

令和 4 年 6 月 2 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K21911

研究課題名（和文）ラマンせん断振動による多層炭素ナノチューブの層間強さ指標と構造相転移の評価法開発

研究課題名（英文）Development of a method to evaluate the index of interlayer strength and the structural phase transition for multi-walled carbon nanotubes by Raman shear vibration

研究代表者

佐藤 義倫（Sato, Yoshinori）

東北大学・環境科学研究科・准教授

研究者番号：30374995

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：複合体中で多層カーボンナノチューブ（MWCNT）の強度を生かすには、最外層ナノチューブのみに荷重がかかるのではなく、ナノチューブの層間に強い相互作用を持たせ、全層のナノチューブに荷重を伝達させる必要がある。一方で、層間の強さに関する評価法が全くない。本研究では、ラマン散乱分光法によって低周波数領域にナノチューブの層間で相互作用を示す「せん断振動モード」を検出した。ナノチューブ構造が変形することで、ナノチューブのラマンせん断振動モードが消失し、グラファイトのラマンせん断振動モードが出現し、ナノチューブ構造がグラファイト構造に変形することを明かにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、「MWCNTのラマンせん断振動モードの基礎研究」から「MWCNTの層間の強さ指標・円筒構造の歪み・構造相転移評価」までの一貫した研究基盤を世界にさきがけて行った。さらには、「層間と電気特性」などの異分野への発展や、六方晶窒化ホウ素チューブや金属硫化物チューブ等のチューブ状層状化合物における層間を評価する学術体系への発展にも期待できる。得られた結果は、CNT/セラミックス複合体やCNT/高分子複合体を開発する分野において、せん断振動の情報を用いれば、MWCNTの層間強さ指標や構造変形・構造相転移を簡易に評価でき、強力な評価ツールになりうる。

研究成果の概要（英文）：To take advantage of the strength of multi-walled carbon nanotube (MWCNT) in composites, it is necessary to have strong interactions between the layers of nanotubes to transfer the load to all layers of nanotubes, not only the outermost nanotubes are loaded. However, there is no method for evaluating interlayer strength at all. In this study, the shear vibration modes related between the layers of nanotubes were detected in the low-frequency region using Raman scattering spectroscopy. The deformation of nanotube structure caused the disappearance of the Raman shear vibration mode of MWCNT and the appearance of the Raman shear vibration mode of graphite, indicating the nanotube structure transforms into graphite.

研究分野：材料科学工学

キーワード：ラマンせん断振動 多層カーボンナノチューブ 層間強さ 構造相転移 機械強度 複合材料

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 (multi-walled carbon nanotube: MWCNT) は筒状のグラフェンが 2 枚以上の多層構造を持ち、セラミックス複合材料に高靱性と高強度を付与するフィラー材として注目されている。複合体中で MWCNT の強度を生かすには、最外層のナノチューブのみに荷重がかかるのではなく、チューブの層間に強い相互作用を持たせ、全層のナノチューブに荷重を伝達させる必要があるが、層間の強さに関する評価法が全くない。一方、温度や圧力によって MWCNT の円筒変形や黒鉛への構造相転移が起こるため¹⁾、複合体が脆弱になるが、透過形電子顕微鏡以外に MWCNT の変形や相転移を簡便に評価する手法がないことが現状である。申請者はラマン散乱分光法で黒鉛の層間の相互作用を示す「せん断振動モード」領域を測定した際に、黒鉛では 42 cm^{-1} に、MWCNT では 30 cm^{-1} と 37 cm^{-1} に 2 つのピークが現れることに注目した。この MWCNT のピークは多層の円筒状構造に由来する「望遠鏡」と「回転」のせん断振動と推測し (図 1)、このせん断振動の情報を用いれば、MWCNT の層間強さ指標や構造変形・構造相転移を簡易に評価でき、上記の研究課題を解決する手段になると考えた。

