カーボンナノカプセルの機能と可能性

齋藤 弥 八*

1. はじめに

炭素は宇宙存在度が5番目に多い普遍的な元素で、原子状態では全電子数6個の単純な電子構造を持っている。しかし、これが固体を組むと、変幻自在な構造・形態をみせる。その秘密は4個の外殻電子の取るsp混成軌道の多様性にあると理解されている。価電子がsp³混成軌道に配置すれば、炭素原子は三次元の立体構造を形成し、世界で最も硬い、屈折率の大きい、美しく輝くダイヤモンドになる。一方、sp²に混成すると、黒くて軟らかい、剝離しやすい黒鉛に代表される炭の結晶となる。黒鉛は、六角形の蜂の巣状に原子が並んだ二次元網目(鶏小屋の金網の模様と同じ)構造が基本となり、この六員環ネット同士が弱いファン・デル・ワールス力で積み重なった結晶である。

1990年末に、それ以前は仮説に過ぎなかったサッカーボール形炭素クラスターC₆₀が多量に合成できるようになった⁽¹⁾。C₆₀では六員環ネットが曲率を持っているため、sp²とsp³の中間的な配置を持っている。現在では、C₇₀、C₇₆、C₈₄など、さらに質量数の大きな球殻状炭素クラスターも合成・精製されている。これらの炭素クラスターはどれも六員環と五員環で編まれた中空籠形のネットワーク構造を持っており、フラーレンと総称されている。フラーレン研究から派生して、中空のカーボンナノチューブ⁽²⁾やナノパーティクル⁽³⁾(空のカプセルを指し、nanopolyhedron、あるいはnanoballと呼ばれることもある)、金属原子を内包したフラーレン(金属フラーレン、metallofullerene)⁽⁴⁾など新規な炭素物質が続々と発見されている。これらのフラーレン関連物質はどれも、六員環と五員環から成る(七員環が加わることもある)炭素のネットワークが外殻を形成し、内部にナノメートルサイズの空洞を持っている。この空洞に金属原子やク

ラスタ、あるいは微細結晶を包み込んだ新物質の合成、機能探索が現在のナノスケール物質研究の最前線の一つとして注目されている。

最近、希土類金属の炭化物の微細な単結晶を炭素ナノカプセルの中に閉じ込めることが可能となった⁽⁵⁾⁽⁶⁾。これを発展させ、磁性金属の超微粒子をナノカプセルに包み込む研究も展開されている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。このカプセルは外殻が多層の黒鉛層から成り、気密性に優れ、内部のナノ結晶を酸化や加水分解から保護する機能をもっている。この耐候性と材料の微細性、さらに黒鉛が本来もつ潤滑性を利用することにより、金属材料の応用が更に広がるものと期待できる。

ここでは金属や炭化物の微結晶を内包したナノカプセルの合成法および構造について、期待される応用も織混ぜて紹介する。さらに、ナノカプセル合成の研究の過程でセレンディピタス(serendipitous)に発見された単層チューブについても言及する。

2. 合成法

ナノカプセルは、フラーレン合成に用いるアーク蒸発装置を用いて合成されている。通常の中空フラーレンを作製する場合は、純粋な炭素(99.99%程度)を電極に用いるが、金属微結晶を包み込んだナノカプセルの合成には、金属(あるいはその酸化物)粉末を詰めた炭素棒を電極の一方(直流アークの場合には陽極)に使う。

アーク放電により蒸発した炭素と金属は、その半分くらいが気相で凝縮し、煤を生成する。残りは反対側の陰極先端部に堆積する。気相で生成した煤の中に、金属フラーレン、単層チューブが成長している。これに対して、金属や炭化物の微細結晶を包み込んだナノカプセルは陰極堆積物中に成長する。

* 三重大学助教授；工学部電気電子工学科(〒514 津市上浜町1515)

Perspective and Functions of Carbon Nanocapsules; Yahachi Saito(Faculty of Engineering, Mie University, Tsu)

Keywords: carbon, graphite, capsule, fullerene, small particle, rare earth element, iron, cobalt, nickel

1995年1月27日受理

3. 金属・炭化物入りナノカプセル

これまでに微細結晶内包カプセルの合成に成功している元素を表1に示す。この節では、微結晶内包カプセルが最初に発見された希土類元素とFeなどの磁性金属の内包カプセルについて主に述べる。

