

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 4 月 23 日現在

機関番号：22604

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007 ～ 2011

課題番号：19051012

研究課題名（和文）

配列ナノ空間物質の磁気共鳴プローブ法

研究課題名（英文）

NMR in nanostructural materials

研究代表者

真庭 豊 (MANIWA YUTAKA)

首都大学東京・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：70173937

研究成果の概要（和文）：

カーボンナノチューブ (CNT) やゼオライト鋳型炭素 (ZTC)、エレクトライド超伝導体 C12A7 等のナノ構造物質の性質とその細孔内に物質を挿入することにより得られる新規ナノ構造物質の研究を NMR、計算機実験、X 線回折実験、光電子分光実験などにより行った。ナノ構造を駆使することにより、バルクにはない水の新規誘電体や酸素分子の新規磁性体が作製できる可能性が議論された。

研究成果の概要（英文）：

Nanostructural materials, such as carbon nanotubes (CNTs), zeolite-templated carbons, and electride superconductors, were investigated by NMR, X-ray diffraction, photoemission spectroscopy, and molecular dynamics calculations to reveal their physical properties. It was discussed that a lot of novel properties which cannot be observed in the bulk can be obtained by nano-structural modification and complex.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	13,300,000	0	13,300,000
2008 年度	12,400,000	0	12,400,000
2009 年度	8,900,000	0	8,900,000
2010 年度	5,300,000	0	5,300,000
2011 年度	2,600,000	0	2,600,000
総計	42,500,000	0	42,500,000

研究分野：ナノ物性

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：NMR、クラスター固体、エレクトライド、カーボンナノチューブ、アイスナノチューブ、超伝導、誘電体、水

1. 研究開始当初の背景

原子スケールの制限空間内に閉じ込められた物質系は、バルクにない特異な性質を示す。このような例としては、研究開始前から、ゼオライト内に吸蔵されたアルカリ金属における（反）強磁性の出現、カーボンナノチューブ (CNT) の 1 次元空洞内の水における新規相転移挙動や構造の発現、籠状物質内に閉じ込められた原子挙動に関連した緒物性

の異常等が知られていた。研究開始当初の本グループでは、CNT 内の水がアイスナノチューブと呼ばれる新規氷を形成すること、低温で水と雰囲気ガスが交換する交換転移を示すことを見出しており、また NMR による CNT 複合体（内包 CNT）やシリコンクラスレート化合物の電子状態の研究を行っていた。一方、本グループの周辺グループでは、セメント超伝導体 C12A7 の研究、ボロンクラスター固体

における超伝導体の探索、ゼオライトに吸蔵されたアルカリ金属についての系統的な実験的・理論的研究、新規ナノ炭素材料の開発、籠状物質における超伝導や熱電特性の研究などが行われていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ナノ空間に閉じ込められた物質系がどのような構造をとり、どのような性質を示し、その発現機構がどのようなかを明らかにすることである。具体的研究課題として、これまで本研究グループが行ってきた内包CNT系の構造・相挙動・物性の研究を継続するとともに、本特定研究内の他グループと協力して、新規ナノ空間・ナノ配列空間内の物質の科学を強力に推進する。

3. 研究の方法

NMR、放射光を用いたX線回折および光電子分光実験、計算機シミュレーションを主な手段とし、他に磁化測定や比熱などの汎用物性測定装置を用いた研究を行った。

4. 研究成果

本研究期間内の主な研究成果を以下に示す。
 (1) CNTの電子状態と空洞内部の1次元フラレンC₆₀分子のNMR: 平均直径13.5Åのカーボンナノチューブ内のC₆₀の¹³C-NMRスペクトルとスピン格子緩和時間を300Kから4.2Kの温度領域において測定した。¹³C核をエンリッチしたC₆₀分子を用いてC₆₀分子のNMRを選択的に観察し、CNT内部の“C₆₀結晶”が、バルク結晶のような分子配向に関する相転移を示さないこと、30K程度の低温まで異常な高速回転運動を行っていることなどが明らかになった。また、半導体型と金属型の高純度の単層カーボンナノチューブ (SWCNT) の炭素核の粉末NMRスペクトルの観察に初めて成功した (図1)。

