

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05223

研究課題名(和文)電子顕微鏡によるナノ物質の原子レベル三次元構造観察法の検討

研究課題名(英文) A study for identifying three dimensional structures of nanomaterials by electron microscopy

研究代表者

佐藤 雄太 (Sato, Yta)

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) 2,900,000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よりナノ物質の高さ方向を含む立体構造情報を可視化するための実験的検証を目的として、各種のナノチューブ試料や金属ナノ粒子試料の原子レベル構造観察を実施した。内外層が異なる物質で構成された多層ナノチューブにおける各層の原子配列の特定をはじめ、金属ナノ粒子のコアシェル型構造や異種原子膜の面内接合部における欠陥構造、CNTの内包分子などの可視化を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、ナノ物質の立体構造のわずかな差異を検出・識別可能な技術を確立することにより、各物質の構造と密接に係る化学的・物理的特性の解明に繋げ、その応用への道を拓くものである。本研究ではとくに各種のナノチューブ試料や金属ナノ粒子等に注目してその原子レベル構造を明らかにしたが、それら個々の成果自体が持つ学術的意義に加えて、より広範な物質の構造観察手法としての応用可能性を実証した点で大きな波及効果が見込まれる。

研究成果の概要(英文)：Identifying the structures of nanomaterials in detail is fundamental to understand their unique chemical and physical properties and to realize their application. This study was aimed at examining the techniques to visualize three-dimensional structures of nanomaterials by means of atomic-resolution transmission electron microscopy ((S)TEM) operated at low electron accelerating voltages. Atomic-level structures of various nanomaterials, such as multi-walled nanotubes consisting of several different components, metal nanoparticles with core-shell type configurations and in-plane hetero interface between graphene and hexagonal boron nitride, were unambiguously visualized by (S)TEM.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：透過電子顕微鏡 電子エネルギー損失分光 ナノ材料 カーボンナノチューブ グラフェン ナノ粒子

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNT)やグラフェン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・機能の解明は中心的課題であり、構造評価技術が果たす役割は重要である。CNTの構造を初めて明らかにした事例に象徴されるように、透過電子顕微鏡(TEM)や走査型TEM(STEM)はナノ物質の構造を可視化する分析手法として広く用いられてきたが、近年の(S)TEM装置の高性能化や汎用化に伴いその適用範囲は一層拡大しつつある。低次元構造や非周期性構造を有する物質、単分子をはじめ多様な物質を対象として、文字通り原子一個の可視化が実現するとともに、高精度の電子エネルギー損失分光(EELS)測定により、着目した原子の種類や電子状態などの情報を取得することが可能である。

このようにナノ物質の構造評価において(S)TEM観察が幅広く応用される中で、対象物質の立体構造を迅速かつ簡便に可視化する観察手法の確立が求められている。一連のナノ物質を特徴付ける多様なナノスケール構造は、各物質の化学的・物理的特性に密接に関係しているため、立体構造のわずかな差異を検出・識別可能な技術が実現すればきわめて有用である。たとえば、着目する一本のCNTの外側に結合した官能基と内部に挿入された分子とを明確に区別し、またグラフェンなど原子層の面内や面外あるいは層間に存在する個々のドーパント原子の位置を正確に把握することは、これらのゲストやドーパントの化学種がもたらす物性変調を理解するうえで不可欠であるが、実際には多くの場合、二次元化された情報である(S)TEM像からの推測に頼らざるを得ない。原子分解能(S)TEM観察における各条件を精査し、ナノ物質の立体構造情報の可視化にいかにか寄与し得るかを検証することは、将来的に幅広い分野への応用展開を図る上できわめて重要である。

