

令和 2 年 6 月 18 日現在

機関番号：26402

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K04991

研究課題名(和文)機能性の発現を目指したカーボンナノチューブ形状制御技術の開発および機能性の実証

研究課題名(英文) Development of methods of shape control of carbon nanotubes aiming at functionality and demonstration of their functionality

研究代表者

河野 日出夫 (Kohno, Hideo)

高知工科大学・環境理工学群・教授

研究者番号：00273574

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノ四面体/リボン構造の高効率生成方法の開発に成功し、各種カーボン微細構造の安定性を明らかにした。また、内包物質の操作を行なうことができた。加えて、電子線トモグラフィー法によるさらなる構造評価を行なった。その特異な構造と安定性に支えられ、内包物質の操作による流体回路への応用、電子顕微鏡その場観察用ナノ反応容器への応用といった機能性を持つことが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノ・マイクロ構造を創製した後それを将来における応用に繋げるためには、応用の鍵となるそのナノ・マイクロ構造の特性を明らかにし、その機能性を調べ応用可能性の概念実証をする必要がある。本研究課題において、我々がこれまでに創製したカーボン微細構造の詳細な構造と安定性などの性質を明らかにし、加えて内包物の操作を行ない、その機能性を実証したことに本研究課題の成果の意義がある。

研究成果の概要(英文)：A method of high-yield growth of carbon nanotetrahedron/ribbon structures was developed, and stability of various carbon nano-structures was revealed. In addition, operations of filler materials were demonstrated. Furthermore, detailed structural analyses were conducted with electron-beam tomography. It has been demonstrated that the carbon nano- and micro-structures can be used as fluidic devices and containers for in situ TEM observations of reactions by utilizing their unique structures and excellent stability.

研究分野：電子顕微鏡、ナノ構造

キーワード：カーボンナノチューブ その場観察 機能性

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

多層カーボンナノチューブから派生した特異な形状を有する様々な新規自己形成カーボンナノ構造(カーボンナノ四面体・四角断面多層カーボンナノチューブ・分岐・合流カーボンナノチューブ・直径変動多層カーボンナノチューブ)を我々は研究開始までに創製していた。その構造と成長メカニズムが基礎的な観点から研究されてきた一方、その性質・機能は応用を見据えた観点からはあまり研究されてこなかった。基礎と応用を橋渡しすることが将来への応用展開の為には有効であり、これらナノ構造を創製した者にはそれを行なうにおいて大きなアドバンテージがある。そこで本研究課題を着想するに至った。

### 2. 研究の目的

上記の我々が創製した自己形成カーボン微細構造に関する以下の項目を、電子顕微鏡ベースの各種手法を用いて調べ、各種カーボンナノ構造の機能性を検証することが、本研究課題の目的である。

- 1) 電圧印加により電流を流したときの振舞いと加熱に対する耐性
- 2) 電子線照射に対する耐性
- 3) 内部空間に物質を内包できるのか、さらにその操作が可能なのか
- 4) 曲げや引っ張りなどの力学的刺激に対する挙動
- 5) 機能性を探る上で必要となる、より詳細な構造評価
- 6) 応用において必須となる高効率生成方法の開発

加えて、これらを遂行する過程において、新規カーボンナノ構造の創製・発見にも期待した。

### 3. 研究の方法

個々の微細構造に電圧を印加し電流を流す、あるいは機械的な刺激を与える実験においては、ピエゾにより可動するマイクロプローブを2本備えた走査電子顕微鏡を主に用い、一部の実験においては透過電子顕微鏡による同様のシステム(可動プローブは1本)も利用した。また加熱実験では、抵抗加熱による加熱ホルダーを用いた透過電子顕微鏡その場観察も行なった。この場合、個々の微細構造のマイクロプローブによるジュール加熱実験とは異なり、加熱時の温度を定量的に設定することができる利点がある。内部空間への内包物の有無は走査電子顕微鏡及び透過電子顕微鏡により観察を行なった。詳細な構造評価を行なうため、透過電子顕微鏡による電子線トモグラフィー法を利用した。電子線照射に対する耐性を調べる実験では、透過電子顕微鏡の電子ビーム(エネルギー200keV)を利用した。我々のカーボン微細構造は、どれも金属微粒子をその生成触媒として利用している。そこで、高効率生成方法の開発においては、この触媒金属の種類を様々試みた。また、内部空間への物質充填方法を開発するために、生成時に様々な金属を同時に関与させることを試みた。

