理科学研究所原子核Gコロキュウム
2012年1月17、理化学研究所、和光

ナノカーボンの科学と応用

飯島澄男

名城大学
産業技術総合研究所/ナノチューブ応用研究センター
名古屋大学
NEC

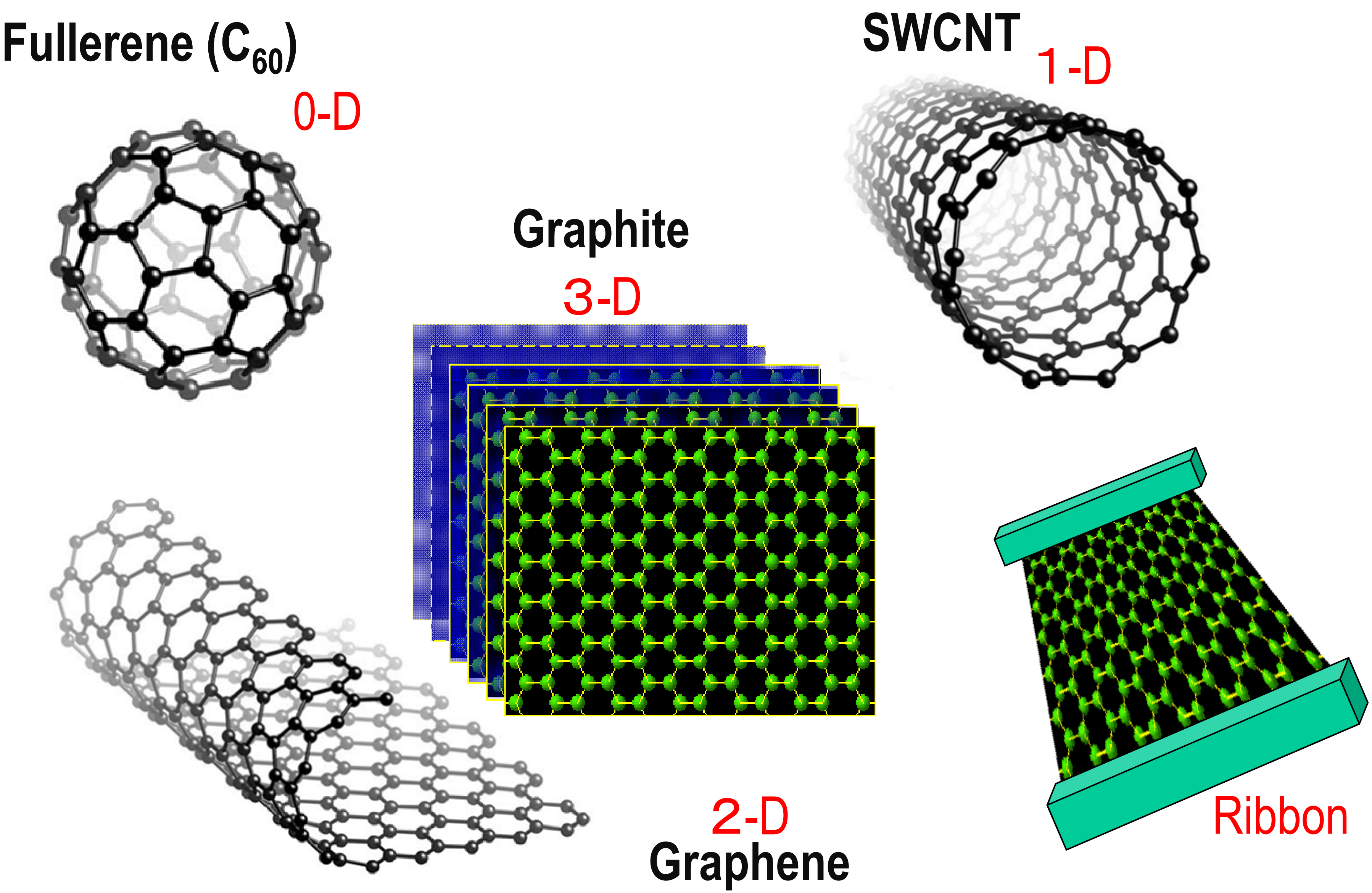
アウトライン

- カーボンナノチューブの発見
- ナノカーボン材料の生成と応用
  - 単層CNT の産業応用に向けた量産化
  - 薄膜グラファイトの低温合成
- CNTの光学物性評価
- 高性能TEMとEELSによるナノカーボン材料の構造研究
- TEMとEELSによるグラフェン研究の最前線

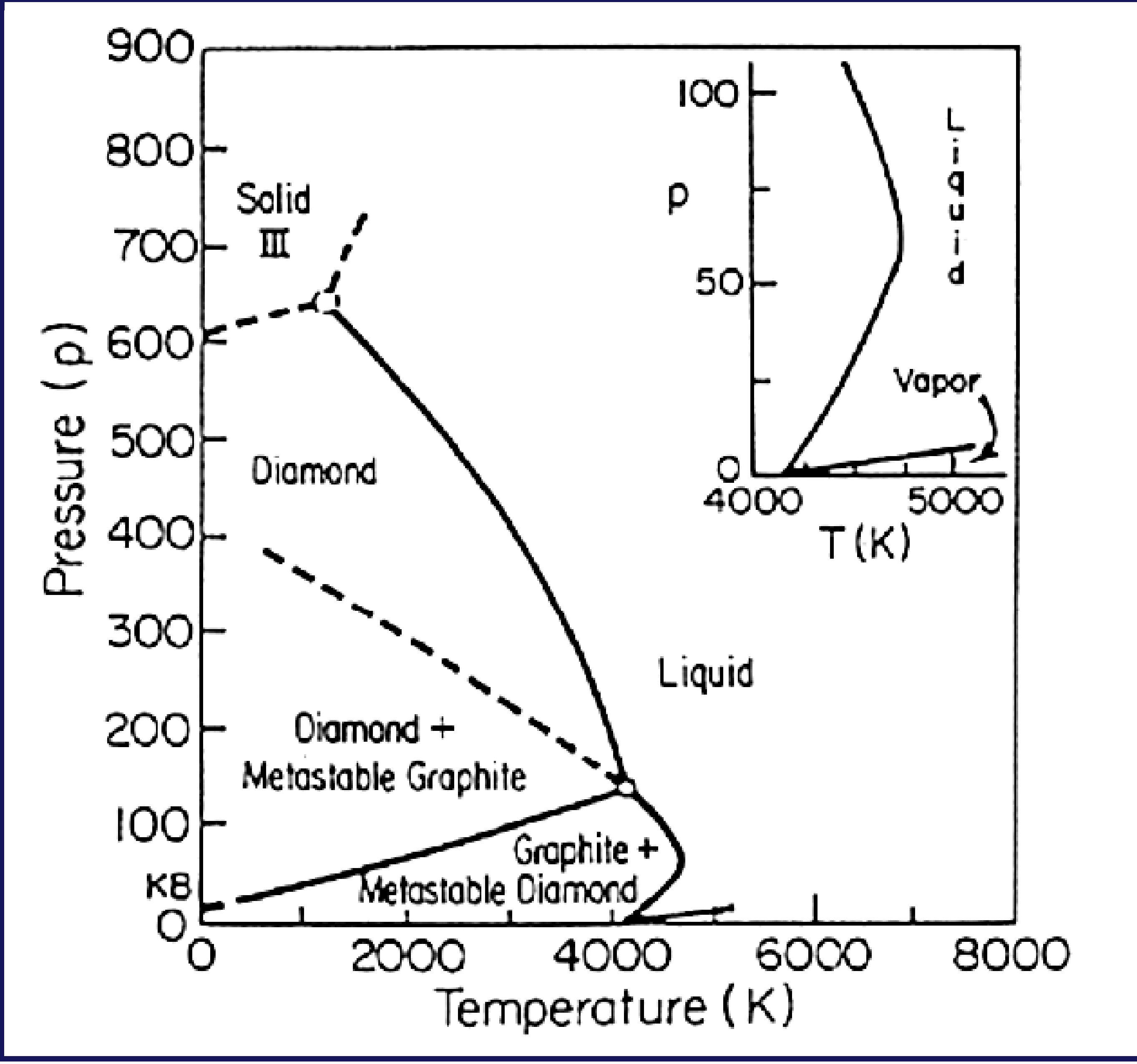
アウトライン

- カーボンナノチューブの発見
- ナノカーボン材料の生成と応用
  - 単層CNT の産業応用に向けた量産化
  - 薄膜グラファイトの低温合成
- CNTの光学物性評価
- 高性能TEMとEELSによるナノカーボン材料の構造研究
- TEMとEELSによるグラフェン研究の最前線

Fullerene → CNT → Graphene → Graphite



Bundyの炭素の相図



質問　→　どうして？

偶然

（セレンディピティー）

↓

必然

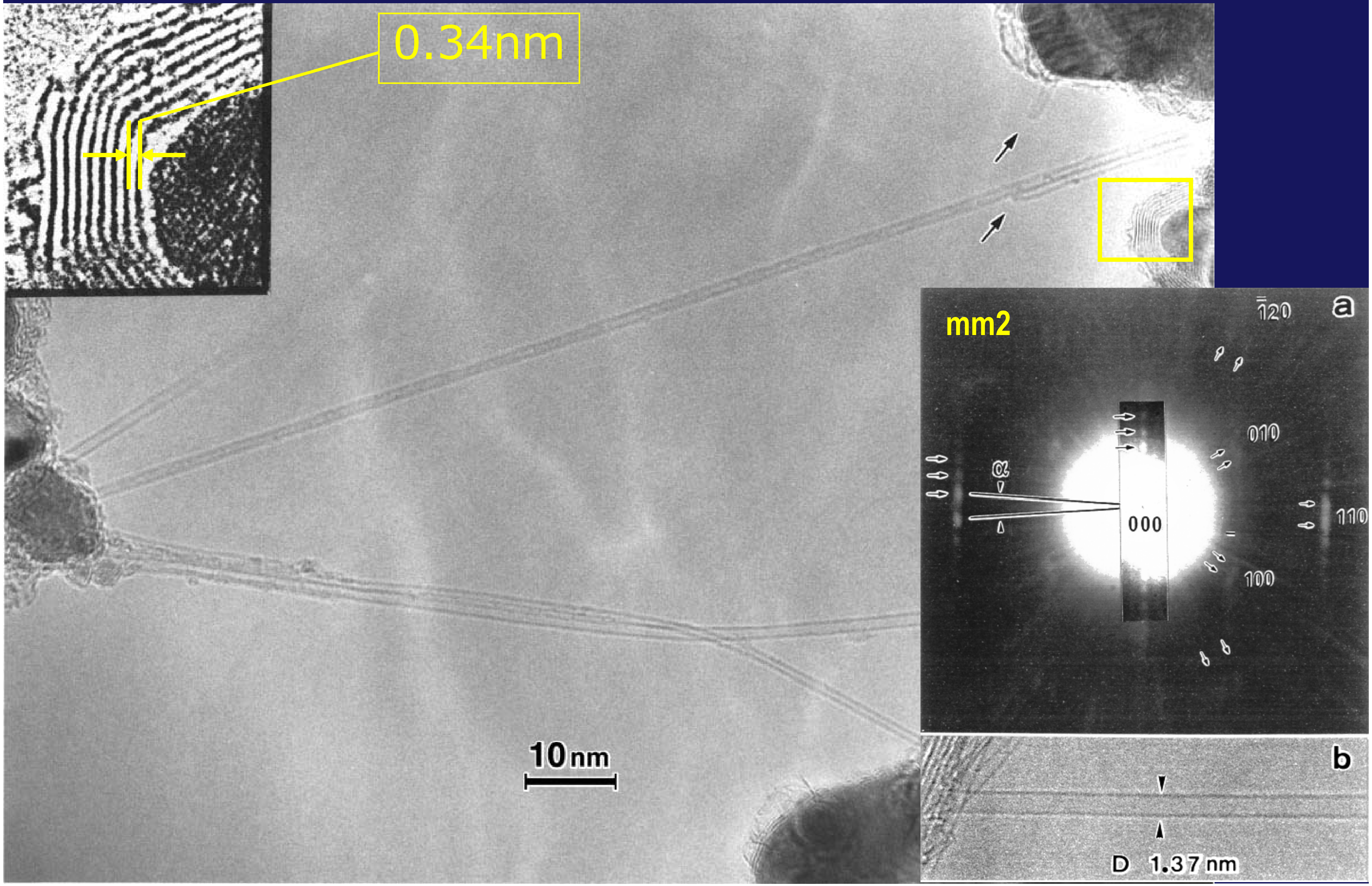
飯島のTEMによるナノ物質研究歴

電気通信大学

東北大学	1963 - 1968	1963	銀のフィラメント
東北大学科学計測研究所	1968－1974		
アリゾナ州立大学	1970-1982	1970	高分解能電子顕微鏡(HRTEM) *
			非晶炭素膜TEMのテスト試料
			単原子のHRTEM
英国ケンブリッジ大学客員研究員	1979		非晶質炭素膜のTEM研究
		1980	球状グラファイトの発見
新技術開発事業団	1982－1987		超微粒子のHRTEM *
NEC	1987－現在		ダイヤモンドの核成長
		1991	カーボンナノチューブの発見 *
			カーボンナノホーンの発見
名城大	1999－現在	2000	原子・分子のHRTEM 観察
産総研	2001－現在		カーボンナノチューブの生成と応用
		2010	ナノメデシン

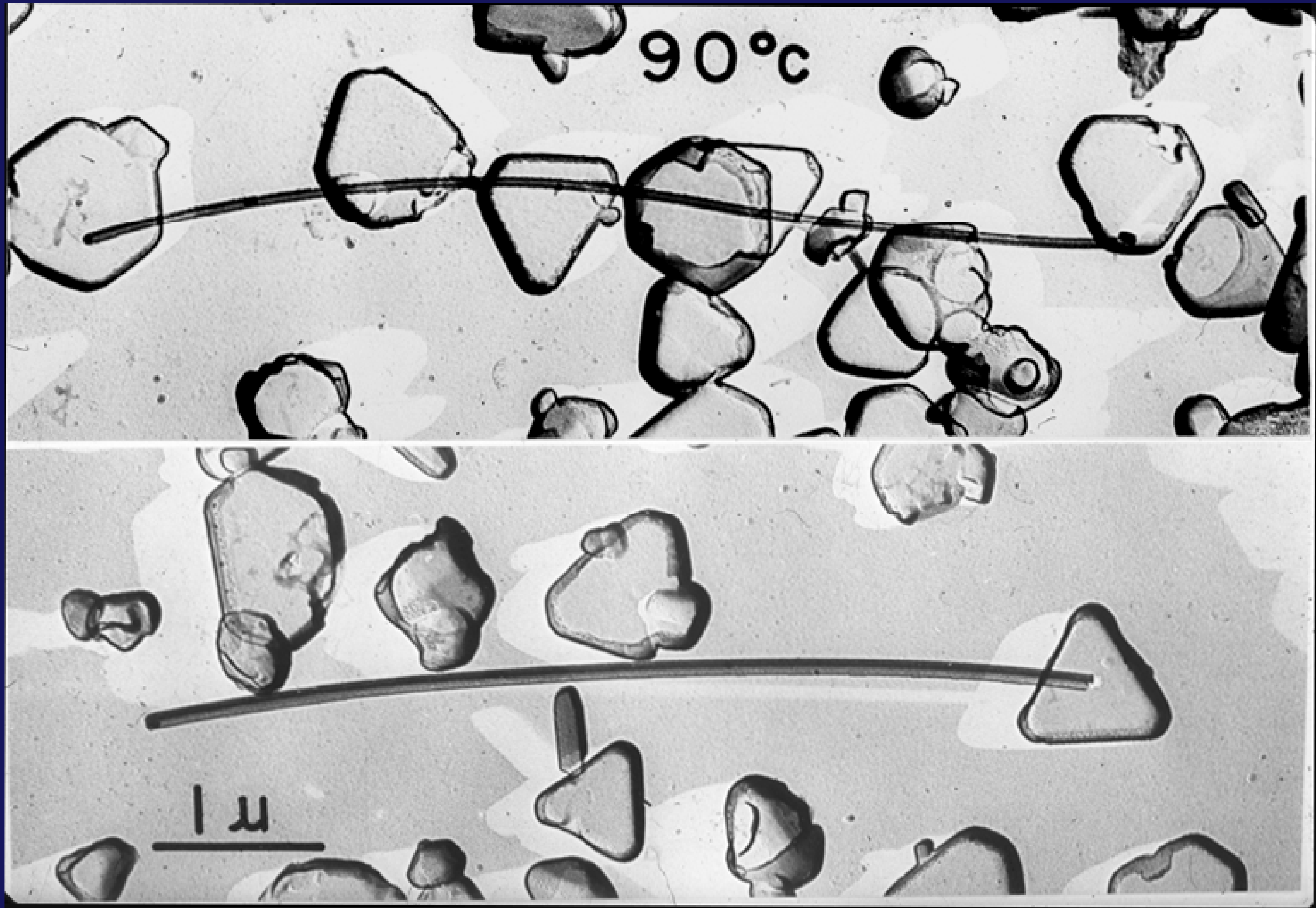
Discovery of single wall carbon nanotubes

Iijima et al. *Nature*, 1991, 1993



AgBr結晶から成長する銀フィラメントの発見

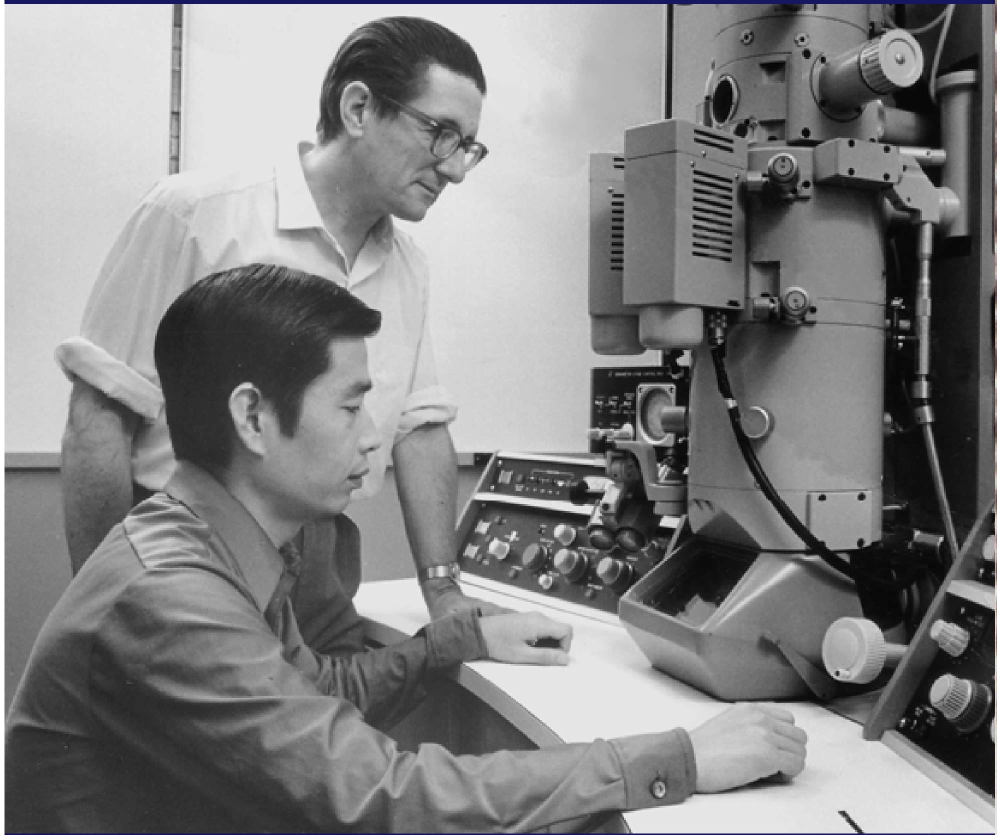
Iijima, *J. J. Appl. Phys.*, 1969.

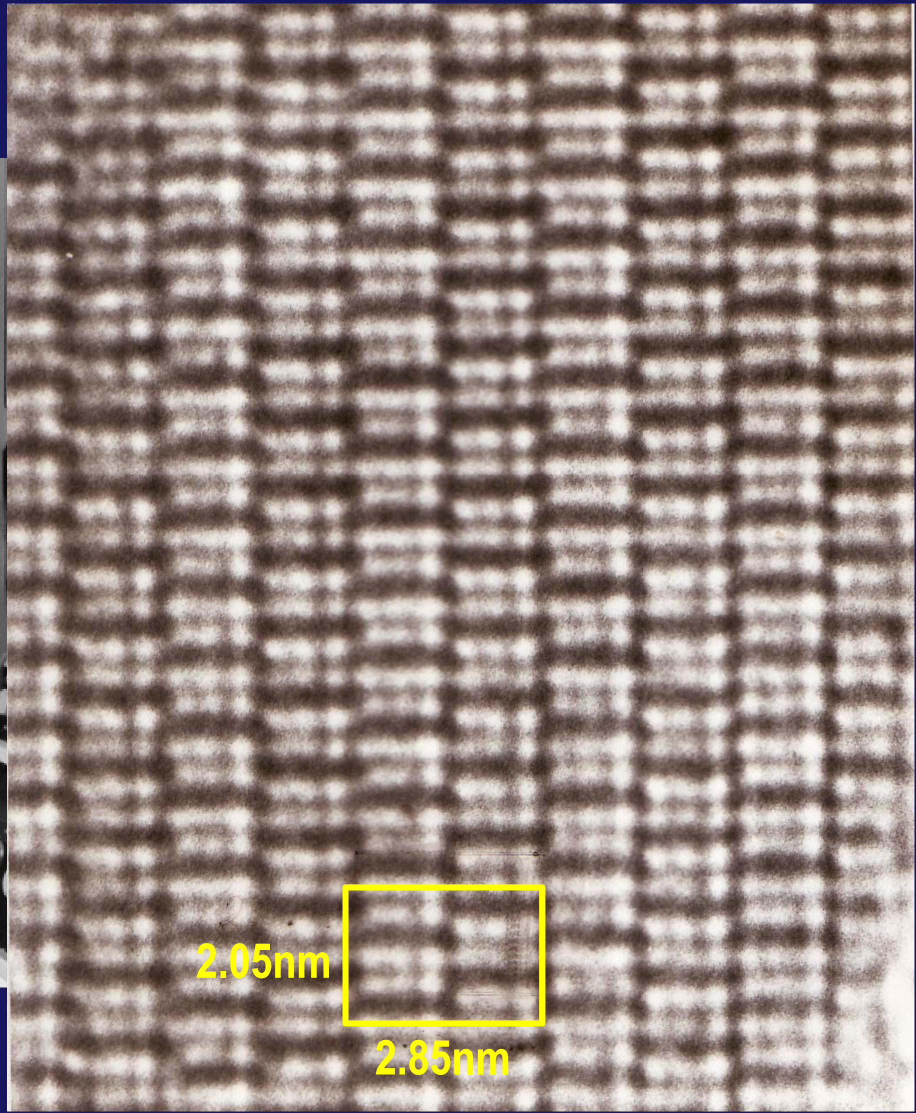


世界初の結晶の原子像 1971

Iijima, *Appl. Phys.*1971

"*Physics Today*" in 1976

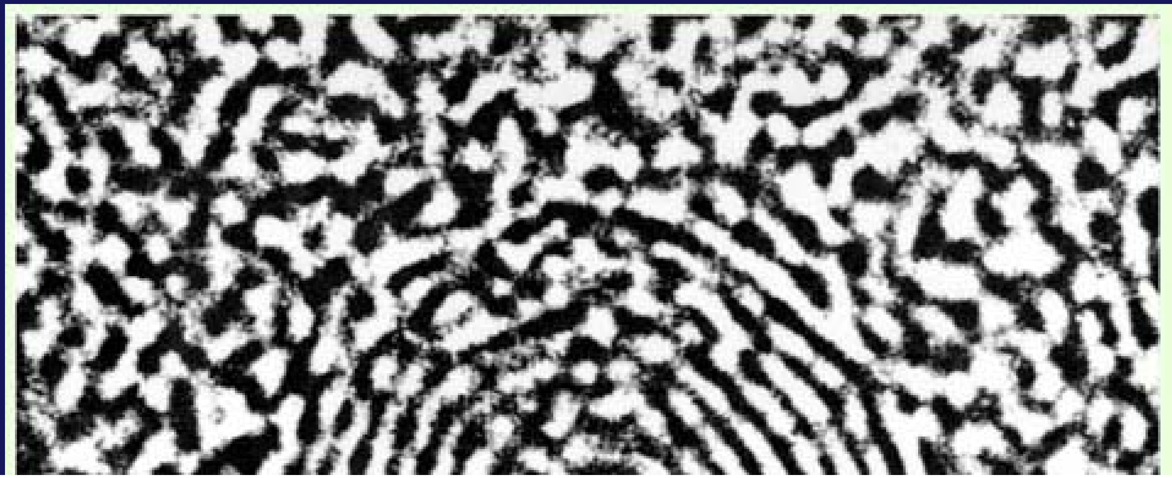


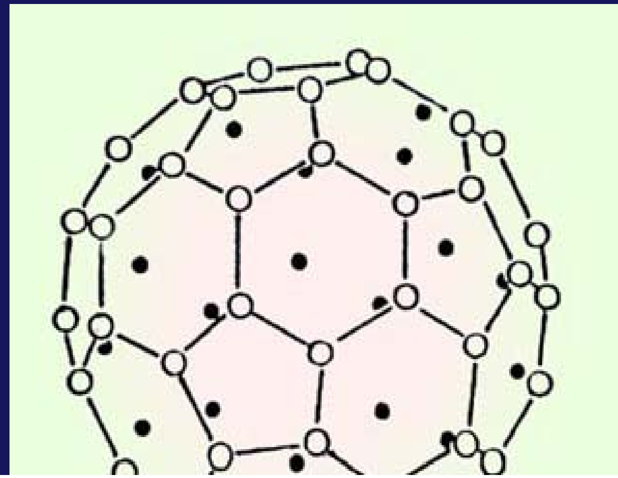


Oxide crystal of $Ti_2Nb_{10}O_{29}$

C_{60} フラーレンは既に捉えられていた！

Iijima, *J.Cryst.Growth* 1980





Appendix

Polyhedra consisting of hexagonal and pentagonal faces

Suppose one has a polydedron of hexagonal and pentagonal (not necessarily regular) faces with each corner common to 3 polygons. Let there be p pentagons and h hexagons:

