

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 4 月 1 日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14088

研究課題名(和文) ナノチューブ鑄造法による1次元遷移金属カルコゲナイドの精密合成と物性評価

研究課題名(英文) Template synthesis of one-dimensional transition metal chalcogenides inside nanotubes

研究代表者

中西 勇介 (Nakanishi, Yusuke)

首都大学東京・理学研究科・助教

研究者番号：50804324

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では遷移金属カルコゲナイドの新奇一次元物質(ナノワイヤー)の創製に成功した。このナノワイヤーは針状物質の単針であり、理論研究は40年近く前に遡るが、合成困難で実験研究が進んでいなかった。研究代表者らは、直径数ナノメートル程度の『ナノ試験管』であるカーボンナノチューブを鑄型に用い、その合成・評価に取り組んだ。実験・理論計算によって反応機構を解明し、その知見に基づき、高収率汎用合成法を確立した。さらに、原子分解能透過電子顕微鏡によってナノワイヤーの構造を原子レベルで解明し、さらに他のナノワイヤーにはない周期的な「ねじれ」をもつことを世界に先駆けて明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本ナノワイヤーは「ポストナノカーボン」として物性物理学で以前から重要性が認識され、多くの研究者が合成に挑戦してきたが、有力な合成法はなかった。カーボンナノチューブを用いた鑄造反応は本ナノワイヤーを合成する唯一の手段である。これにより、長年困難だった物性研究が飛躍的に進み、未知の量子現象や新機能の発見が期待できる。また、本ナノワイヤーはカーボンナノチューブの電気・熱輸送特性を大きく変調することがわかっており、カーボンナノチューブを材料にした両極性トランジスターや高効率な熱電変換素子が実現する可能性もある。それにより、工学分野への波及効果も期待でき、省エネルギー社会の実現にも貢献できる。

研究成果の概要(英文)：Atomically thin 1D transition metal monochalcogenides (TMMs) have been anticipated as promising building blocks for integrated nanoelectronics. However, their isolation has thus far remained a challenge, due to the lack of effective techniques. In this work, we report the facile synthesis of TMM nanowires by using carbon nanotubes as molds. Each nanowire is perfectly separated by a carbon nanotube with a minimal interaction, enabling detailed characterization of the single-wires. Experimental and theoretical analyses revealed that the choice of suitable metal oxides as a precursor provides feasible yields for their characterization. Transmission electron microscopy revealed unusual torsional motions absent in their bulk crystals. These vdW-wired materials offer solutions to theoretical questions such as low-dimensional electromechanical behavior and practical concerns such as flexible nanocables and high-efficiency cathodes.

研究分野：ナノサイエンス, ナノ材料科学

キーワード：ナノワイヤー カーボンナノチューブ 原子分解能電子顕微鏡 鑄型合成 遷移金属カルコゲナイド

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

物質のサイズをナノスケールまで小さくすると性質が変化する。これは、ナノサイエンスの根幹をなす基本原理である。グラフェンの発見を機にモリブデナイト (MoS_2) や黒リンといった層状物質が注目され、その単層が多層とは異なる性質 (直接遷移発光, 超伝導転移点の上昇など) を示すことが明らかになった。これらの層状物質はファンデルワールス相互作用を介して層間が結合しており、「二次元ファンデルワールス結晶」と呼ばれる。二次元ファンデルワールス結晶の研究は 2010 年以降に爆発的に進展し、いまや物性物理学・材料化学の分野で世界的に大きな潮流となっている。

2. 研究の目的

ファンデルワールス結晶は二次元ばかりではない。直径 1 ナノメートル (nm) の極細針が束になった遷移金属カルコゲナイド (Transition metal monochalcogenide, TMM) は一次元のファンデルワールス結晶と言える (図 1)。この TMM の単針 (ナノワイヤー) はバルクには見られない「ねじれ」の自由度をもつことが理論的に予測され、ねじれ角に応じてバンドギャップを自在に変えることが予想されている (I. Popov *et al.*, *Nano Lett.* 2008)。しかし、孤立した TMM ナノワイヤーの合成は難しく、実際の物性は依然不明である。「一次元ファンデルワールス結晶の単針はバルクとは異なる性質を示すのか?」という問いは 20 年以上前から存在し (C. Lieber *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 1999 など)、本研究課題の核心をなしている。本研究ではカーボンナノチューブを用いた鑄型合成によって孤立した TMM ナノワイヤーを合成し、バルクとは異なる構造・物性を探索することを目的とした。

