

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24710117

研究課題名(和文)収差補正環境制御型透過電子顕微鏡による炭素ナノ材料形成時のナノ粒子触媒の構造決定

研究課題名(英文)Structural determination of nanoparticulate catalysts during the synthesis of carbon nanomaterials using aberration-corrected environmental transmission electron microscopy

研究代表者

吉田 秀人(YOSHIDA, Hideto)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：00452425

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノチューブが金属ナノ粒子触媒から成長する過程を環境制御型透過電子顕微鏡により原子分解能で直接観察することで、その成長機構に関する新しい知見を得た。カーボンナノチューブと金属ナノ粒子触媒との界面構造が変化することで、成長中のカーボンナノチューブに曲がりやグラファイト層間隔の乱れといった欠陥が導入される。また、金属ナノ粒子触媒が大きく形状を変化させると、成長中のカーボンナノチューブの直径や層数が増える。さらに、カーボンナノチューブ成長中に時間変化する触媒の構造を、観察像とシミュレーション像とを比較することで正確に決定することに成功した。

研究成果の概要(英文)：We obtained new atomic-scale insights into the growth mechanism of carbon nanotubes from nanoparticle catalysts in chemical vapor deposition. Using environmental transmission electron microscopy, we observed that small deformations of nanoparticle catalysts at the interface with carbon nanotubes result in bends and disorder of the interlayer spacing of growing carbon nanotubes. Changes in the diameter and number of graphitic layers in growing carbon nanotubes are caused by large protrusions and shrink deformations of nanoparticle catalysts. Furthermore, we succeeded in determining the structure of fluctuating nanoparticle catalysts during carbon nanotube growth by comparing image simulations with the time-dependent environmental transmission electron microscope images.

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、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：カーボンナノチューブ ナノ粒子 触媒 欠陥 環境制御型透過電子顕微鏡 その場観察 成長機構 界面構造

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブに代表される炭素ナノ材料は、優れた電氣的・機械的・光学的性質を示すことから、エレクトロニクスからエネルギーまで広範な分野への応用が期待されている。しかし、実際にカーボンナノチューブをデバイスに応用するには、その構造や成長位置・成長方向を制御することが必要であり、ブレイクスルーを求めて世界中でカーボンナノチューブ成長機構の解明を目指し活発な研究が行われている。カーボンナノチューブの化学気相成長過程において、カーボンナノチューブ直径と同サイズ程度の金属ナノ粒子が触媒として重要な役割を果たしていることは分かっているが、炭素を含む原料気体が金属ナノ粒子によって、どのようにカーボンナノチューブに変換されているのか、ナノ粒子の形状・構造とカーボンナノチューブの構造の関係、さらには成長初期過程は未解明のままである。

2. 研究の目的

環境制御型透過電子顕微鏡 (ETEM) を用いて、カーボンナノチューブの成長中に金属ナノ粒子触媒 (鉄やコバルト) を原子スケールで直接観察し、その構造およびナノ粒子/カーボンナノチューブ界面構造を決定する。その結果から、カーボンナノチューブ成長に触媒の構造やナノチューブとの界面構造が及ぼす影響を明らかにする。またカーボンナノチューブ成長において最も重要な過程である核形成過程についても、ETEM 直接観察により知見を得る。

3. 研究の方法

気体と固体の反応を原子分解能で観察可能な ETEM を使い、カーボンナノチューブが鉄やコバルトのナノ粒子触媒から成長する過程を直接観察する。まず、ETEM 観察の前に、テストチャンバーを用いて、ETEM 内で実現可能な温度、圧力の範囲で、ETEM 観察に適したカーボンナノチューブ生成条件を探索する。確立した最適なカーボンナノチューブ生成条件で、カーボンナノチューブの成長を ETEM 観察し、ナノ粒子の構造およびナノ粒子/カーボンナノチューブ界面構造を決定する。

