

# ナノ制限空間における物質の構造と挙動についての透過電子顕微鏡観察

小林 慶太\*

## 1. 諸 言

ある種の物質は、カーボンナノチューブ(CNT)等の中空状ナノ物質の、ナノオーダーにサイズを制限された内部空間(以下ナノ制限空間と称する)に内包される事で、既知のバルク状態とは異なる特異な構造を安定してとる事が知られている<sup>(1)-(12)</sup>。更にこのようなナノ制限空間に内包された物質は、バルク状態の物質が温度、圧力、磁場、電場といった外的な環境の変化により構造相転移を起こすのと同様に、この空間のサイズの変化に依存して構造の変化を示す<sup>(7)-(11)</sup>。近年、電子工学の分野では更なる稠密かつ微細な素子の構築が要求されており、素子を構築するナノ配線の材料としてCNTとこれに内包された物質の複合体が候補として注目されているが、これを実際に用いる際には上述したナノ制限空間のサイズに依存した内部の物質の構造およびその構造にともなう物性の変化に関する詳細な知見が要求されると考えられる。加えて、物質の空間的な広がりを制限する場において現れるこれらの現象の発現機構の解明は、物性物理学的にも大変興味ある論題でもある。

また、例えばナノ制限空間内の物質に対する光励起還元反応の抑制<sup>(13)</sup>をはじめとして、ナノ制限空間における空間的な束縛の影響は、内包された物質の構造のみならず、内包された物質の反応性や挙動に対しても及ぶ<sup>(13)(14)</sup>。このようなナノ制限空間による物質に対する影響は、これを極めて反応性の高い物質の安定な保持に利用したり、またこれを反応の場と利用して新たな反応経路を見出すなど、化学的にもきわめて興味深い研究対象を提供すると考えられる。

このようなナノ制限空間に内包された物質の空間のサイズ

に依存した構造の変化や、この空間の中で進行する特異な挙動の機構を明らかにするためには、実際にこのような物質を調製してこれらを直接分析するのが適当である。しかしながら前者に対しては、物質の構造に及ぶナノ制限空間のサイズの影響はサブナノメートルのオーダーにおいて生じるため、このような超微細なオーダーでの均一な試料調製法が確立できていない現状では、分光分析を始めとする巨視的な測定方法では正確な知見を期待することはできない。また後者に関しては同様に巨視的な測定方法では分析し得る情報が真にナノ制限空間で進行しているか否かの識別が難しく、実際にナノ空間中でいかなる物質の挙動がなされているのかその解釈は容易ではない。

これに対して透過電子顕微鏡(TEM)による分析は、たとえ試料が全体として様々なサイズのナノ物質の混合物であったとしても、試料中の個々のナノ物質を取り分けて観察し、その構造を明らかにすることが可能である。さらにその構造と挙動を実空間上での結像という形でその場観察できることから、観察結果を直接的かつ具体的に解釈することができる。したがってこれはナノ制限空間の物質の特異な構造およびそのナノ制限空間サイズ依存性やナノ制限空間における特異な挙動をより厳密に評価するための極めて強力な方法である。

筆者らはこれらをふまえて、様々な直径のCNTに種々の物質を導入することで様々なナノ制限空間に内包された試料を調製し、これをTEMを主とする方法で分析する事で、ナノ制限空間内部で示される物質の特異な構造や挙動等に関する知見を得ている<sup>(11)-(15)</sup>。本稿ではこの筆者らの一連の研究のうち、ナノ制限空間内部においてあらわれるスズや鉛の非晶質相<sup>(12)</sup>や空間のサイズに依存したテルルの構造変化<sup>(11)</sup>

\* 大阪大学助教；超高压電子顕微鏡センター(〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘7-1)  
Transmission Electron Microscopy of Structure and Behavior of Materials in Confined Nano Spaces; Keita Kobayashi (Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University, Ibaraki)  
Keywords: *transmission electron microscopy, carbon nanotubes, confined nano space, crystal structure, low dimensional materials*  
2015年1月20日受理[doi:10.2320/materia.54.291]