2. 研究の目的

本研究は、厚さが原子一個分ないし数個分というきわめて薄いナノ物質を主な対象として、その厚さ方向を含む構造情報を原子分解能(S)TEMにより可視化するための実験的検証を目的とした。具体的には、試料ダメージを低減しうる低加速電圧条件において、球面収差補正によって得られる小さな焦点深度が実際の(S)TEM像にもたらす効果(デフォーカス量による単原子像コントラストの変化等)を明らかにするとともに、これを応用して対象ナノ物質の原子レベル構造における高さ方向の情報を得ることに主眼を置いた。またナノ物質をはじめとする多様な物質の立体構造の可視化へ向けて、観察手法や観察条件の最適化を図ることを目指した。

3. 研究の方法

観察対象とする金属ナノ粒子や分子内包CNT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、得られた分散液を市販のTEM観察用マイクログリッドに滴下して観察試料を作製した。これらの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、EDS検出器、CCDカメラ等を使用して(S)TEM観察を実施した。TEM/STEM観察における電子線加速電圧は60kVに設定し、観察試料の電子線ダメージの低減を図った。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。撮影したTEM像は、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

低加速(S)TEMによるナノ物質の立体構造観察測定の一環として、複数の異なる物質で構成された多層ナノチューブの立体構造解析に取り組んだ(発表論文[4])。はじめに、単層CNTとその外周に生じた窒化ホウ素ナノチューブ(BNNT)からなる二層ナノチューブ(DWNT)構造について、高分解能TEM観察により各層の螺旋方向の特定を試みた。図1に示す例では、TEM像の高速フーリエ変換(FFT)図から求められるカイラル角(ナノチューブの軸方向に対する六員環網面の方位)は、内側のCNTと外側の

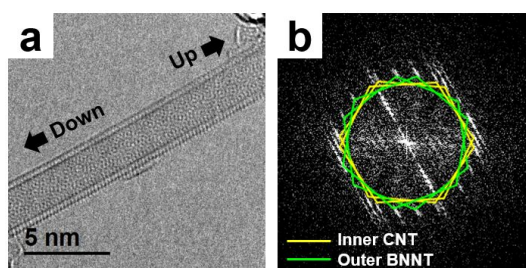


図1. CNT/BNNT二層構造の高分解能TEM像(a)とそのFFT図(b).

BNNT でそれぞれ 8.4°、13.7° と測定された。また TEM 像におけるナノチューブの軸方向のデフォーカス変化から、この二層チューブはわずかに傾斜していることが分かり、傾斜によって生じる両側の側壁のコントラストの差異に着目すると、内外いずれの層も螺旋方向は左巻きであると特定された。この手法により内外各層の螺旋方向を特定し、これらの相関を明らかにすることで、各層の成長メカニズムの検証が可能となる。続いて、異なる三種類の物質で構成された多層ナノチューブについて、STEM による構造観察に取り組んだ。図 2 に示す例では、最も内側が単層のカーボン、その外側に数層の BN、最も外側が単層の二硫化モリブデン (MoS₂) で構成されている。電子エネルギー損失分光 (EELS) を用いた元素マッピング測定により、各層の構成元素の分布図が得られる。

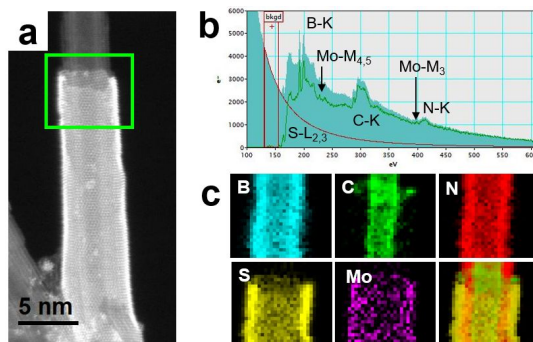


図 2. CNT/BNNT/MoS₂ 多層構造の環状暗視野 (ADF) STEM 像 (a)、EEL スペクトル図 (b)、EELS 元素マップ (c)。

金属ナノ粒子や、複数の金属元素から成るコアシェル型ナノ粒子についても、STEM-EELS による立体構造評価に取り組んだ (発表論文 [3,5])。図 3 に示す例では、パラジウムのコア粒子がアモルファス状のニッケルのシェルに内包された構造が捉えられている。STEM 像において元素の違いや結晶性に応じたコントラストの差異が認められるとともに、EELS マッピングによりコアシェル構造に対応した元素分布図が得られている。これらのナノ粒子を原子膜物質であるグラフェンや MoS₂ の表面上に担持し、個々のナノ粒子の構造やその分散状態を評価するとともに、電気化学的酸素還元反応における触媒としての特性を検証した。

