

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 4 日現在

機関番号：32641

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K20966

研究課題名（和文）高速飛翔ナノ粒子による2次元原子薄膜への貫通の力学研究とナノポーラス化への展開

研究課題名（英文）Mechanistic study of impact penetration of two-dimensional materials due to high-velocity injection of nanoparticles

研究代表者

米津 明生（Yonezu, Akio）

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：40398566

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）：本研究では2次元材料の単層グラフェンに適用できるナノ細孔の加工技術を開発し、最終的にはナノポーラスグラフェンの創製を目的とした。具体的には微小粒子を高速でグラフェンへ衝突貫通させることによりナノ細孔を形成する。粒子貫通の破壊現象を加工技術とする。パルスレーザーのアブレーションによって微小粒子を高速射出させる技術を独自に開発した。粒子発射台の改良やアブレーション源の最適化を行い、高速度カメラで計測したところ1000m/s以上の速度に達することが分かった。さらにグラフェンに対してナノ粒子の接触および衝突実験を行い、さらに分子動力学計算を用いてその破壊挙動やナノ細孔の形成力学を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

細孔（ナノポア）を有する2次元材料の単層グラフェンは、各種フィルター、海水淡化、DNAシーケンサー、キャパシターなど新たな工学的応用が期待され、実用化に向けた研究がなされている一方、ナノポア加工を実現する技術は開発段階である。本研究では、レーザーアブレーションによるマイクロ・ナノ粒子の高速射出技術を開発し、粒子貫通による細孔加工を提案している。これは少量の粒子群を射出することで、非接触かつ一括でナノポア加工が行えることから開発意義は大きい。また、今までにない超高速なマイクロ・ナノ粒子衝突を実現するため新たな表面改質や材料開発の研究へ応用できると期待されている。

研究成果の概要（英文）：This study developed a nanopore processing method which is applicable to mono-layer graphene (a two-dimensional material), and ultimately aimed to create nanoporous graphene. Specifically, the fracture phenomenon of particle penetration, which forms nanopores by penetrating small particles into graphene at high velocity, is used as a nanopore processing. Here, we developed a technique for ejecting micro and nano particles at high velocity by pulsed laser ablation. After improving the particle launcher and optimizing the ablation source, it was found that the velocity reached over 1000m/s when measured with a high-speed camera. Furthermore, we performed contact and collision experiments of nanoparticles on graphene, and clarified the fracture behavior and formation mechanics of nanopores using molecular dynamics (MD) simulation.

研究分野：機械材料・材料力学

キーワード：グラフェン レーザー誘起粒子射出法 AFMナノインデンテーション ナノポア 分子動力学 衝撃貫通力学

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

細孔(ナノポア)を有する2次元材料の単層グラフェンは、従来材料と比較して驚異的な性能を示す可能性を計算科学的に示されている。例えば、各種フィルター、海水淡水化、DNAセンサー、キャパシターなど新たな工学的応用が期待され、実用化に向けた研究がなされている一方、ナノポア加工を実現する技術は開発段階であり、ハンドリングや加工が難しい2次元材料に適用できるナノポア加工が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、グラフェンなどの2次元材料(原子薄膜)に対するナノ細孔の加工技術を開発することを最終的な目標とした。具体的にはマイクロ・ナノ粒子を高速にグラフェンへ衝突させ、貫通させることによってナノ細孔を形成する技術を開発する。すなわち、高速ナノ粒子の貫通破壊を利用したナノ加工原理を創出する。ナノ粒子の高速射出には、レーザー誘起粒子衝突試験を用いる。これは強力なパルスレーザーによるアブレーション源によって微小粒子を射出でき、その速度は1000m/s以上に達し、貫通力を有するナノ粒子の飛翔運動量に到達できる。さらに、分子動力学法(Molecular Dynamics Simulation: MD計算)を用いて、ナノ粒子の高速な衝突および貫通現象を計算力学的に再現することで、ナノ細孔の加工を破壊力学的に解明する。したがって、本研究課題では、目的①のレーザー誘起粒子衝突試験法の開発、そして目的②の単層グラフェン膜の貫通実験と力学研究である。

