

カーボンナノチューブとフラーレン内包 ～生成機構、基礎物性、光学特性から応用まで～

東京都立大学大学院理学研究科 片浦弘道

はじめに

ナノチューブは2次元グラフェンシートを丸めて筒にした構造をもち、その電子構造はグラフェンシートのそれに、筒型構造由来の周期境界条件を課すことにより決定される。これはちょうどグラフェンシートのブリュアンゾーンをスライスすることに相当する。(折り畳みではないことに注意)したがって、当然のことながら、ナノチューブの電子状態は螺旋度や直径などの構造的要因によって大きく変化する。例えばスライスがK点を通るかどうかが、金属相となるかどうかが決まることは、良く知られている通りである。応用として重要なのは、半導体ナノチューブのエネルギーギャップが直径の逆数に比例することである。したがって、分子デバイス等の応用を考えた場合、ナノチューブの直径を制御することは非常に重要な意味を持つ。もちろん、ナノチューブ内部に分子を内包させる等の構造制御を行う場合は、直径制御は不可欠になる。

単層ナノチューブの生成には、レーザー蒸発法やアーク放電法が用いられるが、いずれの場合も触媒金属が不可欠である。多層のナノチューブや類似の構造物も触媒金属を用いて CVD 等の手法で作製できることが知られており、その場合は明らかに金属微粒子を核とした VLS 型成長を示すことがわかっている。単層チューブにおいても、類似の成長機構が予想されるが、実際にはもっと巧妙な仕組みがあることがわかってきた。本講演では、ナノチューブの成長機構とその制御、また得られたナノチューブを用いて作製される複合素材の物性について紹介する。

1 ナノチューブの直径制御

1. 1 核形成と成長

ナノチューブ生成のプロセスは、大きく2つの過程に分けられる。ひとつは核形成であり、もうひとつが成長である。触媒金属が成長プロセスに大きく関わっていることは疑いの余地はないであろう。ナノチューブの高純度合成には、長いナノチューブの合成が不可欠であるから、この成長プロセスがもっとも重要であることは当然である。しかし、ナノチューブの直径制御ということになれば、成長プロセスの前段階の核形成が重要となってくる。

1. 2 アモルファスカーボンとは？

レーザー蒸発法やアーク放電法は、ナノチューブの作製法である以前に、フラーレンの生成法として知られている。さらに言えば、アモルファスカーボンの作製法でもある。私はこのアモルファスカーボンがナノチューブの核であると考えている。

そもそもアモルファスカーボンとは何であろうか？これらの作製方法では、一旦炭素を蒸発させ高温のガス状にし、 sp^2 ネットワークを再構築する。炭素蒸気が十分ゆっくり冷却されるなら、安定相であるグラファイトとなるはずであるが、レーザー蒸発法などの冷却条件はそれよりもはるかに高速であるため、2次元ネットワークは安定化しない。成長しかけた6員環ネットワークは、外周に増え続けるダングリングボンドの数を減らすために5員環を導入し、グラフェンシートに曲率を与える。この反応が最後までうまくすすみ、うまく多面体を構築すればフラーレンが完成するが、失敗すれば籠は閉じきれず、多数のダングリングボンドを残して反応は終了する。その後これら未完成の籠が凝集し、互いのダングリングボンドを結合させながらアモルファスカーボンを形成して行くと考えられる。

面白いことに、十分急速に冷却された場合には、5員環の導入が間に合わず、やはりグラファイト状のフレークとなり、アモルファスカーボンやフラーレンは生成されない。冷却過程がほどほどにゆっくりの場合にのみアモルファスカーボンの生成があり、同時にフラーレンが生成される。

