

単層カーボンナノチューブの生成と生成機構

丸山 茂夫

東京大学大学院工学系研究科

1. はじめに

1993年に NEC の飯島ら¹⁾によって発見された単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNTs)は、図 1(a)のように炭素原子が筒状に配列した直径約 1nm 長さは数 μm から数十 μm 以上の炭素材料である。一方、この SWNTs に先立って同じく飯島²⁾によって発見された多層カーボンナノチューブ(MWNTs)は、図 1(c)に示すようにナノチューブが入れ子状となった多層構造である。MWNTs は、従来から工業材料として用いられてきた炭素繊維の究極の形であり、数十 nm 程度から数十 nm までの直径の材料が生成されている。図 1(b)は SWNTs がファンデルワールス力によって束となった構造、図 1(d)は、SWNT の内部にフラーレン C_{60} がつまったピーポッドとよばれる構造である。特に、カーボンナノチューブの基本となる SWNTs は、その直径と巻き方によって金属や半導体になるなどの電気的特性、極めて強靱な機械的特性、ダイヤモンドを超える熱伝導特性などが期待され、Smalley ら³⁾によるレーザーオープン法やアーク放電法⁴⁾による選択的 SWNT 多量合成法が報告されて以来、ナノテクノロジーの代表的な新素材として注目を浴びている。

SWNT の直径と巻き方の幾何学形状はカイラル指数(n, m)によってユニークに決定され⁵⁾、カイラル指数によって金属や半導体になるなどの、電気的、光学的、機械的、化学的に特異な物性を示し⁵⁻⁸⁾、例えば、電子素子、平面型ディスプレイなどのための電界放出電子源、光学素子、走査型プローブ顕微鏡の探針、熱伝導素子、高強度材料、導電性複合材料などとして利用するための応用研究が活発に行われている^{9,10)}。

現在では、個々の SWNT の幾何学形状やカイラリティまで STM^{11,12)}、共鳴顕微ラマン¹³⁾、近赤外蛍光分光¹⁴⁾によって測定できるようになり、レーザーオープン法やアーク放電法に加えて、炭化水素、一酸化炭素やアルコールを炭素原料とした触媒 CVD 法¹⁵⁾(Catalytic chemical vapor deposition, CCVD) によって、より大量で安価な合成が可能となりつつある。本報では SWNT の幾何学形状と特異な電子状態、共鳴ラマン散乱について簡単に触れた後、レーザーオープン法、アーク放電法と CCVD 法による SWNT 生成の現状と透過型電子顕微鏡(TEM)、走査電子顕微鏡(SEM)、吸収分光や近赤外蛍光分光によるカイラリティ分布の見積もり、熱重量分析による評価について概説し、最後に SWNT の生成メカニズムについて議論する。

2. SWNT の幾何学構造と電子状態

SWNT の幾何学構造は、図 2 に示すように

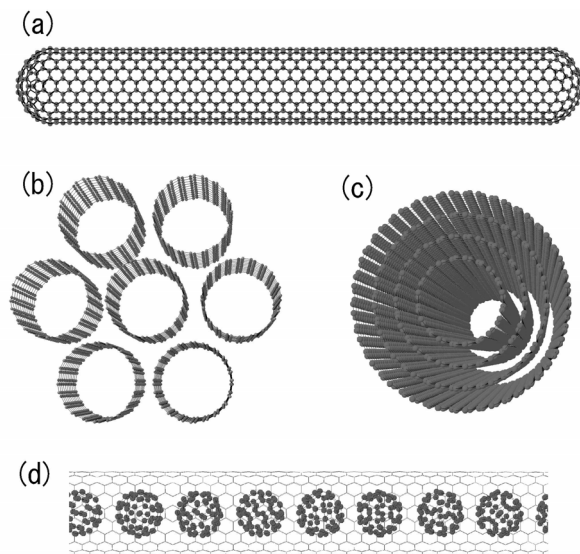


図 1. カーボンナノチューブの分子構造
(a) 単層カーボンナノチューブ, (b) 単層カーボンナノチューブの束 (バンドル), (c) 多層カーボンナノチューブ, (d) ピーポッド

グラファイト一層(グラフェン)の一部を切り出して丸めることで作ることができる。ここで、六方格子の基本格子ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ を用いて定義されるカイラルベクトル

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$$

あるいは、カイラル指数(n, m)を決めれば、SWNTの幾何学構造がユニークに決定できる。ここで、カイラルベクトルの長さ

$$C_h = \sqrt{3}a_{c-c}\sqrt{n^2 + nm + m^2}$$

がチューブ円周の長さとなり、チューブ直径 d_t は、

$$d_t = \frac{C_h}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}}{\pi}\sqrt{n^2 + nm + m^2}$$