3. 研究の方法

3.1 レーザー誘起粒子衝突試験法の開発 (Laser Induced Particle Impact Test: LIPIT)

図1に本研究で開発したLIPITの概略図を示す。本装置の駆動力となるレーザーアブレーションを用いて微小粒子を超高速で射出する。発射された微小粒子が対象材料に衝突すると塑性変形によって圧痕が生じることから、この圧痕の深さから高ひずみ速度における変形強度を評価できる2)。図-1のようにNd:YAGレーザー

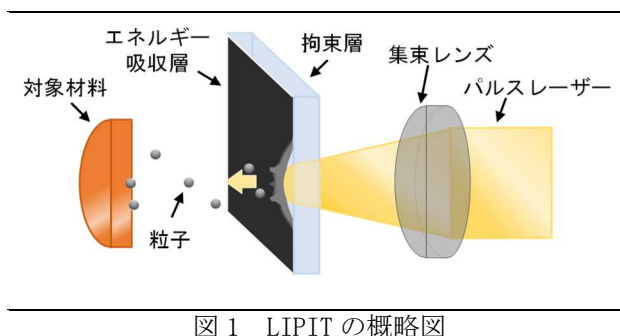


図1 LIPITの概略図

(Tempest 300, ニューウェーブリサーチ㈱)から出力されたパルスレーザー(波長1064 nm, パルス幅3-5 ns, レーザー径6 mm, レーザーエネルギー200 mJ)は、集光レンズにて直径0.4 mmに集光して発射台に照射される。発射台は透明な拘束層と黒色のエネルギー吸収層(EA層)からなる。拘束層は厚さ1.8 mmのガラス、エネルギー吸収層は厚さ30 μmの黒色粘着テープを使用した。拘束層を透過したレーザー光は、EA層に到達し、プラズマ化することで急激に体積膨張し、レーザーアブレーションを発生させる。EA層表面に散布された微小粒子はレーザーアブレーションの瞬間的な大変形に伴い、衝突ターゲットの試験片に向かって射出される。本研究で用いた微小粒子は、まずはマイクロ粒子として平均直径30 μm, 20 μm, 15 μmのジルコニア粒子(30ZrO₂, 20ZrO₂, 15ZrO₂,)と平均直径35 μmの高速鋼粒子(35HSS), 平均直径40 μm, 20 μmのタングステン粒子(40W, 20W)の6種類である。粒子が射出する際に、EA層の一部が融解して飛散するが、これを本論文では飛散EA層と呼ぶ。発射台から対象材料までの粒子飛翔距離は2 mm, または2.7 mmである。

3.2 グラフェンのナノポア生成実験

供試材は、Si製TEMグリッド(直径3 mm×厚さ200 μm)を基材とし、その表面に単層のグラフェンおよび酸化グラフェンを転写したものであり、自立単層膜が試験対象である。試験片の外観を図2に示す。そして、ナノポア形成の貫通実験はAFMのフォースカーブ測定機能を用いて、自立膜の準静的破壊試験を行った。その試験方法の模式図を図3に示す。直径2.5 μmの自立膜中央部に先端半径58.1±10.5 nmのカンチレバーを押し付けて接触部付近は等二軸引張応力状態にした。つまり、LIPITによる粒子衝突を意識した力学状態で検討した。この試験ではZスキャナの変位速度を500 nm/sに設定し、膜が破壊するまで十分に押し込みを行った。負荷荷重はカンチレバーのたわみ量によるDIF電圧の変化から計算し、押し込み変位は、Zスキャナの移動量とカンチレバーのたわみ量の差分から計算した。

