

# 単層カーボンナノチューブの 物理・化学修飾と材料評価

かわさきしんじ  
川崎晋司\*

(名古屋工業大学大学院工学研究科つくり領域)

## 1 イントロダクション

フラーレン  $C_{60}$  は1985年<sup>1)</sup>にKroto, Smalley, Curlらにより発見された[1]。この発見により3人は1996年にノーベル化学賞を受賞している。Smalleyらは真空チェンバーの中で炭素ターゲットに強力なレーザーを照射する方法でフラーレンを得ていたが、何とかMASSスペクトルが観測できる程度しか合成できなかった。しかし、1991年にKrätschmerらが大量合成法を発見し、フラーレン研究者の数が飛躍的に増加した。一方、カーボンナノチューブ(CNT: Carbon Nanotube)については、多層カーボンナノチューブ(MWNT: Multi-Walled Carbon Nanotube)が1991年[4]に、単層カーボンナノチューブ(SWNT: Single-Walled Carbon Nanotube)が1993年[5]にいずれもIijimaにより発見されている。こちらのほうも発見当初は生成量、純度ともに低かったが、合成・生成技術が進み、現在ではかなり純度の高い試料を得ることができる。

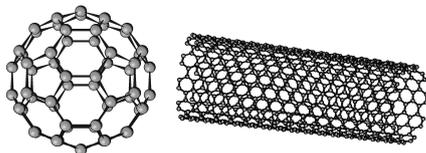


図1:  $C_{60}$  と SWNT

さて、本稿で扱う  $C_{60}$  と SWNT はどちらも巨大な  $\pi$  電子共役系であり、化学的には非常に安定である。とくに SWNT には5員環が含まれておらず反応性はかなり乏しい。したがって、これらを化学修飾するためには激しい反応条件が必須である。

\*kawasaki.shinji@nitech.ac.jp

<sup>1)</sup>大澤はこれより前に雑誌「化学」に  $C_{60}$  の理論計算結果を報告している[2]。

ここでは私が扱ってきた2つの反応系、1) フッ素化反応、2) 超高压下での反応について紹介する。

## 2 $C_{60}$ と SWNT についての基礎知識

$C_{60}$  と SWNT について、とくに構造に関する基礎的な事柄をまとめた。これらについてよくご存知の方は次章へお進みください。

### 2.1 フラーレンファミリー

“フラーレン”は球殻状の巨大炭素分子の総称であるが、 $C_{60}$  が最も容易に合成され、早くから研究されているため、 $C_{60}$  のことを指している場合もあるので注意が必要である。 $C_{60}$  は20個の6員環と12個の5員環で形成される。この  $C_{60}$  を赤道部で切り離し10個の炭素をかませると  $C_{60}$  に次いで大量に生成される  $C_{70}$  になり、こちらは25個の6員環と12個の5員環とからなる。これらより、ぐっと生成量は落ちるがもっと炭素数の多い高次フラーレンと呼ばれるものも多数存在が確認されている。これらの高次フラーレンにおいては球殻内部に金属原子を内包することが可能で  $M@C_x$  のように表記される。

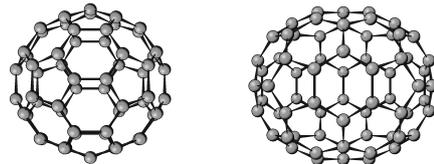


図2:  $C_{60}$  (左) と  $C_{70}$  (右)

さて、上記のように多くの種類のフラーレンが存在するがこれらの選択合成は可能か? というそれは難しい。 $C_{60}$  を作ろうとしても  $C_{70}$  や他の高

次フラレンが同時に生成してしまう。しかしながら、液体クロマトグラフィーなどにより分離・精製することが可能で  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  や一部の高次フラレンは高純度のものを市販でも入手可能である。

## 2.2 SWNT ファミリー

SWNT はグラフェンシートを丸めて円筒状にした構造をしている。グラフェンシートとはグラファイトを構成する炭素六角網面の層一枚のことをいう。グラフェンシートをどのように丸めるかで異なる構造の SWNT を作ることが可能である。

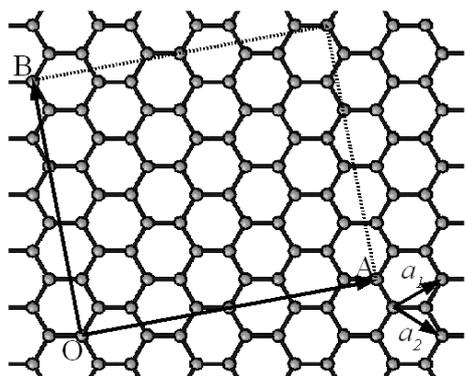


図3: グラフェンシートと SWNT 単位格子。図は (4,2)SWNT の単位格子。

“丸め方” は図3に示す SWNT の円周方向を決める  $\vec{OA} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$  ベクトルを決めるらせん度  $(n, m)$  により規定される。チューブ端の構造から  $n = m$  のときをジグザグ型、 $m = 0$  のときをアームチェア型、それ以外をカイラル型と呼ぶ。 $n - m$  が3の倍数のときフェルミエネルギーでの電子の状態密度 (DOS) が有限になり金属ナノチューブとなり、それ以外のときはギャップができて半導体ナノチューブとなることが知られている。残念なことに現在までのところ、 $C_{60}$  とは異なり、構造の作り分けおよび分離はできていない。どのような合成法を用いても、チューブ径、らせん度とも幅のある試料が合成され、分離も難しい。

## 2.3 SWNT の代表的な合成方法

SWNT の代表的な合成方法としてはアーク放電法、レーザーアブレーション (蒸発) 法、CVD 法の3つが挙げられる。初期のころは触媒金属 (Y, Fe など) を含んだ炭素陽極と純炭素陰極との間に

アーク放電を起こして煤をつくり、そこに含まれる微量の SWNT を分析あるいは精製することが行われてきた。1996年に Thess ら [6] は  $C_{60}$  の最初の合成法に似たレーザー蒸発法により純度の高い SWNT を合成できることを Science 誌に報告した。90年代後半には金属微粒子を触媒とし炭化水素ガスの熱分解 CVD により SWNT を合成する技術が発達した [7, 8]。この CCVD (Catalytic CVD) 法はスケールアップが容易であることから大量合成技術として期待されている。ただし、前2者と比べて合成時の温度が低いため結晶性が劣るのが難点である。

## 2.4 バルクでの $C_{60}$

$C_{60}$  は固体状態ではファンデルワールス力によりゆるく結合した fcc 構造をとる。驚くべきことに室温下で、この fcc  $C_{60}$  中で  $C_{60}$  分子は高速で回転している。したがって、fcc  $C_{60}$  の固体 NMR をとると、あたかも溶液中のスペクトルのようにシャープなピークが現れる。 $C_{60}$  では炭素原子の周りの環境はすべて等しいので NMR のピークは1本だけ観測される。粉末 XRD は図4ようになる。高速回転している  $C_{60}$  分子について、炭素原子が球殻上に均等に分布していると考えて分子散乱因子を仮定すると図のパターンを説明できる。分子散乱因子  $S(Q)$  は下記のように書くことができる。 [9]

$$S(Q) = 60 \frac{f_C \sin(QR)}{QR}$$

ここで、 $Q$  ( $Q = \sin(\theta)/\lambda$ ) は散乱ベクトル、 $f_C$  は炭素の原子散乱因子、 $R$  は分子半径である。図4に示すように、本来観測されるべき200回折線が観測されていない。これはこの散乱ベクトルで分子散乱因子が偶然ゼロになるからである。

