

カーボンナノコイルと先端触媒の透過電子顕微鏡観察

TEM Observation of Carbon Nanocoils and Their Tip-Catalyst Particles

久米 秀樹* 長谷川 泰則** 野坂 俊紀***
Hideki Kume Yasunori Hasegawa Toshikazu Nosaka
中山 喜萬****
Yoshikazu Nakayama

(2011年7月20日 受理)

Carbon nanocoils (CNCs) and their tip-catalyst particles were characterized using transmission electron microscopy (TEM) to elucidate the CNC growth mechanism. Samples of three kinds were examined: fine-CNCs, designated as CNC-A; coarse-CNCs, designated as CNC-B; and multi-wall carbon nanotubes, designated as MWCNT. For CNC-A and MWCNT, multi-graphite layers were recognized clearly. However, CNC-A contained many lattice defects to maintain the coil's morphology. The carbon surrounding tip-catalyst particles was observed in both cases of CNC-A and CNC-B. Based on these observations, the CNC growth mechanism was considered from the perspective of the anisotropy of carbon growth.

Key words : carbon nanocoils, transmission electron microscope, catalyst particles, growth mechanism, anisotropy

1. はじめに

線径がナノメートルオーダーのカーボン繊維が、らせん構造をしているカーボンナノコイル (CNC) は、その特異な形状とサイズから電界放出型電子源¹⁾、電磁波吸収材や高機能ナノコンポジット素材としての応用が期待されている²⁾。

CNCの合成に関する報告は古くからあったものの³⁾、それは偶然かつ再現性に乏しかったため、CNC合成をはじめ、その物性や応用に関する系統的研究はほとんど行われてこなかった。しかし、ITO(Indium-Tin-Oxide)透明電極を塗布したガラス基板にFe薄膜を形成した触媒基板を用いて、アセチレン(C₂H₂)ガスにより、600～800℃で化学気相成長(CVD)させることにより、CNCを安定して合成でき

ることが発見された^{4,5)}。それ以後、コイル形状の制御や大量合成についての精力的な研究が始まった⁶⁾。しかし、CNCの成長機構は、完全に解明されていないのが現状である。

そこで、本研究では、CNCの成長機構を考察することを目的として、CNCおよびその先端触媒を透過電子顕微鏡(TEM)により観察した。

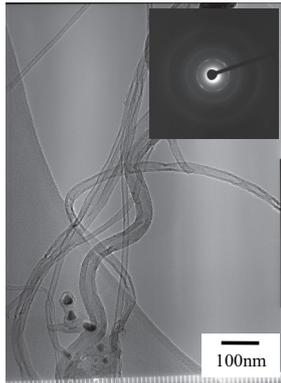
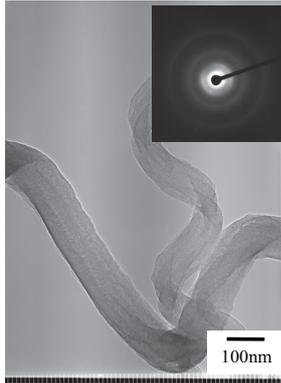
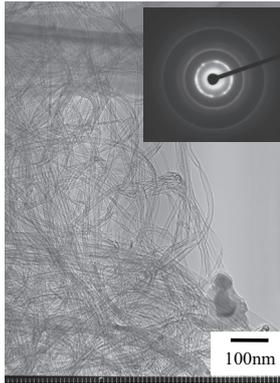
2. 実験方法

TEM観察に用いたCNCは、大阪府地域結集型共同研究事業から提供を受けたもので、その主な性状と合成法をTable 1に示す。異なる触媒から合成したCNC-AとCNC-B、ならびに、比較用として多層カーボンナノチューブ(MWCNT)を観察に供した。

CNCの線径は、触媒によってある程度制御できる。CNC-Aは線径の細かいCNCの合成を目指して、ポリオール(多価アルコール)の還元力を利用した金属微粒子合成法(ポリオール法)を応用して作製した

* 企画総務部 企画調整課
** 化学環境部 化学材料系
*** 化学環境部
**** 大阪大学 大学院工学研究科

Table 1 Synthesis conditions of samples for TEM observation.

