

川崎晋司

目的別テーマ：炭素系ナノ材料の創製、物性・構造と機能発現に関する研究

15年度研究テーマ

15-1-7 : カーボンナノマテリアルの新規合成法の開発および新機能相生成過程のX線その場観察

ABSTRACT

In situ synchrotron x-ray diffraction (XRD) measurements of single-walled carbon nanotube (SWNT) and C₆₀-peapod samples under high pressure up to 13 GPa and at high temperature were carried out. Anisotropic shrinkages of their bundle 2-dimensional (2D) lattices were observed. It was found that the lattices recover original forms reversibly by releasing pressure. It was also found that phase transformations occur by raising temperature at the highest pressure. The high-pressure and high-temperature (HPHT) treated samples were examined by XRD, TEM, and Raman measurements.

研究目的

本研究はフラーレンやカーボンナノチューブといったナノメートルオーダーの分子の間にさまざまな手法で共有結合を導入し、新しい3次元物質群の創製を目指すものである。出発物質を工夫するとともにさまざまな反応条件により、これまでにない新しい重合形式を生み出すことを計画している。このような新しいタイプのネットワークカーボンには全く新しい物理・化学特性が期待される。予測できる特性の一つとしてダイヤモンドと比肩し得る高硬度があげられる。今後、電子社会が進むにつれ電子機器の組み立て（とくに導線のボンディング）や部品の精密研磨に高硬度材の需要が拡大していくことが予想される。高硬度材の代表であるダイヤモンドは衝撃にもろい、微細加工が困難であるといった欠点を有している。これに対し、本研究で合成を目指すナノネットワークカーボンは重合様式を選択することで耐衝撃性を高めることが可能であると期待され、また、基本的にナノサイズの分子組み立てであるので微小なものも合成可能であると考えられる。直接的には高硬度材料開発という特化した課題に対して取り組む一方で、分子組み立てからバルク試料をコントロールするという新しい材料設計に寄与することも目的とする。

一年間の研究内容と成果

- (1) 単層カーボンナノチューブの高圧力下の構造変化のX線回折実験によるその場観察

レーザーアブレーション法により作成した結晶性の高い単層カーボンナノチューブを試料とし、放射光と大型プレスを組み合わせた装置を用いることで加圧下でのX線回折図を精度良く観察することに成功した(Fig. 1)。これまで困難であった複数の回折線の同時観測が可能になったことで単層カーボンナノチューブのバンドル結晶が異方的に収縮することが明らかになった。また、13 GPaという高い圧力まで加圧するとチューブ自身が大きく変形している証拠も得ることができた。この変形は脱圧に対して可逆的であるが、高圧下で加熱(600°C)すると別の相に転移し、脱圧してももとの構造に戻らないことがわかった。この転移した相は回折線のシフト量から判断して体積弾性率が大きいことが判明した。また、カーボンナノチューブ内部にC₆₀分子を導入したピーポッドと呼ばれる試料についても同様の実験を行った。Fig. 2にピーポッド試料の加圧に伴う回折図形の変化を示す。図中C₆₀とマークされた回折線はチューブ内部に挿入されたC₆₀分子が規則的に配列してできる一次元結晶からのものである。図に示すように、この回折線の強度は加圧を行うと急激に強度を増大させることがわかった。これはチューブ内で比較的ルーズに配列して

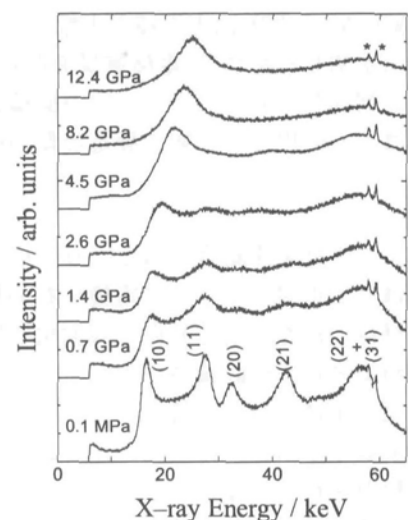


Fig.1 Change in energy-dispersive XRD pattern of SWNT sample with increasing pressure at room temperature. Asterisks indicate characteristic x-ray peaks of tungsten which was in the beam path.

