

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19054008

研究課題名（和文）

新奇カーボンナノチューブハイブリッドの合成と評価

研究課題名（英文）

Fabrication of Synthesis of Novel Carbon Nanotube Hybrids

研究代表者

篠原 久典 (HISANORI SHINOHARA)

名古屋大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：50132725

研究成果の概要（和文）：

金属ナノワイヤー内包のカーボンナノチューブの研究は Angew.Chem.誌に掲載されるや否や、世界中の研究者の注目を集め、Nature Nanotechnology 誌, Nature Asia Materials, Royal Society of Chemistry 誌などで大きくその業績が紹介された。国内でもこの研究は注目を浴び、朝日、読売、毎日、日経、中日新聞など10誌を超える新聞に掲載され、広く一般の人々の注目も集めた。さらに、DNA-CNT ハイブリッドを用いた薄膜トランジスタ(TFT)の研究(現在、Advanced Materials 誌に印刷中)は、高い評価を受け、日経新聞や日経産業新聞に大きく取り上げられ、広く一般の人々の関心の的となった。さらに独自の分離技術で得られた、高純度・高品質の半導体カーボンナノチューブをチャンネルに用いた薄膜トランジスターでは、高移動度と高いオンオフ比を実現した。

研究成果の概要（英文）：

Novel carbon nanotube (CNT) hybrid materials have been successfully fabricated, which include metal-nanowire encapsulating CNT and graphene nanoribbon (GNR) encapsulating CNT. By using high-resolution transmission electron microscopy (TEM), we were able to observed individual metal atoms aligned within the CNTs, where the metal atoms oftentimes exhibit helical alignment in the nanotubes.

By using a specially developed separation technique of metal-semiconductor CNTs, we can obtain very pure (>99%) semiconducting CNT. The thin-film transistors (TFT) with these pure semiconducting CNTs, we have been successful in achieving very high mobility together with high on/off ratios in the transistor performance.

These achievement have been widely reported by the Japanese mass media, which include Asahi, Yomiuri, Mainichi, Nikkei and Chunichi newspapers.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	900,000	0	900,000
2008年度	23,400,000	0	23,400,000
2009年度	22,700,000	0	22,700,000
2010年度	22,500,000	0	22,500,000
2011年度	21,200,000	0	21,200,000
総計	90,700,000	0	90,700,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎・物理化学

キーワード：カーボンナノチューブ、ポーポッド、金属ナノワイヤ、薄膜トランジスタ、移動度、半導体金属分離、電子顕微鏡、DNA

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノピーポットの高効率創製の研究は、金属内包フラーレン・ピーポットにおいて、本研究グループが世界に先駆けて成功したもので、世界レベルで見て本研究グループが最も適しており、独創性の極めて高い研究である。本研究代表者（篠原）は、1990年のフラーレン多量合成の発見直後より、新規フラーレン、カーボンナノチューブ物質を世界に先駆けて次々と創製し、この分野の世界的なリーダーとしてナノカーボン研究の発展に寄与してきた。これは、現在のナノテクノロジーの勃興にも大きな貢献をしている。以上の理由により、本研究代表者の研究グループは本研究テーマであるナノカーボン・ハイブリッド物質の創製と評価に、世界で最も適した研究グループである。金属内包フラーレンを内包したピーポットの高温加熱により生成する金属ナノワイヤ内包のカーボンナノチューブ（CNT）、および直接昇華法により合成された金属ナノワイヤの電子デバイスへの応用を目指す。また、薄膜トランジスタ（TFET）を作成してそのデバイス評価を行い、従来にない高性能のCNT・TFETを創製する。

## 2. 研究の目的

以下の3つに研究ターゲットを絞り集中的に研究を推進した(1)糖Poly(PAP- $\alpha$ -Glc)、天然(シヤケ精子の)や合成DNAを単層カーボンナノチューブのみならず、二層および多層カーボンナノチューブに巻きつけたハイブリッド・ナノチューブを創製して、高い水溶性をもつカーボンナノチューブを合成して評価する；(2)(1)で創製した水溶性のハイブリッドカーボンナノチューブの分離精製を、新たに作製されたカーボンナノチューブ分離専用カラムを装備する高速液体クロマトグラフィー（HPLC）を用いて行う。特に、長さを制御した分離を行う；(3)新しく開発した専用カラムを用いたHPLCによって、長さ分離をしたハイブリッドカーボンナノチューブを用いて、高デバイス性能の薄膜トランジスタ（TFET）を作成する。

