

単層カーボンナノチューブ束の高温熱収縮

吉田喜孝*

High-temperature Shrinkage of Single-walled Carbon Nanotube Bundles up to 1600 K

Yositaka Yosida

Department of Materials Science, College of Science and Engineering, Iwaki Meisei University, Iwaki, Fukushima 970-8551, Japan

An experimental study of X-ray diffraction of single-walled carbon nanotube (SWNT) bundles in the temperature range from 290 to 1600K is reported. The lattice constant (L_0) of a close-packed trigonal arrangement of SWNTs in the bundles shrank over the entire temperature range. The hysteretic temperature dependence of L_0 was observed and discussed in terms of desorption of molecules from the bundle surface and of a magnetic phase transition of ferromagnetic metal catalyst particles. The coefficient of volume thermal expansion for the bundles is suggested to be negative over the measured temperature range by assuming that the tube-axis expansion is similar to the in-plane expansion for graphite.

1. はじめに

単層カーボンナノチューブは、一枚の二次元グラファイトの二つの等価な格子点 AA' (AA' を結ぶのがカイラルベクトル \mathbf{C}) を重ね合わせることで得られる。 \mathbf{C} は二次元グラファイトの基本ベクトル \mathbf{a}_1 と \mathbf{a}_2 を用いて $\mathbf{C} = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2$ と表わせる。 $\mathbf{C}(m, n)$ によって表わされる周期的境界条件より、チューブの円周に沿う波数はとびとびの値をとり、軸方向は連続的 (アスペクト比が大きいため) な一次元分散をもつ。理論計算^{(1), (2)}によれば、 $m=n$ の場合、フェルミエネルギーは最高エネルギーの価電子帯 (結合 π バンド) の中にありチューブは金属となり、 $n=0$ では 3 の倍数の m で金属その他で半導体または絶縁体となることが予測されている。つまり、 $\mathbf{C}(m, n)$ によってチューブの電気的性質が識別されると予想されている。

単層カーボンナノチューブの直径は 0.6 nm ないし 6 nm であり、長さは 1000 nm 以下⁽³⁾⁻⁽⁶⁾である。レーザー光線照射法⁽³⁾や直流アーク放電法^{(4), (7)}によって得られるものはいくつかの異なる直径のチューブが数本ないし数十本集まったロープと呼ばれる束である。束の直径は、5 nm から 30 nm である。束内部ではチューブが二次元三角格子状に配列しており、格子定数はおよそ 17Å^{(3), (4)}である。

一本の単層カーボンナノチューブについて分子性半導体としての興味ある特性が明かにされ、理論的予測が検証^{(9), (10)}されつつある。が、これは一本がたまたま取り

出せたから得られたという事実を忘れてはならない。このことから微小半導体や電子放射材としての応用を考えたとき束をほぐす必要がある。レーザー光線照射法ではおよそ 1500 K で束が生成している。従って、この温度以上で束がほぐれてゆくか又は再構成する過程が格子定数に現われると期待し本研究を始めた。

この研究結果は 1600 K までの温度での単層カーボンナノチューブ束からの粉末 X 線回折としてはじめての成果であり、電子放射材としての応用研究に有用な情報を提供するものと思われる。オリジナルな報告として Journal of Applied Physics, Vol. 87, No. 7 (2000), 3338-3341 に掲載されている。

2. 試料合成と実験技術

1 原子 % の Y(5N), 4.2 原子 % の Ni(4N), 94.8 原子 % の炭素 (IG-110) からなる混合物を炭素棒 (IG-110, 外径 6 mm 長さ 70 mm に 3 mm ドリルで穴ぐりしたもの) に充填し、これを複合炭素陽極とした。これと炭素棒 (IG-110) 陰極との間で、500 Torr 一定となる He ガス流量のもとで直流アーク放電 (およそ 40 V, 80 A) を行った。陰極堆積物は、ちょうど、興奮した時の鬚鶏の首に似た形状であり、綿のようにふわりとしているのでカラー部分のマットと呼ばれている。Fig. 1 に走査電子顕微鏡像 (倍率 50000) を示す。白い線に見えるのが単層カーボンナノチューブ束 (直径およそ 0.01 μm) である。絡みあっているので長さの評価は難しいが 1 μm 以上であることは判別できる。