### 4. 研究成果

#### (1) カーボンナノ四面体/リボン構造の安定性

透過電子顕微鏡内でマイクロマニピュレーターを用い、電圧を印加し電流を流しながら徐々に曲げる、あるいは引っ張る実験を行なった。この際の耐性は、カーボンナノ四面体/リボン構造をフレキシブルデバイス素子として応用する際に重要となる。

電流を印加しながらの曲げ実験の一例を示す。印加電圧は3.2Vで0.3mA程度の電流が流れている状態で、徐々に曲げていった。その際、電流量は曲げにより大きく変化しなかった。さらに、このプロセスにおいて、四面体/リボン構造が開き円筒状に戻ることもなかった。このことから、カーボンナノ四面体/リボン構造はこの程度の強さの電流印加下でもその構造を保ち、安定に存在し得ることが明らかとなった。また、電流印加中の引っ張り試験のその場観察結果を図1に示す(白矢印が四面体、青矢印が破断箇所)。印加電圧3.5Vで0.4mA弱の電流が流れている状態で引っ張ったところ、リボン部で破断したが、四面体はこの場合も開くことはなかった。これら二つの実験から、カーボンナノ四面体/リボン構造はジュール加熱下においても機械的に安定であることが明らかとなった。

カーボンナノ四面体/リボン構造の単純な熱的安定性に関しては従来マイクロプローブを用いたジュール加熱

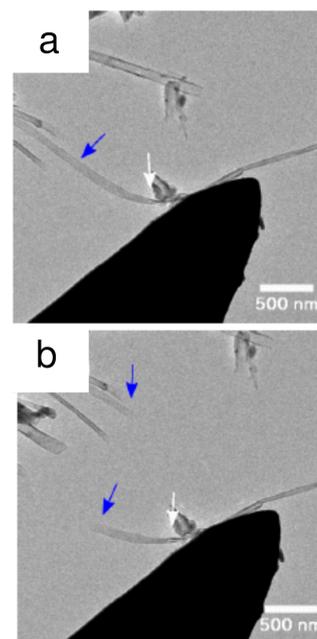


図1：カーボンナノ四面体/リボン構造の電流印加引っ張り試験のその場観察。(a)引っ張り前と(b)後。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

の実験が行われていた。しかし、加熱温度は決定できず不明であった。そこで本研究では、カーボンナノ四面体/リボン構造が耐え得る温度を決定すべく、透過電子顕微鏡の加熱ホルダーを用いた実験を行なった。その結果、図2に示すように、加熱温度 1200°Cにおいても構造は保たれていた。この実験により、このナノ構造は少なくとも 1200°Cまでは安定に存在できることが明らかとなり、電子デバイスやナノ反応容器として安定して利用可能であることがわかった。

## (2)カーボンナノ四面体/リボン構造への物質内包とその操作

カーボンナノ四面体への物質内包の手掛かりとなり得る結果を得ることが出来た。チューブとそれが潰れたリボンの接続部分は、四面体ではないが、そのチューブ部分が違った方向に潰れば四面体になるという意味において四面体的であると言える。図3に示すように、チューブ/リボン構造のチューブ部分に内包物があるものが見つかり、さらにその接続部分に局所的に、チューブ部分とは異なる組成の物質が内包されていた。それは主にニッケル、マンガン、および硫黄で構成されていた。この結果を受けて、四面体部分には選択的にこれに組成の近い物質を内包することが出来ると予想し、カーボンナノ四面体/リボン構造生成時にマンガンを含ませるなどして様々な条件での生成実験を行なったが、まだ四面体へのマンガン系合金の内包には至っていない。本研究課題が終了した今後も引き続き、マンガン系合金の内包方法の開発をする予定である。

