

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656140

研究課題名(和文) レーザープロセスによるSWNT単一ナノチャネルの作製と分子吸脱着現象の観測

研究課題名(英文) Molecular absorption and desorption phenomena of SWNT single nanochannel processed by laser ablation process

研究代表者

河野 正道 (KOHNO, MASAMICHI)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50311634

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は単層カーボンナノチューブを流路とした、直径1～2nmレベルのナノ流路を作製し、分子の吸脱着現象を確認することである。アルコールCVD法で生成した垂直配向カーボンナノチューブに対して、レーザー加工を施すことによって、ナノ流路を作製した。水分子の吸脱着をラマン分光で観測するための測定用セルを設計・製作し、このナノ流路を水蒸気雰囲気曝してラマン分光で観測した結果、ピークの減少およびシフトが観測されたことから、水分子がナノチューブに吸着したものと考えられる。水分子が吸着しているサイトとしてはナノチューブの内部およびナノチューブの外側の両者の可能性が考えられる。

研究成果の概要(英文)：A single walled carbon nanotube, which adsorbed water molecule in its nano channel, was observed using Raman spectroscopy, and two sample's spectrums were compared under the same conditions. The SWNT samples that were vertically aligned on the silicon substrate were used. One of the samples was not covered by polymer whereas the other sample was covered by polymer. In our experiment, a nano channel was made using a nanosecond pulse laser. The cell with the laser-processed sample in it was set on the Raman spectroscopy's platform. The SWNT successfully adsorbed water molecule in its nano channel. With the Raman spectroscopy, Radial Breathing Mode (RBM), D-band, and G-band were mainly observed. The RBM, D-band, and G-band originated from radial vibration frequency, defective structure, and graphite structure respectively. One of the samples that is not covered by polymer showed the RBM shift and diminishing due to water molecules adsorption on the surface or in nano channel.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学 熱工学

キーワード：ナノチューブ レーザー 吸着

1. 研究開始当初の背景

ナノスケールの空間を有するナノチャネル(流路)やナノ細孔は吸着材・触媒などに用いられ、我々の生活に欠かせない材料となっている。ゼオライトやシリカゲルに代表される多孔性材料に関しては、直径が1nm程度の細孔も開発されているが、直径が数nmレベルの単一ナノチャネルの開発は困難となっているため、デバイス設計等を考慮した場合の自由度が大幅に制限される。またサイズのみならず構造や界面特性を制御すること、ナノチャネル内の熱流体現象をいかに観察するかも重要な課題となっている。

本研究では単層カーボンナチューブ(Single Walled Carbon Nanotube: 以下SWNT)を用いてナノチャネルの作製を試みる。SWNTを用いる理由として、直径を1~2nmの範囲で正確に制御することが可能。チャネル内表面を原子レベルで平滑にすることが可能。ラマン分光や蛍光分光を適用することにより、SWNT自身をその内部状態を探るプローブとして利用することが可能の3つが挙げられる。

ナノスケールの空間内で起きる熱流体現象を理解するためには、チャネル構造や表面特性が明らかな材料を作製し、実験条件を正確に制御した上で吸着特性や物質輸送特性の実験を行うことが重要となる。本研究で作製するSWNTナノチャネルはサイズが1~2nmと従来のナノチャネルと比較し大幅に小さなことに加えて、表面特性が明瞭なので、ナノスケールの空間内で起きる熱流体現象を理解するための強力なツールとなることが期待される。

2. 研究の目的

本研究の目的はSWNTをチャネル流路とした、直径1~2nmレベルのナノチャネルを作製し、分子の吸脱着現象を確認することである。基板上にSWNT垂直配向および水平配向成長させる技術とレーザーアブレーションプロセス技術を駆使してナノチャネルの作製を行う。従来のナノチャネル等と比較してサイズが1~2nmと大幅に小さいチャネルであること、チャネル内表面が原子レベルで平滑なこと、SWNT自体が内部状態を観察するプローブとして利用できることが本研究の特色となっている。