F = number of polygons = $p + h$,

E = number of edges = $5p/2 + 6h/2$,

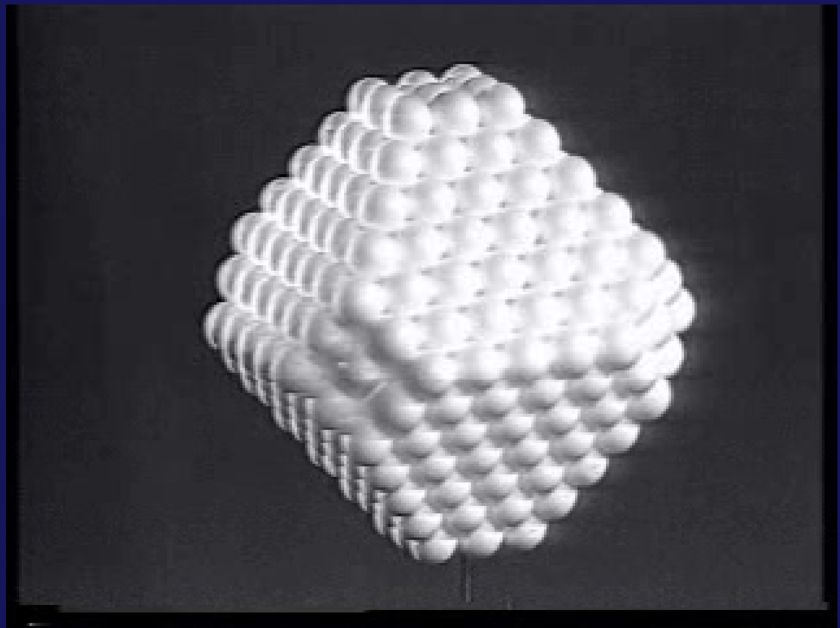
i.e., $p = 12$ and h = any number. There must always be 12 pentagons.

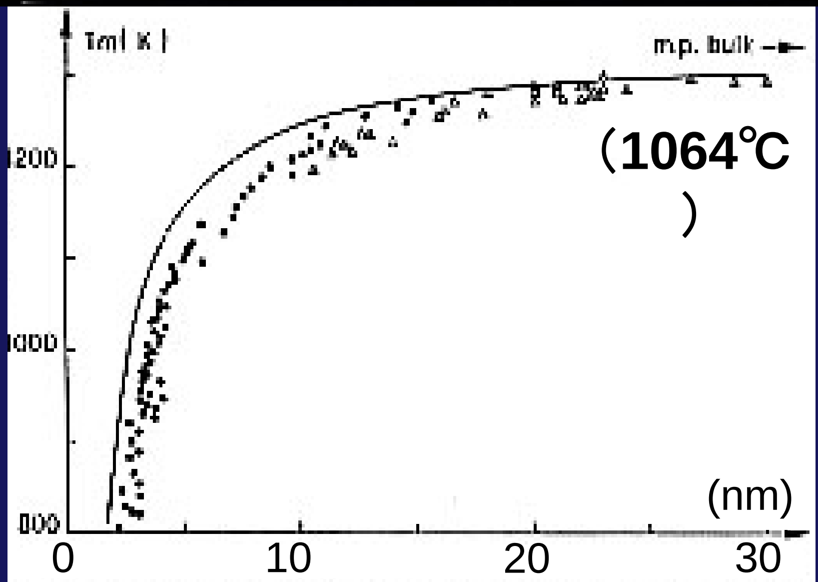
References

[1] J. Kakinoki, K. Katada, T. Hanawa and T. Ino, Acta Cryst. 13 (1960) 171.
[2] L.L. Ban, Direct study of structural imperfections by high-resolution electron microscopy, in: Surface and Defect Properties of Solids, Vol. 1, Eds. M.W. Roberts and J.M. Thomas (The Chemical Society, London, 1972) p. 54.
[3] S. Iijima, J. Microscopy, in press.
[4] D.F. Bradley, Brit. J. Appl. Phys. 5 (1954) 65

生きている金微粒子（不安定構造）

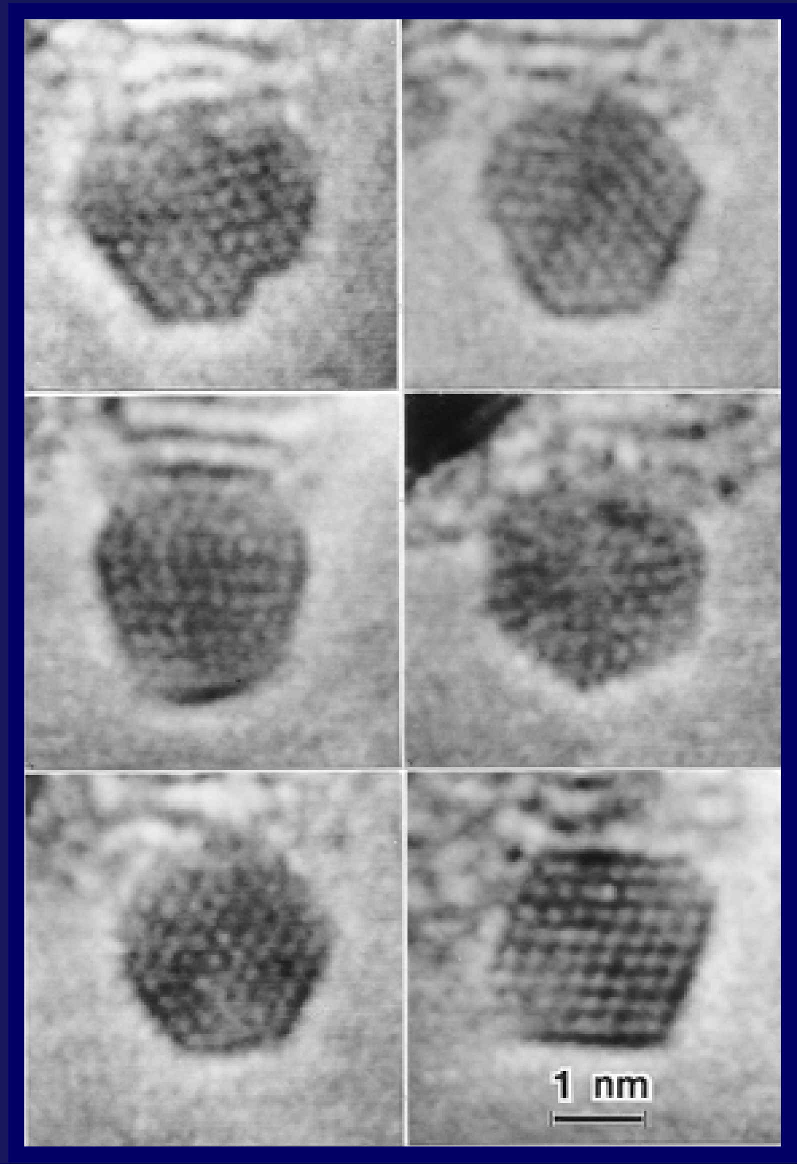
Iijima, et al. *PRL*, 1986





Meltig point

Diameter



アウトライン

- カーボンナノチューブの発見
- ナノカーボン材料の生成と応用
  - 単層CNT の産業応用に向けた量産化
  - 薄膜グラファイトの低温合成
- CNTの光学物性評価
- 高性能TEMとEELSによるナノカーボン材料の構造研究
- TEMとEELSによるグラフェン研究の最前線