さらに、物質を内包していると思われるカーボンナノ四面体/リボン構造を操作電子顕微鏡で観察し、その先端にマイクロプローブを接触させたところ、電圧を印加していないにも関わらず、その物質が移動し先端から一部排出され、また、四面体内部も一部それで満たされる現象を観察した。分析装置を備えていなかったため、その物質の組成は不明であるが、四面体への物質内包の初めての観察結果となった(論文準備中につき図は省く)。

## (3)コバルト触媒を利用したカーボンナノ四面体/リボン構造の高効率生成方法の開発

応用を目指す上でまず必要になるのが、高効率生成方法の開発である。従来我々のカーボンナノ構造生成においては主に鉄をその生成触媒として用いていた。我々は本研究課題において、さらにコバルトとニッケルを試した。その結果、コバルトが触媒としては最も優れ、高い生成効率を実現し、また生成物のサイズを小さくすることが出来た(論文公表済み)。

## (4)分岐・合流型カーボンナノチューブ/リボン構造の分岐部分のトモグラフィーによる立体構造解析

流体回路への応用を期待している分岐・合流型カーボンナノチューブ/リボン構造の、特に重要な分岐・合流部分の立体構造を電子線トモグラフィー法により明らかにした(図4参照)。「分岐・合流」部分がリボンになっているものに関しては、リボン同士が平行になる形で接続されていることが分かった。また、リボンとチューブとで接続している場合には、リボンの平らな面がチューブに沿う形で接続していた。

## (5)分岐型カーボンマイクロチューブに内包された物質の操作

サイズは少し大きく直径がマイクロメートルとなるが、分岐型で金属を内包するチューブを作製し、マイクロプローブで電圧・電流を印加することによりその内包物の走査電子顕微鏡内で操作し、またその内包物移動のメカニズムを明らかにした。移動の駆動力はエレクトロマイグレーションではなく、ジュール加熱に伴う蒸発や拡散と、低温部への凝集、あるいは発生したガスの圧力による押し出しであると結論付けた。観察した挙動は、この微細構造を流体回路として応用する上で適したものであり、その機能性を確かめることが出来た(論文発表済みのためコピーライトが絡み、図は省く)。

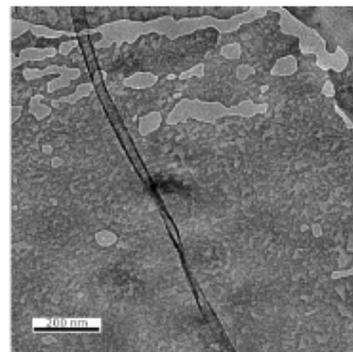


図2：1200°Cで加熱中のカーボンナノ四面体/リボン構造のその場観察。

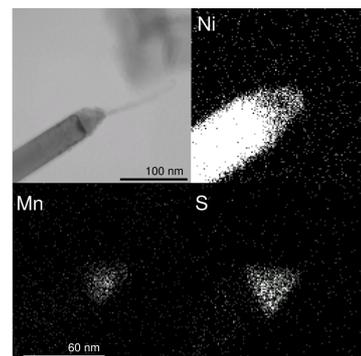


図3：チューブ/リボン接続部分における内包物。

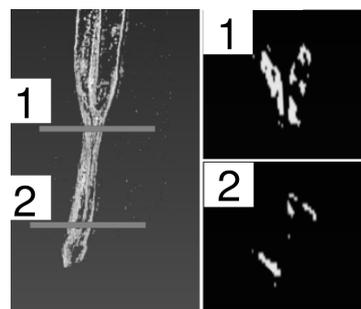


図4：分岐・合流型カーボンナノチューブ/リボン構造の電子線遠トモグラフィーによる構造評価。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

(6) 四角断面多層カーボンナノチューブの加熱あるいは電子線照射に対する耐性

透過電子顕微鏡用加熱ホルダーを用いた四角断面多層カーボンナノチューブの加熱その場観察実験を行なった。室温から 1100°Cまで 100°C刻みで昇温し、各温度で 10 分保持した。その結果、四角断面形状は 700°Cくらいまでは保たれたが、それ以上の温度では少しずつ四角断面の明瞭さが失われているようにも見られた。形状の定量的評価が行われていないが、少なくとも概ねこの程度の加熱には耐えうるということが分かった。さらなる評価のためには、形状を定量化する方法を導入する必要がある。

