

平成29年度科学研究費助成事業（特別推進研究）自己評価書
〔追跡評価用〕

平成29年4月20日現在

研究代表者 氏名	遠藤 守信	所属研究機関・ 部局・職 (研究期間終了時)	信州大学・工学部・教授
研究課題名	気相法カーボンナノチューブの選択成長とナノ構造制御ならびに機能評価に関する研究		
課題番号	19002007	研究期間	平成19年度～平成23年度
研究組織 (研究期間終了時)	研究代表者 遠藤 守信（信州大学・工学部・教授） 研究分担者 林 卓哉（信州大学・工学部・准教授） 金 隆岩（信州大学・工学部・准教授） 斎藤 直人（信州大学・医学部・教授） 薄井 雄企（信州大学・エキゾチック・ナノカーボンの創成と応用プロジェクト拠点・准教授）		

【補助金交付額】（研究期間全体）（直接経費）： 451,785 千円

1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか

特別推進研究によってなされた研究が、どのように発展しているか、次の(1)~(4)の項目ごとに具体的かつ明確に記述してください。

(1) 研究の概要

(研究期間終了後における研究の実施状況及び研究の発展過程がわかるような具体的内容を記述してください。)

カーボンナノチューブ (CNT) は 21 世紀グリーン・イノベーションを牽引する素材として、新半導体から先端複合材料、環境、バイオ応用など広範な分野で期待がかけられてきた。特別推進研究は、特に二層および多層 CNT (DWCNT, MWCNT) の精緻な構造制御法の開拓とその成長メカニズムの解明、選択的成長法を中心に研究展開した。また“Safe Innovation”の観点から CNT の安全性・毒性についても研究し、CNT の基礎科学と応用基礎の両分野の貢献によってその発展に資することを目指した。

研究期間終了後においても、触媒気相成長 (CCVD) 法を基にして二層 (DWCNT)、三層 (TWCNT) や多層 (MWCNT) の成長機構やその応用の検討とさらに安全性・毒性の基礎科学的評価など、より広い観点で研究を進めている。特に触媒ナノ粒子と CNT 成長の関係についてフラレンと関連したモデルも提案できた。また CNT へのドーピングや金属内包 DWCNT、ピーポッド構造、超伝導性発現など新規な現象も見出した。このようにプロジェクト終了後においても、特別推進研究での基礎科学と応用基礎の両分野での研究成果をさらに発展させることができた。代表的な事例を以下に示す。

- ① 新たに異種原子を積極的に導入して、広義のナノ構造炭素体、“ナノカーボン”に対して、“エキゾチック・ナノカーボン (ENCs)”を定義し、その創成および応用について検討した。その顕著な成果として、グラフェン/CNT が交互に積層した複合膜を形成することに成功し、官能基で修飾した DWCNT を用い、溶液中で十と一に帯電した酸化グラフェンが電気的な相互作用により交互に積層した三次元構造体を自己組織的に作り上げた。あらかじめ N (窒素) や B (ホウ素) をドーピングしたホスト・ナノカーボンから出発することで、電気的特性が制御でき、導電性が金属並みに高いものが得られるなど、ナノカーボンの特性を大きく変えて応用上も優れた物性を示すことを見出した。大面積化にも成功しており、具体的応用が期待できる。
- ② 香港科技大学の研究チームと共同で当チーム独自の細く、整った結晶性を有する DWCNT のバンドルが、超伝導を発現することを見出した。電気抵抗の磁場依存性などから、転移温度は 6.8K と決定された。CNT の新たな可能性を切り拓く発見であり、炭素科学の進展に大きな寄与を果たしている。
- ③ DWCNT の中空筒は独特のナノ空間を作って超高压圧縮効果を生み、それによって DWNT 中に Mo (モリブデン)、S (硫黄) の一次元原子鎖を形成することに成功した。特に S はその原子鎖は安定で金属的な挙動を示すことを明らかとした。
- ④ ENCs の応用として、石油掘削の際に用いる CNT/ゴム複合シール材を基礎科学から応用まで通した研究により実用化に成功した。石油掘削条件は近年ではより過酷になっており、ゴムシール材の耐熱限界、耐圧力限界を向上させることが強く要請されている。エラストマと MWCNT の複合構造の制御によって、耐熱性、耐圧力特性を従来ゴム素材に比べて著しく向上できた。米国の石油探査世界企業と共同して応用開発がすすめられ、既に世界の油田探査等で実用されて資源分野で貢献している。同時に理論的な解析も進め、複合構造についてセルレーションモデルを提案し、それを発展させたセルタイモデルに進化せしめて、実験と計算により提案モデルの有効性を検証している。ENCs/エラストマ複合材料は、耐薬品性、耐久性などにも優れている。従って、バルブなどのシール材や、医療用ポンプへの応用など有望な領域が広く、石油資源探査用の O-ring (超過酷静的シール) の商品化を代表として、実用化されたもの 6 件を数えている。さらに現在、上述のスタティックシールより、さらに使用環境が厳しい資源探査用ダイナミックシールの商品化も達成しつつある。
- ⑤ エネルギーデバイス分野でも、窒素添加の ENCs を用いて電気二重層キャパシタ (EDLC) の高容量化を達成した。また燃料電池車用に自動車メーカーと実用開発したナノポアを制御した新規活性炭による高性能キャパシタの高容量発現機構について解析し、EDLC の新しい機能発現のメカニズムを提案した。また次世代リチウムイオン電池用負極炭素について、炭素構造体と Si (ケイ素) の複合構造系で高容量の Li 貯蔵機構を発表した。
- ⑥ MWCNT とポリアミドの複合膜を逆浸透 (RO) メンブレンの活性層に応用して、脱塩性、透水性、耐ファウリング性に優れた逆浸透 (RO) 膜を開拓している。現在広く使われているポリアミド製 RO 膜は 1970 年代に開発された界面重合法によるもので、本 CNT 複合膜はその技術と科学にイノベーションをもたらすことが期待できる。CNT/PA 複合膜の計算機化学によって、機能の発現メカニズムについて解明できた。さらに、世界初の完全炭素製ロバスト水分離膜 (sp^2 ~ sp^3 混合ナノカーボン膜) を開拓し、広範な水処理やオイル&ガス分野での応用を検討している。特に窒素添加により炭素膜中の自由空間構造が変化することをスパコン・シミュレーションによって明らかとした。