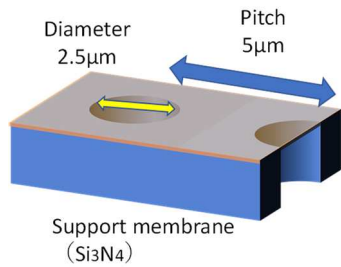


図2 単層グラフェンの自立膜試験片

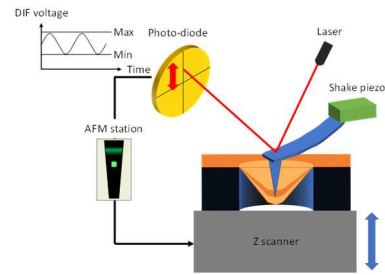
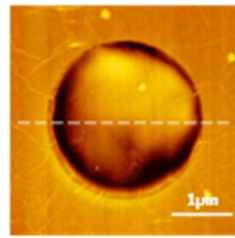


図3 AFM ナノインデンテーション

4. 研究成果

4.1 LIPIT の成果

まず始めに LIPIT による粒子の飛翔速度を計測した。高速度カメラを用いたシャドウグラフ法によって粒子の飛翔挙動を撮影した。高速度カメラと光源は (Ultracac Neo, FireFly300W, 株式会社イメージテクノロジー協力), (Phantom TMX7510, Cavilux, ノビテック(株)協力), (Hyper Vision HPV-X2, Cavilux, 株式会社島津製作所協力) を使用した。飛翔する粒子の像を取得するには飛散 EA 層などの撮影粒子以外の像を除く必要がある。そこで撮影時には図 4 に示したようなピンホール (ホール直径 300 μm, 厚さ 100 μm, 東京プロセスサービス) を設置し, 比較的直進する粒子のみを抽出した。撮影箇所は発射台から 1mm 程離れたピンホール通過直後である。撮影速度やシャッタータイミングといった撮影条件は撮影する粒子毎に変更した。撮影した一例を図 4 に示す。15ZrO₂ 粒子と飛散 EA 層が混合して飛翔し, コマごとに進展している様子がわかる。この撮影速度は 5 M fps (シャッター間隔 200 ns) のためコマ間の移動量から速度を求めた。同様の方法で, 6 種類の使用粒子に関して撮影を実施し, 先頭で飛翔する粒子の速度を算出した。得られた結果を粒子質量と粒子速度の関係として図 5 に示す。この結果より粒子速度と粒子質量は相関があり, 軽量の粒子ほど高速で飛翔することがわかった。また先行研究の結果を図中に直線で示すが, 本実験結果と同様の傾向を示している。これより, より軽い微小粒子を用いることで数 km/s の飛翔速度に達する可能性が示唆された。

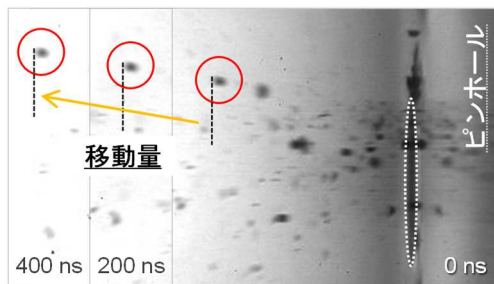


図4 飛翔粒子の高速度カメラ撮影の例

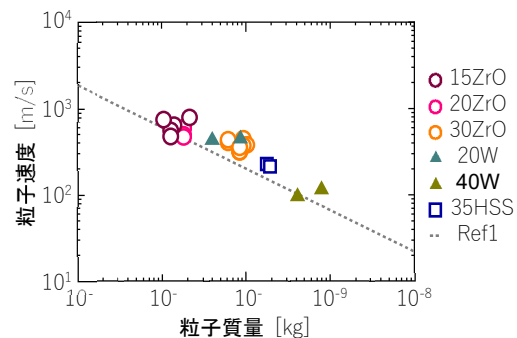


図5 粒子の飛翔速度と粒子質量の関係

4.2 グラフェンの貫通によるポア形成の成果

AFM 試験によって単層酸化グラフェン自立膜の破壊強度を評価した。すなわち, 自立膜に対して押し込み試験を行い取得した荷重押し込み曲線から, 破壊瞬間の荷重と押し込み深さを得た。荷重変位曲線の一例を図 6 に示す。同様の試験を 30 回行ったところ, 破壊時の荷重は 1229 ± 393 nN, 押し込み深さは 198 ± 35 nm であった。単層グラフェンや単層酸化グラフェン等の二次元膜に対する荷重変位曲線は以下のような式で表現できる。

