

原子ナノワイヤー内包ナノチューブの創製と物性探索

Fabrication and Characterization of Carbon
Nanotubes Encapsulating Atomic Nanowires

篠原 久典 (SHINOHARA HISANORI)

名古屋大学・大学院理学研究科・教授



研究の概要

カーボンナノチューブ (CNT) 内部のナノ空間を利用して新奇ナノワイヤー物質を創製して、その構造、電子・磁気物性を評価する。通常の条件下では決して得られない各種の金属原子ナノイヤー、極小幅のグラフェンナノリボンやダイヤモンドナノワイヤーを創製することに世界に先掛けて成功した。今後は、これら新奇物質を電子デバイスへ応用することを目指している。

研究分野：ナノ構造科学、物理化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：カーボンナノチューブ、金属内包フラーレン、ナノワイヤー、ピーポッド

1. 研究開始当初の背景：

本研究では私の研究グループが世界をリードする、フラーレン類や種々の機能性分子を内包する新規ナノチューブ・ハイブリッド物質 (通称、ナノピーポッド (nano-peapod)) の創製、評価と応用を行う。本研究グループは、ピーポッドを高効率で合成できる方法を開発することに成功し、さらにカーボンナノチューブ内部ではフラーレンや金属内包フラーレンが容易に融合反応を起こすことを発見した (図1 参照)。

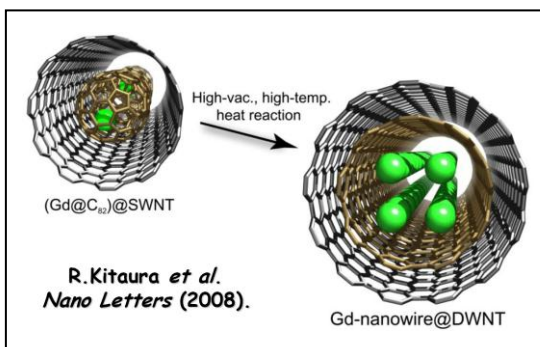


図1 超極細の金属原子ナノワイヤー内包CNT

2. 研究の目的：

本研究では、このような研究進展を背景に、さらに独創的・先駆的な研究を格段に発展させるため、フラーレン類のみならず、金属ナノワイヤー、炭素ナノワイヤーなどの多種多様な機能性分子を内包した新奇ナノピーポッドの高効率汎用合成法を確立し、その構

造・物性を詳細に調べる。特に新奇に合成したピーポッドの電子物性に注目する。

3. 研究の方法：

種々のフラーレン ($C_{60} \sim C_{100}$ 程度) および金属内包フラーレンを中心として、さまざまな物質を単層カーボンナノチューブ、2層カーボンナノチューブあるいは多層カーボンナノチューブに内包した、ハイブリッド・カーボンナノチューブの高純度合成を行う。また、新規ピーポッドの構造・物性相関を詳細に調べるために、FET タイプデバイスを用いた

1本1本の常温～極低温における電子輸送特性およびデバイス特性計測と、

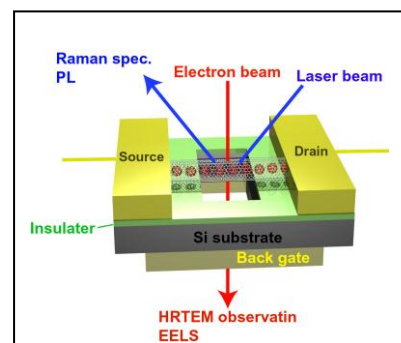


図2 ピーポッド観測システム
高分解能 TEM 観察および各種分光測定を組み合わせた手法を開発する (図2 参照)。この手法を駆使することで内包物質-CNT 間の強い相互作用に由来する特性を、構造・電子状態・磁気特性と関連付けて明らかにすることができる。

4. これまでの成果：

本研究では、新規ピーポットとして、コロン、ペリレン誘導体を始め8種の多環芳香族内包ピーポット、6種の典型元素を含む分子を内包したピーポット、3種のアダマンタン誘導体を内包したピーポット、Yb, Eu等の希土類金属、アルカリ土類金属(Rb, Cs)、アルカリ金属(Ca, Sr, Ba)、を内包したナノワイヤー内包ピーポットの創製に成功した。この様な広範な物質を対象とした系統的なピーポットの合成は他に例がなく、今回の成果によってピーポットのナノサイエンス・ナノテクノロジーの可能性を探るための土台を築くことができた。