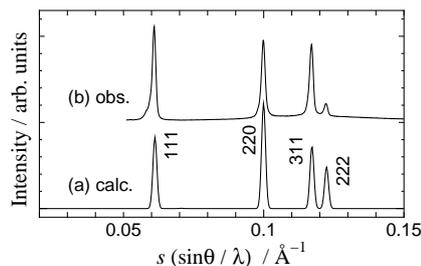


図4:  $C_{60}$  の (a) 計算、(b) 実測 X 線回折図形

## 2.5 バルクでの SWNT

SWNT も  $C_{60}$  同様ファンデルワールス力で凝集する。これはちょうど糸を束ねたように見えることから一般にバンドル構造と呼ばれる。

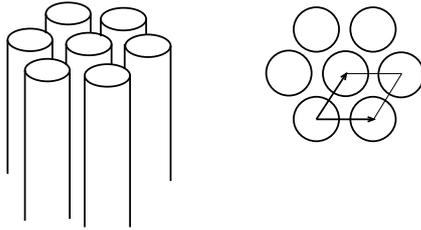


図 5: SWNT バンドル

バンドル構造の断面は図 5 のようになっており擬 2 次元結晶である。したがって、X 線回折実験を行うとこの 2 次元結晶からの回折線が得られる。しかし、チューブ径の分布や結晶性の低さから回折ピークはかなりブロードである。SWNT の場合も  $C_{60}$  と同様に円筒状の電子分布を仮定し分子散乱因子  $S(Q)$  を計算できる (0 次の円筒ベッセル関数  $J_0(x)$  になる)。

$$S(Q) \approx J_0(QR)$$

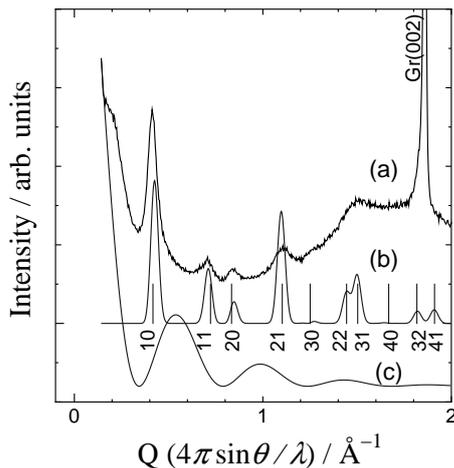


図 6: SWNT の (a) 実測、(b) 計算 X 線回折図形。(c) は SWNT の分子散乱因子。

SWNT の XRD パターンで面白いのはピーク位置が必ずしも on Bragg でないことである。ピーク位置から格子定数を出そうとすると回折線ごとに大きく異なるので注意が必要である。回折図形から格子定数を導くには回折図形全体のシミュレーションが不可欠である。

## 2.6 SWNT のラマンスペクトル

図 7 は米 CNI 社から市販されている高圧 CO ガスの熱分解 CVD 法で合成された SWNT と産総研・片浦弘道氏から提供されたレーザーアブレーション法による SWNT のラマンスペクトルである。

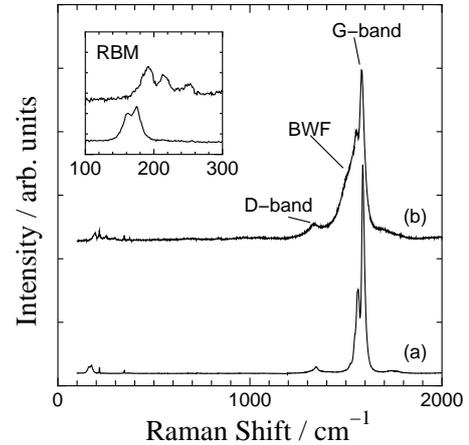


図 7: (a) レーザーアブレーション法、(b) HiPco 法による SWNT のラマンスペクトル。

SWNT のラマンスペクトルには  $1600 \text{ cm}^{-1}$  付近、 $1350 \text{ cm}^{-1}$  付近、および  $100\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$  の低波数領域の 3 つの領域に、それぞれ G-band, D-band, RBM (Radial Breathing Mode) と呼ばれる特徴的なピークが観測される [10]。G-band はグラファイトでも観測され、グラフェンシート内での炭素原子のずれ振動に起因する。ただし、SWNT の場合は筒状に閉じた構造をとるためにゾーンフォールディングによりいくつかのモードがラマン許容となり数本のピークが重なって観測される。D-band はグラフェンシートにダングリングボンドのような欠陥があると観測される。したがって、G-band と D-band の強度比から SWNT の結晶性のよし悪しを判断することができる。図に示したものではレーザーアブレーションで作られたものの方が D-band の強度が小さく良質であることがわかる。RBM は SWNT が直径方向に伸縮するモードであり、そのピーク位置はチューブ径に反比例する。ピーク位置から直径  $d$  を見積もる式として後述のようにいくつかの式が提案されている。図 7 に示すように HiPco 法で作られた SWNT では G-band の低波数側に BWF (Breit-Wigner-Fano) とマークされたショルダーピークが見られるが、これは金属 SWNT の寄与によるものと考えられている [11]。なお、し

しばしばこのショルダーピークを BWF ピークと記述しているのを見かけるが、BWF はプロファイル関数のことであるので少々違和感を感じる。

### 2.6.1 片浦プロット

SWNT のラマン散乱の多くの部分は共鳴ラマン散乱であると考えられている。共鳴ラマン散乱は励起光のエネルギーが試料の電子遷移エネルギーに近いときに起こり、その強度は非共鳴ラマン散乱のそのの  $10^4$  以上と見積もられる [12]。それでは、SWNT の場合どのような電子遷移に注目すればよいのだろうか。SWNT の電子状態は模式的に描くと図 8 のようになる。

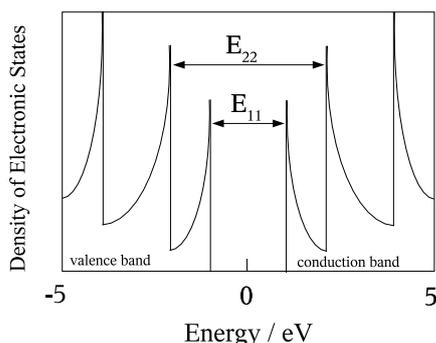


図 8: SWNT の電子状態密度の模式図

特徴的なのは角のように局所的に状態密度が高くなっていることであるが、これは特異な構造に起因した van Hove 特異点を反映している。この荷電子帯と伝導帯の“角”の間のエネルギーギャップは  $E_{ii}$  のように記述される。ラマン励起光のエネルギーがこの  $E_{ii}$  に近いと先述のように共鳴ラマン散乱が観測されることになる。SWNT の電子構造は 2.2 節で記した SWNT の構造を決定するカイラリティ  $(n, m)$  により異なることが知られている。(例えば、 $n - m$  が 3 の倍数のときは金属になることが知られている。)つまり、 $(n, m)$  により  $E_{ii}$  の値は異なってくる。一方、 $(n, m)$  によりチューブの直径も決定される。端的にいうと片浦プロットはこの  $E_{ii}$  とチューブ直径の関係を多くの  $(n, m)$  について調べたものである (図 9)。チューブの直径は RBM ピークの位置と関係しているため、この片浦プロットと比較することによりカイラリティについての情報を得ることができる。

図 9 では片浦プロットの横軸をチューブ直径に

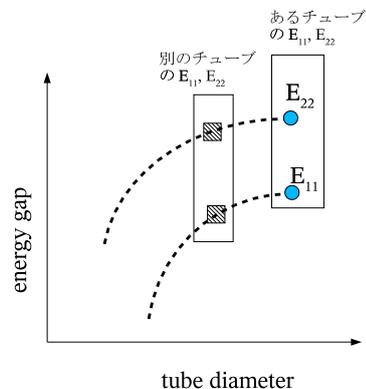


図 9: 片浦プロットの説明

取ったが、次節のどれかの式を使って波数に変換し、実測 RBM スペクトルと比較する (図 10)。次にラマン散乱光のエネルギーに対応する線を引く (図 10 では Ar レーザー 514 nm に対応する 2.41 eV の線が引かれている)。この線と RBM ピークからおろした点線が交わったところにマークが見つければそのマークのカイラリティのチューブが共鳴ラマン散乱を起こしたと考えられる。このようにして RBM ピークからカイラリティを決定することができるが実際にやってみると案外に難しい。それは、まず、実際の片浦プロットには膨大な数のデータ点があること、共鳴範囲として励起光  $\pm 0.1$  eV 程度の幅を考慮しないといけないことがあるからである。

