

機関番号：32661

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20510095

研究課題名（和文） 超高分解能気相イオン移動能法の開発とナノ炭素物質の構造制御

研究課題名（英文） Development of High-resolution Mobility System and Structural Control of Nanocarbon Materials.

研究代表者 菅井俊樹 (SUGAI TOSHIKI)

東邦大学・理学部・准教授

研究者番号：50262845

研究成果の概要（和文）：

イオン移動度測定はエアロゾル粒子やクラスターなどの構造測定に用いられているが、分解能と感度そして何よりも同一粒子を長時間測定することができなかつたため、ナノ物質の構造制御などには活用できなかった。ナノ物質の成長、特にナノチューブの工業的生産には数時間以上の成長過程を継続的に観測する必要があるため、従来のイオン移動度測定は適用できない。このプロジェクトでは、イオントラップを活用した超高分解能イオン移動能装置を開発し、新たな活用法への足がかりを得た。今回開発したシステムはイオントラップを複数個用いており、電極間に 20kHz, 600Vpp の高周波電場(RF)と数Hz, 10Vpp の低周波電場(LF)を印加する。RF電場の周波数はイオンの移動に比較して十分に高速のため、イオンは電場の絶対値が小さい電極中央部分に収束される。収束したイオンをLFにより大気中を移動させ移動速度や振幅を測定し、イオンの移動度および構造を推測する。これまで真空中で用いられることが多い、イオントラップを大気中など高圧ガス中で活用したことが特徴である。直径 10 $\mu$ m、比電荷 $m/z=2\times 10^8$ 程度の粒子である食塩水荷電微粒子を用いて装置の動作確認をしたところ、食塩水微粒子が大気への水の蒸発や大気からの水分の凝縮に対応して、サイズが数十分の時間範囲で大きくなったり、小さくなったりすることを確認した。さらに、その変化が食塩水濃度に大きく依存することが分かった。トラップされる寿命が 2 時間以上であることも示され、ナノ物質の成長を十分に観測できることがわかった。

さらに、このトラップ長と移動距離が 500mm の装置を開発し、微粒子の重力による落下を組み合わせて、電荷と大きさを独立に測定することが可能になり、更なる高精度測定と構造分離を実現した。この装置は質量分析器にトラップした粒子を導入できるように、イオンファンネルを備え、ナノ物質の高度測定が可能である。

研究成果の概要（英文）：

The Ion Mobility System has been utilized to analyze structures of aerosol particles or those of clusters. This measurement system provides lots of advantages to clarify the new structures but has not been applied to observe "long-term changes", which is crucial for the applications of nanocarbon materials. In this research project, we have succeeded to develop a new type ion mobility system achieving long term observation for more than two hours.

The system consists of stacked ring electrodes where an RF electric field (600 Vpp, 20 kHz) for the particle trap and an LF field (9 Vpp, 2.5 Hz) for the mobility measurement were applied. This system utilizes the two ion traps in ambient condition, which is novel feature of the systems. With this system charged particles were observed for more than

two hours. The particles (diameter=10um and  $m/z=2 \times 10^8$ ) were produced from NaCl water solution with concentration from 5 to 27 wt. % (saturated solution) by an atomizer where 10 kV was applied. The particles were trapped and were analyzed with up-down movements induced by LF field. The trapped particles were irradiated by a laser and were monitored by a digital camera. The particle size were analyzed by the amplitude of the movement induced by the LF field since the larger the particle size is the smaller the mobility and the amplitude are.

The particles in the system gradually changed its size in the time scale of hours through absorbing water vapor from the air and vaporization of water of the particles. The trend of the particle size change strongly depends on the concentration of the NaCl, which clarified that the system can analyze long-term evolution such as growth processes of nanocarbon materials sensitively.

These results show the potential of the system, which will be enhanced by the newly developed larger system. The newly developed system can hold and move particles with a 500mm long trap. This system has much higher resolution and can determine the particle size and the amount of charges precisely with the hybrid monitoring of the long movement induced by the applied electric field and free fall movement induced by the gravity. The system is also equipped an ion funnel which enhances the transfer of the ion from the source of the particle and to other measurement system such as mass spectrometer. With the high resolution and sensitivity, we are ready to monitor and control of nanocarbon materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：イオン移動・構造制御・ナノ炭素

1. 研究開始当初の背景

ナノチューブやフラーレンに代表されるナノカーボンには、電子輸送特性など様々な特性が既存の物質を遙かに凌駕しているが、現在でもその真価は発揮されているとはいえない。これは、構造に性質が強く依存するにもかかわらず、選択的生成ができないことが原因である。この状況を打破するためには、この選択的生成法の開発が急務である。選択