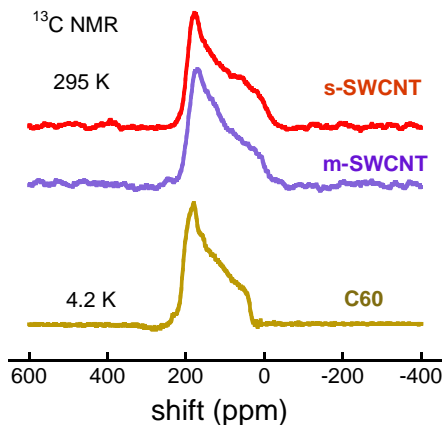


図1 半導体(s-SWCNT)型と金属(m-SWCNT)型CNTフィルム中の¹³C-NMRスペクトル。最下段は比較のためC₆₀固体の粉末スペクトル。

(2) セメント超伝導体C12A7のNMRによる研究 (図2) : アルミ核のNMR実験を行い、C12A7セメント超伝導体の電子状態を研究した。電子ドープしたものと電子ドープ前のNMRスペクトルおよびスピン格子緩和時間を観測して、電子ドープされたC12A7超伝導体は、ケージ伝導バンドと呼ばれる伝導バンドによって金属性が現れるエクトライド超伝導体であることが確認された。

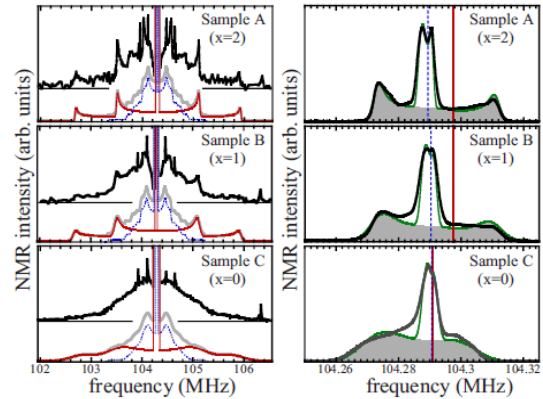


図2 セメント超伝導体C12A7の²⁷Al-NMRスペクトル。左: 全スペクトル。右: (1/2 ⇌ 1/2)遷移スペクトル。結晶内にアルミは2サイトあり、電子ドープ量Xが増すとその内の1サイトが僅かにシフトして金属化することが分かる。しかし金属化の程度は小さく、伝導電子の波動関数はケージ部分に大きな振幅をもつことが確認された。

(3) フラーレンピーポッドの光電子分光実験 : かご状炭素フラレンを内包したSWCNTの電子状態を光電子分光実験により調べた。フラレンC₇₀の場合は、SWCNTとの間に電荷移動はみられなかったが、金属を内包したフラレンDy@C₈₂において電荷移動が生じることが明らかになり、金属内包フラレンを内包したSWCNTが興味深い電子状態を有する物質であることが示された。

(4) カーボンナノチューブ内の水の誘電特性 (図3) : 水分子は、大きな永久電気双極子モーメントをもつ。本研究では、水内包SWCNTについて電場を印加した条件における分子動力学計算を行い、その誘電特性を調べた。結果は以下のとおりである。細いCNTでは電気分極が時間とともに著しく揺らぐことが観察されたが、十分低温では奇数員環アイスナノチューブが形成され、一定の自発分極を有する強誘電体 (フェリ誘電体) となった。また、偶数員環アイスナノチューブが形成される場合は、反強誘電体となった。その分極ヒステリシスは階段状の挙動を示し、アイスナノチューブを構成する水チェーンの分極が1本ずつ反転する、バルク物質では見られない特異な性質の誘電体であることが明らか