Samples Name		CNC-A	CNC-B	MWCNT
Diameter (nm)		39	~100	10-15
Catalyst Conditions	Composition	Fe-Sn	Fe-Sn	Fe
	Type	Particles on Substrate	Particles on Substrate	Thin Film on Substrate
	Synthesis Method	Polyol Method	Thermal Decomposition of Metallic Salt	Electron Beam Deposition on Silicon Substrate
CVD Conditions	Gas	C ₂ H ₂ +He	C ₂ H ₂ +He	C ₂ H ₂ +He
	Temperature (°C)	700	700	700
TEM images				

Fe-Sn 系触媒粒子を用いた⁷⁾。CNC-B は、硝酸鉄と塩化スズのエタノール混合溶液にアルミナ基板を浸漬させ、乾燥後、加熱して作製した触媒基板を用いた。一方、MWCNT は、電子ビーム蒸着法を用いて Si 基板上に Fe 薄膜 (膜厚: 4 nm) を形成した薄膜触媒を用いた。

これらの触媒を石英管中に静置して、700 °C で一定流量の C₂H₂ と He の混合ガスを流して、CNC および MWCNT をそれぞれ合成した。得られた合成物を、市販のマイクログリッド (日新 EM 製, 200 mesh, 銅製) に分散させて TEM 観察用試料とし、TEM (日立製 HF-2000, 加速電圧 200 kV) により観察した。

3. 実験結果と考察

3.1 CNC および MWCNT の TEM 観察

3.1.1 CNC-A の高分解能 TEM 像

Fig. 1(a) に CNC-A の高分解能 TEM 像を示す。中空構造を有し、多層のグラファイト層が縞状のコントラストとして確認できる。Fig. 1(a) をさらに拡大した TEM 像を Fig. 1(b) に示す。これと同一視野の Fig. 1(c) の囲み部に示すとおり、グラファイト層には、多数の格子欠陥が見られる。理想的な CNC の場合、グラファイト層がらせん構造をとるには、フラーレンと同様に炭素の六員環と五員環の組み合わせが必要である⁹⁾。しかし、今回の観察では、多数の格子欠陥が導

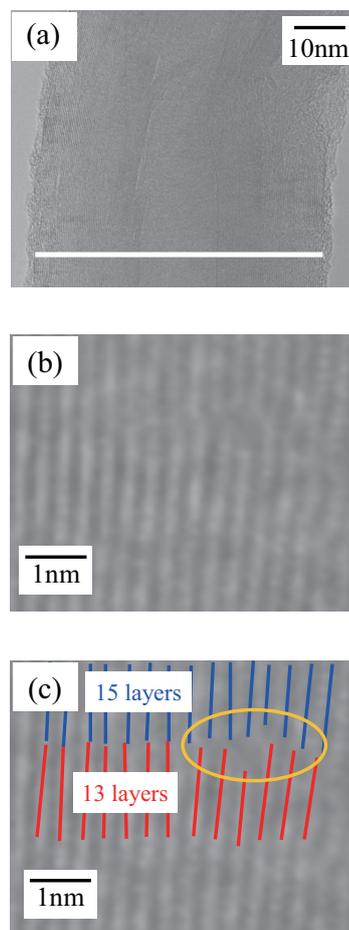


Fig. 1 High Resolution TEM images of (a) CNC-A. (b) is enlarged image and (c) indicates its lattice defects.

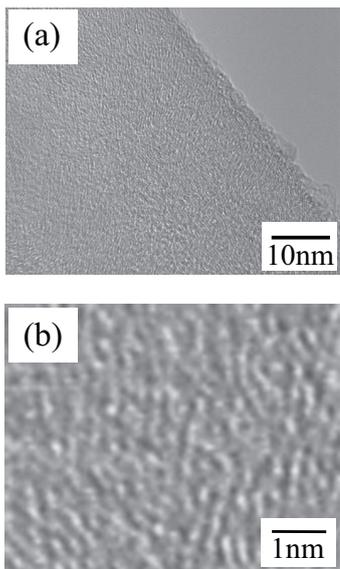


Fig. 2 High Resolution TEM images of (a) CNC-B. (b) is enlarged image.