で表される。ここで、 a_{c-c} は炭素原子間距離(0.144 nm)である。

カイラル指数のとりかたは対称性から n, m とともに正として $n \geq m$ の場合を考えれば十分で、図3に示すような様々な(n, m)に対応する幾何学構造のSWNTが考えられる^{5,6)}。

SWNTの電子状態密度関数(eDOS)は、グラフェンの2次元分散関係

$$E_{g2D} = \gamma_0 \sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos\frac{k_y a}{2} + 4\cos^2\frac{k_y a}{2}}$$

(重なり積分を無視して π バンドと π^* バンドが対称となる線形近似をしたもの、 γ_0 : 最近接炭素の相互作用、 $a = \sqrt{3}a_{c-c}$: 格子定数、 k_x, k_y : 波数ベクトルの x, y 方向成分) を基礎として、SWNTの幾何学構造となるための周方向の周期境界条件と軸方向の周期性を考えることで見積もられ、図4に示すように、周方向の周期境界条件に起因する van Hove 特異点と呼ばれる鋭いピーク(発散)が現れる^{5,6)}。ちなみに、カイラル指数(n, m)の $(n-m)/3$ が整数であると金属で、それ以外は半導体となることが良く知られている¹⁶⁾。正確にはアームチェア($n = m$)だけが金属で、 $(n-m)/3$ が整数かつ $n \neq m$ の場合はゼロバンドギャップ半導体となる¹⁷⁾。

電子状態密度の鋭いピークのため、伝導帯と価電子帯の特異点同士のエネルギーギャップ(図4の E_{11}, E_{22} など)と共鳴する励起光によって極めて選択的な吸収、蛍光や共鳴ラマンが得られる。利用した励起光との共鳴条件がSWNTの直径とカイラル指数に強く依存することになり、すべてのカイラル指数のSWNTに対して、ナノチューブ直径を横軸に、エネルギーギャップを縦軸にプロットした Kataura プロット¹⁸⁾が共鳴ラマン散乱の解釈の上で非常に便利である。図5は、 $\gamma_0 = 2.9$ eV, $a_{cc} = 0.144$ nm とした場合^{13, 19)}の kataura プロットである。ここ

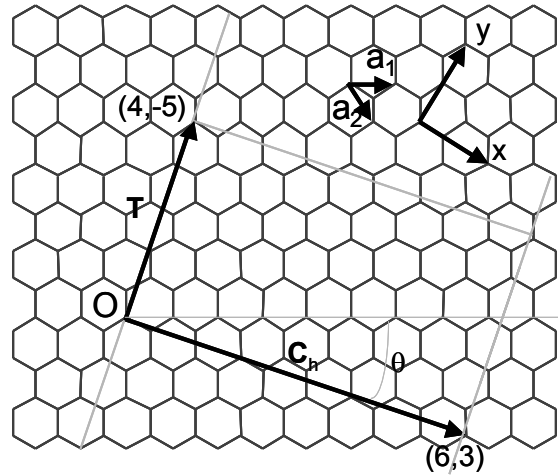


図2. カーボンナノチューブの幾何学構造ベクトル \mathbf{T} とベクトル \mathbf{C}_h で作る平行四辺形を切り出し、 \mathbf{C}_h が円周となるように丸めるとSWNTの構造が作れる。図では例として $\mathbf{C}_h = (6,3)$ としている。