4. 研究成果

(1) カーボンナノチューブ成長中の触媒ナノ粒子のその場構造解析 (発表論文①)

テストチャンバーを作製し、ETEM 内で実現可能な温度、圧力の範囲で、ETEM 観察に適したカーボンナノチューブ生成条件を探索した。その結果をふまえて、実際に ETEM 内でカーボンナノチューブを成長させ、その様子を直接観察した。具体的な成長条件は次の通りである。薄片化したシリコンを大気中にて 1000°C で 2 時間加熱し、表面に酸化膜を形成させたものを基板として、その上に触媒として鉄とモリブデンを約 1nm 蒸着する。この基

板を試料加熱ホルダーにセットし ETEM 内に挿入し、水素 10 Pa 中で 600°C に加熱後、アセチレンと水素の混合ガスを 10 Pa 導入してカーボンナノチューブを成長させた。図 1 は、カーボンナノチューブ成長を ETEM 観察した動画から、2 フレームを抜き出したものである。ナノ粒子触媒内に観察される格子縞が変化していることが分かる。これはカーボンナノチューブ成長中にナノ粒子触媒の構造が揺らいでいるためと考えられるが、その構造を正しく評価するには時間とともに変化する ETEM 像それぞれを像シミュレーションと比較する必要がある。図 1(a), (b) はそれぞれ、(Fe, Mo)₂₃C₆ 構造を [255] 方向から 0.5° 傾いた方向から、[011] 方向から 4.5° 傾いた方向から観察したシミュレーション像と非常によく一致している。このように像シミュレーションと比較することで、カーボンナノチューブ成長中のナノ粒子触媒が同一の結晶構造でその構造が時間と共に揺らいでいるということが確かなものとなった。ETEM を用いて、様々な反応を原子スケールでその場観察することは今後ますます重要になってくる。その際、反応過程における物質の構造を正確に決定するには、本研究で示した、像シミュレーションと ETEM 観察を組み合わせる手法が役に立つと考えられる。

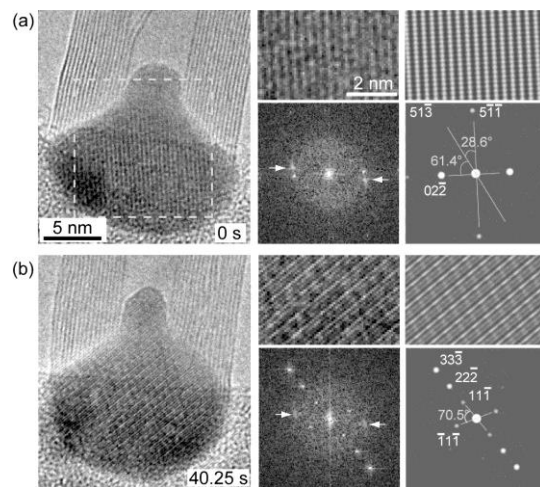


図 1 カーボンナノチューブ成長中の (Fe, Mo)₂₃C₆ ナノ粒子触媒の ETEM 像とそのシミュレーション像。(a)、(b) 左列は同一粒子を異なる時間で記録した像。中央列は ETEM 像の拡大像とそのフーリエ変換像、右列はシミュレーション像とそのフーリエ変換像。

(2) カーボンナノチューブ成長時における欠陥生成機構の解明 (発表論文②)

カーボンナノチューブの特性は、その直径やカイラリティだけでなく、欠陥の存在によっても変化することが知られている。カーボンナノチューブは通常、空格子点や 5 員環や 7 員環、曲げやグラファイト層間の乱れや直径変化など、多くの欠陥を含んでいる。カーボンナノチューブ本来の特性を活かすために欠陥のないカーボンナノチューブを合