以上のように、特別推進研究終了後においても、基礎科学と応用の両分野で発展している。

1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか (続き)

(2) 論文発表、国際会議等への招待講演における発表など (研究の発展過程でなされた研究成果の発表状況を記述してください。)

【論文】査読付き論文93編、以下に代表的なものを記載

- Ziwei Xu, Hui Li, Kazunori Fujisawa, Yoong Ahm Kim, Morinobu Endo and Feng Ding ; Multiple intra-tube junctions in the inner tube of peapod-derived double walled carbon nanotubes: theoretical study and experimental evidence; NANOSCALE 4, pp130-136 (2012)
- Aaron Morelos-Gomez, Sofia Magdalena Vega-Diaz, Viviana Jehova Gonzalez, Ferdinando Trista n-Lo pez, Rodolfo Cruz-Silva, Kazunori Fujisawa, Hiroyuki Muramatsu, Takuya Hayashi, Xi Mi, Yunfeng Shi, Hirotohi Sakamoto, Fitri Khoerunnisa, Katsumi Kaneko, Bobby G. Sumpster, Yoong Ahm Kim, Vincent Meunier, Morinobu Endo, Emilio Muñoz-Sandoval, and Mauricio Terrones ; Clean Nanotube Unzipping by Abrupt Thermal Expansion of Molecular Nitrogen: Graphene Nanoribbons with Atomically Smooth Edges ; ACS NANO Vol.6, No.3, pp2261-2272 (2012)
- Yoong Ahm Kim, Kazunori Fujisawa, Hiroyuki Muramatsu, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, Toshihiko Fujimori, Katsumi Kaneko, Mauricio Terrones, Jan Behrends, Axel Eckmann, Cinzia Casiraghi, Kostya S. Novoselov, Riichiro Saito, and Mildred S. Dresselhaus ; Raman Spectroscopy of Boron-Doped Single-Layer Graphene ; ASC NANO 6 (7), pp 6293-6300 (2012)
- Takuya Hayashi, Hiroyuki Muramatsu, Daisuke Shimamoto, Kazunori Fujisawa, Tomohiro Tojo, Yoshitaka Muramoto, Takuya Yokomae, Toru Asaoka, Yoong Ahm Kim, Mauricio Terrones, Morinobu Endo ; Determination of the stacking order of curved few-layered graphene systems ; Nanoscale 4, pp6419-6424 (2012)
- Wu Shi, Zhe Wang, Qiucen Zhang, Yuan Zheng, Chao Jeong, Mingquan He, Rolf Lortz, Yuan Cai, Ning Wang, Ting Zhang, Haijing Zhang, Zikang Tang, Ping Sheng, Hiroyuki Muramatsu, Yoong Ahm Kim, Morinobu Endo, Paulo T. Araujo, Mildred S. Dresselhaus ; Superconductivity in Bundles of Double-Wall Carbon Nanotubes; SCIENTIFIC REPORTS 2:625 (2012)
- Rodolfo Cruz-Silva, Aaron Morelos-Gomez, Sofia Vega-Diaz, Ferdinando Tristan-Lo pez, Ana L. Elias, Nestor Perea-Lopez, Hiroyuki Muramatsu, Takuya Hayashi, Kazunori Fujisawa, Yoong Ahm Kim, Morinobu Endo, Mauricio Terrones; Formation of Nitrogen-Doped Graphene Nanoribbons via Chemical Unzipping; ACS NANO, volume7, pp 2192-2204 (2013)
- Ana Laura El'as, Nestor Perea-Lopez, Andres Castro-Beltran, Ayse Berkdemir, Ruitao Lv, Simin Feng, Aaron D. Long, Takuya Hayashi, Yoong Ahm Kim, Morinobu Endo, Humberto R. Gutierrez, Nihar R. Pradhan, Luis Balicas, Thomas E. Mallouk, Florentino Lopez-Urias, Humberto Terrones, and Mauricio Terrones; Controlled Synthesis and Transfer of Large-Area WS Sheets: From Single Layer to Few Layers; ACS NANO, Vol 7, pp 5235-5242 (2013)
- Ferdinando Trista n-Lo pez, Aaron Morelos-Gomez, Sofia Magdalena Vega-Diaz, Mariana Luisa Garcia-Betancourt, Nestor Perea-Lopez, Ana L. El'as, Hiroyuki Muramatsu, Rodolfo Cruz-Silva, Shuji Tsuruoka, Yoong Ahm Kim, Takuya Hayashi, Katsumi Kaneko, Morinobu Endo, Mauricio Terrones; Large Area Films of Alternating Graphene/Carbon Nanotube Layers Processed in Water ; ACSNANO Vol. 7, No. 12, pp10788-10798 (2013)
- Yoong Ahm Kim, Shunta Aoki, Kazunori Fujisawa, Yong-Il Ko, Kap-Seung Yang, Cheol-Min Yang, Yong Chae Jung, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, Mauricio Terrones, Mildred S. Dresselhaus; Defect-Assisted Heavily and Substitutionally Boron-Doped Thin Multiwalled Carbon Nanotubes Using High-Temperature Thermal Diffusion; JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, Vol. 118, pp 4454-4459 (2014)
- Amy L. Mihalchika, Weiqiang Ding, Dale W. Porter, Colleen McLoughlin, Diane Schwegler-Berry, Jennifer D. Sisler, Aleksandr B. Stefaniak, Brandi N. Snyder-Talkington, Rodolfo Cruz-Silva, Mauricio Terrones, f, Shuji Tsuruoka, Morinobu Endo, Vincent Castranova, Yong Qian; Effects of nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes compared to pristine multi-walled carbon nanotubes on human small airway epithelial cells; Toxicology Vol. 333 pp 25-36 (2015)
- Shigeki Inukai, Rodolfo Cruz-Silva, Josue Ortiz-Medina, Aaron Morelos-Gomez, Kenji Takeuchi, Takuya Hayashi, Akihiko Tanioka, Takumi Araki, Syogo Tejima, Toru Noguchi, Mauricio Terrones, Morinobu Endo; High-performance multifunctional reverse osmosis membranes obtained by carbon nanotube-polyamide nanocomposite; Scientific Reports 5, Article number: 13562 (2015)
- Takumi Araki, Rodolfo Cruz-Silva, Syogo Tejima, Kenji Takeuchi, Takuya Hayashi, Shigeki Inukai, Toru Noguchi, Akihiko Tanioka, Takeyuki Kawaguchi, Mauricio Terrones, Morinobu Endo; Molecular Dynamics Study of Carbon Nanotubes/Polyamide Reverse Osmosis Membranes: Polymerization, Structure, and Hydration; ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES Vol. 7 No. 44 pp 24566-24575 (2015)
- Ruitao Lv, Gugang Chen, Qing Li, Amber McCreary, Andrés Botello-Méndez, S. V. Morozov, Liangbo Liang, Xavier Declerck, Nestor Perea-López, David A. Cullen, Simin Feng, Ana Laura Elías, Rodolfo Cruz-Silva, Kazunori Fujisawa, Morinobu Endo, Feiyu Kang, Jean-Christophe Charlier, Vincent Meunier, Minghu Pan, Avetik R. Harutyunyan, Konstantin S. Novoselov, Mauricio Terrones; Ultrasensitive gas detection of large-area boron-doped graphene (vol 112, pg 14527, 2015); PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE UNITED STATES OF AMERICA Vol. 113, No. 3, pp E406-E406 (2016)
- Rodolfo Cruz-Silva, Takumi Araki, Takuya Hayashi, Humberto Terrones, Mauricio Terrones, Morinobu Endo; Fullerene and nanotube growth: new insights using first principles and molecular dynamics; PHILOSOPHICAL TRANSACTIONS OF THE ROYAL SOCIETY A-MATHEMATICAL PHYSICAL AND ENGINEERING SCIENCES, Vol. 374 No. 2076 Article No 20150327 (2016)
- Naoya Kobayashi, Yuki Inden, Morinobu Endo; Silicon/soft-carbon nanohybrid material with low expansion for high capacity and long cycle life lithium-ion battery; Journal of Power Sources, Vol. 326, pp 235-241 (2016)