講義ノート

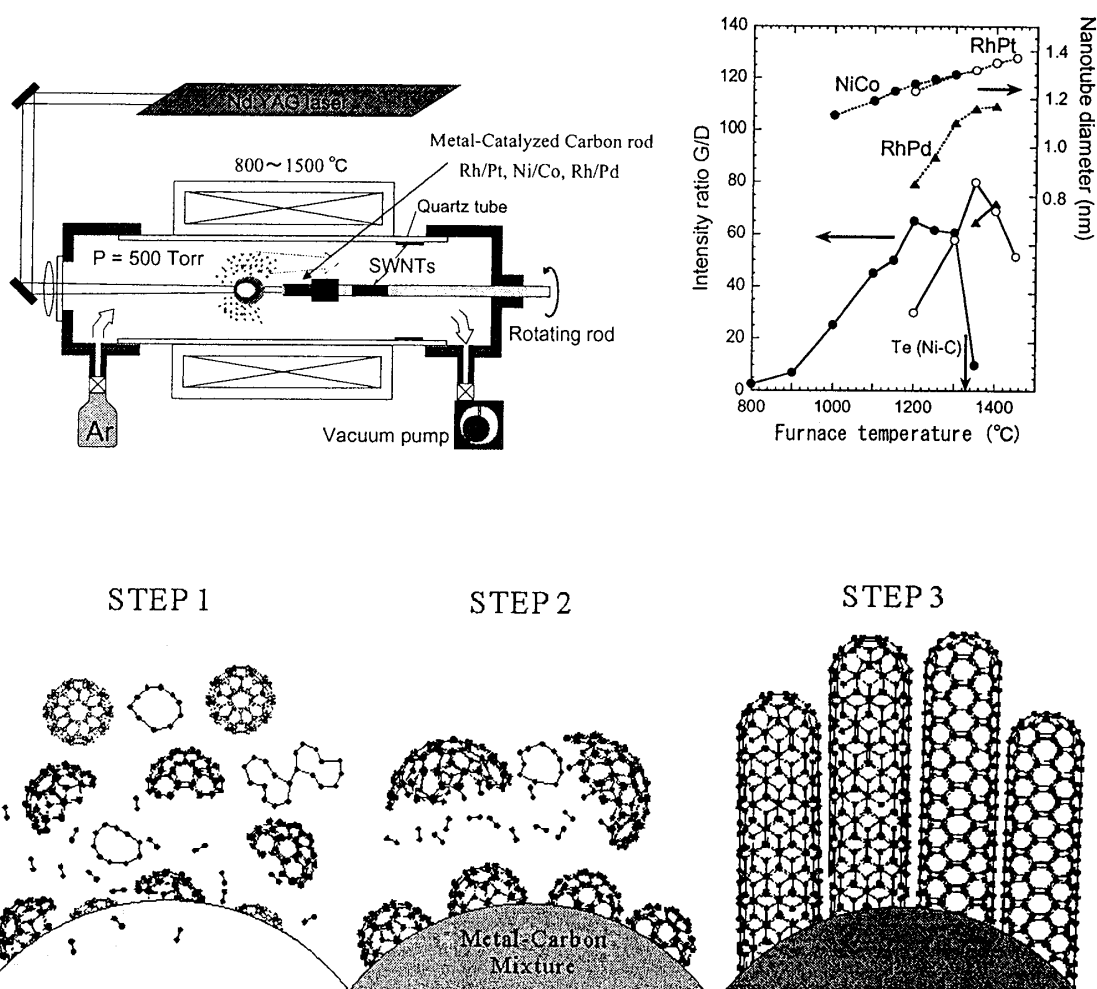


図1 左上 レーザーアブレーション法の模式図。 右上 触媒および電気炉の温度によるナノチューブの直径制御。 下 ナノチューブの成長機構模式図
 Step1: 蒸発した炭素は冷却過程でクラスターを形成し、一部はフラーレンとなり一部は金属に溶解する。 Step 2: 金属微粒子の温度が下がるとともに、炭素の溶解が許容限界を超えると金属微粒子の表面が非昇華性アモルファスカーボンで覆われる。 Step3: かご型構造を雛型として金属内部から析出してくるカーボンによりナノチューブが成長する。この際、外部に大量にあるアモルファスカーボンの溶解、表面拡散、析出が連鎖的に起こり、長いナノチューブが生成される。成長の条件が十分であればハイウエー Junction 型、成長の条件が不十分な場合は、ウニ型の構造をとることになる。

1. 3 触媒の役割

さて、上記の反応プロセスに金属触媒を加えると、ナノチューブが生成される。その役割はなんだろう。フラーレンや類似のかご型構造は、約 2000 K 以上の温度で構築されることが分かっている。この状態では代表的な触媒である Ni は気相であり、金属微粒子を形成していない。微粒子が形成されるのは、もっと系の温度が下がって、フラーレンの形成が終了してからになる。このとき材料として与えられるのは、フラーレン（気相）とアモルファスカーボンである。つまり、ナノチューブはアモルファスカーボンを核とし、同時に材料として使用して成長すると考えられる。ナノチューブは基本的に欠陥が無いので、ダングリングボンドや5員環に蓄積された内部エネルギーが駆動力となりうる。成長機構のモデルを図1に示す。

