

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750250

研究課題名（和文） 低次元炭素構造における微量軽元素原子のイメージング

研究課題名（英文） Imaging of light-element atoms in low-dimensional carbon structures

研究代表者

佐藤 雄太（SATO YUTA）

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノチューブ応用研究センター・主任研究員

研究者番号：90392620

研究成果の概要（和文）：低次元炭素構造における各元素の検出と分布の可視化を目標として、透過電子顕微鏡観察（TEM/STEM）および分光測定（EELS/EDS）を実施した。機能化フラーレンとカーボンナノホーン（CNH）の複合体の観察では、個々のフラーレン殻と CNH との連結構造を明瞭に捉えることに成功した。また、フッ化黒鉛試料の加熱によるフッ素分布の変化を STEM-EELS により観測した結果、加熱によるフッ素含有量の減少は μm スケールの領域でほぼ均一に進行し、顕著な偏りは見られないことを確認した。

研究成果の概要（英文）：Low-dimensional carbon structures such as nanocarbon materials and exfoliated graphite were characterized by using TEM/STEM, EELS and EDS in order to visualize distribution of each component element. Functional groups linking fullerene cages with carbon nanohorns were unambiguously imaged by high-resolution TEM. In-situ STEM-EELS observation of graphite fluoride showed that decrease of fluorine content occurs uniformly in a scale of μm when this compound is heated inside a microscope.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：ナノ材料、層状・層間化合物

1. 研究開始当初の背景

一連の炭素同素体は、異種元素の存在によってその化学的・物理的性質に大きな影響を受ける物質の典型例として知られている。古くは 19 世紀の黒鉛へのインターカレーションの試みから、ダイヤモンドへのドーピングによるバンドギャップ制御、フラーレンやカーボンナノチューブ（CNT）への化学修飾など、炭素自体の多様性に依拠してきわめて幅広い研究が展開されてきた。これらの炭素物質の中で、とくにグラフェンや CNT などのいわゆるナノカーボン物質では、微量の置換原子（たとえば酸化黒鉛由来のグラフェンにお

ける酸素原子）が電子状態に大きく寄与し、また化学的に活性なサイトとして作用し得ることも知られている。

構造の多様性を最大の特長とする炭素系物質の化学と物理において、着目する試料中の異種元素原子を高感度で検出し、同時にその位置を正確に把握することはきわめて重要な課題である。炭素系物質には、三次元的な構造規則性の欠如した、すなわち低次元性の物質も多く、フラーレン類の分子結晶や一部の黒鉛層間化合物の場合を除き、X線結晶構造解析のように決定的な構造解析法は存在しない。したがって、たとえば炭素試料中

に不規則に分布する置換原子や付加官能基の位置を検討する際には、X線光電子分光 (XPS) や赤外 (IR) 吸収などの分光データをもとに、単純な理想構造を仮定した推測に依存せざるを得ない。また、とくに CNT やグラフェンにおいて見られるように、理想構造と実際に得られる構造との乖離 (トポロジカル欠陥の存在、積層数の差異) や副生成物等の存在 (非晶質炭素、残留触媒) が、異種原子の存在部位を議論するうえで大きな障害となることも多い。

本研究では、高分解能分析電子顕微鏡を駆使して元素分布の可視化に取り組み、低次元炭素構造のキャラクタリゼーションにおける上記課題の克服に取り組んだ。この背景として、近年の透過電子顕微鏡 (TEM) 分野における技術革新 (たとえば球面収差補正の実用化や電子線加速電圧の低減) により、汎用の TEM 装置による原子レベル分解能での観察が可能となった点が挙げられる。最近の無機結晶試料に対する走査型 TEM (STEM) 観察において、電子エネルギー損失分光 (EELS) とエネルギー分散型 X線分光 (EDS) のそれぞれにより、結晶中の原子配置に完全に対応するスペクトル像が観測されており、これらの分析法の有用性が実証されつつある。