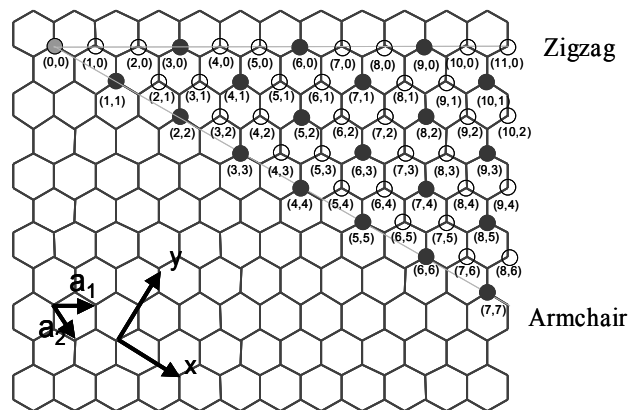


図3. カーボンナノチューブのカイラル指数

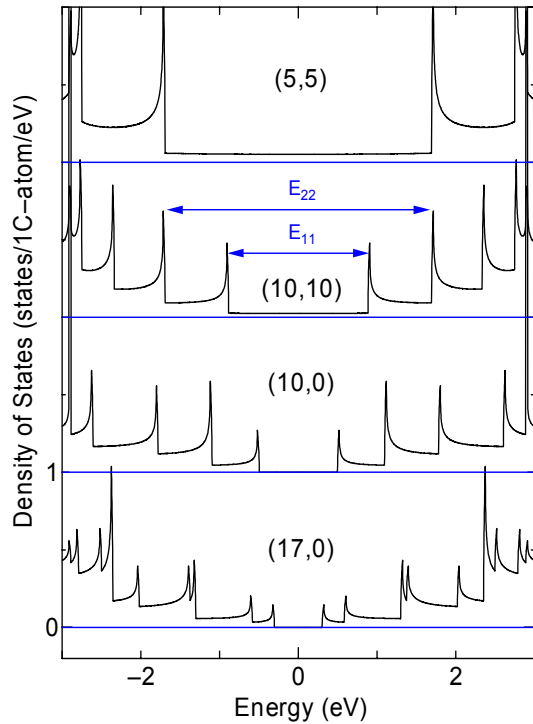


図4. SWNTの電子状態密度 eDOS の例

で、白丸は金属ナノチューブ、黒丸は半導体ナノチューブを表す。直径に対する最小エネルギーギャップの変化 $E_{11}(d_i)$ は、大雑把には、金属SWNTと半導体SWNTに対してそれぞれ、

$E_{11}^M(d_i) = 6a_{cc}\gamma_0/d_i$, $E_{11}^S(d_i) = 2a_{cc}\gamma_0/d_i$ と表せ、金属SWNTでは、 $E_{11}^M(d_i)$, $2E_{11}^M(d_i)$, $3E_{11}^M(d_i)$...で、半導体SWNTでは、 $E_{11}^S(d_i)$, $2E_{11}^S(d_i)$, $4E_{11}^S(d_i)$, $5E_{11}^S(d_i)$, $7E_{11}^S(d_i)$...で励起光と共鳴するが、実際にはカイラル指数に依存して、Trigonal warping 効果によって⁽¹⁹⁾, 相当な幅を持つ。著者の Web ページに(40,40)までの全てのカイラリティに対する1次元電子状態密度とズームすることでカイラリティの確認が可能な Kataura プロットを掲載している²²⁾。

3. 単層カーボンナノチューブの共鳴ラマン散乱

SWNT の評価法としては、電顕観察に加えて、図6に測定例を示した共鳴ラマン分光が極めて有力である²¹⁾。図6の 1590 cm^{-1} 付近に見られるラマンピークはグラファイト由来のGバンド(炭素原子の格子面内振動による)であり、SWNT の場合には筒状に閉じた構造をとるためにゾーンフォールディングによって様々なモードに分裂する^{5,22)}。また、 1350 cm^{-1} 付近に見られるブロードなピークはDバンドと呼ばれ、アモルファスカーボンなどによるものと欠陥を有するナノチューブの二重共鳴に起因

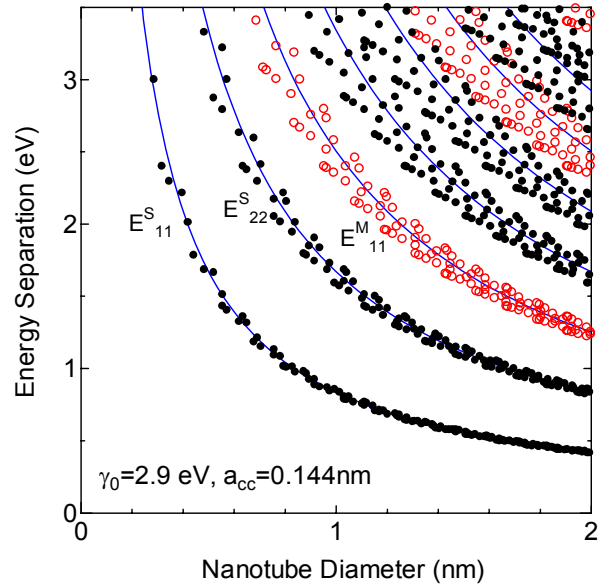


図5. SWNT 直径と共鳴エネルギー (Kataura プロット)

