

研究報告書

-2015年度研究会活動-

第23回 研究報告会

2016年7月13日

ATI 公益財団法人新世代研究所
FOUNDATION ADVANCED TECHNOLOGY INSTITUTE

ナノカーボン研究会

カーボンナノチューブいよいよ実用開始か

委員長 片浦 弘道
産業技術総合研究所 首席研究員

1. 研究構想

ナノカーボンとは、少なくとも1次元方向の大きさが100ナノメートル以下の炭素材料であり、「ナノ」が引き出す魅力的な物性を示す。特に炭素sp²ネットワークは構造柔軟性が高く、フラーレン(0次元)、ナノチューブ(1次元)、グラフェン(2次元)等、多彩な新材料群が見出され、その優れた基礎物性から次世代半導体材料などとして期待されている。これらナノカーボン材料の合成・精製技術の近年の進展は著しく、特定の原子配列の構造体の合成や分離精製も可能になってきており、その物性解明も進みつつある。しかし、多彩な物性の本質的な理解にはたどり着いておらず、それ故にその応用展開も制限されている。

本研究会では、この魅力的なナノカーボン材料に焦点をあわせ、その基礎物性の理解から応用技術展開まで、既存の分野カテゴリーにとらわれることなく、広く調査研究を行い、科学・技術の発展への貢献を目指す。構成委員を中心に、招待講演者も加えた研究会を開催し、討論に十分な時間を確保することにより、通常の学術集会では得られない熱い議論と深い理解の機会を提供する。気鋭の若手研究者の積極的参加を促し、ナノカーボン材料研究のさらなる発展を目指す。

2. 2015年度の研究活動の概要

本年度、前委員長である東北大学・齋藤理一郎先生からバトンタッチさせていただいた。また、委員のメンバーも若干変更させていただいた。2015年度は、3回のナノカーボン研究会を開催したが、例年とは少し異なった形態となった。齋藤委員長は、毎年夏に蔵王で若手の研究者を集めて研究会を開催されていたが、残念ながら、2015年度は蔵王研究会の開催を見送らせていただいた。そのため、第1回研究会は、2015年9月3日に東京のATI会議室で開催した。第2回は、最近委員に評判の良い福島の温泉での開催となった。当初予定していたのは、この2回の研究会であったが、MITからMildred S. Dresselhaus先生が東北大を訪問された機会を活かし、臨時に第3回研究会を開催した。2015年6月29日～7月3日にはATI国際フォーラムの位置づけで、The Sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubesが名古屋大学で開催された。また、2015年11月9日～12日、九州大学で日中韓の3カ国によるA3 Symposium on Emerging Materialsが開催され、これもATI国際フォーラムとして支援をいただいた。

2.1 第1回ナノカーボン研究会 (2015年9月3日 ATI会議室)

テーマ「カーボンナノチューブにおける光学遷移の選択則」

日程調整に手間取り、若干遅い2015年9月3日に、ATI会議室で第1回ナノカーボン研究会を開催した。まず、本研究会のトピックである、カーボンナノチューブの光学遷移の選択則について、

大阪大学から安食先生をお招きして詳しく講義していただいた。安食先生は、ナノチューブの研究の初期から光学遷移について詳しく研究されているこの道の大家であり、大変わかりやすい説明で、勉強させていただいた。なぜ、光の偏光がナノチューブの軸方向に平行な場合と垂直な場合で選択則が変わるのか、初めてすっきりと理解することが出来た。この選択則の違いは、多くの場面で議論される内容であるが、実



(写真1) 第1回ナノカーボン研究会@ATI会議室

(2015年9月3日)

発表者は片浦。左手奥から大野先生、若林先生、北浦先生、齋藤理一郎先生。右手奥から、片浦、田中先生、榎先生、一番手前がおそらく宮田先生。伊達理事長と湯田坂先生、安食先生は残念ながら枠外。

際に良く理解している人はあまり多く無い。実際、この選択則を誤解している論文も多くあるのが事実である。その意味で、今回安食先生にご講演いただいたのは、非常に有意義であった。ナノチューブの光学遷移に注目したのは、最近我々のところで測定している、カーボンナノチューブの円二色性スペクトルの解析で、選択則が問題となっていたからである。この話題については、この後の章でさらに詳しく説明する。その後、本年度から加わった新委員である、名大の大野教授、産総研の田中主任研究員、首都大学東京の宮田准教授に自己紹介を兼ねて研究内容の講演をしていただいた。大野教授はカーボンナノチューブデバイス研究の第一線の研究者で、「CNT電子デバイスの応用に関する最近の動向」というタイトルで講演していただいた。平面でない、立体構造を持つ基板上へのデバイスの作り込みや、それを利用した人体埋め込みセンサーへの応用など、先進的なデバイスへのナノチューブの応用は、わくわくさせられる内容であった。田中先生からは、ナノチューブゲル分離の話題提供があった。宮田先生は、かつてはナノチューブの研究を行っていたが、最近では2次元系材料である、遷移金属ダイカルコゲナ