の観察とその発生機構の考察，ならびにナノ制限空間内部における臭化銀<sup>(13)</sup>と塩化金<sup>(14)</sup>の電子線照射による還元反応のTEM その場観察に関する結果について解説する。

## 2. CNT 内部空間への物質の導入法

本稿で解説する実験で用いた試料は，いずれも以下の手順で調製した．まず空気中においてCNTを823–873 Kにて0.6–1.8 ksの間加熱する事でこの端部を開口した．次にこのCNTとこれに導入する対象の物質を混合しホウケイ酸ガラス管あるいは石英管中に真空封入( $\sim 10^{-4}$  Pa)した．これを対象の物質の融点あるいは沸点以上の温度で28.8–259.2 ksの間加熱することで，物質を熔融あるいは気化してCNT内部に導入したのち室温まで放冷して試料とした．

## 3. ナノ制限空間であらわれる物質の特異な相とその空間サイズ依存性

### (1) 非晶質スズ，鉛

通常，バルク状態における単体の金属は，固相において結晶を形成しており，安定に非晶質の状態をとることはないと考えられる<sup>(16)</sup>．しかしながらCNT内部のナノ制限空間においてはある種の純金属は液相から凝固する際に結晶を形成することなく室温においても非晶質の状態に安定に存在することがTEM観察の結果明らかとなった<sup>(12)</sup>．

図1(a)および(b)はそれぞれ内径1.8 nm および1.9 nmのCNTのナノ制限空間に内包されたスズと鉛の室温における典型的なTEM像である<sup>(12)</sup>．バルク状態のスズと鉛は室温においてそれぞれ正方晶および立方晶の結晶として安定に存在するのに対して，これらのTEM像に示されるCNTナノ制限空間に内包されたスズおよび鉛は結晶構造を示さず非晶質的な構造を示す．

このようなナノ制限空間における非晶質金属の存在は，物質周りの空間の制限によって溶融した金属が固化する際に安定した結晶成長が妨げられることに起因すると考えられる．すなわち，サイズ効果による融点降下<sup>(17)</sup>を考慮に入れてス

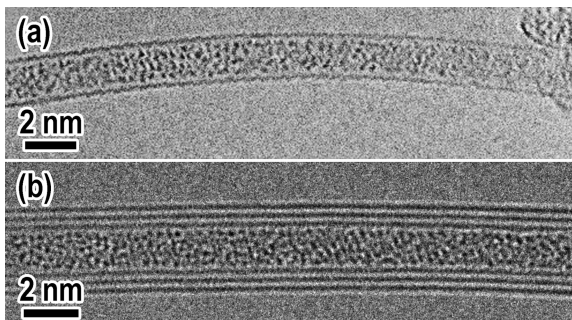


図1 (a) 内径1.8 nmのCNTのナノ制限空間に内包されたスズおよび(b) 1.9 nmのCNTのナノ制限空間に内包された鉛の室温における典型的なTEM像.

ズと鉛の結晶成長における臨界核半径を求めたところそれぞれ4.1および1.2 nmとCNTの内径に対して大きな値となり，この結果から，内包する金属の臨界核半径より狭いナノ制限空間内部では，これらの金属の結晶成長核の形成が安定になされないことが考えられる．換言すれば，この結果はCNTによるナノ制限空間が内包された物質の結晶成長核を形成するのに十分大きいか否かが，この物質が結晶あるいは非晶質として内包されるかに関わってくることを示唆する．このことはスズや鉛と比較して十分小さな臨界核半径を持つ金属が，非晶質状態のスズや鉛を内包したものと同等のサイズを持つCNTのナノ制限空間において，これらの金属とは対照的に室温において安定した結晶構造をとることからも裏付けられる．例えば銀と金のサイズ効果による融点降下<sup>(18)(19)</sup>を考慮に入れた臨界核半径はそれぞれ0.32および0.30 nmであり，これらの金属は，図2に示されたそれぞれ内径2.0 nm および1.7 nmのCNTの内部ナノ制限空間に内包された銀と金の室温におけるTEM像で見て取れるように，非晶質状のスズや鉛を内包していたCNTと同様のナノ制限空間においてもバルク状態と同様の面心立方晶構造を取ることができる．