かになった。この結果は、アイスナノチューブが極微小の多値誘電体メモリーの原理を与えることを示唆している。

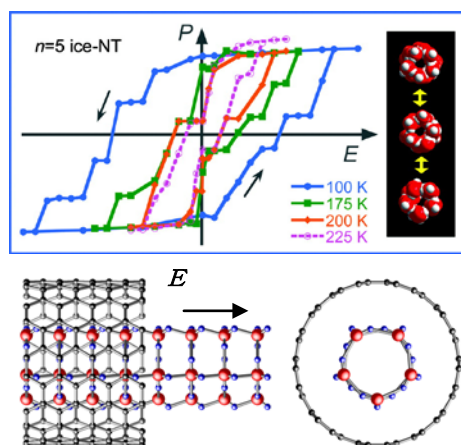


図3 上) 5員環 ice NT の電気分極のヒステリシス。横軸は $\pm 3 \times 10^9 \text{V/M}$ 、縦軸は $\pm 8 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 。下) 5員環 ice NT の構造モデル。プロトン (小さな青球) が秩序化しており、右方向に分極した状態。電場 E はチューブ軸方向に印加。

(5) SWCNT空洞内の酸素分子の構造予測と磁性 (図4) : 酸素分子は、スピン $S=1$ の磁性分子である。酸素分子間の交換相互作用は、分子の相対的な配向に依存して、反強磁性的から強磁性的に変化する。本研究では、分子動力学計算の手法を用いて、SWCNTに内包された酸素分子の構造と磁性を調べた。その結果、SWCNT内では、酸素分子はバルクにない分子配列を示すことが明らかになった。すなわちSWCNT直径が太くなるに従い、1次元分子鎖、1次元ジグザグ鎖、螺旋状酸素チューブなどが順次形成されることが示唆された。対応して細いCNTではスピン1の反強磁性1次元鎖が形成され、最初の酸素分子によるハルデン磁性体となることが予測された。さらに、本予測を確認するために、直径8 Å近傍の高純度SWCNT試料を作製して、パルス強磁場による磁化過程の測定を特定研究内の大阪大学のグループとの共同研究として行った。(結果は論文として投稿準備中である。)

(6) ゼオライト鑄型炭素 (ZTC) などによる研究 : ZTC はゼオライトを鑄型として作られる炭素を主成分とする新規ナノ構造炭素である。3次元的に規則的に並んだ直径1ナノメートルサイズの細孔を有する。本研究では、本特定研究内の京谷グループから提供されたZTC試料を使って、その細孔中に水やガス分子を吸着する研究を行った。140w%もの大量の水がZTC内部に吸着されることが分かり、その水はNMR、DSC、X線回折実験、計算機実験などから200K以下まで液体的であることが分かった。今後ZTC内部の水は、バルク水

の過冷却状態やアモルファル状態を研究する3次元的なモデルとなり得ると期待される。また、分子性ナノ多孔質細孔中の水についてのNMRの実験を行い、そのダイナミクスについての情報を得た。

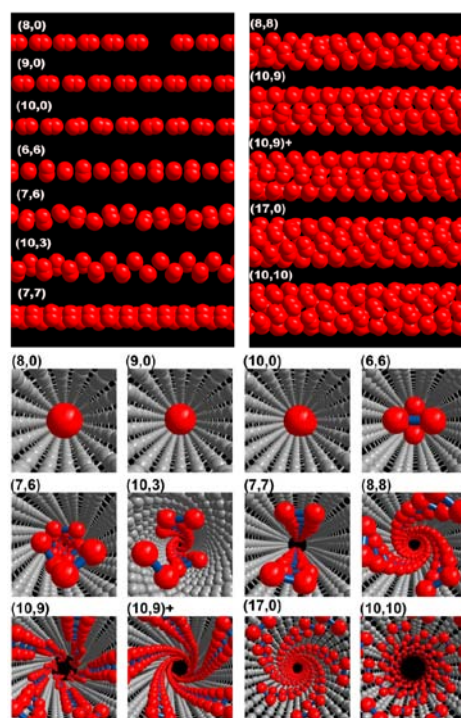


図4 様々な直径をもつSWCNT内部の酸素の低温凝縮構造。上) 側面図。下) チューブ軸方向から見た構造。

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19件)

