

新奇内包カーボンナノチューブの作製と構造評価

竹延 大志, 高野 琢, 岩佐 義宏
東北大学金属材料研究所

背景

グラフェンシートを筒状に丸めた構造をしたカーボンナノチューブ (CNT) は、それ自体ナノスケールの筒でありナノスケールの線でもあり、ナノテクノロジーという名目で様々な応用が試みられている。例えば、CNTはグラフェンシートの巻き方により金属にも半導体にもなりうる。そのため、配線としての応用はもちろんトランジスターの材料としても多くの研究が進んでおり、ナノメートルサイズの高い移動度を持つ電界効果型トランジスターの作製が報告されている。一方、CNT同士は凝集体を形成しチューブ間にもナノスケールの空孔を持っており、物理的な相互作用でガスを吸着させるのに適した材料と予想される。事実、様々なガス分子に対して吸蔵特性評価が行われており、肯定的な結果が報告されている。特に注目されているのは水素ガスの吸蔵である。このように、近年CNTを材料に用いたナノスケールの応用を目指した研究が多方面で活発に行われている。

CNTを用いたナノテクノロジーを、より現実的にするには材料面での底上げが必要不可欠である。例えば、トランジスターであればドーピングによるn型・p型に制御が必要であり、ガス吸蔵であればガスのサイズに応じた細孔サイズの制御が必要である。具体的な機能化の方法としては、様々な官能基をCNTに負荷する方法や、アルカリ金属・ハロゲン分子などをインターカレートする方法、様々な種類のガス（酸素、アンモニアなど）と反応させ電子状態にバイアスを加える方法が報告されている。特に、近年注目されているの

はCNT内の空間に様々な物質も内包させ今までにない特性を持たせる方法である。例えば、CNTにフラーレンC₆₀を内包させた物質はその形状から"Peapod"と呼ばれており、CNT内でフラーレンが存在する個所では部分的にCNTのバンドギャップが狭くなるなど興味深い結果が報告されている^{1),2)}。本研究では、フラーレンではなく有機分子を内包した新しいCNTを作製し、その分子構造を放射光粉末X線回折で明らかにする事が目的である。

実験

実験はBL02B2の粉末X線回折装置を用いて行った。測定装置は、大型デバイセラーカメラとその架台から構成されている。2θ軸にカメラ半径278mmの湾曲型カメラを搭載し、ω軸は中空とし通常使用する。この様なBL02B2

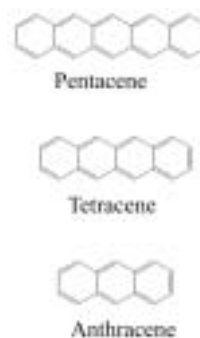


図1 今回用いた有機分子の分子構造と名称。

の標準的な装置レイアウトで実験を行った。

CNTは高温下レーザー蒸発法で合成し、過酸化水素水、塩酸、水酸化ナトリウムを用いて不純物を取り除いた。このように精製したCNTは、酸による酸化のためキャップと呼ばれるCNTの先端部が取り除かれており分子の内包が可能な状態になる。最後に、

CNTは既に内部空間に取り込まれた不純物を取り除くため真空下で高温処理した。内包させる分子には、リニアアセン類を用いた。図1に、これらの分子構造を示す。昇華精製した分子とCNTを高真空下でガラス管に封じ切り、マッフル炉内で昇華温度より若干の高温で反応させた。合成した試料は、大気解放する事無くAr雰囲気もしくは真空下で直径0.3mmもしくは0.5mmのガラスキャピラリーに封入したものをを用いた。測定は、イメージングプレートを用いた透過法により行った。

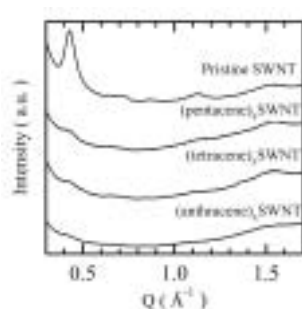


図2 単層カーボンナノチューブ (Pristine SWNT) と有機分子を反応させたカーボンナノチューブの粉末X線回折パターン。

結果、および、考察

図2に、今回合成した試料の粉末回折パターンを示す。まず、CNT凝集体は三角格子を形成する事が知られており 二次元三角格子で説明される回折パターンがpristineの試料では観測された。これに対して、有機分子を反応させた試料では、ピークの位置には大きな変化が見られなかったが、 $Q \sim 0.43 \text{ \AA}^{-1}$ のピーク強度の、極端な減少が観測された。このピークは二次元三角格子の(10)反射に相当し、CNT内の状態に極めて敏感である事が知られている。例えば、ガス分子やフラーレン類が内包された場合も、同様に著しい強度の減少が報告されている^{3),4)}。このため、本研究で作成および測定を行った有機分子を反応させたCNTでも、有機分子がCNT内に内包されている事を示している。また、透過型電子顕微鏡を用いた観測でもCNT内に、何らかの物質が内包されている事を観測

する事が出来た。以上の結果をまとめると、本研究の目的である有機分子を内包した新しいCNTを作製および評価に成功したと言える。

今後の課題

本研究により、CNT内の空間に有機分子を内包することに成功した。このような手法は、他の有機分子に対しても適用できる可能性が非常に大きく多様な物性を示す有機分子をCNTと組み合わせた新しい物質の創製を可能とする。例えばCNTとの間での電荷移動が期待されるイオン化エネルギーの小さな分子や電気陰性度の大きな分子を内包させることによってドーピングを行い、デバイス材料となりうる新奇内包カーボンナノチューブの作成が期待される。また、CNT内の空間を制御した選択的ガス吸蔵材料の作製も試みたい。

参考文献

- 1) J. Lee *et al.* *Nature* **415** (2002), 1005.
- 2) D. J. Hornbaker *et al.* *Science* **295** (2002), 828.
- 3) H. Kataura *et al.* *Appl. Phys. A* **74** (2002), 1.
- 4) Y. Maniwa *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999), L668.

発表論文

- [1] 竹延大志、高野琢、岩佐義宏：東京大学物性研究所短期研究会「分子性導体の物質探索と新機能開拓」(口頭発表)
- [2] 高野琢、竹延大志、岩佐義宏：金属材料研究所第104回講演会 (ポスター発表)
- [3] 竹延大志、高野琢、岩佐義宏、白石誠司、阿多誠文：第24回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (口頭発表)
- [4] 高野琢、竹延大志、岩佐義宏、白石誠司、阿多誠文：第24回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (ポスター発表)
- [5] 高野琢、竹延大志、岩佐義宏、白石誠司、阿多誠文：第58回日本物理学会年次大会 (口頭発表)
- [6] T. Takenobu, T. Takano, Y. Iwasa, M. Shiraishi, M. Ata: IWEPNM2003 (口頭発表)