多層カーボンナノチューブの走査型電子顕微鏡観察

前野 智和a

走査型電子顕微鏡を用いて,多層カーボンナノチューブ(MWCNT)の形状を観察した.またMWCNTの熱処理に よる損傷を検討するために,各々320,340,360,380,400,420,440,460℃,加熱時間3時間の単回加熱と,100,200,300, 400℃,加熱時間3時間の反復加熱を行い,MWCNTの形状を観察した.ナノ物質に該当しない太さあるいは針状では なく立体構造をしたMWCNTが多数見られた.単回加熱の結果,MWCNTは440℃を超えると損傷が見られ,反復加熱 では300℃から400℃の間で燃焼する事が確認できた.反復加熱では金属酸化物と考えられる不純物の他, 300℃まで に燃焼する有機物,400℃以上に加熱しても燃焼しない有機物の不純物が見られた.

キーワード:多層カーボンナノチューブ,走査型電子顕微鏡,形状観察,熱処理,不純物

はじめに

多層カーボンナノチューブ(以下MWCNTと略す)は、 立体形状の一辺が100 nm以下のナノ物質で、かつアスベ ストに似た針状の形状をしていると考えられており、アス ベストと同様に人体に対し毒性を持つのではないかと懸念 されている.当センターでも平成21年度以降、MWCNTに 関する研究を行ってその毒性を調査している¹⁾.

一方で、MWCNTには不純物が含まれるとの報告もある ^{2,3)}.実験動物に投与して毒性を調査する場合には、形状 や不純物の存在など、MWCNTについて予め熟知しておく 必要がある.本研究では、走査型電子顕微鏡(以下SEM と略す)を用いてMWCNTの形状を観察した.また、熱処 理によるMWCNTの損傷を検討する目的で、単回及び反復 加熱を行い、その影響を観察したので報告する.

実験方法

1. 試薬

MWCNTは、厚生労働科学研究費補助金(化学物質リス ク研究事業)にて分与された三井物産製を用いた.塊状に なったMWCNTをエタノールに浸漬して分散させ,さらに アセトン(いずれも富士フイルム和光純薬株式会社製)を 加えて洗浄し、SEM観察用ホルダー上に滴下した.

2. 熱処理

熱処理にはいすゞ製作所製マッフル炉STL-11Kを用いた. 単回加熱では,一度だけ設定温度まで加熱し,3時間温度 を保持(設定温度は320,340,360,380,400,420,440,460°C の8段階)してから,放熱後にSEM観察した.反復加熱で は,設定温度で3時間加熱したのち放熱してからSEM観察 する工程を,設定温度を100,200,300,400°Cと上昇させ て都合4回繰り返した.

3. SEM観察

SEM観察には日本エフイー・アイ社製Nova Nano SEM 230を使用し,主に加速電圧5 kVで二次電子像を観察する ほか,同15 kVで反射電子象観察や元素分析を行った.

結果と考察

1. MWCNTの形状および単回加熱の影響

写真1に,単回加熱したMWCNTのSEM像を示す.加熱 処理に関わらずMWCNTの形状は様々で,(c)や(e)に示し た写真では一辺が100 nm以下の細長い形状をしているが, (b)や(f)に示した写真では一辺が400-600 nm程度の太い棒 状になっている.(a)や(g)に示した写真ではMWCNTが複 雑に絡み合い,かつ結合している様子がわかる.

単回加熱の影響について, (a)から(g)までは各MWCNT に変化は見られないものの, (h)では拡大図に示す通り痩 せる損傷が見られた.このため, MWCNTは440℃を超え る熱処理によって燃焼していくものと考えられた.

2. 反復加熱の影響

写真2,3に, MWCNTを(a)加熱前と(b)100℃, (c)200℃, (d)300℃, (e)400℃で断続的に反復加熱した場合のSEM像 を示す. なお紙面の都合上, 一部の像を割愛している.

(a)加熱前と比較して,(b)から(d),つまり加熱温度100-300℃までは、反復加熱を行ってもMWCNTの形状に大き な変化は見られなかった.これに対して(e)の400℃では、 MWCNTは燃焼し一部が消失した.単回加熱では440℃ま で損傷は見られなかったものの、反復加熱では熱衝撃を受 けて脆くなるため、単回加熱より低い温度で燃焼が始り 300℃から400℃の間で一部が消失するものと考えられた.