同様に、電子線照射に対する耐性の評価も行なった。照射電子のエネルギーは 200keV、照射量はおよそ  $1.6 \times 10^7$  electrons/mm<sup>2</sup> とした。照射につれてナノチューブの結晶性は低下し、層の乱れが生じたが、概形においては顕著な変化は見られなかった。

四角断面を利用した透過電子顕微鏡その場観察用コンテナとしての応用を考えた場合、上記程度の加熱と電子照射に耐えることが明らかとなり、応用する際における重要な指標を得ることが出来た。

(7) 直径変動多層カーボンナノチューブの機械的性質及びジュール加熱に対する耐性の評価と元素置換の試み

直径変動多層カーボンナノチューブはその外形を活かして、滑りの少ない複合強化剤としての利用が考えられる。あるいは、内部に母材の補修剤を入れておけば、破断した際に補修剤を放出することで母材を修復する自己補修材料への応用も期待できる。また加熱に対する耐性も重要となる。そこで、走査電子顕微鏡内のマイクロマニピュレーターを用いた曲げと引っ張り、およびジュール加熱のその場観察を行なった。マイクロマニピュレーターにより押したところ、直径変動多層カーボンナノチューブはその細い箇所で急峻に曲がった。三次元的な配線に応用した場合には、細い箇所でも曲がり配線の角度を変えられることになる。また、引っ張りにおいては、一番細い部分から少し離れた箇所でも破断した。これは、内部構造(グラファイト積層が軸方向となす角度が関連)に起因すると結論付けた。破断時の力は我々の実験システムでは測定出来ず、通常の高層カーボンナノチューブとの強度の比較は出来ないが、この破断は自己補修材料としての応用の点からは有用な情報となる。また、ジュール加熱においては細い箇所でも破断した(上記に関しては論文発表済みのためコピーライトが絡み、図は省く)。加えて、電気伝導特性の変調を狙ってホウ素や窒素での周期的な元素置換を試みたが、我々の実験の範囲ではこれを達成することは出来なかった。

(8) 派生的結果：周期的構造を持ち伸縮性のあるカーボン繊維の創製

本研究課題を遂行する過程において、偶然、派生的な結果を得ることが出来た。数本のカーボン繊維が分離と合流を周期的に繰り返すマイクロ構造を創製した。触媒金属粒子からどのように生成しているのかを明らかにし、また、その構造を透過電子顕微鏡法および電子線トモグラフィ法により調べた。さらに、走査電子顕微鏡内でマイクロマニピュレーターを用いることにより引っ張り試験を行い、この微細繊維構造が伸縮性を持つことが分かった。またその電気伝導特性を測定した(論文準備中のため、詳細と図は省く)。

(まとめ)

