

配向カーボンナノチューブのX線回折実験

真庭 豊^{a,b}、小笠原俊介^a、宇高彰子^a、松田和之^a、坪根徳明^a、吉良弘^a、日比寿栄^a、
片浦弘道^a、鈴木信三^a、阿知波洋次^a、加藤健一^c、高田昌樹^c

^a 東京都立大学理学研究科、^bCREST、^c高輝度光科学研究センター

背景

カーボンナノチューブ (CNT) は、2 層から数層の CNT を入れ子状に配置した多層 CNT (MWNT) として発見された。その後、1 層のみからなる単層カーボンナノチューブ (SWNT) の存在が明らかになった。CNT はその特異な電子状態、構造、機械的性質などのため、広範な応用が期待される戦略物質のひとつである。極めてポーラスな物質であり、この空間内に物質を閉じ込め、新規一次元物質系が作られる。このようなナノ空間に閉じ込められた物質系ではバルクの系では起こらない興味深い現象が期待される。これまで放射光を用いた研究により、SWNT 内フラーレン分子 (図 1) の配向の低次元的ダイナミクス[1,2]、水の吸蔵とアイスナノチューブへの相転移[3]などを明らかにしてきた。本実験では、SWNT 内の水などの液体の構造と相転移をさらに詳細に明らかにすることを目的に、配向した SWNT フィルムを作製し、その X 線回折実験による評価を行った。

一例として、理論的および実験的研究が進んでいるアイスナノチューブの構造モデルを図 2 に示す。カーボンナノチューブの内側に水分子が水素結合で結合してチューブ状の結晶をつくる。良く知られているよ

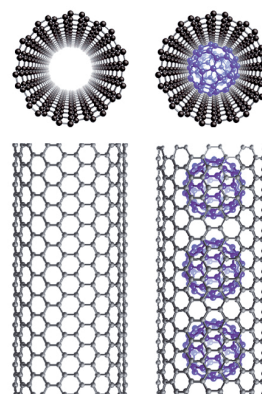


図 1. (左)カイラル指数(10,10)の SWNT。(右) フラーレン C60 を内包した SWNT(ピーポッド)。実際の試料では、このようなチューブが束になっているバンドルが絡み合ったフィルムや粉末として得られる。

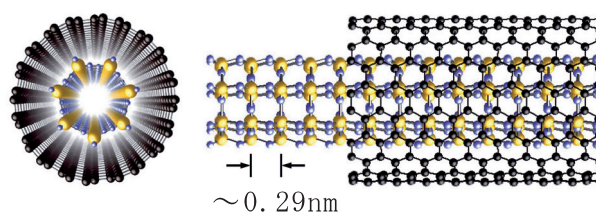


図 2. SWNT 内に形成された、水素原子が秩序化したアイスナノチューブの構造モデル。黄球：酸素、小さい青球；水素。外側の小さい黒球；炭素。

うに、バルクの氷の結晶では、水のプロトン(水素)の自由度に関連する現象、秩序 - 無秩序転移が興味深い。アイスナノチューブについても、水素結合の向きに関して、

エネルギー的に競合した複数構造が考えられるが、まだその詳細はまったく明らかになっていない。水素はX線回折実験の感度が低く、直接捕らえることは易しくないが、配向した高品質試料による精度の高い実験により、関連する相転移などを観察できると期待される。

実験

SWNT 試料は NiCo 触媒を含む炭素棒のレーザー蒸発法により作製された煤を精製、触媒除去の処理を行った後、フィルターを用いてフィルム化した。(バッキーペーパーと呼ばれる。またこの精製処理をした高品質フィルム状試料はメトロナノチューブと呼ばれる。)平均のバンドルの太さは 18nm、平均チューブ直径は 1.4nm のものを使用した。XRD 実験は BL02B2 の 装置を用いて、90K から 300K の温度領域においておこなった。