* いわき明星大学理工学部物性学科

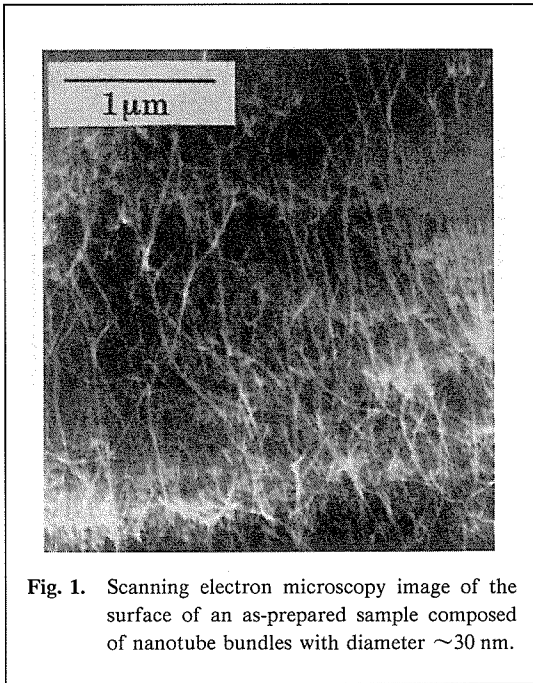


Fig. 1. Scanning electron microscopy image of the surface of an as-prepared sample composed of nanotube bundles with diameter ~30 nm.

このカラー部分のマットをプレスして直径 1 cm 厚み 0.5 mm に整形し試料とした。このカラー部分のマットは 0.1 μm 以下のサイズの炭素籠で包まれた Ni 粒子をも含んでいる (束の側面に付着している)。この Ni 粒子からの回折線をモニターすることで試料温度⁽¹¹⁾を評価した。試料が綿のようにふわりとしているので温度が均一になるのに長い待ち時間を要し、複数回の熱サイクル実験が必要とされた本研究ではプログラム式温度制御器 (Rigaku, PTC-20A) が威力を発揮することとなった。単層カーボンナノチューブは空気中ではおよそ 600 K で酸化される。この実験では 6×10^{-5} Pa の真空中で加熱 (熱電対付きタングステンヒータを用いた) した。

実験に用いた X 線回折装置は Rigaku, RINT-2000(18 kW Cu rotor-target, 水平ゴニオメータ) である。

3. 実験結果と議論

3.1. 室温での実験

290 K でのプロファイルを図 2 に示す。散乱ベクトル $Q = 1.70 \text{ \AA}^{-1}$ 以下で 5 つのピークが見られる。それぞれのピーク位置は Thess 等⁽³⁾の結果と 4% の精度で一致した。Thess 等は一様な電子分布の同じ直径 $D = 13.80 \text{ \AA}$ のチューブがファンデワールスギャップ $V = 3.15 \text{ \AA}$ (この値は、グラファイトの値と同じ) をもち二次元三角格子状 (格子定数 $L_0 = D + V$) に配列しているとしてプロファイルを説明した。Fig. 2 の $Q_{10} = 0.430 \text{ \AA}^{-1}$ から $L_0 = 4\pi/\sqrt{3} Q_{10} = 16.93 \pm 0.05 \text{ \AA}$ が求まった。この値は Thess 等の 16.95 \AA と良く一致している。(10) ピーク幅 $\Delta(2\theta)$

