

一般セッション(口頭講演) | 17 ナノカーボン・二次元材料：17.1 カーボンナノチューブ，他のナノカーボン材料

📅 2024年9月16日(月) 13:30 ~ 19:15 🏢 A31 (朱鷺メッセ3F)

[16p-A31-1~20] 17.1 カーボンナノチューブ，他のナノカーボン材料

小林 慶裕(阪大)、大矢 剛嗣(横国大)

◆ 奨励賞エントリー

13:30 ~ 13:45

[16p-A31-1]

浮遊触媒気相成長法によるCNT合成条件最適化に向けたその場ラマン分光測定技術の開発

○新垣 良秋¹、藤森 利彦^{1,2}、鄭 サムエル¹、藤田 淳一¹ (1.筑波大数理、2.住友電工)

13:45 ~ 14:00

[16p-A31-2]

Random network formation of carbon nanotubes suspended between nano-pillars via kite-growth mechanism

○劉 元嘉¹、井ノ上 泰輝¹、小林 慶裕¹ (1.阪大工)

14:00 ~ 14:15

[16p-A31-3]

CoとIr触媒を用いた液相合成法による単層カーボンナノチューブ成長

仲見 果倫¹、カマル サラマ²、才田 隆広^{1,2}、○丸山 隆浩^{1,2} (1.名城大理工、2.名城大ナノマテ研)

◆ 奨励賞エントリー

14:15 ~ 14:30

[16p-A31-4]

CNT合成におけるFe触媒寿命へのY層効果

○Le Huy Khuong Duy¹、杉目 恒志²、中野 貴之¹、井上 翼¹ (1.静岡大院工、2.近畿大院総理工)

14:30 ~ 14:45

[16p-A31-5]

その場DRIFTS測定によるカーボンナノチューブ成長下における Al_2O_3 、 SiO_2 担持Co触媒粒子上でのエタノール分解過程の分析

○小山 征哉¹、才田 隆広^{1,2}、丸山 隆浩^{1,2} (1.名城大理、2.名城ナノ研)

◆ 英語発表

15:00 ~ 15:15

[16p-A31-6]

Thermal defect healing of various kinds of single-walled carbon nanotubes in reactive environment

○Man Shen¹、Taiki Inoue¹、Yoshihiro Kobayashi¹ (1.Osaka Univ. Appl Phys)

◆ 奨励賞エントリー

15:15 ~ 15:30

[16p-A31-7]

STM-TERSを用いた単層カーボンナノチューブのカイラル角とGバンド強度の相関の分析

○服部 卓磨¹、瀬田 賢斗¹、春名 泰成¹、斎藤 彰¹、桑原 裕司¹ (1.阪大院工)

15:30 ~ 15:45

[16p-A31-8]

単層カーボンナノチューブの成長に対する多機能ガス原料の速度論的影響の個別追跡

○大塚 慶吾¹、堀澤 駿太¹、丸山 茂夫¹ (1.東大工)

15:45 ~ 16:00

[16p-A31-9]

その場XAFS測定によるNi触媒からの単層カーボンナノチューブ成長メカニズムの解明

○水野 慎也¹、柄澤 周作¹、才田 隆広^{1,2}、成塚 重弥¹、丸山 隆浩^{1,2} (1.名城大理工、2.名城大ナノマテ研)

16:00 ~ 16:15

[16p-A31-10]

IrおよびCo触媒を用いた単層カーボンナノチューブ成長におけるバッファ層が与える効果の違い

○(M2)四本 真央¹、才田 隆広^{1,2}、春山 雄一³、成塚 重弥¹、丸山 隆浩^{1,2} (1.名城大理工、2.名城ナノマテリアル研究センター、3.兵庫県立大高度研)

◆ 奨励賞エントリー

16:30 ~ 16:45

[16p-A31-11]

ボンドオーダーベース機械学習原子間ポテンシャルによる新規超硬質炭素同素体の探索

○(D)小幡 郁真¹、久間 馨²、大塚 慶吾¹、丸山 茂夫¹ (1.東京大工、2.信州大先鋭材料研)

16:45 ~ 17:00

[16p-A31-12]

過渡熱応答測定によるCNTフォレストの熱抵抗評価

○渡辺 倭¹、中野 貴之¹、井上 翼¹ (1.静岡大院工)

17:00 ~ 17:15

[16p-A31-13]

TIM利用に向けたCNTフォレストのフィルム化

○奥村 友貴¹、中野 貴之¹、井上 翼¹ (1.静岡大院工)

◆ 奨励賞エントリー

17:15 ~ 17:30

[16p-A31-14]

カーボンナノチューブのドープ状態における錯体化学と高耐熱化技術

○河崎 佳保¹、小柴 康子^{1,2}、衛 慶碩^{3,4}、赤池 幸紀³、舟橋 正浩^{1,2}、石田 謙司^{1,2,5}、堀家 匠平^{1,2,3,6} (1.神戸大院工、2.神戸大先端膜工学セ、3.産総研ナノ材、4.筑波大院理、5.九大院工、6.神戸大環境セ)

17:30 ~ 17:45

[16p-A31-15]

ソフトアニオン配位によるp型カーボンナノチューブの特異なラマンスペクトル変化

○河崎 佳保¹、西中 茉佑子¹、小柴 康子^{1,2}、衛 慶碩^{3,4}、舟橋 正浩^{1,2}、石田 謙司^{1,2,5}、堀家 匠平^{1,2,3,6} (1.神戸大院工、2.神戸大先端膜工学セ、3.産総研ナノ材、4.筑波大院理、5.九大院工、6.神戸大環境セ)

◆ 奨励賞エントリー

18:00 ~ 18:15

[16p-A31-16]

カーボンナノチューブ配向膜による高偏光度熱光源の開発

○(DC)俣野 眞一朗¹、Zacheo Andrea¹、志村 惟¹、Yu Shengjie²、Doumani Jacques²、小松 夏実²、河野 淳一郎²、牧 英之^{1,3} (1.慶大、2.ライス大、3.慶大スピントロニクス研究センター)

18:15 ~ 18:30

[16p-A31-17]

タンニン酸を用いた新規カーボンナノチューブヒドロゲルの開発

○大久保 敦康¹、大矢 剛嗣^{1,2} (1.横国大理工、2.横国大 IMS)

◆ 奨励賞エントリー

18:30 ~ 18:45

[16p-A31-18]

CNTを面直方向に電界整列させた樹脂シートの作製

○市来 宗一郎¹、久保田 吉彦¹、田中 直樹¹、稲葉 優文¹、中野 道彦¹、末廣 純也¹ (1.九州大学)

18:45 ~ 19:00

[16p-A31-19]

ビニルシランを用いたCVD法による多層CNT上へのSiCコーティング

○大島 直人¹、土射津 佑起¹、上原 賢一²、福地 真也³、中井 康夫³、五島 敬史郎¹、安原 重雄²、竹内 和歌奈¹ (1.愛知工業大学、2.株式会社ジャパンアドバンスケミカルズ、3.高圧ガス工業株式会社)

◆ 奨励賞エントリー

19:00 ~ 19:15

[16p-A31-20]

K平均法を用いたCNT/エポキシ樹脂複合材料界面の樹脂構造の分類

○平石 剣舞¹、屋山 巴¹、赤城 文子¹ (1.工学院大)

浮遊触媒気相成長法による高品質 CNT の連続合成条件獲得に向けた その場ラマン分光測定技術の開発

Development of In-situ Raman spectroscopy methods

for continuous synthesis of high-quality CNTs by floating catalyst vapor growth method

筑波大数理¹, 住友電工² ○新垣 良秋¹, 藤森 利彦^{1,2}, 鄭 サムエル¹, 藤田 淳一¹

Univ. of Tsukuba¹, Sumitomo Electric Industries, Ltd.²,

○Yoshiaki Shingaki¹, Toshihiko Fujimori^{1,2}, Samuel Jeong¹, Jun-ichi Fujita¹

E-mail: s2420296@u.tsukuba.ac.jp

カーボンナノチューブ(CNT)はその高強度かつ軽量という特性から高強度材料としての実用化が期待されている。実用化するには高品質かつ長尺な CNT を大量に合成する必要がある。浮遊触媒化学気相成長法(FCCVD 法)が CNT を連続的に合成する手法として注目されている。しかし、FCCVD 法では原料触媒の濃度やキャリアガス流量などの合成パラメーターによって CNT の品質や収率が大きく左右されるため、品質管理が課題となっている。そこで本研究では、FCCVD 法により合成された飛翔 CNT の品質を、合成直後にその場で評価するラマン分光技術を開発した。また、触媒原料濃度の変化が CNT 品質に与える影響をリアルタイムで観察し CNT 成長メカニズム解明を試みた。本技術は CNT 連続生産時の合成条件をリアルタイムでフィードバック制御する手法として期待される。

FCCVD 法による CNT 合成は炭素源としてエタノール溶媒を、CNT 成長用触媒としてフェロセンを用い 1000 °C の電気炉で行った。飛翔 CNT のラマンスペクトルを取得するために、合成炉下流部に励起光として 532 nm のレーザーを照射した。集光光学系と分光器を組み合わせることで飛翔 CNT からのストークス散乱光を取得した(Fig. 1)。Fig. 2 にそれぞれ触媒濃度の異なる二つの原料を投入し CNT を合成した際に取得したラマンスペクトルを示す。まず、1590 cm⁻¹に見られるピークは CNT の六員環構造に起因する G-band であり、飛翔 CNT 由来のラマンスペクトルをとらえたものと考えられる。そして、不純物や欠陥由来の D-band(1350 cm⁻¹)の強度は触媒濃度 0.1 wt% を用いて合成した CNT の方が触媒濃度 1 wt% を用いて合成した CNT よりも低いことがわかった。以上より、FCCVD 法によって合成した飛翔 CNT のその場ラマン分光技術を開発し触媒濃度変化による生成 CNT の品質をリアルタイムに評価することに成功した。当日は合成開始から終了時までの飛翔 CNT のラマンスペクトルの時間変化について詳細を報告する。

謝辞：本研究は、防衛装備庁安全保障技術研究推進制度 JPJ004596 の支援を受けて実施した

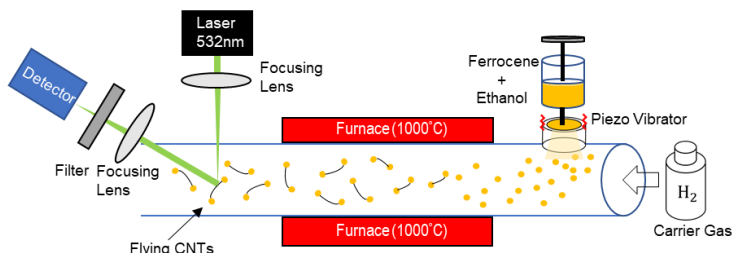


Fig. 1 In-situ Raman spectroscopy system of flying CNTs

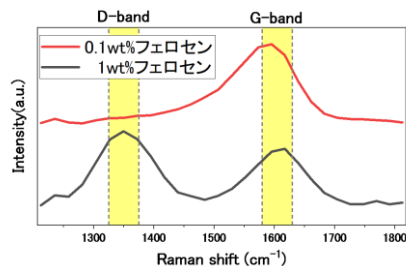


Fig. 2 Raman spectra of flying CNTs

Random network formation of carbon nanotubes suspended between nano-pillars via kite-growth mechanism

Osaka Univ.¹, °Yuanjia Liu¹, Taiki Inoue¹, Yoshihiro Kobayashi¹

E-mail: liu.y@ap.eng.osaka-u.ac.jp

Carbon nanotube (CNT) networks have garnered considerable attention for their exceptional electronic properties. The self-assembly of CNT networks presents promising prospects for artificial neural networks, especially for physical reservoirs reliant on random networks [1]. Dai et al. have previously demonstrated extensive CNT networks using chemical vapor deposition (CVD) techniques [2], indicating controllable fabrication potential. Additionally, kite-growth [3,4] is effective to elongate the CNT array length suspended in the network [5], further propelling CNT networks in electronics. This study aims to explore the fabrication of CNT random networks connecting between nano-pillars with assistance of the kite growth process. By optimizing the pillar spacing on quartz substrates, we achieve a balance between longer CNT spans driven by kite growth and shorter CNT spans resulting from capture by closely spaced pillars. This approach streamlines synthesis while enhancing the structural and electronic properties of the CNT networks.