この結果は，物質の周囲の空間を制限することにより，幾何的に結晶成長を阻害し従来形成され得ない非晶質純金属のような非平衡な相を安定して得られうることを示している．

### (2) 二重らせん状テルル

スズや鉛とは異なったタイプの，CNTのナノ制限空間の影響によって構造の特異性を示す物質の一例として一部のカルコゲン<sup>(9)-(11)</sup>が挙げられる．図3(a)は室温で撮影された内径1.2 nmのCNTに内包されたテルルのTEM像である<sup>(11)</sup>．バルク状態のテルルは室温において三らせん軸を持つらせん状鎖状分子がファンデルワールス相互作用によって凝集することで六方晶系の結晶を形成する．しかしながらこのTEM像に示されるCNTに内包されたテルルはCNTの側壁に沿って配列した二本の直線状分子が互いに交差しあう二重らせんと考えられる構造をとる．TEM観察では内径が1.7 nm以下のCNTのナノ制限空間にはこのようなバルク状態とは異なった二重らせん状テルルのみが内包されるこ

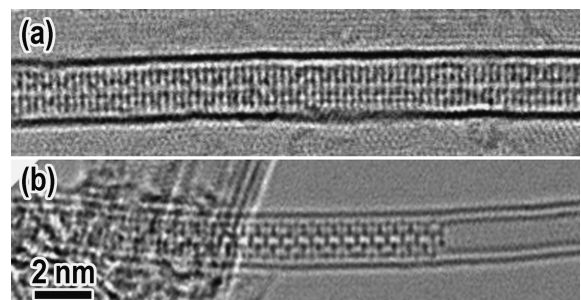


図2 (a) 内径2.0 nmのCNTのナノ制限空間に内包された銀および(b) 1.7 nmのCNTのナノ制限空間に内包された金の室温における典型的なTEM像.

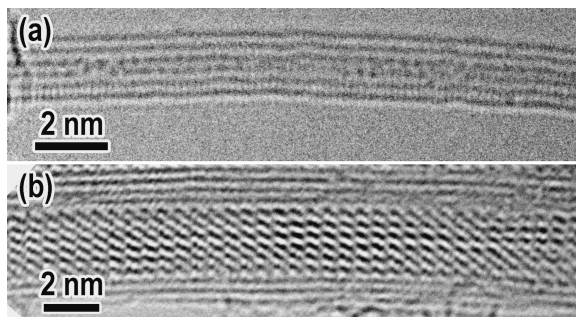


図3 (a) 内径 1.2 nm および (b) 3.3 nm の CNT のナノ制限空間に内包されたテルルの室温における典型的な TEM 像。

とが明らかとなった。これとは対比的に、内径が 1.7 nm を超える CNT の内部には結晶状のテルルが内包される傾向がある。図 3(b) は内径 3.3 nm の CNT に内包されたテルルの TEM 像である。内径 1.7 nm 以下の CNT に内包される CNT 側壁に沿って局在する直線状の分子とは異なり、明確な格子縞を示す結晶状のテルルがこの CNT に均一に内包されていることが見て取れる。この内包されたテルルの結晶構造は電子回折によりバルク状態と同様の六方晶であると考えられる。TEM 像に示される格子縞の示す格子間隔もまた 0.32 nm とバルク状態の六方晶テルルの結晶の(101)面と一致する。

