超高压圧縮法で作製したC₆₀/カーボンナノチューブ 複合体の微細構造

葛巻 徹*, 梶月浩史*, 林 卓哉*, 宮沢薫一*, 市野瀬英喜*, 伊藤邦夫**

(平成11年7月16日受理, 平成11年12月7日採択)

Microstructure of C₆₀/Carbon Nanotube Composite Sintered by Ultra-high Pressure

T. Kuzumaki*, H. Satsuki*, T. Hayashi*, K. Miyazawa*, H. Ichinose* and K. Ito**

The microstructure of the C₆₀/carbon nanotube composite produced at a pressure of 5.5 GPa at 1073 K was examined by X-ray diffraction (XRD) and high resolution electron microscopy (HRTEM). The XRD profile from a compaction surface indicated that C₆₀ matrix changed into a polymerized phase which can be indexed as fcc structure ($a=1.31$ nm). On a cross-sectional area of the specimen and the crushed specimen, however, the XRD profiles and the HRTEM observation suggested that the polymerized structure was approximated as the rhombohedral structure. The structural orientation of the bulk specimen and handling of the specimen (bulk or powder) should be taken into account in structural characterization of high pressure polymerized C₆₀. In the nanotubes, no obvious change in the structure is observed even after high-pressure compaction except for a partial collapse.

KEYWORDS : C₆₀, High pressure treatment, Polymer, XRD, High resolution TEM

1. 序 論

C₆₀やカーボンナノチューブは分子間や層間にナノスケールの空間をもち、ここに異種物質の挿入が可能であることからエネルギー貯蔵用材料としての可能性が検討されている^{1),2)}。特に、高温・高圧で得られるC₆₀重合体³⁾は四面体・八面体位置にアルカリ金属等を挿入可能なサイトを持ち、有機溶媒に不溶となるなど通常のC₆₀結晶に比べ化学的に安定な物質に変化するため、電極材料やガス吸蔵材料への応用が期待される。このC₆₀重合体とナノチューブを組み合わせることによってナノスケールの制御された空間を持つ多孔質構造体が製造可能である。この複合系では両者の持つナノ空間の割合を任意に制御できるだけでなく、C₆₀/ナノチューブ界面が人工的に形成されるため系の持つナノ空間は飛躍的に増大すると予想される。

これまで重合したC₆₀固体の構造については数多くの報告がなされている³⁾⁻⁷⁾。しかしながら、高圧圧縮で得られる重合体は同一の温度・圧力条件下で作製されているにもかかわらず

複数の異なる構造が提案されているなど、研究者によって必ずしも結果が一致していない。一方、円筒格子構造をもつナノチューブにおいては高温・高圧下においてどのような組織的变化を示すのかはいまだ明らかにされていない。高圧圧縮で得られるC₆₀重合体とナノチューブの微細組織を明らかにすることは今後材料としての応用を考える上で重要な課題である。

そこで本研究では、超高压圧縮法で作製したC₆₀/ナノチューブ複合体の構造解析を目的として実験を行った。その結果、C₆₀高圧重合体の構造解析には成型体の組織的異方性、測定前の試料の処理法等を考慮する必要があること、また、重合したナノチューブはそのほとんどが元の構造を維持しており、高圧圧縮で塑性変形した場合でも層状構造は保たれることを明らかにした。本論文ではこれらを中心に複合成型体の構造解析から得られた組織学的知見について述べる。

* 東京大学大学院工学系研究科：〒113-8656 文京区本郷7-3-1

Graduate school of engineering, The University of Tokyo : 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

** 日本大学生産工学部管理工学科：〒275-8875 習志野市泉町1-2-1

Dept. of Industrial Engineering and Management, Nihon University : Izumi-cho, Narashino 275-8575, Japan

2. 実験方法

2.1 C₆₀, カーボンナノチューブの製造と精製⁸⁾

本研究で使用したC₆₀とナノチューブはヘリウム雰囲気中(5.3kPa)で炭素棒(99.999%)をアーク放電(25V, 300A)させることにより作製した。C₆₀はアーク放電によって生じたすすの中に、ナノチューブは陰極に形成される堆積物に含まれている。C₆₀は他のフラーレン類と共にトルエンを用いて煤から抽出し、高速液体クロマトグラフィー(UV-8011, 東ソー製)でC₆₀のみを分離・精製した。

