三塩化ガドリニウムナノワイヤーを内包した 2層カーボンナノチューブの合成と物性解析

Preparation and structure analysis of double wall-carbon nanotubes encapsulating gadolinium trichloride nanowires

村松寛之^{a),*}, 林 卓哉^{b)}, 金 隆岩^{c)}, 森本信吾^{d)}, 鶴岡秀志^{d)}, 遠藤守信^{d)}

Hiroyuki Muramatsu^{a),*}, Takuya Hayashi^{b)}, Yoong Ahm Kim^{c)}, Shingo Morimoto^{d)},
Shuji Tsuruoka^{d)} and Morinobu Endo^{d)}

We report the synthesis of high purity double-wall carbon nanotubes encapsulating GdCl_3 nanowires ($\text{GdCl}_3@$ DWCNTs). The obtained $\text{GdCl}_3@$ DWCNTs were characterized by transmission electron microscopy (TEM), Raman spectroscopy, UV-Vis-NIR spectroscopy, and fluorescence spectroscopy. TEM measurements show that GdCl_3 impurities were absent on the exterior of the tubes and bundles. Furthermore, significant changes of the optical properties of the inner tubes were not triggered by being filled with GdCl_3 nanowires, which suggests that significant charge transfer does not occur between the encapsulated GdCl_3 and the inner tubes. Our results indicate that $\text{GdCl}_3@$ DWCNTs could be useful for various applications using the expected magnetic properties of GdCl_3 and almost unchanged optical properties of DWCNTs.

KEYWORDS: Carbon nanotubes, Nanowires, Transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, Optical properties

1. 緒 言

Single Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs), Double Walled Carbon Nanotubes (DWCNTs), Multi Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) といったカーボンナノチューブ中に分子や元素を内包させることで新しい電子特性, 光学機能, 磁気特性, または機械的特性を発現させることが予想され, 種々の研究報告がなされている。MWCNTsを金属ナノワイヤーの鋳型として利用する方法はAjayanらにより報告され¹⁾, またSWCNTs内に C_{60} 分子を内包したPeapods構造の合成といった分子や原子の内包への研究展開へとつながった²⁾。長さが μm であるSWCNTsやDWCNTsは, 中空筒の直径が約1 nmであり, 分子や原子が内包可能な1次元空間となっている。鋳型となるナノチューブの直径が細くなると内包物質が1次元的なクラスターを形成する興味深い新構造が確認されている³⁾⁻⁷⁾。

カーボンナノチューブに内包される各種金属化合物のなかでGd, または Gd@C_{82} や GdCl_3 といったGd化合物の内包は, 新

構造体の創成や新物性発現への期待, またMRIの造影剤への展開といった工学的観点から研究展開されている。XuらはSWCNTs内に各種ランタニドハロゲン化物 (LnCl_3 ; $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$) を導入し, そこで1次元の GdCl_3 ワイヤーの高収率合成について報告している⁸⁾。平原らはSWCNTsに Gd@C_{82} を内包させたPeapodsの高純度合成に成功し⁹⁾, また北浦らはSWCNTsに Gd@C_{82} を内包させたPeapodsを熱処理することで C_{82} 同士がSWCNTs内で融合することで生成したDWCNTs内にGd原子ワイヤーやナノワイヤーの合成を報告している⁶⁾。

一方, DWCNTsはSWCNTsと比較して2層の同軸構造に起因した構造安定性を有し, また内層の優れた光学的活性を有していることが知られている^{10),11)}。DWCNTsは同軸構造により, 外層へのフッ素修飾¹²⁾, DNA ラッピング¹³⁾などを行っても内層の構造変化を起こさないために内層の光学的活性は保たれ, それにより光学材料として有用性が示されている。しかしながら応用を目指してのDWCNTsへGd化合物を高内包率で導入する報告はなく, またそれによる内層からのラマン散乱や蛍光特性

* Corresponding Author. E-mail: muramatsu@mst.nagaokaut.ac.jp

(平成25年6月25日受理, 平成25年10月14日採択)

a) 長岡技術科学大学工学部物質材料系: 〒940-2188 長岡市上富岡町 1603-1

Department of Materials Science and Technology, Nagaoka University of Technology: 1603-1 Kamitomioka, Nagaoka-city, Niigata 940-2188, Japan

b) 信州大学工学部電気電子工学科: 〒380-8553 長野市若里 4-17-1

Faculty of Engineering, Shinshu University: 4-17-1 Wakasato, Nagano-city, Nagano 380-8553, Japan

