

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2010～2014

課題番号：22225001

研究課題名(和文)原子ナノワイヤー内包ナノチューブの創製と物性探索

研究課題名(英文)Fabrication and Characterization of Carbon Nanotubes Encapsulating Atomic Nanowires

研究代表者

篠原 久典(Shinohara, Hisanori)

名古屋大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50132725

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 176,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、原子が一個一個に直線状で並んだ原子ナノワイヤーをカーボンナノチューブ(CNT)に内包した、新しいタイプのCNTの創製してその評価を行うことを研究目的にしている。CNT内部に創製することに成功した原子ナノワイヤーは、金属原子ナノワイヤー、ダイヤモンドナノワイヤー、窒化ホウ素ナノチューブや極細のグラフェン・ナノリボンのどである。これらの全ての新規CNTは今までになかった物性を示すことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：The present research deals with fabrication and characterization of new types of carbon nanotubes (CNTs), which encapsulate various types of the so-called atomic nanowires such as metal nanowires, nano-diamond nanowires, BN-nanotube nanowire and ultra-thin graphene nanoribbon nanowires. All of these newly fabricated CNTs exhibit some novel electronic and magnetic properties. Such new properties are primarily due to the interaction exerted between the nanowires and CNTs.

研究分野：物理化学

キーワード：カーボンナノチューブ 内包ナノチューブ 原子ナノワイヤー BNチューブ ナノダイヤモンド グラフェン グラフェンナノリボン

1. 研究開始当初の背景:

本研究では私の研究グループが世界をリードする、フラレン類や種々の機能性分子を内包する新規ナノチューブ・ハイブリッド物質(通称、**ナノピーポット(nano-peapod)**)の創製、評価と応用を行う。本研究グループは、ピーポットを高効率で合成できる方法を開発することに成功し、さらにカーボンナノチューブ内部ではフラレンや金属内包フラレンが容易に融合反応を起こすことを発見した(図1参照)。

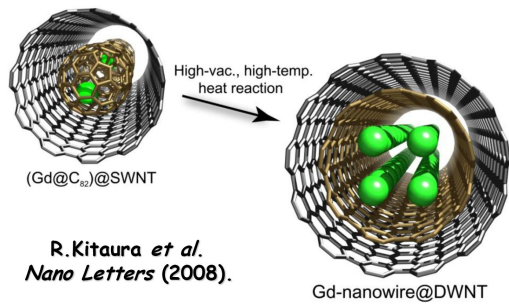


図1 超極細の金属原子ナノワイヤー内包CNT

2. 研究の目的:

本研究では、このような研究進展を背景に、さらに独創的・先駆的な研究を格段に発展させるため、フラレン類のみならず、金属ナノワイヤー、炭素ナノワイヤーなどの多種多様な機能性分子を内包した新奇ナノピーポットの高效率汎用合成法を確立し、その構造・物性を詳細に調べる。特に新奇に合成したピーポットの電子物性に注目する。

3. 研究の方法:

種々のフラレン(C₆₀~C₁₀₀程度)および金属内包フラレンを中心として、さまざまな物質を単層カーボンナノチューブ、2層カーボンナノチューブあるいは多層カーボンナノチューブに内包した、ハイブリッド・カーボンナノチューブの高純度合成を行う。また、新規ピーポットの構造・物性相関を詳細に調べるために、FET

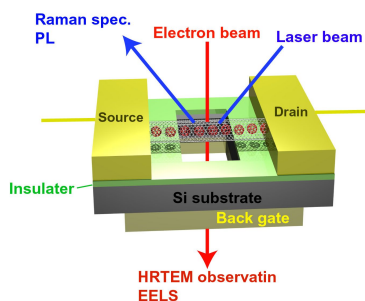


図2 ピーポット観測システム

高分解能 TEM 観察および各種分光測定を組

み合わせた手法を開発する(図2参照)。この手法を駆使することで内包物質-CNT間の強い相互作用に由来する特性を、構造・電子状態・磁気特性と関連付けて明らかにすることができる。

4. 研究成果:

本研究では、新規ピーポットとして、コロン、ペリレン誘導体を始め8種の多環芳香族内包ピーポット、6種の典型元素を含む分子を内包したピーポット、3種のアダマンタン誘導体を内包したピーポット、Yb, Eu等の希土類金属、アルカリ土類金属(Rb, Cs)、アルカリ金属(Ca, Sr, Ba)、を内包したナノワイヤー内包ピーポットの創製に成功した。このような広範な物質を対象とした系統的なピーポットの合成は他に例がなく、今回の成果によってピーポットのナノサイエンス・ナノテクノロジーの可能性を探るための土台を築くことができた。

また、右図には、BNNTの構造モデルおよび透過型電子顕微鏡像を示した。創製に成功した窒化ホウ素ナノチューブは直径0.7nmの絶縁体ナノチューブである。サブナノメートルの金属および半導体カーボンナノチューブは比較的容易に合成できるのに対して、絶縁体ナノチューブの報告例はこれまでに無かった。アンモニアボランを内包したナノピーポットを経由することで、微小径窒化ホウ素ナノチューブを世界に先駆けて合成することに成功した。絶縁体の微小径チューブは、可視光に透明なナノサイズの試験管として、

光を用いたナノ空間での現象の追跡に最適な

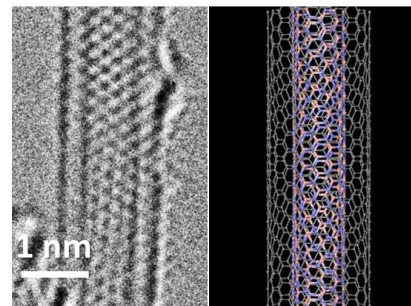


図3 ナノリアクター内で生成した窒化ホウ素ナノチューブのTEM像とモデル

物質であり、この材料がもたらすインパクトは極めて大きい。

また、本研究では、新規ピーポットとして、コロン、ペリレン誘導体を始め8種の多環芳香族内包ピーポット、6種の典型元素を含む分子を内包したピーポット、3種のアダマンタン誘導体を内包したピーポット、Yb, Eu等の希土類金属、アルカリ土類金属(Rb, Cs)、アルカリ金属(Ca, Sr, Ba)、を内包したナノワイヤー内包ピーポットの創製に成功した(図4に一例を示す)。このような広範な物質を対象とした系統的なピーポットの合成は他に例がなく、今回の成果によってピーポットの

ナノサイエンス・ナノテクノロジーの可能性を探るための土台を築くことができたと言える。また、本研究を通して、ピーポットを合成するためには、不純物の少ない高品質カーボンナノチューブを用いること

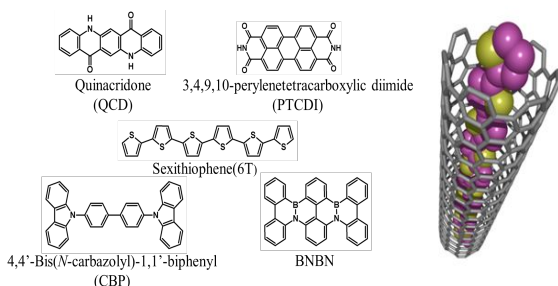


図4 内包に使用した種々の分子の例と6Tを内包したピーポットの構造モデル図

に加え、内包させる物質の蒸気圧および炭素との濡れ性が十分に確保される必要があることが明らかとなった。これは、新規ピーポットをデザインし合成する際に重要な指針を与えるものであり、さらなるピーポット創製の基盤となる知見である。

さらに、合成した新規ピーポットの構造解析に、球面収差を補正した高分解能電子顕微鏡(AC-TEM)を適用した。種々の検討を行った結果、軽元素が主体のピーポットでは、低加