カーボンナノチューブの特性と産業応用

カーボンナノチューブ

電子放出源

平面ディスプレイ
小型X線管

半導体（金属）

柔軟性

フレッキシブル
FETトランジスタ

比表面積

ガス吸蔵（フッ素）
薬剤搬送体（DDS）
スーパーキャパシタ
完全光吸収体（無反射）

電気伝導体

導電性プラスチック膜
LSI垂直配線
フレッキシブル歪計

化学的安定

極細針

AFM、STM

機械的強度

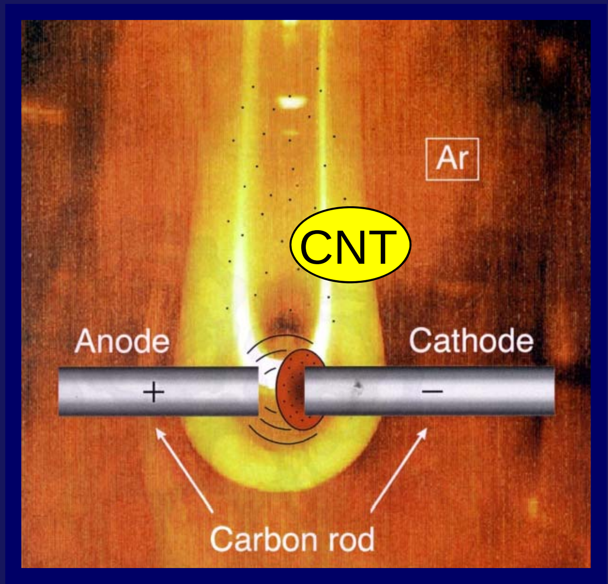
熱伝導体

放熱材料
重イオンチャージストリッパー

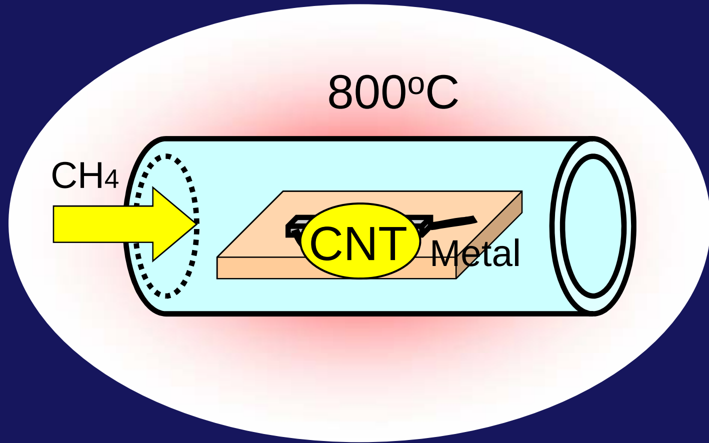
軽い

コンポジット材料（金属、高分子）
MEMS
振動子

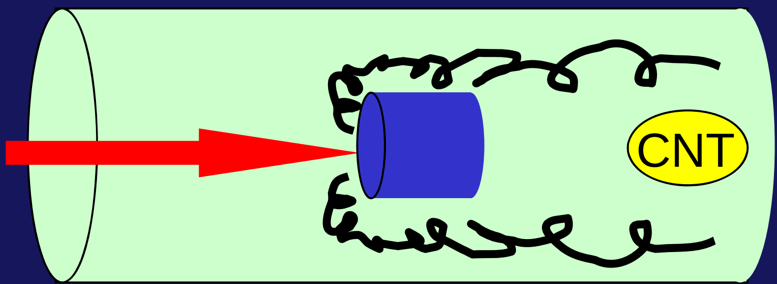
Synthesis of Carbon Nanotube & Nanohorn



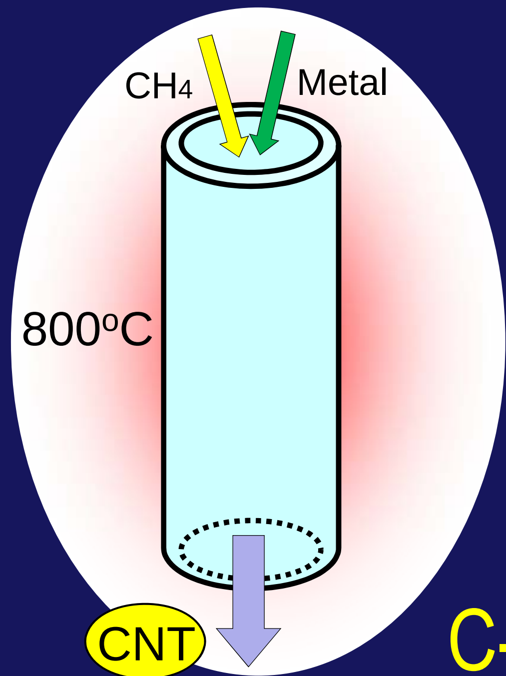
Arc-discharge



C-CVD on Substrate

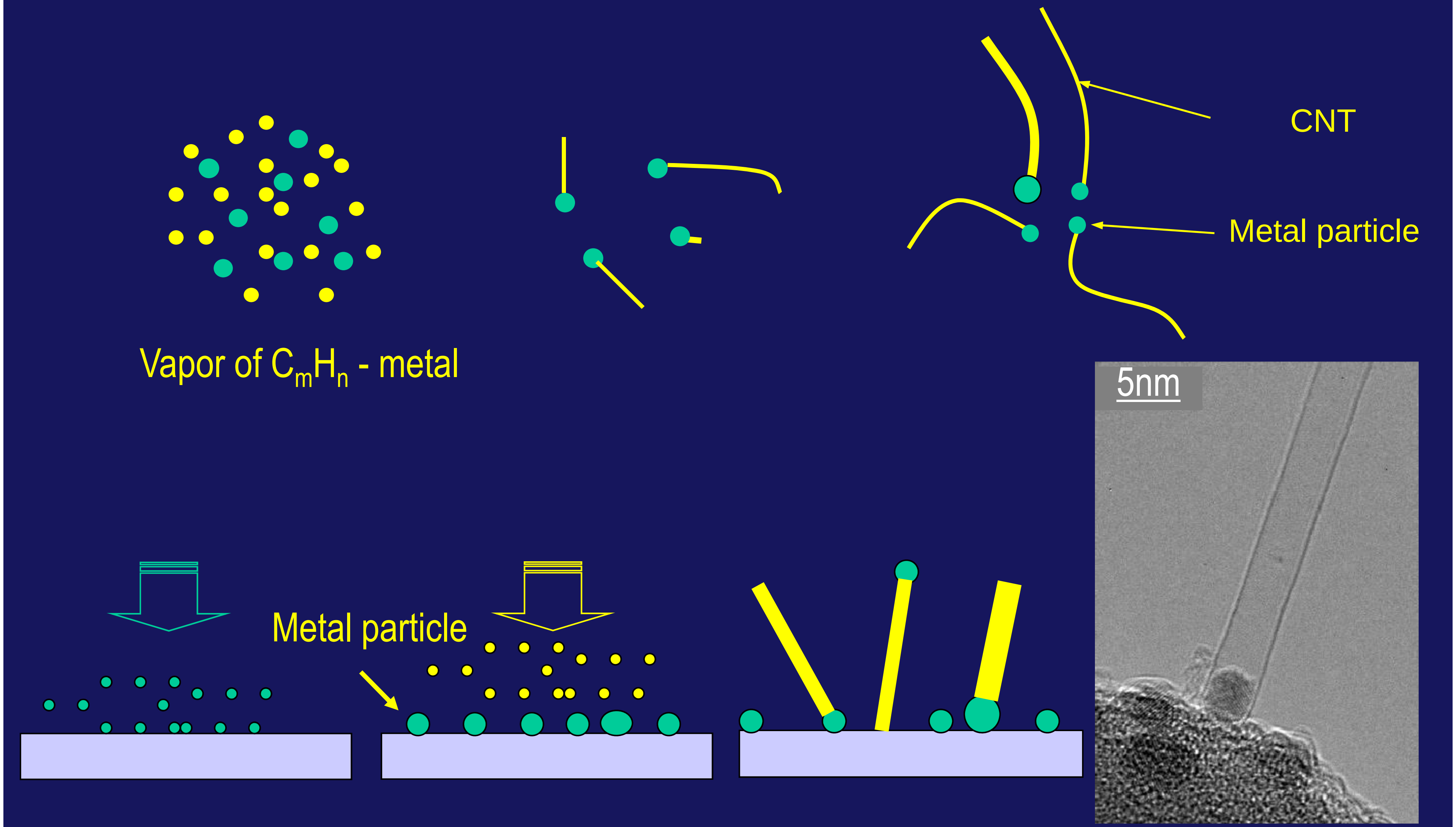


Laser evaporation



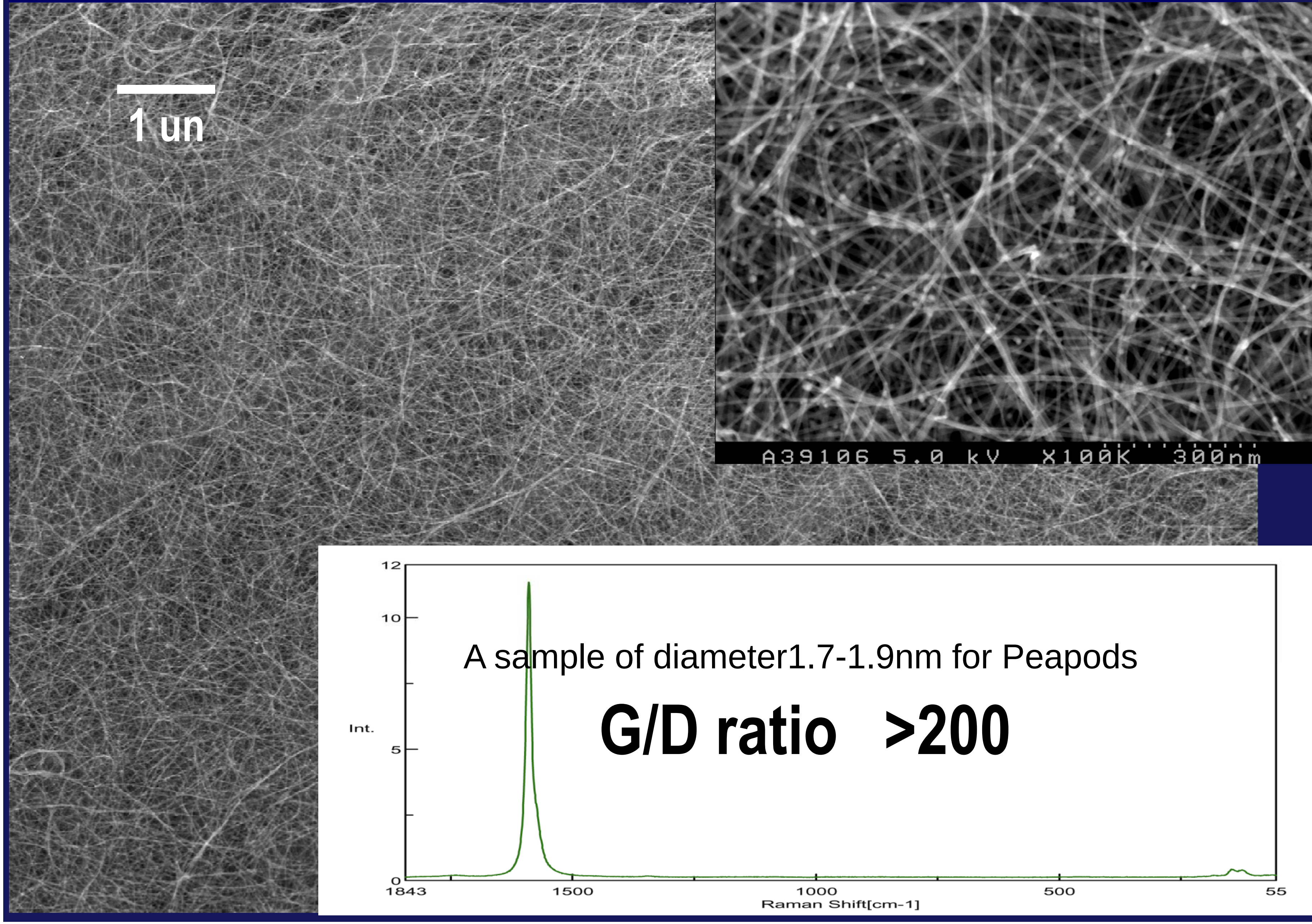
C-CVD

CNT growth of catalyst-CVD



Hongwei et al. *Small*, 2005

High purity SWCNTs by DIPS method

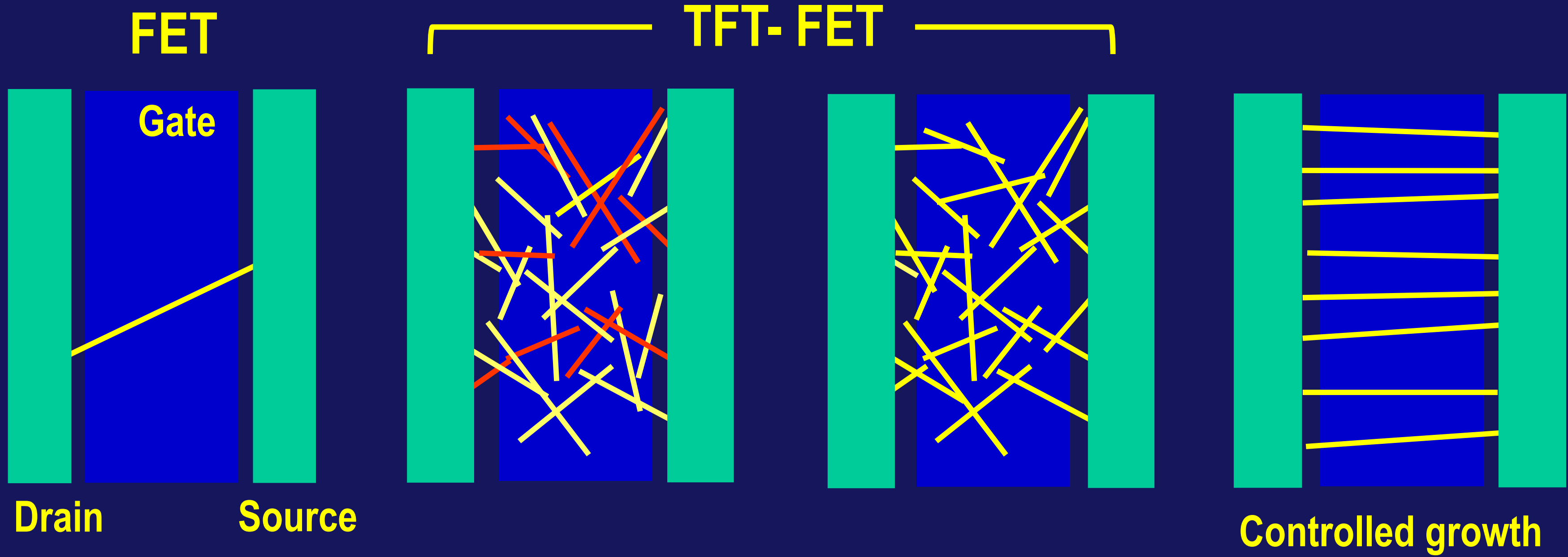


A sample of diameter1.7-1.9nm for Peapods

G/D ratio >200

T. Saito, et al.,J.Phys.Chem. 2005

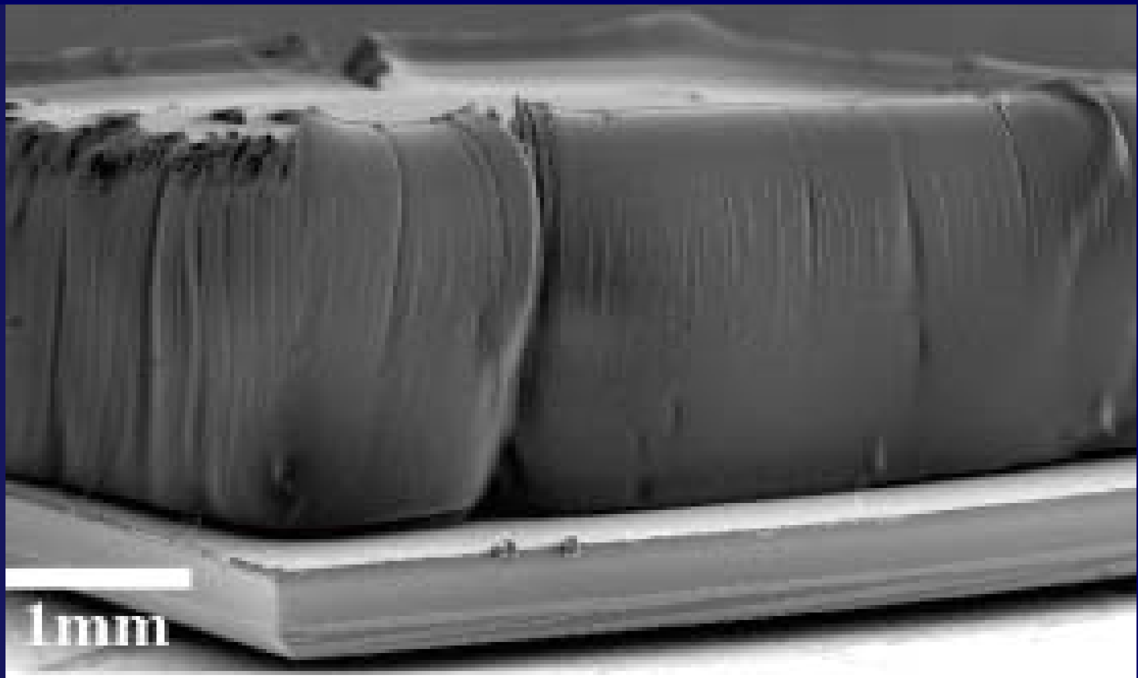
Flexible electronics industries of SWCNTs



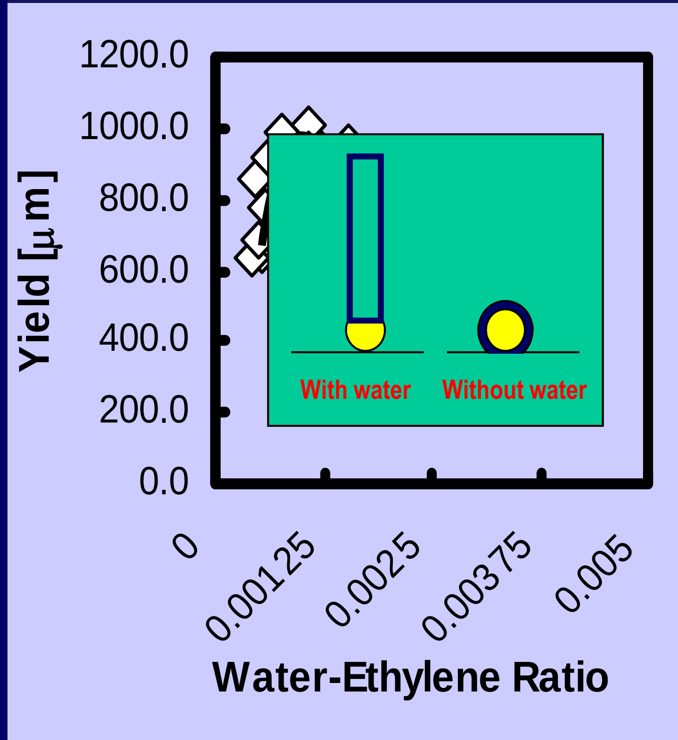
- S-M Separation
- Transparent & flexible conductive films
- Thin film transistors (printable-ink-jet)

Super-Growth SWCNT technology

Hata et al. *Science* 2004



Futaba et al., *PRL* 2005



Substantial cost down and efficiency!

- Size: 2 x 2cm → 50 X 50cm^2
- Substrate: Si → Stainless steel foil
- Carrier gas: He + H_2 → N_2 + H_2

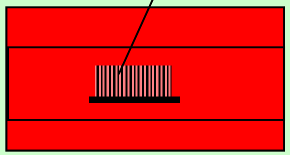
Large-scale production of SWCNTs

Synthesis at lab-scale

Si wafer

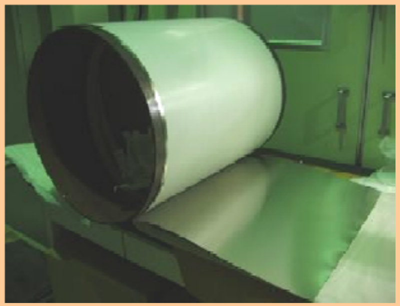
Vacuum deposition of catalyst

Carbon nanotubes



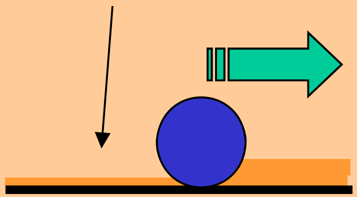
Batch process

Industrial production



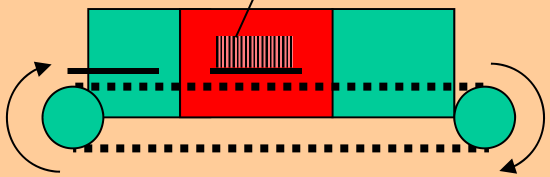
Rolled metal films

Catalyst



Coating

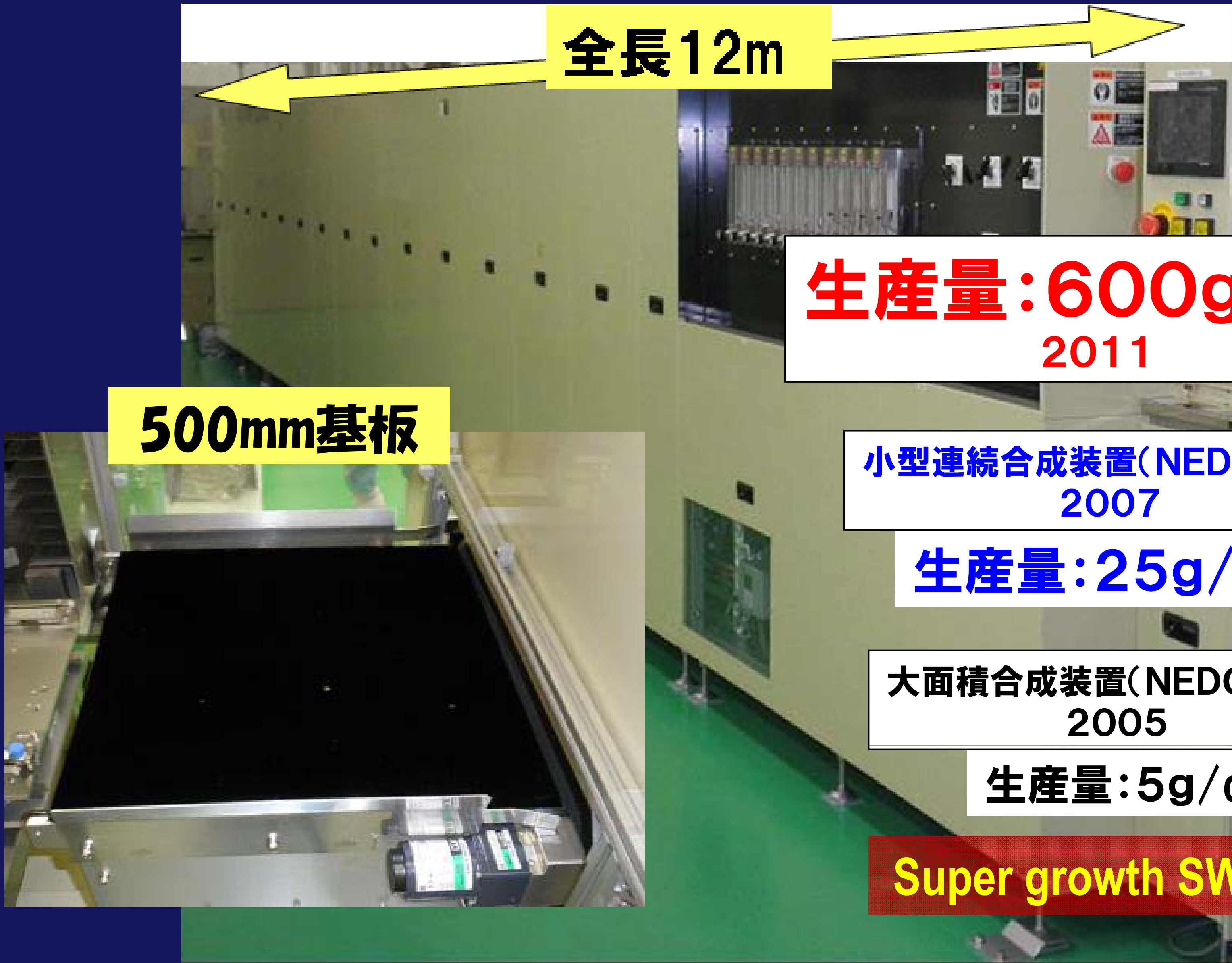
Carbon nanotubes



Continuous process

Reuse of substrate

Large-scale CVD synthesis of SWCNT



2011

生産量:600g/day
2011

小型連続合成装置(NEDO－PJ)
2007

生産量:25g/day

大面積合成装置(NEDO－PJ)
2005

生産量:5g/day

Super growth SWCNT

Sample will be supplied by AIST+Nippon Zeon

カーボンナノチューブの特性と産業応用

カーボンナノチューブ

電子放出源

平面ディスプレイ
小型X線管

半導体（金属）

柔軟性

フレッキシブル
FETトランジスタ

比表面積

ガス吸蔵（フッ素）
薬剤搬送体（DDS）
スーパーキャパシタ
完全光吸収体（無反射）

電気伝導体

導電性プラスチック膜
LSI垂直配線
フレッキシブル歪計

化学的安定

極細針

AFM、STM

熱伝導体

放熱材料
重イオンチャージストリッパー

軽い

機械的強度

コンポジット材料（金属、高分子）
MEMS
振動子

Carbon Nanotube (CNT) Application Products

CNT-Touch Screen Displays

iPad

7.85 inch

mini-iPad

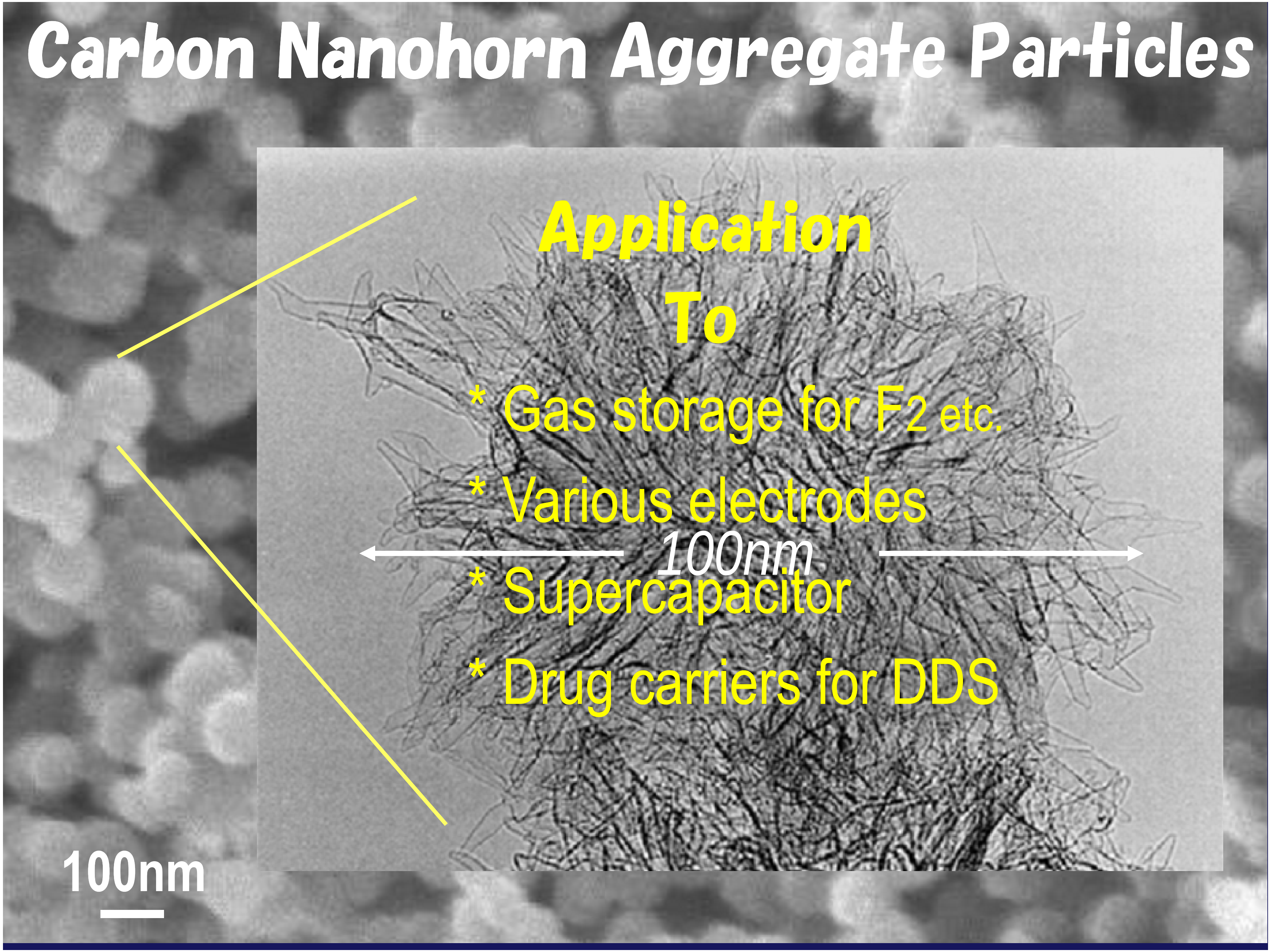
5 inch

iPhone

4 inch

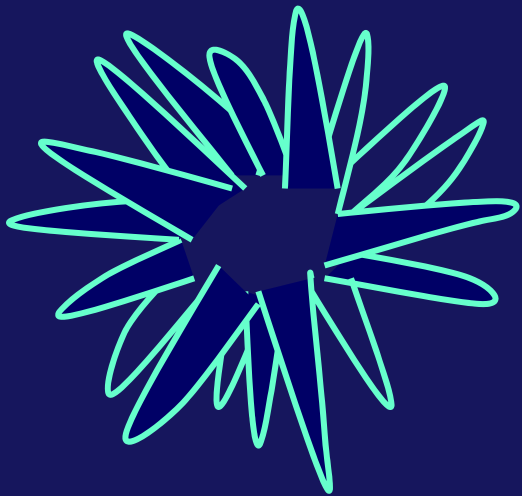
smartphone

http://www.gizchina.com/2011/11/20/ipad-nano-mini-carbon-nanotube-785-inch-touch-screen/

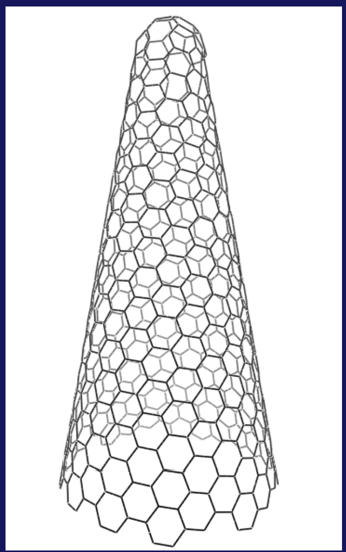

Carbon Nanohorn Aggregate Particles
Application
To
* Gas storage for F2 etc.
* Various electrodes
100nm
* Supercapacitor
* Drug carriers for DDS
100nm

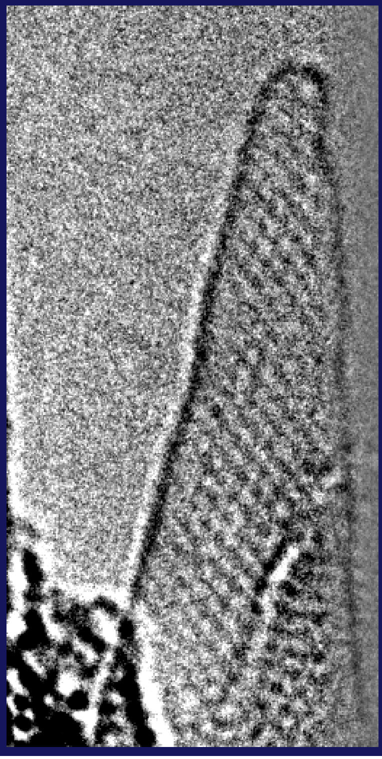
Single-Wall Carbon Nanohorn (SWCNH)

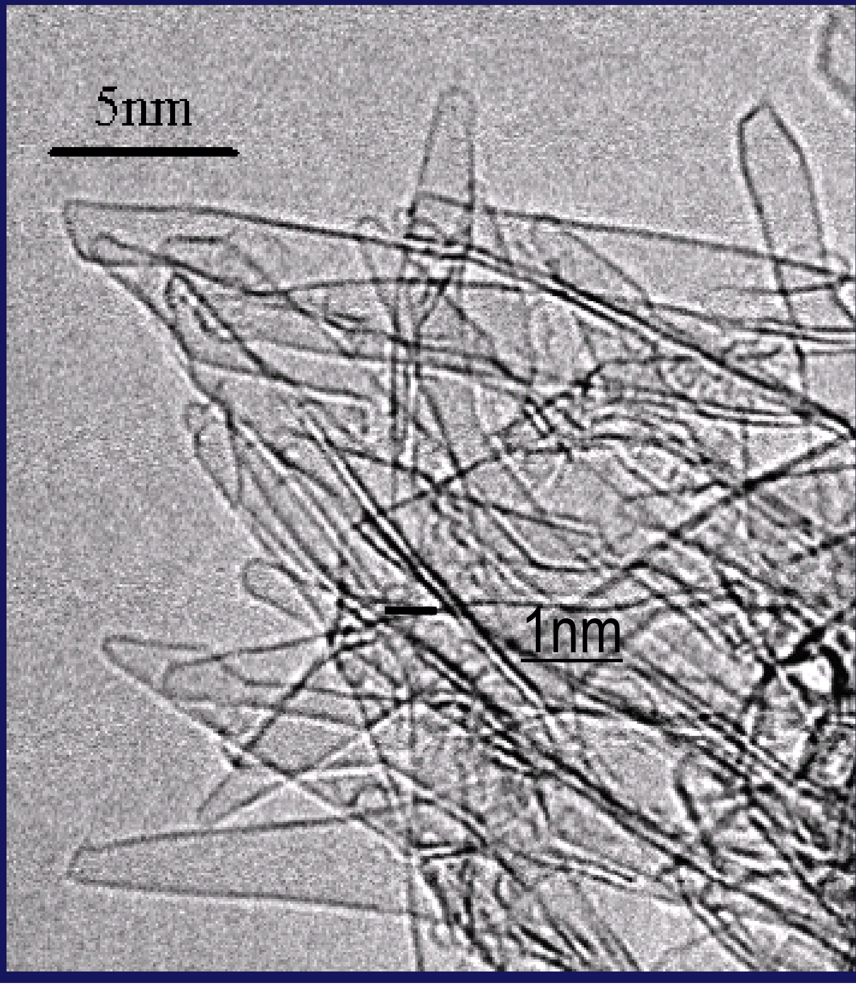
SWCNH



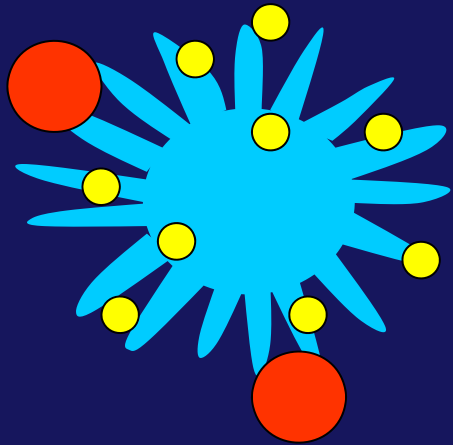
SWCNT



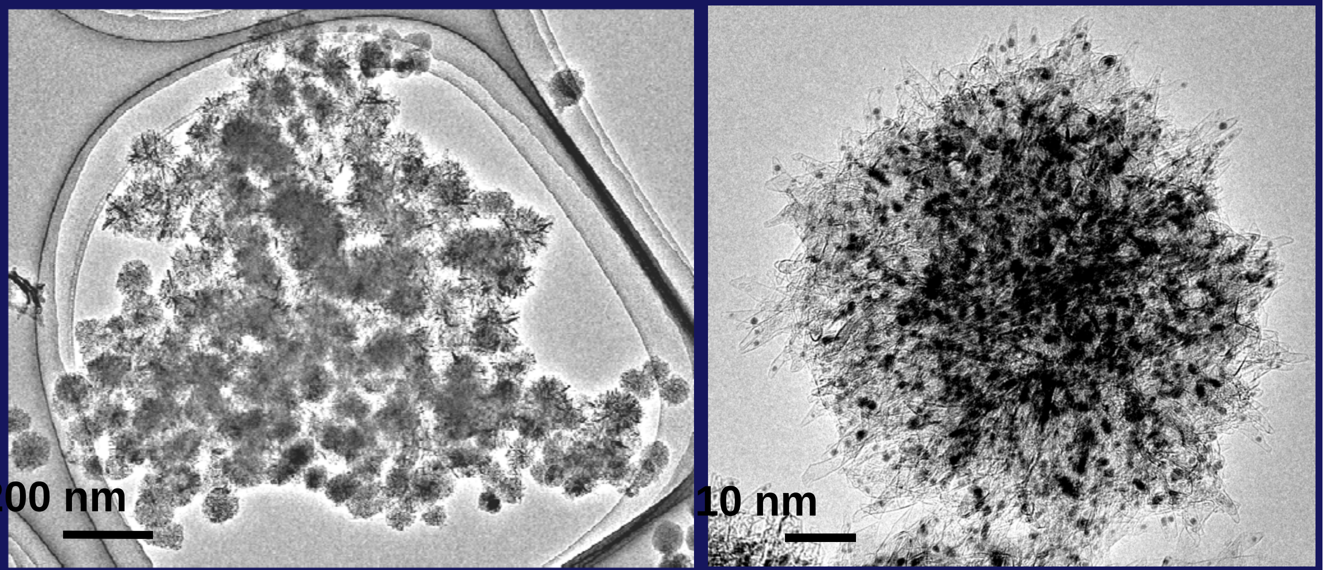




Drug delivery system(DDS)