的生成法の開発が困難な理由は、ナノ炭素の構造変化が高温高圧の気相状態でのみ可能になり、生成過程を従来の電子顕微鏡などで原子分解能を維持しながら直接観察できないためである。そのため、一般には生成条件を変化させて、最終生成物の変化を調べる、一種の錬金術的アプローチしか存在しない。この状況を、超高分解能気相移動能測定という新規手法を開発し解決する。また、従来の

構造制御法では温度、圧力などという静的なパラメータ制御にとどまっているが、今回の手法は ms 程度の時間分解能があるため、急速加熱および急速冷却などの時間制御という新しい動的パラメータを加えることができる。さらに触媒金属微粒子の原子個数レベルでの選別が可能であるため、これまでにない高精度生成制御を実現できる。

われわれはこれまで、移動能測定などにより、新規な金属フラーレン構造とその構造変化を見だし、触媒金属微粒子の融解現象などを調べてきた。例えばC<sub>2000</sub>という10nmのナノチューブに相当する炭素クラスターの生成と分析や、パルスアーク放電法というms程度の時間幅でアーク放電を制御する手法により、ナノチューブの構造制御が可能となり、世界最高レベルの高品質2層ナノチューブの生成などの成果を上げてきた。

## 2. 研究の目的

これらのナノ炭素の構造制御法を解決するため、超高分解能移動度法を開発、ナノ炭素物質の生成過程を直接観察し、msでの時間制御と高精度触媒金属微粒子の高精度選別を軸とした構造制御法の開発を行う。これらを実現する移動能法は図1に示すように、荷電粒子をバッファー気体中に導入し、静電場下の移動能からイオンの大きさを推定する手法である。かさ高いイオンは移動度が小さく、小さいイオンは移動度が大きいことから構造が判別できる。非常に構造が簡単だけでなく、荷電粒子の検出を軸としているため単

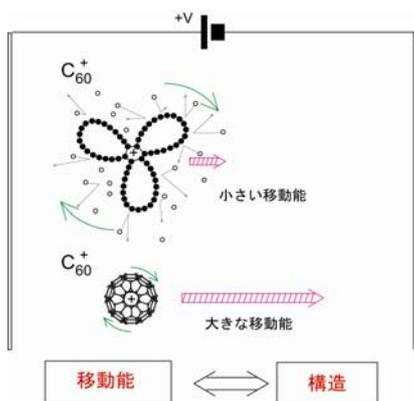


図1 移動能測定概念図

分子検出が可能であるなど、今回の測定を可能にする。

また、この移動能測定装置自体もナノ炭素構造制御以外にも、様々なナノ物質に適用できるため、この測定装置の開発自体も主要な

目的の一つである。すでにこの測定システムはその潜在力が欧米諸国では広く認められ、製品化など実用化されつつある。しかし国内ではまだ研修者すら少ない状況を打破し、ナノ物質の新しい評価法および測定法として確立する。

## 3. 研究の方法

実際に開発したシステムは図2に示すものである。このシステムは四枚のリング電極と20 kHz、1 kVppの高周波電源(RF)と数十Hz、10 Vppの低周波電源(LF)、および荷電粒子を生成する10kVの高電圧が印加された食塩水噴霧器と生成した粒子を観測するためのレーザーで構成されている。RFを上二枚、下二枚の電極に与え、二つの接続されたイオントラップを構成する。このトラップに荷電粒子は捕獲される。さらにそれぞれのトラップの平均的な電位はLFによって変調され、それによってトラップされた粒子は上下運動を行う。この移動距離や速度はLFの電圧や周波数と共に、微粒子の移動度に依存するため微粒子の構造を検出することができる。

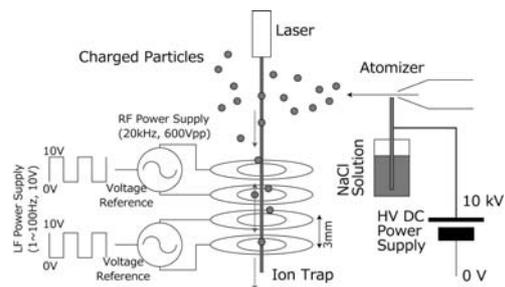


図2 開発したイオントラップ型気相移動度測定装置

## 4. 研究成果

図3にトラップされた微粒子の軌跡とその時間経過を示す。LFの周波数と電圧が一定の場合は、軌跡の長さが粒子の直径に反比例することがわかっている。トラップされた微粒子の寿命は2時間以上であり、長時間の経過を追跡することができた。図3に示すように、粒子直径は時間と共に顕著に変化した。これは空気中の水分を吸収したり、粒子が蒸発することによる変化だと考えられる。単一微粒子のきわめて微少な変化を長時間観測できることが示され、ナノ物質の構造変化にも適用できることがわかった。さらにこれらの結果が微粒子を作る食塩水濃度に顕著に依存し、微粒子の構造や構造変化の過程を推測することができた。

