

科学研究費補助金研究成果報告書

平成24年5月22日現在

機関番号：14401

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

研究成果の概要（和文）：本研究では、研究代表者らが独自に開発した、単層カーボンナノチューブ薄膜ガスセンサー、単層カーボンナノチューブサスペンド探針を用いた走査トンネル分光法、及びトンネル電流誘起発光分光法などを駆使して、原子・分子、ナノ粒子で修飾された単層カーボンナノチューブのガス吸着物性、ナノ電子物性、光物性を探査することにより、修飾カーボンナノチューブの表面・界面物性を多角的に解明した。

研究成果の概要（英文）：In this study, we elucidated the surface and interface properties of the modified single-walled carbon nanotubes (SWNTs) such as atom- and/or molecule-adsorbed SWNTs and nanocluster-decorated SWNTs from many directions by exploring their gas adsorption properties, nanoelectronic properties, and optical properties with use of our newly developed methods; SWNT thin-film sensor, scanning tunneling spectroscopy of SWNT-suspended tip, and scanning tunneling microscope-induced light emission analysis.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	41,400,000	0	41,400,000
2008年度	27,000,000	0	27,000,000
2009年度	6,700,000	0	6,700,000
2010年度	6,700,000	0	6,700,000
2011年度	6,500,000	0	6,500,000
総計	88,300,000	0	88,300,000

研究分野：ナノ材料工学、表面界面物性工学

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：単層カーボンナノチューブ、表面・界面物性、吸着・脱離特性、ナノ電子物性、光物性

1. 研究開始当初の背景

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おり、新機能デバイスへの応用が期待されて

いる。そのためには、修飾 SWNT の表面・界面物性を解明することが必要不可欠であるが、それらは未だ十分な探査がなされていない状況であった。

2. 研究の目的

本研究では、原子・分子、ナノ粒子で修飾された単層カーボンナノチューブ (SWNT) の吸着物性、ナノ電子物性、光物性を探索することにより、修飾 SWNT の表面・界面物性を多角的に評価することを目的とした。

3. 研究の方法

修飾単層カーボンナノチューブ (SWNT) の表面・界面分析法として、研究代表者らが独自に開発した、SWNT 薄膜ガスセンサー、SWNT サスペンド探針を用いた走査トンネル分光法 (STS)、及びトンネル電流誘起発光分光法 (STM-LE) などを駆使し、修飾 SWNT のガス吸着・脱離物性、ナノ電子物性、光物性を評価した。

4. 研究成果

本研究を通して、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・脱離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。特に、後者では、SWNT をサスペンドさせた探針を用いた走査トンネル分光 (STS) 計測法を提案し、SWNT の状態密度を高精度かつ環境効果を排除して計測することに成功した。今後、本手法とトンネル電流誘起発光分光法 (STM-LE) との組み合わせにより、単一 SWNT の光物性の包括的な解明に繋がるものと期待される。本研究により得られた知見は以下のとおりである。

(1) SWNT 薄膜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。

(2) SWNT 薄膜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。

(3) 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定量した。

(4) 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。

(5) 触媒微粒子/保護膜修飾 SWNT による水素センシングにおいて、優れた選択性と感度・安定性を示すことを見出し、その検知メカニズムを解明した。

(6) ZnO 被膜 SWNT 上の紫外光照射による酸素吸着・脱離機構を解明した。

(7) 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、探針側にサスペンドされた 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、トンネル電流誘起発光分光法 (STM-LE) による単一の SWNT の発光特性計測に向けた端緒を拓いた。

(8) SWNT サスペンド探針からの STM-LE において、単一の SWNT からの微弱発光検出に成功し、STS スペクトルとの比較により、それが van Hove 特異点間の電子遷移による発光であることを突き止めた。

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 4 3 件)