成するという研究と、それとは逆に欠陥を積極的に利用してカーボンナノチューブの特性を変化させるという研究、両面から研究が進められている。いずれにせよ、欠陥生成を制御するには、カーボンナノチューブの成長中に欠陥が導入される過程を解明することが必要である。本研究では、カーボンナノチューブの成長過程を、特にカーボンナノチューブとナノ粒子触媒の界面に着目して ETEM その場観察することで、カーボンナノチューブ成長中の欠陥形成メカニズムを明らかにした。

ナノ粒子触媒には鉄-モリブデンを用い、600°Cでアセチレンと水素を ETEM に導入し、カーボンナノチューブの成長過程をその場観察した。図 2 に示すように、成長中にカーボンナノチューブが短時間で大きく曲がる様子が観察された。通常、カーボンナノチューブとナノ粒子触媒の界面は、図 2(a) のように傾きを持った平らな界面になっている。ところが、カーボンナノチューブに曲がり導入される際、破線で示すように鉄-モリブデンナノ粒子の表面形状が変化し、界面が荒れていることが分かった。ナノ粒子形状の変化がカーボンナノチューブに曲がりを導入していることが明らかになった。

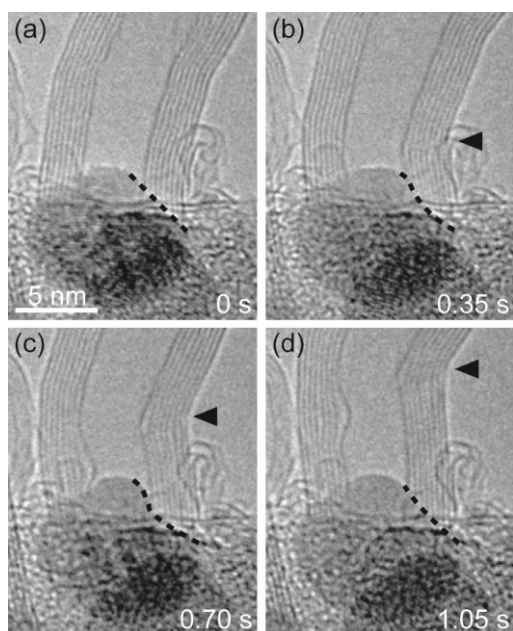


図 2 成長中の多層カーボンナノチューブへの曲がりの導入。

多層カーボンナノチューブ成長中に層間隔が乱れる機構も明らかになった。図 3 に示すように、最初は傾きを持った平らな界面から、欠陥の無い 6 層からなる多層カーボンナノチューブが成長している (図 3(a))。ある時、触媒ナノ粒子が変形し、2 段の大きなステップが左側のナノ粒子/カーボンナノチューブ界面に現れ、グラファイト層が内側のステップに 4 層、外側のステップに 2 層くっついた形で分かれる (図 3(b))。カーボンナ

ノチューブは成長を続けるため、内側の 4 層と外側の 2 層の間には大きな間隔が生じる。その後、内側のステップは消失し、それに伴い内側に分かれた 4 つのグラファイト層は外側のステップへと移動する (図 3(c)-(e))。最終的にはナノ粒子/カーボンナノチューブ界面が元のような傾きを持った平らな形状に戻り、多層カーボンナノチューブの層間隔の乱れも解消される。このように、ナノ粒子形状の変化が、多層カーボンナノチューブの層間隔の乱れを引き起こしている。