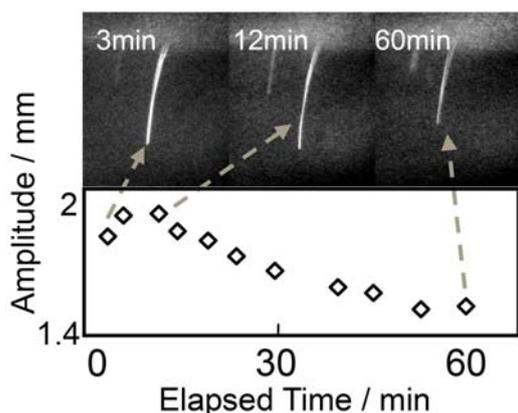


図3 粒子の軌跡と振幅の時間変化

このように現在、気相移動度で長時間感度よく測定できるイオントラップ型気相移動度測定システムを完成させた。これを当初の目的であるナノ物質の構造変化測定や構造制御に活用するためには、より高い測定精度と、質量分析器への導入が必要である。このために、現在図4に示す、長さ500mmの大型装置とイオン導入システムを開発している。

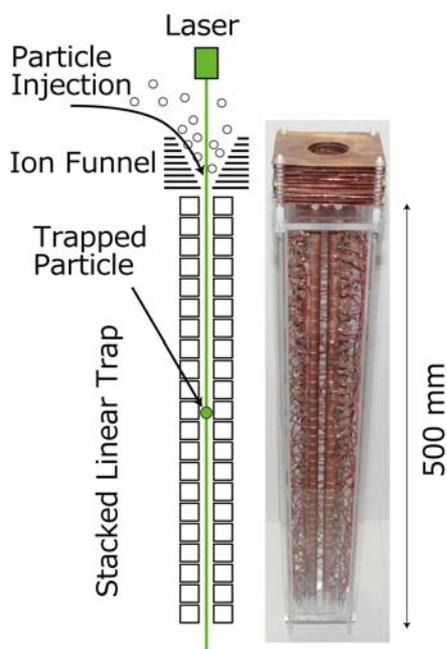


図4 大型気相移動度測定装置

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計13件)

① 菅井俊樹, "ナノ物質の化学—ナノスケ

ールの世界は何が違うか—", 化学と教育, **82** (2010) 582-585, 査読無し

② T.Miyazaki, R.Sumii, H.Umemoto, H.Okimoto, Y.Ito, T.Sugai, H.Shinohara, S.Hino, "Ultraviolet photoelectron spectra of mono-metal endohedral fullerene Er@C<sub>82</sub>(I)", *Chem. Phys.*, **378** (2010) 11-13, 査読有り

③ H.Umemoto, K.Ohashi, T.Inoue, N.Fukui, T.Sugai and H.Shinohara, "Synthesis and UHV-STM observation of the Td-symmetric Lu metallofullerene: Lu<sub>2</sub>@C<sub>76</sub>(Td)", *Chem. Commun.*, **46** (2010) 5653-5655, 査読有り

④ Y.Asada, Y.Miyata, Y.Ohno, R.Kitaura, T.Sugai, T.Mizutani, and H.Shinohara, "High-Performance Thin-Film Transistors with DNA-Assisted Solution Processing of Isolated Single-Walled Carbon Nanotubes", *Advan. Mat.*, **22** (2010) 2698-2701, 査読有り

⑤ 菅井俊樹, "気相移動度", 日本質量分析学, **58** (2010) 47-73, 査読無し

⑥ J.Hori, K.Murata, T.Sugai, H.Shinohara, R.Noyori, N.Arai, N.Kurono, T.Ohkuma, "Highly Active and Selective Semihydrogenation of Alkynes with the Palladium Nanoparticles-Tetrabutylammonium Borohydride Catalyst System", *Nano*, **4** (2009) 3143-3149, 査読有り

⑦ N.Kishi, T.Sugai, and H.Shinohara, "Synthesis of Single- and Double-Wall Carbon Nanotubes by Gas Flow-Modified Catalyst-Supported Chemical Vapor Deposition", *IEICE Trans. Electron.*, **E92C** (2009) 1483-1486, 査読有り

⑧ S.Hino, T.Miyazaki, Y.Aoki, N.Wanita, M.Kato, R.Sumii, T.Akachi, T.Inoue, Y.Ito, T.Sugai, and H.Shinohara, "Electronic Structure of Yttrium and Carbon Atoms Encapsulated Metallofullerenes, Y<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>82</sub>: Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy and Theoretical Calculation", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82** (2009) 963-967, 査読有り

⑨ S.Kuwahara, T.Sugai, and H.Shinohara, "A new AFM-HRTEM combined technique for

probing isolated carbon nanotubes", *Nanotechnology*, **2009** (2009) 225702, 査読有り

