

令和元年6月11日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05948

研究課題名(和文) 低加速電子線が誘起するナノ物質の局所構造変化の実験的検証

研究課題名(英文) Experimental study on local structure changes in nanomaterials induced by low-voltage electron beam

研究代表者

佐藤 雄太 (Sato, Yuta)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：90392620

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、低加速電圧条件下での透過電子顕微鏡観察において、電子線照射によりナノ物質に生じる局所的な構造変化のメカニズムの検証を目的として、ナノカーボンや金属ナノ粒子などを対象に原子レベル構造観察を実施した。ナノチューブやグラフェンの原子空孔の拡大の過程や、それらの物質に担持されたポリチオフェン分子の元素分布や金属ナノ粒子の構造変化などの直接観察に成功するとともに、これらの低加速電子線の照射下で生じる現象のメカニズムを検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で対象とした低加速電子顕微鏡は、ナノ材料分野を中心に近年急速に普及が進みつつあるが、観察試料の電子線ダメージの低減効果に関しては検討の余地が残されている。本研究ではナノチューブやグラフェンに担持された分子や金属ナノ粒子などに注目し、低加速電子線照射下における挙動を明らかにしたが、これらの成果は、今後より広範な物質へ低加速電子顕微鏡観察を応用する上で大きな意義を持つことが見込まれる。

研究成果の概要(英文)：In this study, atomic-scale structures of various nanomaterials such as nanocarbon and metal nanoparticles were characterized by means of transmission electron microscopy ((S)TEM) operated at low electron accelerating voltages in order to verify the mechanisms of electron beam-induced structural changes. Atomic vacancies introduced into nanotubes and graphene were unambiguously visualized, and morphological changes of metal nanoparticles and nanoclusters were monitored in situ by (S)TEM. Atomic-level distribution of sulfur in polythiophene molecules supported by carbon nanotubes was also examined by electron energy loss spectroscopy combined with low-voltage STEM.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：透過電子顕微鏡 電子分光 ナノ材料 カーボンナノチューブ グラフェン ナノ粒子

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ (CNT) やナノ粒子に代表されるナノ物質の科学において、多様な形状・構造とそれらに由来する特異な物性・機能の解明は重要な課題であり、構造評価技術が果たす役割はきわめて大きい。CNT の構造を初めて明らかにした事例で知られるように、対象物質の構造を直接捉える透過電子顕微鏡 (TEM) や走査型 TEM (STEM) は、ナノ物質の分析手法として今日広く用いられているが、とくに軽元素物質の原子レベル構造観察では、電子線照射に起因する試料のダメージは深刻な問題となっている。

一般に TEM および STEM (以下 (S)TEM と略記) 観察時の試料の構造変化は、電子線による原子の叩き出し (ノックオン) や、非弾性散乱によるイオン化、局所的加熱のほか、装置内の微量の残留ガスが関与するエッチング反応などの要因により生じる。それらの影響は、電子線の加速電圧や照射量等に依存するほか、試料の構成元素や構造により異なる。とりわけナノ物質や単分子の高分解能観察では、バルク結晶などに比べて影響が顕著であるため、ダメージを極力低減し、試料本来の構造を維持して観察可能な手法の確立が強く望まれている。

こうした中、国内外の (S)TEM 装置開発においては、試料ダメージの低減を図るため、従来より大幅に低い 80 ~ 60 kV、あるいはそれ以下の加速電圧が採用されつつあり、これらの低加速電圧に特化した (S)TEM 装置も実用化されている。この低加速電子線はノックオンダメージの低減に有効であり、たとえば、末端部を除く炭素原子のノックオンダメージ発生の閾値が 80 kV 付近であるグラフェンの場合、原子分解能像が比較的安定して撮影可能となることが確認されている。しかし現時点では、低加速 (S)TEM による観察例は限られており、ノックオン以外にも様々な要因が関与する試料の構造変化における低加速電子線の影響が十分に検討されているとは言いがたく、今後より幅広い物質への応用を模索する上でも、その検証はきわめて重要な課題といえる。