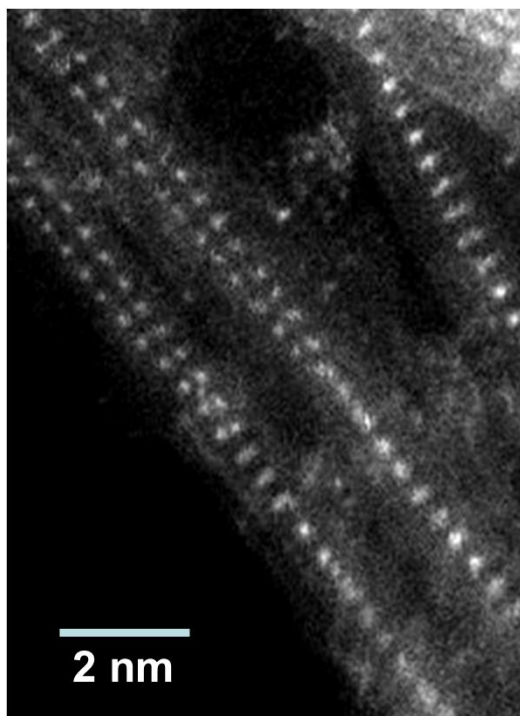


図5 STEM-HAADF法を用いた金属ナノワイヤ内包ピーポットのイメージ(白点が1原子に対応)

速電圧(80keV)の高分解能観察(HRTEM)法が有効であり、フォーカスを変えることでカーボンナノチューブの螺旋度の決定と内包物質の高分解能観察を両立させることが可能であることがわかった。また、原子番号の大きな元素を含んだピーポットの構造解析には、暗視野法の一つであるSTEM-HAADF法が非常に有効であることも明らかとした。この手法を用いると、軽元素であるカーボンナノチューブ中の炭素原子はほぼ透明となり、内包された物質の構造を選択的に、高コントラストの輝点として原子ごとに直視することが可能になる(図5)。さらに、電子エネルギー損失分光(EELS)と組み合わせることで、内部の原子の電子状態を単一原子レベルで直接観察することが可能であることを解明した。今後、重原子を含むピーポットの構造解析にSTEM-HAADF法が大きな役割を果たしてゆくと考えられる。

これらの構造観察法を用いた構造研究によって、任意のピーポットで原子レベル構造解析が可能となり、これを通してピーポットにおける可逆的かつ動的な螺旋構造の出現を観察することにも成功した。構成要素に螺旋を誘起するような構造が無くとも、自発的に現れる螺旋構造は興味深く、ナノサイズの空間で現れるピーポットに特徴的な構造を明らかにしたものとして特筆される。

以上の例からわかるように、ピーポットを経由することによるカーボンナノチューブのナノリアクター応用は、新規かつ重要な低次元ナノ物質を生み出す極めて有用な手段となる。本手法で初めて達成されたナノ物質も多数あり、これら新規物質群を中心とした新たなサイエンスを展開する礎が築くことができたことが、本研究の成果として極めて重要である。

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 102件)

1. “Core-Level Spectroscopy to Probe the Oxidation State of Single Europium Atoms”
L.H.G.Tizei, R.Nakanishi, R.Kitaura, H.Shinohara and K.Suenaga
Phys.Rev.Lett. 114, 197602-1-5 (2015).

2. “Bottom-up Formation of Endohedral Mono-Metallofullerenes is Directed by

Charge Transfer” P.W.Dunk, M.Mulet-Gas, Y.Nakanishi, N.K.Kaiser, A.Rodriguez-Forteza, H.Shinohara, J.P.Poblet, A.G.Marshall and H.W.Kroto

Nature Commun. 5, article # 5844 (2014).

3. “Direct Vapor Deposition Growth of WS₂ Atomic Layers on Hexagonal Boron Nitride” M.Okada, T.Sawazaki, K.Watanabe, T.Taniguchi, H.Hibino, H.Shinohara and R.Kitaura *ACS Nano*, 8, 8273-8277 (2014).

4. “Metal-Dependent Stability of Pristine and Functionalized Unconventional Dimetallofullerenes M₂@I_h-C₈₀” Z.Wang, R.Kitaura and H.Shinohara *J.Phys.Chem. C* 118, 13953-13958 (2014).