入されることによりらせん構造を維持していることがわかった。

Fig. 1(a)に描いたライン付近を計測したところ、外径 57.2 nm, 内径 15.5 nm, グラファイト層数は 58 層であった。この値からグラファイト層の平均層間距離を計算すると 3.59 Å であり、既報の多層カーボンナノチューブ (MWCNT) の層間距離 (0.34 nm) よりも広がった。これは、グラファイト層間のファン・デル・ワールス力が積層構造の乱れによって、小さくなっているためと考えられる⁸⁾。

3.1.2 CNC-B の高分解能 TEM 像

Fig. 2(a)に CNC-B の高分解能 TEM 像を示す。CNC-A とは異なり、明瞭なグラファイト層は確認できない。しかし、TEM 像をさらに拡大すると、Fig. 2(b)に示すとおり、1 ~ 2 nm 程度の短い範囲で層状構造が認められ、完全なアモルファスではないことがわかった。

3.1.3 MWCNT の高分解能 TEM 像

Fig. 3に MWCNT の高分解能 TEM 像を示す。外径が約 12 nm, 内径が約 5.8 nm で、明瞭な 8 層のグラファイト層が観察された。

3.1.4 電子線回折図形から比較した結晶性

各試料の結晶性を相対的に比較するために、Table 1 内に示した電子線回折図形から動径分布を求めた。電子線回折リングの写真から実測する動径 r, 格子面間隔 d, TEM のカメラ長 L, 電子線の波長 λ には、(1) 式が成り立つ。

$$rd = L\lambda \dots\dots\dots (1)$$

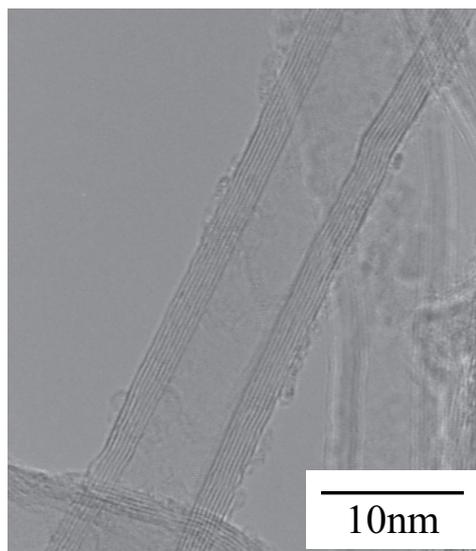


Fig. 3 High Resolution TEM image of MWCNT.

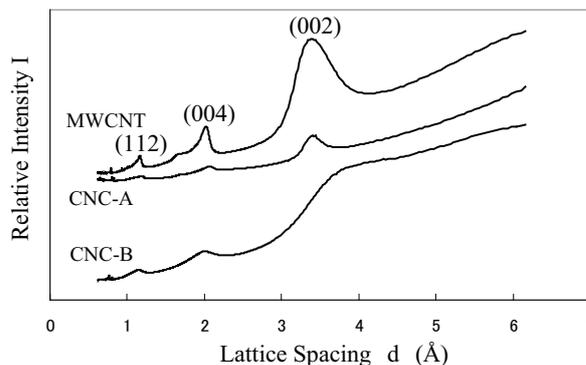


Fig. 4 Intensity of the diffraction patterns compared with the lattice spacing.