3. 研究の方法

SWNTナノチャネルを効率よく作製すると同時に、SWNTが持つ様々な光学特性を失うことなく複合化できるポリマー(PDMSなど)にてSWNT-ポリマー複合材料の開発を行った。SWNTはアルコールCVD法を中心として生成した。その後、ナノ秒パルスレーザー(波長領域:紫外~赤外)を用いることによって、ポリマー材のレーザーアブレーション現象に及ぼすパルス幅や波長の影響を把握した上で、SWNTナノチャネルの作製を行い、SWNTナノチャネルによる分子検出法の開発をラマン分光法にて行い、ナノチャネル

内における流体現象、界面でのイオンの振る舞いなどナノスケールにおける特殊な現象の分析を試みた。

4. 研究成果

図1に本研究で用いたレーザー加工光学系のシステム図を示す。レーザー発振機はナノ秒QスイッチNd:YAGレーザーでパルス幅は約10ナノ秒、発振周期は10Hzまた1064nm,532nm,355nmおよび266nmのレーザー光を使用できるシステムになっている。本研究では実験の容易さから波長532nmの光と、可視~赤外のレーザー光とはアブレーション過程における効果が異なることが期待される波長266nmの2つの波長を選択した。レーザーの出力はレーザー本体直後に配置されるNDフィルターにて、照射パルス数は光路上に設置されたシャッターにて制御した。レーザー本体から発振された光には若干異なる波長が混じるため、プリズムによって目的外の光が集光系に進行しないようにした。プリズムによって曲げられたレーザーは凹レンズおよび凸レンズにより直径を拡大させることによって試料にレーザー光が照射される際のビームプロファイルの向上を図った。また本研究ではレンズによって光を集光させる際に、より小さなスポット径とするためにME(Multi Element Optics)レンズを用いた。MEレンズはレーザー光の波長ごとに設計されているため、波長を変更する際は

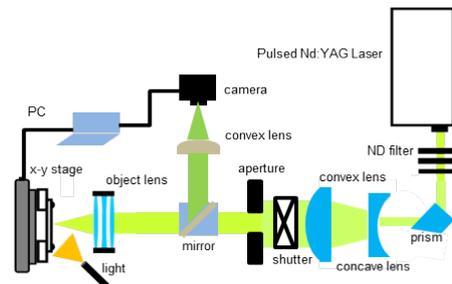


図1 本研究で用いたレーザー加工システムの光学系。ナノ秒パルスレーザーを光源とし、波長532nmおよび266nmのレーザー光を使用することが可能である。



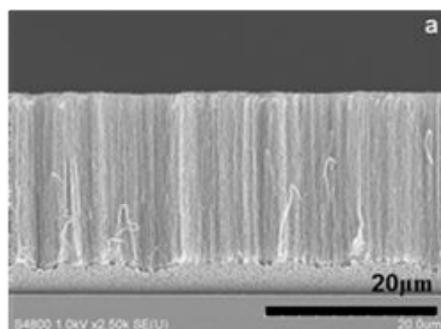
図2 レーザー加工システムの写真。右端がレーザー本体である左奥が加工部である。

レンズも併せて変更した．さらに焦点距離の調整をし易くするために CCD カメラを設置した．レーザー加工を行った試料の観察は走査型電子顕微鏡 (SEM : Scanning Electron Microscope) にて行った．

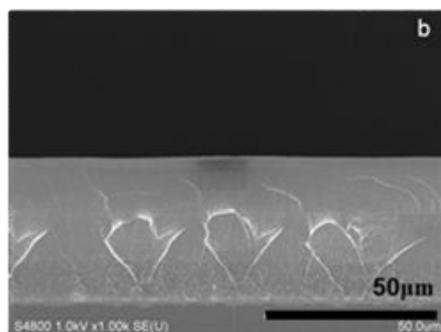
図 2 にレーザー加工システムの写真を示す．右端がレーザー本体であり，左奥が加工部である．減圧下での加工実験も可能とするため，真空チャンバーを設置したが，本研究では大気圧中での実験と減圧下での実験にて顕著な差が見られなかった．