(1) 希土類元素

希土類元素は4 nm から 50 nm の炭化物単結晶となってナノカプセル内に密封される。図1にLaC₂(ランタン二炭化物)が詰まったナノカプセルの電子顕微鏡写真を示す。外側の層状物質は黒鉛化炭素で、25枚のグラフェンが約0.34 nmの間隔で積み重なり、入れ子構造をなしている。カプセル内の下部の空間を占めるLaC₂は正方晶系CaC₂型の結晶構造($a=0.393$ nm, $c=0.657$ nm)を持ち、この構造の(110)格子面による0.278 nmの縞が観察される。上部には空洞がある。このような空洞は希土類炭化物を内包するナノカプセルには必ず観察される。外側の黒鉛殻は多面体的外形をもち、平坦なファセットがよく発達している。また、黒鉛殻とLaC₂結晶の界面は平坦で中間相は認められない。

LaC₂は、炭化物でありながら、伝導電子をもち、銅の約30分の1の電気伝導度を持つと言われている⁽⁹⁾。また、LaC₂は、大気中では不安定で、CaC₂と同様に、吸湿性があり、空気中の水分と直ちに反応して、水酸化ランタンとアセチレン、水素に分解してしまう⁽¹⁰⁾ため、通常はアルゴンなどの不活性ガスや油の中で扱う必要がある。しかし、ナノカ

図1 LaC₂単結晶を内包したナノカプセルの透過電子顕微鏡写真。

プセル中のLaC₂は全く変質しない。これは、外側の多層炭素層の気密性が優れていて、内部の物質を保護していることを示している。

裸の希土類炭化物の物性測定には、グローブボックスの使

表1 微細結晶内包ナノカプセルが作製されている元素。

Li	Be	影を施してある枠内の元素は内包カプセルを生成することが知られている。元素記号の下にMおよびCの文字は、それぞれ金属相および炭化物として内包されることを示す。△印は生成量が少ないものであることを示す。右上隅の番号は文献番号を示す。										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	(15) Sc C	Ti	(26) V C	(29) Cr C	Mn	(7)(20) Fe M, C	(8) Co M, C	(20)(21) Ni M, △C	(23)(24) Cu M	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	(11) Y C	(26) Zr C	Nb	(27)(23) Mo C	Tc	Ru	Rh	Pd △M	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	ランタン系	Hf	(28) Ta C	(29) W △C	Re	Os	Ir	Pt	(24) Au M	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	(18) Th C	Pa	(19) U C	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	
		(5)(6) La C	(20)(30) Ce C	(15)(20) Pr C	(15)(20) Nd C	Pm	Sm	Eu	(15)(12) Gd C	(15)(20) Tb C	(15)(20) Dy C	(15)(13) Ho C	(15)(20) Er C	(15) Tm △C	Yb	(15)(20) Lu C	

用やガラス管への封入など面倒な準備が必要だが、このカプセルにより保護された希土類炭化物を用いれば、通常の道具建てで物性測定が行える。これまでに、Gd 炭化物⁽¹¹⁾と Ho 炭化物の磁性⁽¹²⁾、 YC_2 の超伝導性⁽¹³⁾などが調べられている。

一連の希土類金属についてこれまで行われた内包実験から、ほとんどの希土類金属(Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu)が炭化物として内包されることがわかった⁽¹⁴⁾。どのナノカプセルも、上に示した LaC_2 の場合と同様に、多層の黒鉛外殻は多面体的外形をもち、内部は一部空洞を残し単結晶の炭化物が詰まっているという共通の構造を持っている。