イド (TMDC) の原子層ヘテロ接合の作製で注目されている。カーボンナノチューブの構成要素である、2次元グラフェンの骨格と TMDC の関連性と相違性について議論できる立場にいる。TMDC 系では、最近試料の質に注目が集まっており、まず高品質の薄膜ありきで、そこに面白い物性を実現するための構造を作り込む事が1つのトレンドになっている。宮田先生の場合は、2段階合成によって、面内に三角形の WS_2 とそれを囲い込む MoS_2 の2種類の結晶を作り込み、その境界領域での物性を議論した。こういったヘテロ接合が容易に作製できるところが、TMDC 系の醍醐味である。そのほか、齋藤晋先生、榎先生、北浦先生、湯田坂先生、本間先生、若林先生から話題提供があり、予定の時間をオーバーする熱い議論が展開された。この議論は懇親会でも続き、その後第2回ナノカーボン研究会の開催地案で盛り上がった。

2.2 第2回ナノカーボン研究会 (2016年1月11日~12日 福島野地温泉)

第2回ナノカーボン研究会は、2016年1月11~12日、福島県の野地温泉で開催された。昨年度は、玉子湯で開催し、非常に評判が良かったので、今年度も同じ場所だと考えたのだが、あいにく満室で予約できなかったため、むしろさらに奥地に踏み込んで、野地温泉での開催となった。野地温泉は、いわばピンチヒッターとしての起用だったにもかかわらず、これが予想に反して非常に良いところで、



(写真2) 第2回ナノカーボン研究会@野地温泉

(2016年1月11~12日)

左手、手前から、片浦、齋藤理一郎先生、丸山先生、田中先生、大野先生。右手手前から、学生さん2名、榎先生、伊達理事長、その他。暖房が効きすぎて、ややグロッキーな委員の先生方。

委員の先生方にも大変喜んでいただけた。若手の研究者も聞き手として数名参加いただいた。おかげで研究会も非常に熱い議論が繰り広げられた。今回は特にテーマを決めずに、委員の方々に話題提供いただいたが、まずは齋藤理一郎先生から、第1回ナノカーボン研究会で話題になった円二色スペクトルの計算を始めたところのご報告がなされた。すでに理論計算の論文が出ているが、まじめに考えると、円二色性の計算はそれほど楽で

はないという事であった。グラフェンにおける時間反転対称性により、通常の光学遷移に用いる近似では、信号は全てゼロになってしまうという、非常に興味深い、しかし困った状況の説明があった。この話題は、第3回ナノカーボン研究会に引き継がれる事になった。本間先生からは、ナノチューブとDNAとの相互作用の話題、佐々木先生からは、キャリアドープしたナノチューブにおけるプラズモンの理論の紹介があった。高ドープしたナノチューブでは、通常では見られない新たな吸収ピークが観測され、それは表面プラズモンと解釈されているが、それはおかしいというご意見である。最近、電子顕微鏡内での電子線エネルギーロススペクトルでも、類似のピークが観測されており、タイムリーな話題で興味を惹かれた。榎先生からは、Activated carbon fiber内のナノグラフェンベースのナノポーラスカーボンの電子状態や磁性の加熱処理効果の話題が提供された。田中先生からは、ナノチューブを使った血管造影技術の話題、湯田坂先生からは、ナノチューブで特定の組織を造影する技術に関して紹介があった。これら、生体の近赤外造影剤としての応用は、ナノチューブの分離技術の低コスト化に従い、今後発展する可能性があるかと期待している。最後に宮田先生からは、原子層ヘテロ接合における話題提供で、学生の数だけ面白い結果、言い換えれば苦労話があるという話題で、締めくくられた。

2.3 第3回ナノカーボン研究会 (2016年2月日 ATI会議室)

マサチューセッツ工科大学の Mildred S. Dresselhaus 先生は、ナノカーボン材料の研究では、世界的によく知られた大御所であるが、今回東北大学で名誉博士号を授与されるとの事で来日され、帰国途中に東大に立ち寄ってフラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会でも特別講演を行う事となった。ナノカーボン研究会としても、東大のご近所でもある事から、同日の2016年2月19日に研究会を開催し意見交換を行う事となった。急な呼びかけで、また第2回からあまり日が経っていないにも関わらず、多くの委員にお集まりいただき、盛り上がった研究会となった。当初 Dresselhaus 先生にも少しお話いただく予定であったが、本研究会の後すぐにフラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会での特別講演があることから、本研究会では、オブザーバーとして議論に参加していただいた。