5. “Growth of Carbon Nanotubes via Twisted Graphene Nanoribbons” H.E.Lim, Y.Miyata, R.Kitaura, Y.Nishimura, Y.Nishimoto, S.Irle, J.H.Warner, and H.Shinohara *Nature Commun.* 4, 2548-1-7 (2013).

6. “Fabrication and Characterization of Fully Flattened Carbon Nanotubes: A New Graphene Nanoribbons Analogue” D.H.Choi, Q.Wang, Y.Azuma, Y.Majima, J.H.Warner, Y.Miyata, H.Shinohara and R.Kitaura (*Nature*) *Sci.Rep.* 3, 1617-1-5 (2013).

7. “Evidence of Diamond Nanowires Formed inside Carbon Nanotubes from Diamantane Dicarboxylic Acid” J.Zhang, Z.Zhu, Y.Feng, H.Ishiwata, Y.Miyata, R.Kitaura, J.E.P.Dahl, R.M.K.Carlson, N.A.Fokina, P.R.Schreiner, D.Tomanek and H.Shinohara *Angew.Chem.Int.Ed.* 52, 3717-3721 (2013).
Inside Front Cover Story

8. “Thin Single-Wall BN-Nanotubes Formed inside Carbon Nanotubes” R.Nakanishi, R.Kitaura, J.W.Warner, Y.Yamamoto, S.Arai, Y.Miyata and H.Shinohara, (*Nature*) *Sci.Rep.* 3, 1385-1-6 (2013).

9. “Closed network growth of fullerenes” P.W.Dunk, N.K.Kaiser, C.L.Hendrickson, J.P.Quinn, C.P.Ewels, Y.Nakanishi, Y.Sasaki, H.Shinohara, A.G.Marshall and H.W.Kroto *Nature Commun.*, 3, 855-863 (2012).

10. “Templating Rare-Earth Hybridization via Ultrahigh Vacuum Annealing of ErCl₃ Nanowires Inside Carbon Nanotubes” P.Ayala, R.Kitaura, R.Nakanishi, H.Shiozawa, P.Hoffmann, H.Shinohara and T.Pichler *Phys.Rev.B*, 83, 085407-1-6 (2011).

11. “Direct HRTEM Observation of Ultrathin Freestanding Ionic Liquid Film on Carbon Nanotube Grid” S.Chen, K.Kobayashi, R.Kitaura, Y.Miyata and H.Shinohara *ACS Nano*, 5, 4902-4908 (2011).

12. “A Layered Ionic Crystal of Polar Li@C₆₀ Superatoms” S.Aoyagi, E.Nishibori, H.Sawa, K.Sugimoto, M.Takata, Y.Miyata, R.Kitaura, H.Shinohara, H.Okada, T.Sakai, Y.Ono, K.Kawachi, K.Yokoo, S.Ono, K.Omote, Y.Kasama, S.Ishikawa, T.Komuro and H.Tobita *Nature Chem.* 2, 678-683 (2010).

13. “High-Performance Thin-Film Transistors with DNA-Assisted Solution Processing of Single-Walled Carbon Nanotubes” Y.Asada, Y.Miyata, Y.Ohno, R.Kitaura, T.Sugai, T.Mizutani and H.Shinohara *Adv.Mater.* 22, 2698-2701 (2010).

Inside Front Cover Story

〔学会発表〕(計 30 件)(国際招待講演抜粋)

1. Carbon 2014-World Conference on Carbon “Carbon Nanotube’s Nanospace for Nanotechnology” International Convention Center Jeju, Jeju, Korea. (カーボン 2014 世界会議、2014 年 6 月 30 日、国際コンベンションセンター、済州島、韓国) 篠原久典 基調講演者

2. 2014 MRS Spring Meeting “Putting Functionalized Diamantane into Carbon Nanotubes” April 22nd, 2014, San Francisco, USA. (2014 国際物質科学会議春のミーティング、2014 年 4 月 22 日、サンフランシスコ、アメリカ) 篠原久典

3. Fifteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT14). “The CNT Studies in Nagoya and an Welcome Remarks for NT15” June 6th, 2014, University of Southern California, USA (第 14 回ナノチューブの科学と応用に関する国際会議、2014 年 6 月 6 日、南カリフォルニア大学、ロサンゼルス、アメリカ) 篠原久典

4. Fourteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT13). “Carbon Nanotubes-Nanowires” June 25th, 2013, Helsinki, Finland (第 14 回ナノチューブの科学と応用に関する国際会議、2013 年 6 月 25 日、アルト大学、ヘルシンキ、フィンランド) 基調講演者 篠原久典

5. Eleventh International Conference on Advanced Carbon NanoStructures (ACNS'2013). "Putting Nanowires into Carbon Nanotubes" July 2nd, 2013, St.Petersburg, Russia. (第11回先端カーボンナノ構造の国際会議、2013年7月2日、サンクトペテルスブルグ、**ロシア**)
篠原久典

6. An International Workshop on Diamondoids and Related Materials. "Putting Fullerenes, Nano-wires and Diamondoids into Carbon Nanotubes" January 10th, 2013, Stanford University, Stanford, USA. (ダイヤモンドイドと関連物に関する国際ワークショップ、2013年1月10日、スタンフォード大学、**アメリカ**)
篠原久典

7. The 221th Electrochemical Society (ECS) Meeting "Fully Flattened Carbon Nanotubes: A New Synthesis of Graphene Nanoribbons" May 8th, 2012, Seattle, USA. (第221回アメリカ電気化学会、ナノカーボンに関するシンポジウム、2012年5月、シアトル、**アメリカ**)
篠原久典

8. Lectureship for the Chemistry Research Promotion Center (National Science Council of Taiwan) "Carbon Nanotubes and Nanowires" April 9th, 2012, Minhsiung, Taiwan (**国家科学委員会化学研究推進中心** レクチャーシップ受賞講演、2012年4月9日、高雄、**台湾**)
篠原久典

9. SKKU-Nagoya University Nano-Bio Workshop. "Graphene Nanoribbons from Carbon Nanotubes" November 30th, 2012, Suwon, Korea. (成均館大学・名古屋大学ナノバイオに関するワークショップ、2012年11月30日、スウォン、**韓国**)
篠原久典

10. Two-Day Workshop on Novel Carbon Structure 2011 "Novel Synthesis of GNR from Carbon Nanotubes" November 16th, 2011, Munich, Germany. (新規なカーボンナノ構造物質に関する国際ワークショップ、2011年11月16日、ミュンヘン、**ドイツ**)
篠原久典

11. The 219th Electrochemical Society (ECS) Meeting "Carbon Nanotube Thin-Film Transistors of Very High Mobility" May 4th, 2011, Montreal, Canada. (第219回アメリカ電気化学会、ナノカーボンに関するシンポジウム、2011年5月4日、モントリオール、**カナダ**)
篠原久典

12. A3 Symposium of Emerging Materials: Nanomaterials for Energy and Environments "A Fully Flattened Thin-Layer MWCNT: A Graphene Nanoribbon Analog?" October 13th, 2011, Urumqi, China. (第2回A3シンポジウ

ム：エネルギーと環境のためのナノ物質、2011年10月13日、ウルムチ、**中国**)
篠原久典

13. 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies "Encapsulating Nanowires in Carbon Nanotubes" December 16th, 2010, Honolulu, USA. (2010環太平洋国際化学会議、2010年12月16日、ホノルル、**アメリカ**)
篠原久典

14. An International Workshop on Fullerenes and Metallofullerenes. "Putting Fullerenes and Nanowires into Nanotubes" June 11th, 2010, Athens, Greece. (フラーレンと金属内包フラーレンに関する国際ワークショップ、2010年6月、アテネ、**ギリシャ**)
篠原久典

15. IEEE NANO 2010 Joint Symposium with NANO Korea 2010. "Fabrication and Characterization of Nanowires in Carbon Nanotubes" August 19th, 2010, Seoul, Korea. (IEEE ナノ 2010, ナノ韓国 2010 合同シンポジウム、2010年8月19日、ソウル、**韓国**)
篠原久典

〔図書〕(計 8 件)

1. "Metallofullerenes" H.Shinohara and Y.Saito, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* Vol.41, Chap.249.K.A.Gschneidner, Jr., J.-C.G. Bunzli and V.K.Pecharsky Eds. (Elsevier) pp.95-156 (2010).

