

新しい形状をしたナノカーボンの電子顕微鏡観察

大谷 槻男・池田 和昭*・西川 智己*・高山 典大*

岡山理科大学理学部化学科

*岡山理科大学大学院理学研究科

(2005年9月30日受付、2005年11月7日受理)

1. 緒言

炭素にはアモルファス炭素、グラファイト、ダイヤモンド等の数多くの同素体がある¹⁾。これらの衆知の同素体に加えて、近年フラーレン(C₆₀)やカーボンナノチューブといった新しい結合様式をもった多くのナノカーボンが見出されている^{2,3)}。カーボンナノチューブは1991年に飯島によって発見された新しい炭素同素体である⁴⁾。この物質は直径が0.4-2nm、長さ数 μ mの細長い中空の円筒状の形態を有しており、円筒の側面はグラファイトの六方格子から成り立っている。グラファイトと同じくsp²混成軌道で結合しているため、ナノチューブの引っ張り強度はあらゆる物質中で最大である。その特異な構造に由来して物理的性質も多彩である³⁾。また、その細いサイズを利用して電界放出源や走査プローブ顕微鏡の先端チップとしてすでに利用されている。その他、電子デバイス、水素吸着剤、二次電池の電極等の用途が考えられている⁵⁾。

単層のカーボンナノチューブ以外に、多層ナノチューブ、カーボンナノホーン、カップスタック型ナノチューブ^{6,7)}等の多くのナノカーボンが知られているが、筆者らの知る限り、最近2、3年間は新規ナノカーボンの報告例はない。しかし先に述べたごとくカーボンには多彩な形態が存在することから、新しい型のナノカーボンが存在する可能性は高いものと思われる。これまでのナノカーボンには有機物を熱分解して得られたススの中から発見されるケースが多いことから、本研究では市販のグラッシーカーボン中に新規ナノカーボンを探索することにした。走査電子顕微鏡(SEM)と透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察した結果を以下に報告する。

2. 実験

アルドリッチ社製のグラッシーカーボン粉末(純度:99.99%)をSEM(日本電子製 JSM-890)を用いて観察した。また、TEM(日立製作所製 H-8100型)を用いて顕微鏡像を観察し、電子回折測定を行った。試料の元素分析は電子マイクロプローブ分析装置(E-PMA:日本電子 JXA-8900)を用いて行った。

3. 結果と考察

3-1. 走査電子顕微鏡による観察

SEM観察によれば、アルドリッチ社製のグラッシーカーボンのほとんど全ての粉末は直径が5-10 μ mの球体であったが、その中にごくわずかながら柱状の物質が観察された。図1(a)、図1(b)にそれらのSEM

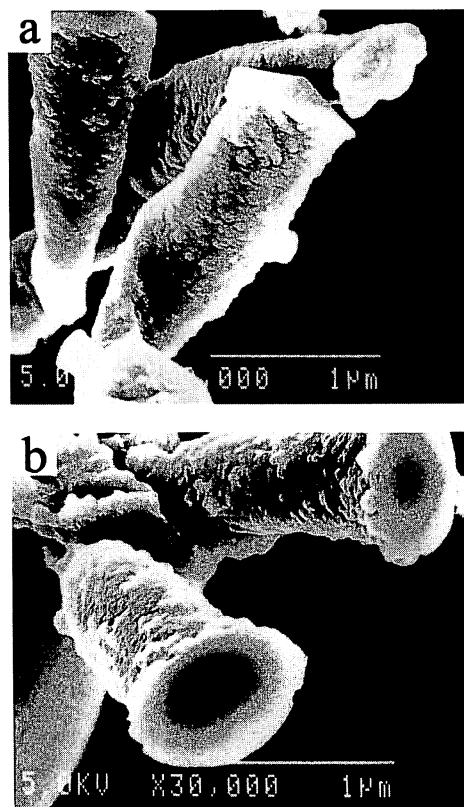


図1. 柱状ナノカーボンのSEM写真

写真を示す。直径が約0.5 μ m、長さが約2 μ mの柱状物質であることがわかる。柱状物質の側面には多数の小さな凹凸がみえる。最も特徴的な形態は円柱の先端部分が円錐状(笠状)を呈していることである。先端の表面は側面とは異なり、かなり平滑であることがわかる。笠の直径が円柱の直径より大きく、一見してキノコのような形状にもみえる。図1(b)から明らかかなよ

