

単層カーボンナノチューブから二層カーボンナノチューブへの変換過程の研究

真庭 豊^{a,b}, 片浦 弘道^a, 阿部 利^a, 吉良 弘^a, 宇高 彰子^a, 鈴木 信三^a,
阿知波洋次^a, 松田 和之^a, 加藤 健一^c, 高田 昌樹^{c,d}, 藤原明比古^{b,e}
^a 東京都立大学理学研究科, ^b C R E S T, ^c 高輝度光科学研究センター,
^d 名古屋大学工学部, ^e 北陸先端大

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や構造、機械的性質のため、科学の対象として興味深いばかりでなく、広範な応用が期待される戦略物質のひとつである。このCNTの特異性は、炭素原子から構成されるナノ構造に起因しており、その構造制御はCNT研究の最重要課題のひとつである。

この観点から、最近、Bandowらにより発見された2層MWNT (DWNT) の合成法は注目に値する¹⁾。Bandowらは、フラーレンC₆₀を内包したSWNT (peapodと呼ばれる) を、真空中約1200℃で加熱するとDWNTに変換されることを、電子顕微鏡を用いた研究により明らかにした。この方法は高品質のDWNTを得る最も優れた方法であると期待され、その変換過程と構造を明らかにすることは極めて重要であると考えられる。そこで本研究では粉末X線回折実験により、この過程におけるSWNT、C₆₀-peapod、DWNTへの構造変化をしらべ、その変換プロセスを研究した。

実験

実験はBL02B2の精密粉末X線解析のビームラインで行った。窒素吹き付け装置を用いて、室温 (300K) から999Kの温度領域において、波長 $\lambda = 0.1000 \text{ nm}$ において行った。

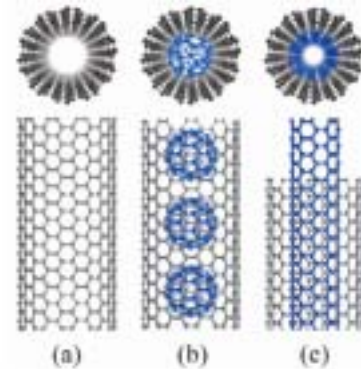


図1 左から、単層カーボンナノチューブ (SWNT)、C₆₀-peapod、2層カーボンナノチューブ (DWNT) の模式図。

試料は、吸着ガスを脱着するために、真空中～800Kで加熱後、石英のキャピラリー内に封入された²⁻³⁾。

高品質の空のSWNT、同一のSWNTにC₆₀を内包したC₆₀-peapod、更に真空中1200℃で加熱して得たDWNTの3種類について測定した。図1にSWNT、C₆₀-peapod、DWNTの模式図を示す。

結果、および、考察

図2に、室温におけるC₆₀-peapodとDWNTのX線回折パターンを示す。図には、チューブを均一な電子密度の中空シリンダーであるとしたモデルによるシミュレーションの結果も示してある。平均直径13.8Åの1次元チューブが束 (バンドル、またはロープと呼ばれる) になり三角格子を形成し、バンドル直径はおおよそ180Å程度であることが分かった。図2 (a)中の矢印は、SWNT内に形成されたC₆₀の1次元結晶によるピークで、異なるSWNT内のC₆₀結晶の間に相関がなく、

散乱ベクトル Q の大きい方に裾を引いている。

図2 (b)では対応するピークはなく、 C_{60} の基本構造が壊れてDWNTへ変換されたことを示唆する。実際、シミュレーションとの比較から、 C_{60} は完全につぶれてDWNTへ変換されたことがわかる。さらに、詳細に比較すると(図2 (b)のシミュレーション)、DWNTの内側と外側のチューブ間距離が $3.6 \pm 0.1 \text{ \AA}$ と求まった。この層間距離は乱雑グラファイトの 3.44 \AA より大分大きく、DWNTが以下のような機構で生成されることを示唆している。即ち、(1)1200°Cの高温では、SWNT内の C_{60} は殆ど崩壊し、炭素の素片は外側のSWNTの内壁に付着している。外壁と、この炭素素片との距離は、1200°Cにおける乱雑グラファイトのそれに等しい(3.54 \AA)。(2)次に、炭素素片は融合し、閉じたチューブ状ネットワークを形成する(即ちDWNTになる)。このとき、SWNTの直径は、 $0 \sim 0.1 \text{ \AA}$ 刻みで不連続的にしか変化できないので、