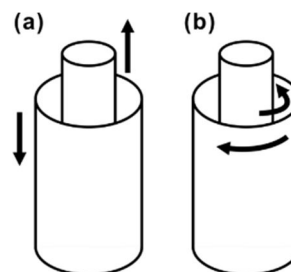


図 1. MWCNT せん断振動モード。(a)望遠鏡振動モード。(b)回転振動モード。

2. 研究の目的

黒鉛のせん断振動は 2 層以上のグラフェン層に由来する振動で、層間距離が短いと振動エネルギーが大きくなり、相互作用が強くなる。ラマン散乱分光では、ピークの高波数シフトは振動が硬くなり強い相互作用を、低波数シフトは振動が柔らかくなり弱い相互作用を示し、ピークの強度は振動に寄与している炭素原子の数を表す。よって、MWCNT に荷重が印加されることによる層間距離の変化は「層間の相互作用の強さの変化」でもあり、その情報はラマンピークに現れる。そこで本研究では、MWCNT 繊維を用いて、(1)MWCNT の「望遠鏡と回転」のせん断振動モードを帰属する、(2)MWCNT/セラミックス複合体を用いて、振動モードの情報をモニターしながら、引張・曲げ荷重を加えた時の MWCNT 層間の強さ指標の評価を行う、(3)2 つのピーク強度比によるチューブ円筒の歪みの構造評価を行う、(4)ナノチューブの構造相転移の評価を行う。これらの評価から、MWCNT のラマンせん断振動を用いた「MWCNT の層間の強さ指標・円筒構造の歪み変化・MWCNT の相転移」の評価法を開発することを目的とした (本記述内容は申請時における当初の研究目的である)。

3. 研究の方法

(1)多層カーボンナノチューブのラマンせん断振動 化学蒸着法 (chemical vapor deposition: CVD) により、長さ約 $300\text{ }\mu\text{m}$ の MWCNT を Si 基板上に垂直方向に合成し、その合成された垂直配向 MWCNT の側面から MWCNT をつまみ出し (図 2a)、一軸に MWCNT が配向した繊維を作製した (図 2b)。この繊維を高真空下、 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ - 3 時間あるいは $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ - 3 時間の熱処理を行った。ラマン散乱測定では、励起レーザー 523 nm を装備した顕微レーザーラマン散乱分光測定装置 (LabRAM HR Evolution、堀場製作所) を用いて、MWCNT 繊維の低波数領域を測定した。比較サンプルとして、NanoLab 社製の CVD 法で合成された竹の子状の節を持った低結晶性 MWCNT (層数: 約 10 層) を用いた。

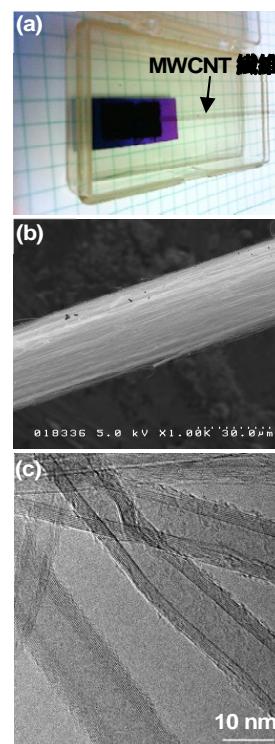


図 2. MWCNT 繊維。(a)光学写真、(b)走査型電子顕微鏡写真、(c)透過型電子顕微鏡像。

(2)2層カーボンナノチューブのラマンせん断振動 MWCNT では、層数が少ない程、層間距離が黒鉛より数%広がることが知られている²⁾。また、層数が少ない方が 1 つの層に作用するせん断振動がシンプルになると考えた。そこで、2層カーボンナノチューブ (double-walled carbon nanotube: DWCNT) を用いて、せん断振動モードの低波数領域の測定を行った。DWCNT は信州大学の村松寛之先生から提供していただき、高真空で $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ - 3 時間処理を行ったものを使用した³⁾。

4. 研究成果

(1)多層カーボンナノチューブのラマンせん断振動 本研究で使用した MWCNT は内径 $5.0\text{ }\sim\text{ }6.5\text{ nm}$ 、外径 $10\text{ }\sim\text{ }13\text{ nm}$ 、約 10 層の多層チューブであった (図 2c)。図 3 は (a) 未処理試料、(b) $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、(c) $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ での熱処理試料、(d) 低結晶性試料のラマン散乱スペ

