Yusuke)

東京都立大学・理学研究科・助教

研究者番号：50804324

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、カーボンナノチューブなどのナノ空間を利用した鑄造反応により、バルクでは不安定な遷移金属カルコゲナイドの一次元物質(原子細線)を合成し、その構造・物性を解明する研究に取り組んだ。ナノチューブの内部空間や表面をテンプレートに用いることにより、Mo₆Te₆やW₆Te₆のナノワイヤー、MoS₂をはじめとするナノリボンや単層ナノチューブの合成に成功し、電子顕微鏡観察によって幾何構造やダイナミクスを明らかにした。特にナノワイヤーに関しては光吸収やラマン散乱などの光学特性を解明した。高収率合成の手法も確立し、物性研究、機能開拓を進めるための基盤技術を構築することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって構造が精密に制御された原子細線の新たな合成手法が確立した。この合成技術を基盤として物性研究、機能開拓を進めることにより、量子閉じ込め効果や一次元輸送現象、偏光特性などの基礎物理の理解の深化、新たな構造・原理をもつ電子デバイスの創成などへ結びつくことが期待される。

研究成果の概要(英文)：Monolayers of layered chalcogenides are an ideal two-dimensional (2D) platform for studying a variety of electronic properties and potential applications due to their rich chemistry. Similarly, 1D chalcogenides can exhibit tunable electronic properties depending on their unique morphologies and composition. However, much less has been explored about their unique geometric structure and properties due to their instability in ambient conditions. Here we report atomically precise fabrication of 1D chalcogenides using carbon/boron-nitride nanotubes (CNTs/BNNTs) as templates. Chemically and thermally robust CNTs and BNNTs can serve as templates to promote and stabilize the bottom-up growth of 1D chalcogenides, allowing their facile handling and characterization. We have created 1D chalcogenides such as nanowire, nanoribbon, and nanotubes, and revealed their geometric structures and unique dynamics by using transmission electron microscopy.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：ナノチューブ 遷移金属カルコゲナイド MoS₂ ナノワイヤー ナノリボン テンプレート合成 電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

物質科学の世界では、新たな自由度をもつ物質の登場が新学理の創出に結びつくことはしばしばある。グラフェンの発見を契機に、厚みや積層角によって物性が変化する層状物質が脚光を浴び、二次元物質の科学が発展してきたことはその好例と言える。二次元物質の中でもとりわけ注目されているのが MoS₂ に代表される遷移金属カルコゲナイド (Transition metal chalcogenide, TMC) である。この物質群は厚みに加えて組成の自由度を持ち合わせ、絶縁体から半導体、金属、超伝導体、トポロジカル絶縁体まで存在する。そのため、TMC の二次元結晶は多種多様な電子状態における二次元の極限を実現するためのプラットフォームとして、グラフェンに続く大きな潮流を生み出している。

一方、TMC はナノワイヤー・ナノリボン・ナノチューブといった一次元構造もとりうる。これらの一次元物質 (原子細線) はねじれ・エッジ・巻き方 (カイラリティ) などの二次元結晶にはない構造自由度を反映し、より多彩な物性・機能が予想されている (Seifert *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 2000; Lin *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2008; Popov *et al.*, *Nano Lett.* 2008, etc) これらの構造多様性は物性物理学・材料科学に新たな指針を示すものであり、組成の多様性も相まってカーボンナノチューブなどのナノカーボンには見られない新物性・新機能 (特に磁性や超伝導) の発現も期待される (図 1)。しかし、構造を規定できる TMC の原子細線の合成は難しく、実際の物性・機能は依然として不明であった。