2. 研究の目的

本研究では、低加速 TEM/STEM および EELS、EDS を駆使し、低次元炭素物質中の微量軽元素原子のイメージングを目的とした。とくに、過去に他手法を含めても単原子としての直接識別の前例が比較的少ない、第2周期元素の検出を目指した。窒素および酸素については、化学修飾を施したカーボンナノホーン (CNH) 試料の付加官能基において、アミドなどの構造に含まれている各元素の検出を第一の目標とした。また酸素の検出においては、酸化黒鉛やその熱分解による膨張化黒鉛にも着目し、これらにおいて各種のサイト (カルボニル基や水酸基、エーテル基など) に存在する酸素原子の識別と位置の特定を目指した。また、これと類似の膨張化黒鉛は、フッ化黒鉛の熱分解や還元によっても得られることから、本課題ではこれらのプロセスによって得られる炭素試料も分析対象として、フッ素の分布の測定を試みた。フッ化黒鉛由来の膨張化黒鉛中には微量の残留フッ素が検出されるが、その存在部位や化学状態の詳細は明らかになっておらず、STEM-EELS/EDS 測定による解明を目指した。

3. 研究の方法

(1) 試料調製

予め化学修飾を施した CNH (図 1a) と C₆₀

フラーレン誘導体 (図 1b) との反応により、フラーレン・CNH 複合構造 (図 1c) を作製し、分析に供した。またフッ化黒鉛は、市販の粉末状黒鉛のフッ素化により作製された試料を使用し、これを電子顕微鏡装置内で一定温度に加熱保持しながら STEM-EELS 測定を実施した。

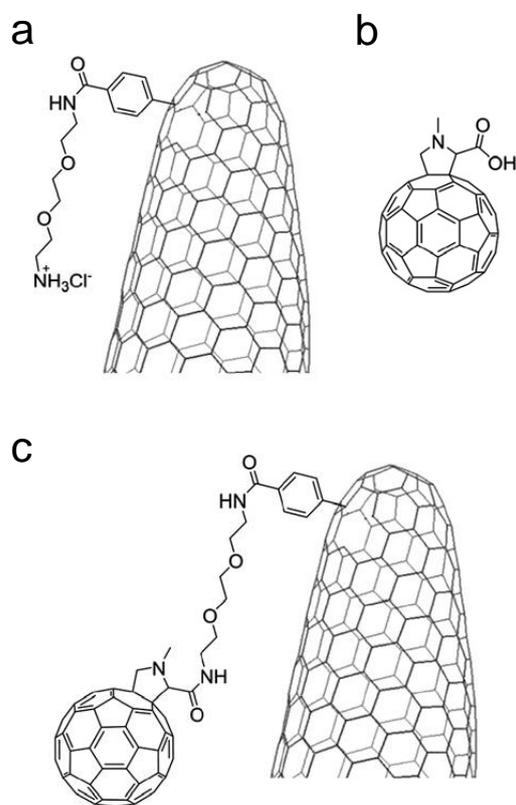


Figure 1. Schematics of pre-functionalized CNH (a), C₆₀ fullerene derivative (b) and hybrid structure based on a and b (c).

(2) 観察・分析

上記の試料の分析には、既設の球面収差補正 TEM/STEM 装置ならびに付属の EELS 検出器、EDS 検出器を使用した。TEM/STEM 観察では、電子線の加速電圧は 30~120 kV の範囲で、試料の照射ダメージやシグナル検出強度などを考慮しながら選択した。炭素、窒素、酸素、フッ素のいずれの元素の分布測定においても、EELS 測定では K 吸収端を、EDS 測定では K α 線を使用した。分析データの解析において、とくに EELS スペクトルについては、構造の明らかな参照物質のスペクトルと比較することにより、試料中の個々の原子の化学状態 (たとえばカルボニル基、水酸基、エーテル基、エポキシ基における酸素原子の識別) を推定した。

4. 研究成果

(1) フラーレン-CNHI 複合体

軽元素構造の可視化の試みとして、機能化フラーレンによる化学修飾を施したカーボンナノホーン (CNH) 試料 (図 1c) の TEM-EELS 測定 (加速電圧 120 kV) を実施した。この試料においては、 C_{60} フラーレンはピロリジン構造、アミド結合およびエーテル結合を介して CNH に固定されている。この CNH のダリア状集合体に対する TEM-EELS 測定により、上記の構造に含まれている窒素および酸素が検出された (図 2)。EELS による定量測定で求められた窒素および酸素の含有量は、熱重量分析から見積もられる値と大きく矛盾しないことを確認している。また高分解能 TEM 像には、個々のフラーレンと CNH との連結構造が明瞭に捉えられており (図 3)、図