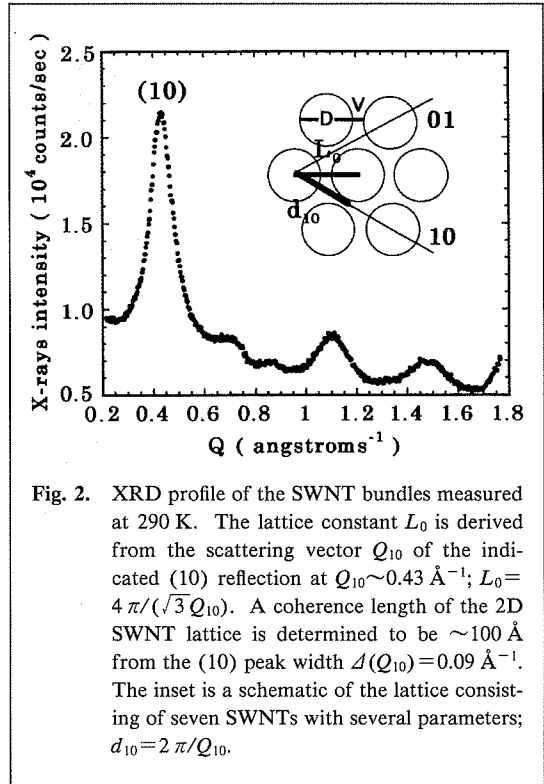


Fig. 2. XRD profile of the SWNT bundles measured at 290 K. The lattice constant L_0 is derived from the scattering vector Q_{10} of the indicated (10) reflection at $Q_{10} \sim 0.43 \text{ \AA}^{-1}$; $L_0 = 4\pi/(\sqrt{3} Q_{10})$. A coherence length of the 2D SWNT lattice is determined to be $\sim 100 \text{ \AA}$ from the (10) peak width $\Delta(Q_{10}) = 0.09 \text{ \AA}^{-1}$. The inset is a schematic of the lattice consisting of seven SWNTs with several parameters; $d_{10} = 2\pi/Q_{10}$.

$= 1.6^\circ$ から二次元三角格子のコヒーレンス長さを見積るとおよそ 100 \AA となった。この値もまた Thess 等の値 $\sim 100 \text{ \AA}$ と良く一致した。このことは、同じ直流アーク放電法で合成された我々の単層カーボンナノチューブ束と Thess 等のそれは同質のものであることを示す。

3.2. 熱サイクル実験

室温から 1600 K の間で熱サイクルを行ったときの単層カーボンナノチューブ束の格子定数と温度との関係を図 3 に示す。熱履歴のあることが見て取れる。つまり、初回の昇温では 650 K まで急激に収縮し、高温では緩やかに収縮している。降温時は 650 K での折れ曲がりが見られなくなる。2 回目と 3 回目ではこの折れ曲がりが見られない。ここでの格子定数は、290 K から 1600 K の範囲で、 $L_0 = 16.778 + 4.6357 \times 10^{-5} T - 1.414 \times 10^{-7} T^2 + 4.78 \times 10^{-11} T^3$ と表現される。この式は束に固有な格子定数と温度との関係を表わすものと考えられる。

初回の昇温で観測された急激な熱収縮とそれに関連する 650 K での折れ曲がりの原因について、次の 3 つの因子を検討した。つまり、(1) グラファイトの熱膨張が 673 K で収縮から膨張へと変わること起因するチューブ直径の変化、(2) 束表面に吸着していたガス分子の真空加熱による脱離効果、(3) マットまたはカラー表面のいたるところに付着している Ni 微粒子の 631 K での磁気相転移による効果のそれぞれについて検討した。

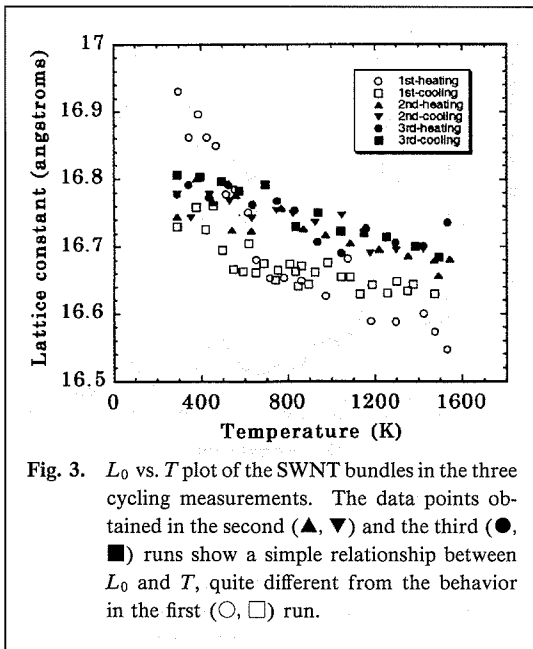


Fig. 3. L_0 vs. T plot of the SWNT bundles in the three cycling measurements. The data points obtained in the second (\blacktriangle , \blacktriangledown) and the third (\bullet , \blacksquare) runs show a simple relationship between L_0 and T , quite different from the behavior in the first (\circ , \square) run.