ここでナノカプセルの成長機構として提案されているモデル(図2)⁽¹⁵⁾を紹介する。希土類元素(R)を炭素(C)と同時に蒸発すると、R-C 合金微粒子がまず陰極表面に形成される。陰極表面は 3500 K もの高温であり⁽¹⁶⁾、その上、およそ 1.6 eV (10 eV) の運動エネルギーを持った R^+ , C^+ などのイオンが衝撃してくるため、合金微粒子は最初、液相あるいは流動性の高い構造を持っていると考えられる。また、炭素の中に金属が溶け込むことにより起こる融点降下もこの微粒子の融解を容易にする。やがて、温度の低下とイオン衝撃からの遮蔽とともに、固化が始まる。黒鉛の融点は RC_2 のそれよりも高いので、黒鉛がまず析出する。この時、冷却は表面から進むので、黒鉛籠が外側から形成され、希土類元素濃度の高くなった合金融液が内部に残る。多面体的黒鉛籠の角の部分には五員環が導入されることにより、ダングリグボンドが解消されるものと推測される。黒鉛の析出は、内部に残された合金が黒鉛と平衡する組成になるまで続く。R-C 系⁽⁹⁾においては、黒鉛と平衡する希土類炭化物の組成は Sc を除いてどれも RC_2 である(Sc では Sc_3C_4 ⁽¹⁷⁾)。この組成は実際に観察されたものと一致している。かくして、黒鉛層で覆われた微細結晶が形成される。カプセル内に空洞が一部分残されるのは、融液が固化するときの体積減少と、外殻形成期における希土類原子の蒸発のためと考えられる。

図2 ナノカプセルの成長機構。(a)炭素(C)と希土類金属原子(R)が陰極表面に堆積し、液相の C-R 合金微粒子が形成される。(b)温度の低下とイオン衝撃からの遮蔽とともに、表面から固化が始まり、黒鉛層が析出する。(c)黒鉛籠が外側に形成され、希土類元素濃度の高くなった合金融液が内部に残る。黒鉛の析出は、内部に残された合金が黒鉛と平衡する組成になるまで続く。

(2) アクチノイド元素

放射性元素を閉じ込めた炭素ナノカプセルを自在に合成できれば、核医学、核燃料などへの応用が期待できる。最近、前節と全く同じ方法で、Th⁽¹⁸⁾や U⁽¹⁹⁾をカプセルに包み込むことが可能となった。これらの元素もカプセル内ではやはり二炭化物を形成している。

(3) 鉄族(Fe, Co, Ni)

図3に黒鉛層で覆われた α -Fe 微結晶の電子顕微鏡写真を示す。鉄族においては、このように黒鉛層で覆われた微結晶(粒径 50 nm から 200 nm)は陰極堆積物表面に成長するが、構造・形態において次の点で、希土類元素の場合と異なる。まず、内包された微結晶の多くは金属相の鉄、コバルト、ニッケルであり、炭化物の生成量は少ない。次に、カプセルの形態が球状のものが多く(ただし、 α -Fe の微粒子が内包されている場合は結晶面が発達しているため、外側のカプセルもごつごつした形を持つ)⁽⁷⁾、カプセル内に空洞を持たないものがほとんどである。内部の金属の相は、鉄およびコバルトにおいては、それぞれ α -Fe および β (fcc)-Co が支配的であるが、 γ -Fe(オーステナイト)および α (hcp)-Co も少量生成される。一方、炭化物はいずれの金属においてもセメンタイト(Fe_3C , Co_3C , Ni_3C)である⁽⁷⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。炭化物微結晶の生成される割合は、鉄の場合が最も多く、およそ 20% である⁽²²⁾。一番少ないのが Ni であり、普通の粉末 X 線回折装置で炭化物を検出するのは困難である。Co はこれらの中間である。この傾向は、遷移金属では周期律表の右に移るほど炭化物を

図3 黒鉛層で覆われた α -Fe 微結晶の電子顕微鏡写真。

図4 アモルファス炭素中に分散した鉄超微粒子の電子顕微鏡写真(東北大・金研の今野豊彦博士, 隅山兼治助教授, 鈴木謙爾教授のご好意による)

生成しにくくなる傾向と一致している。因みに、一番右端の銅は、炭化物を生成しない。銅や金の場合には、カプセルに入っているのは金属相の微粒子のみである⁽²³⁾⁽²⁴⁾。

カーボンカプセルで覆われた鉄微粒子の環境試験(353 K, 85%RH, 0.6 Ms(7d))を行った結果、鉄微粒子は全く酸化しないことがわかった⁽²⁵⁾。外殻のカプセルによって内部の鉄は優れた耐候性を賦与されたのである。気密性に優れ、かつ潤滑性のある黒鉛層に包み込まれた磁性超微粒子は、磁気記録媒体、磁性流体などへの応用が考えられる。