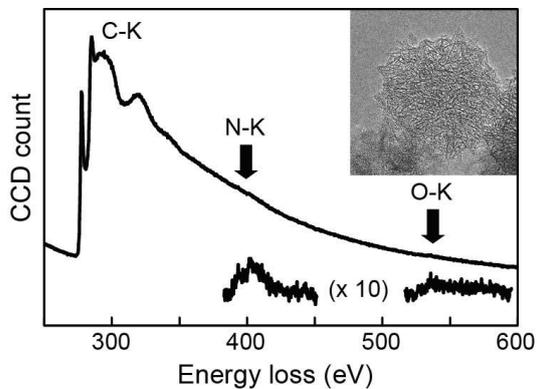


Figure 2. EELS spectrum of C_{60} -CNHI hybrid material, and TEM image of its aggregate (inset).

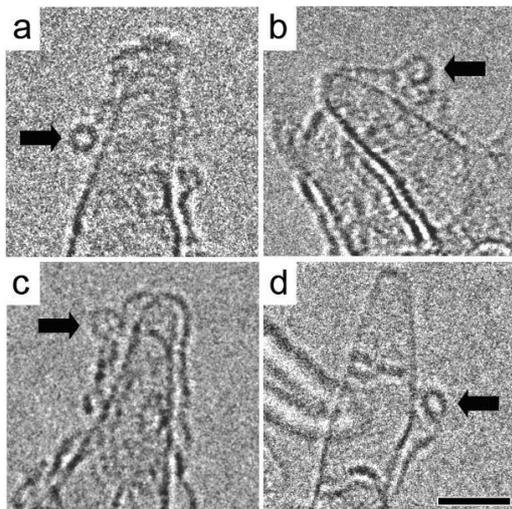


Figure 3. TEM images of C_{60} cages (arrows) linked with CNHs. Scale bar = 2 nm.

1 の構造が実際に存在していることが分かる。さらに、高分解 TEM 像の連続撮影 (毎秒約 1 コマ) において、この結合構造が電子線照射の影響を受けて波打つ過程も記録されており (図 4)、有機分子の動的挙動のリアルタイム観察という観点からも、重要な指針が得られた。

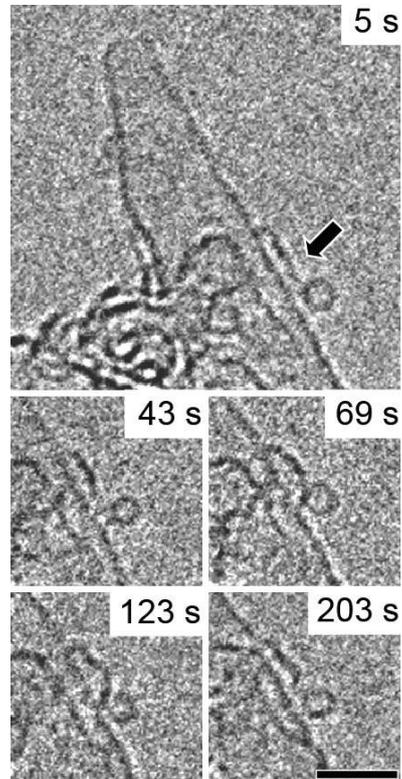


Figure 4. Sequential TEM images of a functional group linking between C_{60} and CNH. Scale bar = 2 nm.