【国際会議での招待講演、基調講演等】35件、以下に代表的なものを記載

- International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT12) 2012.6.23-26 Brisbane Australia
- 15th European Conference on Composite Materials (ECCM15) 2012.6.24-28 Venice, Italy
- FORUM 2012 2012.6.29-7.3 Perugia, Italy
- 7th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NANOSMAT) (NANOSMAT Prize 2012 受賞) 2012.9.18-21 Prague, Czech Republic
- International Congress on Safety of Engineered Nanoparticles and Nanotechnologies (SENN2012) 2012.10.28-31 Helsinki, Finland
- 11th International Conference on Advanced Carbon Nano Structure (ACNS2013) 2013.7.1-5, St. Petersburg, Russia
- China NANO 2013 2013.9.5-7 Beijing, China
- 6th International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health 2013.10.28-31 Nagoya, Japan
- Nanofair 2014.7.1-7.3 Dresden, Germany
- 1st International Conference on Nanoscience and Nanotechnology 2014 2014.8.12-8.13 Colombo, Sri Lanka
- MRS Symposium 2014.11.30-12.5 Boston, USA
- Frontier of Nanochemistry 2015 2015.6.5-6.8 Beijing, China
- Fullerenes-Past, Present and Future 30th Anniversary of the discovery of C₆₀ 2015.7.15-16 London, UK
- PACIFICHEM 2015 2015.12.15-20 Hawaii, USA
- CARBON 2016 2016.7.10-7.15 Penn State U, USA

1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか（続き）

(3) 研究費の取得状況（研究代表者として取得したもののみ）

特別推進研究で得られた成果をベースにその成果を発展させて下記のプロジェクトを推進している。

1. 文科省 JST 地域卓越研究者戦略的結集プログラム「エキゾチック・ナノカーボンの創成と応用」（平成22年～26年度）研究費計17億円
2. 文科省 JST 革新的イノベーション創出プログラム（COI）拠点「世界の豊かな生活環境のためのアクア・イノベーション拠点」（平成25年～34年度（予定））研究費計40億円（見込み）
※本制度は参画企業代表が代表者であるため、研究代表者自身が拠点大学の研究代表として研究リーダーを務めている。
3. 農林水産省革新的技術創造促進事業（異分野融合共同研究）「工学との連携による農林水産物由来の物質を用いた高機能性素材の開発；農林水産物由来のナノ材料の創成と応用の開拓」（平成26年度～28年度）研究費計4億円
4. 農林水産省「知」の集積と活用による研究開発モデル事業「森林資源を有効活用した革新的新素材の創成と応用の開拓」（平成28年～平成32年（予定））研究費計6億円（見込み）

