カーボンナノチューブの一方向形状記憶効果における回復時の力計測*

板谷翔太郎^{*1}, 平原佳織^{*2}, 中山喜萬^{*2}

Measurement of Recovery Force in One-Way Shape Memory Effect of Carbon Nanotube

Shotaro ITAYA^{*1}, Kaori HIRAHARA and Yoshikazu NAKAYAMA

^{*1}Osaka Univ. Dept. of Mechanical Engineering
Yamadaoka 2-1, Suita, Osaka, 565-0871 Japan

Using a conductive soft Si probe for atomic force microscopy as an electrode of nanomanipulator installed in a transmission electron microscope, we successfully measured forces generated by one-way shape memory effect of a carbon nanotube (CNT). We revealed from the measured forces that the recovery moment is about several tens aNm for a 3.5 nm-diameter CNT consisting of four walls. The measured recovery forces are around thousand times stronger than the output of nano-sized bio-molecular actuators. This finding indicates that a CNT has an advantage as high-power actuators.

Key Words : Carbon Nanotube, Nanotechnology, Shape Memory, Measurement, Plastic Bend Deformation, Recovery Force, Actuator

1. 緒 言

カーボンナノチューブ (CNT) は、優れた機械的・電気的特性から次世代材料として様々な分野への応用が期待され、多くの研究が盛んに行われている。その中で CNT を用いたナノデバイス実現への足がかりとなる CNT の「一方向形状記憶効果 (one-way shape memory effect)」が発見された⁽¹⁾。CNT に弾性曲げを与え通電加熱するとトポロジカル欠陥 (炭素 5 員環, 7 員環) の生成により塑性変形が生じる^{(2),(3)}。さらに、その CNT を再び通電加熱すると、これらの欠陥が修復されて元の直線形状に回復するとともに、その過程で力が発生することが報告されている^{(1),(4)}。しかし、この回復力の計測に関する報告はない。どれほどの回復力が発生するのかを知ることにはこの回復力を利用したアクチュエータ応用を考えた場合、その性能を見積もる上で、また、力の発生メカニズムを探る上でも非常に重要なことである。

本研究では CNT の一端を固定する電極として原子間力顕微鏡 (AFM) 用の導電性 Si 探針を用い、その探針のたわみから CNT の形状回復時に発生する力を計測した。計測した回復力から曲げ部周りのモーメントを求め、その大きさについて議論した。

2. 実験方法

透過電子顕微鏡 (TEM) 内に装着したマニピュレータを用いた。図 1(a)に概略図で示すように、マニピュレータは二つのステージから構成されており、一方のステージには Au コートした AFM 用の導電性 Si 探針 (ばね定数: 0.06N/m) を設置した。もう一方のステージには、カミソリ刃状に削った Si 基板に Pt を蒸着し、その刃先に孤立した CNT を突出させた CNT カートリッジを設置した。CNT カートリッジ側のステージはピエゾ素子により

* 原稿受付 2011 年 10 月 31 日

^{*1} 学生員, 大阪大学大学院 工学研究科 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

^{*2} 正員, 大阪大学大学院 工学研究科

E-mail: itaya@ne.mech.eng.osaka-u.ac.jp

駆動することができる。二つのステージ間には電圧を印加できる。このマニピュレータにより CNT を Si 探針とカートリッジ間に架橋させた上で通電でき、また機械的負荷を CNT に与えることも可能である。まず、CNT に弾性的な曲げ変形を与えた上で通電加熱することにより CNT に塑性変形を生じさせた。その CNT を再度通電加熱し形状回復させた。図 1 に示すように CNT の形状回復時に発生する力を探針の変位 dx として検出した。図 1(b) に形状回復時に Si 探針および CNT に作用する力を表した模式図を示す。CNT の形状回復は曲げ部を中心とした回転運動と見なせるので、回復力を CNT の曲げ部周りのモーメント（回復モーメント）として評価した。曲げ部とは CNT の軸の方向が変化する部分のことである。回復モーメントを求めるため、まず形状回復前後の Si 探針先端の変位 dx を TEM 像から読み取り、この変位とカンチレバーのばね定数からフックの法則により探針が受けた力 $F_{tip}=k \times dx$ を求めた。次にこの力を分力とする CNT 軸に対して直行する方向の力 F_{norm} を幾何学的関係から求めた。曲げ部から Si 探針との接触部までの CNT の長さを l の長さとして、最終的にモーメントを式 (1) により求めた。

$$M = F_{norm}l = \frac{F_{tip}l}{\sin(\theta + \phi)} = \frac{k \cdot dx \cdot l}{\sin(\theta + \phi)} \quad (1)$$

形状回復した CNT に対して繰り返し塑性曲げを導入し、回復させ、回復毎に力を計測した。

Fig. 1 (a)Schematic image of TEM manipulator and (b)displacement of Si tip caused by recovery force