- ① H. Kyakuno, K. Matsuda, H. Yahiro, Y. Inami, T. Fukuoka, Y. Miyata, K. Yanagi, Y. Maniwa, H. Kataura, T. Saito, M. Yumura, and S. Iijima, Confined water inside single-walled carbon nanotubes: Global phase diagram and effect of finite length, J. Chem. Phys. 134, 244501-14, (2011), Doi: 10.1063/1.3593064
- ② K. Yanagi, R. Moriya, Y. Yomogida, T. Takenobu, Y. Naito, T. Ishida, H. Kataura, K. Matsuda, Y. Maniwa, Electrochromic Carbon Electrodes: Controllable Visible Color Changes in Metallic Single-Wall Carbon Nanotubes, Adv. Mater. 23, pp2811-2814 (2011), Doi: 10.1002/adma.201100549
- ③ K. Hanami, T. Umesaki, K. Matsuda, Y. Okabe, Y. Maniwa, Y. Miyata, H. Kataura,

- One-Dimensional Oxygen and Helical Oxygen Nanotubes inside Carbon Nanotubes, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 023601-1~4, (2010)
- ④ H. Kyakuno, K. Matsuda, H. Yahiro, T. Fukuoka, Y. Miyata, K. Yanagi, Y. Maniwa, H. Kataura, T. Saito, M. Yumura, and S. Iijima, Global Phase Diagram of Water Confined on the Nanometer Scale, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 083802-1~4 (2010)
- ⑤ R. Mitsuhashi, Y. Suzuki, Y. Yamanari, H. Mitamura, T. Kambe, N. Ikeda, H. Okamoto, A. Fujiwara, M. Yamaji, N. Kawasaki, Y. Maniwa & Y. Kubozono, Superconductivity in alkali-metal-doped picene, *Nature* **464**, pp76-79 (2010)
- ⑥ K. Matsuda, Y. Konaka, Y. Maniwa, S. Matsuishi, and H. Hosono, Electronic state and cage distortion in the room-temperature stable electride $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{O}^{2-})_{2-x}(\text{e}^-)_{2x}$ as probed by ^{27}Al NMR, *Phys. Rev. B* **80**, 245103-5 (2009)
- ⑦ F. Mikami, K. Matsuda, H. Kataura, Y. Maniwa, Dielectric Properties of Water inside Single-Walled Carbon Nanotubes, *ACS Nano*, **3**, pp1279-1287 (2009), DOI:10.1021/nn900221
- ⑧ Y. Nakayama, S. Fujiki, Y. Hirado, H. Shiozawa, H. Ishii, T. Miyahara, Y. Maniwa, T. Kodama, Y. Achiba, H. Kataura, Y. Kubozono, M. Nakatake and T. Saitoh: Photoemission study of electronic structures of fullerene and metallofullerene peapods, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **245**, 2025-2028 (2008)
- ⑨ K. Matsuda, Y. Maniwa, H. Kataura, Highly rotational C60 dynamics inside single-walled carbon nanotubes: NMR observations, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 075421