クトルである。未処理試料では 15.5 cm^{-1} (R1) と 27.6 cm^{-1} (R2) にピークが検出された。一方、 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ と熱処理温度が高くなるにつれて、R1、R2 のピーク強度は減少し、R2 に関しては、 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 処理試料では 37 cm^{-1} 、 $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 処理試料では 45 cm^{-1} へ高波数側にブロードニングしているように観測された。欠陥を持つ MWCNT を $1500\sim 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ の高温で熱処理すると、真円状の筒構造から、部分部分に黒鉛構造を持った多角形の筒状構造に変形することが知られている。よって、R2 が高波数側へのブロードニングしているのではなく、層間が不均一な距離となる部分が生じることによって真円筒状構造のせん断振動モードが消失し、黒鉛のせん断振動モード (約 40 cm^{-1}) が支配的に現れていることによるものと考えられる。低結晶性 MWCNT では、せん断振動ピークが観測されなかった。これは、空孔欠陥が多いことや、竹の子状構造であるために真円の筒構造ではないためと考えられる。

(2) 2層カーボンナノチューブのラマンせん断振動

数層のグラフェンのせん断振動モード⁴⁾の研究をしている中国科学院半導体研究所の Tan 教授とナノチューブのせん断モードについて議論する中で、Tan 教授グループの理論計算に基づく結果から、申請者の MWCNT の低波数領域ラマン散乱データはナノチューブの筒構造が動径方向に呼吸する radial breathing mode (RBM) ではないかと指摘された。そこで、ナノチューブのせん断振動モードを同定するために、単純なせん断振動モードを持つと考えられる DWCNT を用いて、せん断振動モードの低波数領域の測定を行った。図 4 は励起レーザー波長 532 nm を用いた DWCNT の低波数領域のラマン散乱スペクトルである。せん断振動モードのピークは検出されなかった。そこで、DWCNT が適した励起波長によってラマン強度が強くなる共鳴ラマン散乱効果を示すことから⁵⁾、波長可変型励起レーザー (532 、 594 、 633 、 726 、 785 nm) を所有する Tan 教授のラマン分光装置を用いて、DWCNT の測定を行った。励起レーザー波長 532 、 633 nm を用いたラマン散乱測定の際に、低波数領域に弱いピークは観測されることもあったが、異なる測定場所ではピークが観測されないこともあり、ピーク検出の再現性を得られなかった。これは、カイラリティーの均一性が低いこと、炭素骨格の結晶性が低いこと、一軸方向への配向性が低いこと、1本1本の DWCNT が束 (バンドル) 状であることによるせん断振動の抑制、などの原因が考えられる。

以上から、層間の広い DWCNT のラマンせん断振動モードは検出できなかったが、MWCNT のラマンせん断振動モードを検出することができた。また、構造が変形することで、せん断振動モードが消失し、グラファイトのラマンせん断振動モードが出現することを明かにした。これは真円筒構造から多形状筒構造などへの構造変化の診断ツールに有効的である。本研究期間中に、当初のセラミックス/MWCNT 複合体に荷重をかけながらラマンせん断振動測定を行うことができなかったが、荷重かけた時のせん断振動モードの挙動は複合体中での MWCNT の層間内での荷重伝達の情報に相関を示す可能性があるため、今後研究を行う予定である。

引用文献

- 1) U. J. Kim, H. R. Gutiérrez, A. K. Gupta, P. C. Eklund, Raman scattering study of the thermal conversion of bundled carbon nanotubes into graphitic nanoribbons, *Carbon* 46 (2008) 729–740.
- 2) Y. Saito, T. Yoshikawa, S. Bandow, M. Tomita, T. Hayashi, Interlayer spacings in carbon nanotubes, *Phys. Rev. B* 48 (2003) 1907.
- 3) M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, ‘Buckypaper’ from coaxial nanotubes, *Nature* 433 (2005) 476.
- 4) P. H. Tan, W. P. Han, W. J. Zhao, Z. H. Wu, K. Chang, H. Wang, Y. F. Wang, N. Bonini, N. Marzari, N. Pugno, G. Savini, A. Lombardo, A. C. Ferrari, The shear mode of multilayer graphene, *Nat. Mater.* 11 (2012) 294–300.
- 5) S. Bandow, G. Chen, G. U. Sumanasekera, R. Gupta, M. Yudasaka, S. Iijima, P. C. Eklund, Diameter-selective resonant Raman scattering in double-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 075416.