うに、この物質はカーボン球体の表面から生成していることがわかる。同じく図1 (b)にみられるようにペアで生成しているケースが多数見られた。

図2に特異な柱状ナノカーボンの一例を示す。笠の表面が多角形を示していることがわかる。このような形状は極めてまれにしか観察できなかった。カーボンナノチューブでは直径が大きくなると柱面が多角形を呈することがあるので、この図の多角形も同様な原因に起因している可能性がある。

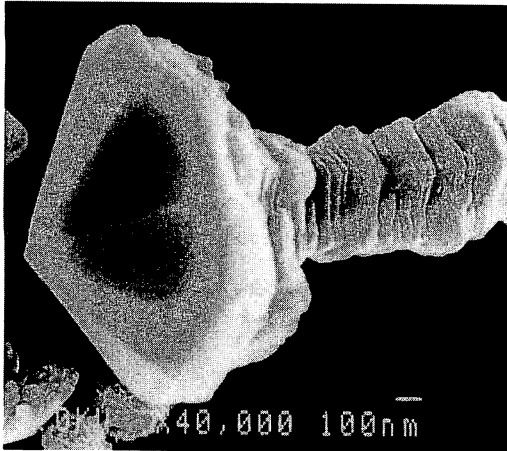


図2. 柱状ナノカーボンのSEM写真

図3は柱状カーボンの横断面のSEM写真を示す。破断面を観測するために、粉末試料をあらかじめ乳鉢で粉砕した。破断された試料は全てこの図のように横方向に破断したもののみであった。破断面から判断すると、この物質の内部は中空ではないことがわかる。

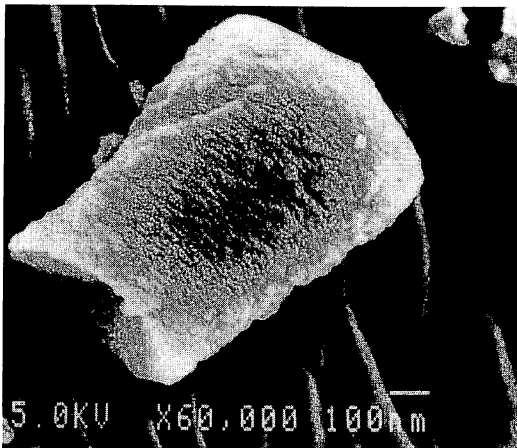


図3. 柱状ナノカーボンの破断面 (横断面)

EPMAを用いてこの柱状物質の元素分析を行ったところ、炭素元素のみで構成されていることがわかった。この結果、この物質がナノカーボンの一種であることがより明確になった。

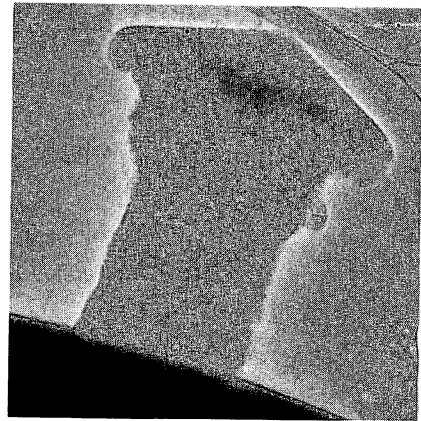


図4. 柱状ナノカーボンのTEM像(x 50,000)