- ⑩ Y. Miyata, K. Yanagi, Y. Maniwa, H. Kataura, Highly stabilized conductivity of metallic single wall carbon nanotube thin films, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 3591-3596
- ⑪ Y. Miyata, K. Yanagi, Y. Maniwa, T. Tanaka, H. Kataura, Diameter analysis of rebundled single-wall carbon nanotubes using X-ray diffraction: verification of chirality assignment based on optical spectra, *J. Phys. Chem. C* **112**(2008) pp. 15997 - 16001
- ⑫ Y. Miyata, K. Yanagi, Y. Maniwa, and H. Kataura, Optical evaluation of the metal-to-semiconductor ratio of single-wall carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. C* **112**(2008)pp. 13187-13191
- ⑬ Y. Miyata, T. Kawai, Y. Miyamoto, K. Yanagi, Y. Maniwa, and H. Kataura, Bond-curvature effect on burning of single-wall carbon nanotubes, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **244** (2007) 4035-4039
- ⑭ K. Yanagi, K. Iakoubovskii, H. Matsui, H. Matsuzaki, H. Okamoto, Y. Miyata, Y. Maniwa, S. Kazaoui, N. Minami, and H. Kataura, Photosensitive Function of Encapsulated Dye in Carbon Nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 4992-4997 (2007)
- ⑮ Y. Maniwa, K. Matsuda, H. Kyakuno, S. Ogasawara, T. Hibi, H. Kadowaki, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kataura, Water-filled single-wall carbon nanotubes as molecular nanovalves, *Nature Materials* **6**, 135-141 (2007)
- [学会発表] (計 55 件)
- ① 鷺谷智、松田和之、福岡智子、中井佑介、柳和宏、真庭豊、片浦弘道、「 ^{13}C NMR と x線回折による C_{60} ピーポッド-2 層カーボンナノチューブ変換過程の研究」、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 年 3 月 6 日-8 日、3 月 6 日
- ② 客野遥、松田和之、中井祐介、福岡智子、真庭豊、西原洋知、京谷隆、「ゼオライト鑄型炭素 (ZTC) に吸着した水の構造と相挙動」、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 年 3 月 6 日-8 日、3 月 8 日
- ③ H. KYAKUNO, K. MATSUDA, T. FUKUOKA, Y. MANIWA, H. NISHIHARA, and T. KYOTANI, Water Adsorption in Zeolite Templated Carbon, International Conference of New Science Created by Materials with Nano Spaces: From Fundamentals to Applications, Sendai, Japan (November 23 - 26, 2011), November 25.
- ④ M. Hagiwara, M. Ikeda, K. Yanagi, K. Matsuda, Y. Maniwa, High-field magnetism of 1D-arrayed oxygen molecules confined within a single-walled carbon nanotube, International Conference of New Science Created by Materials with Nano Spaces: From Fundamentals to Applications, Sendai, Japan, November 23-26, 2011
- ⑤ M. Hagiwara, M. Ikeda, K. Yanagi, K. Matsuda, Y. Maniwa,