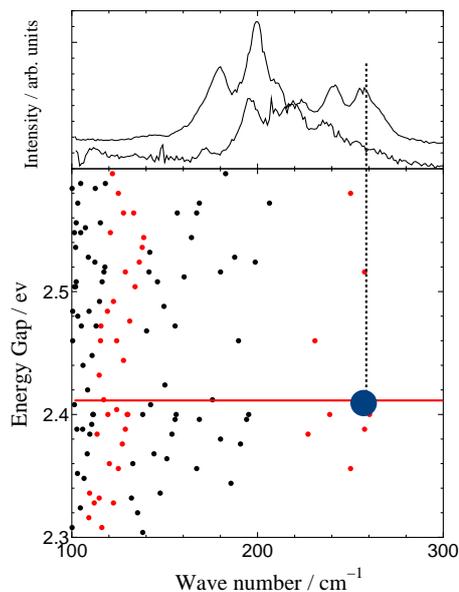


図 10: 実測 RBM スペクトルと片浦プロットの比較

## 2.6.2 RBM ピーク位置とチューブ直径の関係

RBM ピーク位置がチューブ直径と関係していることはすでに述べた。これまでに私の知っている限りで、4つの関係式が提案されている。報告の古い順に記す。Bandowら [13] は  $d = 223.75/\nu_{\text{RBM}}$  を提案した。これは何本かの孤立チューブについて force constant model 計算を行い RBM 振動数を求め、直径との関係を直線近似により求めたものである。これに続いて Alvarezら [14] はバルク状態では SWNT はバンドルを構築しており、RBM 振動はこの寄与を受けることを指摘した。チューブ間のファンデルワールス相互作用を表すポテンシャルを組み込み、RBM 振動数を計算し、直径との関係を求め、 $d = 232/(\nu_{\text{RBM}} - 6.5)$  を提案している。Jorioら [15] は全く異なるアプローチを取った。彼らは孤立チューブを Si などの基板に作成し孤立チューブからのラマンスペクトルを観測した。このスペクトルの位置（および強度）を片浦プロットと比較し、 $d = \alpha/\nu_{\text{RBM}}$  と仮定し、実験結果をもっとも良く説明できる  $\alpha$  を探した。彼らの報告によれば  $\alpha = 248$  のときに最も満足いく結果が得られ、5% 変化させると著しい不一致が見られるようである。逆にこの記述から、その決定精度におおよそその見当がつきそうである。さて、この Jorioらの提案する  $d = 248/\nu_{\text{RBM}}$  は孤立 SWNT (a single isolated SWNT) から求められているので、バルク試料には適さないかもしれない。4つめの関係式は Bachiloら [16] により提案された、 $d = 223.5/(\nu_{\text{RBM}} - 12.5)$  である。これはバルク試料から求められており、バンドルの効果も含まれていると考えられる。Bachiloらの論文は、この関係式を得ることがメインではなく、カイラリティ決定に新しい方法を示した点で画期的だった。彼らは励起光の波長を変えながら発光スペクトルを測定し、2次元マップを作成した。

彼らの論文によれば、 $E_{22}$  でエネルギーを吸収し  $E_{11}$  で発光しており、先の2次元マップのピークはカイラリティの差に対応していることになる。ただし、カイラリティ決定のためには、どこか1点この2次元マップのカイラリティを正確に知る必要があり、ラマンの RBM ピークの関係式を見直したようである。

さて、この4つの関係式を比較してみよう。一般に RBM ピークが観測されるのは  $150\text{-}250\text{ cm}^{-1}$  であるので、3点 ( $150\text{ cm}^{-1}$ ,  $200\text{ cm}^{-1}$ ,  $250\text{ cm}^{-1}$ )

について計算してみた。4つの式によりかなりの差が見られる。どの関係式を使うべきかについて悩ましい限りである。バルク試料であれば、Alvarezか Bachiloの式ということになるだろうか。幸い、この2つは最も差が小さいようである。

表 1: RBM ピーク位置とチューブ直径の関係式の比較

	算出したチューブ径 (nm)		
	at $150\text{ cm}^{-1}$	at $200\text{ cm}^{-1}$	at $250\text{ cm}^{-1}$
Bandow	1.49	1.12	0.90
Alvarez	1.62	1.20	0.95
Jorio	1.65	1.24	0.99
Bachilo	1.63	1.19	0.94

## 2.7 SWNT の電子線回折図形

SWNT 試料をアルコール中で超音波分散させ TEM グリッドにのせて観測すると SWNT バンドルが観測される。合成法や精製法によりバンドルの大きさはまちまちであるが、単純な分散ではバンドルを解くのは困難で、単一の SWNT はめったに見ることができない。そのようなバンドルに焦点をあわせ、制限視野回折を行うと、図 11 のような回折図形が得られることが多い。

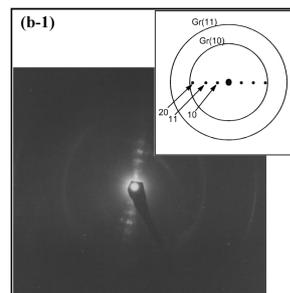


図 11: SWNT の制限視野電子線回折像とそのスケッチ。スケッチにおいて図の上下方向がチューブの軸方向である。

特徴的なのは2つのリング（一般に輝度にはムラがある）とチューブ軸に直交する方向にいくつかのスポットが見られることである。 $d$  値を見ると、内側、外側のリングがそれぞれ約  $0.21\text{ nm}$ ,  $0.12\text{ nm}$  であり、それぞれ  $\frac{3}{2}d_{\text{C-C}}$ ,  $\frac{\sqrt{3}}{2}d_{\text{C-C}}$  ( $d_{\text{C-C}}$  はグラフェンシート内の炭素-炭素結合距離) であることがわかる。チューブ軸に直交するスポットはバンドル

の三角格子に起因するものであり、図6のXRD回折線に対応するように、内側から10, 11, 20, 21....回折スポットが観測される。C<sub>60</sub> ピーポッド(4.4節参照)について同様の実験を行うと、図12に示すように空のSWNTに見られないチューブ軸に沿った方向の水平ラインが観測される。これはチューブ内部のC<sub>60</sub> 一次元結晶に対応するものであり、このd値からC<sub>60</sub> 分子間距離を読み取ることができる。

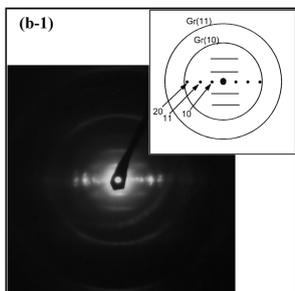


図12: C<sub>60</sub> ピーポッドの制限視野電子線回折像とそのスケッチ。スケッチにおいて図の上下方向がチューブの軸方向である。

世の中にはすごい人たちがいて、一本のSWNTからの電子線回折を観測している。一本のSWNTの電子線回折像を解析するとチューブのカイラリティがわかる。この場合、図11, 12でリング状に見えた  $\frac{3}{2}d_{C-C}$ ,  $\frac{\sqrt{3}}{2}d_{C-C}$  に対応するものがスポットとして観測される。図13のようにグラフェンシート内で単位格子ベクトルを設定すると、その逆格子は図14のようになる。

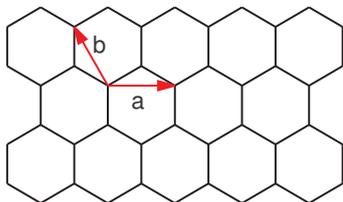


図13: グラフェンシートと単位格子

これまで述べてきた  $\frac{3}{2}d_{C-C}$ ,  $\frac{\sqrt{3}}{2}d_{C-C}$  の回折スポットは10, 11回折点(およびその等価な点)に対応することがわかる。図から明らかであるが、ジグザグチューブの場合、アームチェアチューブの場合の回折像は基本的に図15, 16のようになる。ただし、実際のナノチューブではグラフェンシ-