3. 結果と考察

図 2(j) に実験で用いた触媒 CVD 法により作製された 4 層 CNT ($d = 3.5 \text{ nm}$) の TEM 像を示す。この CNT を用いて 2 度の塑性曲げと形状回復プロセスを行い、回復モーメントを計測した。図 2(a) - 2(f) に 1 回目の塑性曲げ導入と形状回復の過程における TEM 像とマニピュレーション操作を表す模式図を示す。まず直線状の CNT (図 2(a)) を弾性的に座屈させた (図 2(b), 図中の矢印は座屈後の曲げ部を示す。). この CNT に電流量を CNT の円周長さで規格化した円周電流密度で $2.0 \mu\text{A}/\text{nm}$ の電流を流し加熱を行い、像上で約 34° の塑性曲げ変形を得た (図 2(c)). 続いてこの CNT を再度電極間に架橋し通電加熱を行った。印加電圧を増加させて電流量が $3.5 \mu\text{A}/\text{nm}$ になったところで、約 1.5 秒かかって曲げ部の尖った形状が滑らかな円弧状に変化した (図 2(d), 2(e)). このとき、探針先端の変位より求められた回復モーメントは $51 \times 10^{-18} \text{ Nm}$ であった。

さらに一度もとの形状を回復した CNT を用いて 2 回目の回復実験を行った。図 2(g) - 2(i) に 2 回目の回復過程の TEM 像を示す。先ほどと同様の手順で、今度は $1.4 \mu\text{A}/\text{nm}$ の通電加熱により TEM 画像上で約 50° の塑性曲げ変形を得た (図 2(g)). この CNT を再度電極間に架橋し通電加熱を行った。図 3(a) にこの時の電流と電圧の時間変化を示す。2 回目の回復実験では 2 段階の形状変化が見られた。1 段階目の形状変化は、印加電圧を上昇させ電流量が $0.38 \mu\text{A}/\text{nm}$ になったところで起こった (図 2(h), 図 3(a), (b) 中の(A)). このとき、電流の急激な上昇とともに曲げ角度が 1.00 秒以内に約 10° 減少し、探針先端が CNT から荷重を受けて変位した。続けてさらに印加電圧を上昇させると、今度は電流量が $2.03 \mu\text{A}/\text{nm}$ となったところで 2 段階目の形状回復が起こった (図 2(i), 図 3(a),

(b)中の(B)). CNTの曲げ角度が約2秒で約 15° 減少し、探針の変位が観測できた。この時も1段階目に比べて増加率は小さいものの形状変化とともに急速な電流の上昇が見られた。図3(b)にこの2回目の形状回復プロセスにおける抵抗の時間変化を示す。形状回復発生時に明らかな抵抗の減少が見られる。この原因として、CNTの変形によって、探針とCNTの接触抵抗が変化したと考えることもできる。しかし、Daiら⁽⁶⁾が欠陥の存在による塑性曲げ部でのCNTの電気抵抗の増加を報告していることから、この抵抗の低下はCNT上の欠陥が修復されたこと

Fig. 2 (a-f) Sequential TEM images with schematic illustrations showing the first process of plastic bending and its recovery of a CNT. (g-i) Sequential TEM images showing the second process of the recovery of the CNT. (j) A magnified TEM image of the CNT.

Fig. 3 Temporal variation of the applied voltage and the corresponding current in the second recovery process (a) and of electrical resistance (b). At the points donated by gray lines (A) and (B) the 1st and the 2nd step of recovery occurred, respectively.

Fig. 4 Structural change in the CNT for inducing a plastic bend (donated by red arrows) and for recovery (donated by blue arrows)

Fig. 5 Bent 2.0 nm-diameter nanotube with an angle of ca. 30° consisting of sticks and balls; 14 pentagon-hexagon pairs are included around the bending portion⁽²⁾.