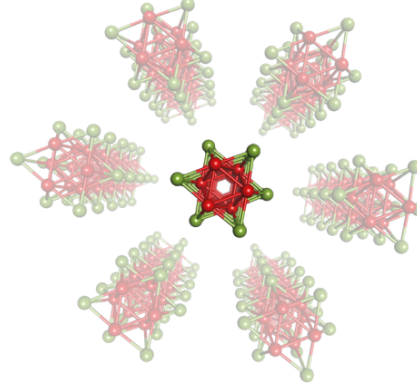


図 1 TMM ナノワイヤーのバルク結晶

3. 研究の方法

本研究では、(1) TMM ナノワイヤーの高効率な試料作製法を確立すること、(2) 超高分解能の電子顕微鏡法により結晶構造を原子レベルで同定すること、(3) 構造が規定された試料の分光測定により電子状態、基礎物性を解明すること、の 3 点に主眼を置いた。本研究では気相反応による物質合成に取り組み、反応温度・時間・出発原料などの反応因子を検討し、本研究の基盤となる試料作製法の確立を目指した。その上で原子分解能電子顕微鏡を用いた観察により、ねじれの観察に取り組んだ。さらに各種分光法により、TMM ナノワイヤーの電子状態や分子振動などを評価した。

4. 研究成果

本研究では、 MoTe と WTe の二種類の TMM ナノワイヤーの合成に成功した。特に WTe ナノワイヤーはバルクでも合成が報告されていない未知化合物であり、この成果は重要である。緻密な条件検討により TMM ナノワイヤーの合成には、(1) 金属酸化物を出発原料に用いること、(2) ナノワイヤーの直径 (~1 nm) に合致した内径をもつカーボンナノチューブを用いることが重要であることが明らかになった。二種類のナノワイヤーを合成したことで組成の違いによる物性変化を探るための土台を築くことができた。

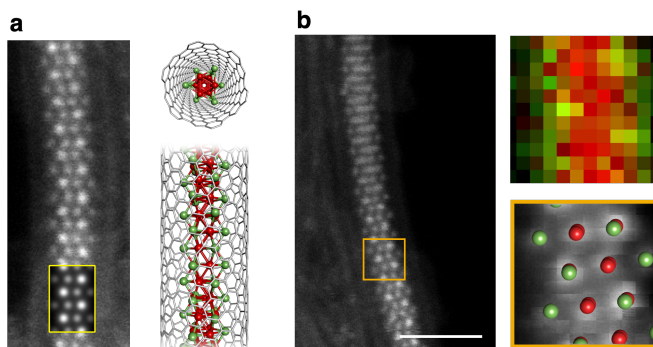


図 2 カーボンナノチューブ内に形成した TMM ナノワイヤーの HAADF-STEM 像とモデル構造

図 2a に MoTe ナノワイヤーの透過電子顕微鏡像 (HAADF-STEM 像) と構造モデルを示す。原子分解能エネルギー損失分光 (EELS) により、ナノワイヤーの結晶構造を原子レベルで正確に同定することに成功した (図 2b)。その結果、このナノワイヤーは Mo と Te で構成された正三角形が交互に反転しながら積層した構造をもつことを実証した。さらに HAADF-STEM によるリアルタイム観察によって、ナノワイヤーがねじれる様子の観察に世界に先駆けて成功した。その結果、理論計算で予想された連続的なねじれではなく、2~4 nm ごとにねじれ角が異なることが明らかになった (図 3)。このようなねじれはバルクではもちろん、他のナノワイヤーでも見られない特異な挙動である。このねじれの駆動力については現在、第一原理計算を用いて研究を進めている。

結晶構造を正確に同定した上で、各種分光法による物性評価を展開した。ラマン分光法では単離した TMM ナノワイヤーがバルクと同じ伸縮振動を保持していることを確認した。さらに密度

