

平成22年4月23日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19054012

研究課題名（和文） 修飾カーボンナノチューブの表面・界面物性の評価

研究課題名（英文）Exploring Surface and Interface properties of Modified Carbon Nanotubes

研究代表者

片山 光浩（KATAYAMA MITSUHIRO）

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：70185817

研究代表者の専門分野：ナノ材料工学、表面界面工学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：カーボンナノチューブ、表面・界面物性、吸着・脱離特性

1. 研究計画の概要

単層カーボンナノチューブ(SWNT)への原子・分子、ナノ粒子などの修飾により、特異な光・電気特性が発現することが報告されている。修飾 SWNT を新機能デバイスに応用するためには、その表面・界面物性を解明することが必要不可欠である。これを踏まえて、本研究では、原子・分子、ナノ粒子で修飾された SWNT の表面・界面物性を評価することを目的とする。そのための有効な手法として、申請者らが開発した、SWNT 探針などの機能性ナノプローブを装備した走査トンネル顕微鏡/分光(STM/STS)、STM 発光分光(フォトンSTM)、及び修飾 SWNT センサーを用いる。これらを駆使して、ナノ電気物性、吸着物性、光物性などの計測を行い、修飾 SWNT の表面・界面物性を多角的に評価することを目指す。

2. 研究の進捗状況

単層カーボンナノチューブ(SWNT)や触媒金属修飾 SWNT における種々のガス分子の吸着・脱離機構を解明した。SWNT 探針の STS 計測法を開拓し、SWNT の状態密度を高精度計測することに成功した。進展状況と新たに得られた知見は以下のとおりである。

(1) 極低温走査トンネル顕微鏡/分光(STM/STS)システムの導入、STM 発光分光システムの整備により、修飾 SWNT の電子状態・光物性評価のための準備を整えた。被覆型カーボンナノチューブ探針を 10 nm スケールでの電気伝導計測、及びナノ構造・状態密度の立体イメージングに応用し、その有用性を実証した。

(2) SWNT ガスセンサーを用いて、Pt 修飾 SWNT 上の CO 分子の吸着機構を解明した。Pt 修飾

SWNT 上では、Pt ナノ粒子のサイズ効果による常温触媒反応によって、Langmuir-Hinshelwood 機構に従う CO の酸化反応が起こることを突き止めた。

(3) 単一 SWNT の分子発光特性を評価するため、微弱発光検出用超高真空・極低温 STM システム(フォトン STM)を構築した。

(4) SWNT ガスセンサーと昇温脱離分光を用いて、SWNT 上の原子状水素の吸着・脱離機構を解明した。

(5) SWNT 上 NO₂ 分子の吸着物性の定量解析を行い、NO₂ 分子の付着係数と吸着エネルギーを実験的に見積もった。

(6) 環境効果を排除して SWNT 本来の状態密度を計測する手法として、金属探針先端に SWNT を成長させ、金属基板を試料として探針側の SWNT を STS 計測する手法を提案し、van Hove 特異性に由来する明瞭な状態密度ピークを世界で初めて捉えるとともに、第一原理計算による厳密な解析により SWNT のカイラリティの同定に成功した。これにより、フォトン STM による単一の SWNT の発光特性計測に向けた端緒を拓いた。

(7) 金属酸化膜修飾 SWNT の吸着特性を調べた結果、優れた安定性と感度を有するガスセンシング特性が発現することを見出した。

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)

単層カーボンナノチューブ(SWNT)や触媒金属修飾 SWNT 上のガス吸着・反応機構に関する研究を深化させるとともに、環境効果を排除した電子状態計測のための新手法を提案・実証した。

4. 今後の研究の推進方策

修飾単層カーボンナノチューブ (SWNT) の表面・界面物性の評価を以下のように行う。

(1) ナノ電子物性評価：被覆型カーボンナノチューブ探針や修飾 SWNT 探針を用いた高分解能走査トンネル顕微鏡/分光 (STM/STS) により、修飾 SWNT 表面の電子状態と構造を高精度で解析する。また、修飾 SWNT 先端の電子状態に着目し、実験と理論による解析を理論解析班と共同で進める。