1. 4 直径制御

では、どうやってナノチューブの直径を制御するのか。基本的には、冷却速度を変えることにより、5員環の導入頻度を変え、かごのサイズを変えて成長核のサイズを変えるのである。レーザー蒸発法では単純に電気炉の温度を変更することにより可能となる。アーク放電法でもガス圧の変更により間接的に可能であるが、微妙な制御は難しい。図2に電気炉の温度を変えてレーザー法で作製したアモルファスカーボンの質量分析スペクトルを示す。電気炉の温度を上げることにより、大きな質量をもつクラスターが増大していることがわかる。この分布はまさしく同条件で作成されるナノチューブのキャップのサイズに相当している。

1. 5 金属粒子を核にした成長

すべてのナノチューブがアモルファスカーボンを核にして成長するわけではない。CVD など、かご型炭素構造の構築が不可能な場合は、別の成長核が必要になる。ナノチューブ成長に適当なサイズの金属微粒子が得られれば、表面に析出するグラファイト層を用いて、核形成が可能である。この生成機構では、基本的にナノチューブは孤立しており、チューブの先端もしくは根元に金属粒子が存在する。金属微粒子のサイズ分布を制御するのは極めて困難であり、一般に CVD で作製したナノチューブの直径分布は極めてブロードになる。もちろん、何らの手法で、金属微粒子のサイズを均一にできれば、ナノチューブの直径をより均一にすることが可能である。しかし、実際には成長段階で導入される欠陥により、直径分布には必ず揺らぎが生じることが分かっている。

特殊な例として、HiPCO プロセスと呼ばれる生成法がある。この手法では、電気炉内に一酸化炭素を噴出し、熱分解で炭素を作る。ここで触媒として $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を導入すると、Fe の微粒子が生成され、これを核としてナノチューブが生成されるとしている。事実、試料中にはアモルファスカーボンやフラーレンが存在しない。また、この作製法によるナノチューブは、 C_{60} の直径と同等の細いチューブから、(10,10)程度のチューブまで、非常に幅広い直径分布を示す。様々な直径が混在するため、バンドル構造も乱れたものとなり、ラマン散乱に現れるバンドルの効果も非常に小さくなっていることから、レーザー蒸発法などとは大きく異なった核形成であることが想像される。しかし図3に示すように、電子顕微鏡で観察してみると、Fe の粒子は大きさがそろっているものの、決してナノチューブの直径と同じではなく、かなり大きなサイズになっている。そして、その大きな鉄の微粒子から細いチューブが成長しているのが見える。十分な量の鉄があれば、 1200°C という高温下では、すべてのフラーレン、アモルファスカーボンをグラファイト化することは可能である。したがって、最終生成物にアモルファスカーボンが観測されないからといって、アモルファスカーボンが一度も生成されなかったとは言い切れない。