上に述べた鉄族金属内包カプセルは、陰極堆積物表面に成長したものであるが、気相で凝縮してできた煤状物質には、更に粒径の小さい、10 nm くらいの鉄超微粒子が成長している。図4に示す電子顕微鏡写真から分かるように、これらの超微粒子はアモルファス炭素中に分散している。その磁化特性から、強磁性に超常磁性(ブロッキング温度は約 20 K)が重畳していること、および単磁区の α -Fe 粒子(保磁力 4.4×10^4 A/m)の存在が示唆されている。

4. 単層チューブ

鉄あるいはコバルトを炭素とともにアーク放電で蒸発して作った煤状物質の中に単層チューブが初めて見つけれ⁽³¹⁾⁽³²⁾、その後直ちに、ニッケルを用いても、合成されることが報告された⁽²⁰⁾。図5に単層チューブの構造モデルの1つを示す。鉄族金属を触媒にして生成される単層チューブ

図5 炭素単層チューブの模型(豊橋科学技術大学の 大澤映二教授と吉田満帆氏のご好意による)。

の直径は0.7から1.5 nm の範囲にあり、 C_{60} などのフラーレンのサイズと同じオーダーである。また、長さは1 μ m にも及ぶ。先端は多面体的あるいは半球状の形態をもち、閉じている。しかし、金属原子やクラスターの存在を示唆するコントラストは観察されていない。

単層チューブはFe, Co およびNi 以外にも、希土類金属のGd⁽³³⁾, Y⁽³⁴⁾, La⁽²⁵⁾などを用いても生成されることが最近分かってきた。La化合物微粒子から放射状に生えている単層チューブの電子顕微鏡写真を図6に示す。チューブの成長の様子がウニに似ているところから“sea urchin”とあだ名されている⁽³³⁾。希土類元素を触媒として成長する単層チューブは、鉄族金属を触媒として成長したものに比べ、太く(1.8から2.1 nm)短い(100 nm 以下)⁽³⁵⁾。単層チューブの成長機構に関しては、金属微粒子表面での反応⁽²¹⁾、原子スケールで分散した金属による触媒反応⁽³⁴⁾などが提案されているが、これについては今後の研究の発展を待たねばならない。