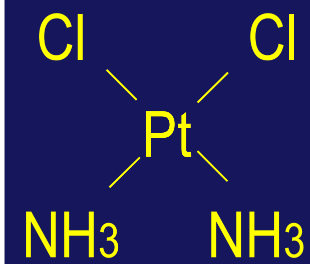


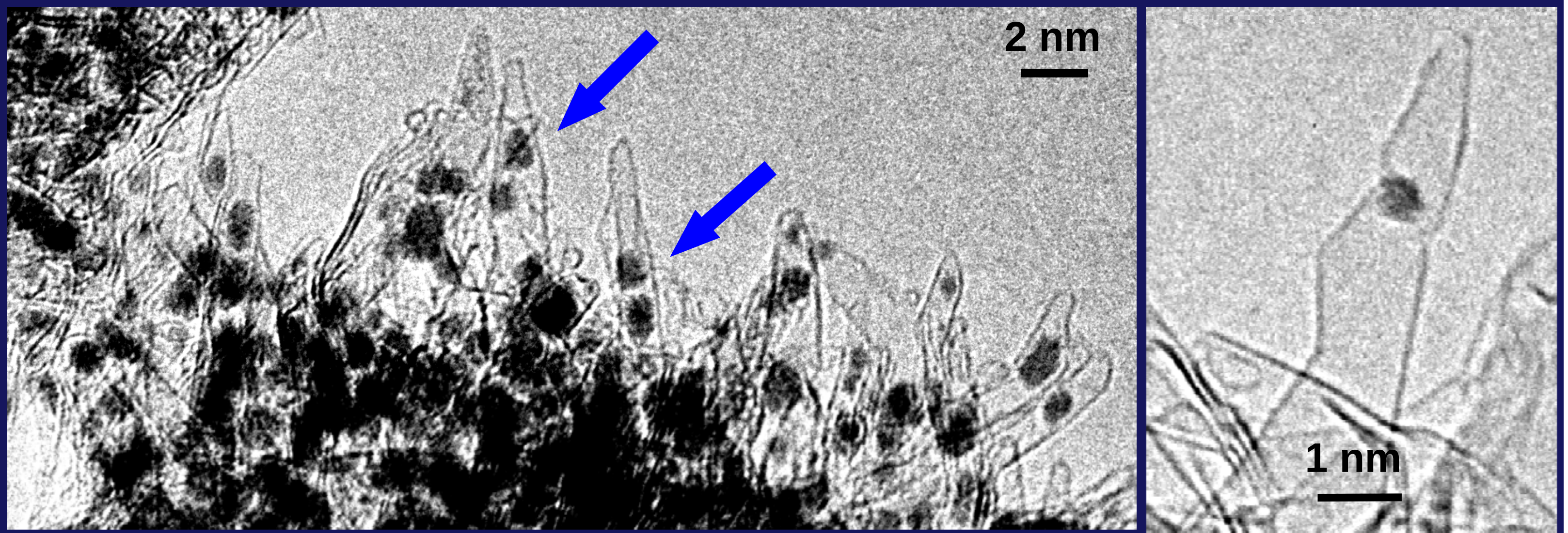
Ajima et al. *Molecular Pharmaceutics* 2005



- **Drug:** Cisplatin, Dexamethasone (anti- inflammatory agent)
- **Targeting Material**
- **Drug carrier**

CDDS

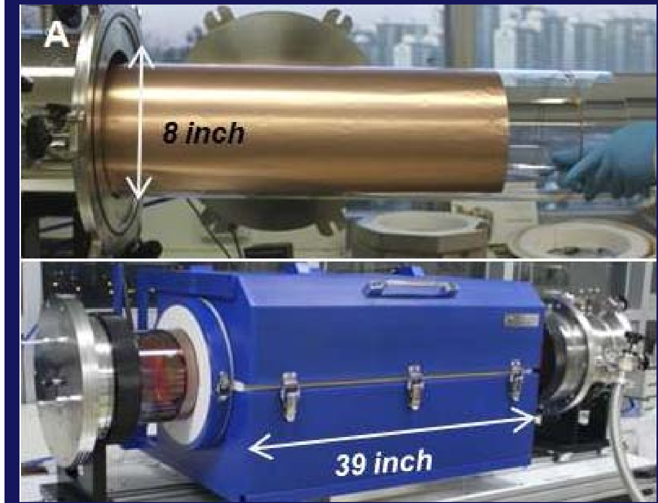




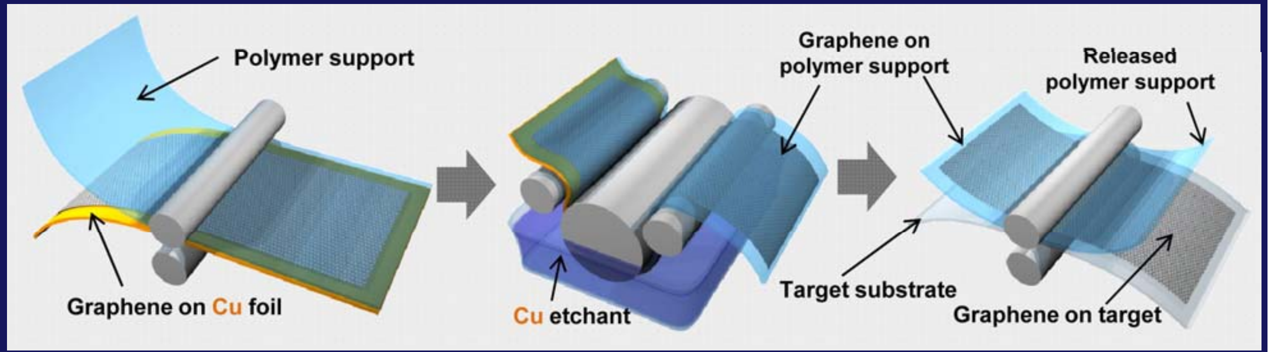
アウトライン

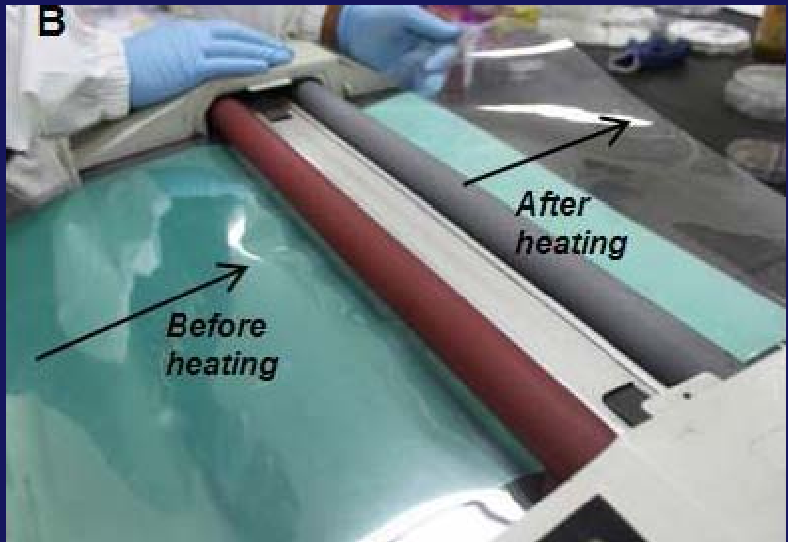
- カーボンナノチューブの発見
- ナノカーボン材料の生成と応用
  - 単層CNT の産業応用に向けた量産化
  - 薄膜グラファイトの低温合成
- CNTの光学物性評価
- 高性能TEMとEELSによるナノカーボン材料の構造研究
- TEMとEELSによるグラフェン研究の最前線

30-Inch Roll-Based Production of High-Quality Graphene Films for Flexible Transparent Electrodes



Byung Hee Hong et al., *Nature Nanotech*., 2010





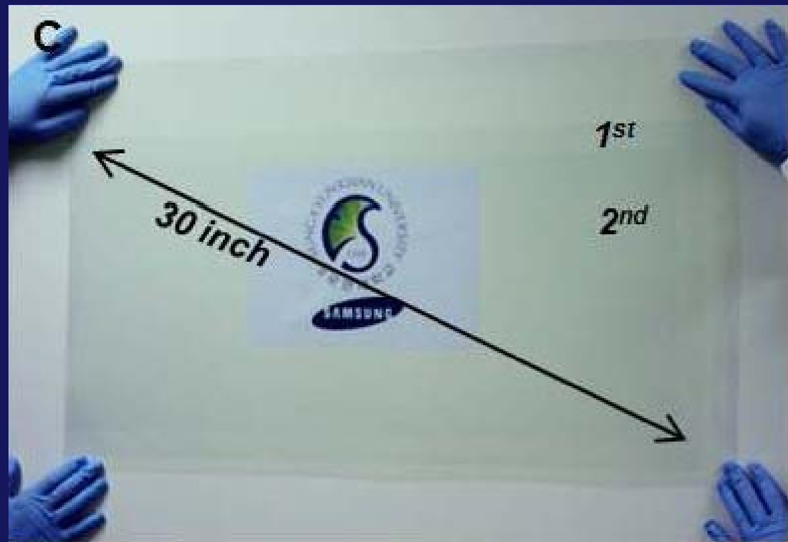
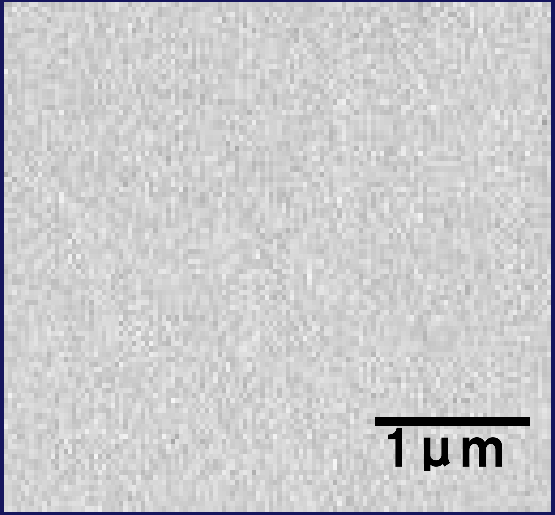


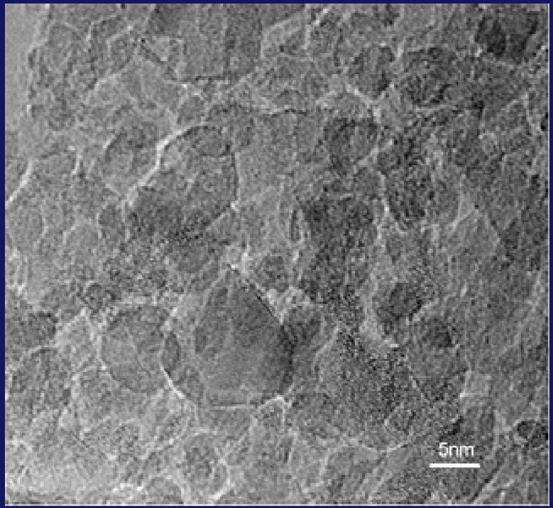
Fig. 2. Photographs of the roll-based production of graphene films. (A) A Cu foil wrapping around a 7.5–inch quartz tube to be inserted into an 8-inch quartz reactor. The lower image shows the Cu foil reacting with CH4 and H2 gases at high temperatures. (B) Roll-to-roll transfer of graphene films from a thermal release tape to a PET film at 120° C. (C) A transparent ultra-large-area graphene film transferred on a 35-inch PET sheet.

Nano-crystalline diamond films with extremely smooth surface

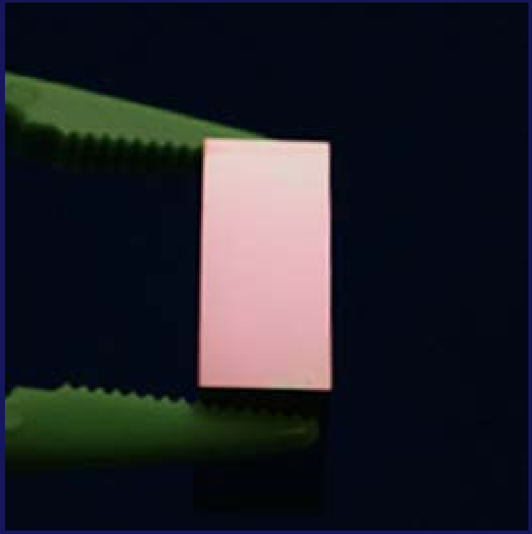
Hasegawa et al., *PRB*, 2010

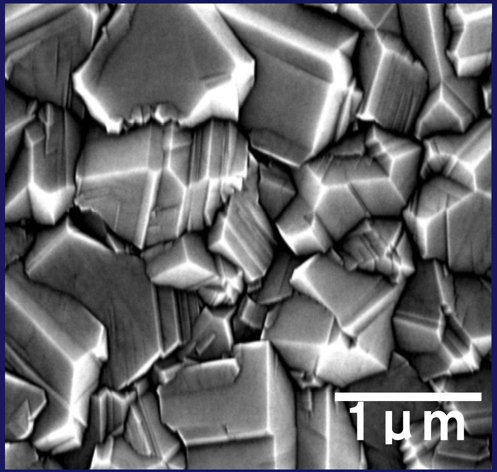


SEM image



TEM image (Grain size: ～5nm)





A conventional diamond film

Glass (400℃)

Borosilicate glass

Soda-lime glass

Quartz

Sapphire

Metal (370℃)

Stainless steel, Cu, Fe

Al, Ti, Mo, WC(Co)

Si

Plastic (100℃)

PPS

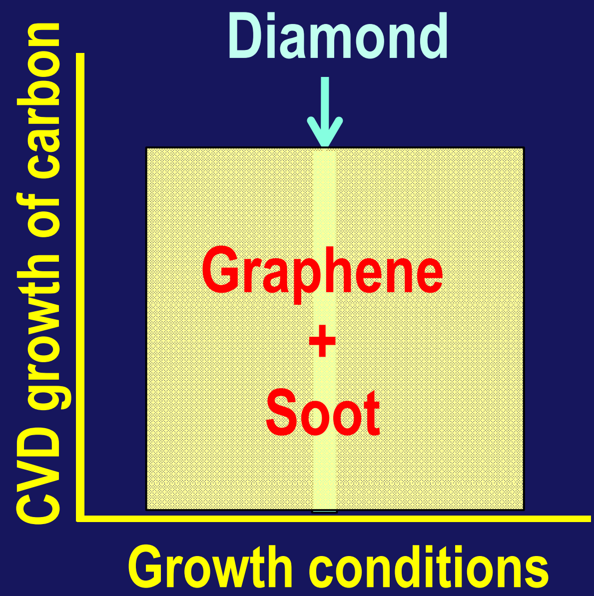
Polycarbonate

Graphene is much easier to form than diamond !

Diamond

H_2(95%)
CH_4(5%)

No Soot !!



Graphene

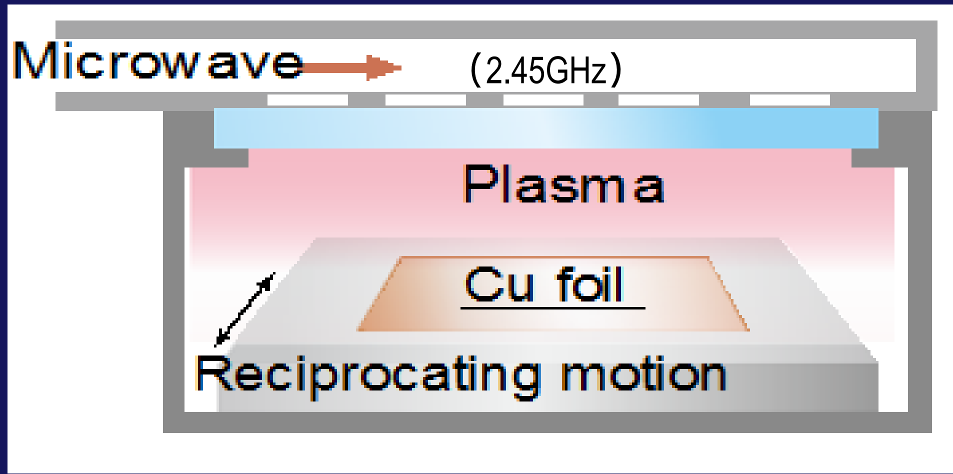
H_4(50%)
Ar(50%)
H_2 (…%)

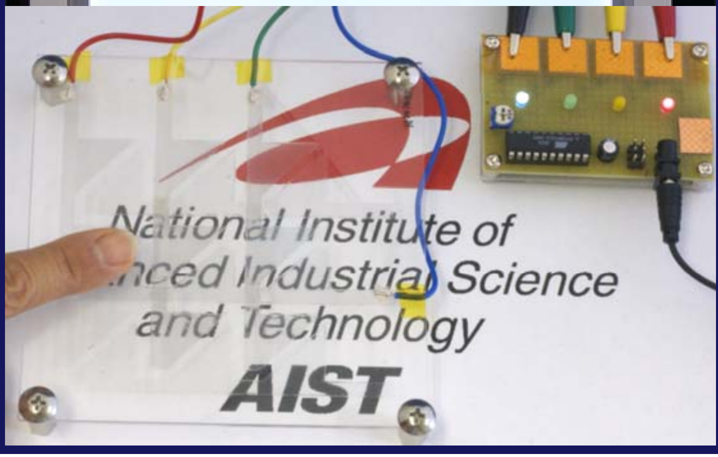
Soot !!

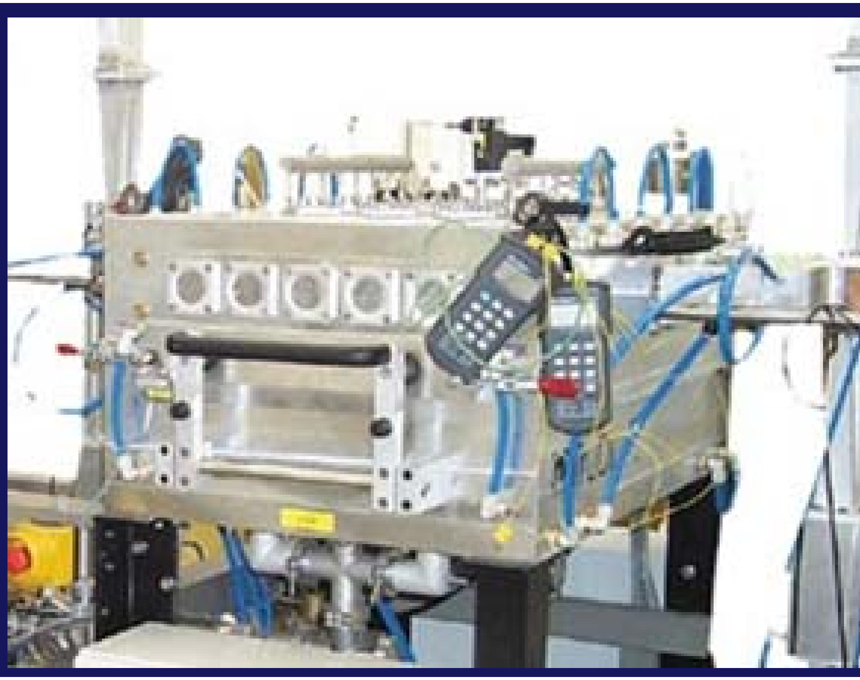
- Graphene is formed only by changing gas recipe from diamond CVD.