(2) 吸着物性評価：修飾 SWNT センサーを用いて、ガス分子の吸着状態と電気伝導特性の相関を解析するとともに、STM/STS などの表面解析法により、修飾 SWNT の吸着構造と電子状態を評価する。併せて、修飾 SWNT に対する大気成分ガスの環境効果を解明し、デバイス開発班との有機的連携により、SWNT デバイスの高信頼化に向けた指針を明らかにする。

(3) ナノフォトニクス物性評価：SWNT 探針の STM 発光分光により、単一の修飾 SWNT の発光特性を計測する。また、フォトン STM 偏光計測法及び 2 探針 STM-フォトン STM 複合法により SWNT のカイラリティと局所領域の電ロクトロルミネッセンス特性の相関を解明する。

(4) ナノ電気伝導特性評価：2 探針 STM により修飾 SWNT 局所領域の電気伝導特性を解明する。

(5) 単一修飾 SWNT の表面・界面物性複合解析：STM/STS-フォトン STM-2 探針 STM 複合法などを用いて、単一の修飾 SWNT に対して各種物性のその場計測を行い、その相関を解明する。

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 29 件)

- ① W. Wongwiriyanpan, S. Inoue, Y. Okabayashi, T. Ito, R. Shimazaki, T. Maekawa, K. Suzuki, H. Ishikawa, S. Honda, H. Mori, K. Oura and M. Katayama: Highly Stable and Sensitive Gas Sensor Based on Single-Walled Carbon Nanotubes Protected by Metal-Oxide Coating Layer, Applied Physics Express **2**, 095008 1-3 (2009). (査読有)
- ② S. Inoue, H. Suto, W. Wongwiriyanpan, T. Kimura, Y. Murata, S. Honda and M. Katayama: Density of States of Single-Walled Carbon Nanotubes Grown on Metal Tip Apex, Applied Physics Express **2**, 035005 1-3 (2009). (査読有)
- ③ K. Yoshihara, K. Ishida, W. Wongwiriyanpan, S. Inoue, Y. Okabayashi,

S. Honda, Y. Nishimoto, Y. Kuwahara, K. Oura and M. Katayama: Hydrogen Interaction with Single-Walled Carbon Nanotubes, Applied Physics Express **1**, 094001 1-3 (2008). (査読有)

- ④ W. Wongwiriyanpan, S. Inoue, T. Ito, R. Shimazaki, T. Maekawa, K. Suzuki, H. Ishikawa, S. Honda, K. Oura and M. Katayama: Highly Sensitive Detection of Carbon Monoxide at Room Temperature Using Platinum-Decorated Single-Walled Carbon Nanotubes, Applied Physics Express **1**, 014004 1-3 (2008). (査読有)
- ⑤ 片山光浩, 本多信一: カーボンナノチューブを用いた超高感度ガスセンサー開発”, 応用物理 **76**, 1164-1168 (2007). (査読有)

[学会発表] (計 26 件)

- ① Shin-ichi Honda: Scanning Tunneling Spectroscopy Study of Single-Walled Carbon Nanotubes Grown on Metal Tip Apex - Emergence of van Hove Singularity, International Symposium on Carbon Nanotube Nanoelectronics, ホテル大観荘 (宮城県宮城郡松島町), 2009 年 6 月 11 日.
- ② 片山光浩: 単層カーボンナノチューブの吸着物性と超高感度ガスセンサー応用, 第 49 回真空に関する連合講演会 (特別講演), くにびきメッセ (島根県松江市), 2008 年 10 月 30 日.
- ③ Winadda Wongwiriyanpan: Single-Walled Carbon Nanotube Thin-Film Sensor for Ultrasensitive Gas Detection, 第 68 回応用物理学会学術講演会 (JJAP 論文奨励賞受賞記念講演), 北海道工業大学 (北海道札幌市), 2007 年 9 月 5 日.

[その他]

http://nmc.eei.eng.osaka-u.ac.jp/index_j.html