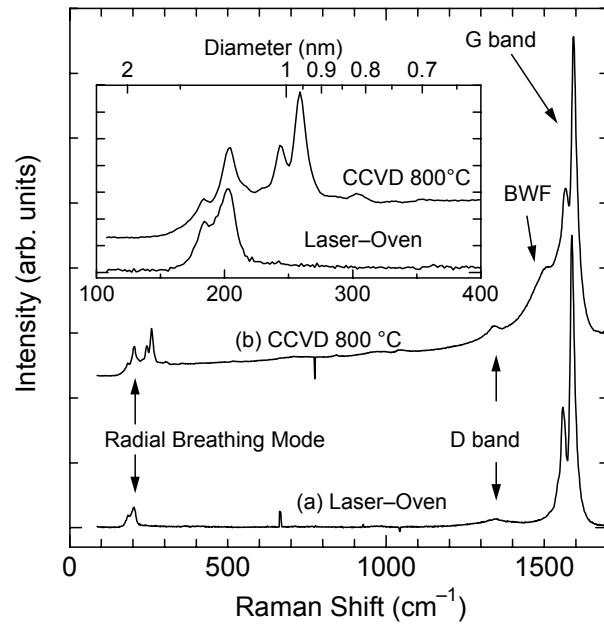


図6. SWNTsの共鳴ラマン
(a) レーザーオープン法試料, (b) ACCVD 法試料

するものが含まれる²³⁾. SWNT に特徴的なのが 100~350 cm^{-1} 付近に見られるラジアルブリージングモード(RBM)と呼ばれるピークであり、チューブ直径が全対称的に伸縮する振動モード A_{1g} に対応し、そのラマンシフト量はおおよそナノチューブの直径に反比例する。つまり、SWNT の直径 d_t (nm) とラマンシフト ν (cm^{-1}) とのほぼ反比例の関係式から SWNT の直径を見積もることが可能である。最初に提案された関係式²⁴⁾ $d_t = 223.75/\nu$, SWNTs がバンドルとなることによるブルーシフトを陽的に表現した関係式²⁵⁾ $d_t = 232/(\nu-6.5)$, 近赤外蛍光との比較で提案された関係式¹⁴⁾ $d_t = 223.5/(\nu-12.5)$, TEM, X線回折や単独の SWNT の顕微ラマン分光などによる検証でよく合うといわれている関係式^{13,19)} $d_t = 248/\nu$ が知られているが、本報では最後の関係式を用いる。

実験的に観察されるのは共鳴ラマン散乱である。図4に例を示したような van Hove 特異点による電子状態密度の鋭いピークのため、図5の Kataura プロットとの比較が、共鳴ラマン散乱の解釈の上で非常に有効である。

図7には、後述のアルコール CCVD 法²⁶⁻²⁸⁾で生成された SWNT の RBM を、ライス大学で HiPco 法^{29,30)}によって生成されたもの (Batch #HPR113.4, 反応圧力 30 気圧, 反応温度 950°C, 触媒は $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を 1 ppm) と比較して示す。SWNT の共鳴条件と対応させるために、図7上部に横軸をラマンシフトに比例させた Kataura プロット ($\gamma_0 = 2.9 \text{ eV}$, $a_{cc} = 0.144 \text{ nm}$) を示した。励起レーザーのエネルギーの $\pm 0.1 \text{ eV}$ 程度の範囲の SWNT が共鳴すると考えると、波長を3通り (488 nm, 514.5 nm, 633 nm) に変えたときの、RBM の波形の差異がおおよそ理解できる。例えば、488 nm で励起した場合 200 cm^{-1} 近傍のラマンピークは半導体 SWNT により、240~300 cm^{-1} のピークは金属 SWNT によることがわかる。なお、金属 SWNT のバンドルがある場合には、図6(b)のように D バンドの近くに特有の Breit-Wigner-Fano (BWF) と呼ばれる^{18,21)}ピークが観察される。

4. レーザーオープン法・アーク放電法による生成

Smalley ら³⁾が初めて SWNT の多量合成に成功したレーザーオープン法は、現在でも、最も欠陥が少ない SWNT が生成できる手法の一つとして用いられている。電気炉を貫く石英管のなかに Ni/Co などの金属触媒を添加した黒鉛材料をおき、これを 1200 °C 程度に加熱し、500 Torr 程度のアルゴンガスをゆっくりと流しながらパルスレーザーを集光させて炭素材料を蒸発させるという極めて簡単な原理である。この手法はもともとフラーレンや金属内包フラーレンの高効率合成のために設計されたものであり、これらの合成法の違いは、原料となる炭素材料に 1 at. % 程度の金属触媒を加えるか否かのみである。純粋な黒鉛材料を用いればフラーレンが生成され、La や Sc などの遷移金属を加えれば金属内包