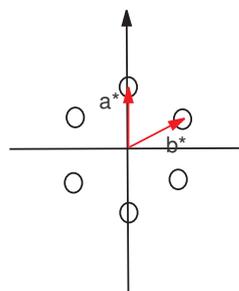


図14: グラフェンシートの逆格子

トに曲率があるので少々複雑であるが、基本的に図15, 16のように観測される。

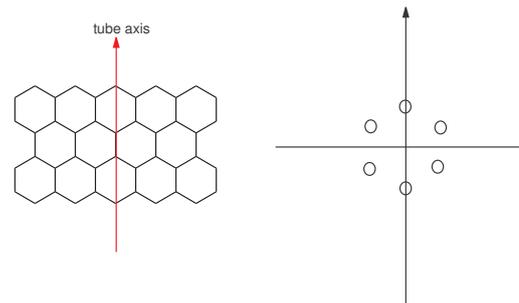


図15: ジグザグチューブのチューブ軸と10回折スポット

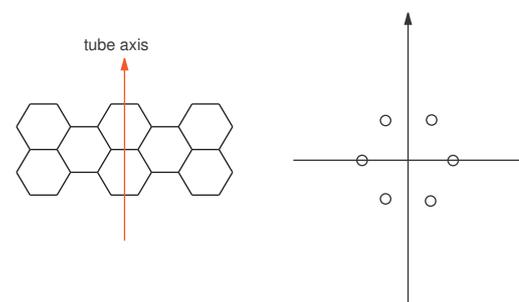


図16: アームチェアチューブのチューブ軸と10回折スポット

一方、カイラルチューブの場合は少し複雑である。この場合は表の面と裏の面の2枚のグラフェンシートからの寄与を考えなければならない(図17)。これまでの説明で明らかと思うが、例えば10回折点と逆格子原点を結ぶ線とチューブ軸とのなす角を測定すればチューブのカイラリティを決定できるはずである [17, 18]。また、バンドルを

測定したときに、リングの輝度にムラができるのは、カイラリティの分布が必ずしも均一ではないことを示している。

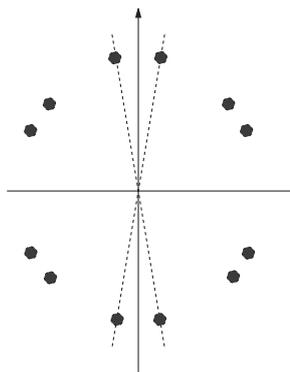


図 17: カイラルチューブの 10 回折スポット

### 3 フッ素化反応

#### 3.1 はじめに

フッ素は非常に反応性の高い元素であり、反応性の乏しい希ガスとも反応して  $\text{XeF}$ ,  $\text{XeF}_2$  のような化合物を生成することが知られている。また、電気陰性度が大きく、例えば酸素との化合物は  $\text{OF}$  と書かれ、通常陰イオンとして振舞う酸素においてもフッ素に電子を奪われてしまう。グラファイトは、いくつかの元素あるいは分子と反応して多数の興味深い層間化合物を生成するが、共有結合を作ることはほとんどない。例外的なのがフッ素との化合物であり、グラフェンシートにぶら下がるようにしてフッ素原子が結合する。このフッ素の高い反応性を利用してフラーレン  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$  および SWNT との反応を行ってきた。

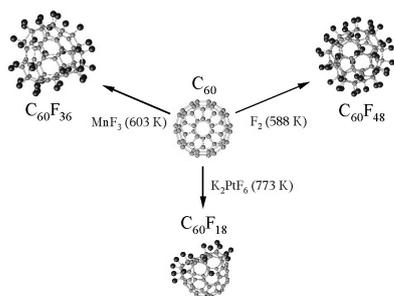


図 18: 代表的なフッ化フラーレン

#### 3.2 $\text{C}_{60}$ のフッ素化反応

私たちは独自に、また、モスクワ大の O. Boltalina 博士との共同研究により  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ ,  $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ ,  $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$  といったフッ素化フラーレンを合成し、結晶構造 [19, 20, 21]、電子構造 [22, 23] などについて調べるとともに電池電極特性 [24, 25] など応用に関する研究も行ってきた。

図 19, 20 は  $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ ,  $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$  の粉末 XRD と前章 2.4 の手法により分子散乱因子を仮定してシミュレーションした結果である。ただし、フッ素についても炭素と同様の球殻を仮定している。図に示すようにシミュレーションと実測値の一致は良好で  $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$  が bcc、 $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$  が bct と決定できた [19]。

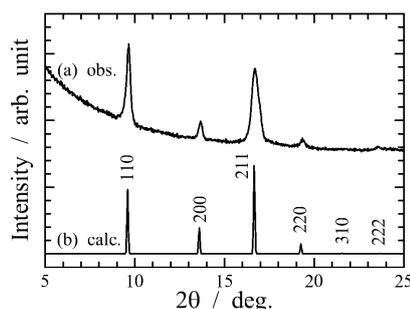


図 19:  $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$  の X 線回折図形

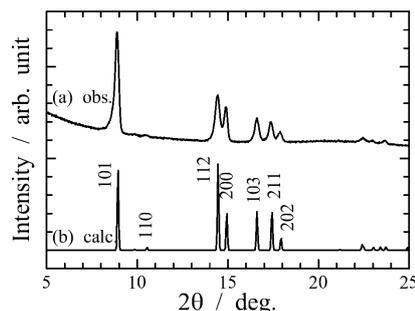


図 20:  $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$  の X 線回折図形

$\text{C}_{60}\text{F}_{48}$  をアルゴンガス中でガラスキャピラリーに封管したのち、加熱を行いながら XRD 測定を行った (図 21)。約  $200^\circ\text{C}$  で bct から fcc への相転移が見られる。これは楕円のような形をしている  $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$  分子がこの温度で自由回転を始めるからだと考えることができる [19, 20]。

$\text{C}_{60}\text{F}_{36}$  や  $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$  は NMR 解析から分子の対称性が決定されている。そこで、この対称性を満足するように  $\text{C}_{60}$  分子にフッ素原子を付加したのち半

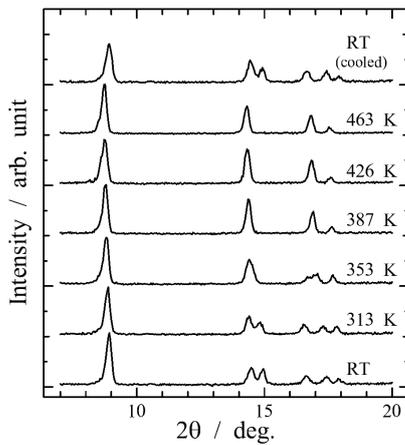


図 21: 加熱による  $C_{60}F_{48}$  の X 線回折図形の変化

経験的分子軌道計算法である PM3 計算により構造を最適化した。この最適化した構造をもとに第一原理計算 (DV- $X\alpha$  計算) を行った。計算で求められた電子構造は XPS, XANES など実測の電子スペクトルをよく再現することが認められた [22] (図 22)。

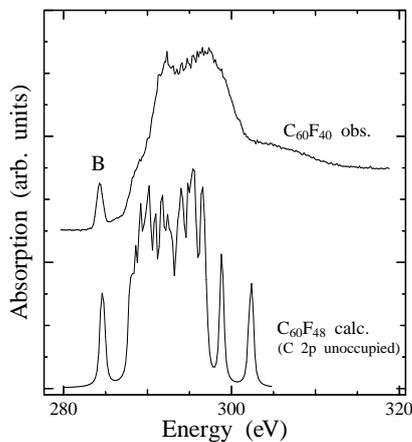


図 22: 実測 XANES スペクトルと理論計算との比較

$C_{60}F_x$  ( $x = 46 \pm 2$ ) 粉末を石英ガラス管に真空封入し、両端を独立した電気炉で温度制御した。サンプル側を  $310^\circ\text{C}$  結晶育成側を  $210^\circ\text{C}$  に制御して 24 h キープするとミリメートルオーダーの単結晶が成長した。この単結晶を用いて X 線結晶解析を行った。残念ながら分子回転のため原子位置の特定はできなかったが、分子直径、平均 C-F 距離などを決定できた。求めた値は上述の分子軌道計算による構造最適結果と良い一致を示した。

私たちの報告 [21] からしばらくたってから、ロシアのグループが溶媒析出法により単結晶を育成した [26, 27]。この場合、結晶に取り込まれた溶媒分子によりフッ化フラーレン分子の回転が止まるため、原子位置の特定ができる。

### 3.3 SWNT のフッ素化反応

### 3.4 開端および閉端 SWNT

ここで使用した SWNT はレーザーアブレーション法により合成したものである。合成した試料を 3 時間、酸 ( $H_2O_2$  15 %,  $100^\circ\text{C}$ ) 処理し、精製した。その後、真空中で  $1250^\circ\text{C}$  で 1 h 加熱する。この処理で SWNT は両端が閉じる。これを空气中で  $420^\circ\text{C}$  で熱処理してチューブ端を開口した。87 K での Ar ガス吸着実験を行い、開端のものが閉端のものに比べ約 2 倍の吸着量があることによりチューブ端が開閉していることを確認した。