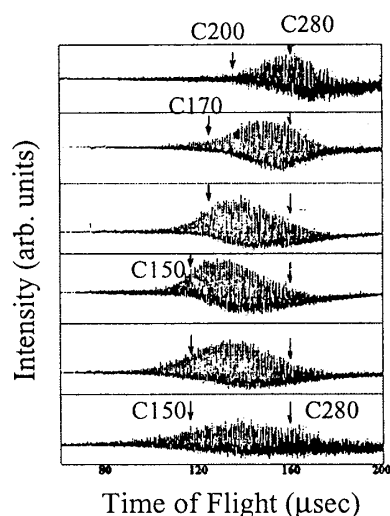


図2. アモルファスカーボンの質量スペクトル

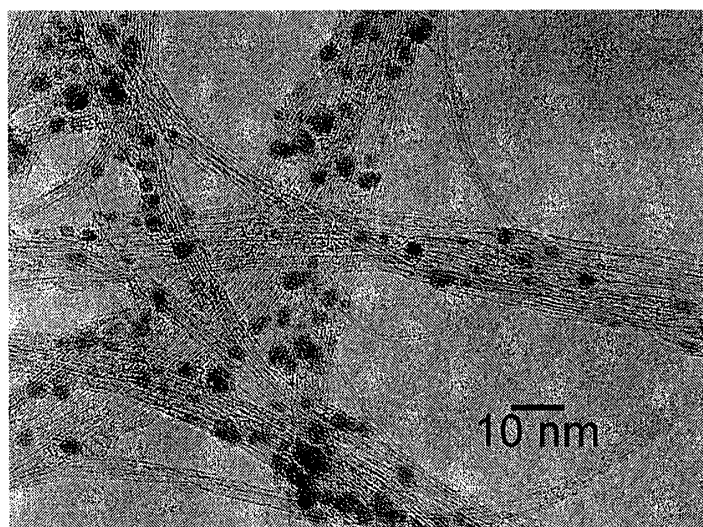


図3. HiPCO プロセスによる単層ナノチューブ

2. 分子内包

2. 1 表面・裏面物質としてのナノチューブ

閉じた曲面によって構成される物質は、空隙構造を伴う。フラーレン固体の場合は球殻構造であるため、外部に大きな空間をもち、それが超伝導などの興味深い物性の起源となっている。内部の空間も魅力的であるが、生成時にしかアクセスできないことが大きな制限となっている。一方、ナノチューブの場合は、円筒構造であるため、外部の空隙はフラーレンほどには大きくないが、フラーレンと異なり、キャップを取り除けば、内部の空間にアクセスすることが可能である。いわば表面と裏面の両方にアクセスできる系である。特に裏面の空間はナノチューブの直径によって制御可能である点が興味深い。

2. 2 チューブの精製とキャップの除去

ナノチューブの裏面にアクセスするには、ナノチューブのキャップを除去する必要がある。また、じゃまな不純物が多いと、分子の導入に支障をきたすので、高純度のチューブが必要である。酸化精製をほどこすとこれらが同時に行われ、都合が良い。精製法はいくつかあるが、もっとも単純で有効なのが、東北大の田路等が開発した、過酸化水素を用いる精製法である。この手法では、単純にすすを過酸化水素で煮るだけである。これにより、アモルファスカーボンが除去され、キャップも除去される。キャップの除去の確認は電子顕微鏡等で直接行うのは困難であるが、X線回折を測定することにより確認できる。キャップが除去されたナノチューブは、たやすく空気を内部に吸着する。内部に吸着したガス分子により、構造因子が変化し、X線回折の第一ピークの強度が大きく減少する。実際にシミュレーションを行えば、内部に密にガス分子が導入されたことがわかる。これはつまり、ナノチューブにガス分子が入れる程度の穴が開いたことを示している。