電子線回折図形の写真を読み取り、r に対する相対的なコントラスト強度 I を数値化し、(1) 式を用いて動径 r を格子面間隔 d に変換して、d に対する I の分布を描いた結果を Fig. 4 に示す。なお、今回の TEM 写真の撮影条件として、L = 787 mm, λ = 0.00251 nm(加速電圧 200 kV における電子線波長)を用いた。電子線回折リング写真の中央の強い透過光の影響のために、右上がりのバックグラウンドがあるが、各試料共に、グラファイトの (002) の層間距離に対応する 3.4 Å 付近の強いピークと (101) (004) (112) のピークが認められた。相対的に MWCNT のピークが最も明瞭であり、次に CNC-A, CNC-B の順で、これは高分解能 TEM 像で観察されたグラファイト層の明瞭さ、すなわち試料の結晶性と対応している。

3.2 先端触媒粒子の TEM 観察

Fig. 5(a)に CNC-A, Fig. 5(b)に CNC-B の先端触媒

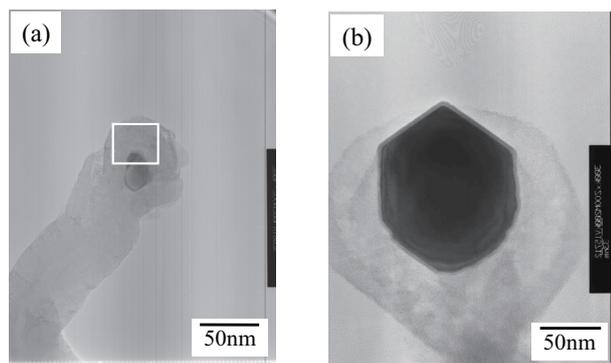


Fig. 5 TEM images of the tip-catalyst particles: (a) is CNC-A and (b) is CNC-B.

粒子の高分解能 TEM 像を示す。CNC-A の先端触媒粒子は全体がグラファイト層に覆われているのに対して、CNC-B の先端触媒粒子は、粒子の一部が露出した状態であり 2 本以上のカーボン繊維が絡み合った状態で成長していた。このように、CNC-A と CNC-B では、触媒粒子周囲のカーボンの状態が明らかに異なっていた。

3.3 CNC の成長機構

3.3.1 触媒粒子の異方性

既報²⁾によると、CNC 成長における触媒作用は、触媒付近で C_2H_2 ガスから分解したカーボンが触媒の Fe_3SnC 粒子に吸収され、過飽和となったカーボンが排出されることにより CNC が成長するものである。このとき、Fig. 6 に示すように、触媒粒子の結晶面の違いによりカーボンの排出速度が異なるためにらせん状の CNC が成長する¹⁰⁾。すなわち、触媒粒子からのカーボンの排出状態の異方性が、CNC 成長機構の本質である。CNC-B の場合は、Fig. 5(b) に示すとおり、触媒粒子表面に結晶面が表出し、カーボンが成長状態は結晶面により異なっており、触媒粒子そのものに明らかな異方性がある。

しかし、CNC-A は、触媒粒子表面のカーボンの状態が異なっていた。Fig. 5(a) の囲み部を高倍率で観察をしたところ、Fig. 7 に示すとおり触媒粒子表面は、グラファイト層に覆われており、触媒粒子からのカーボンの排出状態の異方性は認められなかった。このことから、CNC-A の成長機構を考える上では、CNC-B とは異なるカーボン排出時の異方性を考慮する必要がある。

3.3.2 カーボン排出の動的異方性

触媒粒子からのカーボンの排出状態を直接確認するには、CVD 中の触媒粒子をその場観察する必要がある。

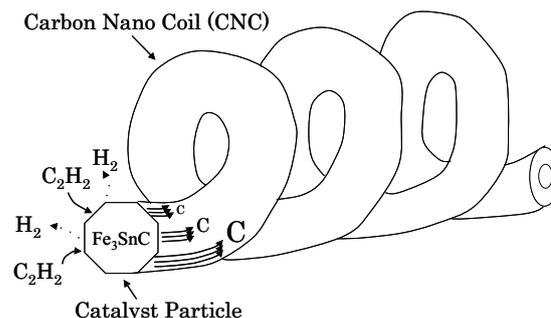


Fig. 6 Schematic explanation of the catalyst effect for CNC's growth.