(4) 特別推進研究の研究成果を背景に生み出された新たな発見・知見

1. CNT を中心とした“ナノカーボン”をホストに異種原子を積極的に導入して、ナノカーボンの特性を凌駕した“エキゾチック・ナノカーボン（ENCs）”の創成およびその応用を開拓

①新規な ENCs 創成の研究、安全性研究への貢献

グラフェン・CNT の積層構造／原子レベルでスムーズな端部を有したグラフェンナノリボン／N、B を添加したグラフェン／3次元ネットワークを形成した CNT 等について、新規ナノ材料創成／高純度二層 CNT の構造制御と機能発現（超伝導性等）、ドーピング現象／カップ積層型 CNT の構造・機能解明と応用開拓への貢献／CNT の安全性国際基準の策定に米国国立労働衛生安全研究所（NIOSH）と協力して貢献／CNT 等のナノカーボンの構造欠陥の高感度解析法の開拓／CNT 複合材の水分離膜機能の開拓とその発現機構の解明／CNT の新規分散法の開発／CNT 複合材の新規な X 線吸収機能の開拓／ナノ細孔性カーボン空間の持つイオン貯蔵機能の解明

②ENCs の応用開拓研究

高分子、金属、セラミックスなどの素材をより強く、より軽量化する複合材料／N ドープしたナノポーラス炭素は高容量電気二重層キャパシタ材料として有望でそのメカニズムの解明／CNT を用いる超軽量導体／CNT あるいは CNF（セルロースナノファイバー）とプルシアンブルーの複合体による放射性セシウム吸着除染シートの開発／自動車用 Si 負極のリチウムイオン電池開発や高性能スーパーキャパシタの機構解析等。

2. 農林水産物等（主として農林水産物残渣）を活用してテラーメイドのナノ構造体を調製し、先進のナノカーボンとのナノ・ナノ複合化によって従来からの石油由来材料を超える新機能、高性能材料を創出（農業の高度化と農業・工業連携の構築による日本産業の持続可能性への貢献を目指す）。

①増粘多糖類や竹セルロースナノファイバーを出発原料にした高機能バイオ・ナノカーボンを創成し、電気二重層キャパシタ電極に応用し、現行品を上回る優れた基礎特性を得た。

②脱リグニン・脱ヘミセルロース処理後の TEMPO 触媒処理によって得られたナノセルロースの基礎物性情報を集積し、今後の利用促進に寄与してきた。

③TEMPO 酸化ナノセルロースとナノカーボンとの複合材料の創成を試み、現行品（ナノカーボン単体複合材料）に比べて、伸び 2 倍で高温安定性に優れ、耐疲労性は約 10 倍の革新的な高性能ゴム複合材料が得られることを明らかとした。

④ナノセルロース表面にプルシアンブルーナノ粒子を合成し、その高い化学安定性と優れた Cs イオン吸着性を持つことを見出し、放射性 Cs 吸着に有用で福島地域での環境復元に有用であることをフィールド試験によって示した。

⑤ナノセルロースの分散に胆汁酸等の添加でナノレベルまで分散できる可能性を示した。

3. ナノカーボンを用いるロバスト性逆浸透（RO）水分離膜の開発研究

①MWCNT とポリアミドの複合膜で逆浸透（RO）メンブレンの活性層に応用して、脱塩性、高速透水性、耐塩素・耐ファウリング性で特色のある有望な新規 RO 膜を開拓し、海水淡水化システム等への実装を目指して研究展開している。

②完全炭素製ロバスト水分離膜（ $sp^2 \sim sp^3$ 混合ナノカーボン膜）を開発し、これによって広範な水処理、オイル&ガス分野、産業分野等への幅広い用途展開が期待できることを示した。この際、 sp^2 、 sp^3 結合の混合割合とそこへの適度な窒素ドーピングが機能発現に重要であることを明らかとした。

2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況

特別推進研究の研究成果が他の研究者に活用された状況について、次の(1)、(2)の項目ごとに具体的かつ明確に記述してください。

(1) 学界への貢献の状況（学術研究へのインパクト及び関連領域のその後の動向、関連領域への関わり等）

◎本特別推進研究は、カーボンナノチューブ（CNT）特に二層および多層CNT（MWCNT、DWCNT）の精緻な成長、構造の制御法開拓とその成長メカニズムの解明、それらの選択的成長法を中心課題として研究展開され、高純度サンプルの調製、その構造と諸機能解析を進めて応用開拓に反映しようとしたものである。これらはCNT研究の基礎科学と応用の両分野の発展に貢献している。さらにCNTによる“Safe Innovation”の観点を踏まえ、安全性・毒性についても精力的に研究し、CNTの基礎と応用の両分野の発展に寄与することを目指した。カーボンナノチューブ研究の発表論文数は世界的に一様に増加しており、応用に関わる論文の増加が顕著と判断され（図1、a、b、Web of Science を利用）、科学からEngineeringに重点が移行していると判断される。また、世界のナノテクの科学技術を先導する米国NNIは現在は二期目の十年間に入っているが、’15年の戦略レポートによれば、NNI Vision and background; 『A future in which the ability to understand and control matter at the nanoscale leads to a revolution in technology and industry that benefits society.』とし、本研究の基礎と応用を志向したCNT研究はその後においても最新の世界的潮流に沿ったものである。