まず、齋藤理一郎先生から、第2回ナノカーボン研究会からの宿題であった、ナノチューブの円二色性スペクトルの計算について話題提供があり、いろいろ可能性を試した結果、ついに円二色シグナルの導出に成功したとの報告があった。これまで、曖昧に済まされていた、ナノチューブの円二色信号の理論的起源が明らかになり、我々実験家にとっては非常に心強い限りである。さて、長汐先生は、第1回、第2回と都合が合わず、本研究会が本年度初めての出席であった。全委員がそろえるのは難しい事から、やはり研究会は年に3回程度は開催するべきなのかも知れない。長汐先生からは、ヘキサゴナルBNにおける絶縁破壊の話題を提供いただいた。一層ごとに絶縁破壊が進むという現象

を、非常に丁寧な実験から導き出しているところが面白い研究であった。丸山先生からは、ナノチューブの成長制御に関する話題をいくつかご紹介いただいた。この分野は、今非常に面白くなっているところである。また、Si との接合をつかったナノチューブ太陽電池も非常に安定で面白い。榎先生からはグラフェンのナノ構造、ゲストの Lin さんからは MoTe₂ の成長、北浦先生からは TMDC のバイエキシトンの話題提供があり、2次元系も活発に進展している事がうかがわれた。斎藤晋先生からは、ホウ素ドーパの2層グラフェンを用いた窒素酸化物センサーの話題提供があった。Dresselhaus 先生はお疲れの様子も見せず、熱心に最後まで議論に参加していただいた。



(写真3) 第3回ナノカーボン研究会@ATI 会議室 (2016年2月19日)

Dresselhaus 先生を囲んで ATI の隣の龍名館で昼食会

右手前から、齋藤理一郎先生、Dresselhaus 先生、Lin さん
左手前から、遠藤先生、丸山先生、Yan Li 先生 (ゲスト)、他

3. 研究成果とトピックスなど

今年度のナノカーボン研究会は、委員長のわがままでナノチューブの光学遷移の選択則の招待講演で始まった。これは、先にも述べた様に、カーボンナノチューブの分離技術が進展し、右巻きと左巻きの分離を含めた、単一構造のナノチューブの分離が実現しており、それら右巻き左巻きのナノチューブにおいて、円二色性スペクトルが観測されているためである。円二色性スペクトルとは、波長により右巻き円偏光と左巻き円偏光で光吸収の強さが変わる現象で、螺旋型の分子に観測されるものである。カーボンナノチューブにおいても、これまでも円二色スペクトルは観測されていたが、高純度の単一構造のナノチューブでの観測は多く無い。通常の光吸収では、ナノチューブに平行な偏光成分のみに光学遷移が観測されるが、円二色スペクトルでは、垂直方向の成分も同様に観測される。そこで、光学遷移の選択則が問題となるのである。円二色スペクトルに見えるピークを全て解析できれば、ナノチューブのバンド構造を求める事ができるはずという訳である。これまでも、円二色スペクトルを計算した理論の論文は報告されてい

るのだが、どうも内容がはっきりしない。皆様のお知恵を拝借するために、安食先生に招待講演をお願いしたと言うわけである。その甲斐あって、齋藤理一郎先生が理論計算に着手してくださり、1年がかりで難解な円二色信号の導出に成功された。これは、ナノカーボン研究会の大きな成果の一つと言って良いのではないだろうか。今後、論文の共同執筆を検討中である。

さて、2015年度の大きなニュースは、日本ゼオンが、ナノチューブ合成のプラントを立ち上げ、大量生産を始めた事である。<http://www.zeon.co.jp/press/151104.html> これが、本報告書のタイトルにあげた、「カーボンナノチューブいよいよ実用開始か」につながっている。ここで言うカーボンナノチューブとは、一層のグラフェンレイヤーからなる、単層カーボンナノチューブの事である。これまでも、単層ナノチューブの大量合成は複数の企業において成されており、販売もされているが、多くの場合、製品に使う事を前提とした生産ではなく、むしろ試薬として使ってもらう研究用途の生産レベルであった。用途開発がなかなか進まず、企業には多く買ってもらえなかったというのが本当のところだろう。そのため価格は高く、その高価格のため、製品化には高付加価値が求められ、ハードルが上がってしまい、実用化が遅れた。そのため、ナノチューブは売れず、価格も下がらないという、負のスパイラルに陥っていた。それに対し、日本ゼオンのナノチューブ生産工場は、自社製品に使う事を前提にしているところがこれまでと大きく異なる。用途開発はNEDOのプロジェクト等ですでに進んでいる。いよいよ、ナノチューブ実用化に向けて、企業が大きく歩を進めたと言うことである。何より、先日週末にテレビを観ていて、日本ゼオンがナノチューブのテレビCMを流しているのを偶然見かけた。これは、大きな驚きである。本気で製品にして売る気だと言うことである。我々が何気なく使う製品に、いつの間にかカーボンナノチューブが使われているという、そんな日が間近に迫っている。ATI国際フォーラムとして、2016年11月には、カーボンナノチューブ発見25周年を記念した国際会議CNT25が予定されている。そこでは、このナノチューブの実用化についても議論される予定である。電子顕微鏡の中で見つかった新素材が、多くの研究者を巻き込み、1/4世紀かけて、ついに一般社会に出て行くのである。