本研究課題申請時においてすでに創製していたカーボンナノチューブ関連の各種ナノ・マイクロ構造(カーボンナノ四面体/リボン構造、四角断面多層カーボンナノチューブ、分岐・合流型カーボンナノチューブ/リボン構造、物質内包分岐型カーボンマイクロチューブ、直径変動多層カーボンナノチューブ)に関してその機能性を明らかにすべく、その構造のより詳細な評価を行い、高効率生成方法を開発し、機械的刺激に対する安定性、電子線照射に対する耐性、ジュール加熱下での振る舞いを評価し、また、内包物質の操作を行なった。併せて、派生的なカーボンファイバーマイクロ構造を創製し、その機能性を評価した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ishida Masahiro, Kohno Hideo	4. 巻 58
2. 論文標題 Enhanced growth of carbon nanotetrahedron/ribbon structures using a cobalt catalyst	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 028004 ~ 028004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/aafb62	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nagano Yuta, Kohno Hideo	4. 巻 56
2. 論文標題 Structure of junctions of multiwalled carbon nanotubes with tetragonal cross section and flattened nanotubes revealed by electron-beam tomography	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 110309 ~ 110309
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.7567/JJAP.56.110309">https://doi.org/10.7567/JJAP.56.110309</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sasayama Kohki, Hayashi Tetsushi, Kohno Hideo	4. 巻 18
2. 論文標題 In-Situ Scanning Electron Microscopy of Individual Carbon Nanotetrahedron/Nanoribbon Structures Under a Tensile Load	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Nanoscience and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 5828 ~ 5830
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15391">https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15391</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hayashi Tetsushi, Kohno Hideo	4. 巻 20
2. 論文標題 Diameter-Modulated Multi-Walled Carbon Nanotubes Without Bamboo-Like Partitions: Growth, Structure and Deformation Behaviors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Nanoscience and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 3038 ~ 3041
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17451">https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17451</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Okada Masaki, Sasaki Daiya, Kohno Hideo	4. 巻 -
2. 論文標題 In situ scanning electron microscopy observations of filler material transport in branched carbon microtubes by Joule heating	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Microscopy	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1093/jmicro/dfaa023">https://doi.org/10.1093/jmicro/dfaa023</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Hideo Kohno, S. Suto and K. Sasayama
2. 発表標題 Stability of carbon nanotetrahedron/ribbon structures under electron irradiation or a tensile load
3. 学会等名 29th International Conference on Diamond and Carbon Materials, Sep. 2-6, 2018, Dubrovnik, Croatia. (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 河野日出夫
2. 発表標題 特異な形状を有するカーボンナノチューブの生成と電子顕微鏡法による評価
3. 学会等名 表面分析研究会第51回研究会、オリエントホテル高知、2018年6月 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石田雅裕、河野日出夫
2. 発表標題 Co触媒を用いたカーボンナノ四面体/リボン構造の高効率生成
3. 学会等名 2019年第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石田雅裕、河野日出夫
2. 発表標題 カーボンナノ四面体/リボン構造生成の触媒金属種依存性
3. 学会等名 2018年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tetsushi Hayashi and Hideo Kohno
2. 発表標題 Periodically diameter-modulated cup-stacked carbon nanotubes
3. 学会等名 The 3rd East-Asia Microscopy Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yuta Nagano and Hideo Kohno
2. 発表標題 Electron-beam tomography of the junctions of multi-walled carbon nanotubes with rectangular cross-section and flattened nanotubes
3. 学会等名 The 3rd East-Asia Microscopy Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石田雅裕、河野日出夫
2. 発表標題 特異な秋季構造を持つカーボンファイバーのNi-Fe系触媒を用いた生成の試み
3. 学会等名 高知工科大学ナノテク研シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 市木康介、河野日出夫
2. 発表標題 カーボンナノ四面体/リボン構造への他物質充填の試み
3. 学会等名 高知工科大学ナノテク研シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高須賀大悟、河野日出夫
2. 発表標題 カーボンナノ四面体/リボン構造生成促進物質の探索
3. 学会等名 高知工科大学ナノテク研シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 長瀧由衣、河野日出夫
2. 発表標題 密封液体中でのレーザーアブレーションによるナノ構造生成
3. 学会等名 高知工科大学ナノテク研シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 長野悠太、宮地弘樹、Adam Pander、古田寛、河野日出夫
2. 発表標題 四角断面多層カーボンナノチューブの普遍性とその割合
3. 学会等名 高知工科大学ナノテク研シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 林哲士、河野日出夫
2. 発表標題 直径変動カップスタック型カーボンナノチューブの生成・構造・性質
3. 学会等名 高知工科大学ナノテク研シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 長野悠太、河野日出夫
2. 発表標題 四角断面多層カーボンナノチューブの形状と形成メカニズム-2
3. 学会等名 日本材料科学会四国支部第26回講演大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 岡田雅生、河野日出夫
2. 発表標題 Moがカーボンナノ四面体/リボン構造生成に及ぼす影響
3. 学会等名 第76回日本顕微鏡学会学術講演会(紙上開催)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐々木大也、河野日出夫
2. 発表標題 カーボンナノ四面体/リボン構造表面に付着した金属微粒子の振舞い
3. 学会等名 第76回日本顕微鏡学会学術講演会(紙上開催)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----