Low temp. synthesis of A4-size graphene films by surface microwave plasma CVD method

Hasegawa et al., APL, 98, 2011

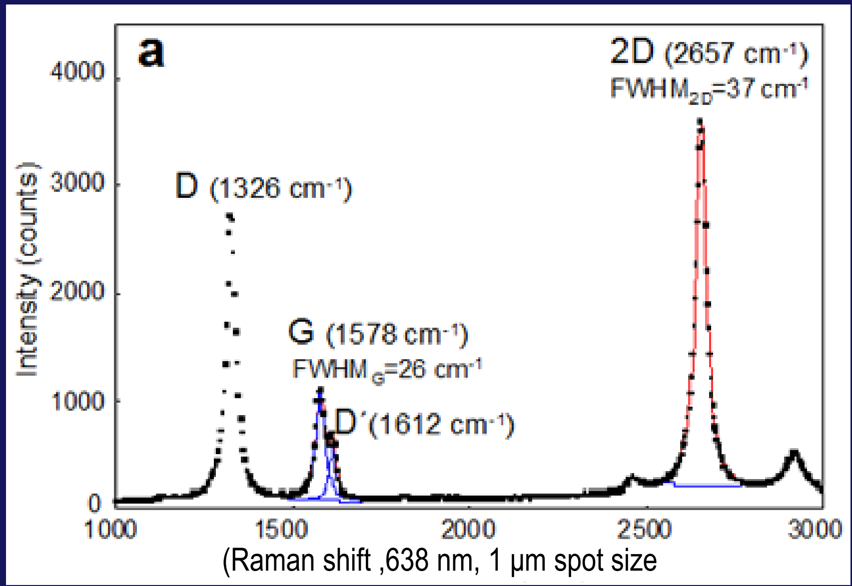




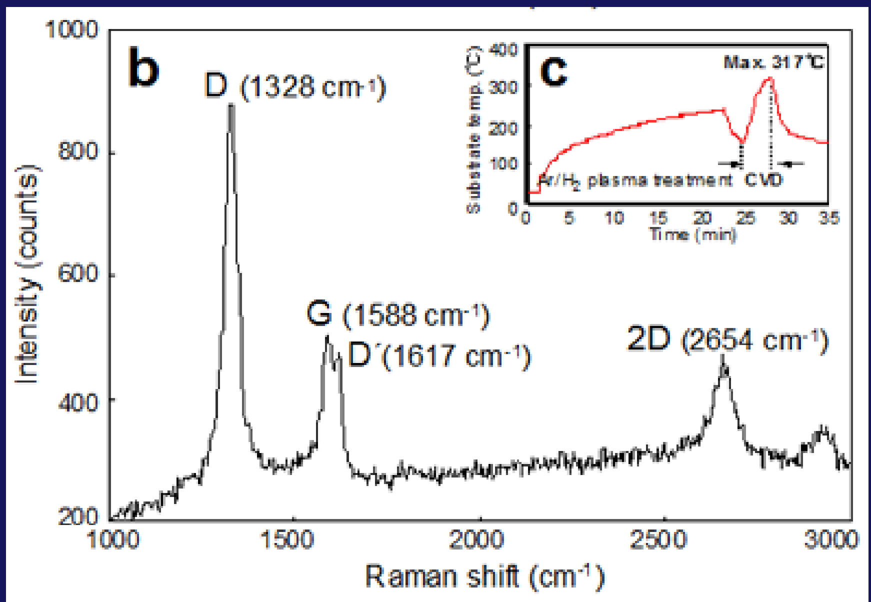


Characteristics of graphene-based films as transparent electrodes

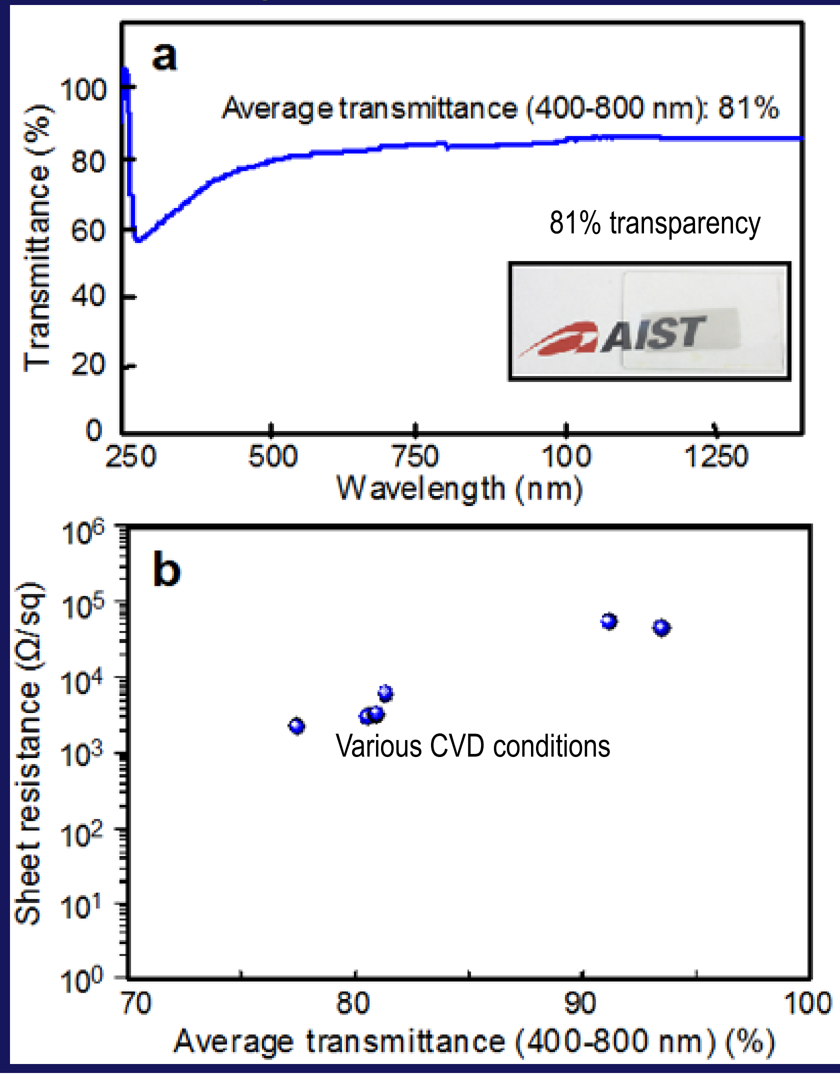
Hasegawa et al., JAP, 2010



(a) Cu foil (CVD conditions: 5 Pa, $CH_4/Ar/H_2$=30/20/10 sccm, 3 kW per a MW generator, 30 s) substrate temperatures below 400 ˚C



(b) Al foil (CVD conditions: 3 Pa, $CH_4/Ar/H_2$=30/20/10 sccm, 4 kW, 180 s).
(c) Substrate temperature profile.



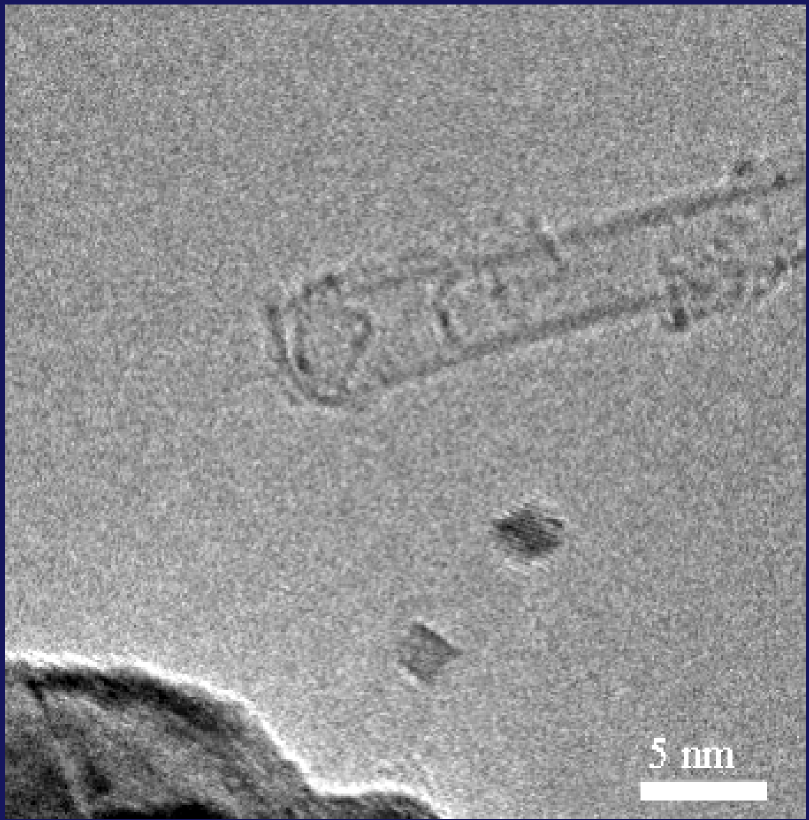
アウトライン

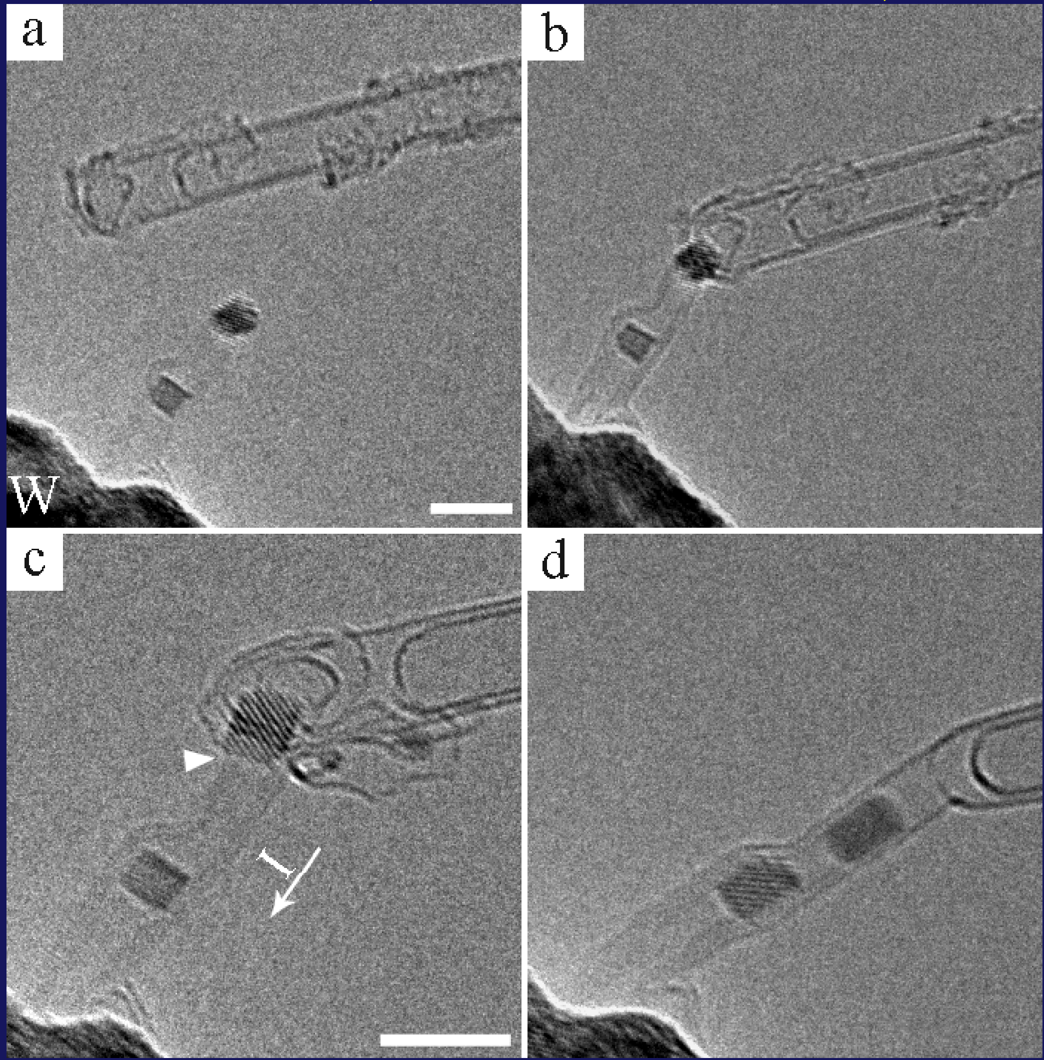
- カーボンナノチューブの発見
- ナノカーボン材料の生成と応用
  - 単層CNT の産業応用に向けた量産化
  - 薄膜グラファイトの低温合成
- CNTの光学物性評価
- 高性能TEMとEELSによるナノカーボン材料の構造研究
- TEMとEELSによるグラフェン研究の最前線

"Plumbing" of CNTs

C. Jin. et al., *Nature Nanotech.*,2007

A role of metal catalyst

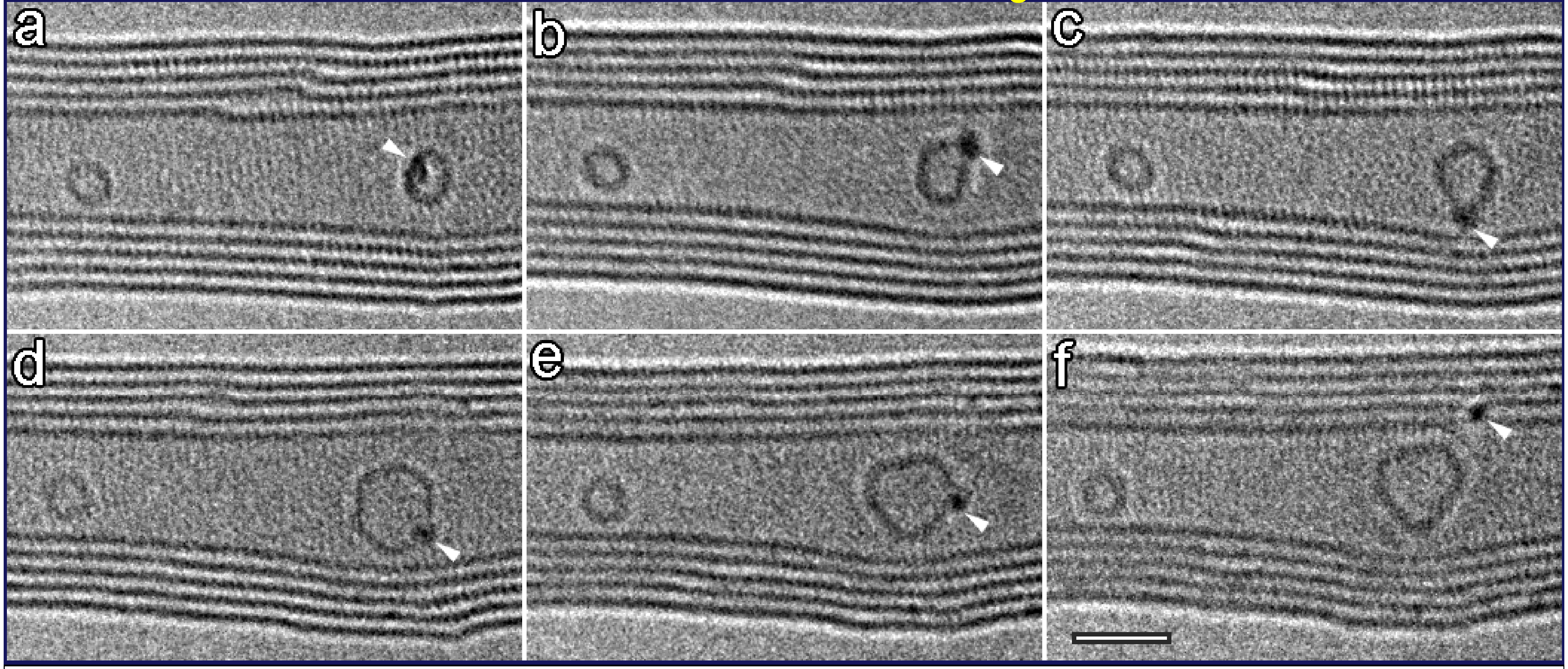


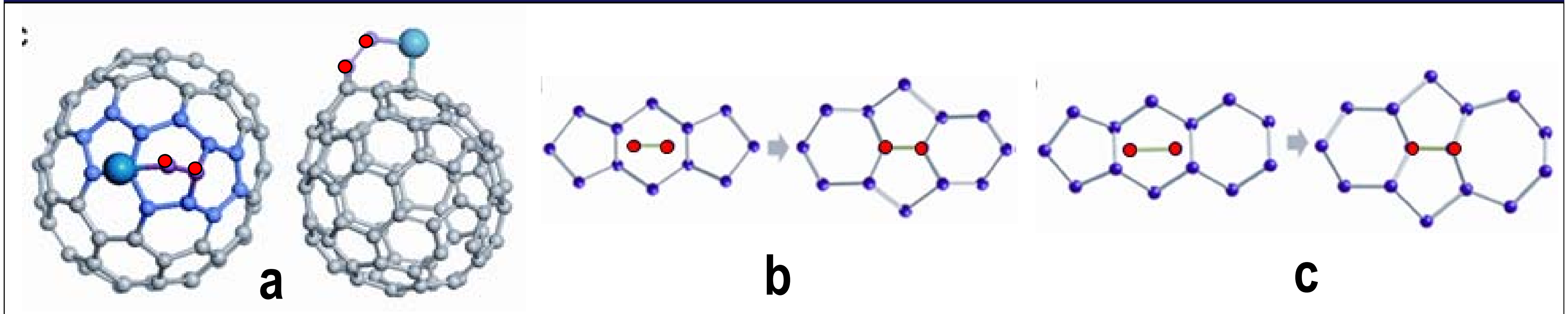


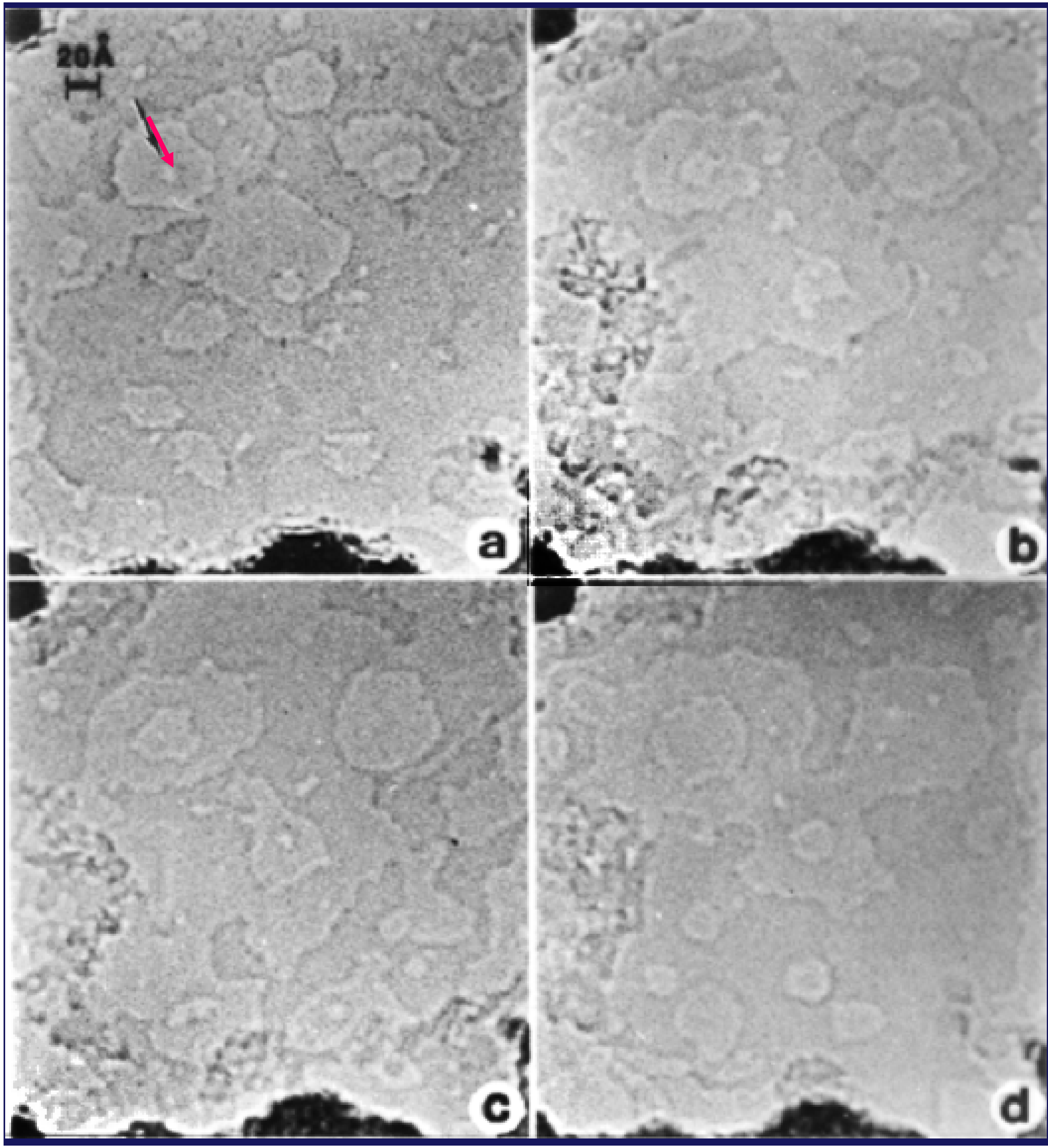
With the assist of tungsten, two CNTs with completely different diameters and chiralities can also be seamlessly joined.

Evidence of metal catalyst for fullerene growth

Chaunhong Jin, et al., *PRL* 2008

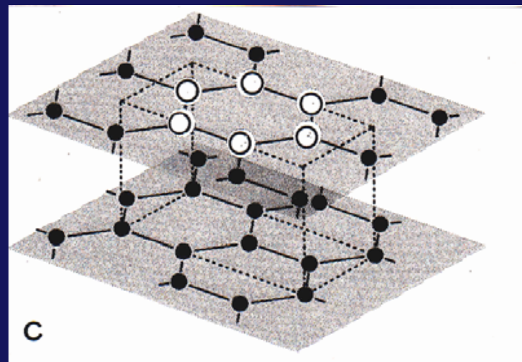






Imaging atomic steps and pits on a graphite surface created by electron beam irradiation

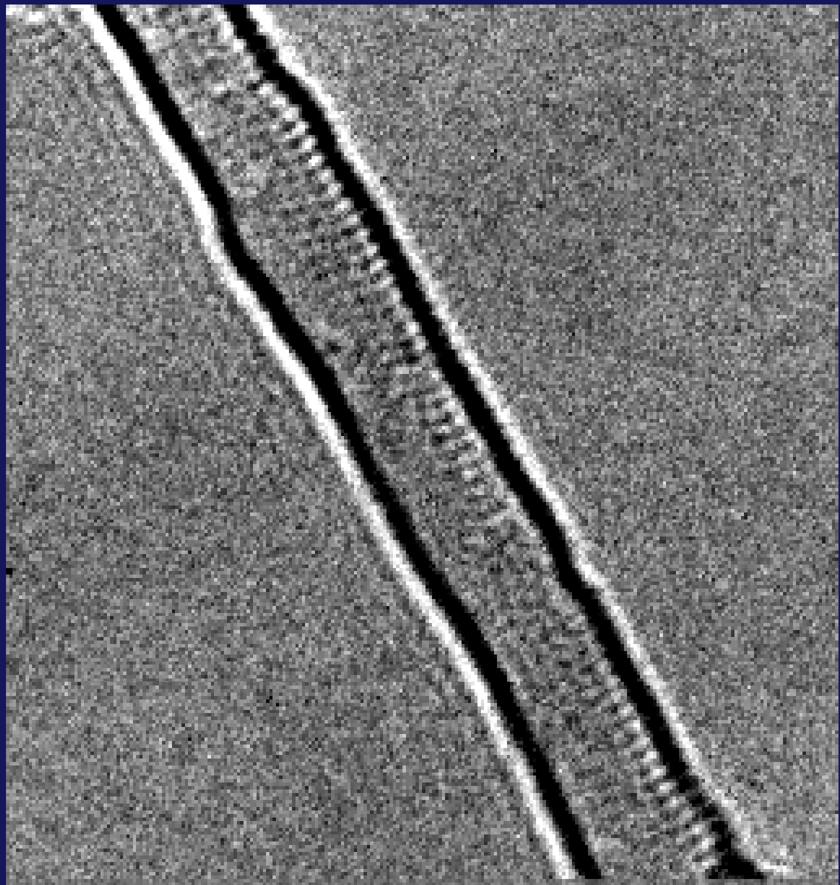
"Phase contrast" electron microscopy

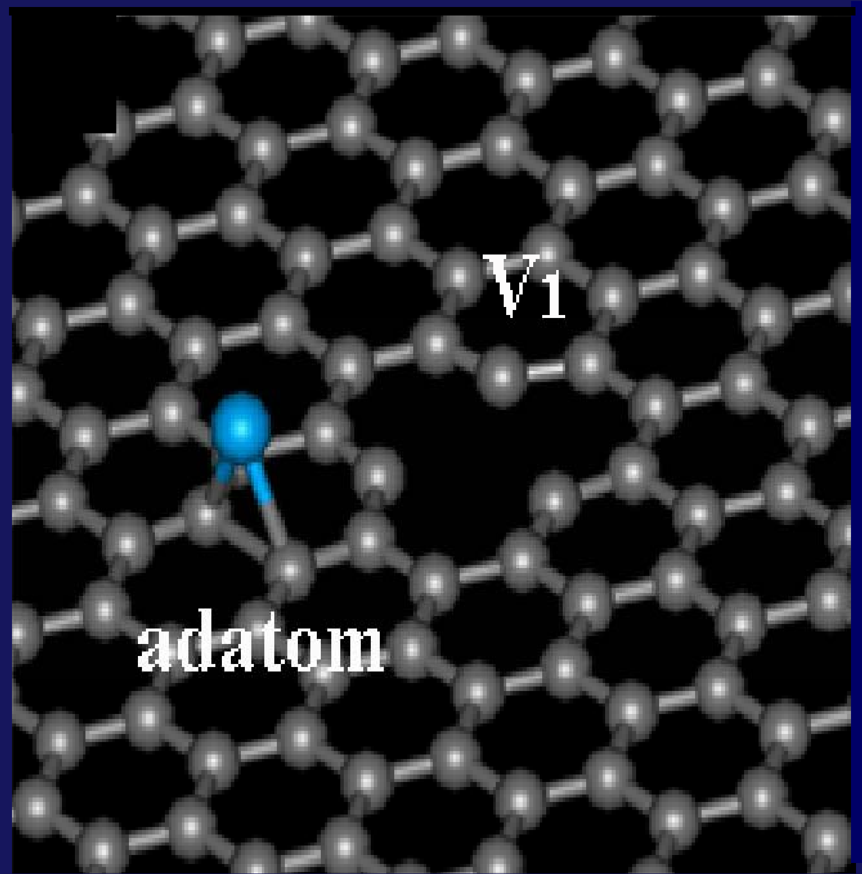


Iijima, *Optik* **47**, 437 (1977)
Iijima, *Micron* **8**, 41 (1978)