## 3. 研究の方法

各種DNAとのカーボンナノチューブ・ハイブリッド物質とこれらのナノピーポットの合成に一番重要なのは、高純度・高品質の単層、二層、三層カーボンナノチューブを用いることである。これらは、いかなる市販品のカーボンナノチューブでも達成することができない。純度と品質が悪いからである。本研究では、申請者グループが世界に先駆けて開発したゼオライトやメゾポーラスシリカ基盤

を用いた気相化学蒸着（CCVD）法による高純度の単層、二層および多層カーボンナノチューブを使用する。特に、高純度の二層および三層カーボンナノチューブの試料は世界的に見ても、合成するのが難しいが、本研究ではこの点は学術的な大きな特色であると共に、本申請者のグループの独創的な点の一つである。またこれらの高純度のカーボンナノチューブを用いることにより、糖およびDNAとのハイブリッド・ナノチューブやナノピーポットの高収率合成が、はじめて可能となるところが、本研究の独創的なところである。

合成された各種水溶性カーボンナノチューブのハイブリッド物質とピーポットの構造と物性の評価には、透過型電子顕微鏡（TEM）、電子エネルギー損失分光（EELS）、原子間力顕微鏡（AFM）、超高真空（UHV）走査型トンネル顕微鏡（STM/STS）および共鳴ラマン分光を主に用いる。また、水溶液中に分散した単一のナノチューブ・ハイブリッド物質とピーポットの分光は、水への分散度とナノチューブのカイラリティー分布を見るためにフォトルミネッセンス（PL）法を用いて評価する。

## 4. 研究成果

金属ナノワイヤを内包した単層および2層カーボンナノチューブ（CNT）を高効率で合成する方法を見出した。特に、ユーロピウム（Eu）金属ナノワイヤを内包したCNTでは、その内包率は90%以上にも達していて、世界の最高級のナノワイヤ・ナノチューブになっている。高分解能TEM観察によると、金属ナノワイヤ中の金属原子間の距離はバルク金属のそれより、10-15%程度も長いことが分かった。これは、内包金属原子がCNTとの相互作用により、プラスに帯電しているため、クーロン相互作用により原子距離が異常に長くなっていると思われる。また、これらの金属ナノワイヤ内包CNTの低温での磁化率はバルクの磁化率より20倍も大きいことを発見した。これは、まさに、今まで発見されなかった、ナノチューブ内部に存在する、超極細の金属ナノワイヤの特異な磁気物性に外ならない。

また、DNAをラップした単層CNTの長さを高速液体クロマトグラフィー（HPLC）で分離することに成功した。これらの長さ選別されたDNA・CNTハイブリッド物質を用いて薄膜トランジスタ（TFET）を作成したところ、移動度とon-off比の両方において、従来のCNTのTFETと比較して高いデバイス特性を示した。今後は、HPLCで長さ分離されたDNA・CNTハイブリッドをさらに、密度勾配超遠心法を用いて金属と半導体分離を進め、半導体だけのハイブリッ

ドの薄膜を形成することにより、さらにデバイス性能が高いTF Tの創製を目指す。

#### 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 114 件)

- ①N. Kawasaki, H. Wang, R. Nakanishi, S. Hamanaka, R. Kitaura, H. Shinohara, T. Yokoyama, H. Yoshikawa and K. Awaga “Nanohybridization of Polyoxometalate Clusters and Single-Wall Carbon Nanotubes: Applications in Molecular Cluster Batteries.” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有、50 巻、2011、pp3471-3474
- ②O. Kamimura, Y. Maehara, T. Dobashi, K. Kobayashi, R. Kitaura, H. Shinohara, H. Shioya and K. Gohara “Low Voltage Electron Diffractive Imaging of Atomic Structure in Single-Wall Carbon Nanotubes” *Appl. Phys. Lett.*, 査読有、98 巻、2011、pp174103-1-3、
- ③M. W. Graham, J. Chmeliov, Y.-Z. Ma, H. Shinohara, A. A. Green, M. C. Hersam, L. Vakunas and G. R. Fleming, “Exciton Dynamics in Semiconducting Carbon Nanotubes”, *J. Phys. Chem. B.*, 査読有、115 巻、2011、pp5201-5211、
- ④L. G. Moura, C. Fantini, A. Righi, C. Zhao H. Shinohara and M. A. Pimenta, “Dielectric Screening in Polyynes Encapsulated inside Double-Wall Carbon Nanotubes”, *Phys. Rev. B.*, 査読有、83 巻 2011、pp245427-1-4、
- ⑤C. Zhao, R. Kitaura, H. Hara, S. Irle and H. Shinohara, “Growth of Linear Carbon Chains inside Thin Double-Wall Carbon Nanotubes”, *J. Phys. Chem. C.*, 査読有、115 巻、2011、pp13166-13170、
- ⑥T. Koyama, Y. Asada, N. Hikosaka, Y. Miyata, H. Shinohara and A. Nakamura, “Ultrafast Exciton Energy Transfer between Nanoscale Coaxial Cylinders: Intertube Transfer and Luminescence Quenching in Double-Wall Carbon Nanotubes”, *ACS Nano*, 査読有、5 巻、2011、pp5881-5887