単層チューブは、サイズがバルク物質と分子の中間領域にあり、特異な性質が予想される。これまでに、単層チューブを含んだ煤物質のラマン散乱が測定され、チューブに特徴的

図6 Laを触媒にして生成した単層チューブの電子顕微鏡写真。

な鋭いラマン線が観測されている⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾。

ナノカプセル、単層チューブの物性研究や応用が大きく花を開くには、多量合成、精製など今後解決しなければならない問題が残っている。

文 献

- (1) W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman: *Nature*, **347**(1990), 354.
- (2) S. Iijima: *Nature*, **354**(1991), 56.
- (3) Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Inagaki, M. Tomita and T. Hayashi: *Chem. Phys. Lett.*, **204**(1993), 277.
- (4) Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J. M. Alford and R. E. Smalley: *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 7564.
- (5) M. Tomita, Y. Saito and T. Hayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(1993), L280.
- (6) R. S. Ruoff, D. C. Lorents, B. Chan, R. Malhotra and S. Subramoney: *Science*, **259**(1993), 346.
- (7) Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Okuda, N. Fujimoto, S. Yamamuro, K. Wakoh, K. Sumiyama, K. Suzuki, A. Kasuya and Y. Nishina: *Chem. Phys. Lett.*, **212**(1993), 379.
- (8) S. A. Majetich, J. O. Artman, M. E. McHenry, N. T. Nuher and S. W. Staley: *Phys. Rev. B.*, **48**(1993), 16845.
- (9) G. Adachi, N. Imanaka and Z. Fuzhong: *Handbook on the Physics & Chemistry of Rare Earths*, Vol. 15, Ed. by K. A. Gschneider, Jr. and L. Eyring, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1991), Chap. 99.
- (10) N. E. Topp(塩川二郎, 足立吟也共訳): 希土類元素の化学, 化学同人, (1974), 96.
- (11) S. Subramoney, R. S. Ruoff, D. C. Lorents, B. Chan, R. Malhotra, M. J. Dyer and K. Parvin: *Carbon*, **32**(1994), 507.
- (12) B. Digg, C. Silva, B. Brunett, S. Kirkpatrick, A. Zhou, D. Petasis, N. T. Nuhfer, S. A. Majetich, M. E. McHenry, J. O. Artman and S. W. Staley: *J. Appl. Phys.*, **75**(1994), 5879.
- (13) A. Kasuya, H. Iwasaki, Y. Saito, M. Okuda, M. Suezawa, K. Sumiyama, K. Suzuki and Y. Nishina, Paper #15pC-12, Book of Abstracts of 7th Inter. Symp. Small Particles and Inorganic Clusters, Kobe, Sept. 12-16, (1994).
- (14) Y. Saito, M. Okuda, T. Yoshikawa, A. Kasuya and Y. Nishina: *J. Phys. Chem.*, **98**(1994), 6696.
- (15) Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Okuda, M. Ohkohchi, Y. Ando, A. Kasuya and Y. Nishina: *Chem. Phys. Lett.*, **209**(1993), 72.
- (16) Y. Murooka and K. R. Hearne: *J. Appl. Phys.*, **43**(1972), 2656.
- (17) R. Pöttgen and W. Jeitschko: *Inorg. Chem.*, **30**(1991), 427.
- (18) 船坂英之, 杉山顕寿, 山本和典, 鹿野祥晴, 高橋武士: 第7回C60総合シンポジウム講演要旨集(1994), 218.
- (19) R. S. Ruoff, S. Subramoney, D. Lorents and D. Keegan, Program of 184th Meeting of the Electrochemical Society, New Orleans, October 10-15, (1993), 652.
- (20) Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Okuda, N. Fujimoto, K. Sumiyama, K. Suzuki, A. Kasuya and Y. Nishina: *J. Phys. Chem. Solid*, **54**(1993), 1849.
- (21) Y. Saito, M. Okuda, N. Fujimoto, T. Yoshikawa, M. Tomita and T. Hayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**(1994), L526.
- (22) T. Hihara, H. Onodera, K. Sumiyama, K. Suzuki, A. Kasuya, Y. Nishina, Y. Saito, T. Yoshikawa and M. Okuda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**(1994), L24.
- (23) S. Seraphin: *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, Ed. by K. M. Kadish and R. S. Ruoff, The Electrochemical Soc., Pennington, New Jersey, (1994), 1433.
- (24) D. Ugarte: *Chem. Phys. Lett.*, **209**(1993), 99.
- (25) Y. Saito: *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, Ed. by K. M. Kadish and R. S. Ruoff, The Electrochemical Soc., Pennington, New Jersey, (1994) 1419.
- (26) S. Bandow and Y. Saito: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(1993), L1677.
- (27) 西久保圭志, 奥田光正, 齋藤弥八: 第7回C60総合シンポジウム講演要旨集, (1994), 219.
- (28) Y. Murakami, T. Shibata, T. Okuyama, T. Arai, H. Suematsu and Y. Yoshida: *J. Phys. Chem. Solids*, **54**(1994), 1861.
- (29) 西久保圭志, 齋藤弥八: 第8回フラーレン総合シンポジウム講演要旨集, (1994), 201.
- (30) Y. Yoshida: *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 3447.
- (31) S. Iijima and T. Ichihashi: *Nature*, **363**(1993), 603.
- (32) D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers: *Nature*, **363**(1993), 605.
- (33) S. Subramoney, R. S. Ruoff, D. C. Lorents and R. Malhotra: *Nature*, **366**(1993), 637.
- (34) D. Zhou, S. Seraphin and S. Wang: *Appl. Phys. Lett.*, **65**(1994), 1593.
- (35) Y. Saito, M. Okuda and T. Koyama, Paper #15pC-121, Book of Abstracts of 7th Inter. Symp. on Small Particles and Inorganic Clusters, Kobe, Sept. 12-16, (1994).
- (36) J. M. Holden, P. Zhou, X. X. Bi, P. C. Ekland, S. Bandow, R. A. Jishi, K. D. Chowdhury, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus: *Chem. Phys. Lett.*, **220**(1994), 186.
- (37) 粕谷厚生, 佐々木芳朗, 仁科雄一郎: 日本物理学会講演概要集, 第50回年会第2分冊, (1995), 410.