2. 研究の目的

本研究課題では、透過電子顕微鏡の新しい領域である低加速電圧において、電子線照射によってナノ物質に生じる局所的な構造変化のメカニズムの解明を目的として、ナノチューブや金属ナノ粒子などを対象に原子レベル構造観察を実施した。具体的には、CNT や窒化ホウ素ナノチューブ (BNNT) 等への欠陥導入の過程における、電子線の加速電圧やナノチューブ一本ずつの微細な構造の差異による影響の解明に取り組んだ。またグラフェンの原子空孔の拡大や、金属ナノ粒子の結晶化や表面・界面での原子の移動など、低加速電子線の照射下で生じる現象を直接捉え、加速電圧や照射量、試料温度、試料周囲の微量ガス等の要因について多角的検証を進めると同時に、より幅広いナノ物質を対象に低加速電子顕微鏡の応用を進めるための指針を得ることを目指した。

3. 研究の方法

市販のナノチューブ (CNT、BNNT) やグラフェンに対し、観察目的に応じてポリチオフェンやメタロセン等の有機分子や金属ナノ粒子の内包・担持処理を施して観察用の試料を調製した。各試料は n-ヘキサンやイソプロパノール等の揮発性溶媒中で超音波分散を行い、得られた分散液を TEM 観察用マイクログリッドに滴下して (S)TEM 観察に供した。

上記のナノ物質試料に対し、既設の球面収差補正低加速 TEM/STEM 装置とそれに付属する EELS 検出器、CCD カメラ等を使用して (S)TEM 観察を実施した。TEM/STEM 観察では、電子線の加速電圧は 30 kV ~ 80 kV の範囲で、試料の照射ダメージやシグナル検出強度などを考慮しながら選択した。試料の構成元素の二次元分布は、上記装置を使用して STEM-EELS により測定した。また、撮影した TEM 像に関しては、理論計算により最適化した構造モデルに基づき、マルチスライス法による TEM 像のシミュレーションを行って検証した。

4. 研究成果

はじめにナノ物質の代表例であるナノチューブおよびグラフェンを使用し、低加速電子線の照射に伴う構造変化を検証した。加速電圧 60 kV において、CNT では TEM、STEM のいずれの観察の場合も比較的長時間にわたり構造が維持されたのに対し、BNNT では STEM 観察において側壁が部分的に損なわれる現象が比較的高い頻度で観測された。図 1 に示す二層 (DW) BNNT の例においても、STEM 観察により内外の両層にわたって側壁の一部が失われていることが分かる。またグラフェンの TEM 観察においても、単原子像程度の高倍率条件では長時間の電子線照射により生じた空孔が拡大する様子が捉えられている (図 2)。これらの現象における電子顕微鏡装置内の残留ガスの寄与に関しては、新たに超高真空仕様の電顕装置を使用した

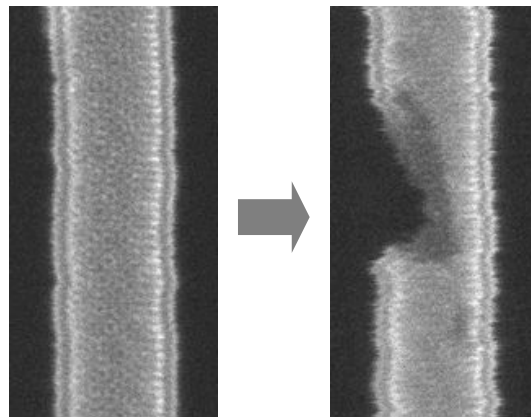


図 1 二層 BNNT の STEM 観察における電子線照射ダメージ (加速電圧 60 kV)。

参照実験を実施して検証を継続中である。

加速電圧 60 kV の電子線照射下で CNT が比較的長時間にわたり安定に観察可能であることを踏まえ、CNT を担体としてその内部や側壁面上に種々の化学種を担持させ、(S)TEM 観察を実施して構造を検証した。まず CNT の内部にポリチオフェンの一種である dimethyl-quaterthiophenes (4T) 分子を挿入した試料の観察(発表論文[1])では、個々の 4T 分子を STEM 像で明瞭に捉えるとともに、それらが CNT の軸方向に断続的に移動する様子が捉えられた(図 3a)。また内包分子を含む小領域に対する STEM-EELS による元素マッピング測定を行った結果、4T 分子に含まれる硫黄原子の検出にも成功している(図 3b,c)。また別のポリチオフェンである poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) 分子を CNT の側壁面上に担持した試料(発表論文[7])についても、その構造に大きなダメージを与えることなく、STEM-EELS 元素マッピングにより P3HT 分子に含まれる硫黄の分布を測定することが可能であった(図 4)。