4. 研究会開催記録

【第1回】2015年9月3日(木) 於)ATI会議室

1. 委員長挨拶 片浦 弘道 (産業技術総合研究所)
2. 「カーボンナノチューブにおける光学遷移の選択則」
安食 博志 (大阪大学光科学センター)
3. 研究委員による最新研究発表
大野 雄高 (名古屋大学未来材料・システム研究所)
田中 丈士 (産業技術総合研究所)

宮田 耕充（首都大学東京大学院理工学研究科）
齋藤 理一郎（東北大学大学院理学研究科）
齋藤 晋（東京工業大学大学院理工学研究科）
榎 敏明（東京工業大学）
北浦 良（名古屋大学大学院理学研究科）
湯田坂 雅子（産業技術総合研究所）
本間 芳和（東京理科大学理学部物理学科）
佐々木 健一（NTT 物性科学基礎研究所）
若林 克法（物質・材料研究機構）

【第2回】2016年1月11日（月）～12日（火） 於）福島野地温泉

1月11日（月）

1. 委員長挨拶・講演

片浦 弘道（産業技術総合研究所）

2. 研究委員による最新研究発表

齋藤 理一郎（東北大学大学院理学研究科）

本間 芳和（東京理科大学理学部物理学科）

丸山 茂夫（東京大学大学院工学系研究科）

佐々木 健一（NTT 物性科学基礎研究所）

榎 敏明（東京工業大学）

湯田坂 雅子（産業技術総合研究所）

田中 丈士（産業技術総合研究所）

大野 雄高（名古屋大学未来材料・システム研究所）

宮田 耕充（首都大学東京大学院理工学研究科）

1月12日（火）

1. 総括議論

【第3回】2016年2月19日（金） 於）ATI 会議室

1. 「Single chirality separation and optical properties of SWCNTs」

片浦 弘道（産業技術総合研究所）

2. 「Circular Dichroism of Single Wall Carbon Nanotubes

齋藤 理一郎（東北大学大学院理学研究科）

3. 「Dielectric Breakdown of Hexagonal Boron Nitride」

長汐 晃輔（東京大学大学院工学系研究科）

4. 「Large-Area Synthesis of High-Quality Uniform Few-Layer MoTe₂」

Lin Zhou（Massachusetts Institute of Technology）

5. 「Single-walled carbon nanotube film as electron-blocking-layer and transparent electrode for various solar cells」
丸山 茂夫（東京大学大学院工学系研究科）
6. 「Doped bilayer graphene for toxic gas sensors」
藤本 義隆・斎藤 晋（東京工業大学大学院理工学研究科）
7. 「Observation of biexciton formation in high-quality transition metal dichalcogenide atomiclayers grown on hexagonal boron nitride」
北浦 良（名古屋大学大学院理学研究科）
8. 「Graphene nanostructures; interdisciplinary entity between chemistry and physics」
榎 敏明（東京工業大学）

ナノカーボン研究会委員

委員長	片浦 弘道	産業技術総合研究所ナノ材料研究部門 首席研究員
委員	齋藤 理一郎	東北大学大学院理学研究科 教授
	遠藤 守信	信州大学先鋭領域融合研究群カーボン科学研究所 特別特任教授
	榎 敏明	東京工業大学 名誉教授
	長汐 晃輔	東京大学大学院工学系研究科 准教授
	斎藤 晋	東京工業大学大学院理工学研究科 教授
	北浦 良	名古屋大学大学院理学研究科 准教授
	湯田坂 雅子	産業技術総合研究所ナノ材料研究部門 招聘研究員
	本間 芳和	東京理科大学理学部物理学科 教授
	佐々木 健一	NTT 物性科学基礎研究所 リサーチスペシャリスト
	若林 克法	関西学院大学理工学部先進エネルギーナノ工学科 教授
	丸山 茂夫	東京大学大学院工学系研究科 教授
	大野 雄高	名古屋大学未来材料・システム研究所 教授
	宮田 耕充	首都大学東京大学院理工学研究科 准教授
	田中 丈士	産業技術総合研究所ナノ材料研究部門 主任研究員

(2016年3月現在 所属・役職は当時)