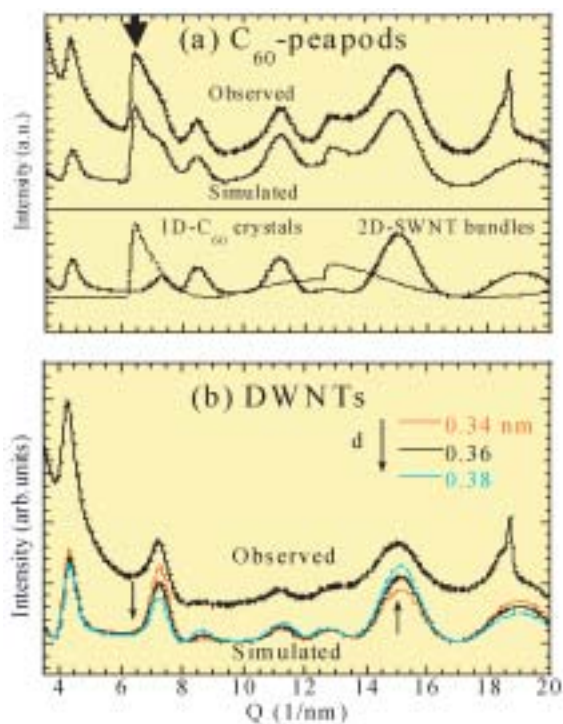


図2 C_{60} -peapod、2層カーボンナノチューブ(DWNT)の室温X線回折パターン。図(a)中の太い矢印は、 C_{60} 1次元結晶による回折ピーク。均一電子密度のモデルによるシミュレーション結果も示している。

SWNT内部では乱雑グラファイトの 3.54 \AA 以上の層間距離を保持した状態において、最も太いチューブが実現される。この制約の下でチューブ直径の分布を考慮して数値計算を行った結果、層間距離として平均 3.6 \AA と求まった。(3)DWNTは1200°Cの高温で生成されるが、室温に冷却されても層間距離は殆ど変化しない。閉じたチューブ直径の熱膨張率は炭素-炭素共有結合のそれで決まり極めて小さいからである。(実際、SWNTの熱膨張率の測定により確認されている³⁾)

以上のように、この機構の層間距離はMWNTの生成温度を与える。多数のMWNTについての報告は、層間距離の値に大きなばらつきがある。本研究の結果から、このことは、継ぎ目のないチューブ状ネットワークが形成される温度が異なるためであることが示唆される。更に、多くのMWNTでは、高温で生成されたと予想されるにも拘らず、乱雑グラファイトの室温の層間距離に等しいのは、このようなMWNTが非常にディフェクティブであることを示している。最近のMWNTについての詳細な構造研究の結果と一致する⁴⁾。

また、SWNT三角格子の格子定数、熱膨張率、チューブ直径も求まり、SWNTからDWNTへの変換過程において、これらの値が変化しないことが確認された。よって、本方法は、高純度 C_{60} -peapodの生成が可能になっている現在、DWNTのバンドルを得る優れた方法であることが明らかになった。 $(C_{60}$ -peapodがDWNTに変換された場合、炭素の数密度の違いから、一部SWNTになってしまうことは避けられない)

今後の課題

本研究により、DWNTの構造と生成機構について重要な知見が得られた。高温過熱や電子線照射などにより、チューブ直径が大きくなる現象も報告されているので、その機構を

明らかにする研究に展開したい。さらに、本方法により得られたDWNTを用いた新奇機能性物質の開発が期待される。

参考文献

- [1] S. Bandow, M. Takizawa, H. Hirahara, M. Yudasaka and S. Iijima: Chem. Phys. Lett. **337**(2001)48.
- [2] Y. Maniwa, Y. Kumazawa, Y. Saito, H. Tou, H. Kataura, H. Ishii, S. Suzuki, Y. Achiba, A. Fujiwara and H. Suematsu: Jpn. J. Appl. Phys. **38**(1999)L668.
- [3] Y. Maniwa, R. Fujiwara, H. Kira, H. Tou, H. Kataura, S. Suzuki, Y. Achiba, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, A. Fujiwara and H. Suematsu: Phys. Rev. B **64** (2001) 241402(R).
- [4] Y. Maniwa, R. Fujiwara, H. Kira, H. Tou, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, A. Fujiwara, X. Zhao, S. Iijima and Y. Ando; Phys. Rev. **B64** (2001) 073105.

発表論文

- [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; J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) pp45-48.
- [2] M. Abe, et. al., 投稿準備中。