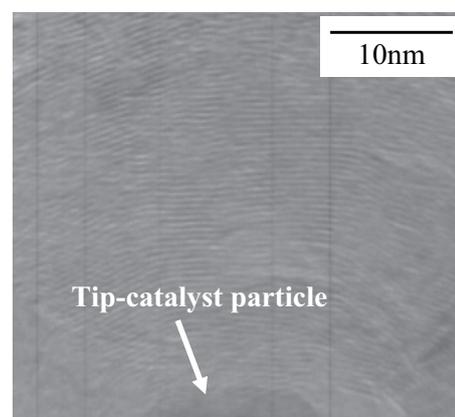


Fig. 7 High Resolution TEM image of the graphite layers surrounding tip-catalyst particle of CNC-A.

最近の環境制御透過電子顕微鏡技術の進歩により、カーボンナノチューブ成長のその場 TEM 観察が可能になった¹¹⁾。それによると、カーボンナノチューブが成長する際は、触媒粒子の原子配列が動的に変化していることがわかった。3.1.4 で述べたとおり、CNC-A は、カーボンの結晶性が MWCNT の次に高いことから、カーボンの排出時の挙動がカーボンナノチューブに似ていると考えられる。このことから、線径の細い CNC-A の成長機構を考える際には、カーボン排出時の触媒粒子の動的な異方性も考慮する必要があるといえる。

4. まとめ

線径の異なる二種類の CNC と MWCNT ならびにその先端触媒の TEM 観察を行った。

線径の細い CNC-A は、中空構造を有し、多層のグラファイト層がらせん状に成長した構造であった。一方、線径の太い CNC-B は、CNC の結晶性は低いものの完全なアモルファスではなかった。

先端触媒の TEM 観察から, CNC-A と CNC-B は, 触媒粒子周囲のカーボンの状態が明らかに異なっていた。CNC 成長機構の本質は, 触媒粒子からのカーボンの排出状態の異方性にある。CNC-B では, 触媒粒子そのものに異方性があるが, 線径の細い CNC-A では, カーボン排出時の動的な異方性を考慮する必要があるとわかった。

謝辞

本研究は, JST 大阪府地域結集型共同研究「ナノカーボン活用技術の創成」の一環として行われた。研究の遂行には遠藤彰三事業総括, 秋田成司リーダーをはじめ多数の関係者の協力を得た。また, 平原佳織氏, 宇都宮里佐氏, 東勇吾氏, 岡崎信治氏, 末金皇氏, 山中祐氏, 藤山幸広氏, 渡辺義人氏をはじめ多数の共同研究者に実験の協力を得た。JST ならびに関係者各位に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) L. Pan, Y. Konishi, H. Tanaka, O. Suekane, T. Nosaka and Y. Nakayama: Jpn. J. App. Phys. **44**, (2005) 1652.
- 2) 中山喜萬: 表面科学, **25** (2004) 332.
- 3) W. R. Davis, R. J. Slawson and G. R. Rigby, Nature **171**, (1953) 756.
- 4) M. Zhang, Y. Nakayama and L. Pan, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, (2000) L 1242.
- 5) L. Pan, M. Zhang and Y. Nakayama, J. Appl. Phys. **91**, (2002) 10058.
- 6) 例えば, <http://www.osaka.jst-plaza.jp/kadai/> (JST イノベーションプラザ大阪)
- 7) (財)大阪産業振興機構, 日新電機(株), 大阪府立大学: 特開 2007-252982
- 8) 齋藤理一郎, 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) 35.
- 9) S. Ihara, S. Itoh, J. Kitakami: Phys. Rev. B, **48**, (1993) 5643.
- 10) 久米秀樹, 長谷川泰則, 野坂俊紀, 中山喜萬: 粉体および粉末冶金, **58** (2011) 191.
- 11) H. Yoshida, S. Takeda, T. Uchiyama, H. Kohno and Y. Homma, Nano Letters. **8**, (2008) 2082.