ナノチューブは陰極堆積物内の筋状に発達した組織の表面に生じていることから筋状組織のみを採取し、エタノールに浸漬後、超音波を印加する事で表面のナノチューブを液中に分散させ、上澄み液としてこれを回収した。この液を一旦乾燥させた後、分散剤(水+10mass%アンモニア+0.2mass%トリトンX-100)を加えて12000rpm, 20分高速遠心分離(コクサンH-1500F)した。このときに得られる上澄み液を回収することで高純度精製を試みた。

2.2 試料作製

C₆₀粉末と高純度精製したナノチューブとを体積比8:2で乳鉢中で混合し(130mg), 金カプセルに充填した。円筒状に予備加圧した後、ベルト型超高压圧縮装置⁹⁾を使用して5.5GPa, 1073K, 1hで試料作製を行った。使用したアンビル断面をFig.1に示した。圧力媒体はNaClで、上下対称に試料を配置し、同一条件で2個の試料を作製した。試料の密度はアルキメデス法で測定した。

Fig.1 Schematic diagram of a cross sectional view of high pressure anvil.

2.3 構造解析

試料の構造解析はXRD (MPX-18 Mac Science), TEM (JEM-2010E JEOL), EELS (Gatan model 666) によって行った。

EELS測定はJEM-2010E付設のGatan社製PEELSを使用した。電子線照射による試料の損傷を軽減するため加速電圧は120keVとした。EELSのエネルギー分解能は1.5-1.8eVである。

3. 実験結果

Fig.2に遠心分離後の上澄み液を示す。試験管内部は三層に分かれ、上方一層目の上澄み液から順にナノチューブ(数十~数百本単位のパンドルを形成)、非晶質炭素、数μmレベルのグラファイト粒の各層に分かれている。一層目から回収した粉末状試料はナノチューブを70~90vol%含有している。ナノチューブの平均長さ及び平均直径はそれぞれ2.1μm, 15nmである。

Fig.3に超高压圧縮法で作製した試料の外観写真を示した。得られた試料は直径約6mm, 高さ約3.5mmのペレット状である。試料の密度は1.80Mg/m³であった。

Fig.2 High purity refined carbon nanotubes.

Fig.3 Photograph of specimen produced by high pressure.

Fig.5 High resolution electron micrograph of polymerized C₆₀ and the electron diffraction pattern. Fig.4 X-ray diffraction chart by monochromated Cu $k\alpha$ for (a) pristine C₆₀, (b) compaction surface, (c) cross section, (d) crushed powder

Fig.4に本実験で得られたXRDチャートを示す。(b)は超高压圧縮で作製した試料の圧縮面で測定したXRDチャートである。通常相のC₆₀では現れない(200)反射が見られる。また、(220)の相対強度が強く現れている。このチャート(b)の主要なピークは $a=1.31\text{nm}$ のfcc構造として指数付けが可能である。しかしながら、(c)に示したように、圧縮軸に平行な断面方向から測定した結果、圧縮面とは異なるチャートが得られることがわかった。また、粉体化により平均化された試料の構造は(c)と同様にfccでは指数付けできない構造であることを示している。これら(c)、(d)のチャートに見られるピーク位置から構造を推定した結果、 $a\approx 0.98\text{nm}$ 、 $\alpha=56.3^\circ$ のrhombohedral構造として近似できることが判明した。

(d)の粉体化した試料についてHRTEM観察を行った結果、Fig.5に示したように、fccから僅かに歪んだ組織が観察できた。図中に示した面間角を対物レンズの軸調整を行い測定した結果、その角度は 69° であり、fcc構造である通常相C₆₀の(111)面の面間角のそれ(70.5°)とは異なっていた。TEM像の角度からだけでは $a\approx 1.25\text{nm}$ 、 $c\approx 1.32\text{nm}$ のtetragonal構造の(111)と(11 $\bar{1}$)の面間角($=69.1^\circ$)、および、 $a\approx 0.98\text{nm}$ 、 $\alpha=56.3^\circ$ のrhombohedral構造の(020)と(00 $\bar{2}$)の面間角($=69.1^\circ$)とほぼ一致するため、構造を直接判定することはできないが、先のXRDの結果と合わせて判断すると、ここで観察されたHRTEM像はrhombohedral構造であると考えられる。