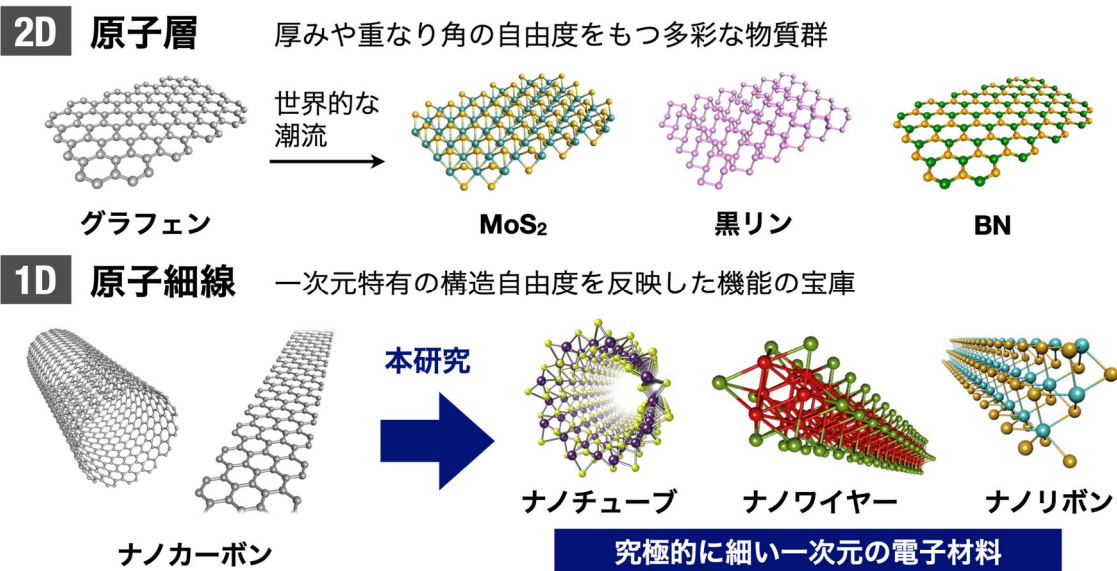


図 1 研究背景 . 二次元の原子層に匹敵する多様性を備えた一次元 TMC を開拓できれば、一次元特有の構造・性質を活かした革新的な電子材料の創出につながることを期待される。

2. 研究の目的

本研究の目的は、構造を一義的に規定できる精密な結晶配列をもつ TMC 原子細線を創出し、その物性・機能を解明することである。具体的には、(1) 高収率・高品質・汎用的な試料合成法の確立、(2) 原子レベルの精密な構造解析、(3) 結晶構造を反映した基礎物性の解明、を目指す。これらの研究を通じて TMC 原子細線の物性・機能の理解を深め、究極的に細い電子材料の創出に向けた研究基盤を構築する。

3. 研究の方法

カーボンナノチューブや窒化ホウ素 (BN) ナノチューブなどの「ナノ試験管」を用いた鋳造

反応によって TMC のナノワイヤー・ナノリボン・ナノチューブの合成に取り組む。独自の気相反応を用い、鋳型となるナノチューブの内部空間や外表面をテンプレートとした種々の原子細線を合成する。得られた試料は超高分解能電子顕微鏡や電子エネルギー損失分光法などによって結晶構造を原子レベルで明らかにする。そして構造が明確に定まった試料の分光測定を行い、構造自由度を反映した電子状態・基礎物性を実証する。

4. 研究成果

(1) 遷移金属モノカルコゲナイド (TMM) のナノワイヤー

カーボンナノチューブの内部空間を利用し、TMM ナノワイヤーの多量合成と構造・光物性の解明に成功した[1]。このナノワイヤーは原子 3 個分という極めて細い直径 (およそ 1 nm) をもつ 1 次元ファンデルワールス化合物の単量子体である。長年理論研究の対象となっていたが、従来の化学気相成長法や固相合成法では単量子体の合成は困難で実験研究は進んでいなかった。今回、カーボンナノチューブを用いたテンプレート反応により、 Mo_6Te_6 と W_6Te_6 ナノワイヤーの多量合成に成功した。研究代表者は、以前の研究で MoTe_2 を真空加熱することで Mo_6Te_6 ナノワイヤーを合成できることを見出していたが[2]、その収率は低く、電子顕微鏡によって構造を確認することしかできなかった。本研究では、金属酸化物とカルコゲン粉末を原料にすることで収率を劇的に向上させることに成功した。さらに第一原理計算によるエネルギー計算を行い、反応機構も解明した。得られた試料の光吸収スペクトルを測定したところ、可視光領域に顕著な吸収帯をもつことが明らかになった。第一原理計算では一次元特有の van hove 特異点をもつことが示唆され、それに由来する光学遷移であることが示唆された。また、電子顕微鏡観察によってねじれ運動のリアルタイム観察にも成功し、理論予想とは異なる断続的な挙動を示すことも明らかになった。