いた C_{60} 分子が加圧により行き場を失って強制的に配列させられたためであると考えることができる。また、この試料を高圧下で加熱処理したものは脱圧しても、単層カーボンナノチューブ同様、出発の構造には戻らず何らかの相転移が起こっているものと考えられる。実際、回収した試料を透過電子顕微鏡で観察するとチューブ構造は観察されず、ブロック状の物質が観測された。さらに、同じ試料で制限視野回折実験を行うと、六方晶ダイヤモンド(lonsdaleite)の a^*b^* 面として指数付け可能な回折像が得られた。このような条件での六方晶ダイヤモンドの生成はこれまでに報告がなく、今後より詳しく調べていきたいと考えている。

(2) 高温高圧処理したフラーレン重合体、単層カーボンナノチューブの力学特性の評価

高温高圧処理したフラーレン重合体、単層カーボンナノチューブ試料について、ナノインデントーを利用して、硬度、ヤング率など力学的特性の評価を行った。まだ、定量的な議論を行うには実験回数が不足していると思われるが、Table 1 に示すように C_{60} を高温高圧処理したものはダイヤモンドに匹敵するような高い硬度を持つことが確かめられた。一方、残念ながら単層カーボンナノチューブについては今回の処理条件では十分高い硬度を有する物質を合成することはできなかった。しかしながら、高温高圧処理を行っていない物質に比べれば桁違いに高い硬度を有しており、ナノチューブ間に期待した重合が起こっている可能性がある。

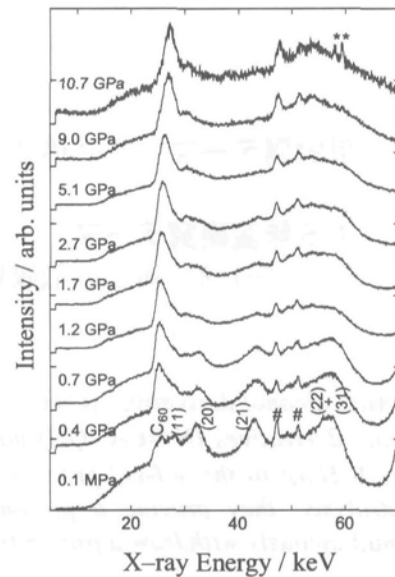


Fig.2 Change in XRD pattern of C_{60} -peapod sample with increasing pressure at room temperature. Asterisks indicate characteristic x-ray peaks of tungsten which was in the beam path. Sharps (#) denote characteristic x-ray peaks of unknown impurity.

Table 1 Hardness and Young's moduli of the high-pressure and high-temperature treated C_{60} and single-walled carbon nanotube.

Sample	HPHT treatment		Hardness (mgf/ μm^2)	Young's modulus (mgf/ μm^2)
	Pressure (GPa)	Temperature (K)		
diamond (100)	-	-	3365	47600
C_{60}	12	773	1752	26600
SWNT	13	873	33.02	796.1

展望

これまでの研究で単層カーボンナノチューブの高圧下での構造変化についてはかなりのことがつかめてきた。しかしながら、高温高圧処理したカーボンナノチューブの構造についてはまだ十分解明されていない。高分解能 TEM や他の分光実験などからこれを明らかにしていきたい。また、ピーポッドを高圧高圧処理して出来る物質が果たして本当に六方晶ダイヤモンドであるかどうかを調べたい。もし、このようなルートでの合成が可能となれば六方晶ダイヤモンドの生成メカニズムの検討に一石を投じることになると期待される。また、高硬度相の合成という視点からは、より実験条件の範囲を拡大し、より高い高度の物質の探索を行うとともに合成指針のようなものをつかみたいと考えている。