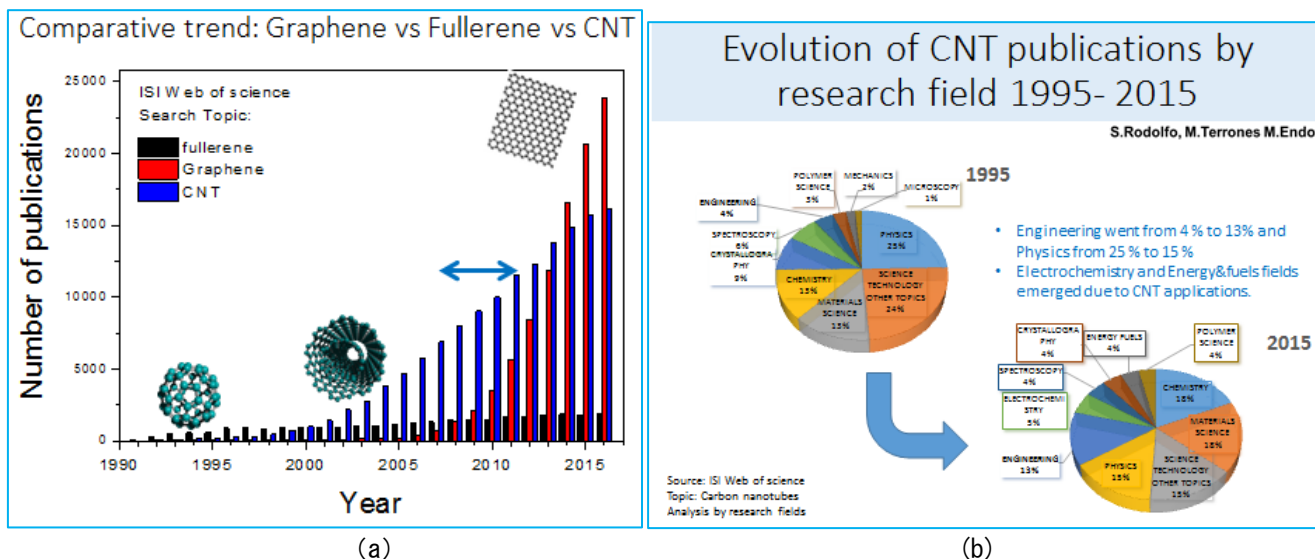


図1 ナノカーボン（フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェン）の論文発表数の比較(a)と、CNT研究分野の推移（1995年と2015年比較）(b)（遠藤ら調べ、一部、2016年ナノチューブ国際会議で発表）

かかる状況を反映し、

◎諸外国での国際会議等における研究代表者の基調講演や招待講演は、特別推進研究終了後の2012年～2017年の6年間において35回になり、その学術的アクティビティが反映されている。

◎また、同様に研究終了後の代表的発表論文は、特別推進研究終了後の2012年～2017年の6年間において93編あり、また代表的論文の被引用回数もいずれも研究アクティビティが反映されたものである。

◎またCNTはナノ物質としての毒性・安全性評価が、学術、応用の健全な発展に最重要のテーマである。材料科学の研究者として特別推進研究実施期間においてもまた終了後にも積極的にその研究に貢献するよう継続して取り組んできている。この間、安全性、毒性分野の2度の国際会議で、基調講演と招待講演を行い、また米国NIOSHとの共著論文はAlice Hamilton Awards for Occupational Safety and Health が与えられ、さらに日本毒性学会から特別賞が授与された。

以上のように、特別推進研究の成果は当該分野で貢献できている。2017年4月現在の代表者の発表論文総数は580編、Citation numberは18,600件（web of Scienceによる）である。またGoogle scholar（Morinobu Endo）によると引用指標は総数37,700件、2012年以降17,300件となり、研究成果は活用されていると判断される。