The CNT networks were synthesized at 930°C via kite-growth mechanism, utilizing FeCl₃ as the catalyst precursor and ethanol as the carbon source. Figure 1 shows the resulting CNT networks on the quartz substrate with pillars. A primary electron energy of 5 keV in scanning electron microscope (SEM) was selected for enhanced visualization of bridging CNTs. At lower primary electron energies, the CNTs on the substrate surface become very bright due to the influence of electron beam-induced current [6], which interferes with observation. According to the kite growth mechanism, the convection effect caused by the vertical temperature gradient lifts the CNTs on the pillars. Then, horizontal laminar flow carries and aligns the growing CNTs. However, if the pillars are close enough, this can cause perturbation of gas flow, leading to CNT oscillation. These pillars provide attachment points for the nearby oscillating CNTs. Once in contact, van der Waals forces capture the CNTs, causing them to form bridging structures regardless of the gas flow direction. Other CNTs that are not captured continue to follow the kite growth mechanism, forming bridges along the gas flow direction. The length of the bridging structures depends on the spacing between the pillars. If the spacing increases, the likelihood of CNTs being captured by closely pillars decreases, making it harder for bridging CNTs longer than 10 μm to form. On the other hand, CNTs along the gas flow direction can still span much longer distances, such as 50 μm or more, as determined by the kite growth mechanism. By designing specific pillar spacings, CNT networks with different structures can be easily achieved. This work paves the way for the application of random CNT networks in the field of artificial intelligence, particularly in serving as physical reservoirs.

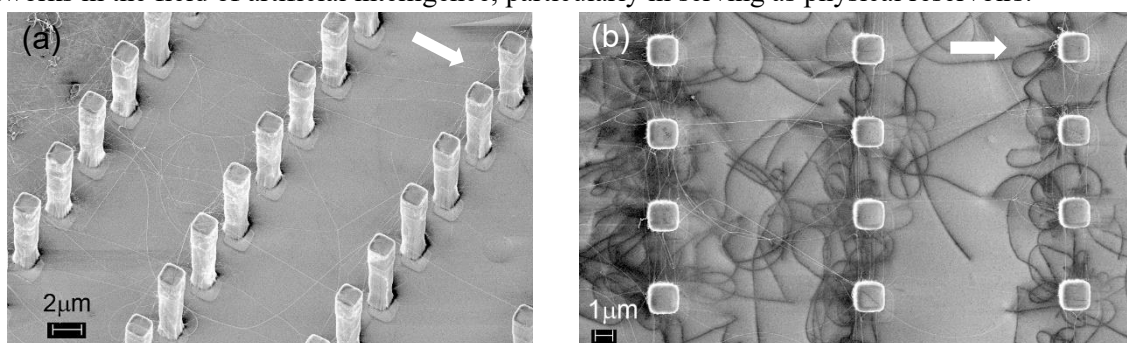


Fig.1 SEM images of CNT networks taken under different viewing angles. (a) Oblique View. (b) Top View. The white arrows indicate the direction of gas flow. Note that the black lines represent CNTs attached to the substrate, while the white lines depict bridging CNTs.

[1] H. Tanaka *et al.*, Neuromorph. Comput. Eng. 2 (2022) 022002.

[2] N.R. Franklin *et al.*, Adv. Mater. 12 (2000) 890. [3] S. Huang *et al.*, Nano Lett. 4 (2004) 1025.

[4] Y. Liu *et al.*, Carbon 214 (2023) 118309. [5] H. Liu *et al.*, Nanotechnol. 20 (2009) 345604.

[6] Y. Homma *et al.*, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 1750.

This work was partially supported by JSPS, KAKENHI, Nanofabrication Platform in Nanotechnology Open Facilities, and Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University.

Co と Ir 触媒を用いた液相合成法による単層カーボンナノチューブ成長

Liquid-phase synthesis of SWCNTs with Co and Ir catalysts

名城大理工¹, 名城大ナノマテ研² 仲見 果倫¹, カマル P サラマ², 才田 隆広^{1,2},
○丸山 隆浩

Meijo Univ.¹, Meijo Nanomaterial Res. Center², Univ. of Hyogo³

Karin Nakami¹, Kamal P Sharma¹, Takahiro Saida^{1,2}, ○Takahiro Maruyama^{1,2},

E-mail: takamaru@meijo-u.ac.jp

はじめに 炭素源となる液体中で触媒粒子を高温状態にすることで、カーボンナノチューブ(CNT)を生成させる液相合成 (LPS; Liquid-phase synthesis) 法が報告されている[1, 2]。LPS 法は真空装置が不要なため、低コストで CNT の作製が可能である。しかし、過去の報告では、垂直配向した CNT が得られる場合があるものの、生成する CNT のほとんどが多層であった。この原因として、LPS 法に用いた触媒の粒子サイズが十分に小さくなかったことが考えられる。本研究では、粒径数 nm の金属ナノ粒子を触媒として用い、エタノールを原料とする液相成長を行うことで、比較的高品質の単層 CNT (SWCNT) を得ることができたので報告する。

実験方法 パルスアークプラズマ蒸着装置を用いて、Co および Ir 触媒ナノ粒子を SiO₂/Si 基板上に堆積させた。堆積量は放電パルス数(DPN)で制御した。これらの基板をエタノール中に浸したのち、通電加熱により、700~800℃の状態に保ち、10 分間の CNT 成長を行った。作製した試料をラマン分光, SEM および TEM 観察により評価した。

結果と考察 Fig.1(a), (b)は、異なる放電パルス数 (DPN) で堆積させた Co 触媒を用いて、LPS 法により CNT 成長を行った試料のラマンスペクトルである。各スペクトルにおいて低波数領域に RBM ピークが、高波数領域に G バンドピークがみられることから SWCNT が成長していることがわかる。また、触媒堆積量が増えるにつれ、G バンドピーク強度が減少した。RBM ピークの波数から見積もった SWCNT 直径は主に 1.0 から 1.6 nm の間に分布していた。最適条件である放電パルス数 4 で堆積した触媒を用いて作製した SWCNT の G/D 比は 15 以上あり、LPS 法としては良好な結晶性をもつ SWCNT が得られた。また、SEM 観察から、最適成長条件では蜘蛛の巣状の SWCNT が生成していることがわかった(Fig. 1(c))。

Ir を触媒に用いた場合も、同様に LPS 法を行い、SWCNT が生成することがわかった。生成量は Co 触媒に比べると少ないものの、SWCNT 直径は 1.0 nm 以下で、CVD 法の場合と同様[3]、Ir 触媒からは細径の SWCNT が得られた[4]。

謝辞 本研究の一部は名城大学ナノマテリアル研究センター、および文科省マテリアル先端リサーチインフラ事業 (分子科学研究所) の支援を受けて実施した。

参考文献

- [1] H. Gamo et al. Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) 6339.
- [2] K. Yamagiwa et al. Carbon 98 (2016) 225.
- [3] T. Maruyama et al. Appl. Surf. Sci. 509(2020) 145340.
- [4] T. Maruyama et al. *in press*, J. Nanoparticle Res.

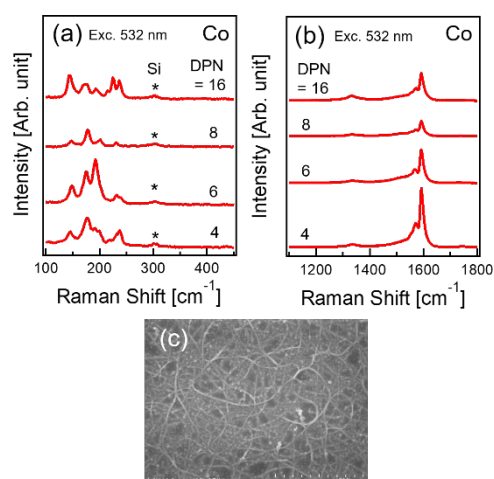


Fig. 1 (a) RBM region and (b) the high frequency region of Raman spectra of SWCNTs grown at 700°C by LPS with Co catalysts. (c) TEM image of SWCNTs grown at 700°C by LPS with Co catalysts deposited by 4 DPN.

CNT 合成における Fe 触媒寿命への Y 層効果

Effects of Y on Fe catalyst lifetime in carbon nanotube growth

静岡大院工¹, 近畿大² ○レフイクーンユイ¹, 杉目恒志², 中野貴之¹, 井上翼¹

Shizuoka University¹, Kindai University², ○Le Huy Khuong Duy¹, Hisashi Sugime²,

Takayuki Nakano¹, Yoku Inoue¹

E-mail: le.huy.khuong.duy.19@shizuoka.ac.jp

【緒言】 CNT (carbon nanotube) 成長過程において Fe 触媒状態は動的に変化しており、時間と共に横方向及び担持層方向へ拡散する。触媒ナノ粒子を定常状態に保つことは難しく、ある一定時間経過すると触媒失活が進み CNT 成長は停止する。これまで、触媒長寿命化には、酸化物の標準生成ギブスエネルギー (ΔG) が大きい Gd が顕著な効果を有することが報告されている[1]。本研究では、Gd よりも大きな ΔG を持つ Y の Fe 触媒寿命長期化効果を調べた。

【実験】 Si 基板上にスパッタリングにより SiO₂ (20nm)、Al₂O₃ (3nm)、Y (0.24nm)、Fe (2.0nm) を成膜した。C₂H₂ を炭素源とし、コールドガス化学気相堆積法 (CVD 法) で CNT を合成した。また、成長促進のため H₂O とフェロセンの蒸気をキャリアガス Ar とともに供給した。

【結果と考察】 Fig.1 に CNT の成長時間と CNT フォレスト長の関係を示す。Y 層なしでは、成長は 2 時間程度で停止し長さは 0.5mm であった。一方、Y 層を導入した場合、CNT 成長は 6 時間程度継続し、長さは 4mm に達した。これらの結果から、Y 層の導入は明らかに触媒寿命の長期化に効果があると分かった。さらに H₂O を供給すると、成長は 9 時間程度継続し長さは 9.5mm に達した。H₂O に加えフェロセンを供給した場合、CNT は 18 時間成長し 13.8mm となった。Fig.2 に Y と H₂O 及びフェロセンを導入して合成した CNT フォレストを示す。以上より、Y 層導入及び H₂O、Fe 同時供給は触媒状態の長期安定化に寄与することがわかった。

【参考文献】 [1] H. Sugime et al. Carbon **172**, 772-780 (2021).

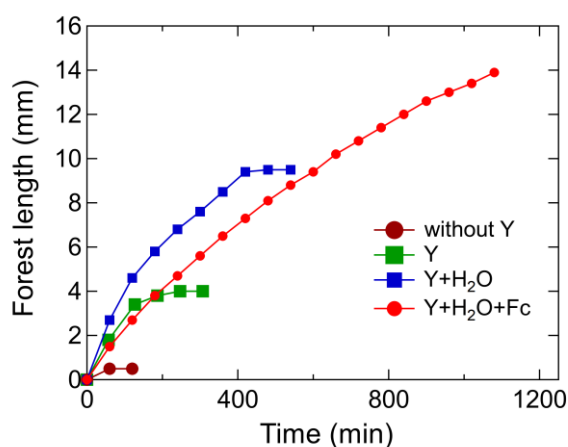


Fig.1 Growth profiles of the CNT forests without Y, with Y, with Y and H₂O, with Y and H₂O and ferrocene.

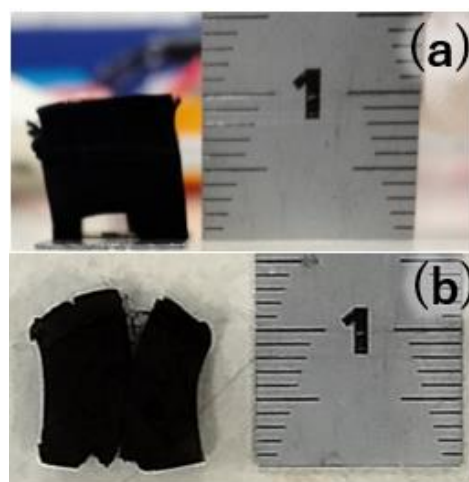


Fig.2 CNT forests grown (a) with a Y layer and H₂O, (b) with Y, H₂O and ferrocene.

