

## X線回折による新しいナノカーボン材料の構造解析

今井 英人、泉 弘一

日本電気株式会社 基礎・環境研究所

### 【はじめに】

新しいナノカーボン材料、カーボンナノホーンは、カーボンナノチューブの新しい形態で、実用化に向け有望なナノテク新素材のひとつである。Fig. 1に示すように、先端が閉じたホーン状のカーボンナノチューブ(平均直径 2~3 nm、長さは 10~40nm、いわゆるシングルウォール)の集合体で、ダリア(花)のような集合体を形成している。ひとつの集合体の大きさは、80~100nm である。比較的大きな比表面積をもちつつ、ナノメートルサイズで尖がった表面形状を持つこと、さまざまなナノスケールの物質を内包できる空間を持つことが大きな特徴である。

特徴的な表面形状は、表面に金属微粒子を分散させたり、ガスを吸着させたりする際に非常に有利で、携帯機器用のダイレクトメタノール燃料電池の触媒担持電極材料への応用、メタン、水素などのガスストレージへの応用が検討されている。ナノスケールの空間には、さまざまな原子、分子、化合物を内包することが可能で、ドラッグデリバリーシステム(薬剤を内包して特定の臓器に結合させる)のキャリアとして、医療分野への応用も期待されている。

本研究課題の目的は、カーボンナノホーン集合体のX線回折による構造解析を行い、ホーン状部分の欠陥構造や、ナノホーン集合体の(内部構造も含めた)構造、さらには、それぞれの集合体がつくるマクロな構造(2次構造)に関する情報を得て、各種アプリケーションの性能向上させることにある。X線回折により得られる情報は、透過型電子顕微鏡観察などの局所的な構造情報とは相補的な関係にある。上記アプリケーションに代表されるように、ナノホーン集合体の応用は、ナノチューブ単体としてよりも、むしろ、集合体としての性質に依存する部分が大きく、局所的な構造情報に加えてマクロな構造情報も重要なのである。

### 【実験方法】

#### 測定試料

カーボンナノホーン集合体(Carbon nanohorns, CNHs)は、CO<sub>2</sub>レーザーを使用したパルスレーザーアブレーションによって作製した。この方法によって作製されたカーボンナノホーン集合体は、数%のアモルファスカーボン(a-C)とジャイアントグラファイトボール(GGB)と呼ばれる100nm~1μmのグラファイト状物質を副生成物として含んでいることが知られている。アモルファスカーボン、カーボンナノホーン、グラファイトボールは、酸素中での燃焼温度が、上記の順に高くなるので、

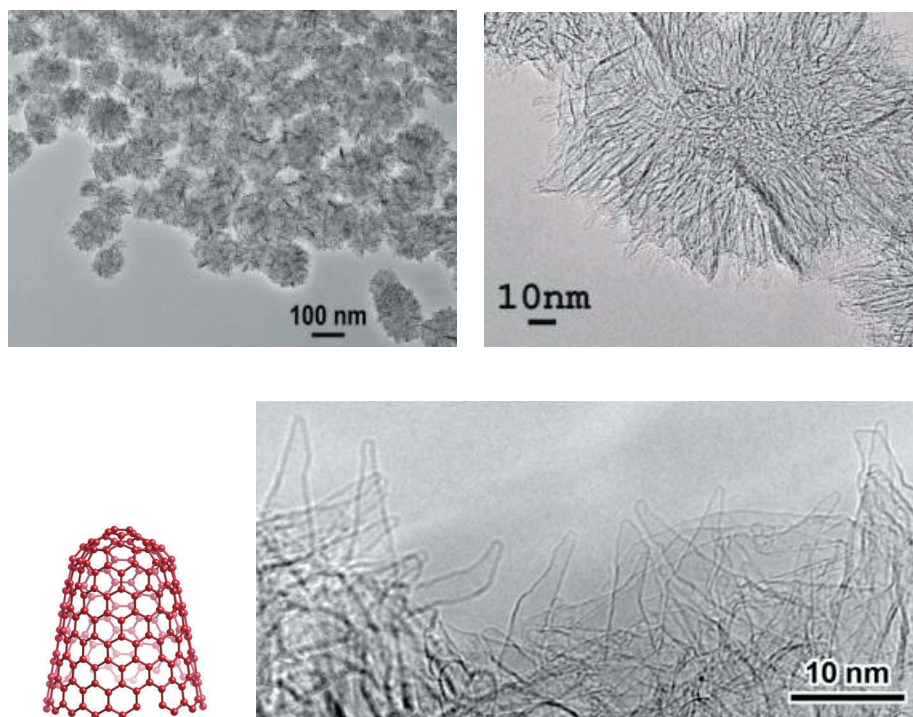
適当な熱処理により、アモルファスカーボン、カーボンナノホーンを燃焼させ、成分分離することが可能である。

今回準備したサンプルは下記の3種類である。

1. As-prepared CNHs (CNHs、a-C、GGB を含む)
2. 550°C酸素中熱処理 CNHs (CNHs、GGB を含む)
3. 690°C酸素中熱処理 CNHs (GGB のみ)

### X線回折測定

X線回折測定は、BL19B2 に設置されている大型デバイセラーカメラを使用し、室温下で通常の粉末X線回折法で行った。測定に使用したX線の波長は1.0Åである。



**Fig. 1** The TEM images and a structural model for carbon nanohorn aggregates.  
S. Iijima, *et. al. Chem. Phys. Lett.* 309, 165 (1999).