グラファイトの面内原子間距離は 673 K までわずかに縮み、それ以上の温度で膨張^{(12), (13)}することが知られている。膨張率は 300 K で $-1.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 673 K で 0, 1500 K で $1.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ である。このデータをもとにチューブ直径の収縮を 300 K から 673 K までの範囲で評価した結果 Fig. 3 に示す観測された値の 0.2% に過ぎないことが分かった。このことから (1) の効果は除外できる。

次に束表面に吸着していたガス分子の真空加熱による脱離の影響を明かにする為、3 回の熱サイクル実験の後、290 K で試料を大気にさらした。この時の格子定数は $17.03 \pm 0.05 \text{ \AA}$ であった。この値は、初回の昇温前の値 $16.93 \pm 0.05 \text{ \AA}$ より少し大きい、また、この値は真空にしても変化しなかった。1600 K まで昇温 (4 回目, Fig. 3 に示していない) したときの結果は、大気にさらしたことによって生じた“ずれ” $0.10 \pm 0.05 \text{ \AA}$ はあるものの初回のそれに一致していた。このことから 650 K までの急激な収縮は外的要因によると考えられる。つまり、大気にさらされて束表面に吸着したガス分子は、チューブ間距離を引き離し、それぞれの束内での初期の格子定数へ完全に引き戻す効果をもたらすと考えられる。しかしながら、この昇温脱離では 650 K での折れ曲がりやを説明することはできない。次に述べる Ni 粒子の強磁性・常磁性転移によって説明される。

マットはアーク放電炉内部の任意の位置に堆積している。走査電子顕微鏡観察によると、カラー部分のマットには高い密度で束が生成されていることが分かった。この部分のマットは、また、高い密度で Ni 微粒子を含ん

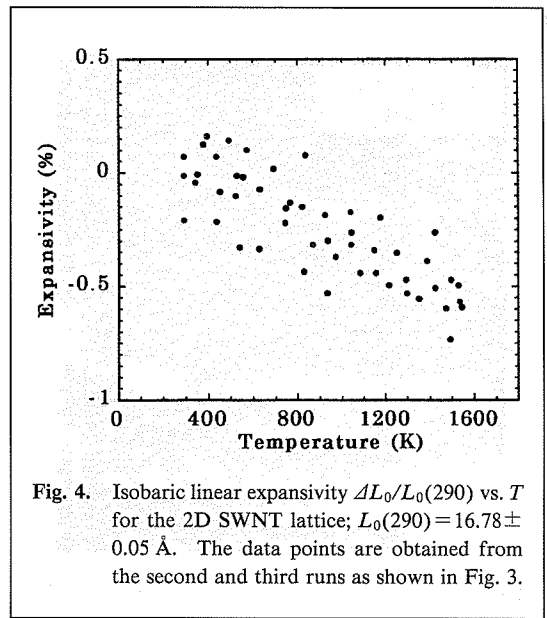


Fig. 4. Isobaric linear expansivity $\Delta L_0/L_0(290)$ vs. T for the 2D SWNT lattice; $L_0(290) = 16.78 \pm 0.05 \text{ \AA}$. The data points are obtained from the second and third runs as shown in Fig. 3.