$$F = \sigma_0^{2D} (\pi a) (\delta/a) + E^{2D} (qa) (\delta/a)^3 \quad (1)$$

ここで, F と δ はカンチレバーによる負荷荷重と押し込み深さ, σ_0^{2D} はプレテンション, $E^{2D} = E \cdot h$ で面内剛性, a は膜の半径, q はポアソン比より求められる無次元定数である。荷重押し込み曲線から, 膜の破壊によって荷重が減少するまでを抽出し, σ_0^{2D} と E^{2D} をパラメータとして式(1)にフィッティングすることで, 自立膜の面内剛性とプレテンションを求めた。その結果, 面内剛性 189.5 ± 70.0 N/m, プレテンション 0.61 ± 0.28 N/m と求めることができた。これらの値は先行研究と同様の値であった。さらに膜内に負荷される最大主応力を計算したところ, 平均で約 23 GPa であった。図 7 に AFM 試験前後の試験片表面写真を示すが, 試験後には明瞭な貫通孔 (ナノポ

ア) が形成されることがわかった。この挙動は分子動力学法からも検討し、グラフェンの酸化度に対する貫通力の相違や、細孔形成のプロセスについて明らかできた。そして、最終目標である LIPIT 試験によるグラフェン（2次元原子膜）のポア形成に関する研究を行っており、ナノポア加工の実現に向けた基盤を構築できた。

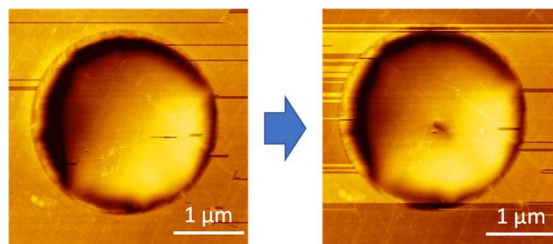
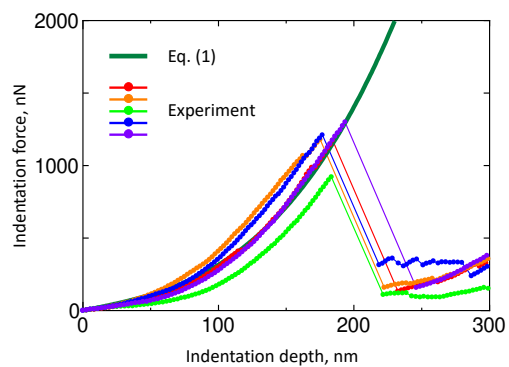