その場 DRIFTS 測定によるカーボンナノチューブ成長下における Al_2O_3 , SiO_2 担持 Co 触媒粒子上でのエタノール分解過程の分析

Analysis of dissociation process of ethanol on Co catalysts
supported on Al_2O_3 and SiO_2 by *in situ* DRIFTS measurement

名城大理工¹, 名城大ナノマテ研² ○小山 征哉¹, 才田 隆広^{1,2}, 丸山 隆浩^{1,2}

Meijo Univ.¹, Meijo Nanomaterial Res. Center², ○Yukiya Koyama¹, Takahiro Saida^{1,2},

Takahiro Maruyama^{1,2}

E-mail: takamaru@meijo-u.ac.jp

はじめに

カーボンナノチューブ (CNT) の成長メカニズムに関しては未だ不明な点が多く、CNT 成長に一般に用いられる CVD 法において CNT 成長時の触媒表面での原料ガス分解過程を直接調べた報告はほとんどない。我々のグループでは、その場拡散反射フーリエ変換赤外分光 (DRIFTS) 測定に注目し、アルコール CVD 法における CNT 成長時の Co 触媒と Ir 触媒粒子表面での中間生成物について調べている。前回の応物学会では、 Al_2O_3 と SiO_2 に担持された Co 触媒と Ir 触媒上での分解過程を報告した[1]。本研究では、 Al_2O_3 と SiO_2 に担持された Co 触媒上での中間生成物の温度依存性の分析を行い、分解経路の比較を行った。

実験方法

酢酸コバルト四水和物を $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2 粉末にそれぞれ混合し、焼成して Co 触媒が酸化物の粉末に担持された試料を作製し、DRIFTS 測定に用いた。また比較のため、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2 粉末のみの試料も同様に作製し DRIFTS 測定に用いた。試料は 300°C から 700°C までの温度範囲で 100°C ごとに測定を行った。目的温度まで昇温した後、エタノールガスを 5 Pa 供給し、10 分間 CNT 成長を行った。この間、1 分ごとに DRIFTS 測定を行い、担体による違いを比較した。CNT 成長後の試料は、ラマン分光、XPS、TEM 観察を用いて評価を行った。

結果と考察

図 1(a)、(b)に 300°C から 700°C の各温度における Co/ Al_2O_3 と Co/ SiO_2 の DRIFTS スペクトルを、また、図 1(c)、(d)に 700°C での DRIFT 測定後の試料の TEM 像を示す。Co/ Al_2O_3 の場合、各温度において 1576 と 1447 cm^{-1} に acetate による吸収ピークがみられたのに対し、Co/ SiO_2 の場合は 500°C 以上で 1750 cm^{-1} に acetaldehyde 由来のピークがみられた。それぞれの試料において、中間生成物のピーク強度が温度により変化しており、中間生成物とエタノールの分解効率が温度により変わることがわかった。

700°C での DRIFT 測定後の試料に対しラマン分光測定を行ったところ G-band ピークが存在し、また TEM 観察からも CNT が成長していることが確認できた (図 1(c)、(d))。以上から、CNT 成長において、Co 触媒上でのエタノールの分解過程と中間生成物が担持体に用いる金属酸化物種により異なることが明らかとなった。

謝辞

本研究の一部は私立大学研究ブランディング事業、名城大学ナノマテリアル研究センター、および文科省マテリアル先端リサーチインフラ事業 (分子科学研究所) の支援を受けて行った。

参考文献

[1] 小山征哉他 第 71 回応用物理学会春季学術講演会 22p-P07-1 (2024).

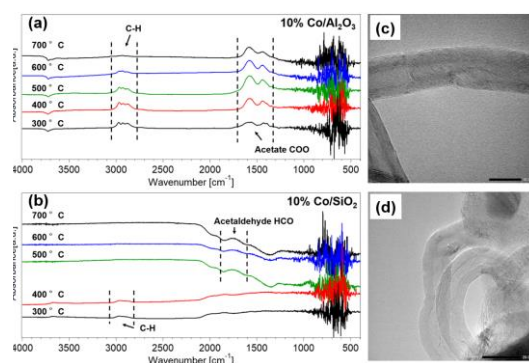


Fig.1 *In situ* DRIFTS spectra of (a) Co/ Al_2O_3 and (b) Co/ SiO_2 from 300°C to 700°C and TEM images after DRIFT analysis at 700°C for (c) Co/ Al_2O_3 and (d) Co/ SiO_2 .

Thermal defect healing of various kinds of single-walled carbon nanotubes in reactive environment

°Man Shen, Taiki Inoue, Yoshihiro Kobayashi

Department of Applied Physics, Osaka University, Osaka 565-0871, Japan

E-mail: shen.m@ap.eng.osaka-u.ac.jp

[Introduction] The extremely outstanding properties of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) have attracted broad and extensive research interest since the discovery of them. However, the performances of as-synthesized SWCNTs are usually lower than our expectations because of the defects. To extract full potential of SWCNTs, defect healing is highly demanded. In the past research, we had achieved the defect healing at relatively low temperature on our as-synthesized SWCNTs from nanodiamond (ND) with the assistance of C_2H_2 , CO_2 and the combination of C_2H_2 and CO_2 [1-3]. However, the amount of the SWCNTs grown on the substrate is too small. For practical applications, large-scale repair experiments are necessary. Here we employ our defect healing methods on super-growth CNTs (SG-CNT) which is a kind of commercial SWCNTs and compare the healing effect on different types of SWCNTs, including SG-CNTs and as-synthesized SWCNTs from ND (ND-CNTs). The results show that our defect healing methods, when applied to SG-CNTs, has completely different effects than ND-CNTs, which provides new experimental evidence for studying the defect healing mechanism of SWCNTs.

[Experiment] SG-CNTs powder (ZEONANO®SG101) with average diameter around 3–5 nm, I_G/I_D around 2.5 was purchased from Zeon Nano Technology Co., Ltd and used with no further treatment [4]. ND-CNTs with diameter 1–2 nm, I_G/I_D around 9 were grown from ND on Si substrate [1-3]. As shown in Fig. 1 (a), in two-stage defect healing, SG-CNTs were firstly heated in 0.5% CO_2 under 950 °C for 1 min, then heated in 0.4% C_2H_2 for 60 min at 1000 °C and repeat. As comparison, SG-CNTs were also heated in 0.5 % CO_2 at 950 °C for 1 min. Defects in CNTs were analyzed by Raman spectroscopy based on the intensity ratio of the G-band to the D-band I_G/I_D with an excitation wavelength λ_{ex} of 633 nm. Thermogravimetric analysis (TGA) with sample mass ranged from 0.5–1.5 mg was carried out with 200 sccm air flowing using a heating rate of 5 °C/min from room temperature to 800 °C.

[Result and discussion] Fig. 1 (b) shows the TGA of SG-CNTs after different heat treatments. The peak temperatures (T_{peak}) in the derivative thermogravimetric (DTG) can be used to analyze the oxidation stability and quality of the CNTs. Generally, the higher T_{peak} , the higher the quality of the CNTs. From Fig. 1(b), we can see that after heat treatment in CO_2 and after the first two-stage defect healing, the T_{peak} decreased, indicating that the quality of SG-CNTs decreased after heat treatment in CO_2 and the first two-stage defect healing, implying an increase in impurity and defect content. However, when the sample, which had already undergone the first two-stage defect healing, was healed again, the T_{peak} increased and became higher than that of pristine SG-CNTs. This indicates that the second two-stage defect healing improved the quality of SG-CNTs, reducing the impurity and defect content. This is different from the results we previously obtained from ND-CNTs [2,3]. Fig. 1 (c), (d) compares the changes in the I_G/I_D of ND-CNTs, the I_G/I_D of SG-CNTs, the T_{peak} of SG-CNTs as the number of defect healing increases. The different diameters of ND-CNTs and SG-CNTs may be the reason for the different result, since small diameter SWCNTs are usually more sensitive and active than large diameter SWCNTs.

[References]

- [1] M. Wang et al., Appl. Phys. Express **16**, 015002 (2023). [2] M. Shen et al., 65th FNTG, 2P-9 (2023). [3] M. Shen et al., 71st JSAP Spring Meeting, 22p-PO7-11 (2024). [4] K. Hata et al., Science **306**, 1362 (2004).

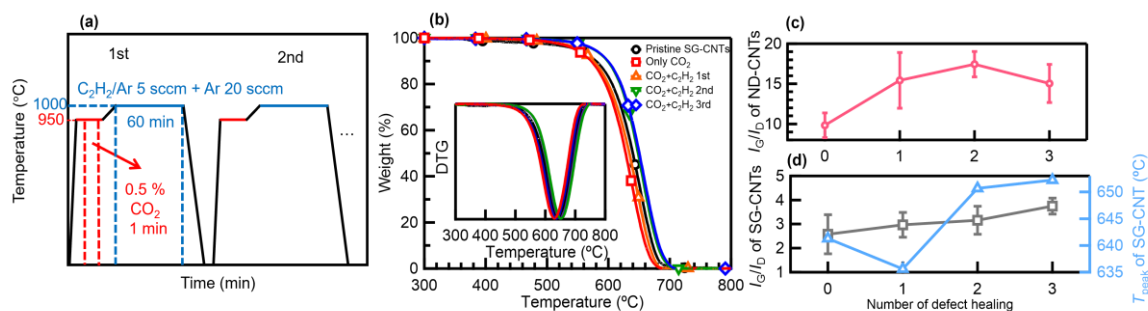


Fig.1 (a) Temperature-time schematic diagram of two-stage defect healing. (b) TGA of SG-CNTs after different heat treatments. Inset: DTG of SG-CNTs after different heat treatment respectively. (c) Changes in I_G/I_D of ND-CNTs (above graph). (d) Changes in I_G/I_D of SG-CNTs (bottom, left, black axis) and T_{peak} of SG-CNTs (bottom, right, blue axis).

STM-TERS による単層カーボンナノチューブの G バンド強度とカイラル角の相関の解析

Analyze of correlation between chiral angle and G band intensity of single-walled carbon nanotube by STM-TERS

阪大院工¹ 服部卓磨¹, 瀬田賢斗¹, 春名泰成¹, 齋藤彰¹, 桑原裕司¹

Osaka Univ.¹, [○]Takuma Hattori¹, Seta Kento¹, Taisei Haruna¹, Akira Saito¹, Yuji Kuwahara¹,

E-mail: hattori@prec.eng.osaka-u.ac.jp

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は、特異な 1 次元のバンド構造に由来するさまざまな電子物性をもつ。SWCNT の巻き方は、カイラル指数とよばれるグラフェンナノシートの巻き方の向きによって定義されており、この巻き方によって電気伝導率やバンドギャップなどの電子物性を制御することができる。Raman 分光測定は、SWCNT の巻き方や電子物性を評価するために、古くから使われており、例えば、200-250 cm^{-1} 付近の RBM モードは、SWCNT の半径の評価に、1580 cm^{-1} 付近の G バンドの形状は、金属型、半導体型の識別に用いられてきた^[1]。しかし、通常の Raman 分光測定では、光の回折限界によってその空間分解能が数 μm 程度に制限されていた。

走査トンネル顕微鏡(STM)の探針を用いた探針増強ラマン散乱(TERS)分光測定(STM-TERS)は、STM の原子分解能観察による、SWCNT のカイラル指数の同定、のひずみ、欠陥の評価に加えて、TERS によって振動情報を高空間分解能で取得することができる。これまでに、STM-TERS により、SWCNT の電子状態や欠陥を数 nm の空間分解能で調べられてきた^[2,3]。しかし、原子分解能レベルで測定可能な STM の利点は生かされておらず、各々の SWCNT のカイラル指数については議論されてこなかった。そこで、本研究では、STM と TERS をさまざまな SWCNT について調べ、カイラル指数と Raman 分光、特に G バンドの強度をナノスケールの空間分解能で解析した。

グラスファイバー上に滴下した SWCNT を、超高真空下で、清浄化した Au(111)基板上に接触させることで、SWCNT を Au(111)基板に付着させた。始めに STM の原子分解能観察により、約 30 本の半導体の SWCNT について六角形構造を取得し、六角形構造の向きからカイラル指数を特定した。これらの SWCNT について TERS 測定を行ったところ、G-バンドの強度と G+のバンドの強度比が、カイラル角が 15-20 度付近で大きくなり、30 度付近では、小さくなることを明らかにした(Fig.1)。この結果は、カイラル角が大きいときに、G-バンドの強度に由来するフォノン電子相互作用が小さくなるためと考えられる^[4]。本研究により、G-と G+バンドの強度比で、SWCNT のカイラル指数を評価できることが示唆された。

[1] A. Jorio *et al.*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **362**, 2311 (2004).