Atomic defects on CNT by electron beam irradiation

Hashimoto et al., Nature 2004

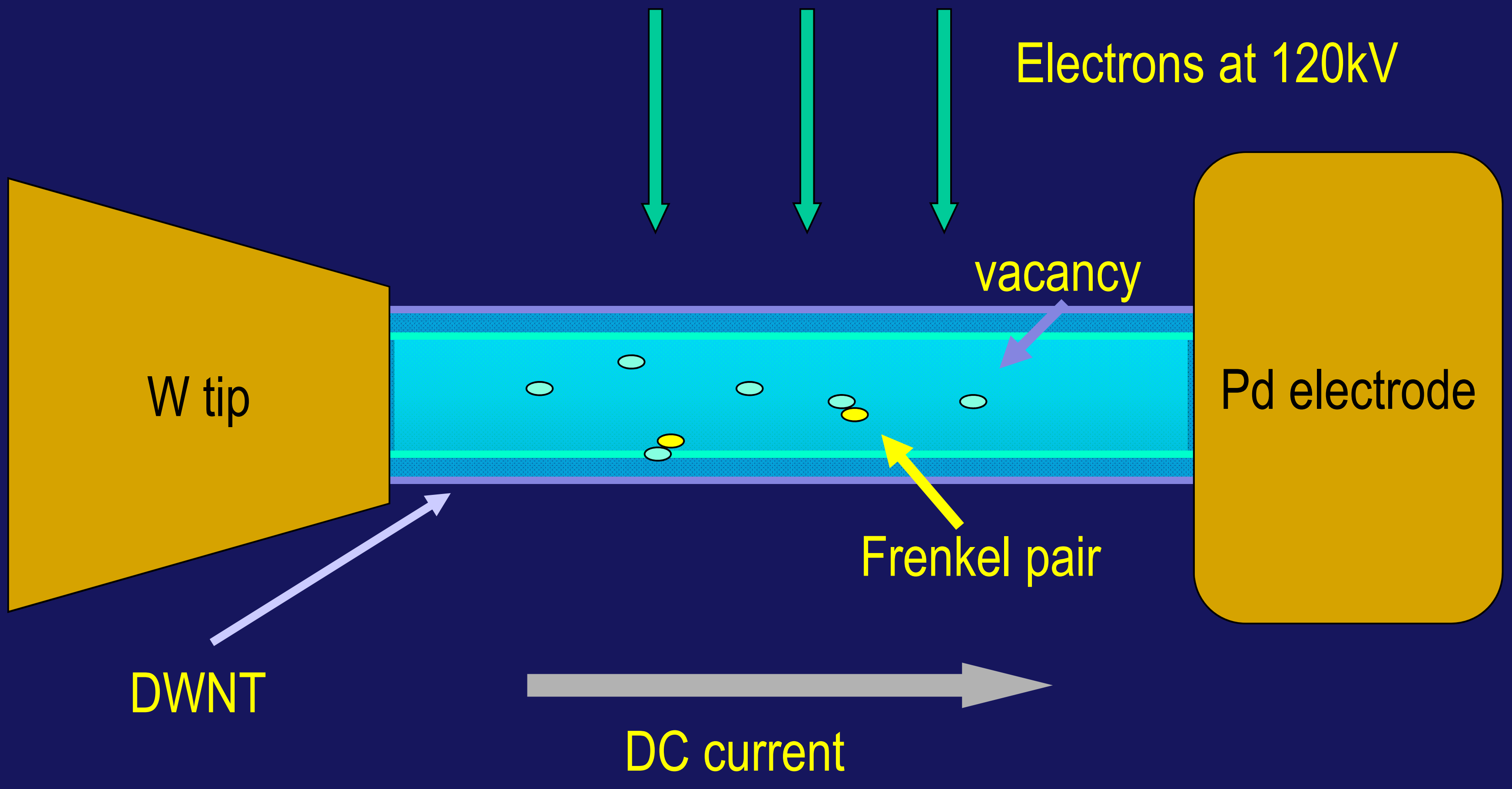




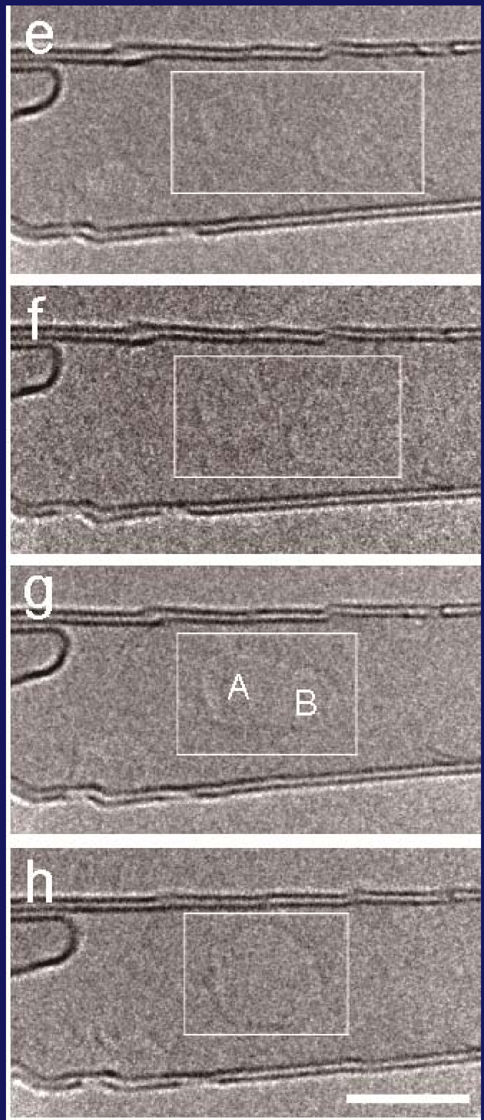
Mono-vacancies, di-vacancies, ad-atom-vacancy pairs

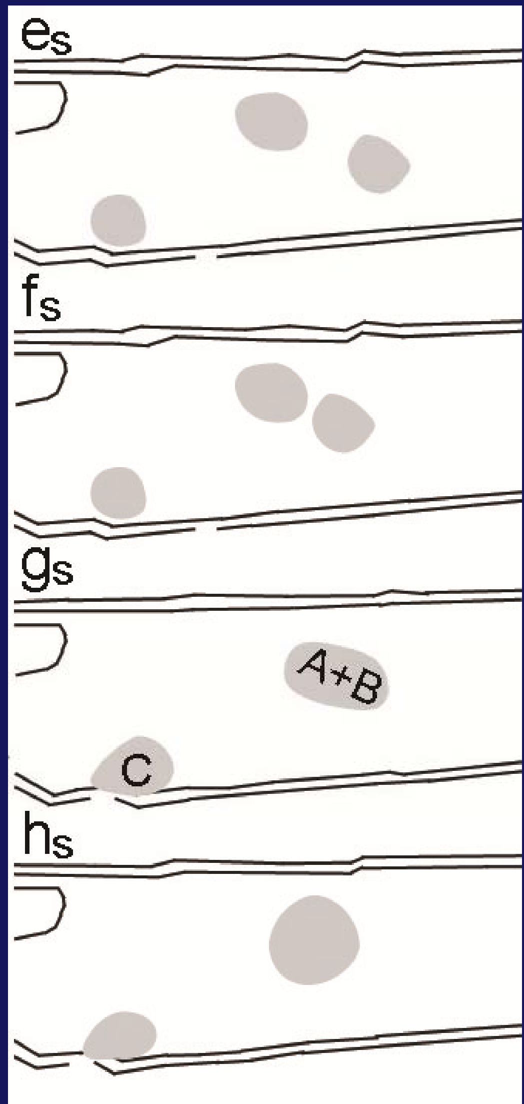
Vacancy dynamics in carbon nanotubes

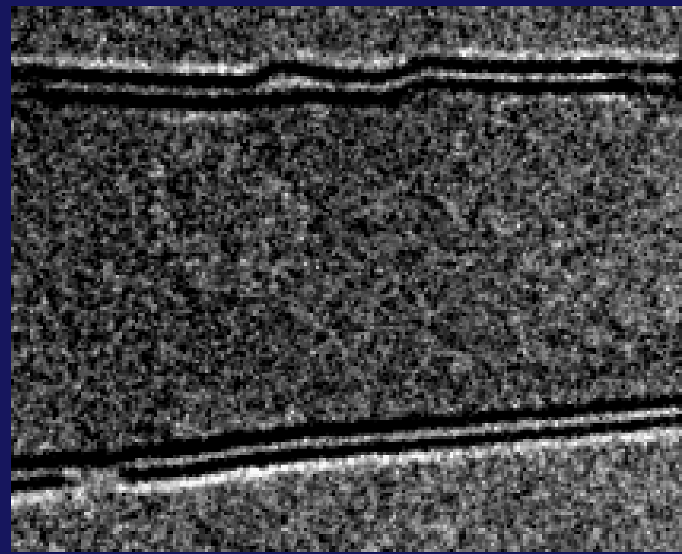
Jin et al. Nano Lett 2008



Activation energy barrier

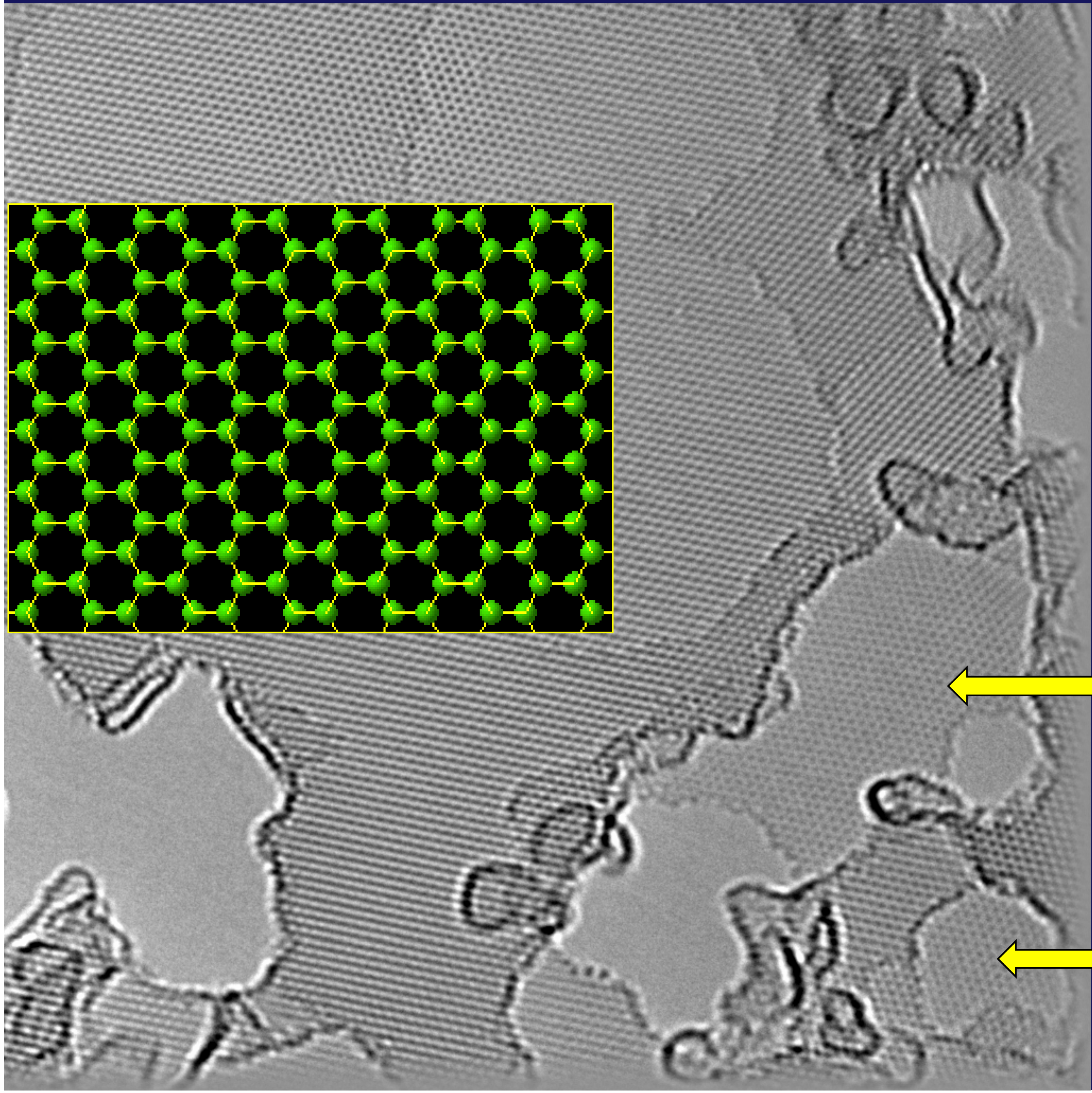






- Power: 1.1V, 78uA
- Heat capacity (reported)
- Estimated temperature 1,000K~1,800K
- Traveling distance: 7.3 nm in 18 sec
- Activation energy 2.2~4.0 eV

A typical TEM image of the as-formed graphene



Chaunhong Jin , et al., *PRL* 2009

S. Iijima, *Optik*, 1977

Hashimoto et al., *Nature* 2004

C. Jin et al., *Nano Lett* 2008

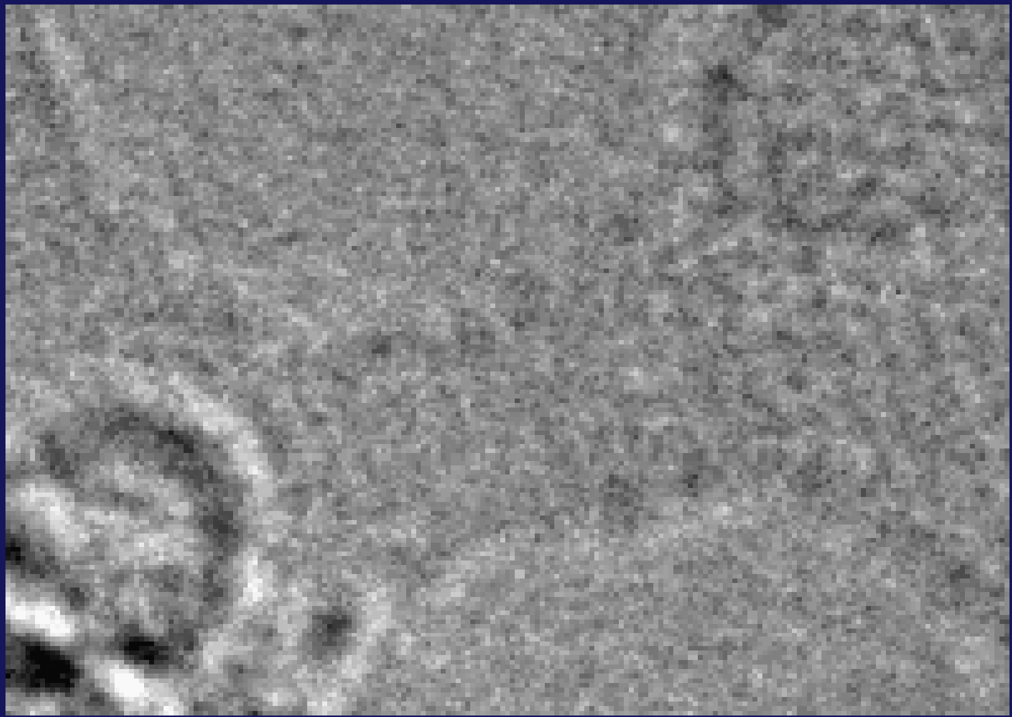
C. Jin. et al., *ACS Nano* 2008

single layer

single layer

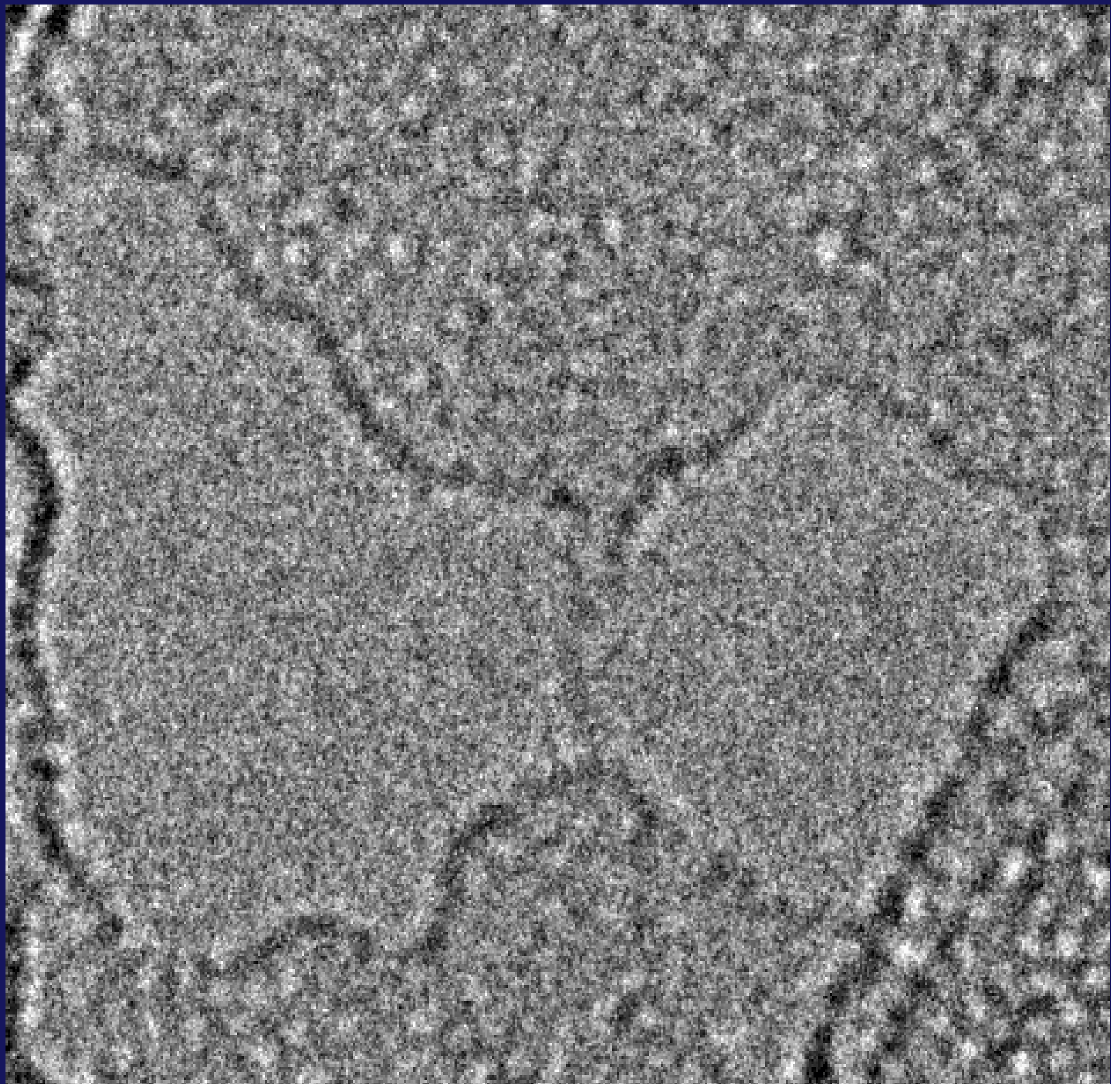
Free-standing carbon monatomic chain

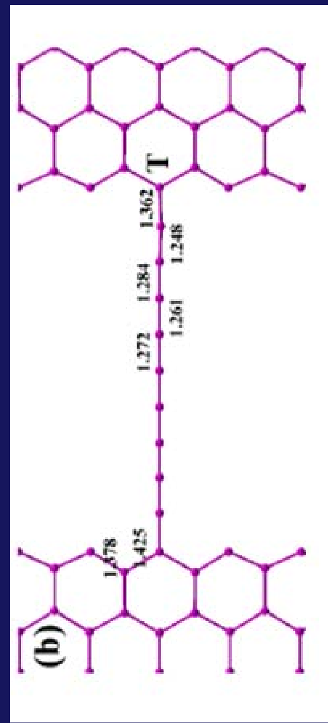
Chaunhong Jin , et al., *PRL* 2009



炭素原子 “鎖” の実現

Chaunhong. Jin, et al., *PRL* 2009





Cumulene

· · =C=C=C=C=· ·

Polyyne

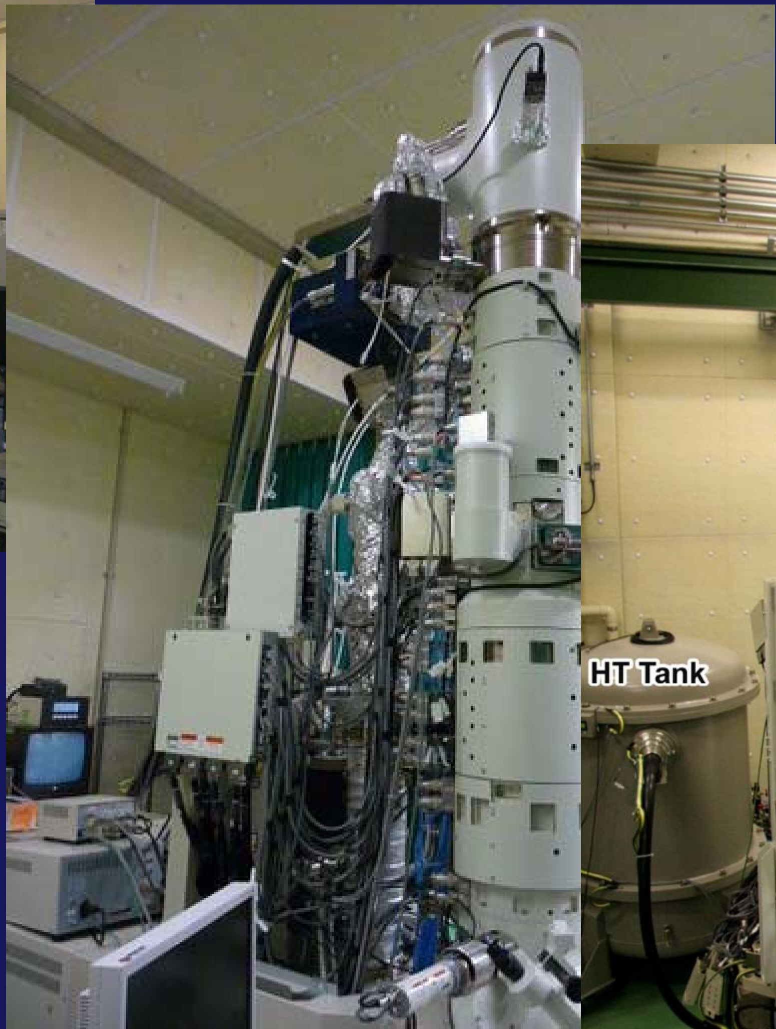
H− C≡C − · · · · · · −C≡C −H

The method similar to that for the metal quantum wires; A lower beam intensity. 120 kV and 80 kV .