⑦H. Lim, Y. Miyata, T. Nakayama, S. Chen, R. Kitaura and H. Shinohara “Purity-Enhanced Bulk Synthesis of Thin Single-Wall Carbon Nanotubes Using Ion-Copper Catalysts”, 査読有、*Nanotechnology*, 22 巻、2011、pp 395602-1-6、

⑧S. Chen, H. Lim, Y. Miyata, R. Kitaura, Y. Bando, D. Golberg and H. Shinohara “Transformation of Ionic Liquid into Carbon Nanotubes in Confined Nanospace”, *Chem. Commun.*, 査読有、47 巻 2011、pp10368-10370、

⑨K. Kobayashi, R. Kitaura, F. Nishimura, H. Yoshikawa, K. Awaga and H. Shinohara “Growth of Large-Diameter (4nm) Single-Wall Carbon Nanotubes in the Nanospace of Mesoporous Material SBA-15”, *Carbon*, 査読有、49 巻、2011、pp5173-5179、

⑩J. Zhang, Y. Miyata, R. Kitaura and H. Shinohara, “Preferential Synthesis and Isolation of (6,5) Single-Wall Nanotubes from One-Dimensional C60 Coalescence”, *Nanoscale*, 査読有、3 巻、2011、pp4190-4194

[学会発表] (計 95 件)

①Shoji Suzuki, Ryo Kitaura, Yuki Sasaki, Keiichi Kamon, Yasumitsu Miyata, Hisanori Shinohara  
“Preparation of suspended Graphene and Graphene nanoribbons devices compatible With transmission electron microscopy” 第 42 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、東京大学、2012/3/6、東京、

②Hong En Lim, Yasumitsu Miyata, Ryo Kitaura, Hiromichi Kataura and Hisanori Shinohara  
“Growth of carbon nanotube from one-dimensional coalescence of aromatic compounds” 第 41 回記念フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会、首都大学、2011/9/7、東京、

③Shin-ichi Ito, Ryo Kitaura, Teppei Yamada, Hiroshi Kitagawa, Dong Yong Kim, Suguru Noda, Hirofumi Yoshikawa, Kunio Awaga, Hisanori Shinohara  
“Synthesis and characterization of AgI nanowires encapsulated in carbon nanotubes” 第 40 回記念フラーレン・ナ

ノチューブ総合シンポジウム、名城大学  
(名古屋)、2011/3/8、名古屋

- ④ Keiichi Kamon、Yasumitsu Miyata、Kazunari Ohashi、Ryo Kitaura、Masamichi Yoshimura、Hisanori Shinohara  
“CVD synthesis of high-quality graphenes using flash cooling”  
第 39 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、2010/9/7、京都

- ⑤ Daeheon Choi、Ryo Kitaura、Miyata Yasumitsu、Hisanori Shinohara  
“Fabrication of transparent conductive films using carbon nanotubes encapsulating metal-nanowires”  
第 38 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、2010/3/4、名古屋

[図書] (計 14 件)

- ① 篠原久典他、名古屋大学出版会、フラーレンとナノチューブの科学、2011、351、

- ② 篠原久典、コロナ社、カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック、2011、356、

[産業財産権]

○ 出願状況 (計 4 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：篠原久典他

権利者：名古屋大学

種類：特願

番号：2010-191787

出願年月日：2010年8月30日

国内外の別：国内

名称：カーボンナノチューブ集合体および製造法

発明者：篠原久典他

権利者：名古屋大学

種類：特願

番号：2010-196446

出願年月日：2010年9月2日

国内外の別：国内

名称：(仮) 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：篠原久典他

権利者：名古屋大学

種類：特願

番号：2011-185090

出願年月日：2011年8月26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：篠原久典他

権利者：名古屋大学

種類：特願

番号：2012-047496

出願年月日：2012年3月5日

国内外の別：国内

○ 取得状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

[その他]

ホームページ等

<http://nano.chem.nagoya-u.ac.jp/japanese/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

篠原久典 (SHINOHARA HISANORI)

研究者番号：50132725

(2) 研究分担者

菅井俊樹 (SUGAI TOSHIKI)

研究者番号：50262845

(H19年度のみ)

北浦 良 (KITAURA RYO)

研究者番号：50394903

宮田耕充 (MIYATA YASUMITSU)

研究者番号：80547555

(H21年度～H23年度)

(3) 連携研究者

なし