(2) 遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD) のナノチューブ

BN ナノチューブをテンプレートに用いた化学気相成長により、 MoS_2 の単層ナノチューブを同軸成長させることに成功した[3]。まず、界面活性剤を用いて BN ナノチューブを分散させ、高度に分散した BN ナノチューブのテンプレート膜を作製する技術を確立した。市販の界面活性剤を系統的に調べたところ、非イオン性の界面活性剤 (Triton) が高い分散効率を示し、真空加熱による除去が可能であることを見出した。これにより、テンプレート合成に適した、高分散かつ清浄な BN ナノチューブ膜を作製することができる。このナノチューブ膜をテンプレートにした化学気相成長によって、 MoS_2 などの TMD ナノチューブを合成することに成功した。高分解能電子顕微鏡観察によって、ジグザグからアームチェアまで多様な幾何学模様 (カイラリティー) をもつことも見出している。また、この技術を応用してカーボンナノチューブを BN ナノチューブに巻き付けることにも成功した。この結果は、開発したテンプレート合成はさまざまなナノチューブの合成に応用できることを意味しており、今後さまざまな組成・構造をもつ TMD ナノチューブの合成に取り組む予定である。

本研究を通じて、さまざまな TMC 原子細線の合成に関する基盤技術を確立することができた。特にナノワイヤーについては、本研究から派生して数 nm 厚のバンドルの大面積合成に成功し、高い電気伝導率[4]や金属原子のインターカレーションによる構造・物性変調[5]も見出しており、ポストカーボンナノチューブとしての地位を築きつつある。また、金属的な性質が予想されるジグザグ端をもつ MoS_2 ナノリボンの選択的合成、直径 1 nm の極細 MoS_2 ナノチューブの合成にも成功しており、現在、分光計測を進めている。引き続き、物質合成と物性評価、機能創発に取り組み、TMC 原子細線の基礎・応用研究を推進する。

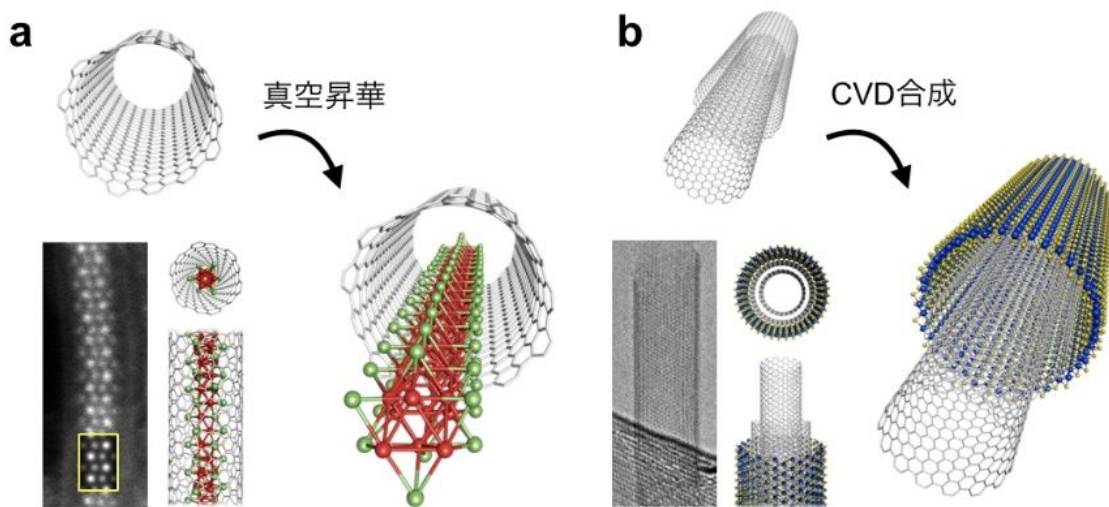


図2 (a) カーボンナノチューブの内部空間に得られた TMM ナノワイヤー、(b) BN ナノチューブの外表面に巻き付いた TMD の単層ナノチューブ。

[引用文献]