フッ素化 SWNT は SWNT と単体フッ素ガスの反応により以下のような手順で合成した。まず、フッ素化の前に SWNT を真空下で数時間 473 K で加熱処理した。熱処理した SWNT は 1 atm の  $F_2$  ガスと 300, 473, 523 K でそれぞれ 720 h, 5 h, 5 h 反応させた (表 1, 2)。

フッ素化試料のフッ素濃度決定のために XPS 測定を Mg  $K\alpha$  線を励起源に Ulvac-phi model 5600 により行った。測定室は  $10^{-7}$  Pa 以下の真空中に保って測定を行った。

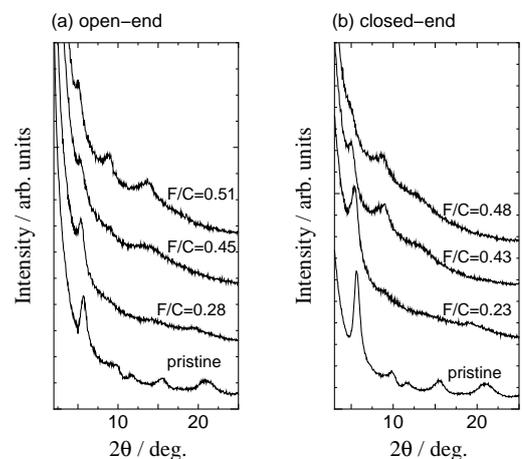


図 23: 開端、閉端 SWNT のフッ素化による X 線回折図形の変化

まず、フッ素化試料のバンドル構造を調べるた

め、粉末 XRD 測定を Rigaku RINT-2200 により行った (図 23)。開端、閉端 SWNT ともフッ素化により回折線は低角側にシフトし、バンドルの擬 2 次元結晶格子が大きくなっていることがわかる。つまり、バンドル内部の SWNT に対してもチューブ外側にフッ素が付加していることがわかる。前章の 2.5 に示したような方法でフッ素についても炭素と同様な筒状の分子構造を仮定し回折図形のシミュレーションを行った (図 24)。この方法で決定した格子定数をフッ素濃度の関数で示したのが図 25 である。図 25 に示すように同じフッ素濃度に対し閉端 SWNT のほうが大きな格子を持つことがわかる。

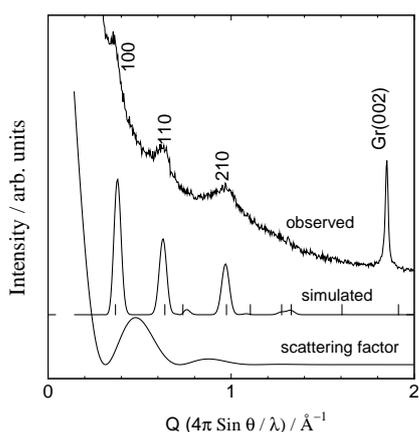


図 24: フッ素化 SWNT の X 線回折図形のシミュレーション

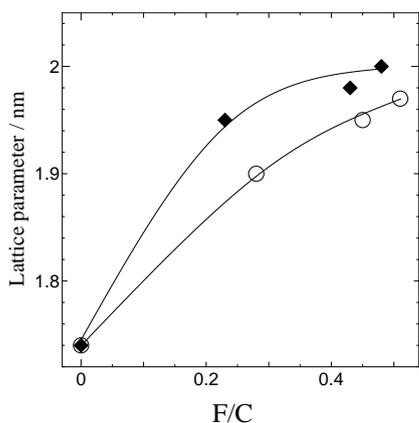


図 25: フッ素化 SWNT の格子定数 (白丸が開端、ダイヤが開端)

次に、チューブ構造の変化を確認するため JASCO NRS-2100F を用いてラマン散乱実験を行っ

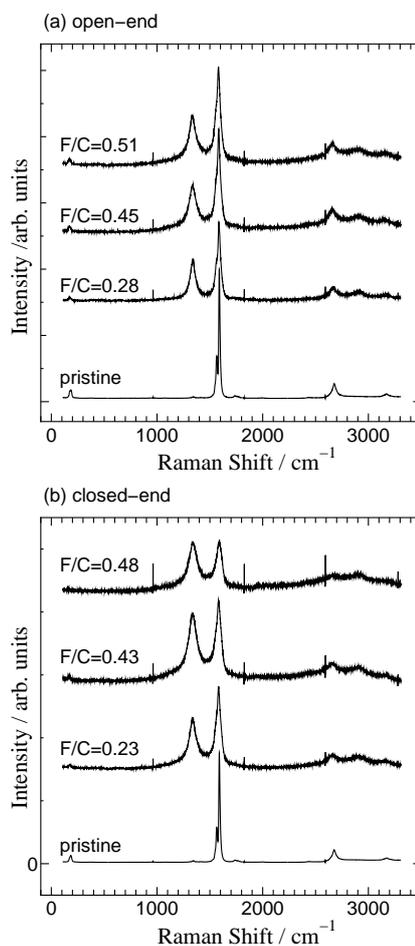


図 26: 開端、閉端 SWNT のフッ素化によるラマンスペクトルの変化

た。Ar レーザー (514.5 nm) を励起源に用いた。レーザーパワーは 70 mW に調整した。図 26 (a), (b) はフッ素化した開端、閉端 SWNT 試料のラマンスペクトルである。未処理の開端、閉端ナノチューブに対してはほぼ同じラマンスペクトルが観測され、非常に強い  $1600 \text{ cm}^{-1}$  付近の G-band が観測される。 $1300 \text{ cm}^{-1}$  付近の D-band は非常に弱く今回用いた SWNT が非常に質の高いものと判断される。一方、フッ素化したものはいずれも D-band が明瞭に観測された。D-band と G-band の積分強度比を表 1, 2 にまとめた。表からわかるように開端 SWNT では  $I_D/I_G$  比はフッ素濃度によらずほぼ同一であるのに対し、閉端 SWNT では C-NT-523 の  $I_D/I_G$  は C-NT-300 のそのの 1.7 倍程度まで大きくなっている。つまり、 $F/C=0.5$  までのフッ素付加に対し、フッ素付加の増加とともに閉端 SWNT はチューブ構造の結晶性の低下が認められるのに対し、開端 SWNT では  $F/C=0.28-0.51$  の間でほと

んど低下が進行していないことを示している。

これらの結果から次のようなフッ素化メカニズムを推察した。フッ素化が起こると付加したところは構造が乱れ反応性が高くなる。したがって、フッ素付加は特定の部位に集中して起こると考えられる。チューブ端が開いているとチューブ内側からもフッ素付加が起こるため、外側にのみフッ素付加が行われる閉端 SWNT のほうが同じフッ素付加量に対して格子定数の伸びが大きくなるのだと思われる。また、閉端 SWNT は同じ量のフッ素付加により、構造が破壊される部位が少なくなるため D-band の増大が遅れるのだと考えられる [28]。

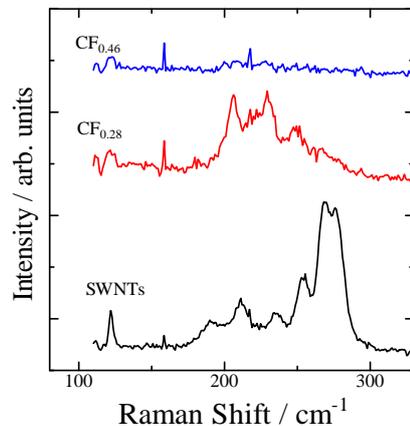


図 27: HiPco 法 SWNT のフッ素化による RBM の変化

表 2: 閉端 SWNT のフッ素化による構造変化

Sample	F/C	フッ素化条件		格子定数 $a$ (nm)	$I_D/I_G$
		温度 (K)	時間		
O-NT	0.00			1.74	0.014
O-300	0.28	300	700 h	1.90	0.82
O-473	0.45	473	5 h	1.95	0.85
O-523	0.51	523	5 h	1.97	0.87

表 3: 閉端 SWNT のフッ素化による構造変化

Sample	F/C	フッ素化条件		格子定数 $a$ (nm)	$I_D/I_G$
		温度 (K)	時間		
C-NT	0.00			1.74	0.018
C-300	0.23	300	700 h	1.95	0.91
C-473	0.43	473	5 h	1.98	1.48
C-523	0.48	523	5 h	2.00	1.56