また、図3には、BNNTの構造モデルおよび透過型電子顕微鏡像を示した。創製に成功した窒化ホウ素ナノチューブは直径0.7 nmの絶縁体ナノチューブである。サブナノメートルの金属および半導体カーボンナノチューブは比較的容易に合成できるのに対して、絶縁体ナノチューブの報告例はこれまでに無かった。アンモニアボランを内包したナノピーポットを経由することで、微小径窒化ホウ素ナノチューブを世界に先駆けて合成することに成功した。絶縁体の微小径チューブは、可視光に透明なナノサイズの試験管として、光を用いたナノ空間での現象の追跡に最適な

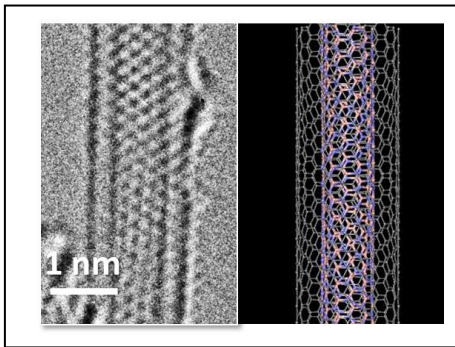


図3 ナノリアクター内で生成した窒化ホウ素ナノチューブのTEM像とモデル

物質であり、この材料がもたらすインパクトは極めて大きい。

以上の例からわかるように、ピーポットを経由することによるカーボンナノチューブのナノリアクター応用は、新規かつ重要な低次元ナノ物質を生み出す極めて有用な手段となる。本手法で初めて達成されたナノ物質も多数あり、これら新規物質群を中心とした新たなサイエンスを展開する礎が築くことができたことが、本研究の成果として極めて重要である。

5. 今後の計画：

多種多様なピーポットの高収率創製法の開発を基盤とし、(a)ピーポットを経由することによるカーボンナノチューブ内部での構造変換法(カーボンナノチューブナノリアクター)の確立、(b)新規ピーポットの構造評価、電子物性評

価を通してピーポットに特有の電子物性の探索、を行い、ピーポットを中心としたナノサイエンス・ナノテクノロジーの基盤を築くとともにそのさらなる発展を促し、世界のこの分野を牽引し続ける。

ピーポットの高収率創製については、これまでに合計で20種以上の新規ピーポットを生み出すことに成功するとともに、ピーポット合成の成否(収率の高低)にかかわる要因を特定し、新規ピーポットの設計および創製についての指針を提出することができた。これらの成果は、ピーポットのナノサイエンス・ナノテクノロジーの可能性を探るための確固とした土台として、本研究のバックボーンとなっている。こうして、種々の新規ピーポットを合成できるようになったため、ピーポットを経由したカーボンナノチューブナノリアクター応用を集中的に検討することが出来た。その結果、ダイヤモンドナノワイヤ、微小径単層窒化ホウ素ナノチューブ、微小幅グラフェンナノリボン、超微小径カーボンナノチューブ、1本鎖ポリチオフェンなどの、新規な低次元ナノ物質を創り出すことに成功した。さらに、カーボンナノチューブという制限空間に起因する特異な生成物選択性が現れることも見出し、カーボンナノチューブナノリアクターをナノマテリアル創製の一手法として確立することができた。単一のピーポットを用いた物性探索についても検討を加えて行く予定である。

6. これまでの発表論文等(受賞等も含む)

1. “Fabrication and Characterization of Fully Flattened Carbon Nanotubes: A New Graphene Nanoribbons Analogue” D.H. Choi et al. (*Nature Sci. Rep.* 3, 1617-1-5 (2013).
2. “Thin Single-Wall BN-Nanotubes Formed inside Carbon Nanotubes” R. Nakanishi et al. (*Nature Sci. Rep.* 3, 1385-1-6 (2013)
3. “Evidence of Diamond Nanowires Formed inside Carbon Nanotubes from Diamantine Dicarboxylic Acid” J. Zhang et al. (表紙) *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 3717-3721 (2013). など3年間で68報の論文を発表している。

受賞：

1. 応用物理学会論文賞(2012年9月)。
2. 中華民国国家科学委員会(NRC)レクチャーシップ(2012年4月)。
3. 第64回 中日文化賞(2011年5月)。

ホームページ等

Website: <http://nano.chem.nagoya-u.ac.jp/>

Email: noris@nagoya-u.jp