- High-field magnetization of oxygen molecules confined within a single-walled carbon nanotube, 16th international symposium on intercalation compounds (ISIC16), Seč-Ústupy, Czech Republic, May 22-27, 2011
- ⑥ 神谷謙光、松田和之、真庭豊、兵藤宏、金泓基、木村薫、Li, Mg, Vドーブβ菱面体晶ボロンの核磁気共鳴、日本物理学会2009年秋季大会、熊本(熊本大学黒髪キャンパス)、9月26日、26pYD-8 (2009) .
- ⑦ 三上史記、松田和之、真庭豊、「カーボンナノチューブ(CNT)内包水の誘電特性」、日本物理学会第64回年次大会、東京、3月27日-30日、27pRF-4、(2009) .
- ⑧ 原田啓太郎、花見圭一、松田和之、真庭豊、手島正吾、中村壽、「単層カーボンナノチューブに内包された酸素の第一原理電子状態計算」、日本物理学会第64回年次大会、東京、3月27日-30日、29pYH-1、(2009) .
- ⑨ 小中雄介、松田和之、真庭豊、松石聡、細野秀雄、「無機エレクトライド $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の ^{27}Al NMR」、日本物理学会第64回年次大会、東京、3月27日-30日、27pPSB-44、(2009) .
- ⑩ 三上史記、松田和之、真庭豊、「単層カーボンナノチューブ内における水クラスタの誘電特性」、第36回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、名古屋、2009年3月2日-4日、1P-26、(2009) .
- ⑪ 原田啓太郎、松田和之、真庭豊、手島正吾、中村壽、「第一原理計算による酸素内包単層カーボンナノチューブの電子状態予測」、第36回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、名古屋、2009年3月2日-4日、1P-25、(2009) .
- ⑫ 小中雄介、松田和之、真庭豊、松石聡、細野秀雄、「セメント超伝導体 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の ^{27}Al NMR」、日本物理学会秋季大会、盛岡、9月20日-23日、22pWF-2、(2008) .
- ⑬ 客野遥、三上史記、今泉利美、松田和之、齋藤毅、大嶋哲、湯村守雄、飯島澄男、宮田耕充、片浦弘道、真庭豊、「単層カーボンナノチューブ内部の水の相転移」、第35回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、東京、8月27日-29日、3P-45、(2008) .
- ⑭ 松田和之、片浦弘道、真庭豊、「C60 ピーポッドの ^{13}C NMR」、第35回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、東京、8月27日-29日、3P-44、(2008) .
- ⑮ 宮田耕充、柳和宏、真庭豊、片浦弘道、「光学測定による金属および半導体単層カーボンナノチューブの比率評価」、第35回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、東京、8月27日-29日、3P-38、(2008) .
- ⑯ 客野遥、宮田耕充、松田和之、門脇広明、真庭豊、片浦弘道、齋藤毅、大嶋哲、湯村守雄、飯島澄男、「単層カーボンナノチューブへの水分子吸着；吸着等温線」日本物理学会63回年次大会2008年3月22日~26日近畿大学東大阪キャンパス(大阪府東大阪市)
- ⑰ 廣津智之、三上史記、松田和之、門脇広明、真庭豊、片浦弘道、「単層カーボンナノチューブに吸着したメタン分子のNMR」日本物理学会63回年次大会2008年3月22日~26日近畿大学東大阪キャンパス(大阪府東大阪市)
- ⑱ 中山裕二、藤木伸一郎、塩沢秀次、石井廣義、宮原恒晃、真庭豊、兒玉健、鈴木信三、阿知波洋次、片浦弘道、仲武昌史、齋藤智彦、「金属内包フラーレンを内包した単層カーボンナノチューブの光電子分光」、日本物理学会63回年次大会2008年3月22日~26日近畿大学東大阪キャンパス(大阪府東大阪市)
- ⑲ 伊奈真吾、柳和宏、宮田耕充、真庭豊、片浦弘道、「密度勾配超遠心法による二層カーボンナノチューブの分離」第34回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム2008年3月3日~5日(名城大学) .
- ⑳ 客野遥、宮田耕充、馬子貴之、梅崎智之、廣津智之、松田和之、門脇広明、片浦弘道、齋藤毅、大嶋哲、湯村守雄、飯島澄男、真庭豊、直径2nm-SWCNTへの水分子吸着」日本物理学会第62回年次大会2007年9月21日~24日(北海道大学) .
- 21 廣津智之、松田和之、門脇広明、真庭豊、片浦弘道、「単層カーボンナノチューブに吸着したメタン分子のNMR」日本物理学会第62回年次大会2007年9月21日~24日(北海道大学)
- 22 真庭豊：カーボンナノチューブにおける内包分子交換転移(招待講演)日本物理学会第62回年次大会2007年9月21日~24日(北海道大学) .
- 23 梅崎智之、廣津智之、客野遥、宮田耕充、松田和之、片浦弘道、門脇広明、真庭豊、「単層カーボンナノチューブへ吸着した酸素分子の研究」、日本物理学会第62回年次大会2007年9月21日~24日(北海道大学) .
- 24 客野遥、小笠原俊介、日比寿栄、宮田耕充、松田和之、門脇広明、鈴木信三、阿知波洋次、片浦弘道、齋藤毅、大嶋哲、湯村守雄、飯島澄男、真庭豊、「水吸蔵単層カーボンナノチューブのガス吸着」、第33回フラーレン・ナノチューブ総合シン