図 3 に本研究で用いた(a) 垂直配向単層カーボンナノチューブ膜(以下：VA-SWNT 膜)と(b) VA-SWNT 膜を PDMS で硬化させた試料の断面 SEM 写真を示す．VA-SWNT 膜はシリコン基板に触媒となるナノ粒子を担持させ，アルコール CVD 法にて生成した．(a)の写像是典型的な VA-SWNT 膜の断面 SEM 写真となっており，厚みは約 20 μm であることが分かる．これに対して(b)では PDMS によってナノチューブが硬化されたことから(a)とは大部様相が異なっている．

図 4 に本研究で生成した試料のラマンスペクトルを示す．励起波長は 488nm であり，SWNT 特有の 200 cm^{-1} 付近の RBM と 1600 cm^{-1} 付近の G バンドが観測された．また 1300 cm^{-1} 付近の D バンドと G バンドの強度比からナノチューブの品質に関する情報を得ることが知られているが，G バンドの強度が D バンド



a : Vertical aligned SWNT before the fabrication of PDMS polymer



b : Vertical aligned SWNT after the fabrication of PDMS polymer

図 3 本研究で用いた(a) VA-SWNT 膜と(b) VA-SWNT 膜を PDMS で硬化させた試料の断面 SEM 写真．

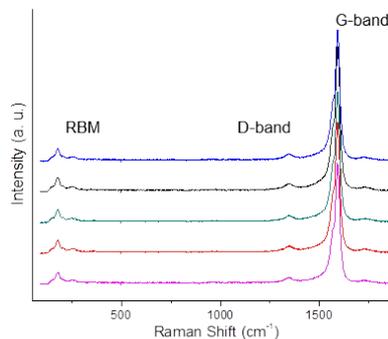


図 4 本研究で作製した試料のラマンスペクトル (励起波長 488nm)．

の強度より大幅に大きいため，高品質のナノチューブを生成出来ていることが分かる．

図 5 に本研究で作製した試料の概念図を示す．(a)は生成された状態の VA-SWNT 膜であり，(b)はこの試料に対してレーザーを照射し，膜の上面にダメージを生じさせた試料である．(c)は VA-SWNT 膜を PDMS で硬化させた試料であり，(d)はこの試料に対してレーザーを照射し，膜の上面にダメージを生じさせた試料である．図 3(a)では一見，ナノチューブが隙間無く生成されている様に見えるが，これまでの研究でナノチューブ間に空間があることが知られており，この空間を埋めるために，ナノチューブ膜を PDMS で硬化させた．水分子等がナノチューブの表面で吸着されるとナノチューブの半径方向の振動が，分子の吸着による影響を受け，RBM 領域のピークが 3 cm^{-1} 程のわずかなブルーシフトが起こることが予測される．さらにナノチューブの表面に分子が吸着することにより RBM 強度

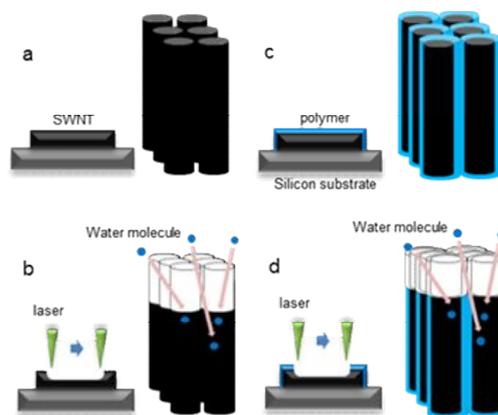


図 5 本研究で作製した試料の概念図．(a) 生成された状態の VA-SWNT 膜．(b)は (a)の試料に対してレーザーを照射し，膜の上面にダメージを生じさせた試料．(c) VA-SWNT 膜を PDMS で硬化させた試料．(d)は(c)の試料に対してレーザーを照射し，膜の上面にダメージを生じさせた試料．

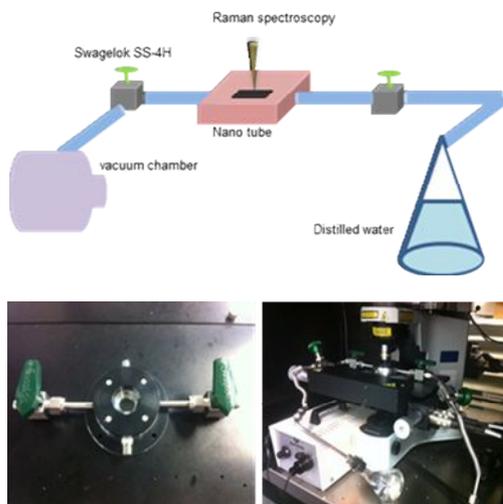


図 6 吸着実験にても用いた(上)セルの概念図と(下)写真.セルはラマン分光装置に取り付けられ,ナノチューブ膜が置かれた周囲環境(水蒸気の有無)が変化した際のラマンスペクトルを取得出来る.