- ① K. Itabashi, H. Tabata, W. Wongwiriyan, S. Minami, K. Matsushita, R. Shimazaki, T. Ueda, T. Ito and M. Katayama: Ultraviolet Photoresponse Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes Decorated with Thickness-Controlled ZnO Layer by Pulsed Laser Deposition, Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 055104 1-4 (2012). (査読有)
DOI:10.1143/JJAP.51.055104
- ② W. Wongwiriyan, Y. Okabayashi, S. Minami, K. Itabashi, T. Ueda, R. Shimazaki, T. Ito, K. Oura, S. Honda, H. Tabata and M. Katayama: Hydrogen Sensing Properties of Protective-Layer-Coated Single-Walled Carbon Nanotubes with Palladium Nanoparticle Decoration, Nanotechnology **22**, 055501 1-5 (2011). (査読有)
DOI:10.1088/0957-4484/22/5/055501
- ③ W. Wongwiriyan, 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)
DOI:10.1143/APEX.2.095008
- ④ S. Inoue, H. Suto, W. Wongwiriyan, 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)
DOI:10.1143/APEX.2.035005

- ⑤H. Suto, Y. Murata, T. Matsumoto, Y. Enomoto, M. Morifuji, S. Honda and M. Katayama: Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy Study of a Steep Facet Surface on Ge Nanocrystal Grown on Si(111), *Applied Physics Express* **2**, 035002 1-3 (2009). (査読有)
DOI:10.1143/APEX.2.035002
- ⑥W. Wongwiryapan, S. Inoue, S. Honda and M. Katayama: Adsorption Kinetics of NO₂ on Single-Walled Carbon Nanotube Thin-Film Sensor, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 8145-8147 (2008). (査読有)
DOI:10.1143/JJAP.47.8145
- ⑦K. Yoshihara, K. Ishida, W. Wongwiryapan, 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)
DOI:10.1143/APEX.1.094001
- ⑧Y. Murata, T. Kimura, T. Matsumoto, S. Honda and M. Katayama: Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Facet Surfaces of Self-organized Nanocrystal Using Metal-coated Carbon Nanotube Tip, *Surf. Sci.* **602**, L29-L32 (2008). (査読有)
DOI:10.1016/j.susc.2007.12.039
- ⑨W. Wongwiryapan, 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)
DOI:10.1143/APEX.1.014004
- ⑩K. Yoshihara, S. Fujii, H. Kawai, K. Ishida, S. Honda, M. Katayama and K. Oura: Fabrication of Screen-printed Field Electron Emitter Using Length-controlled and Purification-free Carbon Nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 113109 1-3 (2007). (査読有)
DOI:10.1063/1.2784194
- ⑪S. Yoshimoto, Y. Murata, K. Kubo, K. Tomita, K. Motoyoshi, T. Kimura, H. Okino, R. Hobara, I. Matsuda, S. Honda, M. Katayama and S. Hasegawa: Four-Point-Probe Resistance Measurements Using PtIr-Coated Carbon Nanotube Tips, *Nano Letters* **7**, 956-959 (2007). (査読有)
DOI:10.1021/nl0630182

- ⑫S. Fujii, S. Honda, H. Machida, H. Kawai, K. Ishida, M. Katayama, H. Furuta, T. Hirao and K. Oura: Efficient Field Emission from an Individual Aligned Carbon Nanotube Bundle Enhanced by Edge Effect, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 153108 1-3 (2007). (査読有)
DOI:10.1063/1.2721876

[学会発表] (計 7 2 件)

- ①Shinichi 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 (CNTNE2009), 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.
- ③Winadda Wongwiryapan: 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.

[産業財産権]

○出願状況(計1件)

名称: ガス検知素子

発明者: 片山光浩, 尾浦憲治郎, 本多信一, 伊藤達也, 嶋崙僚太郎, 鈴木健吾

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2008-200991

出願年月日: 平成20年8月4日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

桑原 裕司 (KUWAHARA YUJI)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 00283721

本多 信一 (HONDA SHINICHI)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：90324821

田畑 博史 (TABATA HIROSHI)
大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：00462705

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者

Winadda Wongwiriyan
King Mongkut's 工科大学・College of
Nanotechnology・講師