図 6 単層の酸化グラフェンの荷重変位曲線

図 7 AFM 試験前後の酸化グラフェンの表面写真（試験後に貫通のナノポアが観察された）

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 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ryoma Komine, Shotaro Yasuda, Miki Kajihara, Akio Yonezu	4. 巻 NA
2. 論文標題 Material Parameters in Constitutive Equation for Plastic Deformation at a High Strain Rate Estimated by High-Velocity Microparticle Collisions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Engineering and Performance	6. 最初と最後の頁 1-11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11665-022-07507-8	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 Ryoma Komine, Takumi Furutani, Yugo Sakai, Akio Yonezu	4. 巻 85680
2. 論文標題 Plastic Deformation Behavior at High Strain Rate by Using High Velocity Micro-Particle Collisions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Proceedings of ASME 2021 International Mechanical Engineering Congress and Exposition	6. 最初と最後の頁 V012T12A019
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1115/IMECE2021-71166	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 Kanamori Kohei, Kimoto Yoshikatsu, Toriumi Shuto, Yonezu Akio	4. 巻 396
2. 論文標題 Evaluation of adhesion durability of Ni-P coating using repeated Laser Shock Adhesion Test	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Surface and Coatings Technology	6. 最初と最後の頁 125953 ~ 125953
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.surfcoat.2020.125953	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 Emori Kanako, Miura Tatsuma, Nagakura Takumi, Yonezu Akio	4. 巻 115
2. 論文標題 Indentation failure of polymeric membrane with anisotropic pore structures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Engineering Failure Analysis	6. 最初と最後の頁 104620 ~ 104620
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.engfailanal.2020.104620	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 Shi Xiaoyang, Xiao Hang, Kanamori Kohei, Yonezu Akio, Lackner Klaus S., Chen Xi	4. 巻 4
2. 論文標題 Moisture-Driven CO2 Sorbents	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Joule	6. 最初と最後の頁 1823 ~ 1837
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.joule.2020.07.005	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 Kanamori Kohei, Saito Yusaku, Yamada Takeshi, Yonezu Akio, Chen Xi	4. 巻 39
2. 論文標題 Development of Adhesion Durability Evaluation of Surface Coatings Using Repeated Laser Shock-wave Adhesion Test	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Nondestructive Evaluation	6. 最初と最後の頁 87-99
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10921-020-00733-x	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7件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 中尾祐亮, 古谷拓己, 米津明生
2. 発表標題 DNA自己組織化を用いたナノ粒子の配列とグラフェンのポーラス化に関する研究
3. 学会等名 日本材料学会関東支部 2021学生研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ryoma KOMINE, Takumi FURUTANI, Yugo SAKAI, Akio YONEZU
2. 発表標題 Plastic Deformation Behavior at High Strain Rate by Using High Velocity Micro-Particle Collisions
3. 学会等名 SME2021 International Mechanical Engineering Congress & Exposition (IMECE2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小峰諒馬, 古谷拓巳, 酒井雄吾, 米津明生
2. 発表標題 レーザー誘起粒子射出法の開発と高ひずみ速度域における塑性変形挙動
3. 学会等名 日本機械学会M&M2021材料力学カンファレンス
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小峰諒馬, 古谷拓己, 米津明生
2. 発表標題 マイクロ粒子の高速衝突による塑性変形挙動
3. 学会等名 日本機械学会 材料力学における異分野融合に関する研究会 第11回研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中智康, 古谷拓己, 鳥海柊人, 米津明生
2. 発表標題 分子動力学による高速飛翔ナノ材料のグラフェンへの貫通解析
3. 学会等名 日本機械学会 関東支部
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kohei KANAMORI, Yoshikatsu KIMOTO, Akio YONEZU
2. 発表標題 Molecular Dynamics Study on Interfacial Fracture of Aluminum Alloy and Epoxy Resin Adhesive Subjected to Cyclic Loading
3. 学会等名 ASME2020 International Mechanical Engineering Congress & Exposition (IMECE2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shuto Toriumi, Kohei KANAMORI, Akio YONEZU
2. 発表標題 Interfacial Fatigue Fracture of Dissimilar Metals Studied by Molecular Dynamics Simulation and Experiment
3. 学会等名 ASME2020 International Mechanical Engineering Congress & Exposition (IMECE2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>Google Scholar https://scholar.google.com/citations?user=8StYS_UAAAAJ&hl=en 研究室 http://mater.mech.chuo-u.ac.jp/ 研究室のホームページ http://mater.mech.chuo-u.ac.jp 研究者ページ https://researchers.chuo-u.ac.jp/Profiles/3/0000280/profile.html 研究者ページ https://scholar.google.com/citations?hl=en&user=8StYS_UAAAAJ</p>

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
---------	---------