自体も低くなることが知られている.従ってこれらの試料を分子吸着実験に適用することにより,ナノチューブ内外における分子吸着の挙動をラマン分光にて検討した.

図 6 に吸着実験に用いるために設計・製作した(上)セルの概念図と(下)写真を示す.セルはラマン分光装置に取り付けられ,VA-SWNT 膜が置かれた周囲環境(水蒸気の有無)が変化した際のラマンスペクトルを取得出来る仕様となっている.実験ではまずセル内にナノチューブを配置し,真空ポンプによってセル内を真空にした後にラマンスペクトルを取得した.その後,セル内に水蒸気を導入しに再度ラマンスペクトルの取得を行った.

図 7 各資料の周囲環境を(黒)真空ならびに(赤)水蒸気として観測したラマンスペクトルを示す.まず(a)は生成された状態のままの VA-SWNT 膜の結果である.水蒸気に曝した場合に RBM の信号強度が低下したが,ピークのシフトは観測されなかったことから,水分子吸着の判断の有無が困難な状況である.(b)は(a)の試料に対してレーザーで表面にダメージを生じさせた試料であるが,ピークの減少およびシフトが観測されたことから,水分子がナノチューブに吸着したものと考えられる.水分子が吸着しているサイトとしてはナノチューブの内部およびナノチューブの外側の両者の可能性が考えられる.(c)は VA-SWNT 膜を PDMS で硬化させた試料であるが,真空雰囲気と水蒸気雰囲気で差が観測されなかった.これは膜全体が PDMS で覆われているために,水分子が膜に吸着出来なかったと考えられる.(d)は(c)の試料に対してレーザーで表面にダメージを生じさせた試料であるが,(c)の試料同様に雰囲気の差による違いが見られない.水分子が内部に侵入で