- [1] "Efficient growth and characterization of one-dimensional transition metal tellurides inside carbon nanotubes" N. Kanda *et al.*, *Nanoscale* (2020) 12, 17185-17190.
- [2] "Isolation of single-wired transition-metal monochalcogenides inside carbon nanotubes" M. Nagata *et al.*, *Nano Lett.* (2019) 19, 4845-4851.
- [3] "Surfactant-assisted isolation of small-diameter boron-nitride nanotubes for molding one-dimensional van der Waals heterostructures" S. Furusawa *et al.*, *ACS Nano* (2022) 16, 16636-16644.
- [4] "Wafer-scale growth of one-dimensional transition-metal telluride nanowires" H. E. Lim *et al.*, *Nano Lett.* (2021) 21, 243-249.
- [5] "Vapor-phase indium intercalation in van der Waals nanofibers of atomically thin W_6Te_6 wires" R. Natsui *et al.*, *ACS Nano* (2023) 17, 5561-5569.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 7件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Shimizu Hiroshi, Pu Jiang, Liu Zheng, Lim Hong En, Maruyama Mina, Nakanishi Yusuke, Ito Shunichiro, Kikuchi Iori, Endo Takahiko, Yanagi Kazuhiro, Oshima Yugo, Okada Susumu, Takenobu Taishi, Miyata Yasumitsu	4. 巻 -
2. 論文標題 Formation of a Two-Dimensional Electronic System in Laterally Assembled WTe Nanowires	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.2c00377	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ogura Hiroto, Kaneda Masahiko, Nakanishi Yusuke, Nonoguchi Yoshiyuki, Pu Jiang, Ohfuchi Mari, Irisawa Toshifumi, Lim Hong En, Endo Takahiko, Yanagi Kazuhiro, Takenobu Taishi, Miyata Yasumitsu	4. 巻 13
2. 論文標題 Air-stable and efficient electron doping of monolayer MoS ₂ by salt?crown ether treatment	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 8784 ~ 8789
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1NR01279G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Lim Hong En, Liu Zheng, Kim Juan, Pu Jiang, Shimizu Hiroshi, Endo Takahiko, Nakanishi Yusuke, Takenobu Taishi, Miyata Yasumitsu	4. 巻 5
2. 論文標題 Nanowire-to-Nanoribbon Conversion in Transition-Metal Chalcogenides: Implications for One-Dimensional Electronics and Optoelectronics	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 1775 ~ 1782
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.1c03160	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kato Kenta, Takaba Kiyofumi, Maki-Yonekura Saori, Mitoma Nobuhiko, Nakanishi Yusuke, Nishihara Taishi, Hatakeyama Taito, Kawada Takuma, Hijikata Yuh, Pirillo Jenny, Scott Lawrence T., Yonekura Koji, Segawa Yasutomo, Itami Kenichiro	4. 巻 -
2. 論文標題 Double-Helix Supramolecular Nanofibers Assembled from Negatively Curved Nanographenes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c00863	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takahashi Togo, Ando Chisato, Saito Mitsufumi, Miyata Yasumitsu, Nakanishi Yusuke, Pu Jiang, Takenobu Taishi	4. 巻 5
2. 論文標題 Three-dimensional networks of superconducting NbSe ₂ flakes with nearly isotropic large upper critical field	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 npj 2D Materials and Applications	6. 最初と最後の頁 31
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41699-021-00210-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Lim Hong En, Nakanishi Yusuke, Liu Zheng, Pu Jiang, Maruyama Mina, Endo Takahiko, Ando Chisato, Shimizu Hiroshi, Yanagi Kazuhiro, Okada Susumu, Takenobu Taishi, Miyata Yasumitsu	4. 巻 21
2. 論文標題 Wafer-Scale Growth of One-Dimensional Transition-Metal Telluride Nanowires	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 243 ~ 249
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.0c03456	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kanda Naoyuki, Nakanishi Yusuke, Liu Dan, Liu Zheng, Inoue Tsukasa, Miyata Yasumitsu, Tom?nek David, Shinohara Hisanori	4. 巻 12
2. 論文標題 Efficient growth and characterization of one-dimensional transition metal tellurides inside carbon nanotubes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 17185 ~ 17190
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0NR03129A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Nakanishi Yusuke, Nagata Masataka, Yasui Hiroto, Sato Kazuhide	4. 巻 11
2. 論文標題 Gd-Encapsulated Carbon Nanotubes as Dual-Modal Probes for Magnetic Resonance and Second Near-Infrared Emission	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ECS Journal of Solid State Science and Technology	6. 最初と最後の頁 091002 ~ 091002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2162-8777/ac8e2f	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Furusawa Shinpei, Nakanishi Yusuke, Yomogida Yohei, Sato Yuta, Zheng Yongjia, Tanaka Takumi, Yanagi Kazuhiro, Suenaga Kazu, Maruyama Shigeo, Xiang Rong, Miyata Yasumitsu	4. 巻 16
2. 論文標題 Surfactant-Assisted Isolation of Small-Diameter Boron-Nitride Nanotubes for Molding One-Dimensional van der Waals Heterostructures	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 16636 ~ 16644
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.2c06067	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Natsui Ryusuke, Shimizu Hiroshi, Nakanishi Yusuke, Liu Zheng, Shimamura Akito, Hung Nguyen Tuan, Lin Yung-Chang, Endo Takahiko, Pu Jiang, Kikuchi Iori, Takenobu Taishi, Okada Susumu, Suenaga Kazu, Saito Riichiro, Miyata Yasumitsu	4. 巻 17
2. 論文標題 Vapor-Phase Indium Intercalation in van der Waals Nanofibers of Atomically Thin W ₆ Te ₆ Wires	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 5561 ~ 5569
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.2c10997	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Y. Nakanishi
2. 発表標題 Atomically Precise fabrication of 1D Transition Metal Chalcogenides Inside Nanotubes
3. 学会等名 NT21 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中西勇介
2. 発表標題 ナノ空間を用いた物質探索
3. 学会等名 ハイエントロピー機能性材料研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中西勇介
2. 発表標題 一次元ナノ空間を用いた遷移金属カルコゲナイドの未踏ナノ構造の創出
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会 (招待講演)
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 Y. Nakanishi, N. Kanda, Z. Liu, M. Aizaki, M. Maruyama, Y. Gao, S. Okada, and Y. Miyata
2. 発表標題 Self-assembly of metal-chalcogenide clusters into layered 2D materials
3. 学会等名 The 60th FNTG general symposium (国際学会)
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 Y. Nakanishi, M. Aizaki, M. Nagata, N. Kanda, Z. Liu, K. Suenaga, and H. Shinohara
2. 発表標題 Atomically Precise fabrication of 1D Transition Metal Chalcogenides Inside Nanotubes
3. 学会等名 2020 MRS Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 Y. Nakanishi, N. Kanda, C. Ando, M. Nagata, Z. Liu, T. Shiga, K. Suenaga, H. Shinohara, and Y. Miyata
2. 発表標題 Bottom-Up Growth of One-dimensional Transition Metal Chalcogenides and Their Characterization
3. 学会等名 The 59th FNTG general symposium (国際学会)
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 Yusuke Nakanishi
2. 発表標題 Atomically Precise Synthesis of 1D Transition Metal Chalcogenides Using Nano-Test-Tubes
3. 学会等名 241st ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yusuke Nakanishi
2. 発表標題 Rolling 2D sheets into 1D nanotubes by using nano-test-tubes
3. 学会等名 10th A3 Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yusuke Nakanishi
2. 発表標題 Atomically precise fabrication of 1D chalcogenides using nano-test-tubes
3. 学会等名 ICPAC (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yusuke Nakanishi
2. 発表標題 Exploration of novel nanomaterials using 'nano-test-tubes'
3. 学会等名 第10回東北大プラズマフォーラム (招待講演)
4. 発表年 2022年~2023年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 中西勇介	4. 発行年 2021年
2. 出版社 日本化学会	5. 総ページ数 2
3. 書名 (化学と工業7月号) ナノ試験管を用いた未踏・新奇な原子細線の創製 一次元ナノ空間を用いた遷移金属カルコゲン化合物の精密合成	