このような CNT のナノ制限空間の大きさに依存した内包物質の構造の変化は、ナノ制限空間とその外側との境界となる CNT 側壁とテルルとの相互作用に起因すると考えられる。これまでに発表されたいくつかの理論計算<sup>(20)(21)</sup>によると、CNT 側壁と CNT 内部に内包された物質との相互作用はレナードジョーンズポテンシャルでモデル化することができ、そのポテンシャルの深さは CNT の内径が増すごとに小さくなっていく。上述の実験事実と理論計算の結果から、CNT のナノ制限空間におけるテルルの構造の空間サイズ依存性は CNT との相互作用により CNT 側壁側に局在した直線状分子と、通常の六方晶を形成するらせん状鎖状分子との自由エネルギーのバランスに起因すると考えられる。またこの相互作用はファンデアワールス力的なもので特に CNT とテルルに特徴的なものではなく、ナノ制限空間を作り出す壁とこれに内包される物質の間に普遍的に生じるものであると考えられる。この結果は、CNT に限らずナノ制限空間に導入して形成したナノ物質を利用する際に、対象とする物質がどの程度の制限空間のサイズで構造相転移を起こしうるのか見積もりを立てる一助となるだろう。

#### 4. ナノ制限空間内部において制限される物質の拡散

##### (1) ナノ制限空間に密に内包した臭化銀結晶の電子線照射による還元反応の抑制

臭化銀を始めとする金属ハロゲン化物の多くは紫外および可視光<sup>(22)</sup>あるいは電子線<sup>(23)</sup>の照射によって容易に銀へと還

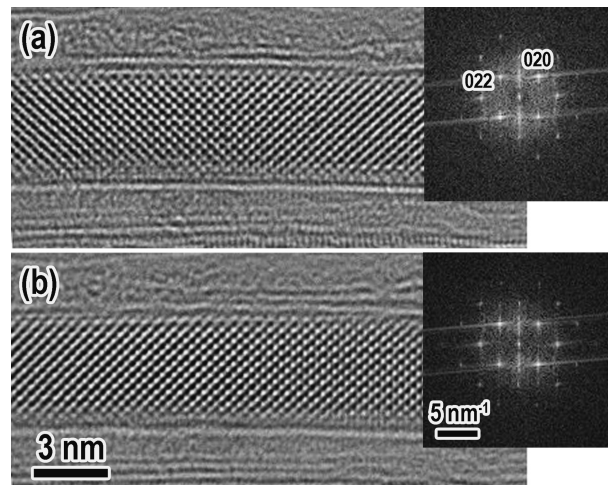


図4 加速電圧 120 kV の電子線照射下で (a) 電子線量  $1.2 \times 10^4$  electrons/nm<sup>2</sup> および (b)  $4.8 \times 10^4$  electrons/nm<sup>2</sup> において同じ視野で撮影された内径 2.1 nm の CNT に内包された臭化銀の TEM 像および対応する FFT 図形。

元される。しかしながら CNT のナノ制限空間に導入することで、これらの物質の還元反応の進行を妨げる事ができる<sup>(13)</sup>。図 4 (a) および (b) は加速電圧 120 kV の電子線照射下で電子線量  $1.2 \times 10^4$  electrons/nm<sup>2</sup> および  $4.8 \times 10^4$  electrons/nm<sup>2</sup> において同じ視野で撮影された内径 2.1 nm の CNT に内包された臭化銀の TEM 像および対応する高速フーリエ変換(FFT)図形を示す<sup>(13)</sup>。TEM 像および FFT 図形からは電子線量を増しても CNT 内部の臭化銀の構造に変化は認められず、すなわちこの臭化銀が電子線照射下においても還元されず安定に存在することが示唆される。これに対して CNT に内包されないむき出しの臭化銀ナノ粒子は電子線照射の開始とともに激しく還元反応を示す。図 5 は同じく加速電圧 120 kV の電子線照射下で電子線量  $4.8 \times 10^4$  electrons/nm<sup>2</sup> において撮影された臭化銀ナノ粒子の電子回折図形である<sup>(13)</sup>。この回折図形からは臭化銀で指数付可能なデバイシェラー環に加えて、これに対して十分強い信号強度の銀で指数付できるデバイシェラー環を見て取ることができる。

