

岡山大学保健環境センター公開講演会 (2007 年) の報告 透過型電子顕微鏡を用いた新規ナノ炭素材料の観察

飯島 澄男

(独) 産業技術総合研究所ナノカーボン研究センター長, NEC 特別主席研究員, 名城大学教授

I. はじめに

サッカーボール型分子として知られる C_{60} に代表されるフラーレンやグラフェンシートを筒状に丸めた構造を持つ単層カーボンナノチューブなどのナノ炭素材料は、炭素原子のみから構成される材料であるにも関わらず、実に多様な構造をとることが可能です。講演者である飯島先生は 1991 年にフラーレン合成のためにアーク放電によって煤を作製する装置の中で、これまで注目されていなかった場所に付着した煤を集めて透過型電子顕微鏡観察を行うことで、世界で初めてグラフェンシート一層のみからなる単層カーボンナノチューブを発見するに至りましたが、ひとくちに単層カーボンナノチューブといってもグラフェンシートの巻き方 (ヘリシティ) によって、金属性のものから半導体性のものまで様々な性質・機能を持ったものが存在することが知られています。したがって、ナノ炭素材料の最大の特徴は、その構造の多様性に由来した多様な機能とすることができます。そして、この多様な機能は、これまで毒性の高い金属を利用していたり、資源の枯渇が心配されているレアメタルを使うことでしか解決できなかった用途に対応可能な、太陽電池・燃料電池・レーザー発振素子・半導体素子用材料へとナノ炭素材料を利用可能にしており、現

在、多くの民間企業がそうした応用開発に参入するに至っています。こうした状況をナノ炭素材料の応用開発と環境リスク評価の観点からみれば、多様な構造一つ一つに対して、その機能探索およびリスク評価が必要であることを示していますが、X 線構造解析や核磁気共鳴 (NMR) を利用した従来の材料の構造決定法は、マクロスコピックな量を必要とし、材料中に含まれる一つ一つの分子を取り扱うことは困難でした。

合成したナノ炭素材料中に含まれる多様な構造の中から、新規な構造を持つナノ炭素材料を発見することは、新しい機能を持った素材開発の可能性を拓くとともに、そのリスク評価の必要性をも明らかとするため、材料中に含まれる一つ一つの分子の構造を直接観察し明らかとすることは非常に重要です。一つ一つの分子を高分解能で直接観察する方法として、高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) が考えられますが、電子密度のそれほど高くない炭素材料や有機分子の構造を、原子一つ一つの立体的な配列として明らかにすることは、これまで不可能とされていました。

飯島先生は、HRTEM のテクニックを駆使し、金の原子がアメーバのように動く金超微粒子の“構造ゆらぎ”現象を発見するなど、原子一つ一つを直接観察するような技術開発を極める中で、これまで誰もなしえなかった炭素原子一つ一つ

を観察し、またその動きを捉えることができるような顕微鏡の開発に成功することで、これまで誰も観察することのできなかつた新規な構造を持つナノ炭素材料や、高エネルギーの電子線照射下で起こるナノ炭素材料の新現象を次々と発見されています。講演では、こうした新現象・新構造の発見が、サイエンスとしてどういう意味を持つのか、機能だけでなく、現象の持つ意味を考え、リスク評価を行うことの重要性を中心に、HRTEM 観察で発見された様々なナノ炭素材料の構造について最新の研究成果を多数紹介いただきました。以下に、フラーレン、カーボンナノチューブ、ナノピーポッドの順で講演で紹介いただいた HRTEM 観察結果のポイントを述べます。

II. 講演のポイント

1) フラーレン分子の観察¹⁾

従来の HRTEM 観察において、フラーレンはただの円として観察され、正確な分子配向の情報を得ることは困難であったが、観察手法の改良により、フラーレン分子の向きをはっきりと観察可能な分解能を得ることができるようになった。図-1 (a-c)には、単層カーボンナノチューブ (SWNT) 上にフラーレン (C₆₀) のピロリジン誘導体を吸着させたサンプルを観察し得られた像を示した。従来とは異なり、ただの円状とは異なる微細な構造に由来するコントラストが観察されていることが分かる。そこで、30 以上の異なる向きを持った C₆₀ 誘導体について得られる TEM 像のシュミレーションを行い、実際に得られた像と比較することで分子の向きを決定することができた (図-1 (d-i))。また、興味深いことに電子線照射 (> 100000 electron / nm²) により、C₆₀ の持つ I_h 対象の構造から変形した構造を持つフラーレンが多数観測さ