1. 著者名 中西勇介	4. 発行年 2022年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 1
3. 書名 (月刊「化学」1月号) 注目の論文：二次元シートを巻物状に巻く	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 導電膜，導電部材及び導電膜の製造方法	発明者 宮田耕充・中西勇介・林宏恩・遠藤尚彦・安藤千里	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-079285	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

【プレス発表】無機ナノファイバーに金属原子を挿入する技術を開発：
<https://www.tmu.ac.jp/news/topics/35465.html>
 【プレス発表】無機ナノチューブの簡便な単層合成法を開発：
<https://www.tmu.ac.jp/news/topics/35021.html>
 【新聞報道】無機材料のナノチューブ、簡便な合成法開発：
<https://www.nikkei.com/article/DGXZQ0UC20AB10Q2A021C2000000/>
 【プレス発表】究極的に細い原子細線からなる大面積薄膜を実現：
<https://www.tmu.ac.jp/news/topics/30557.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	末永 和知 (Suenaga Kazu) (00357253)	大阪大学・産業科学研究所・教授 (14401)	
研究 分 担 者	劉 暉 (Liu Zheng) (80333904)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・上級主任研究員 (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
米国	ロスアラモス国立研究所	ミシガン州立大学	University of North Texas	
ギリシャ	National Hellenic Research Foundation	University of Ioannina		