[2] M. Liao *et al.*, Nano Lett. **16**, 4040(2016).

[3] S. Chaunchaiyakul *et al.*, Carbon **99**, 642 (2016).

[4] J. Jiang *et al.*, Phys. Rev. B **72** 235408 (2005)

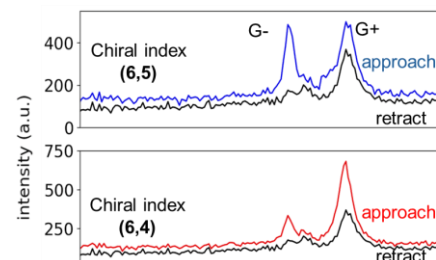


Fig. 1 STM-TER spectra of (upper) (6,5) and (lower) (6,4) SWCNT.

単層カーボンナノチューブの成長に対する多機能ガス原料の 速度論的影響の個別追跡

One-by-one tracking of kinetic effects from multifunctional gas feedstock on the growth of single-walled carbon nanotubes

東大工 ○大塚 慶吾, (M2)堀澤 駿太, 丸山 茂夫

Univ. of Tokyo, Keigo Otsuka, Shunta Horisawa, Shigeo Maruyama

E-mail: otsuka@photon.t.u-tokyo.ac.jp

半導体カーボンナノチューブ (CNT) は、シリコンに代わる次世代チャネル材料としての潜在能力を有する[1]。デバイスにおいて清浄な界面や高次のアレイ構造を活用するためにも、直接的な選択合成が重要な課題であり、個々の CNT の成長速度への関心が高まっている[2]。最近我々は、メジャーな炭素源であるエタノールが触媒に炭素を供給するとともに、触媒上から炭素を取り除く機能を持つこと、また成長速度が両者のバランスで決定されることを個々の CNT に対して観察した[3]。エタノールとメタノールの混合ガスにより半導体 CNT を選択合成したという報告例[4]を念頭に置き、一般のアルコールについて触媒への炭素供給・除去能力の定量化、さらにその機構や CNT の電子構造への依存性を理解することが精密な合成制御には不可欠と考える。本研究では、CNT 合成中のメタノール添加が炭素供給レートや成長速度に与える影響を 1 本ごとに調べ、触媒微粒子上のアルコール分子吸着・解離プロセスを速度論的に理解することを目的とする。

エタノールを原料とした配向 CNT の合成中に、Fig. 1a に示すようにメタノールを間欠的に添加し、同位体ラベリング手法[3]によって成長の時間発展を個別に追跡した (Fig. 1b)。メタノールの添加量に応じて、成長が減速するだけでなく、CNT によっては (#2) 成長と短縮が入れ替わることがわかった。一方で、ラマンスペクトルから CNT を構成する炭素原子の起源を調べると (Fig. 1c)、メタノールは炭素源としても機能していることがわかる。Figure 1b,c から得られる情報を多数の CNT について集計することで、メタノールによる炭素供給と除去という相反する機能の量的関係を、速度論モデル[3]の枠組みにおいて整理した (Fig. 1d)。本講演では、金属 CNT と半導体 CNT の場合を比較するとともに、 $^{12}\text{CH}_3\text{-}^{13}\text{CH}_2\text{OH}$ [5]やメタンを原料とする合成と併せて分析することで、触媒微粒子上のアルコール分子の吸着・解離プロセスを議論していく。

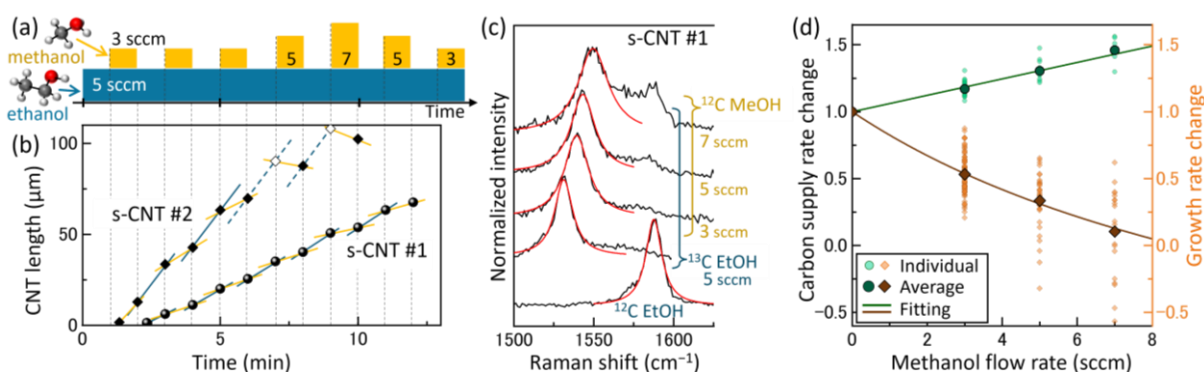


Figure 1 (a) Flow rate of methanol and ethanol during the growth of CNTs. (b) Representative growth curves of semiconducting CNTs. (c) G-mode Raman spectra of the nanotube parts grown from isotopically engineered methanol and ethanol. (d) Relative change of effective carbon supply rates and growth rates as a function of methanol flow rates for many CNTs. Fitting is based on the kinetic model proposed in ref. [3].

[1] C. Qiu *et al.*, *Science* **355**, 271 (2017).

[2] B. I. Yakobson *et al.*, *Sci. Adv.* **8**, eadd4627 (2022).

[3] K. Otsuka *et al.*, *ACS Nano* **16**, 5627 (2022).

[4] L. Ding *et al.*, *Nano Lett.* **9**, 800 (2009).

[5] 大塚 他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22a-A306-2 (2023).

その場 XAFS 測定による Ni 触媒からの 単層カーボンナノチューブ成長メカニズムの解明

Elucidation of growth mechanism of single-walled carbon nanotubes from Ni catalysts by *in situ* XAFS measurement

名城大理工¹, 名城大ナノマテ研² ○水野 慎也¹, 柄澤 周作¹, 才田 隆広^{1,2}, 成塚 重弥¹,
丸山 隆浩^{1,2}

Meijo Univ.¹, Meijo Nanomaterial Res. Center²

○Shinya Mizuno¹, Shusaku Karasawa¹, Takahiro Saida^{1,2}, Shigeya Naritsuka¹,
Takahiro Maruyama^{1,2}

E-mail: takamaru@meijo-u.ac.jp

はじめに

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は、有望な材料であるが構造制御がなされていないため、実用化が進んでいない。構造制御の実現には、SWCNT の成長メカニズムの解明が重要であり、そのためには、その場測定により SWCNT 生成時の触媒の状態を明らかにすることが必要である。我々はこれまで、対象元素の近接元素の分析ができ、高温高压環境下での測定が可能な X 線吸収微細構造(XAFS)測定に着目し、SWCNT の成長条件下でのオペランド測定を行い Co 触媒の SWCNT 成長中の化学状態を調べてきた。今回は同じ鉄族元素である Ni 触媒を用いた SWCNT 成長中のその場 XAFS 測定を行い、SWCNT 成長過程における Ni 触媒の触媒状態を分析した。

実験方法

硝酸ニッケル・六水和物とアルミナ粉末を純水に分散し、混合・焼成したものを粉碎・加圧してペレットを作製し、XAFS 測定用の試料とした。本試料を XAFS 測定用ビームラインに設置された CVD セル内に取り付け、キャリアガスとして Ar/H₂(3%)を 1000 sccm 導入して 750°Cまで昇温を行ったのち、Ar/H₂を N₂/C₂H₂(3%)に切り替え CNT 成長を行った。この間に 1 分毎に Ni K 吸収端の XAFS 測定を行った。測定はあいしンクロトン光センターの BL11S2 において行った。また、CNT 成長後の試料を Raman、TEM を用いて評価を行った。

結果と考察

XAFS 測定後の試料のラマン分光測定および TEM 観察の結果から、SWCNT の成長が確認された。図 1(a)、(b)に昇温中および CNT 成長中の XANES スペクトルを示す。Ni 触媒は昇温開始から 450°Cまでは NiO や NiOOH に近い状態であったが、より高温になると部分的に還元が進み、NiAl₂O₄に近いスペクトルの形状をもつことから、酸素を介した Ni と Al 間の結合の形成が示唆された[1]。また、CNT 成長開始後、初期には NiAl₂O₄に近い結合が残っていたが、成長時間が長くなると Ni 触媒は金属的な状態に近づいた。当日はより詳細な解析を踏まえて議論を行い、Co 触媒の結果との比較も行う。

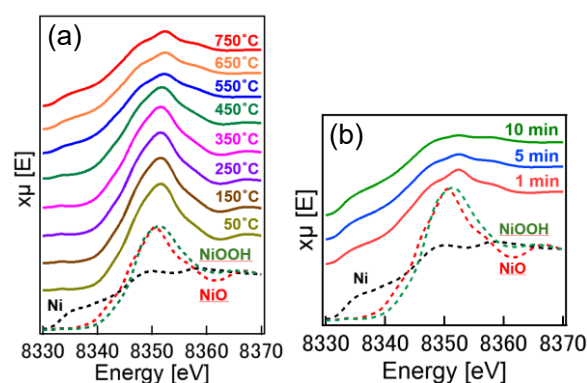


図 1 (a) 昇温時の Ni K-XANES スペクトル
(b) SWCNT 成長中の XANES スペクトル

謝辞

本研究の一部は、科研費基盤研究 (B) 19H02563、名城大学ナノマテリアル研究センター、および文科省マテリアル先端リサーチインフラ事業 (分子科学研究所) の支援を受けて行なった。

参考文献

[1] S. Yoshioka et al, J. Phys. Chem. C, 125, 5269 (2021).

Ir および Co 触媒を用いた単層カーボンナノチューブ成長におけるバッファ層が与える効果の違い

Differences in the effects of buffer layers on single-walled carbon nanotube growth with Ir and Co catalysts

名城大理工¹, 名城大ナノマテ研², 兵庫県立大高度研³ ○四本 真央¹, 才田 隆広^{1,2}, 春山 雄一³, 成塚 重弥¹, 丸山 隆浩^{1,2}

Meijo Univ.¹, Meijo Nanomaterial Res. Center², Univ. of Hyogo³

○ (M1) Mao Yotsumoto¹, Takahiro Saida^{1,2}, Yuichi Haruyama³, Shigeya Naritsuka¹, Takahiro Maruyama^{1,2}

E-mail: takamaru@meijo-u.ac.jp

1. 緒言

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) の作製には、遷移金属ナノ粒子を触媒に用いた化学気相成長 (CVD) 法が広く用いられている。しかし、高温で SWCNT 成長を行うため、しばしば触媒粒子の凝集や表面下拡散が原因で触媒失活が起こってしまう。そこで、触媒と基板の間に触媒担持層としてバッファ層を導入することが試みられている[1]。我々はこれまで、Ir と Co を触媒に用いて、様々なバッファ層を導入して SWCNT 成長を行い、バッファ層と触媒の組み合わせにより、最適成長条件や CNT 成長様式が変化することを報告してきた[2]。本研究では、SiO₂/Si 基板および Al₂O₃、MgO の各バッファ層上に堆積させた Ir および Co 触媒を用いて SWCNT 成長を行い、バッファ層が CNT の成長様式に与える影響とその原因について調べた。

2. 実験方法

SiO₂/Si 基板に RF 高周波スパッタ装置によりバッファ層 (Al₂O₃, MgO)を膜厚 20 nm 堆積させたのち、パルスアークプラズマガンを用いて、各バッファ層上に Ir, Co 触媒を 8 pulse 放電蒸着した。これらの基板に対し、Ir 触媒の場合、成長温度 600~850°C/EtOH 圧 40 Pa/成長時間 10 min で、Co 触媒の場合、成長温度 450~800°C/EtOH 圧 100 Pa/成長時間 10 min の条件で、コールドウォール CVD 装置を用いて SWCNT 成長を行った。比較のため、SiO₂/Si 基板上に各触媒を直接堆積した試料についても、同様の実験を行った。成長後の試料をラマン分光法と走査型電子顕微鏡(SEM)により評価した。

3. 結果と考察

SWCNT 成長量の指標としてラマンスペクトルの G band ピークと Si ピークの強度比 (G/Si 比) を用いた。Fig.1 に最も CNT の成長量が多かった Ir/SiO₂ と Co/Al₂O₃ の組み合わせに対する G/Si 比の成長温度依存性を示す。Ir 触媒は低温での SWCNT 成長量が非常に少なく、800°Cを超えると急激に成長量が増加した。Co 触媒の場合、低温の成長量は Ir 触媒よりも多く、700°Cで G/Si 比が最大となったが、それ以上の温度では成長量が急激に減少した。Fig.2 (a), (b)に各基板で最も成長量が多かった試料の断面 SEM 像を示す。どちらも垂直配向した SWCNT の成長が観察された。2つの触媒間で異なる成長様式を示す原因、および各バッファ層が触媒粒子に与える効果の違いに関して、当日議論を行う。

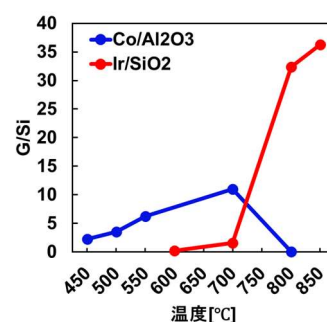


Fig 1 Temperature dependence of G/Si ratio (red: Ir/SiO₂, blue: Co/Al₂O₃).