c) 全南国立大学高分子繊維システム工学科: 〒500-757 韓国光州市龍鳳路77

Department of Polymer & Fiber System Engineering, Chonnam National University: Yongbong-ro 77, Gwangju 500-757, Republic of Korea

d) 信州大学エキゾチックナノカーボンの創成と応用プロジェクト拠点: 〒380-8553 長野市若里 4-17-1

Research Center for Exotic Nanocarbons, Shinshu University: 4-17-1 Wakasato, Nagano-city, Nagano 380-8553, Japan

http://dx.doi.org/10.7209/tanso.2013.279

といった光学的物性変化の解析もなされておらず、さらなる詳細な検討が必要である。

本論文は、上述のような背景の下、 GdCl_3 を内包した DWCNTs ($\text{GdCl}_3@\text{DWCNTs}$) の合成および構造、物性解析の結果を報告し、応用に供しようとするものである。TEM観察、およびEDS測定により GdCl_3 内包後の精製処理により、DWCNTs外に付着する GdCl_3 が選択的に除去される一方、内包された GdCl_3 はチューブ内に安定に存在していることがわかった。また $\text{GdCl}_3@\text{DWCNTs}$ において内層にかかわる Raman スペクトル、蛍光、光吸収が確認された。これは中空チューブへの内包後において、内包粒子と DWCNTs の内層との相互作用が弱いことに起因する。つまり DWCNTs への光学的物性に与える影響が少ないことが実験的に確認された。よって DWCNTs の内層の光学的物性を変化させることなく、 GdCl_3 の内包化により、DWCNTs に磁気的な機能などが付与できたと推察でき、かかる特徴は応用が期待されるものである。

2. 実験

本研究で用いた DWCNTs は触媒 CVD 法により合成した¹⁴⁾。この合成サンプルの純度を向上させるために空気中での酸化処理、塩酸処理を施すことにより高品質の DWCNTs の調製を行った。合成した DWCNTs の内部空間へ塩化ガドリニウム (GdCl_3) を内包する方法は、ガラスアンプル中での気相反応により行った。すなわち、DWCNTs と GdCl_3 をガラスアンプル中に置き、拡散ポンプを利用した減圧下で脱気処理を行い、ガラスアンプルをガスバーナーで焼き切ることで真空封止を行った。切り離れたガラスアンプルを電気炉にて 600°C で 24 時間加熱処理を施し、DWCNTs と GdCl_3 を反応させた。内包処理を施した DWCNTs の精製を行うために、蒸留水洗浄による精製処理を施した。蒸留水中に合成したサンプルを入れ、超音波バスにより 1 時間洗浄処理を行った。その後、真空乾燥することで GdCl_3 が内包された DWCNTs を調製した。合成されたサンプルを透過型電子顕微鏡 (TEM: JEOL, JEM2100F equipped with Cs-corrector, 加速電圧 80 kV), Raman 分光分析 (HORIBA Jobin Yvon, T64000) により構造解析を行った。また蛍光分光特性 (Shimadzu, NIR-PL system), 光吸収分光分析 (Shimadzu, SolidSpec-3700) による構造解析を行うために、重水 (10 mL), SDBS (50 mg), 内包 DWCNTs (1 mg) を混ぜ、1 時間の超音波処理の後、 240000 g による遠心分離処理後に上澄み液を回収し分析を行った。

3. 結果と考察

触媒 CVD 法により合成され精製処理された DWCNTs, および GdCl_3 を内包させた DWCNTs ($\text{GdCl}_3@\text{DWCNTs}$) の TEM 像を Fig. 1 に示す。Fig. 1(a), (b) からわかるように、合成される DWCNTs はバンドル状態で複雑に絡まりあった構造を有している。また先行研究などから DWCNTs の内径の分布は $0.7\sim 1.0\text{ nm}$ 程度に分布していることがわかっている¹⁴⁾。さらに Fig.

Fig. 1 (a), (b) TEM images of empty DWCNTs. (c), (d) TEM images of $\text{DWCNTs}@\text{GdCl}_3$. Inset figure in (d) shows high magnification image of GdCl_3 nanowires. It is noted that GdCl_3 impurities on the bundle surfaces are effectively removed by purification by water leaving GdCl_3 inside of DWCNTs.