汎関数法を用いた第一原理計算により、この振動がナノワイヤーの直径方向の伸縮振動に起因していることを明らかにした。光吸収分光法ではこのナノワイヤーが可視光領域に顕著な吸収帯を持つことが明らかになった。第一原理計算ではこのナノワイヤーの状態密度には一次元特有の van Hove 特異点が見られることが示されており、この状態密度を反映した吸収帯である可能性が示唆されている。X線光電子分光法ではナノワイヤーとカーボンナノチューブの間に共有結合がないことが判明し、「孤立状態」に近いことが実証された。さらに MoTe よりも WTe の方がカーボンナノチューブと電荷相互作用が強く、ナノチューブに正孔がドーピングされていることもわかった。この結果は内包するナノワイヤーの種類によってカーボンナノチューブの電気・熱輸送特性を制御できる可能性を示唆しており、現在、研究を進めている。

上述したように、カーボンナノチューブの内部空間を利用したことで TMM ナノワイヤーの精密多量合成が可能になり、それによって従来は困難だった結晶構造や挙動、電子状態の評価が容易になった。また研究の過程において多様な構造・組成をもつ一次元化合物が多数得られ、これらの新奇物質群を中心として「遷移金属カルコゲナイドの一次元物質」という新たな研究領域を開拓できたことが、本研究の成果として極めて重要である。