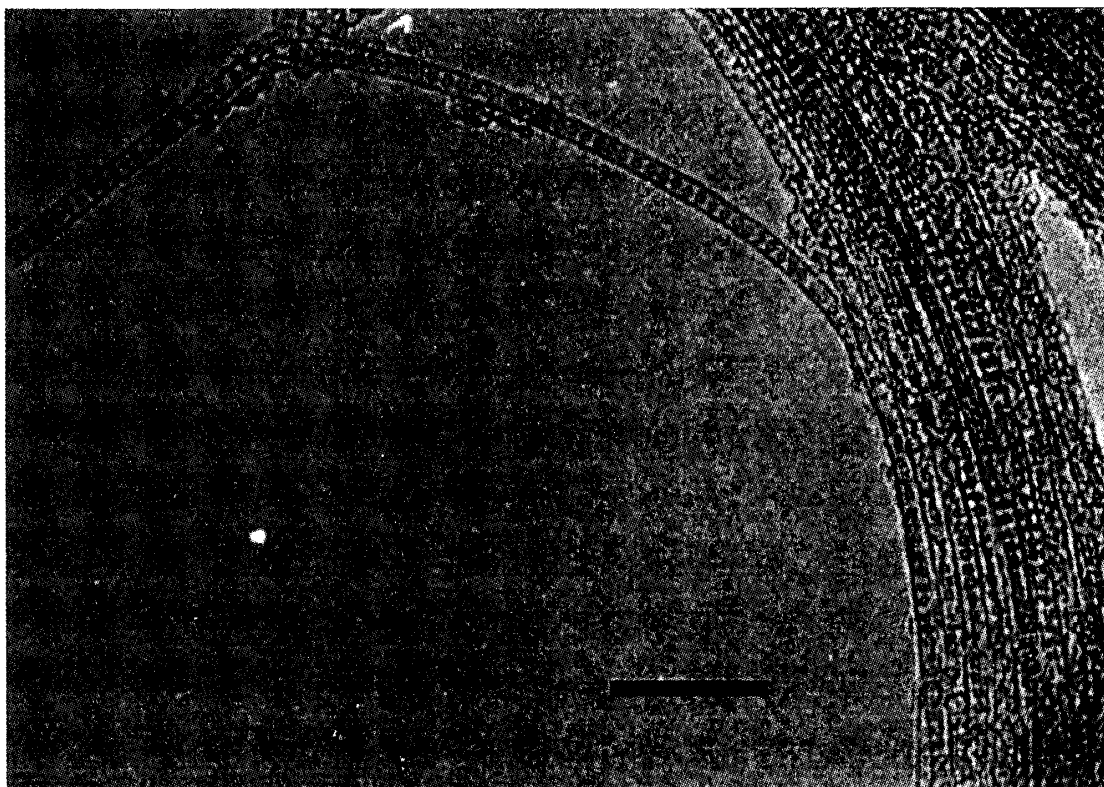


図4 C₆₀を内包したナノチューブの高分解能TEM写真

2. 3 分子内包

チューブに吸着したガスは、真空排気する事で比較的簡単に外に出てくる。これは、ガス分子とナノチューブの間の相互作用がそれほど大きくないことを示している。(ただし、フラーレンと同様に電気伝導度にはやや大きな変化が現れることが分かっている。)しかし、ナノチューブの内径にちょうど適合するようなサイズの分子を選べば、非常に高い効率でナノチューブ内部に侵入して安定化し、たやすく取り出すことは出来なくなる。典型的な例が、フラーレンの内包である。フラーレンを内包したナノチューブについて少し詳しく見てみよう。

フラーレンを内包したナノチューブをはじめに発見したのは、ペンシルベニア大学の Luzzi 等である。彼等はアニールした Rice 大の精製試料を高分解能電子顕微鏡で観察していて、フラーレンが内包されていることを見出した。つまり、まったくの偶然である。彼らはこの物質を fullerene-peapod と名付けた。当初、内包されているかご状物質が本当にフラーレンかどうか疑わしかったが、その後高収率試料合成が行われ、フラーレンが内包されることが明らかとなった。

一旦、内包が可能であるとわかれば、高純度試料を作るのはそれほど困難ではない。フラーレンの内包に適した直径に制御したナノチューブを準備し、それを高純度に精製することにより、非常に高い収率で peapod を作製することが可能である。図4に高分解能 TEM 写真を示した。ほとんどすべてのナノチューブに高密度の C_{60} が内包されているようすがわかる。ここまで高収率で作製できれば、これは人工的な新しい炭素の固体相と考えてよいだろう。この系では、超伝導をはじめとする新しい物性の発現が期待されており、現在物性研究がはじまったところである。

2. 4 Fullerene-peapods のラマンスペクトル

fullerene-peapod のラマンスペクトルを見てみよう。基本的に Peapod は「フラーレンを内包したナノチューブ」と「ナノチューブに内包されたフラーレン」の2つから構成されているから、ラマンスペクトルは、単純にはこれらの重ねあわせで説明可能である。図5に典型的なラマンスペクトルを示す。フラーレンとナノチューブの直径比から明らかなように、炭素の原子数の比としてフラーレンはナノチューブに比べてかなり少なくなる。また、フラーレンの電子構造にはナノチューブのような状態密度の発散がないため、ナノチューブのように強烈な共鳴効果は期待できず、ナノチューブに比べてラマン強度は非常に弱くなっている。さらに、室温・真空中にて青色レーザーを試料に照射すると、瞬時にスペクトルの強度が失われてしまう。空气中で測定すると、この反応は遅くなり、図中に示したように、ゆっくりとした変化が観測される。Ag(2)モードの強度変化は明らかに光重合反応の特徴を示しており、長時間レーザー光を照射したあとのスペクトルが高温高压合成した C_{60} ポリマーの orthorhombic 相 (1次元チェーン) のラマンスペクトル