1(b)で示されるように DWCNTs 内は中空の状態である。Fig. 1(c), (d)は $\text{GdCl}_3@\text{DWCNTs}$ の精製後の観察結果を示す。Fig. 1(c)から DWCNTs のバンドル表面などには GdCl_3 と推定される付着物が存在せず、これは蒸留水による精製処理により効果的に除去されたと考えられる。一方、Fig. 1(d)による高倍率による TEM 観察結果より、DWCNTs 内には GdCl_3 が内包されていることが明らかに観察される。ここから内包される GdCl_3 は DWCNTs に保護されており、蒸留水による洗浄処理においてもナノチューブ内に残り、外的な環境の影響を受けにくいと予想される。Fig. 1(d)は典型的な $\text{GdCl}_3@\text{DWCNTs}$ の TEM 像であり、DWCNTs 内に黒い線のように観察されるコントラストが GdCl_3 に対応すると推察される。内包される GdCl_3 は TEM 観察下において高真空中における電子線照射により不安定となり、そのために詳細な結晶構造を特定するのは困難であった。

つぎに TEM の EDS による元素分析、およびマッピングによる分析結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2(a) は TEM 像の視野における EDS による分析結果であり、原子組成比は Table 1 に示す。分析の結果、Gd (K 殻) と Cl (K 殻) における原子の割合は $0.05\text{ (at\%)}$, $0.13\text{ (at\%)}$ であり、ここから DWCNTs 内に内包されている物質が GdCl_3 であると判断される。また Fig. 2(b) に示した視野領域における EDS 元素マッピング分析結果では、DWCNTs バンドル内に Gd と Cl が観察された。この結果と TEM における詳細な構造観察結果を考慮すると、ナノチューブ内に GdCl_3 が内包されていると、ここからも判断される。

高角度散乱暗視野法 (HAADF, High-Angle Annular Dark Field) による分析結果を Fig. 3 に示す。HAADF 像は原子番号に対応したコントラスト比が得られる分析法であるため、ナノチューブ内の Gd を感度よく検出することが可能である。Fig. 3(a)は

Fig. 2 (a) TEM image of GdCl₃@DWNTs and the EDS spectrum obtained from the image area. (b) dark field image of GdCl₃@DWNTs by high angle annular dark field analysis and their EDS maps of carbon (C), gadolinium (Gd), and chlorine (Cl). The EDS maps were obtained from inset image area.

Table 1 Elemental composition of GdCl₃@DWNTs by EDS analysis.

Element	keV	mass%	at%
Carbon (K-edge)	0.277	98.13	99.15
Oxygen (K-edge)	0.525	0.89	0.68
Chlorine (K-edge)	2.621	0.39	0.13
Gadolinium (L-edge)	6.056	0.58	0.05

Fig. 3 (a) Bright field image and (b) dark field image of GdCl₃@DWNTs by high angle annular dark field analysis. The intense white contrast of the DF image corresponds to GdCl₃ nanowires.

明視野像であり、**Fig. 3(b)**は暗視野像である。**Fig. 3(b)**からDWCNTsバンドルに沿って白く強いコントラストが確認でき、これはDWCNTs内に存在するGdCl₃がナノワイヤーで一次元性が強くなった形状に起因する。また低倍率におけるHAADF観察によりDWCNTsバンドル外に付着したGdCl₃は確認できなかったことから、蒸留水による簡単な洗浄処理により選択的に

Fig. 4 Raman spectroscopy of DWNTs and GdCl₃@DWNTs taken from (a) 532 nm and (b) 633 nm laser wavelength.

DWCNTsバンドル表面に付着したGdCl₃が効果的に除去され、高純度のGdCl₃@DWCNTsが合成できたことが確認できた。

Raman分光分析はカーボンナノチューブの直径や結晶性といった評価に非常に有用な分析方法である。**Fig. 4**は(a) 532 nm, (b) 633 nm のレーザー光を利用した、GdCl₃内包前後におけるDWCNTsのラマン散乱スペクトルの結果である。低波数領域で確認されるRBM (RBM, Radial Breathing Mode) からカーボンナノチューブの直径が、 $\omega_{\text{RBM}} = 218.3/d_1 + 15.9$ (ω_{RBM} : RBM振動数, d_1 : チューブ径) により見積もることができる¹⁵⁾。**Fig. 4(a)**のDWCNTsの532 nmにおけるRBMから、対応するDWCNTsの直径を見積もると、268 cm⁻¹付近のピークは金属的な特性を有した内層チューブ (0.87 nm), 155 cm⁻¹付近のピークは半導体的な特性を有した外層チューブ (1.56 nm) からのスペクトルに対応すると判断される。GdCl₃内包後においても、それらのRBMの消失やシフトなど大きな変化が確認されないことから、GdCl₃と金属的内層チューブとの相互作用は非常に弱いと考えられる。また炭素6員環格子の振動モードであるG-bandもナノチューブにおける電荷移動に対して敏感にスペクトルが変化することが知られている¹⁶⁾。1593 cm⁻¹付近のG-bandはDWCNTsの半導体特性の外層チューブに対応し、1578 cm⁻¹付近のショルダーピークは金属特性を有する内層に起因すると考えられる¹⁷⁾。内層および外層に起因するG-bandは内包後においても電荷移動に伴う明らかなスペクトルの変化が確認されない。すなわち、G-bandの解析においてもRBMの解析と同様、GdCl₃とDWCNTsの金属的内層チューブの相互作用は弱いことが判断できる。また構造欠陥に起因する1350 cm⁻¹付近のD-bandが非常に弱いことから、内包後においてもDWCNTsに与える構造的影響などは非常に少ないこともわかる。