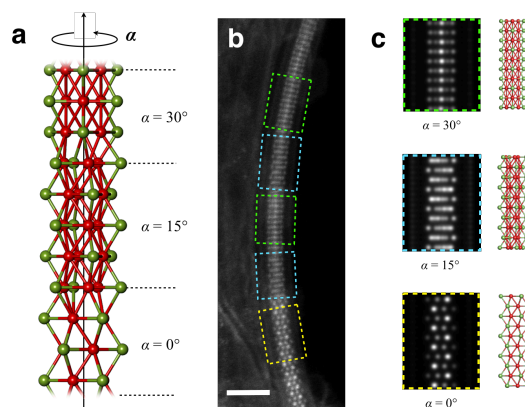


図3 孤立した MoTe ナノワイヤーのねじれ

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 8件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nagata Masataka, Shukla Shivani, Nakanishi Yusuke, Liu Zheng, Lin Yung-Chang, Shiga Takuma, Nakamura Yuto, Koyama Takeshi, Kishida Hideo, Inoue Tsukasa, Kanda Naoyuki, Ohno Shun, Sakagawa Yuki, Suenaga Kazu, Shinohara Hisanori	4. 巻 19
2. 論文標題 Isolation of Single-Wired Transition-Metal Monochalcogenides by Carbon Nanotubes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 4845 ~ 4851
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.8b05074	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Canton Vitoria Ruben, Gobeze Habtom B., Blas Ferrando Vicente M., Ortiz Javier, Jang Youngwoo, Fernandez L?zaro Fernando, Sastre Santos ?ngela, Nakanishi Yusuke, Shinohara Hisanori, D'Souza Francis, Tagmatarchis Nikos	4. 巻 131
2. 論文標題 Excited State Charge Transfer in Covalently Functionalized MoS2 with a Zinc Phthalocyanine Donor/Acceptor Hybrid	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie	6. 最初と最後の頁 5768 ~ 5773
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ange.201900101	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Zhang Xiang, Jin Zehua, Wang Luqing, Hachtel Jordan A., Villarreal Eduardo, Wang Zixing, Ha Teresa, Nakanishi Yusuke, Tiwary Chandra Sekhar, Lai Jiawei, Dong Liangliang, Yang Jihui, Vajtai Robert, Ringe Emilie, Idrobo Juan Carlos, Yakobson Boris I., Lou Jun, Gambin Vincent, Koltun Rachel, Ajayan Pulickel M.	4. 巻 11
2. 論文標題 Low Contact Barrier in 2H/1T MoTe2 In-Plane Heterostructure Synthesized by Chemical Vapor Deposition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 12777 ~ 12785
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.9b00306	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Kagkoura Antonia, Sentoukas Theodore, Nakanishi Yusuke, Shinohara Hisanori, Pispas Stergios, Tagmatarchis Nikos	4. 巻 716
2. 論文標題 Bottom-up microwave-assisted preparation of poly(methacrylic acid)-MoS2 hybrid material	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 1 ~ 5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2018.12.002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kojima Kana, Lim Hong En, Liu Zheng, Zhang Wenjin, Saito Tetsuki, Nakanishi Yusuke, Endo Takahiko, Kobayashi Yu, Watanabe Kenji, Taniguchi Takashi, Matsuda Kazunari, Maniwa Yutaka, Miyauchi Yuhei, Miyata Yasumitsu	4. 巻 11
2. 論文標題 Restoring the intrinsic optical properties of CVD-grown MoS2 monolayers and their heterostructures	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 12798 ~ 12803
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9NR01481K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Lim Hong En, Irisawa Toshifumi, Okada Naoya, Okada Mitsuhiro, Endo Takahiko, Nakanishi Yusuke, Maniwa Yutaka, Miyata Yasumitsu	4. 巻 11
2. 論文標題 Monolayer MoS2 growth at the Au/SiO2 interface	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 19700 ~ 19704
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9NR05119H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Liu Yang, Liang Chenglu, Wu Jingjie, Varma Sreekanth J., Nakanishi Yusuke, Aliyan Amir, Mart? Angel A., Wang Yan, Xie Banghu, Kumar Jitesh, Layne Katherine, Chopra Nitin, Odeh Ihab, Vajtai Robert, Thomas Jayan, Peng Xiangfang, Yang Wei, Ajayan Pulickel M.	4. 巻 22
2. 論文標題 Reflux pretreatment-mediated sonication: A new universal route to obtain 2D quantum dots	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Today	6. 最初と最後の頁 17 ~ 24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matod.2018.06.007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Nakanishi Ryo, Satoh Jyunya, Katoh Keiichi, Zhang Haitao, Breedlove Brian K., Nishijima Masahiko, Nakanishi Yusuke, Omachi Haruka, Shinohara Hisanori, Yamashita Masahiro	4. 巻 140
2. 論文標題 DySc2N@C80 Single-Molecule Magnetic Metallofullerene Encapsulated in a Single-Walled Carbon Nanotube	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 10955 ~ 10959
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b06983	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kinno Yasuhiro, Omachi Haruka, Nakanishi Yusuke, Shinohara Hisanori	4. 巻 47
2. 論文標題 Synthesis of Long-chain Polythiophene inside Carbon Nanotubes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1022 ~ 1025
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180419	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 中西勇介
2. 発表標題 ナノチューブのサイエンス -宇宙産業から医療まで-
3. 学会等名 応用物理学会 若手チャプター (招待講演)
4. 発表年 2019年 ~ 2020年

1. 発表者名 Y. Nakanishi, M. Aizaki, M. Nagata, N. Kanda, Z. Liu, K. Suenaga, and H. Shinohara
2. 発表標題 From 2D to 1D: Atomically Precise Bottom-Up Fabrication of 1D Transition Metal Chalcogenides
3. 学会等名 RPGR 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年 ~ 2020年

1. 発表者名 中西勇介
2. 発表標題 カタチから入るナノサイエンス
3. 学会等名 FNTG若手チャプター (招待講演)
4. 発表年 2019年 ~ 2020年