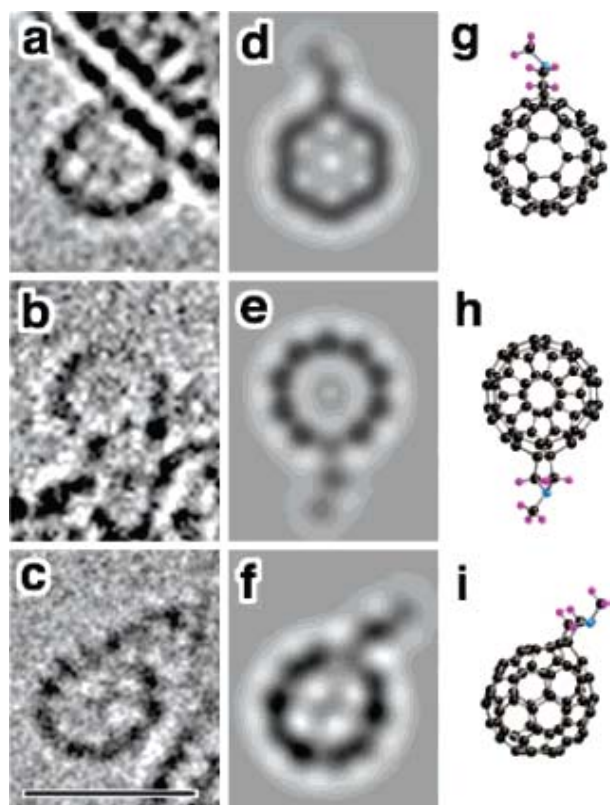


図-1 (a-c) 単層カーボンナノチューブ上に吸着したフラーレン誘導体の HRTEM 像。(d-f) シュミレーション。(g-i) シュミレーションに対応した分子モデル。

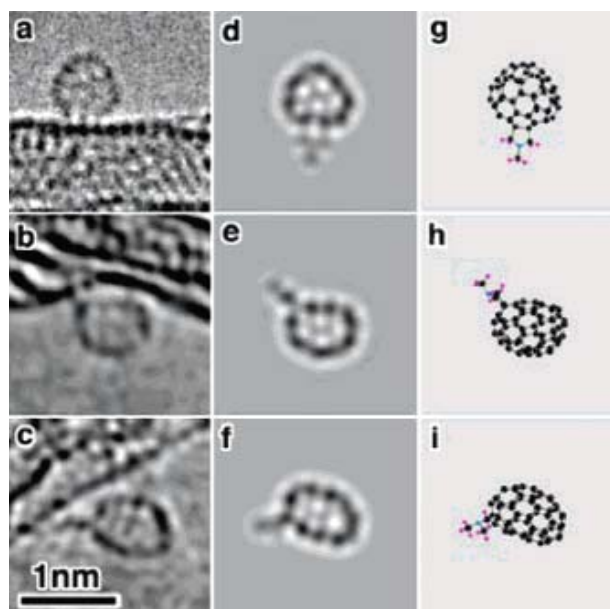


図-2 (a-c) 変形したフラーレン誘導体の HRTEM 像。(d-f) シュミレーション。(g-i) シュミレーションに対応した分子モデル。

れた (図-2)。構造の詳細な解析と Smalley らによって報告されている、C₆₀ のレーザー分解過程

の研究結果²⁾より、この構造は、 C_{60} からC2ユニットが脱離した C_{58} であると考えられる。従来のHRTEMでは、ここまで詳細な分子構造解析は不可能であり、こうした手法は、結晶性を持たない軽元素からなる生体分子をはじめとする様々な分子の構造を明らかにする上で非常に有効と考えられる。

2) カーボンナノチューブの観察^{2,3)}

SWNTsは、一枚のグラフェンシートを巻いた筒状の構造を持つが、その巻き方(カイラル角度)によって、導電性を持つ金属性の材料になったり、半導体材料になったりと全く異なる性質を持つ。しかし、SWNTsを合成する際には、様々な構造を持つSWNTsの混合物として合成されるため、材料応用やリスク評価が困難となっている。したがって、単一の構造を持つSWNTsを合成過程や精製過程を工夫することで得られるようにすることが緊急の課題と考えられている。