励起波長633 nmにおけるRaman分光分析結果を**Fig. 4(b)**に示した。200 cm⁻¹付近以上のRBMは内層チューブに起因し、

Fig. 5 (a) Two-dimensional PL maps of the DWNTs and GdCl₃@DWNTs. (b) Fluorescence spectra of DWNTs and GdCl₃@DWNTs taken from 647 nm and 667 nm excited wavelength.

Fig. 6 UV absorption spectra of DWNTs and GdCl₃@DWNTs.

それ以下のピークは外層チューブに起因すると考えられる¹⁸⁾。また 215 cm^{-1} は 1.10 nm の金属的内層チューブ、 255 cm^{-1} は 0.91 nm の金属的内層チューブ、 339 cm^{-1} は 0.68 nm の半導体的内層チューブに対応する。 150 cm^{-1} 付近の RBM は 1.63 nm の半導体または金属特性の外層である。 215 cm^{-1} の RBM が内包後に若干高周波数側にシフトが見られるが、G-band の変化が全くない。 1585 cm^{-1} 付近に確認される G-band は DWCNTs の金属的特性の内層チューブに起因すると考えられる¹⁹⁾。内包後の G-band の位置の変化が 532 nm と同様に見られないことから、内層チューブも GdCl₃ との相互作用は RBM と G-band の解析から非常に弱いと判断される。

半導体的特性のカーボンナノチューブは第2番目のバンド間励起エネルギー (E_{22}) と第1番目のバンド間発光エネルギー (E_{11}) をプロットすることでカイラリティーを調べることができる²⁰⁾。**Fig. 5(a)** はその発光強度比で規格化されたマッピング結果であり、**Fig. 5(b)** は特に蛍光強度が強かった (7, 4) (7, 5) の励起波長 (667 nm, 647 nm) における結果である。また利用した近赤外蛍光分光スペクトルは検出器の特性により、DWCNTs の内層からの蛍光である。**Fig. 5(a)** から GdCl₃ 内包前において (7, 4) (7, 5) (6, 5) (8, 4) (10, 2) (8, 6) チューブから蛍光発光していることがわかる。DWCNTs の内層チューブは外層チューブによる保護効果による構造完全性などにより、高輝度の蛍光特性を示すことがわかっている¹⁰⁾。その内層からの蛍光特性は GdCl₃ 内包後においても変化せず、マップ測定において明らか

な内包前後でカイラリティーの分布の違いはないことがわかる。また特に蛍光強度が強い励起波長 647 nm, 667 nm における蛍光特性の比較結果を **Fig. 5(b)** に示す。(7, 4) (7, 5) (7, 6) チューブのカイラリティーの内層チューブは GdCl₃ の内包後において、各カイラリティーで若干の相対強度の変化が見られるが、大幅な発光位置や発光強度比が変化していないことから、DWCNTs の内層は GdCl₃ 内包後においても電子状態への多大な影響を受けていないことがわかった。この結果は、Raman 分光分析においても半導体的特性の内層チューブと GdCl₃ の相互作用が非常に弱いとの推定結果と一致する。また **Fig. 6** に光吸収分光による測定結果を示す。ここでも蛍光特性と同様に DWCNTs の GdCl₃ 内包後においても明らかな光吸収ピークの消失などは確認できないことから、DWCNTs と GdCl₃ との相互作用による大幅な電子状態の変化はないということがわかった。これらの結果は DWCNTs の内層の蛍光特性を利用した光学材料として利用する場合に非常に重要である。すなわち、DWCNTs の高輝度の蛍光特性を利用しつつ GdCl₃ の磁気的な特性を付与できる可能性を示唆するもので、SWCNTs または Gd³⁺ を内包した SWCNTs で検討されているようなバイオプローブ^{21), 22)} と異なる DWCNTs の固有の同軸機能や磁気機能が期待できる。