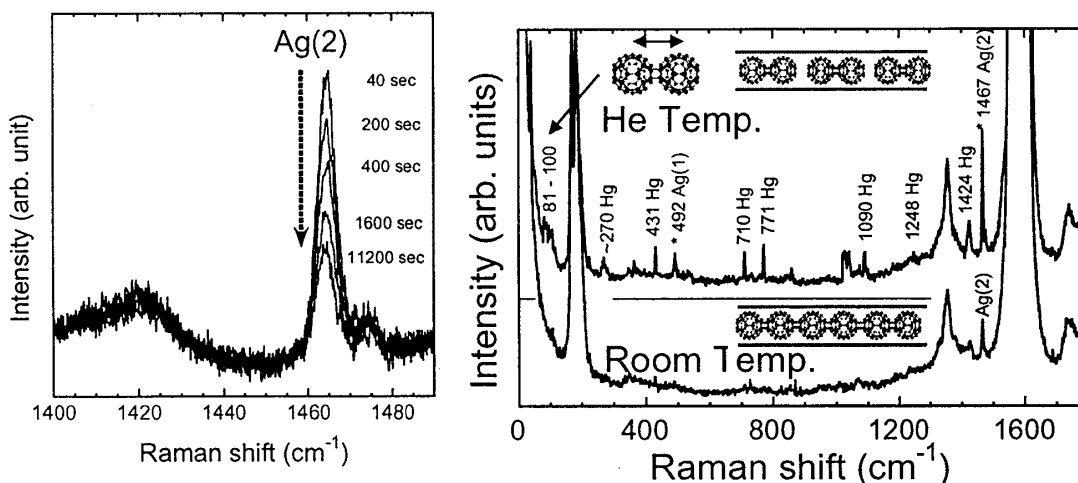


図5 C_{60} を内包したナノチューブのラマンスペクトル。右図は液体ヘリウム温度(上)と室温(下)におけるラマンスペクトルを示す。左図は室温空气中で測定したラマンスペクトルの時応答を示す。

講義ノート

ルに似ていることから、光照射により、ナノチューブ内のフラーレンが光重合し 1 次元のポリマーを形成したことがわかる。通常、2 重結合同士はなるべく隣り合わないような配列をとるため、 C_{60} が回転していないと、2+2 シクロ付加反応による光重合は生じない。つまり、室温で光重合するということは、 C_{60} がナノチューブ内部で回転していることを示している。 C_{60} の fcc 結晶においては、低温で段階的に回転が凍結され、光重合反応が生じなくなることが知られている。ナノチューブ内の C_{60} においても同様の回転特性を示すならば、 C_{60} -peapod を冷却すれば、光重合は起こらなくなるはずである。事実、図中示してあるように、液体ヘリウム温度で測定すると、光重合は生じず、 C_{60} の全てのラマン活性モードが観測される。しかし、よく見ると、通常の C_{60} のラマンモードに加えて、 $81\sim 100\text{ cm}^{-1}$ の低波数域に複数のピークが観測される。この振動数は、 C_{60} のダイマーの外部振動モード (96 cm^{-1}) に対応する。また、二つの A_g モードの振動数がモノマー結晶のものより低振動数にシフトしており、その値はちょうど orthorhombic 相のポリマーのものと同一である。また他のモードに比べて強度も非常に小さくなっていることがわかる。さらに Hg(1)モードに著しいブロードニングが観測される。このモードはダイマー形成により分裂することが知られている。以上、これらの特徴は C_{60} がナノチューブ内部でダイマーを形成していることを強く示唆している。実際には、低波数モードも複数ピークを持つことから、均一なダイマー相ではなく、ダイマーやトライマー等の混合相であると考えられる。液体ヘリウム温度でダイマー様のスペクトルを示すことについて、二つの可能性が考えられる。一つは peapod が形成されたときからダイマーであったという可能性、もう一つは、液体ヘリウム温度でレーザーを照射したためにダイマー化したという可能性である。