きなかったもしくはレーザー加工により十分な開口部を確保出来なかった可能性が考

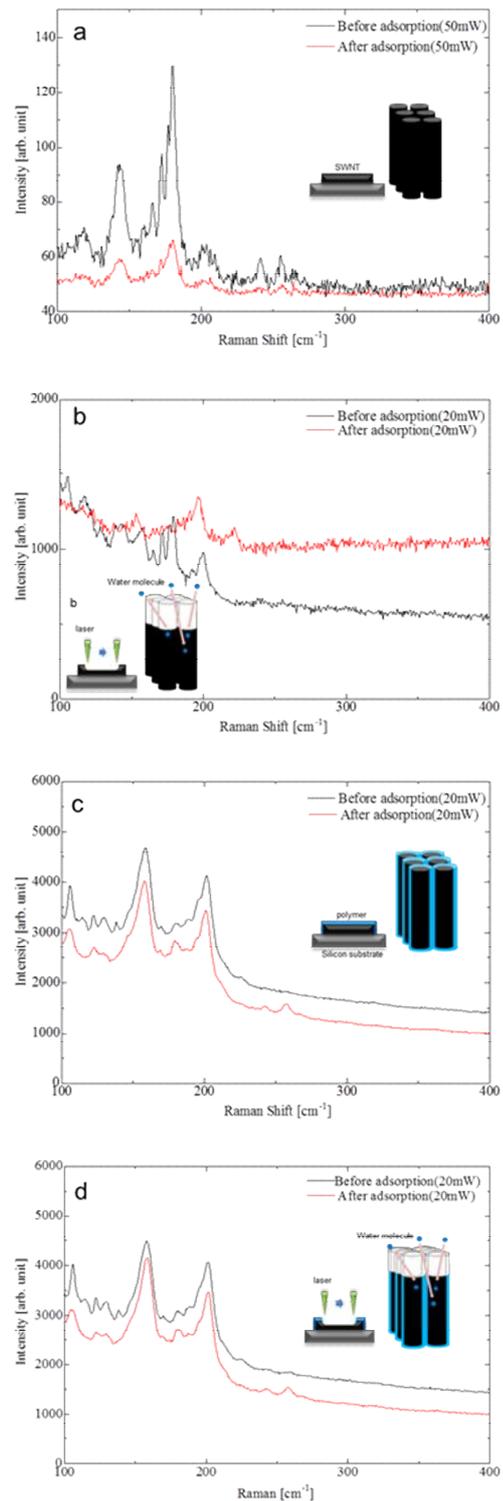


図 7 各資料の周囲環境を(黒)真空ならびに(赤)水蒸気として観測したラマンスペクトル.(a) 生成された状態のままの VA-SWNT 膜.(b) は(a)の試料に対してレーザーを照射し,膜の上面にダメージを生じさせた試料.(c) VA-SWNT 膜を PDMS で硬化させた試料.(d) は(c)の試料に対してレーザーを照射し,膜の上面にダメージを生じさせた試料.

えられる。

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. Kazuhide Shibata, Yohei Tasaki, Yasuyuki Takata, Makoto Hirasawa, Takafumi Seto, Masamichi Kohno "Size classification of CNTs in gas flow with differential mobility analyzer (DMA)" Proceeding of the 3rd International Forum on Heat Transfer, IFHT2012-186, November, CD-ROM, Paper No.186, 2012
2. Kazuhide SHIBATA, Yasuyuki TAKATA, Makoto HIRASAWA, Takafumi SETO, Masamichi KOHNO "CNT synthesis in gas flow with size selected metal particles under low pressure" Proceedings of the 24th International Symposium on Transport Phenomena, CD-ROM, Paper No.187, 2012.
3. Tatsuya HISATSUGU, Kazuhide SHIBATA, Yasuyuki TAKATA, Makoto HIRASAWA, Takafumi SETO, Masamichi KOHNO "SIZE CLASSIFICATION OF CNTS BY DIAMETER AND LENGTH IN LOW PRESSURE" Proceedings of the 24th International Symposium on Transport Phenomena, pp.760-765, 2013.
4. T. Inoue, D. Hasegawa, S. Badar, S. Aikawa, S. Chiashi, S. Maruyama "Effect of Gas Pressure on the Density of Horizontally Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes Grown on Quartz Substrates," J. Phys. Chem. C, (2013), 117, (22), 11804-11810.

[学会発表](計4件)

1. Kazuhide SHIBATA, Yasuyuki TAKATA, Makoto HIRASAWA, Takafumi SETO, Masamichi KOHNO "CNT synthesis in gas flow with size selected metal particles under low pressure", The 24th International Symposium on Transport Phenomena, November 2012, Nagasaki, Japan.
2. Kazuhide SHIBATA, Yasuyuki TAKATA, Makoto HIRASAWA, Takafumi SETO, Masamichi KOHNO "CNT synthesis in gas flow with size selected metal particles under low pressure", Proceedings of the 24th International Symposium on Transport Phenomena, November 2012, New Zealand.
3. 井ノ上泰輝, 長谷川大祐, Saifullah Badar, 千足昇平, 丸山茂夫「水晶基板上での水平配向単層カーボンナノチューブの成長過程」第49回日本伝熱シンポジウム, 2012年5月, 富山.
4. Tatsuya HISATSUGU, Kazuhide SHIBATA, Yasuyuki TAKATA, Makoto HIRASAWA, Takafumi SETO, Masamichi KOHNO "SIZE CLASSIFICATION OF CNTS BY DIAMETER AND LENGTH IN

LOW PRESSURE" The 24th International Symposium on Transport Phenomena, November 2013, Yamaguchi, Japan

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

河野正道 (KOHNO, Masamichi)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 5 0 3 1 1 6 3 4

(2)研究分担者

千足昇平 (CHIASHI, Shohei)

東京大学・大学院工学系研究科・講師

研究者番号: 5 0 4 3 4 0 2 2