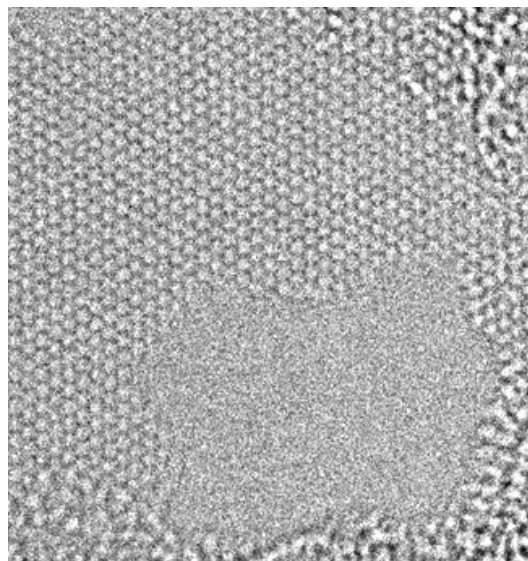


図 2 . グラフェンの TEM 観察における電子線照射ダメージ(加速電圧 60 kV) .

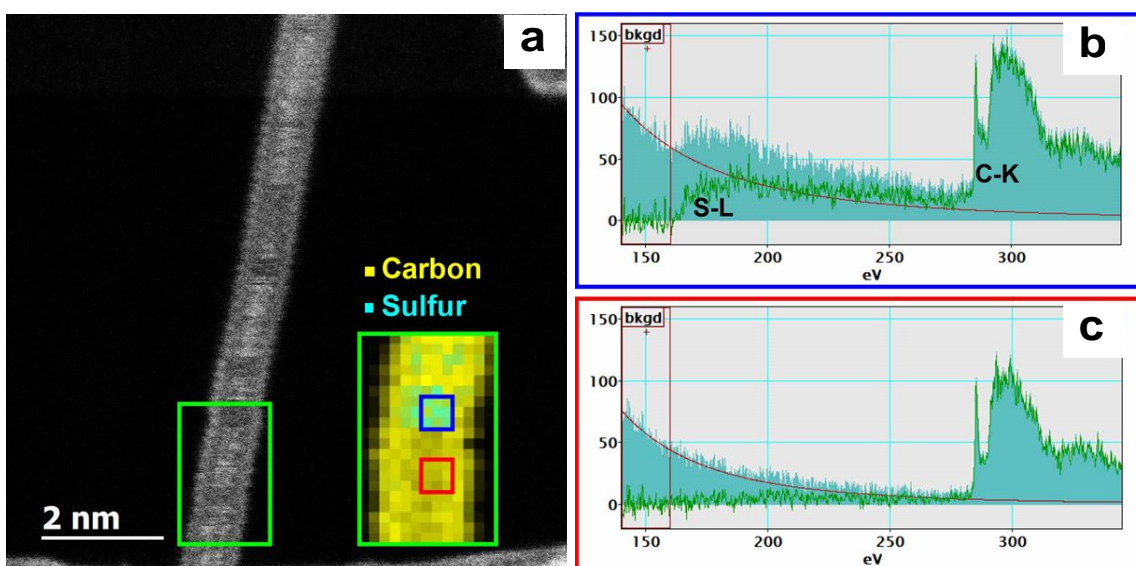


図 3 . Dimethyl-quaterthiophenes 分子を内包する単層 CNT の STEM 像と EELS 元素マップ (a) 4T 分子の有無による EELS の比較 (b,c) .