このような CNT ナノ制限空間に内包された安定した臭化銀結晶は電子線量を増すことでロックオン効果により CNT に著しい欠陥を生じさせると即座に還元反応を示す。図 6 (a) および (b) はそれぞれ加速電圧 120 kV の電子線照射下でほぼ電子線を照射されていない状態の臭化銀を内包した CNT の束と、電子線量  $1.4 \times 10^7$  electrons/nm<sup>2</sup> の電子を照射することで著しい欠陥を与えられた同一の臭化銀内包 CNT の束より取得されたエネルギー分散型 X 線分光(EDX)スペクトルを示す<sup>(13)</sup>。(a)のスペクトルには強い強度の臭素  $L\alpha$  線と銀  $L\alpha$  線と帰属できるピークが現れているのに対し、(b)のスペクトルでは臭素  $L\alpha$  線のピーク強度が著しく減少していることがわかる。これは CNT に欠陥が生じる事により臭化銀が銀に還元されたことを示唆する。

これらの実験結果を踏まえて筆者らは、ナノ制限空間内部

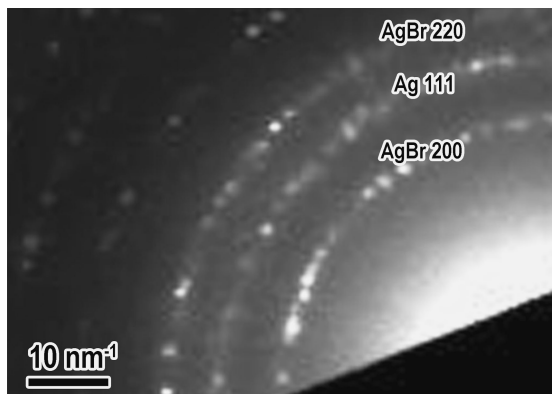


図5 加速電圧 120 kV の電子線照射下で電子線量  $4.8 \times 10^4$  electrons/nm<sup>2</sup> において撮影された臭化銀ナノ粒子の電子回折図形。

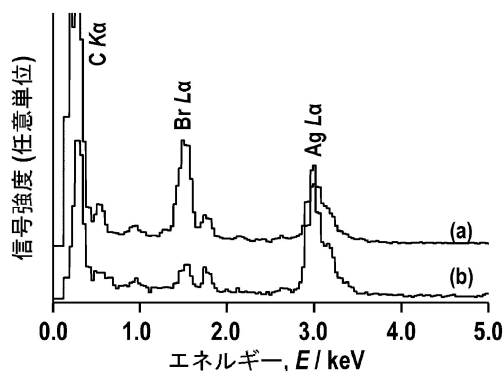


図6 加速電圧 120 kV の電子線照射下で (a) ほぼ電子線を照射されていない状態の臭化銀を内包した CNT の束と、(b) 電子線量  $1.4 \times 10^7$  electrons/nm<sup>2</sup> の電子を照射され CNT に著しい欠陥を与えられた同一の臭化銀内包 CNT の束より取得された EDX スペクトル。

に密に内包された臭化銀結晶内部では電子線照射による還元によって生じる臭素の拡散が妨げられるため還元によって生じた銀と再び反応し、化学平衡が臭化銀よりに著しく偏った状態になっているのではないかと考える。また CNT に著しい欠陥が生じる事で電子線照射による還元反応が進行することは欠陥部分より還元反応によって生じる臭素がナノ制限空間より外部に拡散していくことに起因すると考えられる。この結果は CNT によるナノ制限空間が気体や容易に分解反応が進行する不安定な物質を安定に保持しうることを示しており、また高密度電子線照射などで CNT の側壁に欠陥を与える事でこれらの物質の分解反応のトリガーとすることができる事を示唆している。

(2) ナノ制限空間に内包された塩化金の電子線照射による還元とそれとともなって発生した塩素ガスのナノ制限空間内における挙動

このような電子線照射による反応によって生じた反応物の

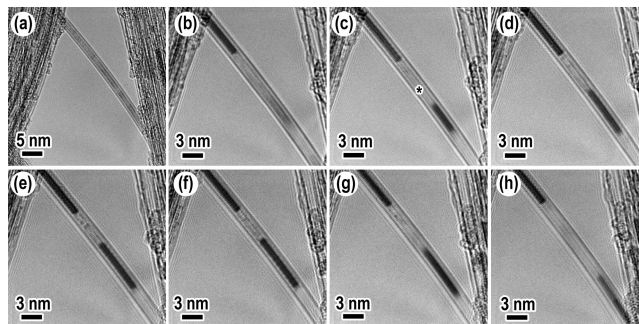


図7 加速電圧 80 kV の電子線照射下で電子線量率  $1.7 \times 10^6$  electrons/nm<sup>2</sup>·s で 30 s 毎に撮影された、CNT に内包された塩化金とそのナノ制限空間内で電子線照射により塩素と金へと還元するプロセスを示す時間連続 TEM 像。