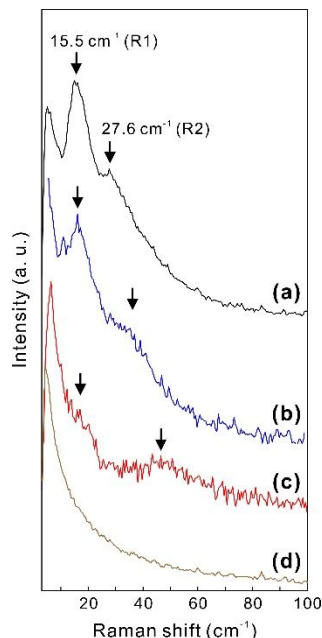


図 3. MWCNT の低波数領域ラマン散乱スペクトル。(a)未処理、(b)1500 °C 処理、(c)2000 °C 処理、(d)低結晶性試料。

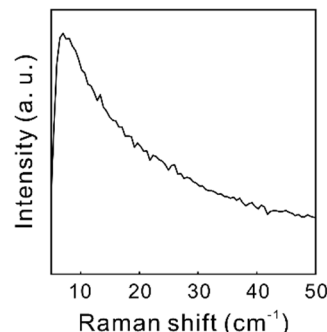


図 4. DWCNT の低波数領域ラマン散乱スペクトル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Dhital Raghu Nath, Nomura Keigo, Sato Yoshinori, Haesuwannakij Setsiri, Ehara Masahiro, Sakurai Hidehiro	4. 巻 93
2. 論文標題 Pt-Pd Nanoalloy for the Unprecedented Activation of Carbon-Fluorine Bond at Low Temperature	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1180 ~ 1185
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200112	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 Sato Yoshinori	4. 巻 295
2. 論文標題 Oxygen reduction reaction catalytic activity of carbon nanotubes in aqueous acid solutions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 TANSO	6. 最初と最後の頁 185 ~ 193
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7209/tanso.2020.185	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 Yokoyama Koji, Sato Yoshinori, Yamamoto Masashi, Nishida Tetsuo, Itoh Takashi, Motomiya Kenichi, Sato Yoshinori	4. 巻 172
2. 論文標題 Functionalization of primary amine groups to single-walled carbon nanotubes by reacting fluorinated SWCNTs with ammonia gas at a low temperature	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 360 ~ 371
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2020.10.038	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 Nishizaka Hikaru, Kimura Tatsuhito, Sato Yoshinori, Yamamoto Masashi, Nishida Tetsuo, Motomiya Kenichi, Sato Yoshinori	4. 巻 182
2. 論文標題 Corrigendum to "Slippage-inhibiting effect of interfacial cross-linking of nanotubes by defluorination on the mechanical properties of free-standing multi-walled carbon nanotube yarns: Comparison with individual multi-walled carbon nanotubes" [Carbon 179 (2021) 1?12]	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 865 ~ 866
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2021.06.001	査読の有無 無
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 Nishizaka Hikaru, Kimura Tatsuhito, Sato Yoshinori, Yamamoto Masashi, Nishida Tetsuo, Motomiya Kenichi, Sato Yoshinori	4. 巻 179
2. 論文標題 Slippage-inhibiting effect of interfacial cross-linking of nanotubes by defluorination on the mechanical properties of free-standing multi-walled carbon nanotube yarns: Comparison with individual multi-walled carbon nanotubes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 1~12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2021.03.066	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 佐藤 義倫	4. 巻 37
2. 論文標題 脱フッ素化により架橋結合させた多層カーボンナノチューブヤーンの機械的性質	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 NEW DIAMOND	6. 最初と最後の頁 20~23
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 佐藤 義倫	4. 巻 546
2. 論文標題 フッ素化 - 脱フッ素化を用いた炭素ナノ材料の表面改質とその機能	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 日本無機薬品協会会報	6. 最初と最後の頁 21~24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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2件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Hikaru Nishizaka, Yoshinori Sato, Masashi Yamamoto, Tetsuo Nishida, Yoshinori Sato
2. 発表標題 Enhanced tensile strength of defluorinated multi-walled carbon nanotube fibers: Suppression of interfacial slip between nanotubes cross-linked via defluorination
3. 学会等名 3rd International Conference on Applied Surface Science (ICASS 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤 義倫
2. 発表標題 フッ素化 - 脱フッ素化を用いた炭素ナノ材料の表面改質とその機能
3. 学会等名 日本無機薬品協会 第33回技術講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東北大学 大学院環境科学研究科 佐藤義倫 研究室ホームページ
<http://ncsimd.kankyo.tohoku.ac.jp/>

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		
中国	Chinese Academy of Sciences		
フランス	Universite Paul Sabatier		