結果、および、考察

図 3 に C60 フラーレンを内包した SWNT の XRD パターンを示す。数枚のフィルムを揃えた試料では、フィルム面に垂直方向 (①)、および水平方向 (③) に X 線を入射した場合について測定した。また、フィルム面がランダムになっている場合の粉末パターン (②) も測定された。図から明らかなように、異方的なパターンを示し、SWNT がフィルム面に対して配向していることを示す。図 4 では文献[4]で報告されている C60 ピーポッドの粉末回折パターンの測定およびシミュレーション結果である。回折パターンは一次元的 C60 配列による回折ピークと、SWNT の 2 次元三角格子による回

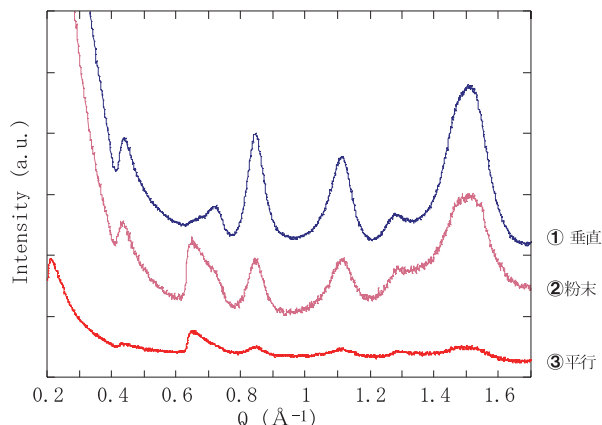


図 3. SWNT フィルムの XRD パターン。

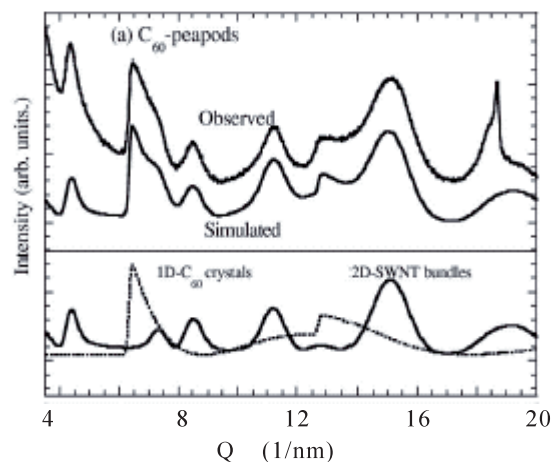


図 4. SWNT フィルムの粉末 XRD パターン[4]。上；測定された粉末パターンとシミュレーションのパターンを比較。下；1 次元 C60 配列によるパターンと 2 次元三角格子によるパターンのシミュレーション結果。

折パターンの重ねあわせとして説明できる。今回の実験では、比較から、①と③でそれぞれ SWNT の 2 次元三角格子および C60 の 1 次元ピークが選択的に観測できていることがわかった。

今後の課題

今後、配向した高品質 SWNT フィルム (メトロナノチューブ) を用いた精密回折実験による、アイスナノチューブやガス吸蔵 SWNT の構造研究の展開が興味深い。

参考文献

- [1] Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, A. Fujiwara, R. Fujiwara, H. Kira, H. Tou, S. Suzuki, Y. Achiba, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata and H. Suematsu, “C₇₀ molecular stumbling inside single-walled carbon nanotubes”: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) pp45-48.
- [2] Y. Maniwa, H. Kataura, K. Matsuda and Y. Okabe; “A one-dimensional Ising model for C₇₀ molecular ordering in C₇₀-peapods”: New J. Phys. **5** (2003) pp127.1-5
- [3] Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira and K. Matsuda: “Phase Transition in Confined Water inside Carbon Nanotubes” J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) pp2863-2866.
- [4] M. Abe, H. Kataura, H. Kira, T. Kodama, S. Suzuki, Y. Achiba, K. Kato, M. Takata, A. Fujiwara, K. Matsuda and Y. Maniwa; “Structural Transformation from Single-wall to Double-wall Carbon Nanotube Bundles”: Phys. Rev. **B68** (2003) pp041405R1-4