SWNTsの精製法の一つとして知られる密度勾配遠心法を利用し、SWNTsの精製操作をした後のサンプルについてHRTEM観察を行った(図-3)。従来のTEM観察ではカーボンナノチューブの側壁の6員環の配列を解析することは困難であったが、観察法を工夫することで周期構造を有するコントラストを得ることができた(図-3(a))。観察された直径から予想される(10,10)および(11,8)SWNTsの構造(図-3(b))をもとにシュミレーションにより得られたTEM像およびそのフーリエ変換像(図-3(c))を、実際に観察されたHRTEM像と比較することで一本一本のSWNTsのカイラル角度を正確に求めることが可能となった。こうした手法は、(6,6)チューブのような1nm以下の直径を持つSWNTsについても適用可能で、現時点でサンプル中のナノチューブのカ

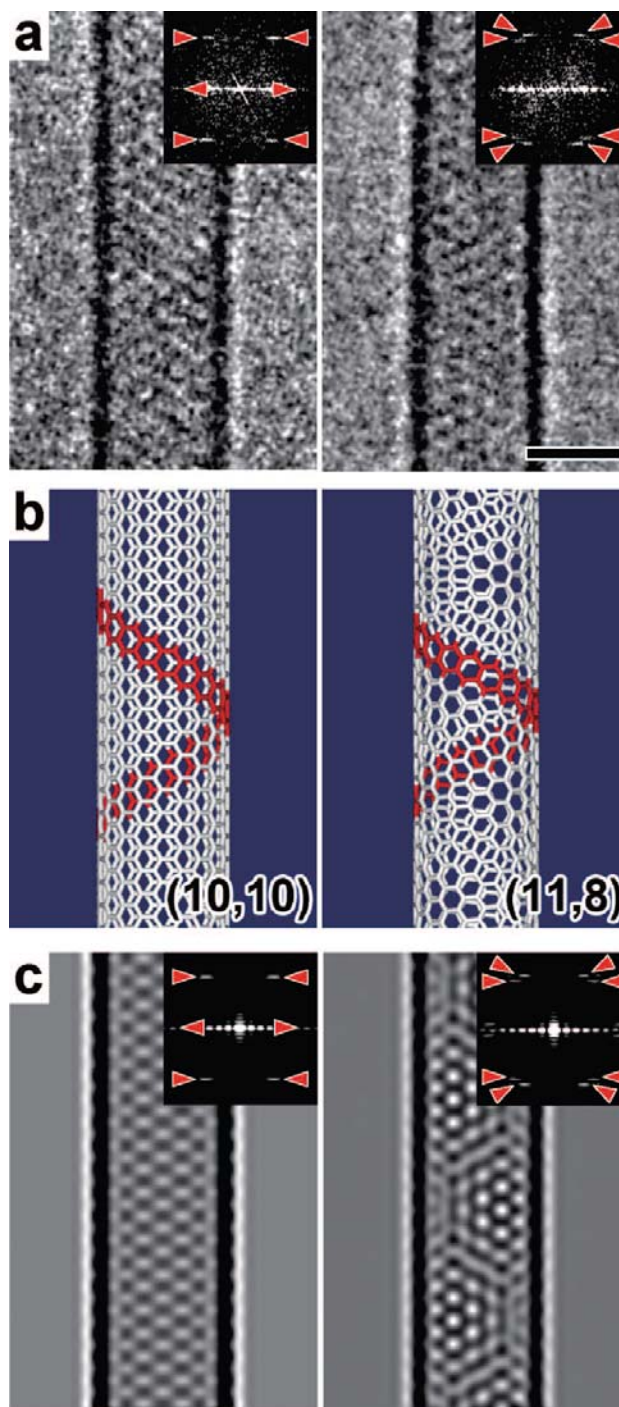


図-3 (a) SWNTsのHRTEM像。(b) (10,10)および(11,8)SWNTsの構造。(c) シュミレーション。

イラル角度の分布を正確に求める最も有効な方法であることが分かった。また、精製によって、金属性チューブにおいては、カイラル角度が20度以上の大きさを持つものが多く得られるのに対し、半導体性チューブにおいてはカイラル角度にはほとんど依存しないことが明ら

かとなった。

また、カーボンナノチューブの成長過程の HRTEM によるその場観察に初めて成功した³⁾(図-4)。大変面白いことに、カーボンナノチューブの端のキャップ構造は、成長/収縮の過程において閉じたままであることが明らかとなり、カーボンナノチューブの成長/収縮はキャップの先端で起こるのではないということがはっきりと見て取れる。こうしたカーボンナノチューブ成長過程の正確な理解は、単一の構造を持つカーボンナノチューブの合成へ向けた第一歩と言える。