- ⑩ Y.Asada, T.Sugai, R.Kitaura, and H.Shinohara, "Chromatographic Length Separation and Photoluminescence Study on DNA-Wrapped Single-Wall and Double-Wall Carbon Nanotubes", *J. Nanomat.*, **2009** (2009) 257892, 査読有り
- ⑪ T.Shimizu, J.Haruyama, K.Nozaawa, T.Sugai, H.Shinohara, "Possible formation of interlayer nano p-n junctions and quantum dot in double-walled carbon nanotube with electrode contacts to different layers", *Appl. Phys. Lett.*, **94** (2009) 143104, 査読有り
- ⑫ H.Yoshida, T.Sugai, and H.Shinohara, "Fabrication, Purification and Characterization of Double-Wall Carbon Nanotubes via Pulsed-Arc Discharge", *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 19908-19915, 査読有り
- ⑬ N.Yoshikawa, T.Asari, N.Kishi, S.Hayashi, T.Sugai and H.Shinohara, "An efficient fabrication of vertically aligned carbon nanotubes on flexible aluminum foils by catalyst-supported chemical vapor deposition", *Nanotechnolog.*, **19** (2008) 245607, 査読有り

[学会発表] (計 17 件)

- ① 菅井俊樹, 澤西慶彦, 篠崎祐志, "大型イオントラップ気相移動度測定装置の開発", 第 91 回日本化学会春季年会, 2011/3/29 神奈川大学
- ② 澤西慶彦, 篠崎祐志, 菅井俊樹, "イオントラップ気相移動度測定装置の開発と荷電微粒子の測定", 第 91 回日本化学会春季年会, 2011/3/29 神奈川大学
- ③ 篠崎祐志, 澤西慶彦, 菅井俊樹, "多段イオントラップ気相移動度測定装置の開発", 第 40 回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2011/3/9 名城大学
- ④ 澤西慶彦, 篠崎祐志, 菅井俊樹, "イオントラップ気相移動度を用いた荷電微粒子の長時間構造観測", 第 40 回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2011/3/9 名城大学
- ⑤ Y.Sawanishi, M.Shinozaki, T.Sugai,

"Development ion trap mobility measurements", *Pacificchem* 2010, 2010/12/17 アメリカ、ホノルル

- ⑥ 澤西慶彦, 菅井俊樹, "イオントラップを活用した高感度・高分解能気相移動度測定システムの開発", 分子科学討論会 2010, 2010/9/17 大阪大学
- ⑦ 澤西慶彦, 篠崎祐志, 下中幸一, 菅井俊樹, "イオン移動度測定による粒子サイズ変化の追跡", 第 39 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2010/9/7 京都大学
- ⑧ 澤西慶彦, 菅井俊樹, "イオントラップを活用したイオン移動度測定法の開発", 第 58 回質量分析総合討論会, 2010/6/16 つくば国際会議場
- ⑨ 澤西慶彦, 菅井俊樹, "高分解能気相移動度測定のためのイオントラップ開発", 第 8 回ナノ学会, 2010/5/14 分子科学研究所
- ⑩ 菅井俊樹, 澤西慶彦, "イオン移動度質量分析とイオントラップ: ナノ物質構造解析への応用", 第 90 回日本化学会春季年会, 2010/3/29 近畿大学 招待講演
- ⑪ 菅井俊樹, "イオントラップ気相移動度法の開発", 第 38 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2010/3/3 名城大学
- ⑫ 菅井俊樹, "気相移動度測定のためのイオントラップの特性評価", 分子科学討論会 2009, 2009/9/22 名古屋大学
- ⑬ 菅井俊樹, "2 層カーボンナノチューブの特性評価とナノ炭素物質構造制御を目指す高分解能気相移動度測定法の開発", 共生応用化学科コロキウム, 2009/7/9 千葉大学 招待講演
- ⑭ 菅井俊樹, "ナノ炭素物質の気相移動度測定と RF デバイスの活用", 第 57 回日本質量分析学会, 2009/5/14 大阪国際交流センター招待講演
- ⑮ 菅井俊樹, "高分解能気相移動度測定のためのイオントラップ", 第 7 回ナノ学会, 2009/5/11 東京大学
- ⑯ 菅井俊樹, "フラーレン構造の気相移動度測定", 第 89 回日本化学会春季年会, 2009/3/27, 日本大学船橋キャンパス

- ⑰ 菅井俊樹, "イオン移動度測定のためのイオンRFデバイスの特性評価", 第36回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2009/3/2 名城大学

[その他]  
ホームページ等

<http://nano.chem.sci.toho-u.ac.jp/~lab/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

菅井俊樹 (SUGAI TOSHIKI)  
東邦大学・理学部・准教授  
研究者番号: 50262845

### (2) 研究分担者

該当無し

### (3) 連携研究者

該当無し