

科学研究費補助金（特別推進研究）公表用資料
〔研究進捗評価用〕

平成19年度採択分

平成22年 4月23日現在

研究課題名（和文）**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**
研究課題名（英文）Selective Growth of CVD-based Carbon Nanotubes
through the Nanostructured Control and Their
Novel Multi-functions
研究代表者
遠藤 守信 (Morinobu Endo)
信州大学・工学部・教授



研究の概要：カーボンナノチューブ（CNT）は基礎科学と応用においてグリーン・イノベーションを牽引する重要素材として、新規半導体から先端複合材料、環境、医療・バイオ応用など広範な分野で新産業創出の観点から大きな期待がかけられている。本研究は、特に二層および多層 CNT 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、それらの選択成長法を中心に研究展開するものである。得られた高純度サンプルの構造制御法や電子機能解析の検討を進め、さらに“Safety for Success”の観点から構造制御された CNT を用いての生体安全性評価も含め、CNT 科学と応用の両分野への貢献を目指すものである。

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：カーボンナノチューブ、構造解析・制御、触媒気相法、物性、安全性

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ（CNT）はナノテクを先導する素材として大きな期待を集めており、広く研究開発が進められている。これまで CNT の生成法として、ナノサイズの金属触媒を用いた気相（CCVD）法が確立されたことにより、単層、二層、多層 CNT の生成が進展し、基礎と応用の両分野の研究に一層の加速度がついてきており、多層 CNT の産業も緒についてきた。しかしながら、未だ CNT の精緻な構造制御法が確立されておらず、CNT 本来の優れた性質が発揮できていないのが現状で、CNT の基礎科学と応用基礎分野におけるブレークスルーが期待されている。

2. 研究の目的

本研究は、研究代表者が開発した CCVD 法を基にして二層および多層 CNT の成長の精緻な制御法の開拓と成長メカニズムの解明、それらの選択成長を中心に検討して構造や物性を明らかとし、かつ多層 CNT で実現したように高純度・選択的に二層 CNT を生成する方法を開拓することである。研究代表者による基盤技術に最新の成果を加えて研究推進し、精緻な構造解析・制御や電子機能解明を進め、また生体安全性も含め、もって CNT によるグリーン・イノベーションの実現に寄与しようとするものである。

3. 研究の方法

新規に開発した CCVD 装置ならびに先進の各種解析機器（トリプルラマン、球面収差補正透過型電子顕微鏡、他）を用いて以下の項目の達成を目指す。

①ナノ粒子が CNT（二層、多層）を形成するメカニズム ②成長を制御し、二層、三層、多層 CNT のチューブ構造の精緻な制御法、高効率・選択的成長 ③機能解析、ドーピング、インターカレーションの挙動と多様な機能の付与 ④二層 CNT の選択成長を浮遊触媒法で開拓し内外チューブの螺旋構造の相関性を解明 ⑤高純度 CNT（二層、多層）のナノ物質固有の生体安全性・適合性評価と CNT の医療応用 さらに安全性のより優れた CNT の開拓、等である。

4. これまでの成果

鉄触媒を用いた CCVD 法によって高純度で固有の構造を有する二層 CNT の製法を確立し、量産に向けての可能性を開拓した。二層 CNT は、他に単層 CNT に C₆₀ フラーレンを内包させて熱処理して形成する方法もあるが、CCVD 法は効率よく生成し、かつ構造制御に最適な方法で、本法により生成した二層 CNT は高い構造完全性と熱安定性に特徴がある。また、成長条件を制御して中空チューブ直径が 1 nm の極細二層構造を選択的に形成でき、この構造特異性を利用してチューブ内にモリブデン原子を 1 次元に並べた原子ワイヤーの

形成に成功した(図1)¹⁾。白金や金原子もチューブ内に1次元に整列させることが可能で本 DWNT で特異的に合成できた。これまで単層 CNT や多層 CNT に鉄やニッケルなどの金属またはその酸化物等を直径数 nm のナノロッドとして内包させた報告はあるが、金属原子をチューブ内に1次元に並べた点にブレークスルーがあり、電子、触媒、磁性等の新機能付与の観点で期待が拡大している。

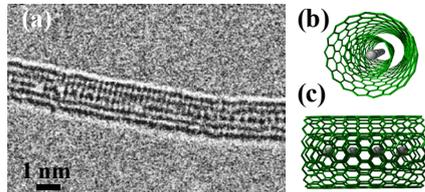


図1 Mo原子ワイヤーを内包した二層CNTのTEM像(a)およびその構造モデル(b)(c)