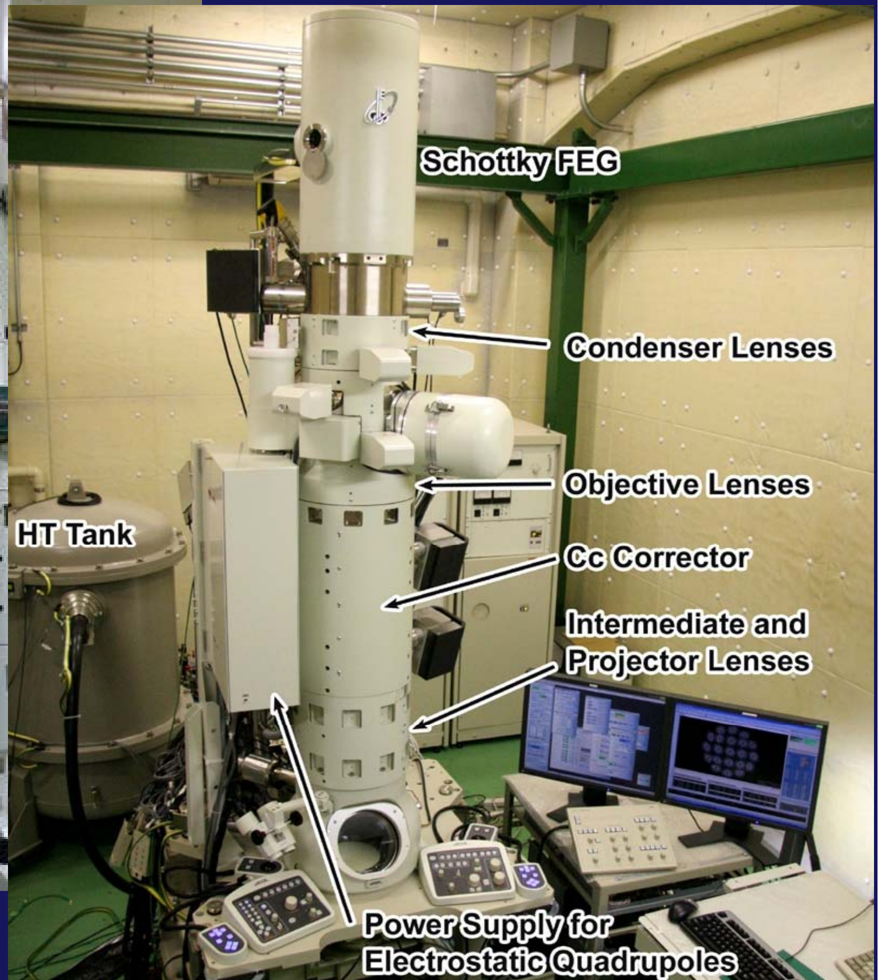
日本の超高分解能TEM開発例

By Suenaga (at AIST)

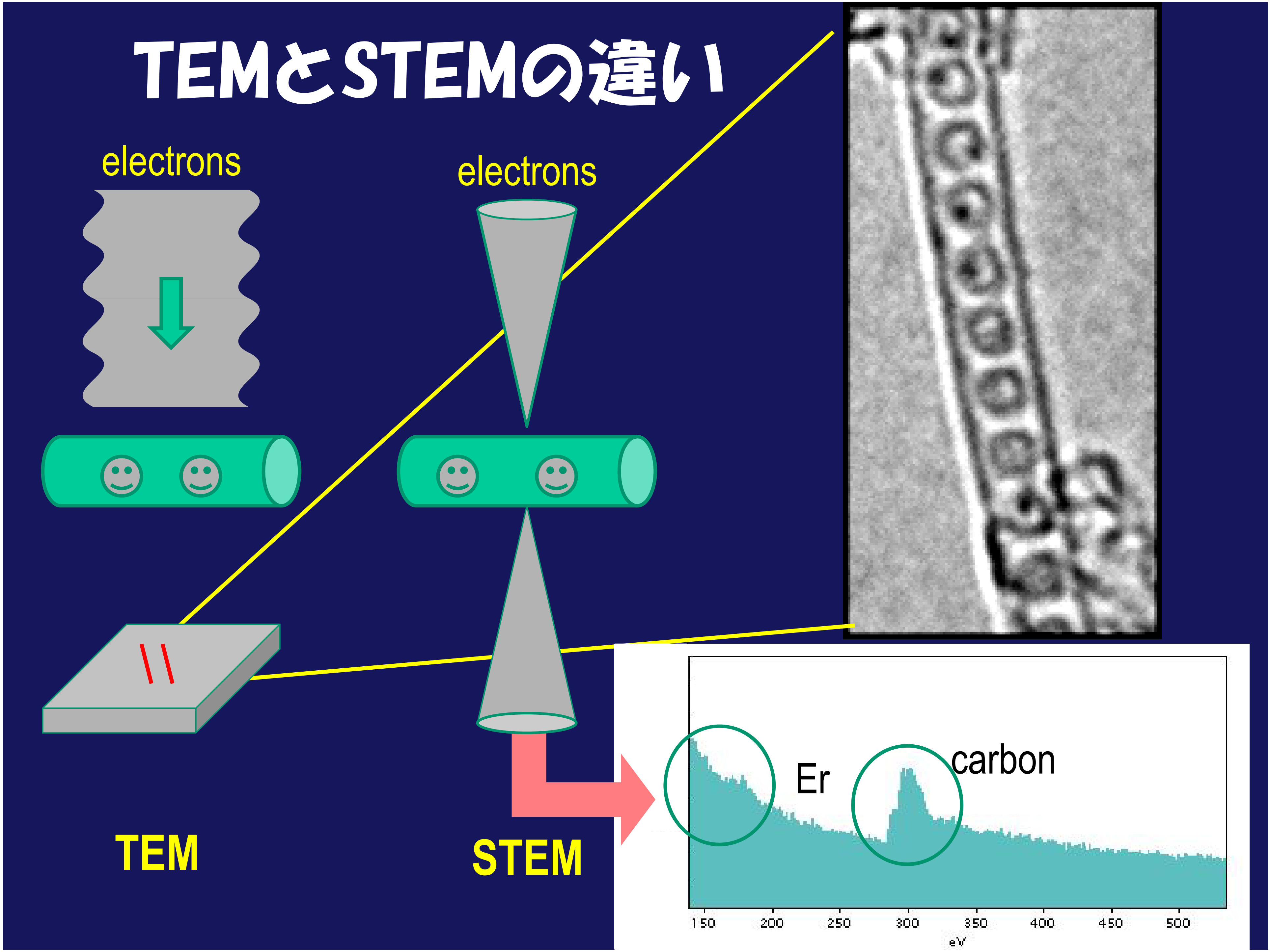
2010F + CEOS
(2006~)



Triple C #1 (2009~)

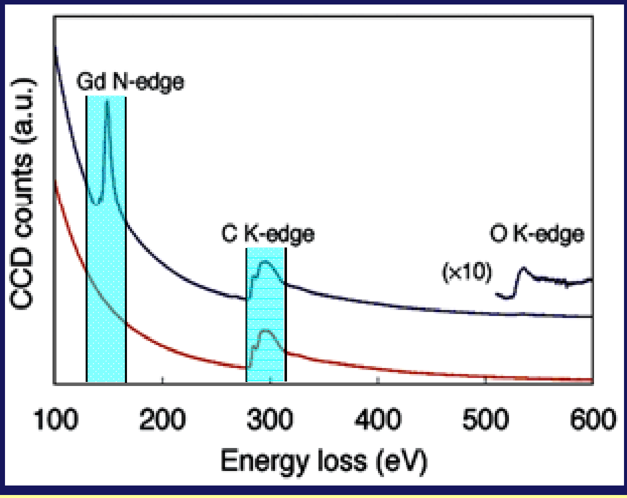


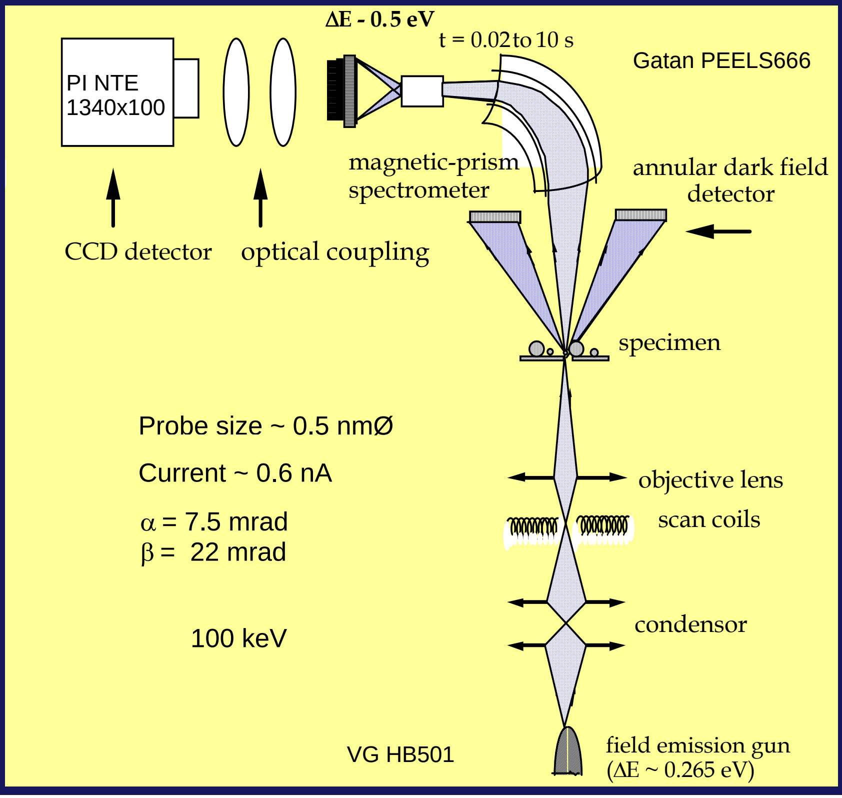
Triple C #2 (2010~)



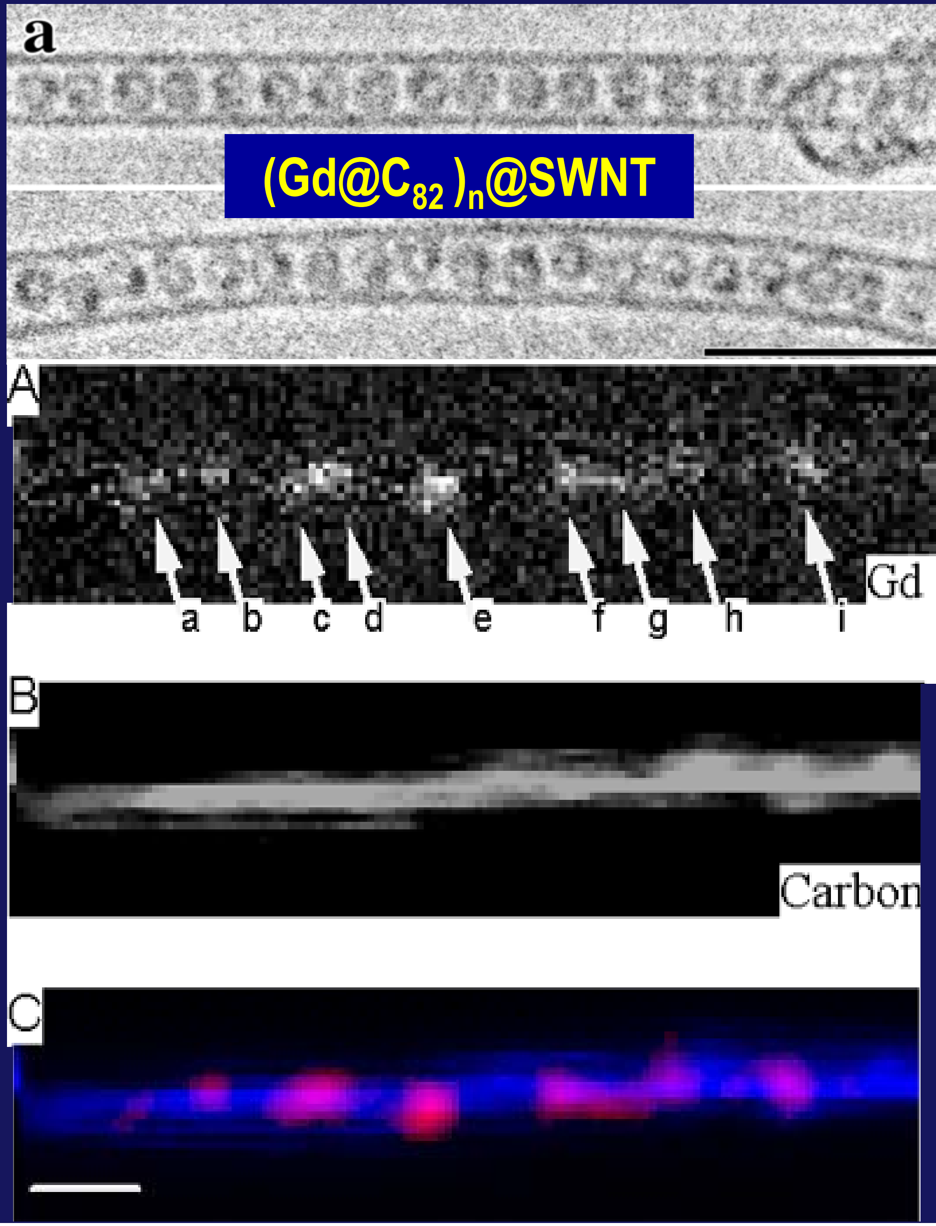
TEMとSTEMの違い
electrons
electrons
TEM
STEM
Er
carbon
150
200
250
300
350
400
450
500
eV

STEM-EELS for Spectrum-imaging

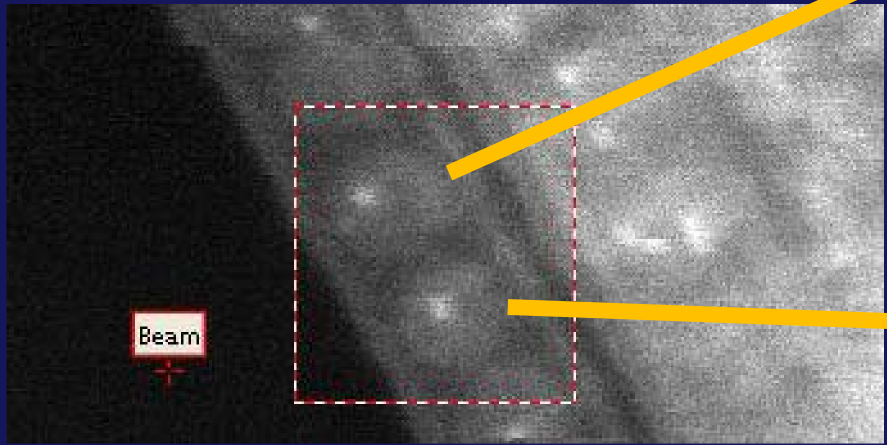


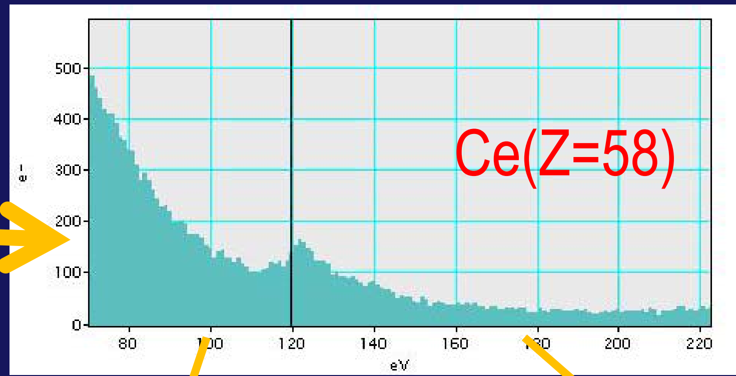


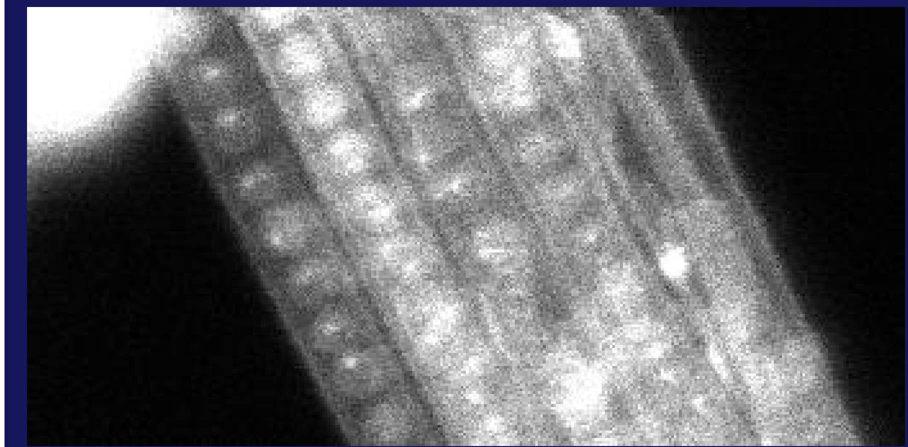
Suenaga et al, *Science* (2000)



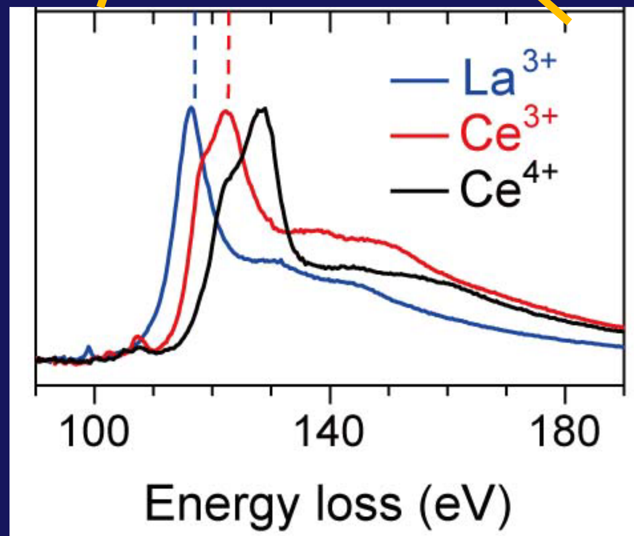
Single atom spectroscopy
30kV



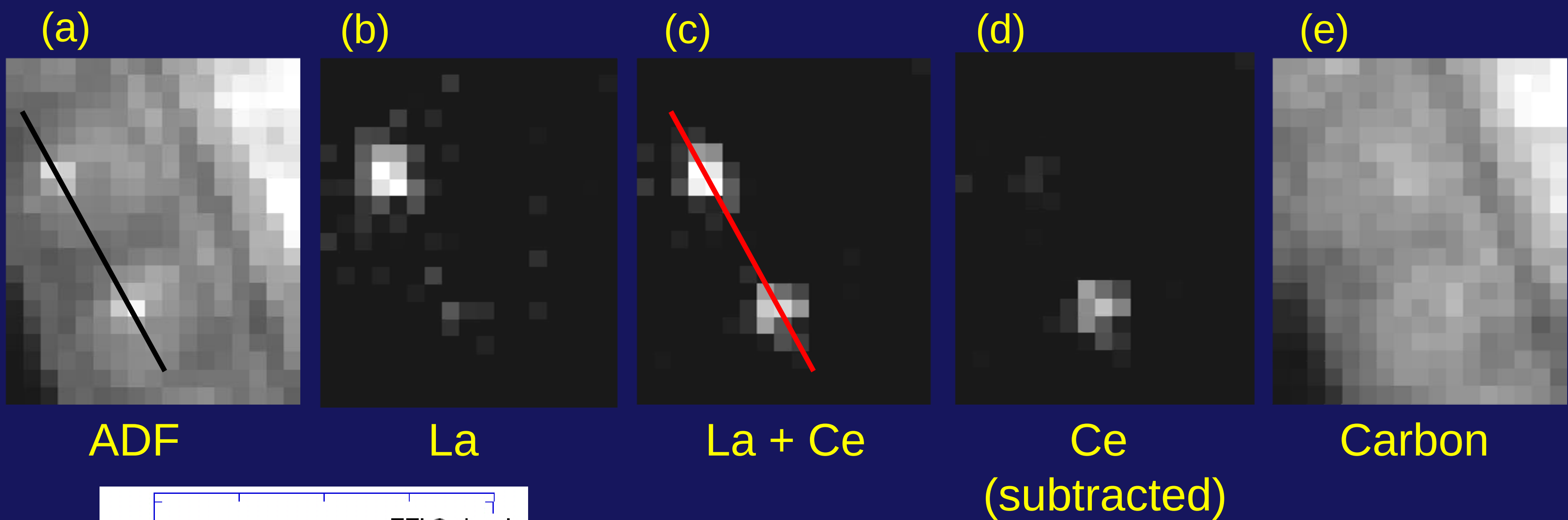


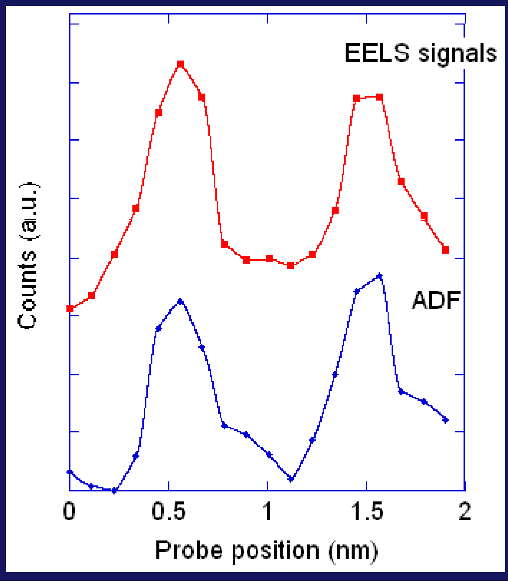


La^{3+} in $LaCl_3$
Ce^{3+} in $CeCl_3$
Ce^{4+} in CeO_2



Ultimate Elemental Mapping at individual atom basis



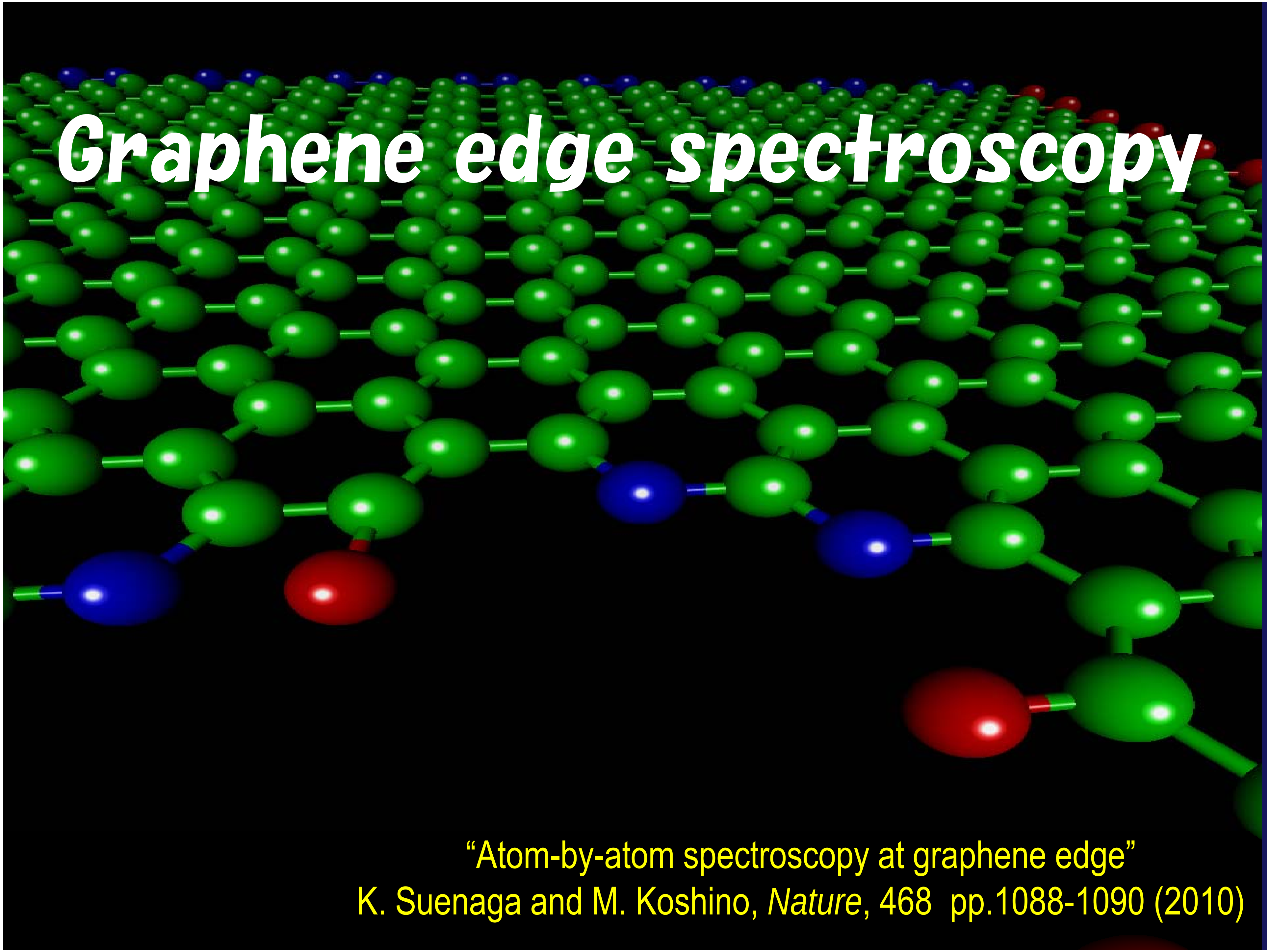


- Discrimination of La(Z=57) & Ce(Z=58)
- Discrimination of Ce^{3+} & Ce^{4+}

アウトライン

- カーボンナノチューブの発見
- ナノカーボン材料の生成と応用
  - 単層CNT の産業応用に向けた量産化
  - 薄膜グラファイトの低温合成
- CNTの光学物性評価
- 高性能TEMとEELSによるナノカーボン材料の構造研究
- TEMとEELSによるグラフェン研究の最前線