3-2. 透過型電子顕微鏡による観察

柱状ナノカーボンの構造を調べるために、TEM観察を行った。図4に柱状ナノカーボンのTEM像を示す。倍率は50,000倍である。先端部分が二等辺三角形の等辺の形を呈していることがわかる。SEMで観測された円錐体の頂点をほぼ真横から眺めた像であると思われる。この三角形の頂点角は約 135° であった。この角度はどの試料においても $135 \pm 1^\circ$ の範囲内にあり、ほぼ同一であった。電子線が必ずしも真横から入射されているとは限らないので、それによる誤差があることを考慮すると、おそらく 135° が真正の値であると思われる。図4においてもう一つ注目すべきことは、物質の内部全体にわたって、円錐の上部の稜線(三角形の等辺)に平行な多数の斜線が見え、左右の斜線どうしがそれぞれ中央付近で接し合っ、 135° の頂点を形成しているように見えることである(ただし、中央付近は明瞭でないので、左右の線が完全に接しているかどうかは不明確である)。斜線間の間隔を測定したところ、 15.3nm であった。さらに高倍率のTEM像を観察すると、斜線はより稠密な間隔で観察され、その間隔は 0.34nm であった。図4の斜線の間にも、実際は間隔のより狭い多くの斜線が存在しているものと思われる。

図5(a)に柱状ナノカーボンのTEM像を示す。前述のように、この図のようなペアで生成していることが多い。この像にも細かい斜線が平行に走っているのが見える。図5(b)は図5(a)の2本のうちの一方のナノカーボンの全体に電子線を照射して観測した電子回折パターンである。互いに交差する2本のライン上に回折スポットが観測された。ライン上の回折スポットの間隔から見積もった格子間隔は約 0.34nm であった。またラインの交差角を測定したところ、約 45° であった。他の試料の観測によっても、ほぼ同様の格子間隔と交差角が観測された。

電子回折パターンが主として2本のラインで構成されることから、このパターンは積層した2種類の格子面からの回折であることがわかる。また、その格子面はラインの交差角が 45° であることから、互いに 135° の角度で交差していることが明らかである。この角度はTEM像で観測された円錐の頂点角に非常に近い。この回折パターンはどの試料においても同様に観察さ

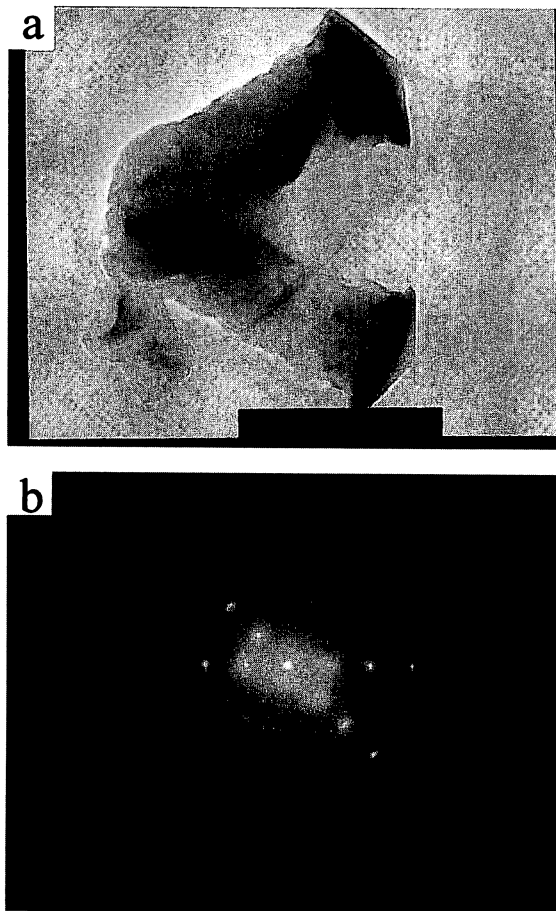


図5. 柱状ナノカーボンのTEM像(a)と1本のナノカーボン全体の電子回折パターン(b)