謝辞 本研究の一部は名城大ナノマテリアル研究センターおよび文科省マテリアル先端リサーチインフラ事業 (分子科学研究所) の支援を受けて実施した。

[1] C. Mattevi et al., *J. Phys. Chem. C* **112**, 12207 (2008).

[2] 四本真央他、第 71 回応用物理学会春季学術講演会 22p-P07-2.

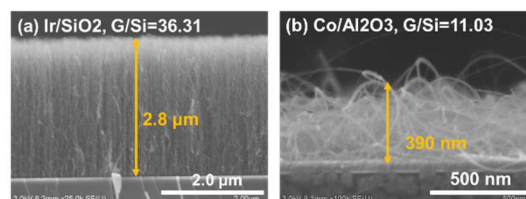


Fig 2 SEM image of SWCNTs grown under the optimal growth conditions: (a) Ir/SiO₂ (850°C), (b) Co/Al₂O₃ (700°C).

ボンドオーダーベース機械学習原子間ポテンシャルによる 新規超硬質炭素同素体の探索

Exploration of New Superhard Carbon Allotropes by a Bond-Order-Based Machine-Learning Interatomic Potential

東京大工¹, 信州大先鋭材料研² ○(D)小幡 郁真¹, 久間 馨², 大塚 慶吾¹, 丸山 茂夫¹

Univ. of Tokyo¹, Shinshu Univ², °Ikuma Kohata¹, Kaoru Hisama², Keigo Otsuka¹,

and Shigeo Maruyama¹ E-mail: kohata@photon.t.u-tokyo.ac.jp

炭素同素体にはナノカーボンやダイヤモンドに代表されるような特異な物性を持つものが多く、新規物性探索のため、新たな炭素同素体を発見する試みが盛んに行われている。中でも Vickers 硬さが 40 GPa 以上の同素体は超硬質材料と呼ばれており、切削材やコーティング剤としての応用が期待されている。新規同素体の探索は理論計算では主に密度汎関数法(DFT)を用いて行われているが、大規模探索に際して計算コストがボトルネックとなる。DFT の計算コストを低減する手法として、機械学習原子間ポテンシャルが注目されているが、パラメータ数が多く表現力の高い機械学習モデルでは多くの学習データが必要で、推論速度も低下してしまうことが構造探索において問題となる。本研究ではボンドオーダー¹に基づく物理的制約を機械学習モデルに組み込むことで、既存のモデルよりも少数の学習データ、パラメータから、原子構造のエネルギーを網羅的に再現できる機械学習ポテンシャルを開発した。この原子間ポテンシャルを用いて、random structure search (RSS)²を行うことで、12000 個の局所安定構造を生成した。この中から、動的、熱力学的に安定で超硬質の同素体を 72 構造発見した。この内、30 構造は既知の同素体であり、42 構造は Samara Carbon Allotrope Database³ に登録されていない未知の同素体であった(Fig. 1)。これらの結果は開発した機械学習ポテンシャルが既知および未知の構造の安定性を予測できることを示しており、ダイヤモンドに次ぐワイドギャップ半導体や熱伝導性材料の探索にも応用が期待される。

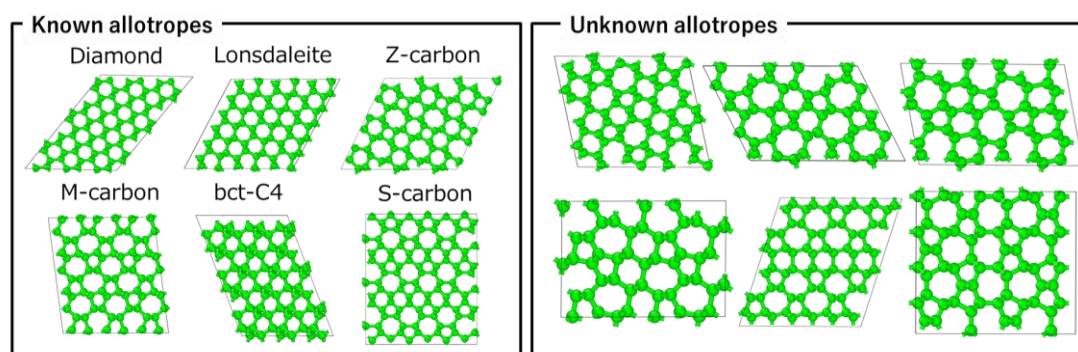


Fig. 1 Known and unknown superhard carbon allotropes found by the RSS. Diamond, Lonsdaleite, Z-carbon⁴, M-carbon⁵, bct-C4⁶, and S-carbon⁷ are shown as examples of the found known allotropes.

- [1] Tersoff, Phys. Rev. B, 37, 6991 (1988). [2] Packard and Needs, J. Phys. Condens. Matter, 23, 053201 (2011). [3] Hoffman, et al., Angew. Chem. Int. Ed 55, 10962 (2016). [4] Amsler, et al., Phys. Rev. Lett. 108, 065501 (2012). [5] Li, et al., Phys. Rev. Lett. 102, 175506 (2009). [6] Umemoto, et. al., Phys. Rev. Lett. 104, 125504 (2010). [7] He, et. al., Solid State Commun. 152, 1560-1563 (2012).

過渡熱応答測定による CNT フォレストの熱抵抗評価

Thermal resistance of CNT forests measured by transient thermal response

静岡大院¹ ◯渡辺倭¹, 中野貴之¹, 井上翼¹Shizuoka Univ.¹, Yamato Watanabe¹, Takayuki Nakano¹, Yoku Inoue¹

E-mail: watanabe.yamato@cnt.eng.shizuoka.ac.jp

【緒言】CNT フォレストは高い熱伝導性と柔軟性を持つことから熱界面材料(TIM)への応用が期待されている。CNT を TIM として実装する際、素材の熱伝導率に加え界面熱抵抗を考慮することが重要である。しかしながら、CNT フォレストを熱源と冷却器間に実装した際の界面及び CNT 部の熱輸送特性に関する研究は少ない。そこで、過渡熱応答測定により、自立 CNT フォレストの熱抵抗を評価した。

【実験】Si 基板上にスパッタリング法により、Fe / Al₂O₃ / SiO₂ 層を形成し、化学気相堆積(CVD)法により合成時間を変化させて異なる長さの CNT フォレストを合成した。その後 CNT フォレストを基板から剝離し、各試料の過渡熱応答を測定した。得られた過渡冷却曲線を数値演算して熱構造関数に変換し、ステップ構造を要素分解して試料の熱抵抗を見積もった。

【結果と考察】Fig.1 に長さ約 950 μm の CNT フォレストの熱構造関数を示す。現れるステップから、界面熱抵抗を含んだ試料の熱抵抗値が 3.33 $\text{cm}^2\text{K/W}$ と推定される。Fig.2 に CNT フォレストのフォレスト長と熱抵抗の関係を示す。フォレスト長が増加するのに伴って熱抵抗が増加した。非線形な増加は、フォレスト長の増加に伴い CNT フォレストのマクロな熱伝導率が低下していることを示している。これは、CNT フォレストが長尺化するほど、根元部の密度が減少し熱伝導パスも減少していることに起因していると考えられる[1]。また、プロットの切片より界面熱抵抗が 0.5~1 $\text{cm}^2\text{K/W}$ 程度と見積もられる。

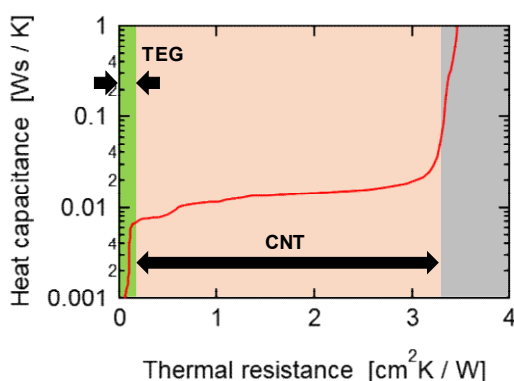


Fig.1 Thermal structure function of the CNT forest with a height of 950 μm .

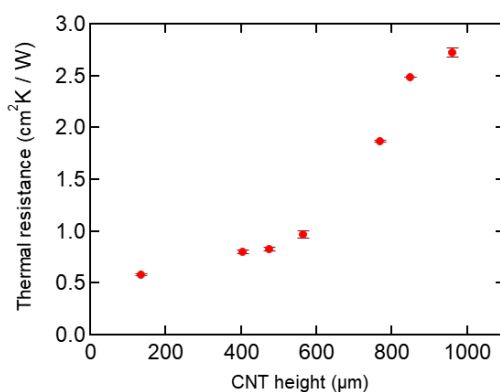


Fig.2 Relationship between thermal resistance and CNT forest length.

参考文献 [1] K. Nishita et al. Carbon 218, 118749 (2024).

TIM 利用に向けた CNT フォレストのフィルム化

CNT forest film for thermal interface materials

静岡大院¹, [○]奥村友貴¹, 中野貴之¹, 井上翼¹Shizuoka Univ.¹, [○]Tomoki Okumura¹, Takayuki Nakano¹, Yoku Inoue¹

E-mail: okumura@cnt.eng.shizuoka.ac.jp

【緒言】 近年、冷却システム的一端を担う熱界面材料(TIM)の高性能化が求められている。しかし、汎用 TIM である熱伝導グリースは高温下で伝熱効率が低下する。そこで、高い熱伝導率と柔軟性を併せ持つ固体材料である CNT フォレストは TIM への応用が期待されている。本研究では実装を想定し、CNT フォレストによるシート状 TIM の作製を行い、熱源、冷却源込みの系を模擬した熱抵抗評価を行った。

【実験】 Si 基板上にスパッタリングにより Fe/Al₂O₃/SiO₂ の多層膜を形成した。C₂H₂ を炭素源とし、熱化学気相堆積(熱 CVD 法)にて高速加熱(110°C/min)[1]及び STEP 法[2]により、長さ 120 μm、密度 140 mg/cm³ の高密なフォレストを形成した。合成基板 2 枚で PVDC(10 μm)をサンドイッチし、高温加圧下で融着させることで TIM を作製した。自立 CNT フォレスト及び CNT-TIM の過渡熱特性を測定し、熱構造関数に変換することで熱抵抗を見積もった。

【結果と考察】 Fig.1 に CNT/PVDC/CNT 界面部の断面 SEM 像を示す。CNT の直線性が損なわれずに CNT フォレストが近接して接着している。接合部の PVDC 層は CNT 側に広がっておらず、CNT が PVDC 内部に侵入していると考えられる。Fig.2 に CNT-TIM の熱抵抗構造関数を示す。0.1 cm² K/W まで熱源の構造が現れた後、1.2cm² K/W 程度まで熱容量の小さい構造がありその後冷却源の大きな熱容量構造が見られる。このステップ構造より、熱源及び冷却器との接触部を含む CNT-TIM の熱抵抗を導出すると 0.97 cm² K/W と見積もられた。この結果から PVDC 層は熱抵抗障壁となっていないことが分かった。CNT 間に一部 PVDC が介在すると予想されるが、良好な熱的 CNT/CNT 接合が得られていると考えられる。

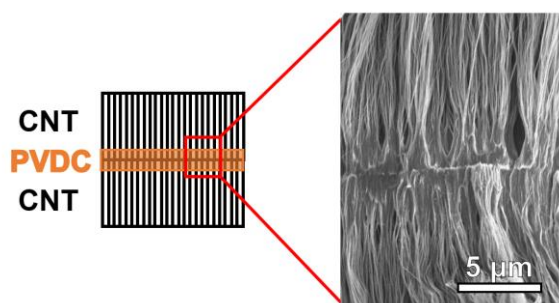


Fig.1 SEM image of the CNT/PVDC/CNT structure.