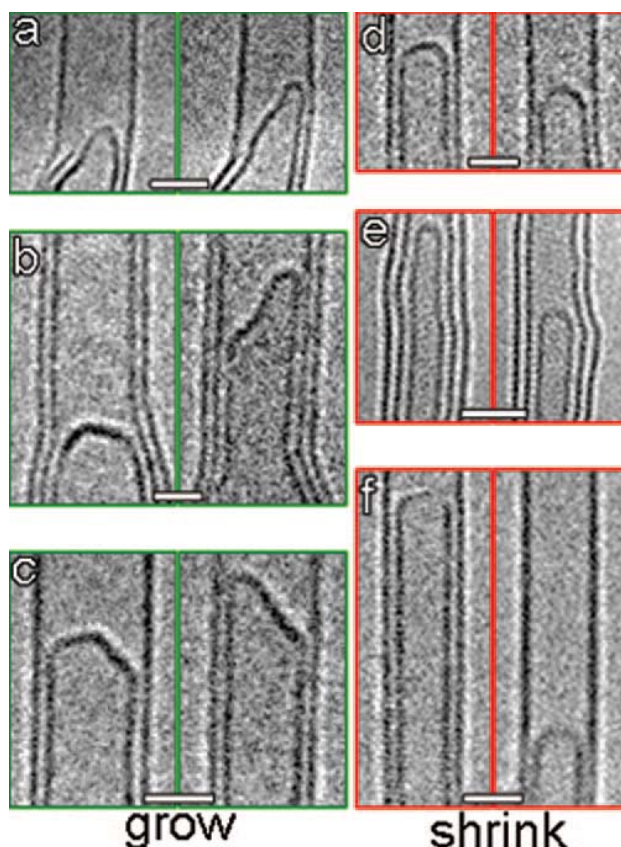


図-4 (a-c) SWNTs の成長点, および (d-f) 収縮点。

3) ナノピーポッドの観察⁴⁾

カーボンナノチューブの内側にフラーレンが内包されたカーボンナノピーポッドと呼ばれる構造は、カーボンナノチューブとフラーレンとの相互作用による新機能発現が理論的に予想されており、全く新しいナノ炭素材料のモチーフとして注目されている。HRTEM によるその場観察の

手法を用い、カーボンナノチューブに内包されたフラーレンの観察を行った (図-5)。

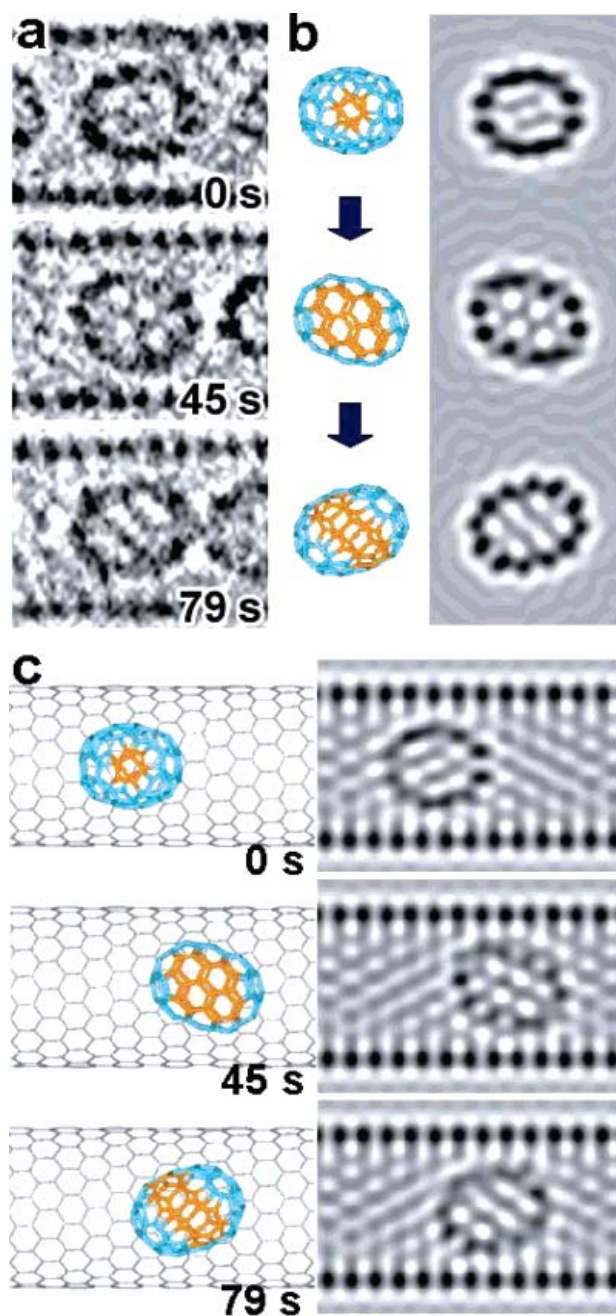


図-5 (a) フーリエ変換像から再構成したカーボンナノチューブに内包された D_{5h} - C_{80} の TEM 像。(b) 分子配向のモデル図と TEM シミュレーション。(c) (18,1) SWNT に内包された分子モデルと TEM シミュレーション。