4. 結 論

本研究では触媒 CVD 法により合成した DWCNTs 内に GdCl₃ のナノワイヤー内包に成功した。TEM により DWCNTs 外に存在する GdCl₃ はほとんど観察されなかった。また EDS, HAADF による分析により内包物は GdCl₃ であると確認された。内包後における DWCNTs の内層からの Raman スペクトル、蛍光特性、光吸収特性が内包前と比較してほとんど変化していないことから、GdCl₃ と内層との電荷移動の影響は少なく、相互作用は弱いことがわかった。ここから DWCNTs の内層の電子状態は内包後においても優れた光学特性を保持したまま GdCl₃ の機能を付与させることができたと結論される。

謝 辞

本研究の一部はエキゾチックナノカーボンの創成と応用プロジェクト、科学研究費補助金 (若手研究 (B), 課題番号 24710115), 文部科学省イノベーション戦略支援プログラム事業 (グローバル型 (第 II 期)), ナノテクノロジープラットフォーム事業 (分子・物質合成) の支援を受けて行われた。記して謝意を表する。

文 献

- 1) P. M. Ajayan and S. Iijima, *Nature* **361** (1993) 333-334.
- 2) B. W. Smith, M. Monthieux and D. E. Luzzi, *Nature* **396** (1998) 323-324.
- 3) L. Guan, K. Suenaga, Z. Shi, Z. Shi, Z. Gu and S. Iijima, *Nano Lett.* **7** (2007) 1532-1535.
- 4) L. Guan, K. Suenaga, S. Okubo, T. Okazaki and S. Iijima, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 2162-2163.

- 5) H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, D. Shimamoto, M. Endo, M. Terrones and M. S. Dresselhaus, *Nano Lett.* **8** (2008) 237-240.
- 6) R. Kitaura, N. Imazu, K. Kobayashi and H. Shinohara, *Nano Lett.* **8** (2008) 693-699.
- 7) R. Kitaura, R. Nakanishi, T. Saito, H. Yoshikawa, K. Awaga and H. Shinohara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 8298-8302.
- 8) C. Xu, J. Sloan, G. Brown, S. Bailey, V. C. Williams, S. Friedrichs, K. S. Coleman, E. Flahaut, J. L. Hutchison, R. E. Dunin-Borkowski and M. L. H. Green, *Chem. Commun.* **2000** 2427-2428.
- 9) K. Hirahara, K. Suenga, S. Bandow, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara and S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 5384-5387.
- 10) D. Shimamoto, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, J. S. Park, R. Saito, M. Terrones and M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 083106.
- 11) Y. C. Jung, H. Muramatsu, K. Fujisawa, J. H. Kim, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, M. Terrones and M. S. Dresselhaus, *Small* **7** (2011) 3292-3297.
- 12) T. Hayashi, D. Shimamoto, Y. A. Kim, H. Muramatsu, F. Okino, H. Touhara, T. Shimada, Y. Miyauchi, S. Maruyama, M. Terrones, M. S. Dresselhaus and M. Endo, *ACS Nano* **2** (2008) 485-488.
- 13) J. H. Kim, M. Kataoka, Y. A. Kim, D. Shimamoto, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones and M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 223107.
- 14) M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Terrones and M. S. Dresselhaus, *Nature* **433** (2005) 476.
- 15) M. Endo, Y. A. Kim, T. Hayashi, H. Muramatsu, M. Terrones, R. Saito, F. Villalpando-Paez, S. G. Chou and M. S. Dresselhaus, *Small* **2** (2006) 1031-1036.
- 16) A. M. Rao, P. C. Eklund, S. Bandow, A. Thess and R. E. Smalley, *Nature* **388** (1997) 257-259.
- 17) Y. A. Kim, H. Muramatsu, M. Kojima, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones and M. S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.* **420** (2006) 377-381.
- 18) A. G. Souza Filho, V. Meunier, M. Terrones, B. G. Sumpter, E. B. Barros, F. Villalpando-Páez, J. M. Filho, Y. A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo and M. S. Dresselhaus, *Nano Lett.* **7** (2007) 2383-2388.
- 19) A. G. Souza Filho, M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, E. B. Barros, N. Akuzawa, Ge. G. Samsonidze, R. Saito and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 235413.
- 20) M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman and R. E. Smalley, *Science* **297** (2002) 593-596.
- 21) K. Welscher, Z. Liu, D. Daranciang and H. Dai, *Nano Lett.* **8** (2008) 586-590.
- 22) B. Sitharaman, K. R. Kissell, K. B. Hartman, L. A. Tran, A. Baikalov, I. Rusakova, Y. Sun, H. A. Khant, S. J. Ludtke, W. Chiu, S. Laus, É. Tóth, L. Helm, A. E. Merbach and L. J. Wilson, *Chem. Commun.* **2005** 3915-3917.