ここで電子線回折を見てみよう。図 6 に一本の太いバンドルからの回折パターンを示す。Peapod では、通常のナノチューブからの電子線回折に加えて、中心付近に数本のストリークが観測される。これは 1 次元配列したフラーレンに起因する回折線であり、このストリークの間隔からフラーレンの分子間距離を見積もることができる。 C_{60} -peapod の結果を見てみると、分子間距離は 0.95 nm となり、モノマーの分子間距離 1.00 nm よりも短い、ポリマーの分子間距離 0.92 nm よりも長くなっている。また、ストリーク線の幅はややブロードで、均一な間隔で並んでいるわけではないことを示している。これは、 C_{60} がダイマーを形成していると考えよううまく説明がつく結果である。電子線回折は室温下で測定されているが、レーザー光の照射はなされていない。したがって、次のように結論付けられる。 C_{60} -peapod ではナノチューブ内の C_{60} は作製された時点からダイマー化しており、これに室温下で青色のレーザー光を照射すると、1 次元のポリマーになる。

Peapod 作製過程で C_{60} のかわりに C_{70} を使えば C_{70} -peapod が作製される。この試料は光照射

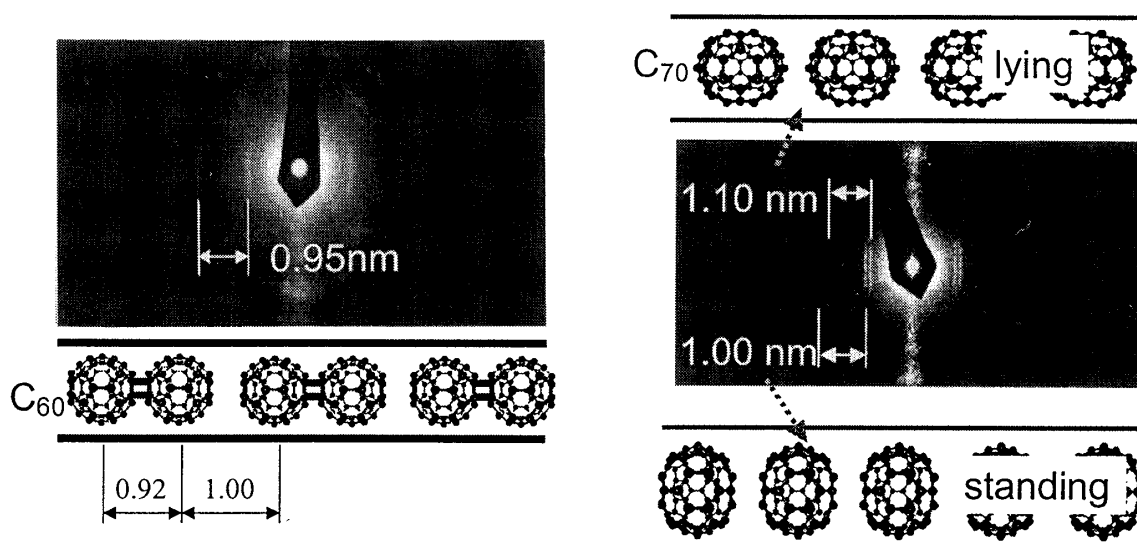


図 6. fullerene-peapod の電子線回折と 1 次元結晶構造

に対して安定であり、光重合反応はおきない。ラマン強度は光照射によって変化することではなく、 C_{70} のラマン活性モードはすべて観測される。しかし、 C_{70} 薄膜のラマンスペクトルと同じではない。 C_{70} のラマンモードは全て同定されているわけではないが、単純に、 C_{60} と同じ振動数を持つモードと対称性の低下により新たにラマン活性になったモードとに分けられるであろう。面白いことに、 C_{60} では観測されない C_{70} 固有の振動モードにおいて、内包による著しいラマン強度の減少が観測される。このように、ラマン強度の変化が振動の対称性に依存するという事は、非常に興味深い。これは、 C_{70} とナノチューブ間の相互作用が等方的でない可能性を示唆している。ここで電子線回折の結果を見てみると興味深い。 C_{70} -peapodでもストリークが観測されるが、この場合は2本の異なった分子間距離を示すストリークが観測され、ナノチューブ内の C_{70} の1次元結晶が二つの格子定数を持つことを示している。 C_{60} -peapodの場合と異なり、ここで観測されるストリークは十分にシャープであり、混合相では無いことを示している。それぞれの格子定数は1.00 nmと1.10 nmであり、 C_{70} の短軸方向に密に並んだケースと長軸方向に並んだケースに対応している。我々はこれをそれぞれstanding alignmentとlying alignmentと呼んでいる。興味深いのは、中間的な状態が無いということである。ここで使用しているナノチューブのX線回折から見積もられる平均直径は1.36 nmであり、ほぼ(10,10)に近い直径をもつ。これは C_{60} の内包には十分な太さであるが、 C_{70} の長軸をナノチューブ軸と垂直にして入れる(standing alignment)には少し細い。にもかかわらず、約半数の C_{70} がこの整列を取っているといことは、ナノチューブ内部で C_{70} がこの配置を取りたがっていることを示している。これが C_{70} とナノチューブの間の相互作用に異方性を導き、振動の対称性に依存した強度の減少を導くものと考えられる。