### 3.5 細い SWNT と太い SWNT

ここで用いたのは米 CNI 社から購入した HiPco 法による SWNT である。フッ素化の手順は上と同じである。図 27 はラマンスペクトルの RBM である。図 27 に示すようにフッ素化が進むと RBM は観測されなくなるが、注目すべきことはフッ素化が浅いときに高波数側のピークが低波数側より早く消失することである。これはフッ素化が直径の細いものから選択的に起こっていることを示している。これを利用して直径に分布のある試料から、直径別に SWNT を分取しようという研究を現在行っている。

### 3.6 リチウム一次電池電極への応用

リチウム一次電池とは負極に Li 金属、正極にフッ化黒鉛を用いた電池で松下電池などから市販されている。電池電圧が約 3 V と高く、電圧降下が小さいという特徴がある。フッ素化 SWNT をフッ化黒鉛のかわりに用いたらどうなるかというのを調べたのが図 28 である。図に示すようにフッ素化 SWNT を用いると初期電圧は高いものの電圧降下が大きく、フッ化黒鉛とは異なるメカニズムで放電が行われていることがわかる。

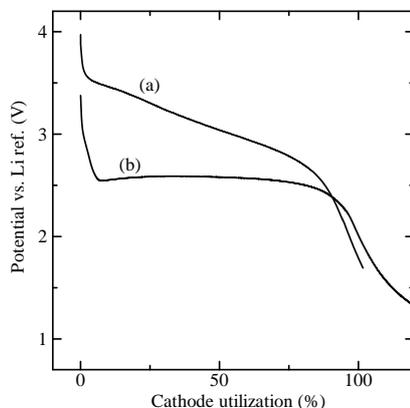


図 28: (a) フッ素化 SWNT ( $CF_{0.46}$ ) (b) フッ化黒鉛 ( $(CF)_n$ ) の放電曲線

## 4 超高压処理

### 4.1 はじめに

物質に高圧力をかけると原子間距離が縮まり、相互作用が大きく変化するために大気圧下では起こりえない反応が起こる場合がある。

このような高圧力を印加する装置としてダイヤモンドアンビルセル (DAC: Diamond Anvil Cell) と多面体アンビルプレス (MAP: Multi-anvil Press) などがある。DAC は 100 GPa を超えるような圧力を印加できるものの安定した加熱を行えない。MAP は発生圧力は低くなるが試料室に内部ヒーターを組み込むことで 2000 K 程度なら安定して加熱することが可能である。

### 4.2 C<sub>60</sub> の超高压処理

フラーレン C<sub>60</sub> を高温高圧処理すると C<sub>60</sub> 分子間に共有結合が導入され、フラーレンポリマーと呼ばれる新しい物質群が生成する。フラーレンポリマーは出発試料の fcc C<sub>60</sub> とは大きく異なる物理・化学的性質を示す。

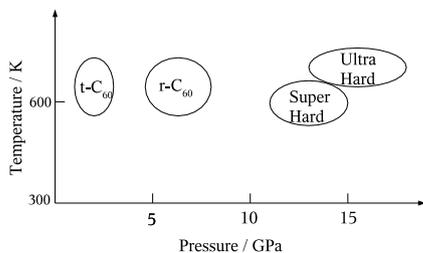


図 29: フラーレンポリマーの模式的な生成温度・圧力領域

図 29 はフラーレンポリマーの生成温度・圧力領域を模式的に示したものである。図中の正方晶相 (t-C<sub>60</sub>)、菱面体晶相 (r-C<sub>60</sub>) はそれぞれ fcc C<sub>60</sub> の (100), (111) 面内で C<sub>60</sub> 分子間に重合が起こったものである。また、Ultra hard 相というのは構造は詳しくわかっていないが、非常に硬度の高い相であり、ダイヤモンドに傷をつけたとの報告もある。

私たちは t-C<sub>60</sub>, r-C<sub>60</sub> に興味を持ち、熱膨張率 [29]、圧縮率 [30, 31] など構造的な特徴および電気化学特性などについて研究を行った。図 30, 31 は r-C<sub>60</sub> の格子定数 (ただし六方晶でとっている) の温度変化、圧力変化を示している。a 軸長は分子重合面での C<sub>60</sub> クラスター間距離に相当し、c

軸長は重合面間距離の 3 倍に相当する。図に示すように重合面内での伸縮に比べ重合面間の伸縮が圧倒的に大きいことがわかる。これは重合面内は強い共有結合であるのに対し、重合面間はゆるいファンデルワールス結合であるためと考えられる。

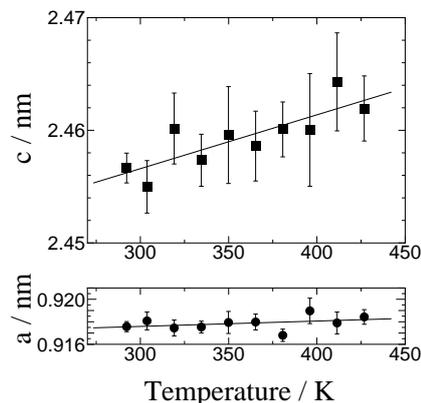


図 30: rh-C<sub>60</sub> の加熱による格子定数の変化

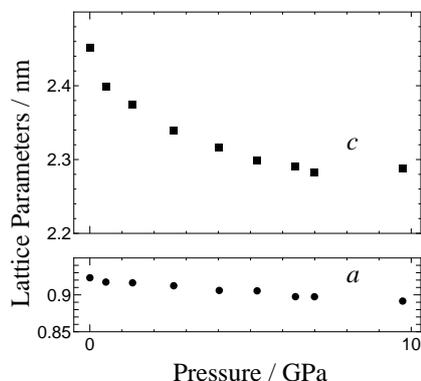


図 31: rh-C<sub>60</sub> の加圧による格子定数の変化

次に、このフラーレンポリマーのリチウムイオン二次電池の負極としての特性を評価した研究を示す。リチウムイオン二次電池は 1990 年にソニーから発売され、今や携帯電話やノートパソコンなど小型電子機器に欠かせぬものとなった。市販されているリチウムイオン二次電池の多くは正極に LiCoO<sub>2</sub>、負極にグラファイトなど炭素材料を用いている。負極グラファイトの層間にリチウムイオンを貯めこむことで充電しているが、Li-グラファイト系は飽和組成が LiC<sub>6</sub> であり、炭素重量あたり 372 mAh/g が容量の限界として知られている。t-C<sub>60</sub> や r-C<sub>60</sub> ポリマーは重合面を一つの層と考えると凹凸に富んだ層状化合物と考えられ、高容量

の負極材料として期待した。

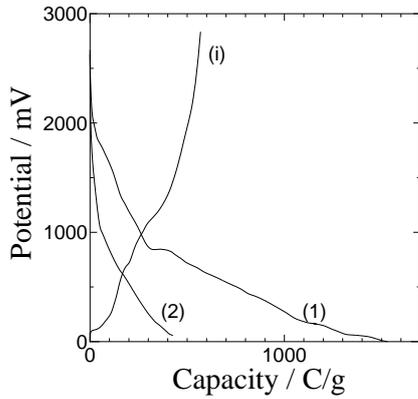


図 32: rh-C<sub>60</sub>/EC:DEC=1:1/Li テストセルでの (1), (2) 放電、(i) 充電曲線

図 32 は r-C<sub>60</sub> を作用極、Li 金属を対極とし有機溶媒 (EC/DEC=1/1, 1 mol% LiClO<sub>4</sub>) を電解液に用いたテストセルでの充放電図である。残念ながらグラファイトと同程度の可逆容量であることが判明した [32]。

### 4.3 SWNT の超高压処理

SWNT は理論計算によりチューブ軸方向のヤング率がテラパスカルオーダーと予測されるなど弾性的振舞に興味を持たれる。また、フラーレンポリマーのように高圧力下で加熱処理したときにチューブ間に結合ができるのかということも興味深い課題である。

つくば・高エネルギー加速器研究機構の AR(Accumulation Ring) NE-5C には六方向から同時加圧できるキュービックアンビルプレス (MAX80) が設置されている。この MAX80 を利用して高温高圧下での放射光 X 線回折実験が可能である。