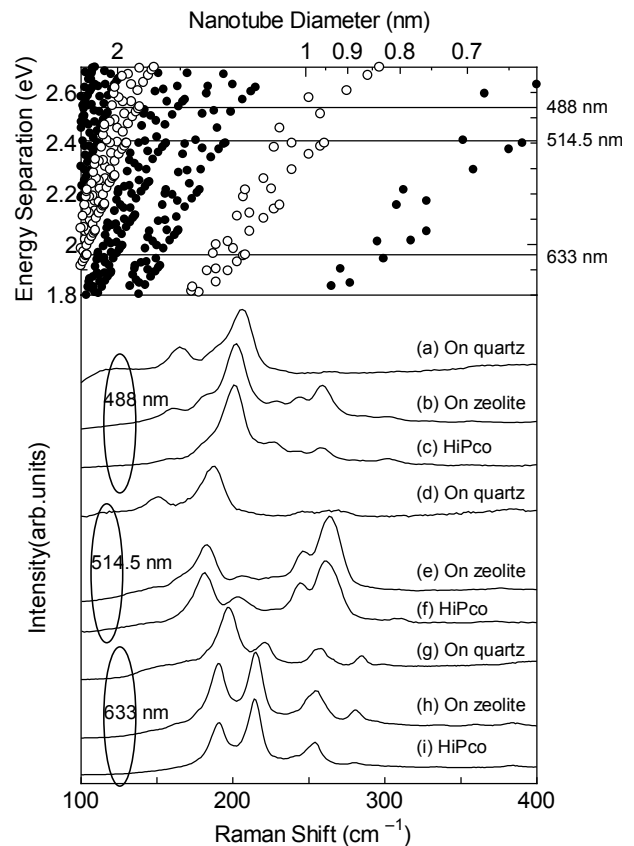


図7. ラマン散乱の比較 (RBM)

フラーレンが相当量生成され、Ni/Coなどの金属を加えるとSWNTが生成される。

レーザーオープン法では、生成物中のSWNTの収率を60%近くまで高効率合成することが可能であるが³⁾、アモルファスカーボン、炭素ナノ粒子、フラーレン、金属微粒子が相当量含まれる。これらを取り除くためには、450℃程度の大气中で酸化させる処理や過酸化水素、硝酸、塩酸、硫酸などと超音波分散濾過を組み合わせた処理などの精製方法が色々と工夫されている。これらの処理によって高純度のSWNTが得られるが、SWNT自体へのダメージが新たな問題として生じる。

アーク放電法⁴⁾の場合も、フラーレン生成用の装置がほぼそのまま用いられている。真空容器内を500 Torr程度のヘリウムガスで満たして、その中で対向する炭素電極間にアーク放電を起こさせる方法である。この場合も純粋な炭素電極を用いればフラーレンが合成され、Ni/Yなどの金属を数at.%加えるとSWNTが生成される。なお、最初に飯島²⁾が発見したMWNTは、純粋な炭素を用いたフラーレン生成条件で陰極の堆積物中に生成されたものであった。

レーザーオープン法とアーク放電法の最大の差異は、炭素や触媒を蒸発させる加熱がパルス状であるか定常的であるかにあり、フラーレン生成でもSWNT生成でも、パルスレーザー法では電気炉による高温加熱が必須で、アルゴンを緩衝ガスとするのが最適である。一方、アーク放電では補助的な保温は必要なく、ヘリウムが最適な緩衝ガスである。また、パルス幅の長い高出力CO₂レーザー³¹⁾を用いるとアーク放電に近い条件、パルスアーク放電³²⁾を用いるとレーザーオープン法と同様な条件が最適となる。

5. 触媒CVDによる大量合成

レーザーオープン法やアーク放電法よりも大量かつ安価にSWNTを生成することができる可能性があることから、近年、CCVD法による単層ナノチューブの生成方法が注目されている。MWNTについては、気相成長炭素繊維(Vapor-grown carbon fiber, VGCF)³³⁾の製法として実用化された方法の拡張で、フェロセンなどを熱分解して得られる金属微粒子を触媒としたベンゼンの水素雰囲気下での熱分解(1000℃~1300℃)による大量合成法とともに、シリコン基板上での鉄触媒によるエチレンの分解を用いて方向とサイズを揃えた生成法などが実現しているが³⁴⁾、SWNTについてはCCVDによる生成は難しかった。