また、HRTEM観察では局所的に積層欠陥をともなった組織が観察された(Fig.6)。ここでの分子配列は局所領域レベルではfccと見なせる。C₆₀結晶は元来積層欠陥エネルギーが低く、高压圧縮時に生じる組織的な歪みを緩和するため積層欠陥が導入されたものと考えられる。

C₆₀の高压圧縮後に生じた組織的変化をEELSで調べた。Fig.7(a)(b)に高压処理C₆₀と通常相について測定したEELSスペクトルを示した。通常相のC₆₀はFig.7(b)に示したように290eV付近に特徴的なピークを持つ。このピークはC₆₀分

Fig.6 High resolution electron micrograph of polymerized C_{60} with stacking fault.

Fig.7 EELS spectrum of (a) high pressure treated C_{60} and (b) pristine C_{60} specimens.

子が球殻状とみなせることに由来するものであると報告されている¹⁰⁾。しかし、高圧処理 C_{60} では分子間距離や結合様式の変化により構造に歪みが生じたためか全体にスペクトルがブ

Fig.8 Electron micrograph of a partially collapsed nanotube.

Fig.9 High resolution electron micrograph of the collapsed nanotube.

ロード化していることがわかる。また、 C_{60} 通常相で得られていた290eV付近のピークは本実験の精度範囲内では検出されなかった。 C_{60} 結晶のみの成型体についても同様に構造解析を行ったが、高圧重合構造の形成に関しては顕著な違いは見られず、ナノチューブ添加による影響は認められなかった。

一方、複合したナノチューブではほとんどの場合、顕著な構造変化は観察されなかった。本実験で唯一、高圧圧縮が及ぼす影響として観察されたのが、Fig.8の矢印で示した円筒格子構造のつぶれである。その部分のHRTEM像をFig.9に示す。圧縮変形によって中空部分がつぶれた領域では中心層の間隔が約0.4nmまで接近しており、ここでは構造変化に伴って電子状態が変化している可能性が高い。層内では図中矢印で示した箇所に圧縮の際のせん断変形による欠陥組織が観察されたが、基本的な層状構造は保たれていた。

Fig.10 High resolution electron micrograph of the polymerized C₆₀/nanotube composite.

Fig.10にC₆₀重合体/ナノチューブ界面観察の一例を示す。ナノチューブが円筒状であるため、ここでの両者の結晶学的方位関係はナノチューブの長軸方向とC₆₀結晶の稠密低指数軸である<110>との平行関係に限定される。C₆₀結晶とナノチューブとは両者の格子定数が大きく異なるため、複合界面を形成させることで系に含まれるナノ空間は飛躍的に増大している可能性がある。

4. 考 察

Iwasaらの報告³⁾では、同じ圧力下では温度によってとりうる構造が異なることが報告されており、その後複数の研究者らによって温度と圧力をパラメータとして高压構造の整理が進められている。しかし、C₆₀結晶の高压による相変態の報告では生成される構造が同じ圧力・温度の条件であるにも関わらず、必ずしも一致していない。著者らはこれら高压重合相の多様性の要因が温度・圧力以外に試料内部の応力成分の不均一性（静水圧、非静水圧）、高压重合組織の異方性、測定前の試料処理等の実験条件にあると考えている。

静水圧下では最密構造が安定になると考えられるため、C₆₀の重合はfcc構造を維持しながら進行すると考えられる。しかし、fcc構造で分子の対称性を維持するためには各々の分子位置が厳密に制限された環境で配列しなければならないため、fcc C₆₀重合体はもともと結晶学的には歪んだ状態にあると予想される。したがって、試料内部の応力分布の影響や分子間結合の切断等によって各分子位置に相対的なずれを生じた場合、高橋ら¹¹⁾が報告しているようにfcc C₆₀重合体はその対称性を維持できず構造転移（構造緩和）を起こす可能性があ

る。本実験は厳密には疑似静水圧下で行われていたことを考慮すると、XRDの結果は、得られたバルク状高压重合体がfcc配列を取る(111)が圧縮軸方向に対して平行に並んだ層状構造をとり、圧縮軸に垂直な方向（<111>方向）に対しては(111)の面間隔が伸長したrhombohedral構造と考えると説明しやすい。