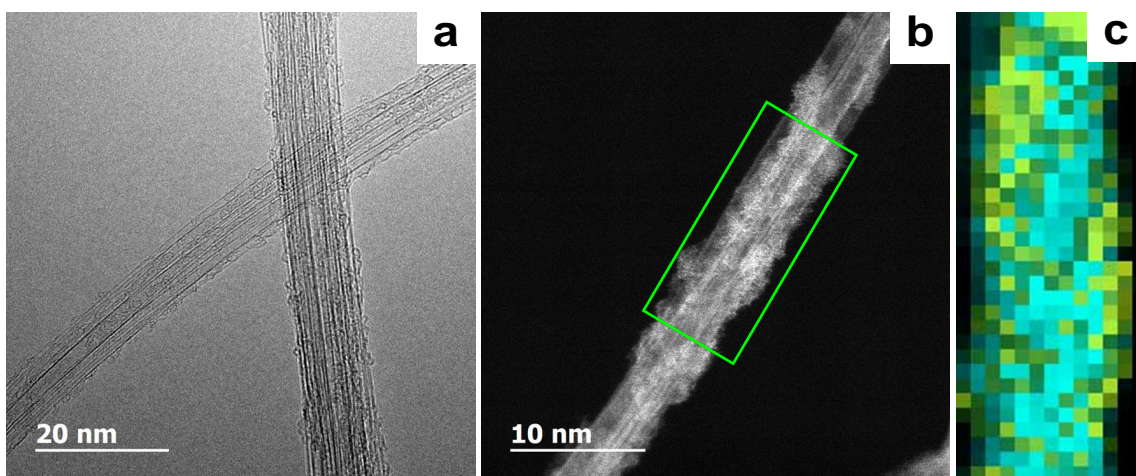


図 4 . Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)分子を側壁面上に担持した単層 CNT の TEM 像 (a) STEM 像 (b) EELS 元素マップ (黄 : 硫黄、青 : 炭素) (c) .

一方、CNT に内包された金属ナノクラスタの STEM 観察（発表論文[8]）においては、電子線照射に起因する顕著な構造変化が確認された。図 5 は、メタロセンの一種であるニッケロセンを内包した CNT を 500 °C で加熱して得られた試料であり、左端の STEM 像では CNT の内壁に沿ってニッケル金属のナノクラスタが形成されていることが分かる。この同じ領域に対する STEM 観察を継続すると、ナノクラスタを形成するニッケル原子が電子線照射の影響によって徐々に CNT の外部へと移動し、その形状が大きく変化している様子が捉えられている。

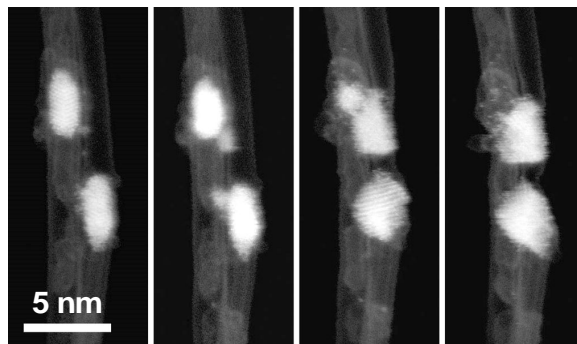


図 5 . CNT 内部に形成されたニッケルナノクラスタの STEM 観察時の変化 .

また、異なる二種類の金属元素のコアシェル構造を有するナノ粒子（発表論文[6]）においても、電子線照射による顕著な構造変化が観測されている。図 6 が示す金属ナノ粒子は、内部のパラジウムのコアと外側のニッケルのシェルで構成されているが、STEM 観察における連続した電子線照射により、当初はパラジウムコア全体を一様に覆っていたニッケルシェルの分布が変化し、同時に結晶化していることが分かる。以上のように、低加速電子線照射の影響は、金属ナノクラスタやナノ粒子の観察において特に顕著に見出されることが確認された。

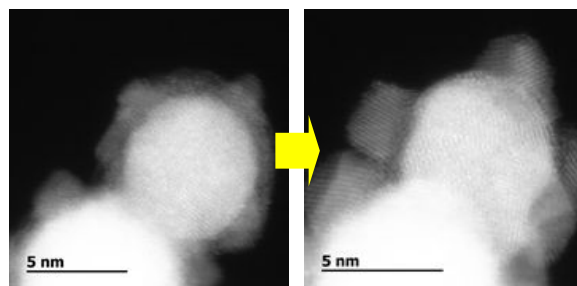


図 6 . Ni-Pd コアシェル型ナノ粒子の STEM 観察時の変化 .