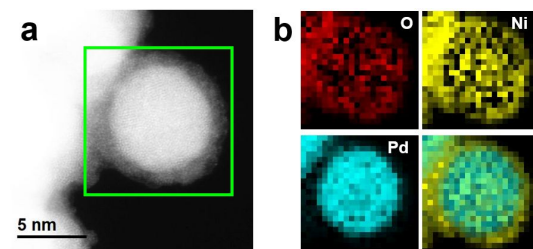


図 3. Pd/Ni コアシェル型ナノ粒子の ADF-STEM 像 (a)、EELS 元素マップ (b)。

二次元物質を対象とする構造解析の一環として、グラフェンと六方晶 BN という異なる原子膜同士が同一平面内で接合して生じた界面構造の可視化に取り組んだ (発表論文 [2])。図 4 に示すように、STEM-EELS 観察によりグラフェンと BN の接合部における原子配列構造が直接捉えられ、この接合部付近には五員環や七員環などのトポロジカル欠陥が多数導入されていることが分かる。これらの欠陥構造は、グラフェンと BN の面内接合部付近で観測される特徴的な青色発光に寄与しているものと推測される。

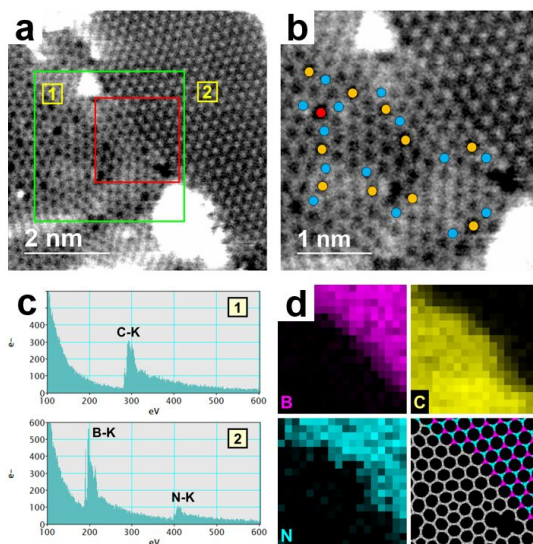


図 4. グラフェン/BN 面内接合部の ADF-STEM 像 (a)、a の緑枠内の拡大像 (b)、各ドメインの EEL スペクトル図 (c)、a の赤枠内の EELS 元素マップ (d)。

ナノチューブの内包構造の可視化の一環として、有機分子を内包する CNT 試料の STEM-EELS 分析を実施し、分子の直接観察とヘテロ原子の元素同定に取り組んだ (発表論文 [1])。具体的には、単層 CNT に内包された 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F₄TCNQ) や 5,5'-dimethyl-2,2':5,2'':5'',2'''-tetrathiophene (4T) の単分子を STEM により直接捉えるとともに、これらの分子に含まれている窒素原子や硫黄原子を EELS マッピングによって特定した (図 5)。F₄TCNQ 分子や 4T 分子の CNT への内包時には、これらの分子の電子親和性に応じ CNT との間で電荷移動が生じるため、分子内包が CNT のフォトルミネセンス特性に与える影響について検証した。

