

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔令和4（2022）年度 中間評価用〕

令和4年3月31日現在

研究期間：2020年度～2024年度
課題番号：20H05668
研究課題名：完全構造カーボンナノチューブの創製と応用

研究代表者氏名（ローマ字）：片浦 弘道（KATAURA Hiromichi）
所属研究機関・部局・職：国立研究開発法人産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・招聘研究員
研究者番号：30194757

研究の概要：

単層カーボンナノチューブ（SWCNT）は、低次元物性への興味とともに、高いキャリア移動度など、応用への期待も高い。しかし、いまだ応用へのハードルは高く、その原因はSWCNTの「欠陥」にある。本研究課題では、新技術「欠陥密度によるSWCNT分離」をベースに、高度な「欠陥修復」技術を構築し、構造が一義的に定義され、かつ欠陥を含まない完全構造SWCNTを創製し、その応用展開を目指す。

研究分野：総合理工、ナノ・マイクロ科学、ナノ材料工学

キーワード：カーボンナノチューブ、クロマトグラフィー、欠陥修復、半導体デバイス

1. 研究開始当初の背景

日本で発見された単層カーボンナノチューブ（SWCNT）は、理論的に予測される軽量性・高強度・高いキャリア移動度から、1次元物性の興味だけで無く、応用に高い期待が寄せられている。しかし、1/4世紀に渡る重点的な研究を経てなお、応用へのハードルは高い。その原因は欠陥にある。SWCNTの欠陥問題がこれまで積み残されて来たのは、欠陥を取り扱う有効なツールが無かった事が原因である。本申請課題では、申請者が新たに開発した、欠陥密度によるSWCNT分離技術をベースに、欠陥問題の解決に挑む。

2. 研究の目的

本研究課題の目的は、SWCNTの欠陥を完全に排除し、かつ特定の構造とそれに伴う固有の電子状態を持った完全構造と呼べるSWCNTを作製する事により、SWCNT本来の物性を見極め、応用に資するという、単純だが極めて困難なものである。直径わずか1nmの筒に閉じ込められた有効質量ゼロの π 電子は、散乱中心である欠陥が消失したとき、果たして理論家の予測した通りの飛び抜けた物性を示すのか。SWCNTは螺旋度や直径に依存して多彩なバンド構造を示し、対応する様々な色を呈する。色鮮やかで長寿命の1次元エキシトンの織りなす光物性は、多くの研究者を魅了すると期待される。並外れて高い移動度は、超高速動作のトランジスタを容易に実現する。塗布型フレキシブルデバイスで、結晶シリコンを超える高速動作が可能になれば、これまででは考えられない全く新しい応用が生まれる可能性も高い。これはSWCNT発見当初から多くの研究者が思い描いてきた、理想的筒状グラフェンという物質の創製である。

3. 研究の方法

研究方法は、極めて地道なものである。まず、1. 結晶性が高い低欠陥SWCNTを合成する。2. そのSWCNTから触媒を除去し、欠陥を修復する。3. そのSWCNTをなるべく欠陥を導入せずに孤立分散し、4. 欠陥密度で分離する手法で欠陥の無いSWCNTを取り出す。5. 無欠陥SWCNTを分離して単一構造のSWCNTを得る。6. 得られた完全構造SWCNTを用いた応用展開を行う、というものである。重要なポイントは、欠陥修復になる。欠陥密度による分離技術は、高感度の欠陥評価技術となるため、これを活用して欠陥修復技術の開発を行う。

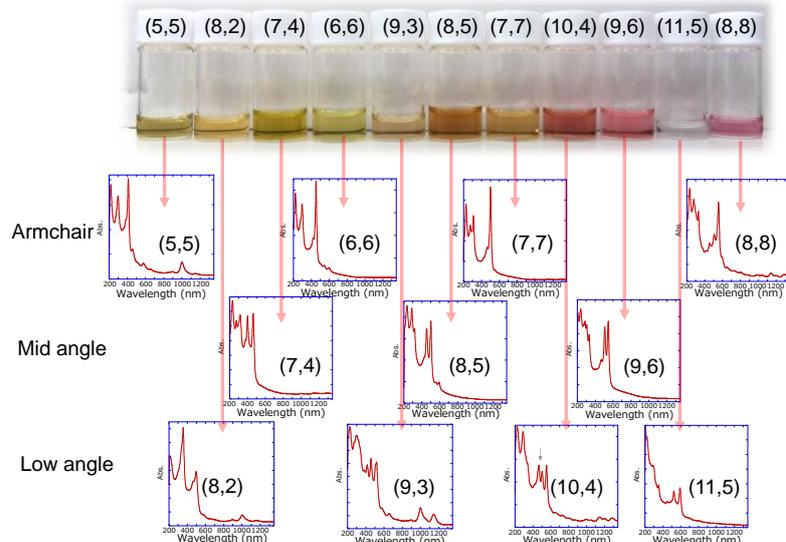
4. これまでの成果

産総研のSWCNT合成技術である、eDIPS法により、特に直径の細いSWCNTについて、結晶性の高いSWCNTの合成に成功した。直径の細いSWCNTで高い結晶性を実現するのは容易ではないが、分離や評価は太いSWCNTよりも容易であるため、必要であった。