2. "The Early Days of Metallofullerene Research" H.Shinohara *Endohedral Fullerenes: From Fundamentals to Applications*, Chap.1 S.Yang and C.R. Wang Eds. (World Scientific) pp.1-18 (2014).

3. 『フラーレンとナノチューブの科学』
篠原久典、齋藤 弥八、名古屋大学出版 (2011).

4. 『ナノカーボンの応用と実用化』
- フラーレン・ナノチューブ・グラフェンを中心に— 篠原久典 監修 pp.302、
シーエムシー出版 (2011).

5. 『ナノカーボンの応用と実用化』
- フラーレン・ナノチューブ・グラフェンを中心に— 篠原久典、第2章5節「金属内包フラーレンの造影剤応用」 pp.50-60、
シーエムシー出版 (2011).

6. 『カーボンナノチューブ・グラフェン ハンドブック』フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 編 編集委員
篠原 久典、第10章1節「内包型CNT」
pp.191-196 コロナ社 (2011).
7. 『炭素学』- 基礎物性から応用展開まで—
田中 一義、東原 秀和、篠原 久典 編
化学同人 (2011).
8. 『フラーレン誘導体・内包技術の最前線』
大町 遼、篠原 久典、第1章2節
「フラーレン・金属内包フラーレンの分子
構造と電子物性」 pp.10-18,
シーエムシー出版 (2014).

〔産業財産権〕

出願状況 (計 3 件)

- 名称: 「カーボンナノチューブ集合体および製造法」
発明者: 篠原久典 その他 3 名
権利者: 東レ株式会社
種類: 特許
番号: 特願 2010 - 196446
出願年月日: 平成 22 年 9 月 2 日
国内外の別: 国内
- 名称: 「グラフェンフィルムの製造方法、およびグラフェンフィルムを備える導電性フィルム」
発明者: 篠原久典 その他 3 名
権利者: 名古屋大学、積水ナノコートテクノロジー株式会社
種類: 特許
番号: 特願 2011 - 185090
出願年月日: 平成 23 年 8 月 26 日
国内外の別: 国内
- 名称: 「木材からのカーボンナノチューブの製造方法」
発明者: 篠原久典 その他 3 名
権利者: 名古屋大学、住友林業株式会社、独立行政法人 産業技術総合研究所
種類: 特許
番号: 特願 2012 - 113912
出願年月日: 平成 24 年 5 月 18 日
国内外の別: 国内

取得状況 (計 2 件)

- 名称: 「ナノカーボン製造用粉末及び金属内包フラーレンの生成方法」
発明者: 篠原久典 その他 5 名
権利者: 名古屋大学、日本電子株式会社、東洋炭素株式会社
種類: 特許
番号: 特許第 5716155 号

出願年月日: 平成 22 年 8 月 30 日
取得年月日: 平成 27 年 3 月 27 日
国内外の別: 国内

名称: 「金属内包フラーレンの回収方法」
発明者: 篠原久典 その他 3 名
権利者: 名古屋大学、首都大学東京
種類: 特許
番号: 特許第 5540388 号
出願年月日: 平成 24 年 3 月 5 日
取得年月日: 平成 26 年 5 月 16 日
国内外の別: 国内および米国

〔その他〕

ホームページ等
<http://nano.chem.nagoya-u.ac.jp/>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
篠原 久典 (SHINOHARA, Hisanori)
名古屋大学・大学院・理学研究科・教授
研究者番号: 50132725
- (2) 研究分担者
北浦 良 (KITAURA, Ryo)
名古屋大学・大学院・理学研究科・
准教授
研究者番号: 50394903
- (3) 平成 22 年度 ~ 24 年度まで研究分担者
宮田 耕充 (MIYATA, Yasumitsu)
首都大学東京・首都大学東京大学院・
理工学研究科・物理学専攻・ナノ物性研
究室・准教授
研究者番号: 80547555