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 11 件)

- [1] Y. Almadori, G. Delpont, R. Chambard, L. Orcin-Chaix, A. C. Selvati, N. Izard, A. Belhboub, R. Aznar, B. Jousseme, S. Campidelli, P. Hermet, R. Le Parc, T. Saito, Y. SATO, K. Suenaga, P. Puech, J. S. Lauret, G. Cassabois, J.-L. Bantignies, L. Alvarez
Fermi level shift in carbon nanotubes by dye confinement
Carbon 149, 772-780 (2019), 査読有
DOI: 10.1016/j.carbon.2019.04.041
- [2] S. Tawa, Y. SATO, Y. Orikasa, K. Matsumoto, R. Hagiwara
Lithium fluoride/iron difluoride composite prepared by a fluorolytic sol-gel method: Its electrochemical behavior and charge-discharge mechanism as a positive electrode material for lithium secondary batteries
Journal of Power Sources 412, 180-188 (2019), 査読有
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.11.046
- [3] M. V. Kharlamova, C. Kramberger, Y. SATO, T. Saito, K. Suenaga, T. Pichler, H. Shiozawa
Chiral vector and metal catalyst-dependent growth kinetics of single-wall carbon nanotubes
Carbon 133, 283-292 (2018), 査読有
DOI: 10.1016/j.carbon.2018.03.046
- [4] S. Kaushik, J. Hwang, K. Matsumoto, Y. SATO, R. Hagiwara
High rate capability and cyclability of CuP₂/C composite negative electrode for sodium secondary battery operating at room to intermediate temperatures using ionic liquid
ChemElectroChem 5(10), 1340-1344 (2018), 査読有
DOI: 10.1002/celec.201800206
- [5] I. Jeon, C. Delacou, H. Okada, G. E. Morse, T.-H. Han, Y. SATO, A. Anisimov, K. Suenaga, E. I. Kauppinen, S. Maruyama, Y. Matsuo
Polymeric acid-doped transparent carbon nanotube electrodes for organic solar cells with the longest doping durability
Journal of Materials Chemistry A 6(30), 14553-14559 (2018), 査読有
DOI: 10.1039/c8ta03383h
- [6] D. K. Perivoliotis, Y. SATO, K. Suenaga, N. Tagmatarchis
Sulfur-doped graphene-supported nickel-core palladium-shell nanoparticles as efficient oxygen reduction and methanol oxidation electrocatalyst
ACS Applied Energy Materials 1(8), 3869-3880 (2018), 査読有
DOI: 10.1021/acsaem.8b00631

- [7] I. Jeon, S. Seo, Y. SATO, C. Delacou, A. Anisimov, K. Suenaga, E. I. Kauppinen, S. Maruyama, Y. Matsuo
Perovskite Solar Cells Using Carbon Nanotubes Both as Cathode and as Anode
Journal of Physical Chemistry C 121(46), 25743-25749 (2017)
DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b10334
- [8] M. V. Kharlamova, C. Kramberger, T. Saito, Y. SATO, K. Suenaga, T. Pichler, H. Shiozawa
Chirality-dependent growth of single-wall carbon nanotubes as revealed inside nano-test tubes
Nanoscale 9(23), 7998-8006 (2017), 査読有
DOI: 10.1039/c7nr01846k
- [9] M. Koklioti, T. Skaltsas, Y. SATO, K. Suenaga, A. Stergiou, N. Tagmatarchis
Mechanistic insights into the photocatalytic properties of metal nanoclusters/graphene ensembles.
Examining the role of visible light on the reduction of 4-nitrophenol
Nanoscale 9(27), 9685-9692 (2017), 査読有
DOI: 10.1039/c7nr02944f
- [10] A. Belhboub, P. Hermet, L. Alvarez, R. Le Parc, S. Rols, A. C. Lopes Selvati, B. Joussetme, Y. SATO, K. Suenaga, A. Rahmani, J.-L. Bantignies
Enhancing the Infrared Response of Carbon Nanotubes from Oligo-Quaterthiophene Interactions
Journal of Physical Chemistry C 120(50), 28802-28807 (2016), 査読有
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b09329
- [11] M. Toriumi, Y. SATO, M. Koshino, K. Suenaga, T. Itani
Distributions of hafnia and titania cores in EUV metal resists evaluated by scanning transmission electron microscopy and electron energy loss spectroscopy
Applied Physics Express 9(11), 111801 (2016), 査読有
DOI: 10.7567/APEX.9.111801

6 . 研究組織

(1)研究代表者

佐藤 雄太 (SATO, Yuta)

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・主任研究員

研究者番号：90392620

(2)研究分担者

なし

(3)研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。