これまで金属内包フラーレンのカーボンナノチューブ内での並び方を、電子密度の高い金属原子に由来する高いコントラストを利用して調べることは比較的容易であったが、カーボンナノチ

ューブ内に存在する炭素原子のみからなるフラーレンの構造や配向を調べることは困難であったが、技術の改良により、高分解能・高コントラストを実現し、分子構造・配向を見積もることを可能とした。

4) 金属ワイヤー内包カーボンナノチューブ⁵⁾

金属ナノワイヤーは量子効果からバルク金属とはまったく異なる物性・機能を持つことが期待されているが、安定な金属ナノワイヤーの合成は非常に困難であった。 $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ 内包ピーポッドに対し、高真空下 1270 K の加熱処理を行ったところ、カーボンナノチューブ内で $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ のカーボンケージの組み換え反応が進行し、2 層カーボンナノチューブ内に La 原子が一次元的に配列した新規な金属ナノワイヤー内包カーボンナノチューブの合成に成功した (図-6)。

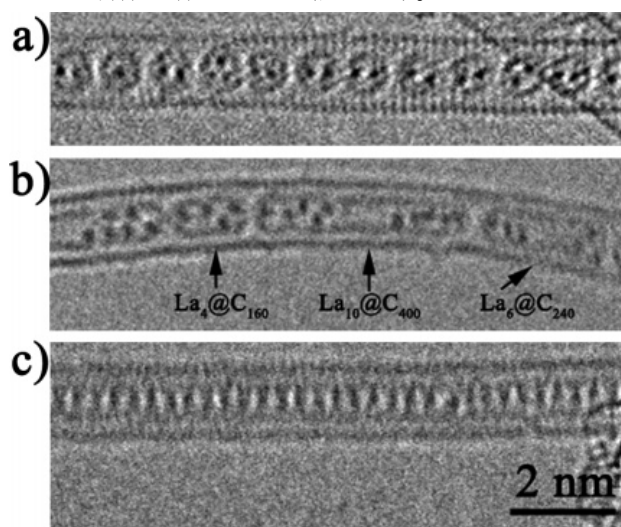


図-6 (a) $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ 内包ピーポッドの TEM 像。(b) 熱処理途中の TEM 像。(c) La 金属ナノワイヤー内包 2 層カーボンナノチューブの TEM 像。

カーボンナノチューブを反応容器、フラーレン

を金属のキャリーバックとして利用するこうした方法は、様々な金属ナノワイヤーの合成に応用可能と考えられ、まったく新しいナノ構造材料の合成法として今後大きな進展が見込まれる。

参考文献

1. Z. Liu, K. Suenaga, S. Iijima, Imaging the structure of an individual C_{60} fullerene molecule and its deformation process using HRTEM with atomic sensitivity, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 6666 (2007).
2. Y. Sato, K. Yanagi, Y. Miyata, K. Suenaga, H. Kataura, S. Iijima, Chiral-angle distribution for separated single-walled carbon nanotubes, *Nano Lett.*, in press (2008).
3. C. Jin, K. Suenaga, S. Iijima, How does a carbon nanotube grow? An in situ investigation on the cap evolution, *ACS Nano*, **2**, 1275 (2008).
4. Y. Sato, K. Suenaga, S. Okubo, T. Okazaki, S. Iijima, Structures of D_{5d} - C_{80} and I_h - $\text{Er}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ fullerenes and their rotation inside carbon nanotubes demonstrated by aberration-corrected electron microscopy, *Nano Lett.*, **7**, 3704 (2007).
5. L. Guan, K. Suenaga, S. Okubo, T. Okazaki, S. Iijima, Metallic wires of lanthanum atoms inside carbon nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2162 (2008).

本稿は平成 19 年 6 月 7 日に行われた岡山大学保健環境センター公開講演会(岡山大学保健環境センター主催)での講演「“ナノ” インパクト, ナノ材料の拓く未来と環境リスク評価」の内容を岡山大学保健環境センター (講演時, 現在は岡山大学大学院環境学研究科) 高口 豊がまとめたものである。