拡散がナノ制限空間によって妨げられた結果、反応物である気体がこのナノ制限空間に局所的にトラップされ TEM 観察によりその挙動が明らかとなった興味深い例を加えて一つ紹介する<sup>(14)</sup>。図7は加速電圧 80 kV の電子線照射下で電子線量率  $1.7 \times 10^6$  electrons/nm<sup>2</sup>s で 30 s 毎に撮影された、CNT に内包された塩化金とそのナノ制限空間内で電子線照射により塩素と金へと還元するプロセスを示す時間連続 TEM 像である<sup>(14)</sup>。先に述べた臭化銀の例とは異なりこの CNT のナノ制限空間に内包された塩化金は極めて疎で明確な結晶構造を示さない(図7(a))。このため臭化銀では進行しなかった電子線による還元がこの系では容易に進行する。CNT 内部の黒いコントラストは EDX による分析からこの還元反応によって生じた金であると考えられる。この還元の結果得られた金は塩化金とは異なり CNT 内部に密に内包される。電子線量が増加し還元が進行すると共に図7(c)に示されるように、CNT 内部に金が密に内包された部位に挟まれた、TEM 像にコントラストがほぼ生じていない部位(図中にアスタリスクで示す)が現れる。さらに電子線量を増して反応を進行させると、CNT 内部の金の成長と共に突如 TEM 像において右側の金が CNT 内を右下方向に動いていく挙動を示す(図7(j)-(h))。これは塩化金の反応により、図中アスタリスクで示された CNT 中の部位に蓄積された塩素ガスが、反応の進行とともに圧を増し析出した金を押し出したのではないかと考えられる。この現象の詳細な理解は未だ不十分ではあるが、この結果はナノ制限空間に気体をトラップすることにより、このような制限空間で示す挙動を固体と同様に TEM 観察で明らかにし得ることを強く示している。

## 5. 結 言

本研究ではナノ制限空間において、これに内包された物質が、自由な空間にあるバルク状態では現れる事なかった特異な構造を安定してとり得ることを TEM 観察より明らかとした。またナノ制限空間における空間的な制限による結晶成長の阻害ならびに制限空間の壁面と内包された物質の相互

作用が、内包された物質の構造に強い影響を与えており、制限空間内に特異な構造が現れる原因となっていることを示唆した。さらに、ナノ制限空間の外部では対象としている物質が還元反応を起こす環境であっても、物質が制限空間の内部にあれば空間外部への反応物の拡散が抑制されるために、還元反応の進行が抑制される様子が TEM 観察により示された。加えて、反応物である気体がナノ制限空間中に閉じ込められることを利用することで、ナノ空間における気体の挙動についても TEM 観察が可能となることを明らかにした。

これらの TEM 観察に基づいて明らかとなったナノ制限空間における特異な物質の構造および挙動は、このようなナノ物質を実際に利用する際の基礎的な知見を与える点で重要と考えるが、なにより観察するものの目を楽しませる。実空間上において我々の肉眼に投影されるナノ制限空間といった、いわば一種の極限条件において物質が見せる我々の知らなかった姿は、我々に今回示したナノ極限空間に限らず多様な極限空間で物質がいかように見え得るのか、その知的好奇心を強く刺激する。本稿がさらなるこの分野における研究の発展にわずかばかりの寄与を与えんことを祈念しつつ擱筆する。