2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況（続き）

(2) 論文引用状況（上位10報程度を記述してください。）

【研究期間中に発表した論文】

No	論文名・著者名・発行年・ページ数等	日本語による簡潔な内容紹介	引用数
1	Bulk Production of a New Form of sp ² Carbon: Crystalline Graphene Nanoribbons; Jessica Campos-Delgado, Jose' Manuel Romo-Herrera, Xiaoting Jia, David A. Cullen, Hiroyuki Muramatsu, Yoong Ahm Kim, Takuya Hayashi, Zhifeng Ren, David J. Smith, Yu Okuno, Tomonori Ohba, Hirofumi Kanoh, Katsumi Kaneko, Morinobu Endo, Humberto Terrones, Mildred S. Dresselhaus, and Mauricio Terrones : Nano Letters Vol.8, No.9, pp2773-2778 (2008)	CVD 法による結晶性の高いグラフェンナノリボンの大量生成に成功し、TEM や SEM, Raman により構造解析を行った。	321
2	Potential applications of carbon nanotubes; Morinobu Endo, Michael Strano, Pulickel M. Ajayan: CARBON NANOTUBES, Vol.111, 13-61 (2008)	カーボンナノチューブのエネルギーデバイス、コンポジットなどの幅広い応用について議論した。	268
3	Mouse pulmonary dose-and time course-responses induced by exposure to multi-walled-carbon nanotubes; Dale W.Porter, Ann F. Hubbs, Robert R. Mercer, Nianqiang Wu, Michael G. Wolfarth, Krishnan Sriram, Stephen Leonard, Lori Battelli, Diane Schwegler-Berry, Sherry Friend, Michael Andrew, Bean T. Chen, Shuji Tsuruoka, Morinobu Endo; Toxicology 269, pp136-147, (2010) [Alice Hamilton Award Biological Science Category : Winner]	多層カーボンナノチューブの安全性に関する検討をマウスの肺への吸入試験により行った。その結果、基本的には炎症反応は時間経過とともに緩和されることを示した。	242
4	Self-Sustained Thin Webs Consisting of porous Carbon Nanofibers Solutions Containing Zinc Chloride; Chan Kim, Bui Thi Nhu, Kap Seung Yang, Masahito Kojima,, Yong Jung Kim, Yoong Ahm Kim, Morinobu Endo, and Sung Chul Yang; ADVANCED MATERIALS Vol.19 No.17 , p2341-2346 (2007)	エレクトロスピンニング法により塩化亜鉛を含むカーボンナノファイバーから多孔性自己支持膜を作製し、構造解析と特性解析を行った。	195
5	Carbon Nanotubes with High Bone-Tissue Compatibility and Bone-Formation Acceleration Effects; Norio Ishigaki, Hiroshi Yamazaki, Hiroshi Horiuchi, Hiroyuki Kato, Seiichi Taruta, Yoong Ahm Kim, Morinobu Endo, and Naoto Saito; Small Vol4, No. 2,pp 240 - 246 (2008)	カーボンナノチューブを混合した複合材が骨組織と高い親和性を示すことを見出し、さらに骨組織の形成が促進されることを示した。	145
6	Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy ; L.G. Cancado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, N.L. Speziali, A. Jorio, M.A. Pimenta, Carbon46, pp272-275, (2008)	ラマン分光分析によりグラフェンの積層方式が分析できることを実験的に示した。	141
7	Carbon nanotubes : biomaterial applications ; Naoto Saito, Yuki Usui, Kaoru Aoki, Nobuyo Narita, Masayuki Shimizu, Kazuo Hara, Nobuhide Ogiwara, Koichi Nakamura, Norio Ishigaki, Hiroyuki Kato, Seiichi Taruta and Morinobu Endo;Chemical Society Reviews, Vol.38 , No.7, pp1895-1903(2009)	カーボンナノチューブの生体材料への応用について幅広い範囲で議論した。	133
8	Thermal stability studies of CVD-grown graphene nanoribbons: Defect annealing and loop formation ; 398. J. Campos-Delgado, Y.A. Kim, T. Hayashi, A. Morelos-Gomez, M. Hofmann, H. Muramatsu, M. Endo, H. Terrones, R.D. Shull, M.S. Dresselhaus, M. Terrones ; Chemical Physics Letters 469 , pp177-182 (2009)	CVD 成長したグラフェンナノリボンの熱安定性（～2800℃）について検討を行い、熱処理温度が上昇するにつれて格子欠陥が消滅し、温度が上昇するにつれてリボンの端部に単一および多重ループを形成することを示した。	93
9	Cross-Talk between Lung and Systemic Circulation during Carbon Nanotube Respiratory Exposure. Potential Biomarkers ; 363. Aaron Erdely, Tracy Hulderman, Rebecca Salmen, Angie Liston, Patti C. Zeidler-Erdely, Diane Schwegler-Berry, Vincent Castranova, Shozo Koyama, Yoong-Ahm Kim, Morinobu Endo, and Petia P. Simeonova ; Nano Letters, Vol.9,No1, 36-43(2009)	肺におけるカーボンナノチューブ沈着後、急性局所および全身応答が活性化され、血液遺伝子およびタンパク質の発現によって特徴付けられることを明らかとした。	81
10	Observation of magnetic edge state in graphene nanoribbons ; 436. V. L. Joseph Joly, Manabu Kiguchi, Si-Jia Hao, Kazuyuki Takai, Toshiaki Enoki, Ryohei Sumii and Kenta Amemiya Hiroyuki Muramatsu, Takuya Hayashi, Yoong Ahm Kim, Morinobu Endo, Jessica Campos-Delgado, Florentino López-Urías, Andrés Botello-Méndez and Humberto Terrones, Mauricio Terrones Mildred S. Dresselhaus ; PHYSICAL REVIEW B 81, (24) 245428(2010)	X線吸収微細構造（NEXAFS）と電子スピン共鳴（ESR）を用いて、CVD 法により合成されたグラフェンナノリボンの電子構造とスピン磁気について議論した。	80