Smalleyら¹⁵⁾が、COを炭素源とした触媒反応によってSWNTも生成できることを示唆し、その後、メタン、エチレン、アセチレン、ベンゼンなどの炭化水素の触媒分解によるSWNT生成が精力的に試みられている^{29,30,35-41)}。ここで、SWNT生成のキーとなるのは金属触媒の微粒子化であり、アルミナ、シリカ、MgOやゼオライトにFe/Co, Ni/Co, Mo/Coなどの金属や合金を担持させ、これらの粉末を用いることで数nm程度の金属微粒子が実現でき、炭素源とこれらの触媒の組み合わせによって、相当に高い純度のSWNT生成が可能となってきている。最近では、VGCFと同様に、フェロセンやFe(CO)₅などの有機金属液体や金属酸化物固体の溶液を反応路に気体状にして直接導入する方法でも、良質のSWNTが生成されて

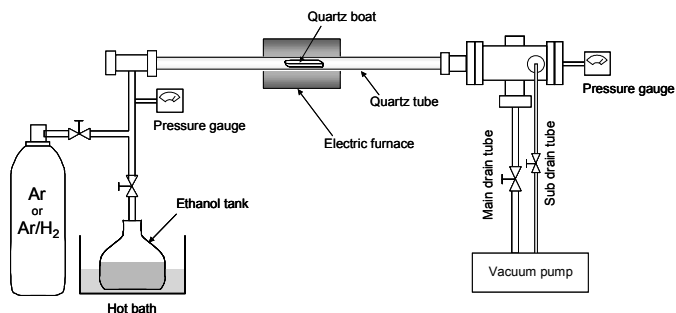


図8. アルコールを用いた触媒CVD(ACCVD)装置の概要

いる。特に、HiPco と呼ばれる^{29,30)}、高温・高圧条件下における CO の不均化反応 $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ を用いた SWNT 生成法は、1000℃の高温で行うことでアモルファスカーボンをほとんど含まない SWNT 生成が可能であり、現在 CO の圧力を 40 気圧まで高めて反応速度を向上させたプロセスでの量産品が市販されている。

一方、著者らは Fe/Co をゼオライトに担持する方法^{42,43)}の CCVD 法において新たにアルコールを炭素源として用いることで、飛躍的に純度の高い SWNT を比較的低温で生成可能なことを明らかとした^{26,27)}。具体的には、触媒金属 (Fe/Co 担体重量比各 2.5%) を耐熱性の USY ゼオライト (HSZ-390HUA) 上に微粒子状に分散させるため、酢酸鉄 (II) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}$ 及び酢酸コバルト 4 水和物 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を USY ゼオライトとともにエタノール (ゼオライト 1 g に対して 40 ml) 中で 10 分間超音波分散させたのち、80℃の乾燥器中で 1 時間乾燥し、再び 10 分間超音波分散し、80℃の乾燥器中で 24 時間以上乾燥させた。アルコールを用いた CCVD 法実験装置の概略を図 8 に示す。もともとはレーザーオープン法の装置のレーザー導入部にアルコール蒸気導入部を取り付けただけの極めて簡単なものである。炭素供給源としてエタノールを用い、電気炉温度 850℃、実験時間 1 時間の条件で作成した試料の SEM 写真および TEM 写真を図 9 および図 10 に HiPco 試料と比較して示す。直径およそ 1 nm の SWNT がバンドルになった状態で存在しており、アモルファスカーボン、MWNT やナノパーティクルなどの副生成物が存在しないことがわかる。低倍率の TEM や SEM によって全体を見渡した観察でも、約 300 nm 程度のゼオライト粒子を蜘蛛の巣状に取り囲むように太さ約 10 nm 程度の SWNTs バンドルが形成され、それ以外の副生成物が存在しないことがわかる。従来知られているいずれの方法においても精製過程なしでこのような純粋な SWNTs を生成することはできておらず、アルコールを炭素源とする CCVD が極めて有用な方法であることがわかる。