### 【実験結果】

Fig. 2 に、3 種類の熱処理を行ったカーボンナノホーン集合体の X 線回折プロファイルを示す。ガラスキャピラリーによるバックグラウンドを差し引いた後、(002)ピークで規格化してある。

550°Cで加熱処理した試料 (CNHs と GGB を含む) と 690°Cで加熱したサンプル (GGB のみ) の差は、カーボンナノホーン由来の X 線回折と考えられる。それらの回折プロファイルには、3つの大きな差が認められる。第一に(10)、(11)といった c 面反射以外の回折ピークで大きな差が見られこと、二つ目は(002)ピークが裾を引きブロードなピークを作っていること、3つ目は、 $2\theta$  が  $5^\circ$  以下の領域で見られる小角散乱である。

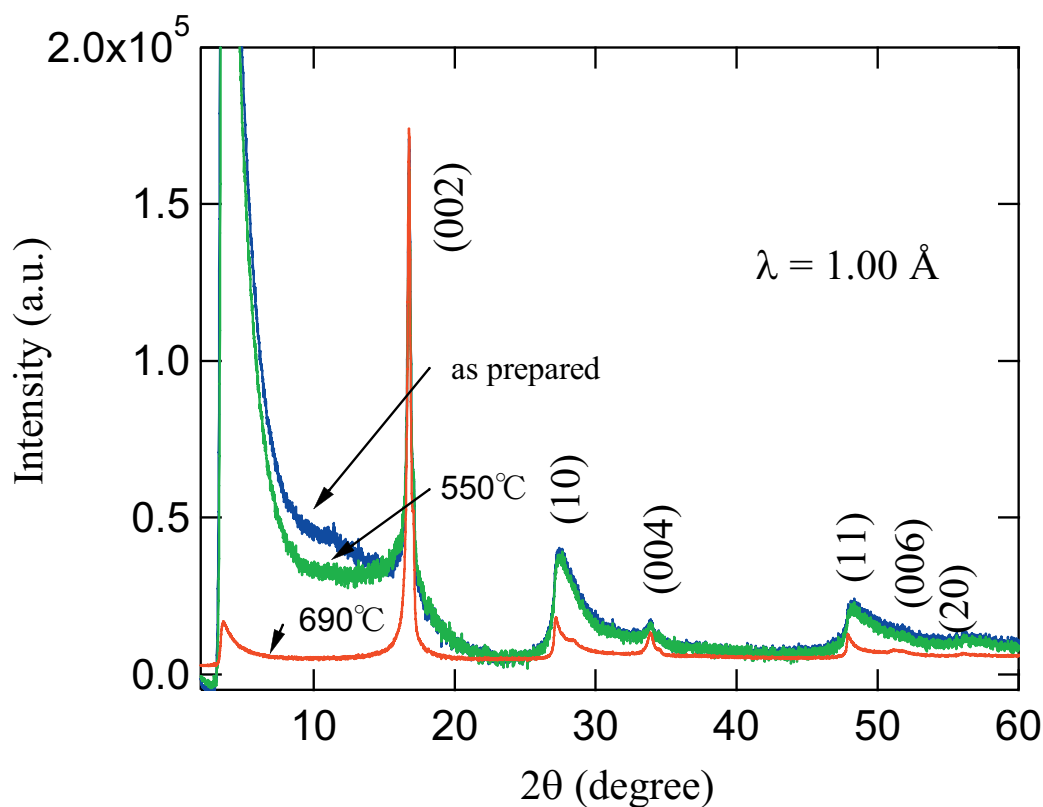


Fig. 2. Powder x-ray diffraction profiles for three CNHs samples

(002)ピークで規格化した回折プロファイルは、(004)ピークは、ほぼ一致しているのに対して、(10)や(11)といったc面内成分を含む反射で大きな差が見られている。カーボンナノホーンは、一枚のグラファイトシートを丸めた構造をもっているため、グラファイトのc軸方向の周期に対応する(00*l*) (*l* = 2, 4, 6, ...) 回折ピークは本質的に観測されないはずである。それに対し、面内方向(ホーンの側壁)には、ほぼグラファイトシートと同様な周期構造を持っているため (*hk*0) 反射は

グラファイトと同様に観測される。したがって、この(10)、(11)などに見られるブロードな回折ピークは、カーボンナノホーンの側壁部分での回折によるものである。ナノホーンに多く含まれる構造欠陥を反映して回折ピークは広がっていると考えられる。欠陥密度や大きさについての詳細な解析は現在進行中である。

(002)回折ピークは裾を引き、GGB 由来の(002)ピーク以外にも、おおよそグラファイトの面間隔に近い距離の回折が存在することを示している。アモルファスカーボンに由来する回折ピークは、550°C熱処理サンプルと as-prepared サンプルの回折プロファイルとの差と考えられるが、(002)ピークよりも低角側で顕著である。したがって、(002)ピークの裾の部分は、ナノホーン集合体由来と考えてよいだろう。集合体の中の隣接する個々のナノホーンの間隔を反映、あるいは、CNHs の内部にも乱れたグラファイト状の構造が存在する可能性を示唆している。

小角散乱は、ナノホーン集合体の大きさや2次構造を反映していると考えられ、比較的マクロな構造情報を含んでいる可能性がある。詳細については、現在解析中である。

## 【まとめ】

新しいナノカーボン材料、カーボンナノホーン集合体のナノスケール、およびマクロな構造情報を得ることを目的としてX線回折測定を行った。適切な熱処理サンプルのX線回折プロファイルと比較することにより、カーボンナノホーン集合体に特徴的な回折、散乱を観測することに成功した。ナノホーンの側壁内での回折、個々のナノホーン間距離など内部構造に関する回折、および2次構造などに由来する散乱である。今後、詳細な解析を行うことにより、欠陥構造やマクロな構造について情報を抽出し、燃料電池電極、ガストレージ、さまざまな物質内包技術へ応用する予定である。