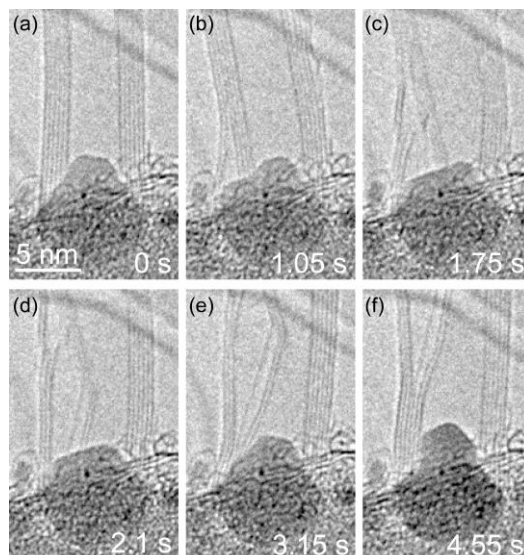


図 3 成長中の多層カーボンナノチューブの層間隔の乱れ。

さらに、多層カーボンナノチューブの直径が変化する様子その場 ETEM 観察に成功した。ナノ粒子の外径と同じ直径の多層カーボンナノチューブが成長している (図 4(a))。ある時、ナノ粒子の突出部が収縮し、そのためにナノ粒子が横方向に膨張し、多層カーボンナノチューブの直径よりもナノ粒子の外径が大きくなる (図 4(b))。その際、多層カーボンナノチューブの成長は一旦停止するが、約 15 秒後に、成長が再開する。その結果、直径が途中で変化したカーボンナノチューブが形成する (図 4(c))。触媒突起部の収縮という形状の大きな変化によって、多層カーボンナノチューブの直径変化が引き起こされた。

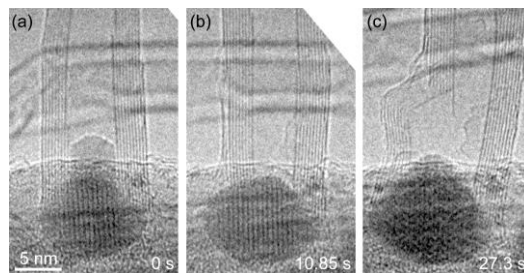


図 4 成長中の多層カーボンナノチューブの直径変化

多層カーボンナノチューブの層数が増える機構もその場 ETEM 観察により明らかになった。図 5 に示すように、多層カーボンナノチューブ成長中のナノ粒子に突出部が存在する。これは毛管現象で説明できる。その突出部を覆うように、新しいグラファイト層が形成する (図 5(b))。形成したグラファイト層と突出部との間に、さらに新しい層が形成する (図 5(c))。新しい層が増えるにつれて、突出部の表面積は減少する。そのため、突出部と新しいグラファイト層との結合が弱くなり、突出部が収縮する (図 5(d))。その後、新しく形成した層は、もともと存在する層と共に成長する。こうして、多層カーボンナノチューブの層数が増える。

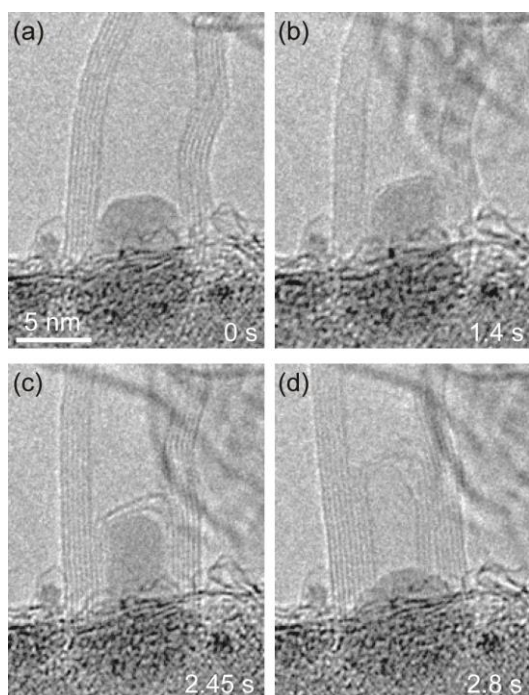


図 5 成長中の多層カーボンナノチューブの層数変化

以上のように、ETEM による高分解能観察から、ナノ粒子触媒の変形がカーボンナノチューブ中の様々な欠陥の生成を誘発することが分かった。つまり、カーボンナノチューブとの界面でのナノ粒子触媒の僅かな変形がカーボンナノチューブ中の曲がりや不均一な層間の生成に繋がることを示された。多層カーボンナノチューブの各層の成長端が、ナノ粒子表面のステップにくっついており、そのステップが僅かに動くことでカーボンナノチューブが曲がったり、層間が広がったりすると考えられる。さらに、カーボンナノチューブの直径の変化やグラファイト層数の変化は、ナノ粒子触媒の突出や収縮変形に由来することも明らかにされた。本研究から、成長中に生じるカーボンナノチューブの欠陥を制御するための指針を得ることができた。