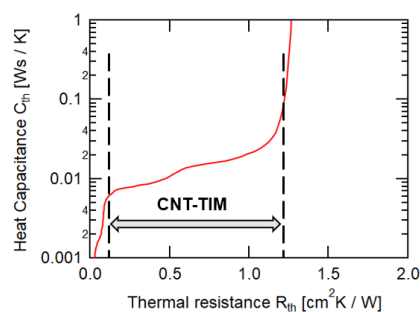


Fig.2 Thermal structure function of the CNT-TIM.

【参考文献】

[1] H. Inoue et al. Carbon 158, 662-671(2020). [2] A. Kawabata et al. Carbon 52, 110117(2013).

カーボンナノチューブのドーピング状態における錯体化学と高耐熱化技術

Enhancing thermal stability of doped carbon nanotubes via complex chemistry

神戸大院工¹, 神戸大先端膜工学セ², 産総研ナノ材³, 筑波大院理⁴, 九大院工⁵, 神戸大環境セ⁶
○(M2)河崎佳保¹, 小柴康子^{1,2}, 衛慶碩^{3,4}, 赤池幸紀³, 舟橋正浩^{1,2}, 石田謙司^{1,2,5}, 堀家匠平^{1,2,3,6}

Kobe Univ.¹, Res. Ctr. Membrane & Film Tech., Kobe Univ.², AIST³,

Univ. Tsukuba⁴, Kyushu Univ.⁵, Ctr. Environ. Mgmt., Kobe Univ.⁶

○K. Kawasaki¹, Y. Koshiba^{1,2}, Q. Wei^{3,4}, K. Akaike³, M. Funahashi^{1,2}, K. Ishida^{1,2,5}, S. Horike^{1,2,3,6}

E-mail: horike@crystal.kobe-u.ac.jp

1. 研究背景

カーボンナノチューブ (CNT) のデバイス応用上、ドーピングによる多数キャリアの制御のほか、その安定性を確保することが不可欠となる。デバイスは駆動時に発熱を伴うため、ドーピング状態の耐熱性は特に重要な開発要素である。

当グループはこれまで、CNT のドーピング状態を『キャリア注入された CNT とその電荷補償のために吸着したイオンからなる錯体』と捉え、その安定性を理解する原理として HSAB (Hard and Soft Acid and Base) 則の有効性を指摘してきた¹。CNT に注入された電荷は数 nm にわたり非局在化するため²、『軟らかいイオン』とみなされる。ゆえに、吸着イオンも同様に『軟らかい』ほど錯体としての安定性が得られ、耐熱性向上につながると予想される。

今回、CNT の p 型ドーピング状態について、アニオン種の豊富なプロトン酸に加え、分子性ドーパントを適用した CNT の耐熱性ならびにアニオンの硬さに関する定量的尺度『化学硬度』をもとに、HSAB 則の有効性を検証したので報告する。また、ドーピング後のカウンターアニオンを軟らかいものに置換する『イオン交換』によって安定性向上につながった結果も報告する。

2. 実験方法

アニオンの化学硬度を量子化学計算 (B3LYP/6-31G+(d,p) GD3) にて算出した。CNT 自立膜 (膜厚~30 μm) をプロトン酸または TCNQ 溶液に浸漬することでドーピングした。イオン交換にあたっては、硝酸ドーピング CNT 膜をリチウム塩 (Li-BOB、Li-TFSI、Li-TOS、Li-NFSI) のアセトン溶液に浸漬後、乾燥させた。ドーピング CNT 膜を 100 °C で保管の上、ゼーベック係数 (S) および導電率 (σ) の変化を追跡評価し、アニオン種に応じた耐熱性を比較した。

3. 結果と考察

化学硬度によるアニオンの軟らかさの序列は $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{BOB}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{TFSI}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{NFSI}^- < \text{BPSI}^- < \text{TOS}^- < \text{TCNQ}^{\bullet-}$ となった (Fig. 1a)。いずれのドーピング剤を用いた場合でも、 σ は増加し、 S は正符号のまま減少したことから、p 型ドーピングが確認された (Fig. 1b)。

ドーピングに伴い CNT には正電荷 (ホール) が導入され、その補償電荷としてドーピング剤由来のアニオンが吸着する。また、イオン交換を行った場合、Li 塩由来のアニオンが吸着する。HNO₃ ドーピング CNT 膜の Li-TFSI 処理前後における導電率の経時変化を代表して Fig. 1c に示す。相対的に軟らかい TFSI⁻、SO₄²⁻、NFSI⁻、

BPSI⁻、TOS⁻、TCNQ^{•-}が吸着した場合、100 °C における各パラメータの劣化は見られず、脱ドーピングは確認されなかった。一方、Cl⁻、NO₃⁻、BOB⁻、CH₃COO⁻といった硬いアニオンが吸着した場合、速やかに各パラメータがドーピング前の値へ変化し、吸着アニオンの化学硬度に応じた明確な耐熱性の違いが認められた。特に、HNO₃ ドーピング後、NO₃⁻を TFSI⁻に置換した場合、1 年半以上に渡り導電率を維持する驚異的な安定性の発現に成功した。

総じて、p 型 CNT における化学硬度に基づく安定性原理の有効性を示した。また、ドーピング状態安定化における汎用プロセスとしてのイオン交換手法の可能性を示した。

謝辞 本研究の一部は、JST さきがけ、JST-ASTEP、科研費若手研究の支援を受けて実施されました。

参考文献

- 1) Kawasaki *et al.*, *Commun. Mater.* **5**, 21 (2024).
- 2) Eckstein *et al.*, *ACS Nano* **11**, 10401 (2017).

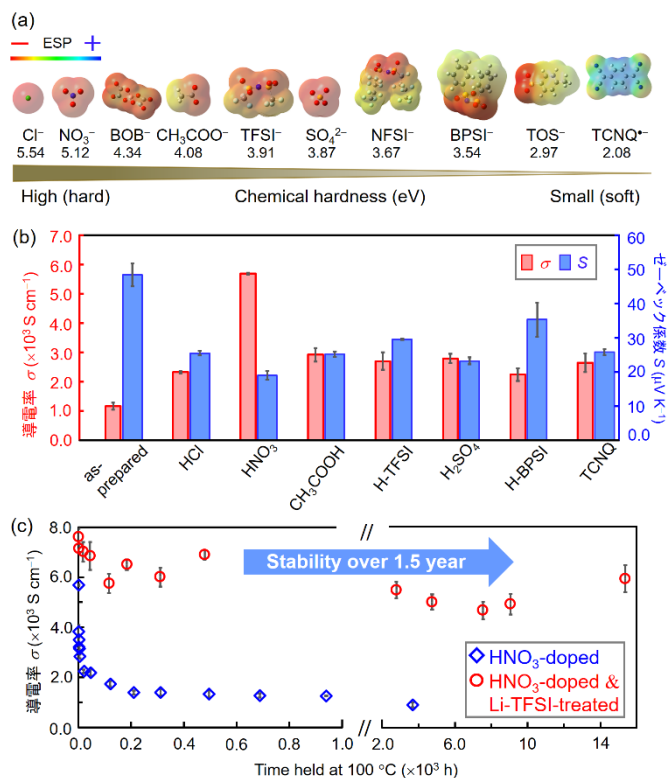


Fig.1 (a) Chemical hardness variations of anion species. (b) Changes of electrical conductivity (σ) and Seebeck coefficient (S) before and after doping. (c) Temporal changes of σ of HNO₃-doped CNT films before and after Li-TFSI treatment.

ソフトアニオン配位による p 型カーボンナノチューブの特異なラマンスペクトル変化

Anomalous changes of Raman spectrum in soft-anion coordinated p-type carbon nanotubes

神戸大院工¹, 神戸大先端膜工学セ², 産総研ナノ材³, 筑波大院理⁴, 九大院工⁵, 神戸大環境セ⁶
 ○(M2) 河崎佳保¹, 西中茉佑子¹, 小柴康子^{1,2}, 衛慶碩^{3,4}, 舟橋正浩^{1,2}, 石田謙司^{1,2,5}, 堀家匠平^{1,2,3,6}
 Kobe Univ.¹, Res. Ctr. Membrane & Film Tech., Kobe Univ.², AIST³,
 Univ. Tsukuba⁴, Kyushu Univ.⁵, Ctr. Environ. Mgmt., Kobe Univ.⁶
 ○K. Kawasaki¹, M. Nishinaka¹, Y. Koshiba^{1,2}, Q. Wei^{3,4}, M. Funahashi^{1,2}, K. Ishida^{1,2,5}, S. Horike^{1,2,3,6}
 E-mail: horike@crystal.kobe-u.ac.jp

1. 研究背景

カーボンナノチューブ (CNT) は高いキャリア移動度のほか、化学ドーピングによる極性 (p 型/n 型) 制御性を備えることから、トランジスタや熱電素子への応用が期待されている。

当研究グループはこれまで、ドーピング状態の安定性、特に耐熱性がデバイス応用上の重要な開発要素であるとの着想のもと、化学的にドーピングされた CNT の安定性を支配する原理として Hard and Soft Acid and Base (HSAB 則) の有効性を指摘するとともに、その定量的指標としての化学硬度の有用性を報告してきた¹⁾。

特に、HNO₃ に代表されるプロトン酸は CNT に高密度のホールドーピングが可能であるものの、NO₃⁻ のような硬いアニオンとの錯状態は安定性に乏しいこと、TFSI⁻ のような軟らかいアニオンへの置換により、空气中高温下にて長期間にわたりドーピング状態を安定化可能であることを見出ししてきた。

今回、HNO₃ ドーピング CNT について、TFSI アニオンへの置換に伴う特異なラマンスペクトルの変化を観測したので報告する。

2. 実験方法

単層 CNT の自立膜 (膜厚~30 μm) を硝酸浸漬によりドーピングした。当 CNT 膜を Li-TFSI のアセトン溶液に浸漬することで NO₃⁻ から TFSI⁻ への吸着イオン交換を行った。各処理前後にてラマンスペクトル (励起波長 532 nm) を取得するとともに、ゼーベック係数 (S) と導電率 (σ) を測定することで、ドーピング量とラマンスペクトルの変化の相関を調べた。

3. 結果と考察

HNO₃ ドーピング CNT 膜のラマンスペクトルは未処理膜と比較して変化しなかったが、HNO₃ ドーピング後に TFSI⁻ へのイオン交換を施した場合、G⁺ バンドピークの高波数シフトおよびスペクトル全体の顕著な強度減少が観測された (Fig. 1a)。特に G⁻ バンドはほぼ消失した。ドーピング時の HNO₃ 濃度 (0–13 M) が高いほど、この変化は顕著であった (Fig. 1b)。また、未ドーピング試料を Li-TFSI 処理するのみでは、こうした変化は見られなかった。 σ および S と G⁺ バンドピーク位置を比較すると、 σ が ~5200 S cm⁻¹ 以上、 S が ~+17 μV K⁻¹ 以下の高ドーピング状態にて顕著な高波数シフトが生じることが確認された (Fig. 1c, d)。

以上より、ラマンスペクトルの変化はホール

ドーピングのみではなく、『ホールドーピングとソフトアニオン配位の双方が生じる場合に特徴的に生じるもの』と言える。還元剤によりドーピング状態を解消させた場合、スペクトルが未ドーピング状態のものへと戻ったことから、共有結合の導入による不可逆なものではなく、また 532 nm における CNT の吸光度は一貫して変化しなかったことから、励起レーザー波長における吸収特性の変化によるものでもないと言える。

上記挙動のメカニズムについては解明の余地はあるが、『軟らかいアニオンと CNT との強い相互作用による sp² 炭素の振動抑制』をひとつの要因と考察している。分子振動の抑制はキャリアの格子散乱を抑制しうる。実際、TFSI⁻ 置換後の CNT 膜では、HNO₃ ドーピング後の試料に比べ σ が 10% 増加する一方、 S は変化を示さなかったことから、ソフトアニオン配位によってキャリア移動度が向上した可能性がある。

従来、電解液中における CNT への電位印加に伴うラマンスペクトル変化が報告されてきたが、本研究で得られた知見は、ドーピングとイオン交換を独立したプロセスとして実施することで明らかになった挙動と捉えている。

謝辞 本研究の一部は、JSTA-STEP、科研費若手研究の支援を受けて実施されました。

参考文献

1) Kawasaki *et al.*, *Commun. Mater.* **5**, 21 (2024).