(2) フッ化黒鉛

フッ化黒鉛試料の低加速 STEM 観察 (加速電圧 80 kV および 60 kV) を実施し、EELS および EDS により元素分布を測定した。図 5 に示す例では、同一視野内の炭素およびフッ素の二次元分布が EELS、EDS のいずれでも観測されているほか、微量に含まれている酸素の分布も捉えられている。この酸素の存在部位および化学状態については、現在検討中である。フッ化黒鉛試料を電顕装置内で加熱した場合の、EELS に基づくフッ素分布の変化を図 6 に示す。この図に示す 1 μm 程度のスケールでは、加熱によるフッ素濃度の減少はほぼ均一に進んでおり、顕著な偏りは見られないことが分かる。なお試料中の単一層領域について、さらに高い倍率における原子レベル構造像の撮影も試みたが、炭素の二次元格子像のみが観察され (図 7)、この観察条件では

電子線照射に起因するフッ素原子の脱離が速やかに起ったものと考えられる。

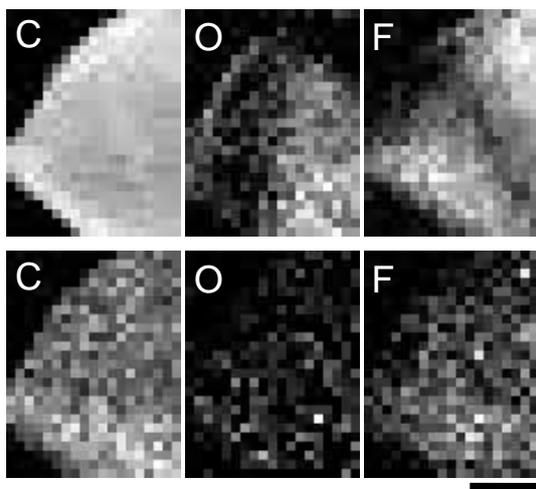


Figure 5. Elemental maps of graphite fluoride based on EELS (top) and EDS (bottom). Scale bar = 100 nm.

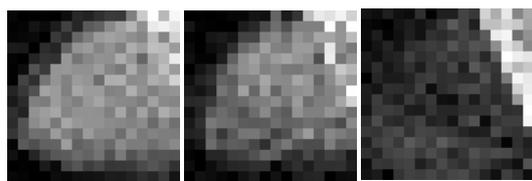


Figure 6. EELS elemental maps of fluorine in original graphite fluoride (left), after heating at 673 K (center) and 773 K (right). Scale bar = 1 μ m.

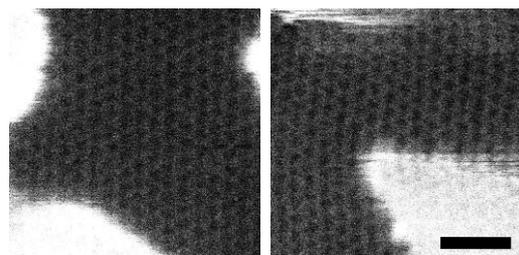


Figure 7. Atomic-resolution ADF-STEM images of single layer regions in graphite fluoride. Scale bar = 1 nm.

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4件)

- ① K. Suenaga, K. Akiyama-Hasegawa, Y. Niimi, H. Kobayashi, M. Nakamura, Z. Liu,

Y. SATO, M. Koshino, S. Iijima, Atomic Imaging and Spectroscopy of Low-Dimensional Materials with Interrupted Periodicities, JOURNAL OF ELECTRON MICROSCOPY, Vol.61, No.5, 2012, 285-291

DOI: 10.1093/jmicro/DFS054

- ② N. Karousis, Y. SATO, K. Suenaga, N. Tagmatarchis, Direct evidence for covalent functionalization of carbon nanohorns by high-resolution electron microscopy imaging of C_{60} conjugated onto their skeleton, CARBON, Vol.50, No.10, 2012, 3909-3914
DOI: 10.1016/j.carbon.2012.04.035

- ③ 佐藤雄太・佐々木健夫・沢田英敬・細川史生・富田健・金山俊克・近藤行人・末永和知、軽元素原子を可視化する新型低加速電子顕微鏡の開発、SYNTHESIOLOGY、4巻3号、2011、166-175

DOI: 10.5571/syntheng.4.172

- ④ 佐藤雄太・末永和知、収差補正透過電子顕微鏡による単分子・単原子の観察、日本結晶学会誌、53巻4号、2011、280-284
URL:<http://www.crsj.jp/journal/Vol53/abstract-53-4.html#A8>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 雄太 (SATO YUTA)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノチューブ応用研究センター・主任研究員

研究者番号：90392620