CCVD法で合成し最適化された精製処理工程を経て得られるDWNTの半導体的内層チューブが、同じカイラリティーの単層CNTと比較して蛍光特性に著しく優れていることを実験的に明らかにした(図2)²⁾。これはDWNTの内層が、SWNTよりも構造完全性が高く、また生成後の処理でも構造安定性が保持されるためと考えられ、種々の応用展開に期待される結果を得た。

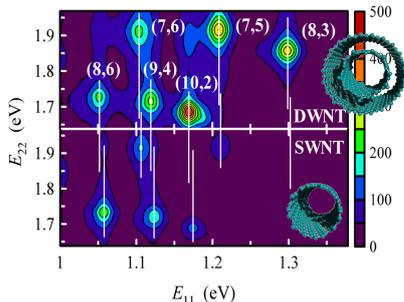


図2 同条件で作製した単層および二層CNTのフォトルミネッセンスの違い

Peapodの熱融合から得られたDWNTsの詳細な構造解析および光学特性を我々によるCCVD法と比較・解析した結果、熱処理温度の上昇に伴って内層が金属的から半導体的特性に変化していくことが詳細なTEM、Raman、蛍光分析などから判明した³⁾。これらの結果からPeapodから合成されるDWNTの内層には金属-半導体の分子接合が発生していることが予想され、熱処理温度の上昇に伴い金属部位が減少していると考えられた。また1700°Cで合成されたDWNTs一本の共鳴ラマン散乱測定を行った結果、内層のカイラリティーは(6,5)が最多との結果が得られ、CVDから合成されるDWNTとの相違の検討も行うことが出来た。そしてこれらの構造の違いはDWNTの内外層間のcommensurabilityに起因して電子物性にも決定的相違をもたらすことを見出している。また、DWNTにC60を内包させたDWNT-Peapodを合成して熱処理を施すこと

により初めて選択的に三層CNT(TWNT)の高純度合成に成功した(図3)。合成したサンプルのTEMによる構造解析やRaman分光分析、蛍光分析から最内層の構造を解明出来た。これによってDWNTやSWNTとの物性比較が可能となり三層そして多層CNTの層数による物性解明といった体系的な研究にさらに発展できる。

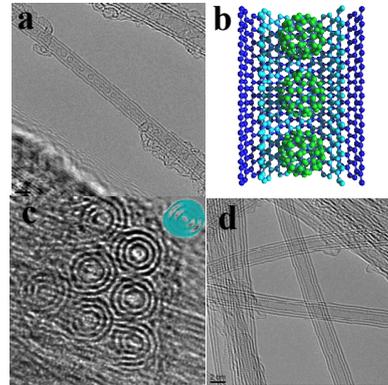


図3 (a) DWNT-PeapodsのTEM像および(b)その構造モデル、(c)(d)加熱処理により得られた三層のTWNT

また、多層CNTの安全性について米国NIOSHと材料特性を考慮した咽頭吸引暴露の方法を開拓し、肺投与における作用機序を明らかにした。2年の長期影響、また二層CNTの評価を進め、医療応用の開拓も展開している。

5. 今後の計画

新機能のTEM等を用いて成長をその場観察し、また分子動力学シミュレーション等の併用により、構造分析の知見を元にDW、TWNTやMWNTの成長機構の解明と制御法の開拓に向け、またより安全性の高いCNT開発等を加速して推進する。本プロジェクトにおける基礎と応用に関わる知見そして安全性までの総合的成果はCNT科学の健全な発展に貢献している。

6. これまでの発表論文等(受賞等も含む)

- 1) H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, D. Shimamoto, M. Endo, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, Synthesis and isolation of molybdenum atomic wires, Nano Lett., 8 (1), 237-240(2008)
- 2) D. Shimamoto, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, J. S. Park, R. Saito, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, Strong and stable photoluminescence from the semiconducting inner tubes within double walled carbon nanotubes, Appl. Phys. Lett., 94, 083106.1-083106.3(2009)
- 3) H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, D. Shimamoto, M. Endo, et al., Bright Photoluminescence from the Inner Tubes of "Peapod"-Derived Double-Walled Carbon Nanotubes, Small, 5(23), 2678-2682(2009), 他 発表論文 26 件,

- ・ M. Endo; 国際会議の基調・招待講演; 3年間30件
- ・ 2009年 IUMRS, SOMIYA AWARD
- ・ 2010年 米国 The Alice Hamilton Award

ホームページ等 <http://endomoribu.shinshu-u.ac.jp/suishin07/>