2. 4 Fullerene-peapodにおける内部圧力効果

C_{60} のダイマー化、 C_{70} のstanding alignmentを導くのは何であろうか。現時点で有力な候補の一つは、内部高圧効果である。そもそも、フラーレンがナノチューブ内に高密度に充填されるdriving forceは、フラーレンとナノチューブ間に働くファンデルワールスの相互作用であると考えられている。この相互作用のために、フラーレンはナノチューブの外にいるよりも内部に入ったほうが安定であり、つまり、外にいるフラーレンは穴に落ち込むようにナノチューブの内部に吸い込まれて行く。ナノチューブの内部が空の場合は次々フラーレンが吸い込まれるだけであるが、ナノチューブがフラーレンで満たされると、次のフラーレンが入るためには、内部のフラーレン間の距離を押し縮めなければならない。フラーレンがナノチューブに入るにより得られるエネルギーが大きければ、ここで働く力が大きくなり、より高密度に入ることになり、結果として、ナノチューブ内部には高い圧力が実現されることになる。ここでフラーレン一個あたりのエネルギーゲインの計算値は最低でも0.5eV程度あり、これから見積もられる内部圧力は0.1Gpaに達する。ただし、これは C_{60} やナノチューブの内部の自由度を考慮せずに、剛体球、剛体筒として計算したものである。 C_{60} 固体の相図を見ると、室温において高圧下での安定相はダイマー相である。したがって、内部高圧状態が実現されれば、自発的なダイマー化が起こる可能性がある。また、 C_{70} -peapodにおいては分子の構造に異方性があるため、より高密度を実現するために、standing alignmentをとることになる。ただしこの配列では、2重結合が向かい合うことが無いので、 C_{60} のように重合反応が起こることが無い。

まとめ

以上、ナノチューブの直径制御、およびそれを利用して作製したpeapodの構造と光物性について簡単に紹介した。ナノチューブの成長メカニズムが明らかになるに従い、様々な手法でナノチューブを作製することが可能になりつつある。我々も現在、核形成と成長を独立に制御する手法を模索中であり、より精密な直径制御をめざしている。なお、ここでは触れなかったが、実際のナノチューブには成長過程で導入される多くのトポロジカルな欠陥がある。そのため、厳密に核形成を制御しても直径に揺らぎが生じる可能性があり、成長プロセスまで含めた高度な制御が不可欠になってくる。

なお、内包物質としてここではフラーレンしか触れなかったが、実際には同様のサイズの分子であれば内包が可能である。今後さまざまな種類の複合素材が開発される可能性がある。分子FETのキャリア制御にも利用できるかも知れない。

講義ノート

謝辞

ここで紹介した研究の一部は、東京都立大学理学研究科 真庭豊，兒玉健，菊地耕一，鈴木信三，阿知波洋次，科学技術振興事業団 平原佳織，末永和知，名城大学・NEC 飯島澄男との共同研究の成果です。電子線回折は、都立大学理工学共同施設の見崎氏に撮影していただきました。この研究の一部は、学術振興会未来開拓事業の補助および文部省科学研究費補助金特定研究 A「フラーレン・ナノチューブネットワーク」の補助金によりおこなわれました。

連絡先

片浦弘道

〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1 - 1

東京都立大学大学院理学研究科物理学専攻

電話 0426-77-2446 ファックス 0426-77-2483

e-mail kataura@phys.metro-u.ac.jp

web page <http://laser.phys.metro-u.ac.jp/>

この研究に関する参考文献は上記 web page をご参照ください。