を示していると考えられる。

2回目の回復プロセスにおける回復力は、1段階目と2段階目の形状回復でそれぞれ $28 \times 10^{-18} \text{ Nm}$ と $35 \times 10^{-18} \text{ Nm}$ であった。ここで計測された回復力について議論するためCNTの塑性曲げおよび回復時の構造変化を考える。図4にCNT上で起こる構造変化を表したモデルを示す。外部から機械的負荷を与えられた状態では、CNTは無欠陥状態よりも欠陥を有する方がひずみが軽減され、エネルギー的に準安定である。したがって、機械的負荷の下では図4中の赤矢印で示すように、炭素結合の切り換えの繰り返しのより炭素5-7欠陥がCNTに導入され塑性曲げ変形が生じる⁽³⁾。一方、外部から負荷が無い状態では、CNTは無欠陥状態の方が欠陥を有する状態よりも安定である。したがって、5-7欠陥を有するCNTに熱エネルギーを与えると、図4中の青矢印で示すように5-7欠陥導入時とは逆の欠陥の泳動・修復が起こりCNTは形状を回復する⁽⁴⁾。この回復過程における欠陥の泳動・修復過程で放出されるエネルギー (ΔE) により回復力が生じる。森らが行った単層CNT (直径 1.4 nm) における欠陥修復過程のエネルギー変化を求めたシミュレーション⁽⁴⁾から欠陥の泳動・修復による ΔE を求めると、 $0.19 \sim 3.4 \text{ eV}$ ($3.0 \times 10^{-20} \sim 5.4 \times 10^{-19} \text{ J}$) となる。欠陥泳動・修復によりCNTの曲げ角が $\theta [\text{rad}]$ だけ変化したとすると、 ΔE は微小時間におけるモーメント $\delta M [\text{Nm}]$ の θ での積分値と考えられる。つまり、 ΔE を θ で微分することで δM が得られる。シミュレーション結果から5-7欠陥の泳動・修復により生じる回復モーメントを見積もると、平均値で約 $8.8 \times 10^{-18} \text{ Nm}$ である。シミュレーションは単層であり直径が細いが、直径 3.5 nm の多層CNTの実験結果とオーダーは合っている。回復力は5-7欠陥の数に依存することが予測される。太いCNTに塑性曲げを与えるには、多数の欠陥が必要である。図5に示すように、中山らは直径 2.0 nm のCNTに14個の5-7欠陥を導入することで約30°の塑性曲げ変形を与えた分子モデルを示している⁽²⁾。また最外層だけでなく内層でも5-7欠陥の導入が起こっていたとすると、実験において塑性曲げCNTは2個以上の5-7欠陥を有していたと考えられる。シミュレーション結果は2個の5-7欠陥の泳動・修復によるものであったが、回復力の単純な足し合わせが成り立つとすると、実験では6~12個程度の5-7欠陥が塑性曲げCNT中に存在し、同時に泳動・修復したと考えれば実測した回復力を説明できる。複数の5-7欠陥の同時泳動により生じる回復力が、1つの5-7欠陥の泳動より生じる回復力の足し合わせで表せるかについては、今後の研究で明らかにしていく。

最後に、今回得られた $\times 10^{-18} \text{ Nm}$ 、すなわち $\text{nN} \times \text{nm}$ という出力は、生体分子を用いたナノサイズのアクチュエータにおいて記録されている $\text{pN} \times \text{nm}$ ⁽⁶⁾ よりも約1000倍大きな値であり、数少ないナノサイズアクチュエータの中においてCNTが強力な動力源として応用できる可能性を示すものである。

4. 結 語

CNTの「一方方向形状記憶効果」に着目し、形状回復時に発生する回復モーメントを測定した。4層CNTにおいて $51, 28, 35 \times 10^{-18} \text{ Nm}$ の回復モーメントを計測し、この値が以前に報告されていたシミュレーション結果から

予想される値とオーダーは一致していること明らかにした。さらに得られた回復モーメント値は、生体分子を用いたナノアクチュエータの出力より十分に大きく、CNT のアクチュエータへの応用の可能性が示されたものと考えられる。

謝 辞

本研究は、文科省科学研究費補助金・特定領域研究“ナノチューブ・ナノエレクトロニクス”の支援を受けて行われた。

文 献

- (1) Suekane, O., Nagataki, A., Nakayama, Y., “Current-induced curing of defective carbon nanotubes”, *Applied Physics Letters*, Vol. 89, No. 18 (2006), pp. 183110-1-3.
  - (2) Nakayama, Y., Nagataki, A., Suekane, O., Cai, X., Akita, S., “Current-induced plastic deformation of double-walled carbon nanotubes”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 44, No. 23 (2005), pp. L720-L722.
  - (3) Mori, H., Ogata, S., Li, J., Akita, S., Nakayama, Y., “Energetics of plastic bending of carbon nanotube”, *Physical Review B*, Vol. 74, No.16 (2006), pp. 165418-1-5.
  - (4) Mori, H., Ogata, S., Li, J., Akita, S., Nakayama, Y., “Plastic bending and shape-memory effect of double-walled carbon nanotubes”, *Physical Review B*, Vol. 76, No.16 (2007), pp. 165405-1-7.
  - (5) Dai, H., Wong, E. W., Lieber, C. M., “Probing electrical transport in nanomaterials: conductivity of individual carbon nanotubes”, *Science*, Vol. 272 (1996), pp. 523-526.
  - (6) Sambongi, Y., Iko, Y., Tanabe, M., Omote, H., Iwamoto-Kihara, A., Ueda, I., Yanagida, T., Wada, Y., Futai, M., “Mechanical rotation of the c subunit oligomer in ATP synthase (F_0F_1): direct observation”, *Science*, Vol. 286 (1999), pp. 1722-1724.
-