- ポジウム 2007年7月11日～13日(九州大学).
- 25 廣津智之、松田和之、馬子貴之、門脇広明、真庭豊、片浦弘道、「単層カーボンナノチューブに吸着したメタンのNMR」、第33回フラレン・ナノチューブ総合シンポジウム 2007年7月11日～13日(九州大学).
- 26 廣津智之、谷津祥明、松田和之、門脇広明、真庭豊、片浦弘道、「単層カーボン単層カーボンナノチューブに吸着したメタンのNMR」、日本物理学会春季大会 2007年3月18日～21日(鹿児島大).
- 27 久保寺利光、門脇広明、M. A. AdamsA、柴田薫、佐藤卓、松田雅昌、真庭豊、松田和之、片浦弘道、「カーボンナノチューブに吸着された水分子の状態」、日本物理学会春季大会 2007年3月18日～21日(鹿児島大).
- 28 中山裕二、藤木伸一郎、塩澤秀次、石井廣義、高山泰弘、宮原恒あき、真庭豊、兒玉健、鈴木信三、阿知波洋次、片浦弘道、仲武昌史、齋藤智彦、「フラレンピーポッドの光電子分光」日本物理学会春季大会 2007年3月18日～21日(鹿児島大).

[図書] (計5件)

- ① 松田和之、真庭豊、「10.2 水内包SWCNT」pp196-199、および「10.3 酸素など気体分子内包SWCNT」pp199-201 カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック、コロナ社、2011年、フラレン・ナノチューブ・グラフェン学会編
- ② Y. Maniwa and H. Kataura, Synthesis and Applications of Water Nanotubes, T. Kijima (Ed.): INORGANIC AND METALLIC NANOTUBULAR MATERIALS, Topics in Applied Physics 117, pp247-259 (DOI 10.1007/978-3-642-03622-4_18), Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010
- ③ 真庭豊、片浦弘道、有機・無機・金属ナノチューブ(清水敏美/木島剛編、フロンティア出版、2007)、第11章 水のナノチューブの合成と応用 pp265-271
- ④ 真庭豊、有機貯蔵材料とナノ技術(市川勝監修、シーエムシー出版、2007) 3.2 ナノ細孔炭素材料の分子選択的吸着特性 pp100-112
- ⑤ 真庭豊、片浦弘道、電子ジャーナル、2007 インクジェット技術大全「CNTインクジェット技術によるnm配線の可能性」 p102

[産業財産権]

- 出願状況 (計1件)

特願 2008-311807(H20/12/08 出願)

名称：強誘電体及び記憶装置
 発明者：真庭豊、松田和之、三上史記
 出願人：公立大学法人首都大学東京
 国内特許

○取得状況 (計3件)

名称：ガス透過性の制御方法、及びガス透過性の制御装置
 発明者：真庭豊、松田和之、馬子貴之、坪根徳明、片浦弘道
 権利者：公立大学法人首都大学東京、独立行政法人産業技術総合研究所
 番号：特許第4863444
 取得年月日：平成23年11月18日
 国内特許

名称：アイスナチューブの作製方法、アイスナチューブ及びアイスナチューブの使用
 発明者：真庭豊、片浦弘道、
 権利者：JST-産総研
 番号：特許第4604169
 取得年月日：平成22年10月15日
 国内特許

名称：ガスハイドレード生成用煤、煤の製造方法、ガスハイドレード生成用煤の使用
 方法、煤の使用
 方法、ガスセンサ、圧力センサ、及び分子ふるい
 発明者：真庭豊、片浦弘道、松田和之、小笠原俊介、鈴木信三
 権利者：独立行政法人産業技術総合研究所
 番号：特許第4518966
 取得年月日：平成22年5月28日
 国内特許

6. 研究組織

(1) 研究代表者

真庭豊 (MANIWA YUTAKA)
 首都大学東京・大学院理工学研究科・教授
 研究者番号：70173937

(2) 研究分担者

松田和之 (MATSUDA KAZUYUKI)
 首都大学東京・大学院理工学研究科・助教
 研究者番号：60347268

研究分担者

石井廣義 (ISHI HIROYOSHI)
 首都大学東京・大学院理工学研究科・准教授
 研究者番号：90128562