(3) コバルトを触媒とするカーボンナノチューブ成長におけるナノ粒子の構造 (論文投稿準備中)

コバルトをナノ粒子触媒とする多層カーボンナノチューブの化学気相成長過程を ETEM によりその場観察することで、ナノ粒子触媒が多結晶になっていることを発見した。多層カーボンナノチューブ成長時の触媒構造については、我々の以前の研究 (炭化鉄ナノ粒子からのカーボンナノチューブ成長) を含め、いくつか報告があるものの、多結晶からの多層カーボンナノチューブ成長は初めての観察結果である。ナノ粒子の表面が炭化コバルト、内部が純コバルトの混合構造になっていると考えられる。炭化コバルトは炭化鉄と比べて不安定な構造のため、コバルトの場合はナノ粒子全体が炭化物にならなかったものと考えられる。ナノ粒子の表面、すなわち多層カーボンナノチューブとの界面付近は炭化コバルトであり、炭化物が多層カーボンナノチューブ成長において活性な触媒となっていることを示している。さらに現在、収差補正 ETEM を用いて、より詳細にカーボンナノチューブ成長中のナノ粒子の構造解明に取り組んでいる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① [Hideto Yoshida](#) and [Seiji Takeda](#), Elucidation of the Origin of Grown-in Defects in Carbon Nanotubes, *Carbon*, 査読有, 70, 2014, 266-272. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.01.006
- ② [Hideto Yoshida](#), [Hideo Kohno](#), and [Seiji Takeda](#), In Situ Analysis of Crystalline Fe-Mo-C Nanoparticle Catalysts during the Growth of Carbon Nanotubes, *Micron*, 査読有, 43, 2012, 1176-1180. DOI: 10.1016/j.micron.2012.04.008

[学会発表] (計 6 件)

- ① [Yusuke Kohigashi](#), [Hideto Yoshida](#), [Seiji Takeda](#), Structure of Nanoparticles during the Cobalt-Catalyzed Carbon Nanotube Growth, 2013 MRS Fall Meeting, 2013.12.5, Hynes Convention Center (Boston, USA)
- ② [Hideto Yoshida](#), [Seiji Takeda](#), In-Situ Environmental TEM Observation of Formation of Defects in Growing Carbon Nanotubes, 2013 MRS Fall Meeting, 2013.12.4, Hynes Convention Center (Boston, USA)
- ③ [吉田秀人](#), [竹田精治](#), カーボンナノチューブ成長時における欠陥生成のその場 TEM 観察, 2013 年第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013 年 9 月 16 日, 同志

社大学京田辺キャンパス

- ④ 小東 勇亮, 吉田 秀人, 竹田 精治、カーボンナノチューブ成長時の金属ナノ粒子触媒のその場観察、日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会、2013 年 5 月 20 日、ホテル阪急エキスポパーク
- ⑤ 吉田 秀人, 小東 勇亮, 竹田 精治、コバルトを触媒とするカーボンナノチューブ成長におけるナノ粒子の構造、2012 年秋季第 73 回応用物理学会秋季学術講演会、2012 年 9 月 13 日、愛媛大学・松山大学
- ⑥ Hideto Yoshida, Seiji Takeda, In situ observation of carbon nanotube growth from catalyst nanoparticles by environmental TEM, The 6th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-6), 2012. 6. 26, Mielparque Yokohama [Invited]

[その他]

ホームページ等

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/nanf/achievement.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉田 秀人 (YOSHIDA, Hideto)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：00452425