これまでの研究では多様な高压重合相が報告されているが、試料の組織的な異方性についてはほとんど考慮されておらず、また、作製した試料をバルク体のまま測定したか粉体化して測定したか¹²⁾等の点で統一性がない。従来の報告では、バルク体について異方性の強い一つの高圧重合構造をそれぞれ別角度から測定して二つの構造として報告している可能性や粉体化によって平均化した構造のみを測定している可能性があることを指摘しておく。

C₆₀重合体とナノチューブとの組み合わせで異相界面を形成させること、また、異方性組織、構造欠陥等の組織的特徴を意図的に制御することにより炭素系新物質による多孔質構造体の形成が可能になると考える。ただし、今後材料への応用を考える上で、これまで報告されている高压重合構造を再度整理する必要があると考える。

5. まとめ

本研究をまとめると以下の通りとなる。

- 1) 超高压圧縮法によるナノチューブ添加C₆₀複合体の形成を行い、ナノチューブの層状構造を維持したままC₆₀マトリックスを重合させた試料を得ることができた。C₆₀高压重合体の構造解析は、温度・圧力以外に試料内部の応力成分の不均一性、非静水圧縮によって生成した構造と試料組織の異方性の関係、あるいは、測定前の試料処理等によって影響を受ける可能性があり、これらの点を考慮した上で整理する必要があることを指摘した。
- 2) C₆₀重合体の異方性組織、構造欠陥、また、C₆₀重合体/ナノチューブ複合界面の形成等、微細組織の制御により炭素系新物質による複合多孔質構造体の形成が可能であると考えられる。

謝 辞

本研究は文部省科学研究費補助金特定領域研究「カーボンアロイ」で行われたことを記し、謝意を表します。また、超高压圧縮実験にご協力いただきました科学技術庁 無機材質研究所 赤石 実博士、EELS測定に便宜を図っていただきました東京大学先端科学技術センター 須賀唯知 教授、細田直江助手に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) J. S. Tsai, *Oyobutsuri*, **61** (1992) 484-489 [in Japanese].
- 2) T. Nakajima and K. Yanagida, *DENKI KAGAKU*, **64**

- (1996) 8-9 [in Japanese].
- 3) Y. Iwasa, T. Arima, R. M. Fleming, T. Siegrist, O. Zhou, R. C. Haddon, L. J. Rothberg, K.B. Kyons, H. L. Carter Jr., A. F. Hebard, R. Tycho, G. Dabbagh, J. J. Krajewski, G. A. Thomas and T. Yagi, *Science*, **264** (1994) 1570-1572.
- 4) I.O. Baskin, V.I. Rashchupkin, A.F. Gurov, A.P. Moravsky, O.G. Rybchenko, N.P. Kobelev, Y. M. Soifer, and E.G. Ponyatovsky: *J.Phys.Condens. Matter*, **6** (1994) 7491-7498.
- 5) M.E. Kozlov and K. Yakushi, *J. Phys. Condens. Matter*, **7** (1995) L209-L216.
- 6) M.N. Reguerio, L. Marques, J.L. Hodeau, O. Bethoux and M. Perroux, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 278-281.
- 7) A.M. Rao, P.C. Eklund, J.L. Hodeau, L. Marques, M.N. Regueiro, *Phys. Rev. Lett.* **B 55** (1997) 4766-4773.
- 8) T. Kuzumaki, T. Hayashi, H. Ichinose, K. Miyazawa, K. Ito and Y. Ishida, *J. Japan Inst. Metals*, **60** (1996) 9-15 [in Japanese].
- 9) N. Yamaoka, M. Akaishi, H. Kanda, T. Osawa, T. Taniguchi, H. Sei and Fukunaga, *JHPI*, **30** (1992) 249-258 [in Japanese].
- 10) Y. Saito, H. Shinohara and A. Ohshita, *J. Jpn. Appl. Phys.*, **30** (1991) L1145-L1147.
- 11) Y. Takahashi, Y. Takada, S. Kotake, A. Matsumuro, M. Senoo, *J. Japan Inst. Metals*, **60** (1996) 700-707 [in Japanese].
- 12) M. E. Kozlov, M. Tokumoto and K. Yakushi, *Appl. Phys.* **A64** (1997) 241-245.