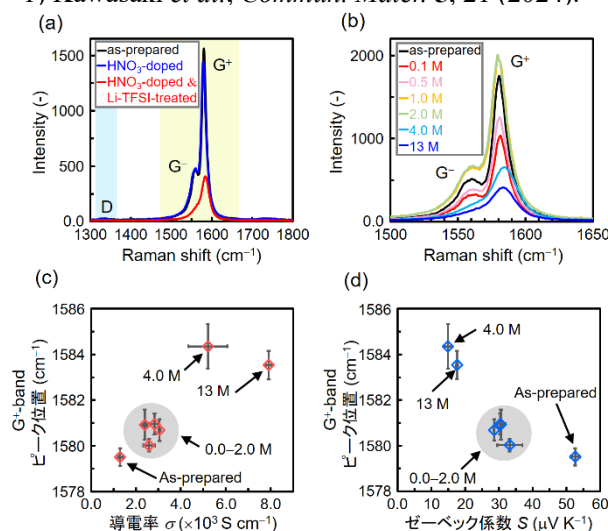


Fig.1 Raman spectra of (a) as-prepared, HNO₃-doped (13 M), and Li-TFSI-treated CNT films, and (b) HNO₃-doped (0–13 M) and Li-TFSI-treated CNT films. G⁺-band frequencies according to (c) electrical conductivity (σ) and (d) Seebeck coefficient (S).

カーボンナノチューブ配向膜による高偏光度熱光源の開発

Highly Polarized Thermal Emitter with an Aligned Carbon Nanotube Film on Silicon Chips



慶大¹, ライス大², 慶大スピントロニクス研究センター³

○(DC) 俣野眞一朗¹, Andrea Zacheo¹, 志村惟¹, Shengjie Yu², Jacques Doumani², 小松夏実², 河野淳一郎², 牧英之^{1,3}

Keio Univ.,¹ Rice Univ.,² Center for Spintronics Research Network, Keio Univ.³

○Shinichiro Matano,¹ Andrea Zacheo,¹ Yui Shimura,¹ Shengjie Yu,² Jacques Doumani,² Natsumi Komatsu,² Junichiro Kono,² and Hideyuki Maki^{1,3}

E-mail: maki@appi.keio.ac.jp

偏光を用いた技術は、工業的な応用から基礎研究の分野まで幅広く用いられており、偏光技術に用いる新たな偏光光源として、シリコンチップに集積が可能であるナノカーボン材料を用いた発光デバイスが注目をされている^{1,2}。本研究では、ナノカーボン材料であるカーボンナノチューブ(CNT)配向膜を用いて、ナノ架橋構造を組み込んだ新たな電圧印加型発光デバイス(Fig. 1a)を開発し、高偏光度の偏光熱光源を開発することに成功した³。CNT 配向膜は、CNT が高密度・高配向度に整列した単結晶膜であり、CNT のミクロな異方的物性が、マクロな膜全体で発現しているナノカーボン材料である⁴。CNT 配向膜架橋デバイスでは、Fig. 1b のように赤外領域で熱発光することが観測され、得られる赤外発光は、Fig. 1c の偏光特性で見られるように、高い偏光度を示した。そして、本研究におけるナノ架橋デバイスは、従来とは異なり、偏光度(DLP)が約 0.9 まで上昇し、CNT 配向膜からダイレクトな発光を得ることに成功した。CNT 配向膜の偏光熱光源は、微細加工技術によりマイクロ・ナノレベルでシリコンチップ上に集積できる可能性を秘めており、偏光応用技術への寄与が期待される。本研究の一部は、JST A-STEP、未来社会創造事業、GTIE、SPRING、JSPS PIRE プログラム、科研費、スピントロニクスネットワーク拠点、NIMS 微細加工プラットフォーム、慶大 潮田記念基金、アメリカ国立科学財団、Robert A. Welch 財団、空軍科学研究所、JST CREST、ライス大学 Carbon Hub の支援を受けて行われたものである。

参考文献

- [1] S. Matano *et al.*, *ACS Materials Lett.* **2022**, 4, 626–633.
- [2] S. Matano *et al.*, *Nano Lett.* **2023**, 23, 9817–9824.
- [3] A. Zacheo *et al.*, *ACS Nano*, published on June 3, 2024.
- [4] X. He *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* **2016**, 11, 633–638.

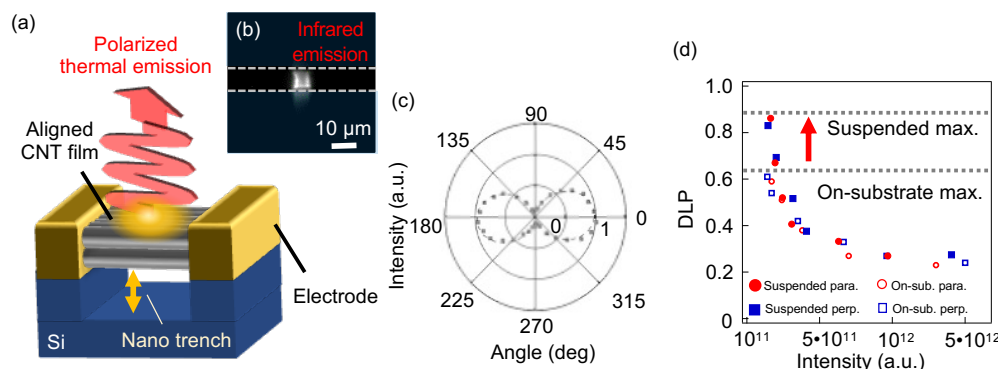


Fig. 1 (a) A schematic image of polarized thermal emission from a suspended aligned CNT film. (b) An infrared image of the thermal emission from the electrically-driven aligned CNT film. (c) Polarization property of thermal radiation from the suspended aligned CNT film device. (d) Polarization degree of the thermal radiation from the on-substrate and suspended devices.

タンニン酸を用いた新規カーボンナノチューブヒドロゲルの開発

Development of novel carbon nanotube hydrogels using tannic acid

1 横国大理工, 2 横国大 IMS, [○]大久保 敦康¹, 大矢 剛嗣^{1,2}

1 Yokohama Nat'l Univ., 2 IMS, Yokohama Nat'l Univ., [○]Nobuyasu Okubo¹, Takahide Oya^{1,2}

Email: okubo-nobuyasu-bv@ynu.jp

1. 研究背景・目的

カーボンナノチューブ(以下 CNT)は優れた機械強度や熱伝導性、電気特性などを持っているため、様々な分野において応用が期待されている物質である。しかし、CNT 同士の相互作用によってバンドル化してしまうなどの扱いづらさや、価格の問題などの課題が残っている。そこで、既存の物質に CNT を分散させることで複合材料を作製し、CNT の特性を活かそうという研究が行われている。本研究では、紙と CNT の複合材料を作製する中で偶然発見された^[1]ヒドロゲルに関して、新規材料の開拓およびゲル架橋のメカニズム解明を目的としている。このヒドロゲルは CNT の直径と分散剤の大きさに依存していると考えられており (Fig.1)、現在 CNT は直径約 0.8 nm の CNT と数種類の分散剤でのゲル化を確認している^[2]。今回の報告では、新たに発見した CNT と分散剤の組み合わせによるゲルについて報告する。

2. 実験と結果

今回報告する新規ヒドロゲルは、SG101-CNT(直径 2 nm–3 nm)とタンニン酸(大きさ 2.5 nm 程度)による CNT 水分散液の調整中に発見された。ゲル化手法としては、上記の混合液を超音波分散し、その後 60 °Cで加熱する形である (Fig.2)。このゲルは可逆性であり、ゲルを再び超音波分散することでゾル化が可能である。

材料の濃度とゲル化の関係を調べるために、様々な濃度でヒドロゲルの作製を行った。その結果、先行研究で報告されているヒドロゲルに比べ、ゲル化に必要な CNT や分散剤の濃度は共に少ない結果となった。これは(6,5)CNT や CG300-CNT に比べて SG101 の長さが約 400

倍となっているためだと考えられる。本研究ではゲル化に成功したタンニン酸による CNT ヒドロゲルの諸特性に関して調査を行った。詳細は講演にて述べる。

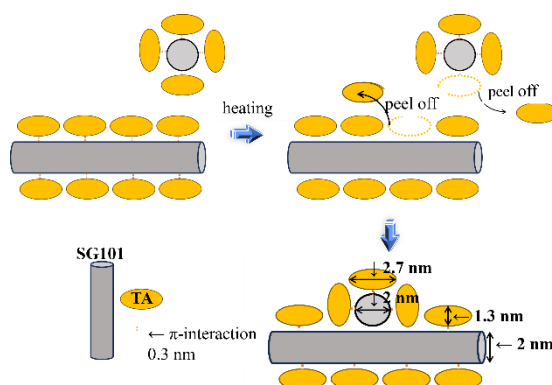


Fig.1 Network structure of CNT and tannic acid.



Fig.2 CNT hydrogel.

3. 参考文献

- [1] 新垣諒汰, 大矢剛嗣, 2019 年第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 21a-PB1-11, 2019 年 9 月.
- [2] R. Ogawa, et al., "Development of new carbon nanotube hydrogels," Pacifichem 2021, 3589404, Dec., 2021.

4. 謝辞

本研究の遂行にあたり貴重なご意見をいただいた、三菱マテリアル(株)の新井皓也氏に感謝申し上げます。また、本研究の一部は JSPS 科研費・挑戦的研究(萌芽)(JP23K17814) の助成を受け実施された。

CNT を面直方向に電界整列させた樹脂シートの作製

Conductive sheet with electrically aligned CNTs

九州大学 ○市来 宗一郎, 久保田 吉彦, 田中 直樹, 稲葉 優文, 中野 道彦, 末廣純也

Kyushu Univ., ○Soichiro Ichiki, Yoshihiko Kubota, Naoki Tanaka,

Masafumi Inaba, Michihiko Nakano, Junya Suehiro

E-mail: inaba@ees.kyushu-u.ac.jp

カーボンナノチューブ (CNT) は高電流密度耐性、高熱伝導特性、高比表面積など優れた性質を有したナノ材料である。我々は CNT を配向させた異方導電性シートの作製を検討している。本研究では、CNT の束を面直方向に、互いに交わらない形で整列した樹脂シートの作製について報告する。

単層 CNT (SWCNT) を均一に分散させるために、SWCNT をクロロホルムに分散した。これを poly dimethyl siloxane (PDMS) 中に添加・攪拌し、一晚放置してクロロホルムを除去し、CNT 懸濁液とした。完成した懸濁液を型枠に注ぎ、型枠を平行平板電極に挟んだ。重力によるフィラー沈降の効果を抑止するために電極を回転させつつ高電圧を印加し^[1]、ヒーターで重合・硬化させてシート状サンプルを得た。10 分間回転させながら 5.0 kV_{pp}、60 Hz の電圧を印加し、その後、電極に設置したヒーター (設定温度: 100°C) で加熱しながら、さらに 50 分間回転と電圧印加を行った。

図 1 に得られたサンプルの断面光学顕微鏡像を示す。顕微鏡像の横方向の黒い線は、シートを切り出す際についた樹脂の凹凸による。電圧印加なしの場合、CNT の分散状態が良好であるため、凝集体のような構造は確認できなかった。電圧を印加した場合、シート厚み方向に架橋する柱状構造を形成していることが示された。図 2 は電界印加したサンプルを上部からみた光学顕微鏡像であり、CNT の束がシート厚み方向に一直線に整列していることが示されている。CNT の束同士の距離は 100 μm 程度であった。シートの導電性については現地にて詳細を発表する。

[1] M. Inaba, *et al.*, *Diam. Relat. Mater.* **146**, 111246 (2024).