でいる。絡み合った束が観測された形を保ち続けるには何らかの力が働いているものと思われる。強磁性金属の細線をマットに挿入し、引き抜くと何がしかの束が取り出せるが、これは磁気的な力がその一つであることを示していると思われる。同じことは、非磁性の Pt 細線⁽¹⁴⁾でも見られ、いまひとつがファンデアワールス力であると考えられる。これらから、Ni のキュリー温度 631 K 以上で束は磁気的拘束を失い、この非拘束状態は室温へ冷却したとき完全にはなくとも持続すると予想される。その理由として試料が Fig. 1 に見られるように緩くプレスされているためであろう。これらを総合すると格子定数の 650 K での折れ曲がりやと温度履歴について最も可能性のある原因として、Ni 微粒子の磁気相転移が考えられる。

さて、1 回目と 2 回目の熱サイクルで観測された格子定数のわずかな違い、 $0.10 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 、の起源を明かにするのはたやすくはないが、もし束を構成するチューブに半径方向の歪が残っており、2 回目の熱サイクルで円形に近づくと仮定すればその大きさは理解できる。すなわち、1 回目と 2 回目の熱サイクルで観測された格子定数のわずかな違い $0.10 \pm 0.05 \text{ \AA}$ と C(10, 10) チューブ直径 13.56 \AA とから半径方向の歪は、およそ 0.7% と評価される。この値は基板上に置かれた C(10, 10) チューブが 2% の半径方向の歪をもつとする分子力学計算結果⁽¹⁵⁾と整合する。

Fig. 4 は、2 回目と 3 回目の熱サイクルのデータから得られた束の半径方向の熱膨張を示す。290 K から 330 K までのデータ点についての直線回帰解析をおこない、束の半径方向の熱膨張率 α_r が $(-1.52 \pm 0.05) \times 10^{-6}$

K^{-1} と求まった。この値を C_{60} 固体⁽¹⁶⁾やグラファイト(c軸方向)の値^{(12), (13)}と較べてみると、一桁小さく、符号が反対であることが明かになった。さらに1300 Kから1550 Kまでのデータ点についても同様の解析をした結果、 $\alpha_{\perp} = (-2.48 \pm 0.05) \times 10^{-6} K^{-1}$ であった。もしも、この温度範囲での束の軸方向の熱膨張率 α_{\parallel} が気相成長カーボンファイバーの値[1500 Kで $(1.2 \sim 1.8) \times 10^{-6} K^{-1}$]⁽¹⁷⁾、または、グラファイト(a軸方向)の値[1500 Kで $\sim 1.2 \times 10^{-6} K^{-1}$]^{(12), (13)}に等しいと仮定するならば、束の体積膨張率 $\alpha_v = \alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}$ は負であることが導かれる。この仮定は面内の炭素原子間の結合強度はグラファイトと単層カーボンナノチューブとで同等という計算結果^{(18), (19)}によって正当化されるだろう。

一般に、負の体積熱膨張率はグリューナイゼン因子⁽²⁰⁾の考察により理解される。すなわち、統計力学によれば体積熱膨張率はグリューナイゼン因子を使い次の表現式で与えられる、

$$\Delta V/V = -\kappa k_B T V \sum \ln \nu_j / \ln V = \kappa k_B T V \sum \gamma_j,$$

$$\sum \gamma_j = -\sum \ln \nu_j / \ln V,$$

κ は圧縮率、 γ_j はそれぞれの振動数に対するグリューナイゼン因子、 V は原子体積である。単層カーボンナノチューブ束では、圧縮率が正⁽²¹⁾であるので、 $\sum \gamma_j$ は負である、つまり、体積の減少とともに格子振動周波数が低下すると期待される。 $\sum \gamma_j$ が負であることの物理的理解は、束の二次元三角格子についてのフォノン分散実験によって与えられるだろう。そのような試みの一つがZnSタイプの結晶でなされている。すなわち、ZnSタイプの結晶では $\sum \gamma_j$ が負であることが分かっている。理論的⁽²²⁾にZnSタイプの結晶では横振動モードが負の $\sum \gamma_j$ を与え、その効果は縦振動モードより強いことが示されている。

4. 結論と課題

二次元三角格子配列した単層カーボンナノチューブ束について室温から1600 Kまでの温度範囲でX線回折実験をおこなった。格子定数は1600 Kまで熱収縮することがわかった。初回の熱サイクルで格子定数と温度との関係が650 K近傍で折れ曲がること、さらにその関係に履歴が観測されたが、その原因として、吸着分子の真空加熱による脱離とNi粒子の磁気相転移との双方の関与を明かにした。