なお、単回及び反復のいずれの加熱でも、MWCNTの太 さなど形状の差異による損傷挙動の違いはなかった.

*東京都健康安全研究センター薬事環境科学部生体影響研究科 169-0073東京都新宿区百人町3-24-1



写真1. 単回加熱したMWCNTのSEM像 加熱温度は320℃から460℃である



写真2. 反復加熱したMWCNTのSEM像(例1) (c)加熱温度200℃の像は割愛した



写真3. 反復加熱したMWCNTのSEM像(例2) (b)加熱温度100℃の像は割愛した



写真4. 不純物のSEM像(例1:白矢印先の白点)



写真5. 不純物のSEM像(例2:白黒矢印の先)

(a)

3. 不純物の観察

写真4に, MWCNTを反復加熱した時に, (a)加熱前には 見られないものの(加熱前は液体であったと推定する), (b)100°Cで発現し(c)200°Cで消失し始め, (d)300°Cでは霧散 する不純物(白矢印先の白点)のSEM像を示す.

また写真5に, MWCNTを反復加熱した時に, (a)加熱前 から固体であるが(c)200℃程度で消失し始め, (d)300℃で は霧散する黒色の不純物(白黒矢印の先)のSEM像を示 す. MWCNTはSEM観察前にエタノールやアセトンにて洗 浄しており, 写真4および写真5の不純物は, これら溶剤の 洗浄では除去できない液体および固体の不純物と考えられ る.

写真6に, MWCNTを440℃で単回加熱しても存在する不 純物のSEM像を示す.反射電子像や元素分析の結果も参 照して考慮すると,(a)の物質には炭素と酸素だけが含ま れており,有機物の不純物と考えられた.(b)や(c)の物質 には,鉄や酸素,銅や硫黄,さらにケイ素やアルミニウム といった元素が含まれており,これらの物質は金属酸化物 の不純物と考えられた.なお金属酸化物の不純物は,個々 の物質で含有する元素が大きく異なり,不純物の起源を推 定することは出来なかった。

まとめ

SEM観察により, MWCNTは一辺が400-600 nmと太い場合があり,また複雑に絡み合い,かつ結合していることを確認した. MWCNTは熱処理の影響を受け,3時間の単回加熱では440℃を超えると損傷が見られ,3時間づつの反復加熱では300℃から400℃の間で燃焼する事を確認した.

MWCNTには不純物が含まれ,300℃までの加熱で消失 する有機物の不純物や,400℃以上の加熱でも消失しない 有機物あるいは金属酸化物の不純物が含有することを確認 した.

文 献

- 東京都健康安全研究センター:事業概要22年度版, 2010.
- Srinkanth, I., Padmavathi, N., Prasad, et al. : *Bull. mater. Sci.*, **39**, 41-46, 2016.
- Peng X H., Liu C., Cheng H M. : Carbon, 46, 2003-2025, 2008.

(c)



写真6. 440℃で加熱した試料中に見られる 不純物のSEM像

Scanning Electron Microscope Observations of Multi-walled Carbon Nanotubes

Tomokazu MAENO^a

The shapes of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were observed using scanning electron microscope (SEM). To examine heat damage, the MWCNTs were heated once at temperatures of 320, 340, 360, 380, 400, 420, 440, 460°C for 3 hours, and then the nanotubes were repeatedly heated at 100, 200, 300, 400°C for 3 hours at each temperature. Many MWCNTs were too thin to be called nanoscale, so the nanotubes were intricately linked to build three dimensional structures, obscuring the needle shape which the MWCNTs held originally. The MWCNTs experienced structural damage at temperatures up to 440°C in just one heating, and the tubes burned out under 400°C during repeated heating. The results of repeated heating showed that observed metal oxide impurities and two types of organic matter impurities burned at about 300°C, but the organic matter impurities did not burn at temperatures over 400°C.

Keywords: multi-walled carbon nanotube, scanning electron microscope, shape observation, heat treatment, impurity

 ^a Tokyo Metropolitan Institute of Public Health
3-24-1, Hyakunin-cho, Sinjuku-ku, Tokyo, 169-0073, Japan