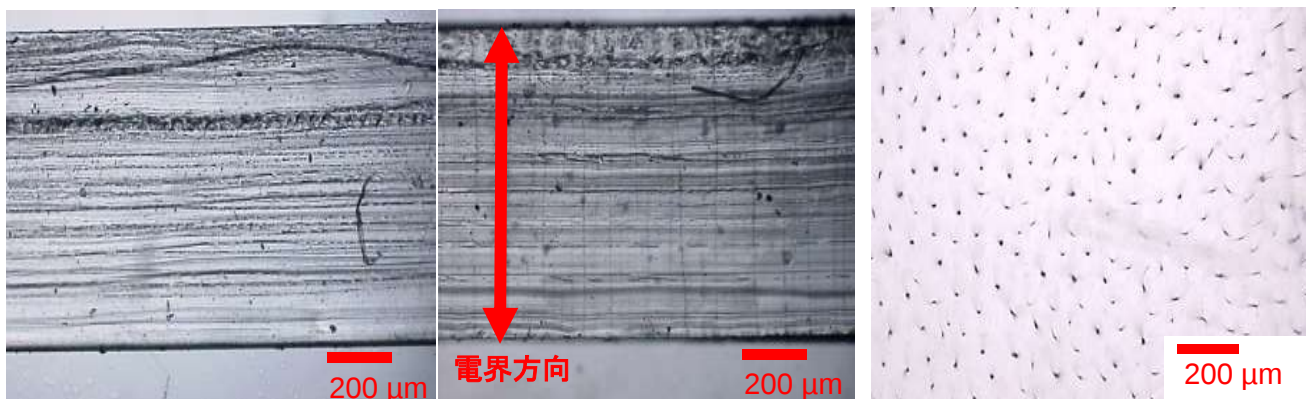


図 1 電圧を印加していないシート(左図)と電圧を印加したシート(右図)の断面光学顕微鏡像(明視野)

図 2 電圧印加したシート上面光学顕微鏡像 (明視野)

ビニルシランを用いた CVD 法による多層 CNT 上への SiC コーティング

Coating SiC on multi-walled CNTs by using CVD with Vinylsilane

愛知工大¹, 株式会社ジャパン・アドバンスト・ケミカルズ², 高圧ガス工業株式会社³

○大島 直人¹, 土射津 佑起¹, 上原 賢一², 福地 真也³, 中井 康夫³,

五島 敬史郎¹, 安原 重雄², 竹内 和歌奈¹

Aichi Inst. Tech.¹, Japan Advanced Chemicals Ltd.², Koatsu Gas Kogyo Co. Ltd.³

○Naoto Ohshima¹, Yuki Tsuchiizu¹, Kenichi Uehara², Shinya Fukuchi³, Yasuo Nakai³,

Keishiro Goshima¹, Shigeo Yasuhara², Wakana Takeuchi¹

E-mail: v24711vv@aitech.ac.jp

【はじめに】カーボンナノチューブ(CNT)はグラフェンが筒状となった構造を持ち、それらを多層に重ねたものを多層 CNT と呼ぶ。多層 CNT は超軽量, 高アスペクト構造, 化学安定性, 優れた熱伝導, 電気伝導性などの性質を有し, 電極, 貯蔵, 触媒, 電子デバイス応用など様々な応用が検討されている。しかし, CNT は酸化雰囲気, 高温などでは酸化し, 劣化しやすいことが知られている^[1]。これまで我々は, 同様にグラフェン構造を有するカーボンナノウォールに対して, 炭化ケイ素(SiC)コーティングに成功してきた^[2]。そこで, 本研究では多層 CNT に SiC コーティングを施すことを目的とした。

【実験方法】多層 CNT は, 触媒金属を担持させた SiO₂/Si 基板上に, アセチレン(C₂H₂)を原料ガスに, 真空, 高温下で熱化学気相成長(熱 CVD)により成長させたものを使用した。CNT の長さは 0.3 mm である。SiC コーティングは, 原料ガスとしてビニルシラン流量 2 sccm, キャリアガスとして Ar 流量 200-800 sccm, 成長温度 600-1000°C, 成長圧力 0.35-1.37 Torr, 成長時間 60 min の条件で熱 CVD により成膜した。コーティング前後の CNT は, 走査型電子顕微鏡(SEM)にその直径と SiC の成長を観察した。

【結果および考察】Fig. 1 (a)および 1 (b)にそれぞれ SiC コーティング前の多層 CNT と Ar:570 sccm で SiC コーティングした多層 CNT の SEM 像を示す。成長前後で CNT の直径は 37 nm から 214 nm となり, CNT 表面を覆うように SiC がコーティングされた。Fig. 2 に深さ方向での SiC-CNTs の直径変化を示す。Ar:570 sccm の試料は表面近傍から直径が 0.10 μm 以下へと急激に減少したが, Ar:800 sccm の試料は深さ 0.10 mm 付近でも直径 0.10 μm 程度であった。これより, Ar 流量を増加させることで, 多層 CNT のより深層へ SiC をコーティング可能であることが示唆された。

【参考文献】[1]B. Frank *et al.*, Chem. Mater., **22**, 15 (2010). [2]K. Ono *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **62**, SA1017 (2023).

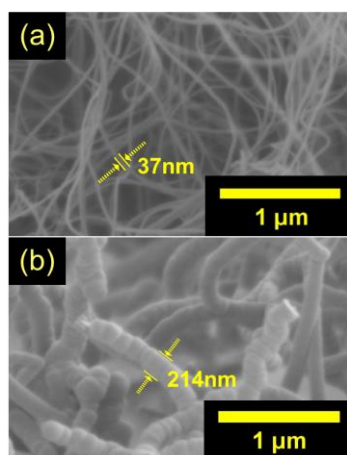


Fig. 1. SEM image (a) 0.8mm CNTs, (b) SiC coated CNTs (Ar:570sccm)

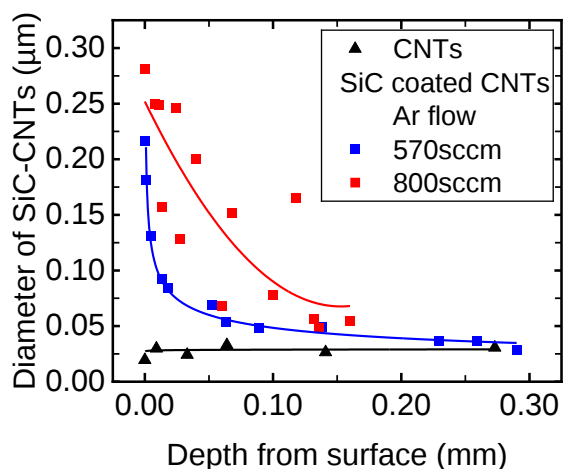


Fig. 2. Depth and SiC-CNTs diameter variation

K 平均法を用いた CNT/エポキシ樹脂複合材料界面の樹脂構造の分類

Resin structure classification of CNT/epoxy resin composites using Kmeans

工学院大学 ○(M2) 平石 剣舞, 屋山 巴, 赤城 文子

Kogakuin Univ., °Tenma Hiraishi, Tomoe Yayama, Fumiko Akagi

E-mail: cm23058@ns.kogakuin.ac.jp

1. はじめに

宇宙空間で運用される人工衛星やロケットには軽量性と高強度、高剛性などの高い力学特性が求められている。カーボンナノチューブ(CNT: Carbon Nanotube)は、優れた力学特性を持つことから、樹脂を母材とした複合材料として、航空宇宙分野での活躍が期待されている[1]。しかし CNT はすべての価電子が内部の共有結合に寄与しており、他の物質に対して化学的活性が低く、樹脂との界面接着性が低いという問題がある[2]。界面接着性を高めるためには、CNT/樹脂界面における物理的、化学的な結合や配向関係などの微視的な状態を明らかにすることが不可欠であるが、それらの知見は少ない。

本研究では、CNT とエポキシ樹脂界面の微視的な状態の中でもエポキシ樹脂の構造に着目しその特徴を明らかにすることを目的とした。そのために、CNT/エポキシ樹脂界面を原子レベルでモデル化し、分子動力学 (MD: Molecular Dynamics) 法を用いて常温環境下で安定な構造を求めた。そして、機械学習の一つである K 平均法を用いて樹脂構造の分類を行った。K 平均法とは、クラスタリング手法の一つであり、類似性の高いデータセットをグループ化し、データの特徴やパターンを見つけ出す方法である。

2. 計算モデルおよび方法

本研究では、オープンソース MD コードの LAMMPS を用いた[3]。CNT と樹脂の界面モデルとして単位構造 6 つ分の長さの(7,0)単層 CNT 1 本と密度 1.16 g/cm^3 のビスフェノール A ジグリシジルエーテル(DGEBA)24 分子を用いた。セルサイズは、CNT の長さおよび DGEBA の密度を考慮して $22.769 \times 22.769 \times 25.278 \text{ \AA}$ とした。

界面モデルは、CNT と DGEBA とともに欠陥のない defect_free モデル、CNT の炭素原子 1 つを欠陥させた defect モデル、CNT 欠陥部に DGEBA1 分子を結合した bond モデルを作成し比較した。更に、DGEBA のみのモデルも比較として計算した。Fig. 1 は defect_free モデルの初期構造の 3 次元図である。

常温環境下で安定な構造を求める計算手順は以下とした。まず、Fig. 1 の初期構造の状態から、3200 K の高温環境下で 100 ps 間平衡化した後、300 K ずつ温度を下げて 10 ps 間平衡化する手順を繰り返し、300 K まで下がったところで 220 ps 間平衡化した。また、安定構造のばらつきを少なくするために、同じ手順で 5 回ずつ計算を行った。樹脂の構造分類手法には K 平均法を用いて、各界面モデルの DGEBA の構造の特徴、及び CNT との距離を調べた。

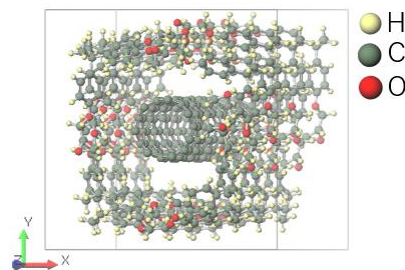


Fig. 1: Initial structure of defect_free model

3. 計算結果

DGEBA の構造分類の結果、DGEBA の両端の折れ曲がり方向に特徴が表れることがわかった。Fig. 2 は、各界面モデルについて、CNT と DGEBA の距離に関して分類し、そのうち CNT に近いグループ内の DGEBA の両端の折れ曲がり方向の数を求めた結果である。両端の折れ曲がり方向の種類は DGEBA 両端のエポキシ基がともに内向き、または外向きに折れ曲がっている構造 (それぞれ inward と outward とする)、内向きと外向きが混在している構造 (opposite) である。図より defect_free と defect モデルは bond モデルに比べて outward が多いことがわかる。その結果、DGEBA 両端の炭素間距離の分子平均は長くなる。一方、bond モデルでは inward が多く、両端の炭素間距離の分子平均が短くなる。また、defect_free モデルにおいて、CNT 近傍に位置する DGEBA の数は defect, bond モデルよりも少なくなった。即ち、CNT と樹脂の欠陥の有無と結合の有無によって DGEBA の界面構造に違いが生じることが明らかとなった。

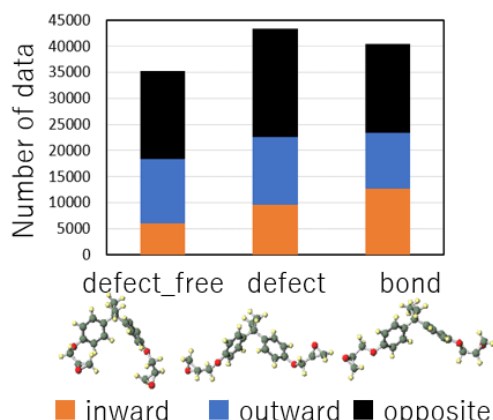


Fig. 2: Relation between number of molecules in the vicinity of CNT and bending directions at both ends of DGEBA for CNT/DGEBA models

参考文献:

- [1] K Mori et al., Seikei-Kakou, **30**, 6 (2018) 251-256;
- [2] 小笠原敏夫 他: 日本複合材料学会誌, **39**, 6 (2013) 240-247;
- [3] LAMMPS Molecular Dynamics Simulator (<https://www.lammps.org/>);