## 文 献

- (1) A. N. Khlobystov, D. A. Britz and G. A. D. Briggs: *Acc. Chem. Res.*, **38**(2005), 901–909.
- (2) J. Sloan, A. I. Kirkland, J. L. Hutchison and M. L. H. Green: *Chem. Commun.*, (2002), 1319–1332.
- (3) J. Sloan, A. I. Kirkland, J. L. Hutchison and M. L. H. Green: *C. R. Physique*, **4**(2003), 1063–1074.
- (4) X. Fan, E. C. Dickey, P. C. Eklund, K. A. Williams, L. Grigorian, R. Buczko, S. T. Pantelides and S. J. Pennycook: *Phys. Rev. Lett.*, **84**(2000), 4621–4624.
- (5) L. Guan, K. Suenaga, Z. Shi, Z. Gu and S. Iijima: *Nano Lett.*, **7**(2007), 1532–1535.
- (6) H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, D. Shimamoto, M. Endo, M. Terrones and M. S. Dresselhaus: *Nano Lett.*, **8**(2008), 237–240.
- (7) R. Kitaura, N. Imazu, K. Kobayashi and H. Shinohara: *Nano Lett.*, **8**(2008), 693–699.
- (8) R. Kitaura, R. Nakanishi, T. Saito, H. Yoshikawa, K. Awaga and H. Shinohara: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**(2009), 8298–8302.
- (9) T. Fujimori, A. Morelos-Gómez, Z. Zhu, H. Muramatsu, R. Futamura, K. Urita, M. Terrones, T. Hayashi, M. Endo, S. Y. Hong, Y. C. Choi, D. Tománek and K. Kaneko: *Nature Commun.*, **4**(2013), 2162.
- (10) T. Fujimori, R. Baitsta dos Santos, T. Hayashi, M. Endo, K. Kaneko and D. Tománek: *ACS Nano*, **7**(2013), 5607–5613.
- (11) 小林慶太, 保田英洋: 日本金属学会秋期講演大会概要集, (2014), 273.
- (12) K. Kobayashi, K. Suenaga, T. Saito and S. Iijima: *Small*, **6**(2010), 1279–1282.
- (13) K. Kobayashi, K. Suenaga, T. Saito, H. Shinohara and S. Iijima: *Adv. Mater.*, **22**(2010), 3156–3160.
- (14) K. Kobayashi, R. Kitaura, K. Sasaki, K. Kuroda, T. Saito and H. Shinohara: *Mater. Trans.*, **55**(2014), 461–465.
- (15) K. Kobayashi, R. Kitaura, Q. Wang, I. Wakamori, H. Shinohara, S. Anada, T. Nagase, T. Saito, M. Kiyomiya and H. Yasuda: *Appl. Phys. Express*, **7**(2014), 015101.
- (16) 井上明久: 応用物理, **67**(1998), 1176–1180.
- (17) G. L. Allen, R. A. Bayles, W. W. Gile and W. A. Jesser: *Thin Solid Films*, **144**(1986), 297–308.
- (18) I. Shyjunon, M. Gopinadhan, O. Ivanova, M. Quaas, H. Wulff, C. A. Helm and R. Hippler: *Eur. Phys. J. D*, **37**(2006), 409–415.
- (19) Ph. Buffat and J-P. Borel: *Phys. Rev. A*, **13**(1976), 2287–2298.
- (20) M. Wilson: *Chem. Phys. Lett.*, **366**(2002), 504–509.
- (21) W. A. Steele: *J. Phys. Chem.*, **82**(1978), 817–821.
- (22) 藤沢 信: 写真, 岩波書店, (1934), 8–11.
- (23) S. Iijima and T. Hibi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **5**(1966), 1183–1190.



小林慶太

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
2009年3月 名古屋大学大学院理学研究科博士後期課程修了  
2009年4月 産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センター 特別研究員  
2011年4月 単層CNT融合新材料研究開発機構 特別研究員  
2012年2月 現職  
専門分野: ナノ材料を中心とした物質物理学  
◎最近では原子層物質等にあらわれる物理現象の走査透過電子顕微鏡および電子エネルギー損失分光分析を用いた可視化の研究を進めています。  
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★