1. 発表者名 Y. Nakanishi, M. Aizaki, M. Nagata, N. Kanda, Z. Liu, K. Suenaga, and H. Shinohara
2. 発表標題 Atomically Precise Growth of 1D Transition Metal Chalcogenides Inside Nano-Test-Tubes
3. 学会等名 Zao2019 ATI Nanocarbon Workshop
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Y. Nakanishi, M. Aizaki, M. Nagata, N. Kanda, Z. Liu, K. Suenaga, and H. Shinohara
2. 発表標題 Isolation of Single-Wired Transition Metal Monochalcogenides by Carbon Nanotubes
3. 学会等名 16th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 中西勇介, 永田雅貴, 篠原久典, 劉崢, 末永和知, 志賀拓磨, 中村優斗, 小山剛史, 岸田英夫
2. 発表標題 ナノチューブを鋳型にした1次元遷移金属カルコゲナイドの合成
3. 学会等名 第4回 固体化学フォーラム
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 中西勇介
2. 発表標題 『ナノ試験管』を用いた1次元カルコゲン化合物の精密合成と評価
3. 学会等名 九州大学藤ヶ谷研究室セミナー (招待講演)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Y. Nakanishi, M. Nagata, S. Shukla, Z. Liu, T. Shiga, Y. Nakamura, T. Inoue, N. Kanda, T. Koyama, H. Kishida, K. Suenaga, and H. Shinohara
2. 発表標題 Isolation of Single-wired Transition Metal Monochalcogenides by Carbon Nanotubes
3. 学会等名 IWEPNM2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Nakanishi, M. Nagata, S. Shukla, Z. Liu, Y.-C. Lin, T. Shiga, Y. Nakamura, T. Inoue, N. Kanda, T. Koyama, H. Kishida, K. Suenaga, and H. Shinohara
2. 発表標題 Isolation of single-wired Transition-metal Monochalcogenides by Carbon Nanotubes
3. 学会等名 第56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 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Aizaki, Y. Nakanishi, Z. Liu, G. P. Kumar, J. Hong, R. Senga, K. Suenaga, and H. Shinohara
2. 発表標題 Characterization of Atomically Precise MoS ₂ Nanoribbons Confined Inside Boron Nitride Nanotubes
3. 学会等名 第56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 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Nakanishi, M. Aizaki, M. Nagata, S. Shukla, Z. Liu, K. Suenaga, and H. Shinohara
2. 発表標題 1D distortion of single-wired transition-metal monochalcogenides isolated by carbon nanotubes
3. 学会等名 9th A3 symposium on emerging materials (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Nakanishi, M. Aizaki, M. Nagata, S. Shukla, Z. Liu, K. Suenaga, and H. Shinohara
2. 発表標題 Template synthesis of one-dimensional transition-metal chalcogenides inside carbon nanotubes
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Aizaki, E. Park, Z. Liu, K. Suenaga, Y. Nakanishi, and H. Shinohara
2. 発表標題 General Method for the Synthesis of Transition-metal Dichalcogenide Nanoribbons Inside Carbon Nanotubes
3. 学会等名 第55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 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Nagata, Y. Nakanishi, S. Shukla, Z. Liu, Y.-C. Lin, K. Suenaga, and H. Shinohara
2. 発表標題 Spontaneous Assembly of Chevrel-Phase Mo ₆ Te ₆ Nanowires Inside Carbon Nanotubes
3. 学会等名 第55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 (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計4件

1. 著者名 中西勇介	4. 発行年 2019年
2. 出版社 矢野経済研究所	5. 総ページ数 2
3. 書名 次世代先端デバイス動向 ナノワイヤデバイス (Yano E Plus)	

1. 著者名 中西勇介, 篠原久典	4. 発行年 2018年
2. 出版社 東京化学同人	5. 総ページ数 4
3. 書名 現代化学2018年6月号-基礎講座: ナノカーボンの科学 グラフェン~物質科学の革命児	

1. 著者名 中西勇介, 篠原久典	4. 発行年 2018年
2. 出版社 東京化学同人	5. 総ページ数 5
3. 書名 現代化学2018年5月号-基礎講座: ナノカーボンの科学 カーボンナノチューブ~日本が誇る驚異の新素材	

1. 著者名 中西勇介, 篠原久典	4. 発行年 2018年
2. 出版社 東京化学同人	5. 総ページ数 6
3. 書名 現代化学2018年4月号-基礎講座: ナノカーボンの科学 フラーレン~ナノテクノロジーの火付け役	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 金属内包カーボンナノチューブを用いた画像診断新規造影剤	発明者 佐藤和秀, 中西勇介, 永田雅貴, 安井裕智	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、C20190396	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

原子3個分の直径しかない極細ナノワイヤーの精密多量合成を実現～「ナノ試験管」を用いた鑄造反応～
<https://www.tmu.ac.jp/news/topics/19132.html>
 原子3個分の直径しかない極細ナノワイヤーの精密多量合成を実現～「ナノ試験管」を用いた鑄造反応～
http://www.nagoya-u.ac.jp/about-nu/public-relations/researchinfo/upload_images/20190306_sci.pdf

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	劉 暉 (Liu Zheng) (80333904)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・上級主任研究員 (82626)	