図 11 はエタノールを用いて電気炉温度を 600-900℃に変えて生成した試料のラマンスペクトルを、

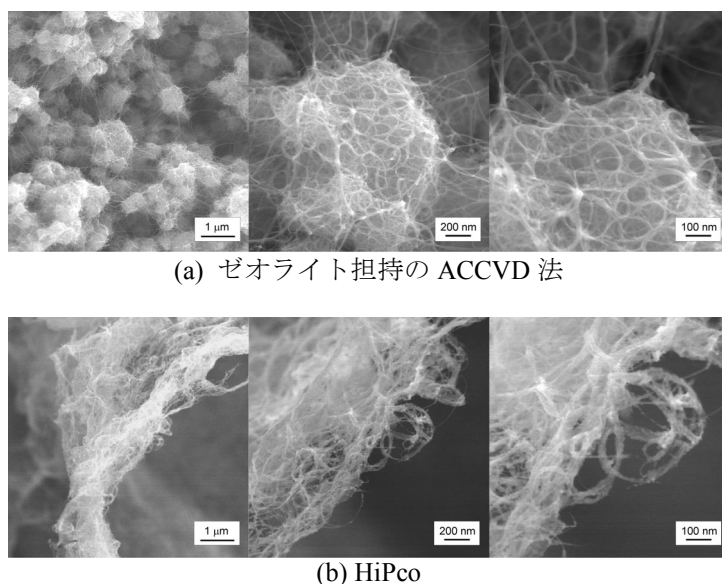


図 9. SWNTs の SEM 観察

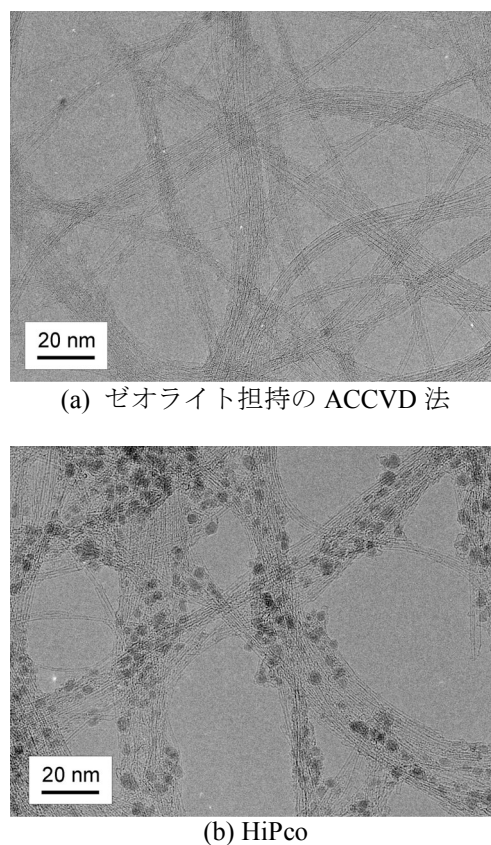


図 10. SWNTs の TEM 観察

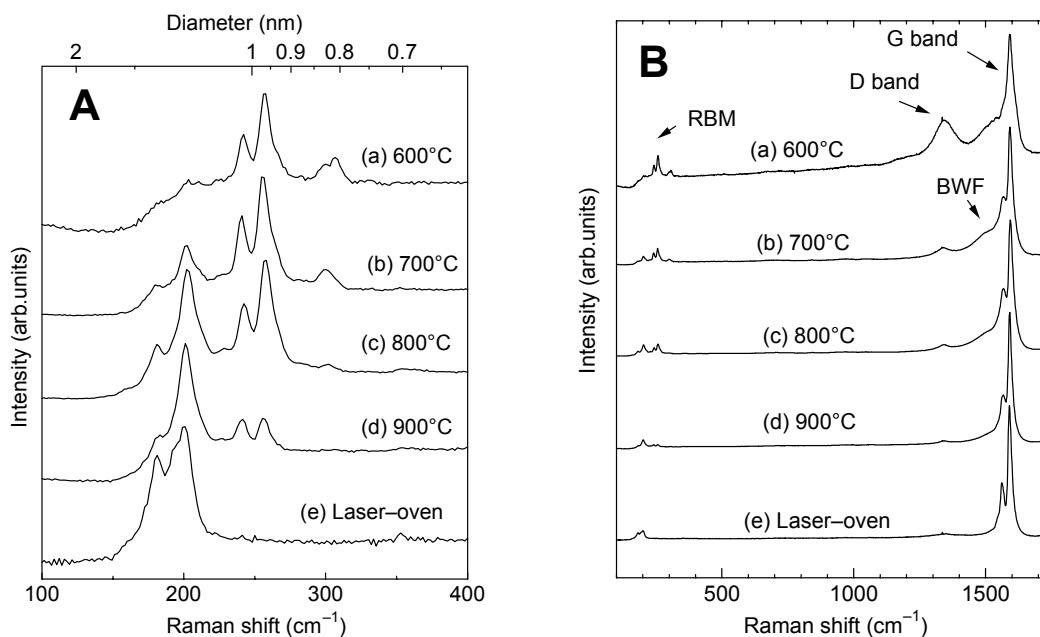


図 11. エタノールを用いた CCVD で生成した試料の共鳴ラマン散乱(励起 488nm)