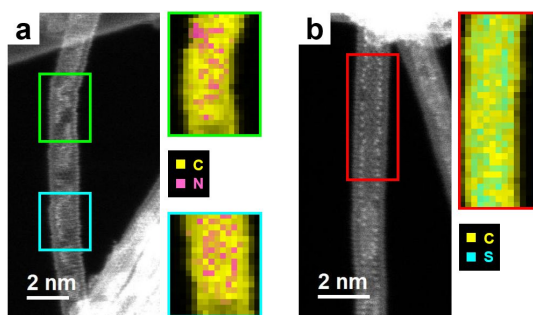


図 5. 分子内包 CNT の ADF-STEM 像と EELS 元素マップ。内包分子は F₄TCNQ (a) および 4T (b)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Chambard Romain, Moreno-Lopez Juan Carlos, Hermet Patrick, Sato Yuta, Suenaga Kazu, Pichler Thomas, Jousset Bruno, Aznar Raymond, Bantignies Jean-Louis, Izard Nicolas, Alvarez Laurent	4. 巻 186
2. 論文標題 Tuning of photoluminescence intensity and Fermi level position of individual single-walled carbon nanotubes by molecule confinement	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 423 ~ 430
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2021.09.072	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 該当する

1. 著者名 Kim Gwangwoo, Ma Kyung Yeol, Park Minsu, Kim Minsu, Jeon Jonghyuk, Song Jinouk, Barrios-Vargas Jose-Eduardo, Sato Yuta, Lin Yung-Chang, Suenaga Kazu, Roche Stephan, Yoo Seunghyup, Sohn Byeong-Hyeok, Jeon Seokwoo, Shin Hyeon Suk	4. 巻 11
2. 論文標題 Blue emission at atomically sharp 1D heterojunctions between graphene and h-BN	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 5359-1 ~ 5359-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-19181-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Perivoliotis Dimitrios K., Sato Yuta, Suenaga Kazu, Tagmatarchis Nikos	4. 巻 12
2. 論文標題 Covalently functionalized layered MoS2 supported Pd nanoparticles as highly active oxygen reduction electrocatalysts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 18278 ~ 18288
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0nr04446f	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 該当する

1. 著者名 Xiang Rong, Inoue Taiki, Zheng Yongjia, Kumamoto Akihito, Qian Yang, Sato Yuta, Liu Ming, Tang Daiming, Gokhale Devashish, Guo Jia, Hisama Kaoru, Yotsumoto Satoshi, Ogamoto Tatsuro, Arai Hayato, Kobayashi Yu, Zhang Hao, Hou Bo, Anisimov Anton, Maruyama Mina, Miyata Yasumitsu, Okada Susumu, Chiashi Shohei, 以下6名省略	4. 巻 367
2. 論文標題 One-dimensional van der Waals heterostructures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Science	6. 最初と最後の頁 537 ~ 542
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/science.aaz2570	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 該当する

1. 著者名 Perivoliotis Dimitrios K., Sato Yuta, Suenaga Kazu, Tagmatarchis Nikos	4. 巻 25
2. 論文標題 Core-Shell Pd@M (M=Ni, Cu, Co) Nanoparticles/Graphene Ensembles with High Mass Electrocatalytic Activity Toward the Oxygen Reduction Reaction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 11105 ~ 11113
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201901588	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 該当する

1. 著者名 Yamamoto Hiroki, Matsumoto Kazuhiko, Matsuo Yoshiaki, Sato Yuta, Hagiwara Rika	4. 巻 49
2. 論文標題 Deoxofluorination of graphite oxide with sulfur tetrafluoride	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 47 ~ 56
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9dt03782a	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1件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Romain Chambard, Nicolas Izard, Bruno Jusselme, Yuta Sato, Kazu Suenaga, Jean-Louis Bantignies, Patrick Hermet, Laurent Alvarez
2. 発表標題 Light Emission Modulation from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes By Chromophore Encapsulation
3. 学会等名 239th ECS Meeting with the 18th International Meeting on Chemical Sensors (国際学会)
4. 発表年 2021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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
フランス	CNRS-University of Montpellier			
ギリシャ	National Hellenic Research Foundation			