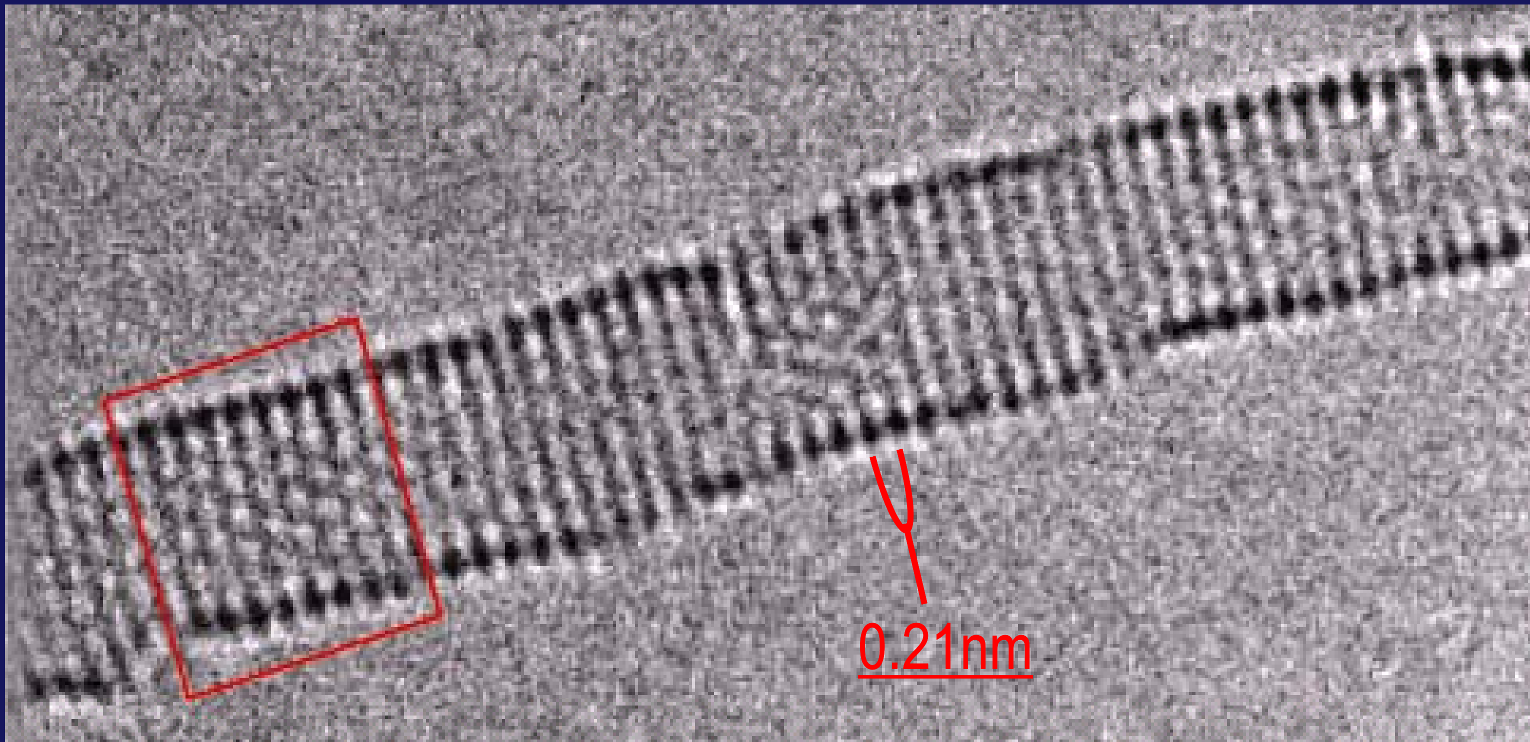
Graphene edge spectroscopy



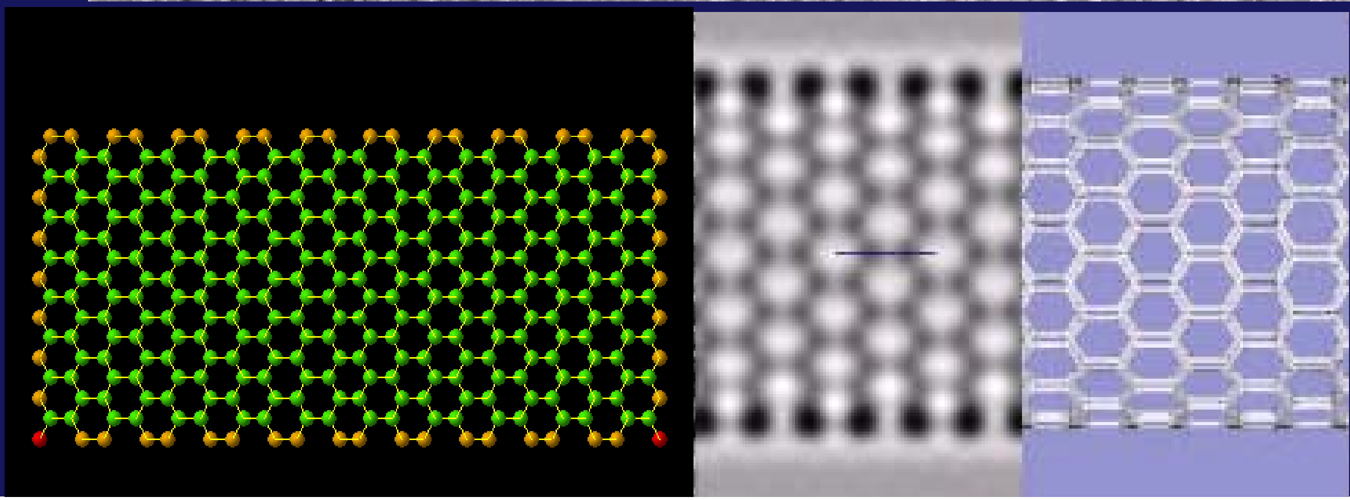
"Atom-by-atom spectroscopy at graphene edge"
K. Suenaga and M. Koshino, *Nature*, 468 pp.1088-1090 (2010)

Direct imaging of carbon atoms of CNT

Suenaga, et al. Nature Nanotech. 2007



by S. Maruyama

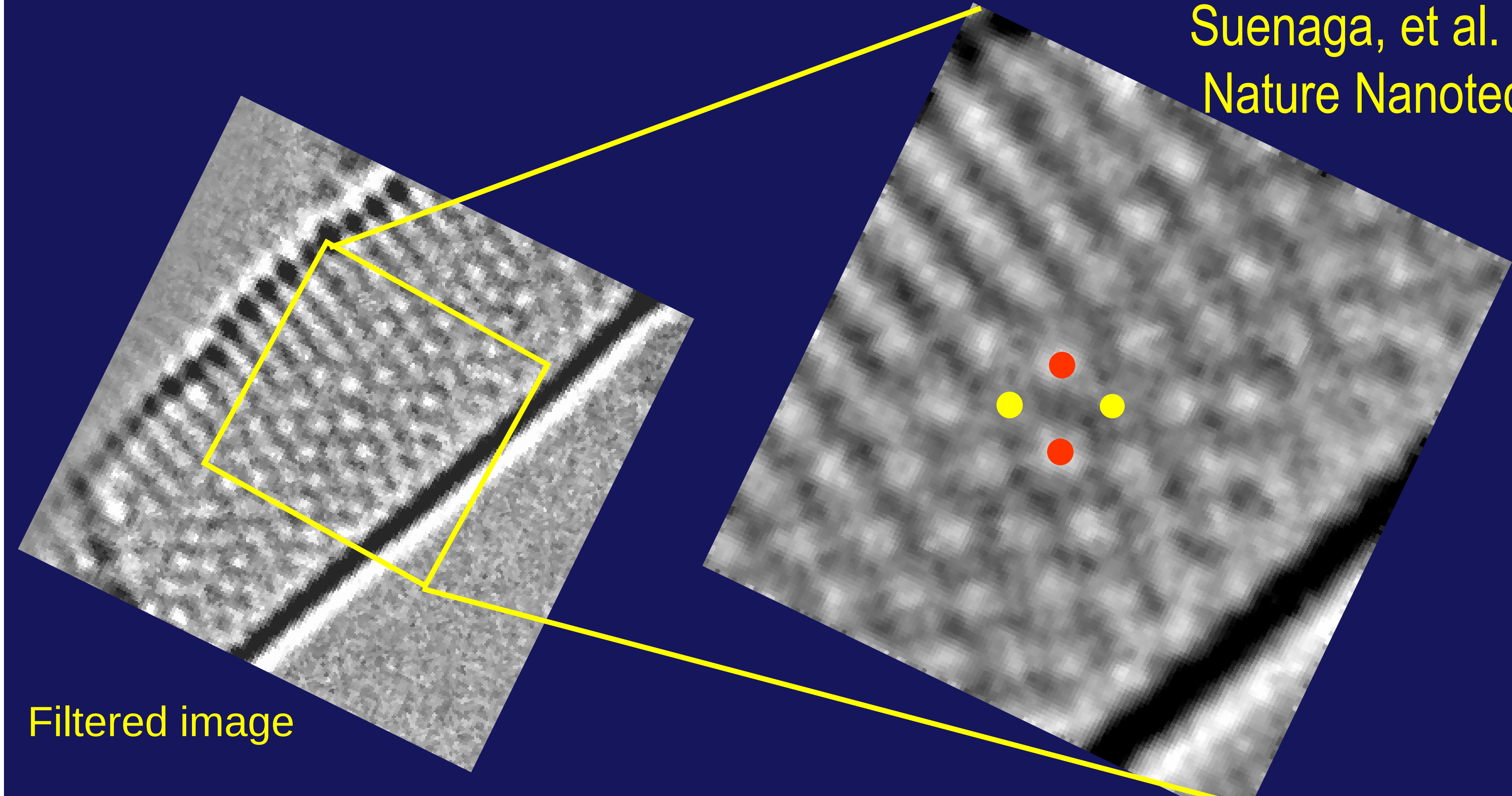


C-C bond (0.14nm) resolution

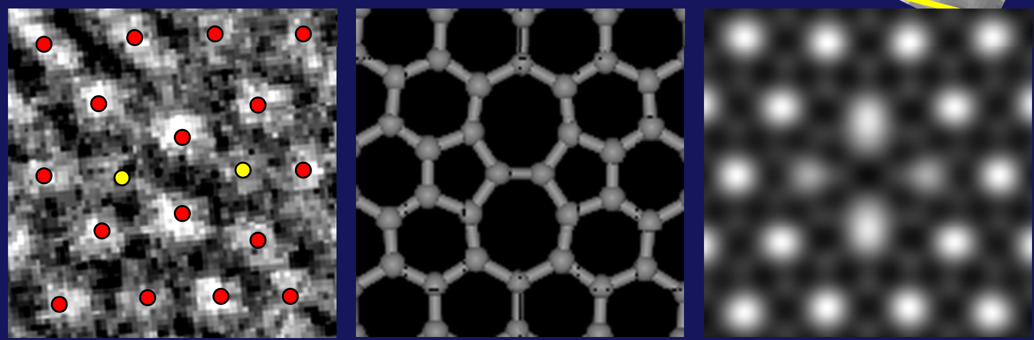
SWNT (18, 0)

Identification of atomic defects

Suenaga, et al.
Nature Nanotech. 2007

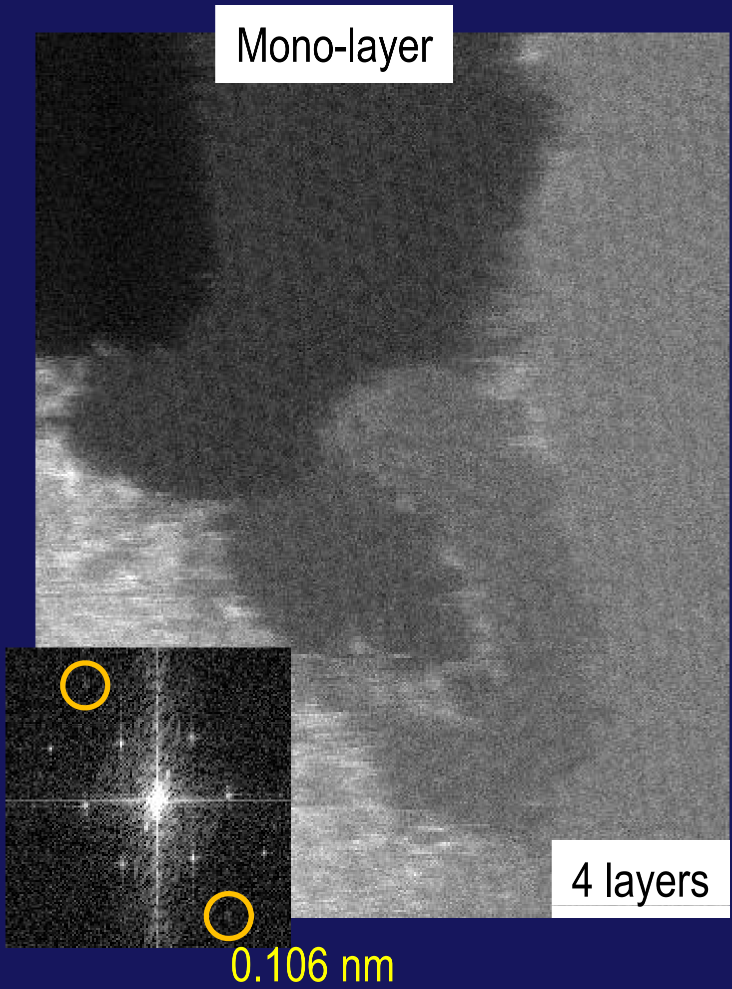


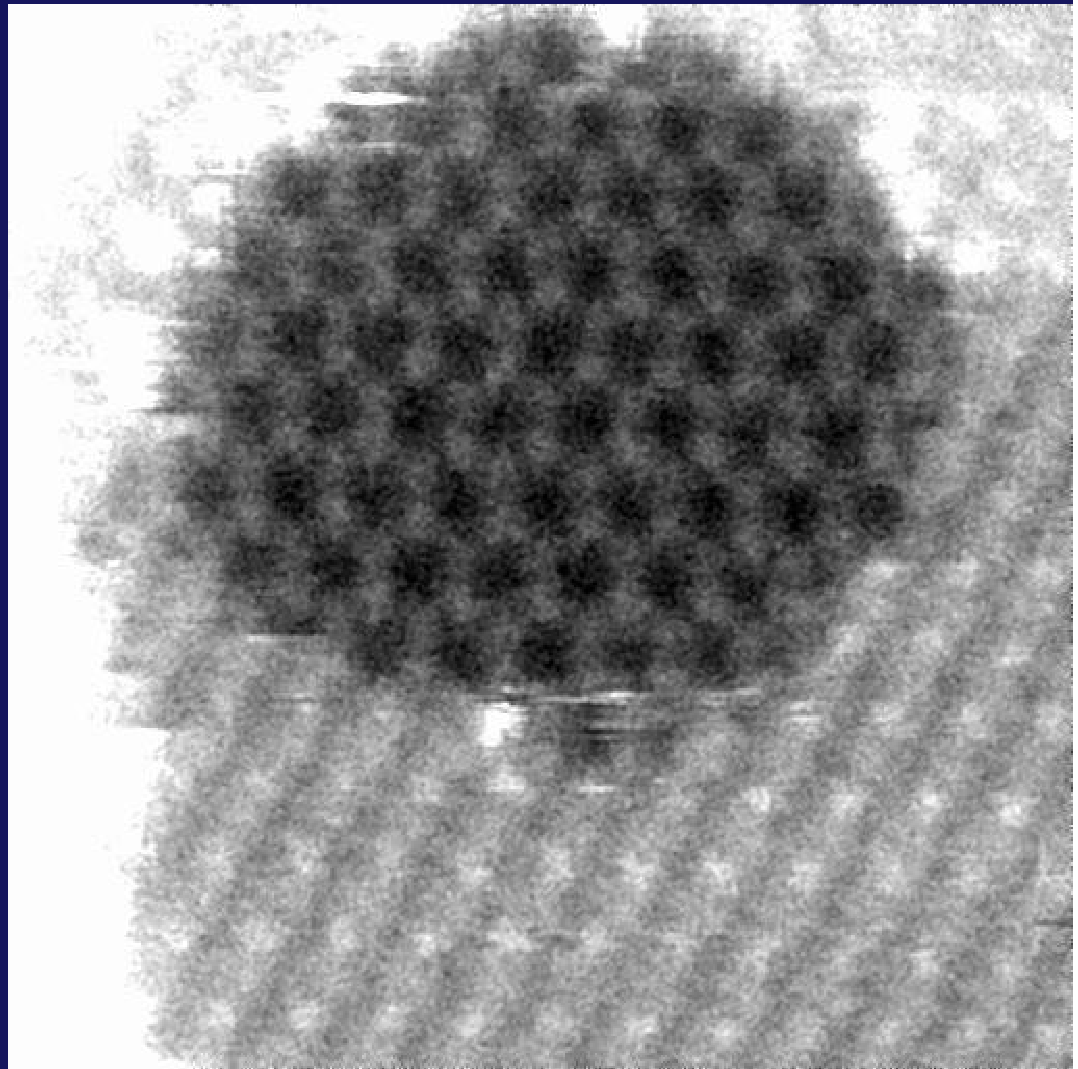
Filtered image



5-7-7-5 defect (the Stone-Wales)

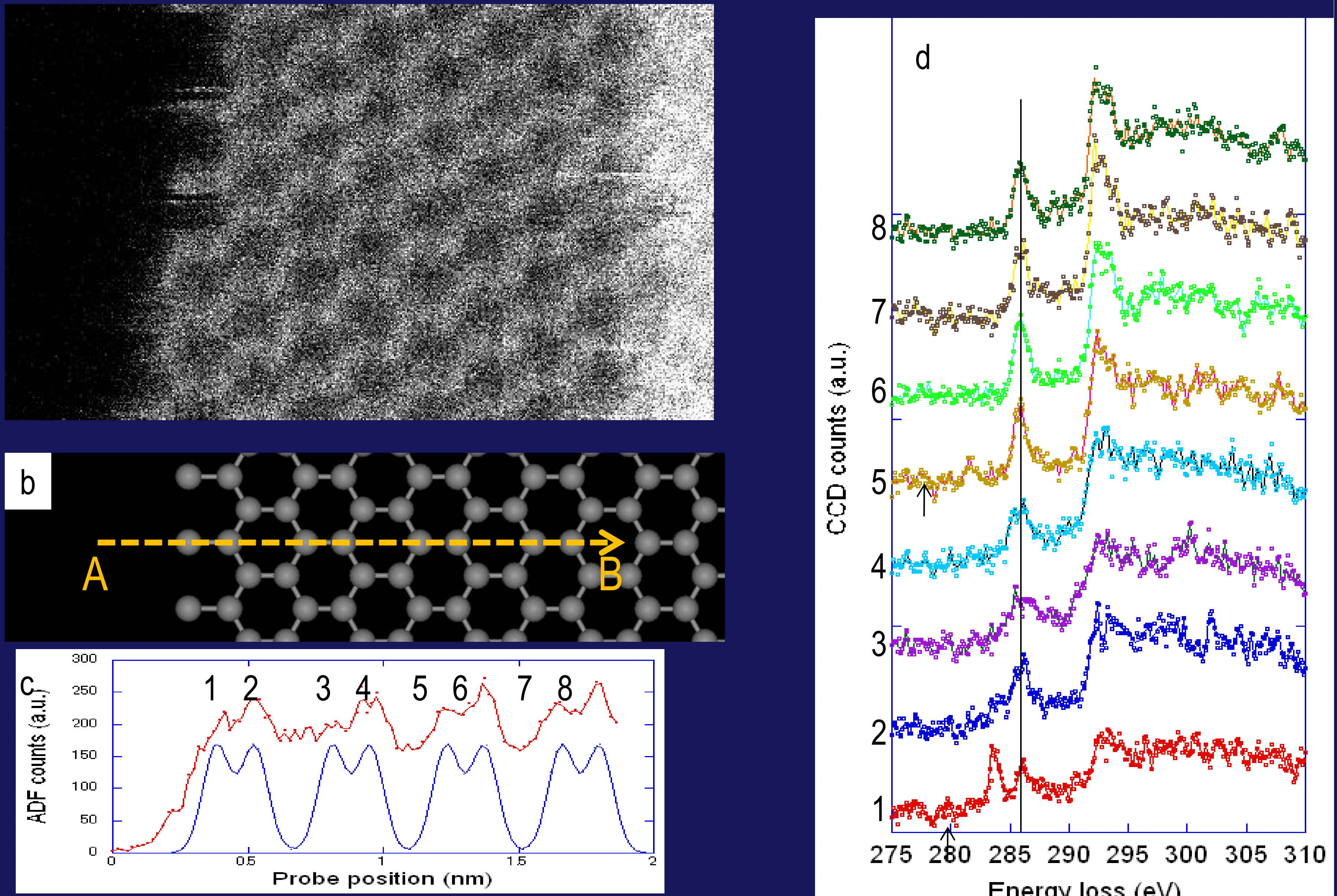
ADF imaging of graphene layers at 60kV (No image processing)





グラフェン・エッジの個々の炭素原子からのEELS

Suenaga and Koshino, Nature, 468 (2010)



まとめ

- カーボンナノチューブの発見
- ナノカーボン材料の生成と応用
  - 単層CNT の産業応用に向けた量産化
  - 薄膜グラファイトの低温合成
- CNTの光学物性評価
- 高性能TEMとEELSによるナノカーボン材料の構造研究
- TEMとEELSによるグラフェン研究の最前線