当初のもくろみである、束がほぐれてゆく過程または束内でのチューブの再構成過程を実験で捉えることはできなかった。ごく最近の研究で1.25 MeVの電子ビームを照射することで束内のチューブの融合⁽²³⁾がみいだされている。融合をおこしたチューブは依然として束を構成していることから束をほぐすことは簡単ではないようにおもわれる。が、今後より高温での実験が望まれる。

謝辞

本研究はいわき明星大学ハイテクリサーチセンターに設置された粉末X線回折装置を用いておこなった。ここに設置に尽力頂いた方々にお礼を申し上げます。

文 献

- (1) R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1992), 2204.
- (2) H. Ajiki, Doctor Thesis (University of Tokyo), (1995).
- (3) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer and R. E. Smalley, *Science*, **273** (1996), 483.
- (4) C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and J. E. Fischer, *Nature (London)*, **388** (1997), 756.
- (5) H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **260** (1996), 471.
- (6) J. Yamashita, H. Hiura, Y. Ohshima, and K. Takayanagi, *Appl. Phys. Lett.*, **74**(1999), 2450.
- (7) Y. Yosida, S. Shida, T. Ohsuna, and N. Shiraga, *J. Appl. Phys.*, **76** (1994), 4533.
- (8) C-H. Kiang, W. A. Goddard III, R. Beyers, and D. S. Bethune, *Carbon*, **33** (1995), 903.
- (9) M. Bockrath, D. D. Cohen, O. L. McEuen, N. G. Chopra, A. Zettl, A. Thess, and R. E. Smalley, *Science*, **275** (1997), 1922.
- (10) S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerlings, and C. Dekker, *Nature (London)*, **386** (1997), 474.
- (11) *Thermal Expansion/Metallic Elements and Alloys, in Thermophysical Properties of Matter, The TPRC Data Series Vol. 12*, edited by Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor, and P. D. Desai (Plenum, New York, 1975), p. 226.
- (12) E. G. Steward, B. P. Cook, and E. A. Kellet, *Nature (London)*, **187** (1960), 1015.
- (13) W. C. Morgan, *Carbon*, **10** (1972), 73.
- (14) P. G. Collins, A. Zettl, H. Bando, A. Thess, and R. E. Smalley, *Science*, **278** (1997), 100.
- (15) T. Hertel, R. E. Walkup, and P. Avouris, *Phys. Rev.*, **B58** (1998), 13870.
- (16) P. A. Heiney, G. B. M. Vaughan, J. E. Fischer, N. Coustel, D. E. Cox, J. R. D. Copley, D. A. Neuman, W. A. Kamitakahara, K. M. Greegan, D. M. Cox, J. P. McCaule, Jr., and A. B. Smith III, *Phys. Rev.*, **B45** (1992), 4544.
- (17) *Carbon nanotubes, Preparation and Properties*, edited by T. W. Ebbesen (Chemical Rubber, Boca Raton, FL, 1997), p. 96.
- (18) J. P. Lu, *Phys. Rev. Lett.*, **79** (1997), 1297.
- (19) E. Hernandez, C. Goze, P. Brenier, and A. Rubio, *Phys. Rev. Lett.*, **80** (1998), 4502.
- (20) T. H. K. Barron, J. G. Collins, and G. K. White, *Adv. Phys.*, **29** (1980), 609.

- (21) J-P. Salvetat, G. A. Briggs, J-M. Bonard, R. R. Basca, A. J. Kulik, T. Stockli, N. A. Burnham, and L. Forro, *Phys. Rev. Lett.*, **82** (1999), 944.
- (22) M. Blackman, *Philos. Mag.*, **3** (1958), 831.
- (23) M. Terrones, H. Terrones, F. Banhart, J.-C. Charlier, and P. M. Ajayan, *Science*, **288** (2000), 1226.

● 吉田喜孝 (よしだ よしたか)
いわき明星大学理工学部物性学科

〈専門分野〉
炭素複合材料