

これまでカーボンナノチューブ (CNT) の層数やカイラリティー、直径の制御など構造に関する様々な研究が行われてきた。その一方で、断面の形状を制御することは難しかった。我々は、新規な形状を持つナノ構造物質の創製は、新たな結晶成長様式の確立や、その構造・形状に起因した新しい物性の発現などにつながると考えており、これまで特異な形状のナノ物質を探索してきた。そして近年、四角断面多層カーボンナノチューブ (MWCNT) が発見、創製されている [1]。四角断面 MWCNT は、サッカリン及びパルミチン酸の混合試薬を、鉄を蒸着したアルミナ基板と共に石英ガラス管に真空封入し加熱するアンプル加熱法により得られる。そのような中で本研究では、より一般的な CNT 生成方法や様々な触媒で生成する CNT、更に市販の MWCNT にも普遍的に四角断面を持つものが存在するのではないかと考え、その検証を第一の目的とした。

本研究では、一般的な CNT の生成方法としてアセチレン CVD 法を採用した。アセチレン CVD 法では、鉄を 10nm スパッタリングした熱酸化膜付きシリコン基板を電気炉内に設置し、アセチレンガスを 10sccm 流しながら 730°C で 10 分間 CNT を合成した。アンプル加熱法においても、鉄と共に CNT の生成触媒として一般的に用いられるコバルト、ニッケルを用いた。その際、熱酸化膜付きシリコン基板に鉄、コバルト或いはニッケルを 10nm スパッタリングもしくは蒸着し、サッカリン及びパルミチン酸の混合試薬 5.4mg と共に長さ 20cm の石英ガラス管に真空封入後 1090°C で 30 分間加熱した。加えて 2 種類の SIGMA-ALDRICH 製 MWCNT (1: CVD 法、モリブデン&コバルトを触媒としたもの、2: CVD 法、触媒の情報なし) を検証の対象とした。そして、それぞれの MWCNT の断面形状を透過電子顕微鏡 (TEM) により観察した。

その結果、生成方法や触媒種に依らず四角断面 MWCNT を生成することがわかった。また、市販の MWCNT においても四角断面を持つものを確認した。本研究では円断面 MWCNT も同時に生成したが、それらの割合は四角断面 MWCNT よりも小さかった。

次に、生成方法や触媒種における直径と層の厚さの違いを調べた。その結果、直径、層厚は共にアンプル加熱法によるものが大きかった。2 つの生成方法における温度の違いが触媒ナノ粒子のサイズに影響し、直径と層の厚さのサイズの違いが生じたと考えられる。アンプル加熱法においては直径、層の厚さは共にコバルトを用いたものが一番大きく、次いで鉄、ニッケルの順であった。触媒のサイズがコバルトが最も大きく、ニッケルが最も小さいことが原因だと考えられる。

また四角断面 MWCNT の熱的安定性を調べるため、室温から 1100°C まで 100°C 刻みでそれぞれ 10 分間加熱し、その様子を TEM でその場観察した。その結果、700°C までは四角断面形状を保っており、そこから温度を上昇させると、四角断面の明瞭さが失われていった。

本研究で生成した CNT を観察していると、生成方法や触媒に依らずカーボンナノリボンと接続構造を持つことが多かった。そこでナノチューブ/ナノリボンの接続部の構造を電子線トモグラフィー法により解析し、生成方法や触媒がナノチューブ/ナノリボンの接続様式に影響するか調べた。その結果、ナノリボンが四角断面に対して平行に接続するものと対角に接続するものを確認したが、現段階においては、これらの接続様式は確率的に決まると考えている。

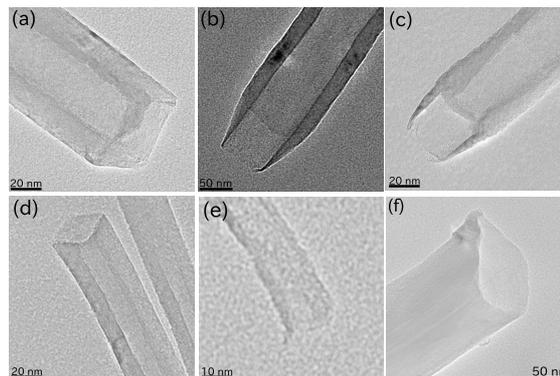


図 1: 四角断面 MWCNT の TEM 像。(a) アンプル加熱法、鉄触媒、(b) アンプル加熱法、コバルト触媒、(c) アンプル加熱法、ニッケル触媒、(d) アセチレン CVD 法、鉄触媒、(e) 市販 No. 1、(f) 市販 No. 2

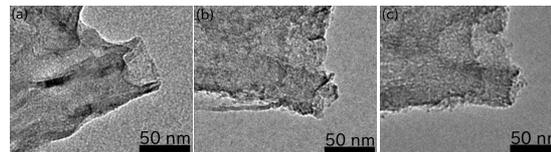


図 2: 四角断面 MWCNT 加熱実験その場観察。(a) 加熱前、(b) 700°C で加熱後、(c) 1100°C で加熱後

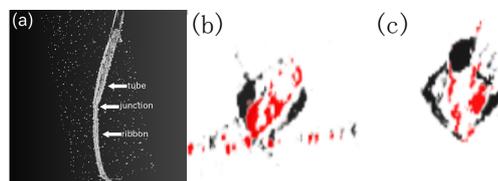


図 3: (a) ナノチューブ/ナノリボン接続部構造のトモグラフィー再構成像、及びトモグラフィーで得られたナノチューブ/ナノリボンのそれぞれの接続部付近の断面像を重ね合わせたもの: ナノチューブの四角断面に対してナノリボンが (b) 平行に接続、(c) 対角に接続。

[1] K. Mizutani and H. Kohno, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 263112 (2016).