れるので、平行な層状の格子面が特定の方向のみに並んでいることは考えられない。このことより、この物質は、底がない円錐体の表面部分からなるスゲ笠のようなものが積層した形態を有しているものと考えられる。また、回折スポットから得られた格子間隔の 0.34nm はグラファイトの層間距離の 0.335nm に極めて近いことから、円錐体の表面はグラファイトと同様に、主としてカーボンの六方格子から成り立っているものと思われる。

4. 結語

今回見出されたナノカーボンは新しい型のナノカー

ボンである可能性が大きい。これまでの報告のうち形態が類似していると思われるナノカーボンは2種類ある。一つはカーボンナノコーンと名づけられたナノカーボンである⁸⁾。ただし、このカーボンは円錐体の形状を呈しており、円柱状にはなっていない。もう一つはグラファイトがラセン状に何重にも巻きついてウイスキー状になったカーボンで、先端部が円錐体を呈している(コーンヘリックスと名づけられている)⁹⁾。今回のカーボンは円柱状であること、中空ではないこと、頂点角が類似していることなどから、コーンヘリックスに形状は近い。しかし、コーンヘリックスはその構造上、今回のカーボンのように先端部が広がるような形状はとりにくく、図2に示されたような先端部が多角形の形状を呈することは困難である。したがって、今回のカーボンはコーンヘリックスではなく、ナノコーンが積層して円柱を形成しているという可能性も否定できない。前述のカップスタック型ナノチューブ⁶⁾は円錐体の先端が切れたカップ状のナノチューブが積層した中空状のものであるが、今回のナノカーボンはその先端が閉じた形をした、一種のカップスタック型ナノチューブとも考えられる。

この柱状ナノカーボンは観察したグラッシーカーボン中にわずかな量しか存在しないので単離を試みたが現在のところ成功していない。また、リチウムのインターカレーションを試みたが成功しなかった。今回のカーボンは市販の試料中に見出された物質であるので、合成条件が明確ではない。同種のナノカーボンを純粋に再現性よく合成することが今後の課題である。

5. 謝辞

TEM写真の解釈について、貴重なご教示を賜った本学自然科学研究所の横田 康広教授に感謝いたします。

参考文献

- 1) 炭素材料学会編：新・炭素材料入門、リアライズ社(2000).
- 2) M. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund: *Science of Fullerenes and carbon Nanotubes*, Elsevier Science (USA), (1996).
- 3) Peter J. F. Harris: *Carbon Nanotubes and Related Structures*, Cambridge University Press (1999).
- 4) S. Iijima: *Nature (London)* **354**, 56 (1991).
- 5) 斎藤理一郎、篠原久典 (共編)：カーボンナノチューブの基礎と応用、培風館(2004).
- 6) M. Endo et al.: *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1267 (2002).
- 7) M. Endo, S. Iijima and M. S. Dresselhaus (ed.): *Carbon Nanotubes*, Elsevier Science Ltd. (1996).
- 8) A. Krishnan, E. Dujardin, M. M. Treacy, J. Hugdahl, S. Lynam & T. W. Ebbesen: *Nature* **388**, 451 (1997).
- 9) D. D. Double & A. Hellawell: *Acta Met.*, **22**, 481 (1974).

Electron Microscopic Observations of Nanocarbon with a New Type of Morphology

Tsukio OHTANI, Kazuaki IKEDA*, Tomoki NISHIKAWA* and Norihiro TAKAYAMA*

Laboratory for Solid State Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science

**Graduate School of Science*

Okayama University of Science

1-1 Ridai-cho, Okayama 700-0005, Japan

(Received September 30, 2005; accepted November 7, 2005)

A new type of nanocarbon was found in commercial glassy carbon powders. Scanning electron microscope observations revealed that the nanocarbon particles have a rod like morphology with ca.0.5 μm diameter and ca.2.0 μm length, the top of the rod having a cone shape. Transmission electron microscope observations showed that the new nanocarbons are constructed by multiply stacked nanocones. The cone apex angle was observed to be 135 degrees. This nanocarbon is possibly a new type of carbon nanotube. It is strongly needed to find the optimum preparation conditions of this nanocarbon.