図 33 は窒化ホウ素の筒にレーザーアブレーションで作った SWNT をつめ、これをボロン-エポキシ製の立方体圧力媒体の中央に入れたものを MAX80 で加圧しながら、エネルギー分散法で回折図形を観測したものである。図のように複数の回折線を高圧力下で観測することに成功した。図のピーク位置から算出した  $d$  値を圧力に対してプロットしたのが図 34 である。指数により大きく圧縮のされ方が異なり異方的な収縮が起こっていることがわかる [31]。

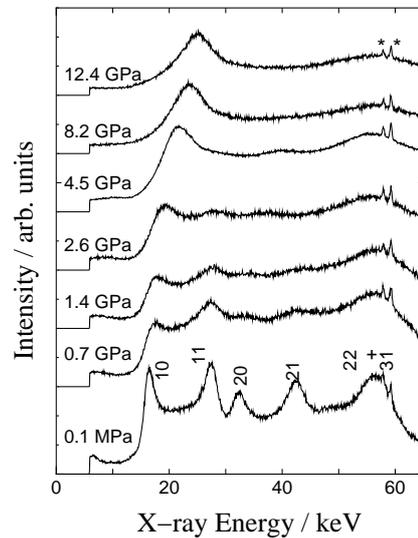


図 33: SWNT の加圧による回折図形の変化

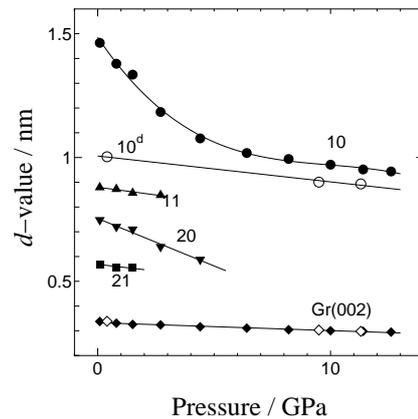


図 34: SWNT の加圧による  $d$  値の変化。10<sup>d</sup> は加熱処理した試料の降圧時の変化。

最高圧力まで加圧したのち加熱せず減圧して圧力を開放するとピーク位置は加圧前の位置まで戻り圧力による格子の変形は可逆であることがわかった。一方、最高圧力で 873 K まで加熱して減圧すると元の回折図形には戻らず付加逆な反応が起こったことがわかる。加熱後の試料の減圧時のピーク位置変化を图中的 10<sup>d</sup> で示している。明らかに出発試料に比べてピーク位置のシフト量が小さく“硬い”物質になったことがわかる。

このように高温高圧処理した試料を回収し、ラマン散乱実験、電子線回折実験、ナノインデントを用いた硬度評価を行っている。まず、単に加圧しただけの試料については出発試料とラマンスペクトル、電子線回折図形とも変化がなく構造に大

きな変化がないことがわかった。また、硬度も測定誤差内で一致している。一方、高圧下で加熱した試料では出発試料、加熱温度によりさまざまな構造、硬度のものが得られている。もう少し統計的なデータが必要だが、中には六方晶ダイヤモンドになっているのではないかとと思われるものもみつき、興味深い [33]。

#### 4.4 C<sub>60</sub> ピーポッドの高圧下での振舞

SWNT のチューブの中に C<sub>60</sub> 分子を導入したものを C<sub>60</sub> ピーポッド (peapod) という。TEM で見たときにあたかもえんどう豆のように見えることからこのように名づけられている。

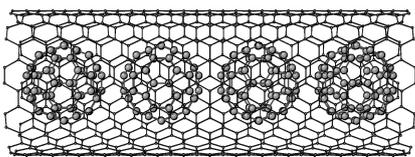


図 35: ピーポッドの模式図

C<sub>60</sub> ピーポッドの XRD 回折図形を空の SWNT と比較すると 10 回折線の強度が著しく小さくなっているのがわかる。これはチューブ内の C<sub>60</sub> の分子散乱因子とチューブの分子散乱因子がちょうど打ち消しあうためである。また、11 回折線の低角側に観測されるショルダーピークはチューブ内部の C<sub>60</sub> の一次元結晶によるものである。

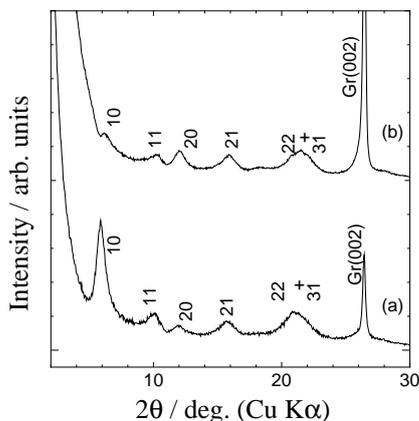


図 36: (a) SWNT, (b) C<sub>60</sub>-peapod の X 線回折図形

さて、C<sub>60</sub> 分子は理論計算から体積弾性率が 843 GPa と見積もられ、ダイヤモンド ( $B_0=441$  GPa) よりはるかに硬いことが示唆されている。したがっ

て、チューブ内に C<sub>60</sub> 分子を内包した C<sub>60</sub> ピーポッドは空の SWNT と弾性特性が大きく変化していることが期待される。

兵庫県・SPring8 での DAC を用いた XRD 実験を行った。

#### 4.4.1 C<sub>60</sub> ピーポッドの高圧下 XRD 測定

SPring8 BL-10XU にて高圧下 XRD 測定を行った。圧力媒体にはメタノール：エタノール=4：1 の混合液を用いた。図 37 は加圧による回折図形の変化を示す。加圧により C<sub>60</sub> の一次元結晶からのピーク強度が大きくなるのがわかった。これはルーズにパッキングされていた C<sub>60</sub> 分子が加圧され結晶性が高くなったためであると考えられる。

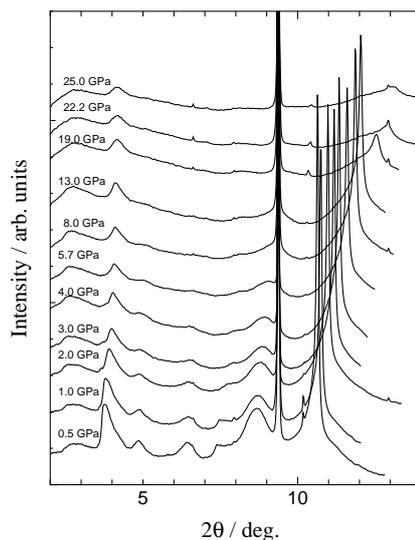


図 37: C<sub>60</sub> ピーポッドの加圧による回折図形の変化

図 38 はチューブ内の C<sub>60</sub> 分子間距離を圧力の関数で示したものである。10 GPa 程度までは急激に縮むがそれ以降縮み方が小さくなる。また、25 GPa まで加圧して減圧していくと分子間距離は元に戻らないことがわかった。これは C<sub>60</sub> 分子間に何らかの結合ができたためではないかと考えている。

#### 4.4.2 開端、閉端 SWNT の高圧下 XRD 測定

開端および閉端 SWNT についても同様の XRD 測定を行った。それぞれの回折図形の圧力変化を示す。

図 39 に示すように開端 SWNT は比較的高い圧

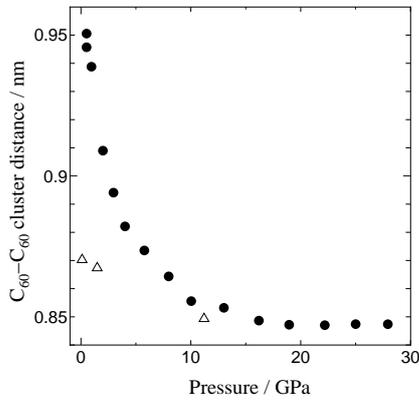


図 38: C<sub>60</sub> ピーポッドのチューブ内の C<sub>60</sub> 分子間距離の圧力による変化

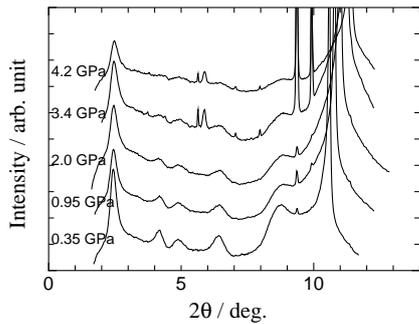


図 39: 開端 SWNT の加圧による X 線回折図形の変化

力まで複数の回折線が観測された。しかし、液体の圧力媒体を用いない MAX80 の実験結果と異なり、回折線は指数によらず加圧により一様にシフトすることが確認された。また、閉端 SWNT では回折図形は約 2 GPa で観測されなくなった (図 40)。つまり、この圧力でバンドル構造が崩壊している。これらのことから、液体の圧力媒体は開口したチューブ端からチューブ内側に入り、チューブを安定化させていると考えている。