【研究期間終了後に発表した論文】			
No	論文名・著者名・発行年・ページ数等	日本語による簡潔な内容紹介	引用数
1	Nitrogen-doped graphene: beyond single substitution and enhanced molecular sensing; Ruitao Lv, Qing Li, Andre's R. Botello-Mendez, Takuya Hayashi, Bei Wang, Ayse Berkdemir, Qingzhen Hao, Ana Laura Elías, Rodolfo Cruz-Silva, Humberto R. Gutierrez, Yoong Ahm Kim, Hiroyuki Muramatsu, Jun Zhu, Morinobu Endo, Humberto Terrones, Jean-Christophe Charlier, Minghu Pan, Mauricio Terrones; Scientific Reports 2, Article number: 586 (2012)	窒素ドーピンググラフェンの生成と構造解析を TEM やラマン分光分析などを用いて行い、センサーとしての応用可能性を実験的に示した。	236
2	Controlled Synthesis and Transfer of Large-Area WS Sheets: From Single Layer to Few Layers; Ana Laura Elías, Nestor Perea-Lopez, Andres Castro-Beltrán, Ayse Berkdemir, Ruitao Lv, Simin Feng, Aaron D. Long, Takuya Hayashi, Yoong Ahm Kim, Morinobu Endo, Humberto R. Gutierrez, Nihar R. Pradhan, Luis Balicas, Thomas E. Mallouk, Florentino Lopez-Urias, Humberto Terrones, and Mauricio Terrones; ACS NANO, volume 7, pp5235-5242(2013)	層数のある程度制御した二硫化タングステンの大面積生成を CVD 法により行って、基板から効果的に剥離することに成功した。	172
3	Raman Spectroscopy of Boron-Doped Single-Layer Graphene; Yoong Ahm Kim, Kazunori Fujisawa, Hiroyuki Muramatsu, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, Toshihiko Fujimori, Katsumi Kaneko, Mauricio Terrones, Jan Behrends, Axel Eckmann, Cinzia Casiraghi, Kostya S. Novoselov, Riichiro Saito, and Mildred S. Dresselhaus; ASC NANO 6 (7), pp 6293-6300 (2012)	ホウ素添加した単層グラフェンをラマン分光分析により構造解析した。	92
4	Promotion of lung adenocarcinoma following inhalation exposure to multi-walled carbon nanotubes; Linda M Sargent, Dale W Porter, Lauren M Staska, Ann F Hubbs, David T Lowry, Lori Battelli, Katelyn J Siegrist, Michael L Kashon, Robert R Mercer, Alison K Bauer, Bean T Chen, Jeffrey L Salisbury, David Frazer, Walter McKinney, Michael Andrew, Shuji Tsuruoka, Morinobu Endo, Kara L Fluharty, Vince Castranova, Steven H Reynolds; Particle and Fibre Toxicology Vol.11 Article No.3 (2014)	マウスの多層カーボンナノチューブの吸入量により肺腺がんの形成が確認されるケースがあることを示した。	60
5	Acute pulmonary dose-responses to inhaled multi-walled carbon nanotubes; Dale W. Porter, Ann F. Hubbs, Bean T. Chen, Walter McKinney, Robert R. Mercer, Michael G. Wolfarth, Lori Battelli, Nianqiang Wu, Krishnan Sriram, Stephen Leonard, Michael Andrew, Patsy Willard, Shuji Tsuruoka, Morinobu Endo, Tsukada, Takayuki Tsukada, Fuminori Munekane, David G. Frazer, Vincent Castranova; NANOTOXICOLOGY Vol.7, pp 1179-1194(2013)	多層カーボンナノチューブの吸入量により肺への急性炎症反応などが生じることを示した。	60
6	Safe Clinical Use of Carbon Nanotubes as Innovative Biomaterials; Naoto Saito, Hisao Haniu, Yuki Usui, Kaoru Aoki, Kazuo Hara, Seiji Takanashi, Masayuki Shimizu, Nobuyo Narita, Masanori Okamoto, Shinsuke Kobayashi, Hiroki Nomura, Hiroyuki Kato, Naoyuki Nishimura, Seiichi Taruta, Morinobu Endo; CHEMICAL REVIEWS Vol.114 No.11 pp.6040-6079 (JUN. 2014)	カーボンナノチューブの安全な医療応用のための指針を示した。	57
7	Conducting linear chains of sulphur inside carbon nanotubes; Toshihiko Fujimori, Aaron Morelos-Gomez, Zhen Zhu, Hiroyuki Muramatsu, Ryusuke Futamura, Koki Urita, Mauricio Terrones, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, Sang Young Hong, Young Chul Choi, David Toma'nek, Katsumi Kaneko; NATURE COMMUNICATIONS Vol.4 Article No: 2162(2013)	カーボンナノチューブのチューブ内に硫黄原子列を導入することに成功し、導電性を持つことを間接的に見出した。	51
8	Dry Synthesis of Easily Tunable Nano Ruthenium Supported on Graphene: Novel Nanocatalysts for Aerial Oxidation of Alcohols and Transfer Hydrogenation of Ketones; Mayakrishnan Gopiraman, Sundaram Ganesh Babu, Zeeshan Khatri, Wei Kai, Yoong Ahm Kim, Morinobu Endo, Ramasamy Karvembu, Ick Soo Kim; JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C Vol.117 No: 45 pp.23582-23596 (2013)	グラフェン上に乾式工程にてルテニウム触媒を担持することに成功し、アルコールの酸化、ケトンの水素化の特性を測定した。	38
9	Super-stretchable Graphene Oxide Macroscopic Fibers with Outstanding Knotability Fabricated by Dry Film Scrolling; Rodolfo Cruz-Silva, Aaron Morelos-Gomez, Hyung-ick Kim, Hong-kyu Jang, Ferdinando Trisan, Sofia Vega-Diaz, Lakshmy P. Rajukumar, Ana Laura Elías, Nestor Perea-Lopez, Jonghwan Suhr, Morinobu Endo, Mauricio Terrones; ACS Nano, 2014, Vol.8 No.6, pp 5959-5967 (2014)	酸化グラフェンの分散シートを膜状にして撚っていくことで柔軟性の高いファイバーを生成することに成功した。	37
10	An efficient, reusable copper-oxide/ carbon nanotube catalyst for N-arylation of imidazole Mayakrishnan Gopiraman, Sundaram Ganesh Babu, Zeeshan Khatri, Wei Kai, Yoong Ahm Kim, Morinobu Endo, Ramasamy Karvembu, Ick Soo Kim; Carbon 62, pp135-148(2013)	イミダゾールの N-アリル化のための酸化銅触媒を担持したカーボンナノチューブの作製とその利用可能性について検討した。	31