触媒除去・欠陥修復のための電気炉システムは、特注製作をやめて自作して対応した。これまでに、市販のSWCNTに対して触媒除去・欠陥修復で初段の処理としては十分な成功を収めている。

SWCNTの構造分離技術には大きな進展があった。これまで、SWCNTの構造分離は様々な手法が報告されているが、いずれも半導体型SWCNTの構造分離が主で、金属型のSWCNTでは、これまで4種類程度しか分離に成功していなかった。我々も、本研究課題開始までに20種類の半導体型SWCNTの構造分離を自動で行うシステムを構築したが、その分離メカニズムは明確では無かった。そこで、これまでの膨大な分離データを再度検討し、分離メカニズムの解明に挑戦し、使用する4種類の界面活性剤とSWCNT間に働くダイナミカルな疎水性相互作用と、吸着媒体であるデキストラン系ゲル内の疎水基の働きを考慮したモデルを構築した。このモデルが正しいとすれば、構造分離は半導体に限定されず、金属型でも可能である事が示唆された。そこで、あらかじめ金属・半導体分離を行い、半導体型を除去したSWCNT分散液

を準備し、それを特殊な条件でゲルに吸着させる事により、半導体型と同じ条件で、直径選択的に溶出させることで、構造分離に成功した。この手法で、11種類の金属型SWCNTの単一構造を得ることに成功した。半導体型はすでに20種類の分離に成功しているため、同一のSWCNT原料から31種類の単一構造SWCNTを分離する事ができ、物性研究が飛躍的に進展する事が期待できる。



得られた11種類の単一構造金属型SWCNTの分散液と光吸収スペクトル

5. 今後の計画

これまでに、自作の電気炉システムで、SWCNTの触媒除去・欠陥修復の第一段階をクリアした。今後、内包分子を熱分解した際に放出される炭素原子を利用した欠陥修復に挑戦する。また、欠陥修復までは至らないまでも、触媒を極限まで除去したSWCNTを構造分離し、物性研究やデバイス応用の共同研究を幅広く展開する予定である。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

- "Separation of Metallic and Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes Using Sodium Hydoxycolate Surfactant", Lin Liu, *Xiaojun Wei, Zhihui Yao, Xiao Li, Wenke Wang, Yanchun Wang, Weiya Zhou, Feibing Xiong, Hiromichi Kataura, Sishen Xie, and Huaping Liu, J. Phs. Chem. C. **126** (2022) pp. 3787 - 3795. 査読有
- "Carbon nanotube-dependent synthesis of armchair graphene nanoribbons", Yifan Zhang, Kecheng Cao, Takeshi Saito, Hiromichi Kataura, Hans Kuzmany, Thomas Pichler, Ute Kaiser, Guowei Yang, and *Lei Shi, Nano Res. **15** (2022) PP. 1709 - 1714. 査読有
- "Electronic Type and Diameter Dependence of the Intersubband Plasmons of Single-Wall Carbon Nanotubes", Futian Wang, Dehua Yang, Linhai Li, Yumin Liu, Xiaojun Wei, Weiya Zhou, Hiromichi Kataura, Huaping Liu, and Sishen Xie, Adv. Fuct. Mater. (2021) 2107489 (pp. 1 - 8). 査読有
- "Low-voltage carbon nanotube complementary electronics using chemical doping to tune the threshold voltage" Fu Wen Tan, Jun Hirotsu, Yoshiyuki Nonoguchi, Shigeru Kishimoto, Hiromichi Kataura, and Yutaka Ohno, Applied Physics Express 14 (2021) 045002 (pp.1-5). 査読有
- "Submilligram-scale separation of near-zigzag single-chirality carbon nanotubes by temperature controlling a binary surfactant system", Dehua Yang, Linhai Li, Xiaojun Wei, Yanchun Wang, Weiya Zhou, Hiromichi Kataura, Sishen Xie, and Huaping Liu, Sci. Adv. 7 no.8 (2021) eabe0084 (pp. 1-10). 査読有
- "Zeolite-supported synthesis, solution dispersion, and optical characterizations of single-walled carbon nanotubes wrapped by boron nitride nanotubes", Ya Feng, Henan Li, Bo Hou, Hiromichi Kataura, Taiki Inoue, Shohei Chiashi, Rong Xiang, and Shigeo Maruyama, J. Appl. Phys. **129** (2021) 015101. 査読有
- "Toward Confined Carbyne with Tailored Properties", Lei Shi, Ryosuke Senga, Kazu Suenaga, Hiromichi Kataura, Takeshi Saito, Alejandro Pérez Paz, Angel Rubio, Paola Ayala, and Thomas Pichler, Nano Lett. **21** (2021) pp. 1096 - 1101. 査読有
- "Automatic Sorting of Single-Chirality Single-Wall Carbon Nanotubes Using Hydrophobic Cholates: Implications for Multicolor Near-Infrared Optical Technologies", Yohei Yomogida, Takeshi Tanaka, Mayumi Tsuzuki, Xiaojun Wei, and Hiromichi Kataura, ACS Applied Nano Materials **3** (2020) pp. 11289 - 1297. 査読有

7. ホームページ等

<https://staff.aist.go.jp/h-kataura/Kiban-S-2020.html>