さて、それでは開端と閉端でどのように圧縮メカニズムが違うのか、ということが知りたくなる。何とか図 39, 40 からそのことに関する情報を引き出せないだろうか。前々章 2.5 で SWNT の回折図形を解析するにはパターン全体のフィッティングが不可欠だと述べた。これを行うため、私たちは次のような回折強度式  $I(Q)$  を仮定した。

$$I(Q) = Y \sum \exp\left(-\frac{(Q-Q_i)^2}{(u+vQ)^2}\right) f_C J_0(QR) \exp(-B_0 Q^2) + aQ^2 + bQ + c$$

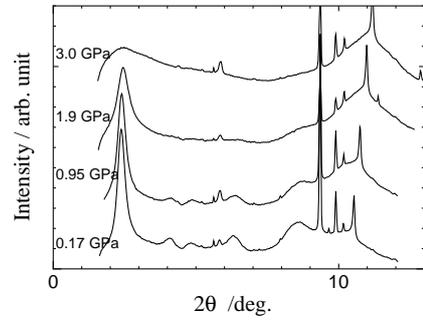


図 40: 閉端 SWNT の加圧による X 線回折図形の変化

ここで、 $Y$  はスケール因子、 $Q$  は散乱ベクトル、 $Q_i$  は Bragg 位置、 $u, v$  は半値幅の係数、 $f_C$  は炭素の原子散乱因子、 $J_0$  は 0 次の円筒ベッセル関数、 $B_0$  は温度因子、 $a, b, c$  はバックグラウンドパラメータである。このように仮定すると、格子定数とチューブ径を与えてやると残りのパラメータは最小二乗フィットにより決定できる。そこで格子定数とチューブ径をあるステップで変化させながら、最小二乗フィットを繰り返しもっとも残差が小さくなる場所を探すとことを行なった。図 41 はそのようにしてシミュレートした回折図形と実測値の比較である。ご覧のようにわりと良い一致が見られる。このようなフィッティングを高圧下のパターンに適用し、チューブ自体、チューブ間がどのように圧力に対し変化していくかを調べているところである。

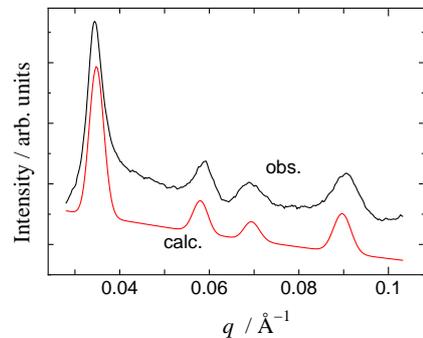


図 41: 高圧下の SWNT の X 線回折図形のシミュレーション

## 5 おわりに

本稿を書く機会を与えてくださった福田功一郎先生、本多沢雄先生をはじめ東海若手セラミスト懇話会の皆様方に心より感謝いたします。また、ここでご紹介した研究の多くは、2004年4月まで在籍した信州大学繊維学部で行ったものであり、ご指導いただいた東原秀和先生、沖野不二雄先生に紙面をお借りして御礼申し上げます。

ここで紹介した研究の一部は(財)石川カーボン、(財)中部電力基礎技術研究所、(財)大倉和親財団、(財)新化学発展協会の研究助成により行われました。

4月に名工大に異動したばかりで、何をするのも手間取っています。合成、分析、機能評価などについて、ぜひ皆様方のお力をお貸しください。ここで紹介した以外にも、さまざまな炭素材料を物理・化学修飾し、機能発現させるということにチャレンジしています。共同研究のお誘いなどいただけましたら幸いです。

## 参考文献

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, **318**, 162, (1985).
- [2] 大澤映二、*化学*, **25**, 850, (1970).
- [3] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.*, **170**, 167, (1990).
- [4] S. Iijima, *Nature*, **354**, 56, (1991).
- [5] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, **363**, 603, (1993).
- [6] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robertson, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science*, **273**, 483, (1996).
- [7] A. M. Cassel, J. A. Raymakers, J. Kong, H. Dai, *J. Phys. Chem., B*, **103**, 6484, (1999).
- [8] L. Qingwen, Y. Hao, C. Yan, Z. Jin, L. Zhongfan, *J. Mater. Chem.*, **12**, 1179, (2002).
- [9] P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, J. P. McCauley, A. B. Smith III, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2911, (1991).
- [10] A. M. Rao, *et al.*, *Science*, **275**, 187, (1997).
- [11] S. D. Brown, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **63**, 155414, (2001).
- [12] 濱口宏夫、平川暁子、「ラマン分光法」(学会出版センター)
- [13] S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A. M. Rao, L. Grigorian, E. Richter, P. C. Eklund, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 3779, (1998).
- [14] L. Alvarez, A. Righi, T. Guillard, S. Rols, E. Anglaret, D. Laplaze, J. Sauvajol, *Chem. Phys. Lett.*, **316**, 186, (2000).
- [15] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 1118, (2001).
- [16] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, *Science*, **298**, 2361, (2002).
- [17] L. Qin, *Chem. Phys. Lett.*, **297**, 23, (1998).
- [18] L. Henrard, A. Loiseau, C. Journet, P. Bernier, *Eur. Phys. J. B.*, **13**, 661, (2000).
- [19] S. Kawasaki, T. Aketa, F. Okino, H. Touhara, O. V. Boltalina, I. V. Gol'dt, S. I. Troyanov and R. Taylor, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1223, (1999).
- [20] S. Kawasaki, F. Okino and H. Touhara, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **340**, 629, (2000).
- [21] F. Okino, S. Kawasaki, Y. Fukushima, M. Kimura, T. Nakajima and H. Touhara, *Fullerene Science & Technology*, **4**, 873, (1996).
- [22] S. Kawasaki and F. Okino and H. Touhara and T. Sonoda, *Physical Review B*, **53**, 16652, (1996).
- [23] S. Kawasaki, F. Okino, H. Touhara, N. Liu and T. Nakajima, *Advances in Quantum Chemistry (Academic Press)*, **37**, 301, (2000).
- [24] N. Liu, H. Touhara, Y. Morio, D. Komichi, F. Okino and S. Kawasaki, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L214, (1996).
- [25] N. Liu, H. Touhara, F. Okino, S. Kawasaki and Y. Nakacho, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2267, (1996).
- [26] S. I. Troyanov, P. A. Troshin, O. V. Boltalina, I. N. Ioffe, L. N. Sidorov, E. Kemnitz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2285, (2001).
- [27] I. S. Neretin, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, Y. L. Slovokhotov, O. V. Boltalina, P. A. Troshin, A. Y. Lukonin, L. N. Sidorov, R. Taylor, **39**, 3273, (2000).
- [28] S. Kawasaki, K. Komatsu, F. Okino, H. Touhara, H. Kataura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 1769, (2004).
- [29] S. Ohmori, S. Kawasaki, F. Okino and H. Touhara, *Trans. Mater. Res. Japan*, **25**, 1049, (2000).
- [30] S. Kawasaki, Y. Matsuoka, A. Yao, I. Yamada, S. Komiyama, F. Okino, H. Touhara, K. Suito, *Solid State Commun.*, **125**, 637, (2003).
- [31] S. Kawasaki, Y. Matsuoka, A. Yao, F. Okino, H. Touhara, K. Suito, *J. Phys. Chem. Solids*, **65**, 327, (2004).
- [32] S. Ohmori, A. Yao, S. Kawasaki, F. Okino, H. Touhara and K. Suito, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn*, **26**, 1155, (2001).
- [33] S. Kawasaki, Y. Matsuoka, T. Yokomae, Y. Nojima, F. Okino, H. Touhara, H. Kataura, *Carbon*, **43**, 37, (2004).