3. その他、効果・効用等の評価に関する情報

次の(1)、(2)の項目ごとに、該当する内容について具体的かつ明確に記述してください。

(1) 研究成果の社会への還元状況（社会への還元の程度、内容、実用化の有無は問いません。）

1. 特別推進研究で得られたカーボンナノチューブ（CNT）の基礎科学分野の成果は、応用基礎の領域に発展し、さらに企業との連携によって次のような実用化や、具体的な社会実装を目指して開拓を進めている。

①CNTの分散法を独自に開発してゴムとの複合材に応用し、高強度、高耐圧力性を有するゴムシール材に応用展開した。これは石油掘削に使用される耐熱、耐圧力用シール材として世界で広く実用され、石油資源の探査、産出に寄与している。

②二層カーボンナノチューブ（DWCNT）の生成法やそこでの中空チューブ径の制御が精緻に可能となり、DWCNT-Peapods や当チーム固有の良く整った DWCNT の束、さらに DWCNT 結晶へのドーピングなど、DWCNT 研究が広範に進められるようになった。

③当チームとの国際共同研究において DWCNT で超伝導性が見出され、CNT 物性の興味が拡大された。

④DWCNT を浮遊触媒法で形成し、欠陥の少ない高導電性を有した DWCNT で導電ワイヤーの調製に向けての挑戦的研究が企業との共同研究で進められ、その実用化にチャレンジしている。

⑦ 多層 CNT（MWCNT）が各種複合材やリチウムイオン電池などへの応用において着実に広がっており、基礎科学と応用基礎の研究で社会貢献が果たされている。

⑧ 広範な特許申請がなされ、産業化の基礎に貢献できている。

⑨ 近年、期待が高まっているセルロースナノファイバー（CNF）と、この CNT とのナノ・ナノ複合化（nano-nano composite）を実現し、新たな研究、応用領域の開拓に寄与している。

⑩ CNT の毒性、安全性研究を米国国立労働安全衛生研究所（NIOSH）と協力して研究を継続展開し、関連研究の深化、発展に寄与している。

(2) アウトリーチ活動

◎CNT およびナノ・サイエンス、ナノテクノロジーの啓蒙に向けて、国内外の高校と大学で学生向けの講演を研究終了後において 2012 年～2017 年の間、計 27 回、実施している。

1. 北京精華大学 (2012. 8. 27), 2. 北京化工大学講演会 (2012. 8. 29), 3. タイ、ナルスワン大学 (2015. 12. 20) (於、バンコック)、4. 深セン精華大学 (2014. 5. 20), 5. 北京大学 科学与分子工程学院 (2015. 6. 5), 6. 韓国ウルサン科学技術大学校 (UNIST) (2017. 3. 22), 他 21 件

◎特別推進研究終了後のメディア等の報道（平成 26 年 2 月 19 日～平成 29 年 1 月 3 日までの直近の 3 年間）
プレスリリース 6 回、新聞記事等の報道 42 回

◎次の受賞等に、特別推進研究終了後における社会貢献が反映されている。

<終了後の受賞等>

2016, World Academy of Ceramics (WAC) アカデミシャン

2015, 名誉博士号(工学) (タイ王国ナレスワン大学)

2015, 応用物理学会フェロー表彰(公益社団法人応用物理学会)

2015, XingDa lectureship award(Peking University, China)

2014, 加藤記念賞(公益財団法人加藤科学振興会)

2014, 日本毒性学会特別賞(一般社団法人日本毒性学会)

2012, NANOSMAT Prize 2012 (NANOSMAT Conference)

2012, International Ceramics Prize 2012 (World Academy of Ceramics)

<期間中の受賞等>

2010, Alice Hamilton Awards for Occupational Safety and Health (The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), USA)

2009, The International Union of Materials Research Societies (IUMRS) Somiya Award (The International Union of Materials Research Societies, USA)

2008, 紫綬褒章(日本国政府)

2008, 中日文化賞(中日新聞社), カーボンナノチューブの発見と実用化

2007, 長野県知事表彰 産業功労者(商工)(長野県)

2007, 科学技術分野の文部科学大臣表彰 科学技術賞(研究部門)(文部科学省), 触媒気相成長法によるカーボンナノチューブの研究

3. その他、効果・効用等の評価に関する情報（続き）**(2) 研究計画に関与した若手研究者の成長の状況（助教やポスドク等の研究終了後の動向を記述してください。）**

- ① A 准教授は、I 大学の教授に任用され、ナノカーボンを中心とした研究課題に継続して取り組み、また新たな研究対象の開拓も進めている。特別推進研究での研究実績をもとに教育、研究で活発に活動している。
- ② B 准教授は、韓国 J 大学の教授に任用され、ナノカーボンの分野で発展的に研究を展開している。また韓国において教育、研究の両分野で活発に活動している。
- ③ C 准教授は、韓国 K 研究所の専門研究員に任用され、ナノカーボン材料の創成や応用について活発に研究を展開している。
- ④ D 准教授は、L 病院整形外科における医長として臨床に従事している。ナノカーボンの整形分野の応用について継続して関心を持ち、出身大学における同分野の研究推進を継続的にサポートしてきた。
- ⑤ E 博士研究員は、中国 M 大学の Associate Professor に任用され、引き続きナノカーボン分野で活発な研究活動を展開している。

本特別推進研究に参画した若手研究者はその期間の成果をベースにナノカーボン関連分野で継続して活躍している。