レーザーオープン法によって生成した試料と比較したものである²⁶⁾。GバンドとDバンドの強度比、G/D比から試料中のアモルファスカーボンに対するSWNTsのおおよその収率が予測できる。600℃の生成試料は相当G/D比が低いが、それ以外の700-900℃での生成試料は高いG/D比を示し、良質なSWNTsであることが分かる。図11AのRBMより、600℃から900℃と温度が高くなるにつれて全体のピークの分布が低いラマンシフト側に移行しており、直径の太いSWNTが生成されていることがわかる。図11Aでは低温とするほどより細い金属SWNTによるピークが優勢となっており、これと同期して図11BにBWFピークが観察される。

アルコールCCVD法によって従来のCOや炭化水素を炭素源に用いたCCVD法と比較して低温・高純度SWNTs生成が可能となった原因は明確でないが、炭化水素とアルコールとの差である酸素原子が極めて重要な役割を果たしていると考えられる。従来の燃焼反応では、アルコールのような有酸素分子の燃焼では炭化水素の場合と比較して固体炭素であるススの生成量が極端に少ないことが知られており、酸素原子が炭素クラスターと反応して一酸化炭素あるいは二酸化炭素を生成する反応がこの理由と考えられる。アルコールCCVD法においても、金属触媒上でアルコール分子が解離してできる酸素原子が、同じく金属触媒上の炭素原子と反応して一酸化炭素あるいは二酸化炭素として脱離する反応がおこると想像できる。この場合に、金属触媒上で一旦もとのアルコールの炭素と酸素の結合が切れて、酸素原子が任意の炭素原子と反応すると考えると、おそらく、ダングリングボンドを有する炭素原子を選択すると考えられる。このダングリングボンドをもつ炭素原子は、後の分子動力学法シミュレーションでも明らかのようにその後はアモルファスカーボンに成長すると考えられ、このような酸素原子による選択的な炭素の除去反応がアルコールCCVDが比較的低温で単層カーボンナノチューブを選択的に生成するメカニズムと考えられる。

6. 基板への単層カーボンナノチューブの生成

アルコールを用いたCCVDによって比較的低温でのSWNTの合成が可能となることから、様々なデ

バイスへの応用を見据えて、シリコン基板や石英基板への直接合成が望まれる。そこで、触媒金属の酢酸塩をエタノールに溶解させ、様々な基板にディップコートすることによって、金属触媒を合成し、この基板に対してアルコールを用いた CCVD 法を適用して SWNT を生成した^{28,44)}。最初にゼオライトと同様に金属微粒子の担持能力を有すると考えられるシリカ膜およびメゾポーラスシリカ膜を試した。ゾルゲル法でシリコン酸化膜上に生成した Cubic 型薄膜 SBA-16 のメゾポーラスシリカ(MPS)に生成した SWNT の SEM 像を図 12 に示す⁴⁴⁾。Fe/Co それぞれ 0.001 wt% のエタノール溶液にディップコートし、電気炉温度 750°C、10 Torr のエタノールを用いて 10 分間の CVD を行ったものである。図 12 において、黒く見えるのがシリコン基板、その上に約 100 nm の酸化膜、その上におよそ 20 nm の MPS 膜が作られ、MPS のおよそ 6 nm のナノ孔内部や上面から生成した SWNT のバンドルが観察される。また、表面では MPS 膜のうねりに沿って SWNT のバンドルが配列している。

一方、平滑な石英基板に生成した SWNT の SEM 写真を図 13 に示す²⁸⁾。この場合は、Mo/Co それぞれ 0.01 wt% のエタノール溶液にディップコートし、電気炉温度 800°C、10 Torr のエタノールを用いて 1 時間の CVD を行ったものである。図 13 より非常に大量の SWNT バンドルがマット状に生成していることがわかる。

シリコン基板への SWNT 合成において CVD 温度を変化させたときのラマン散乱を図 14 に示す。シリコン表面試料への SWNT 生成には、数 nm の自然酸化膜付きシリコン基板に Mo/Co それぞれ 0.01 wt% のエタノール溶液をディップコートし、10 Torr のエタノールを用いて 10 分間の CVD を行った。ラマン強度は 1590 cm^{-1} 付近の G バンド強度で規格化しており、 950 cm^{-1} 付近のシリコンによる非共鳴のラマン強度と比較して、SWNT の生成量がわかる。CVD 温度が 800°C 程度で SWNT の生成量が最大となり、より高温の 850°C では、減少する。さらに高温とすると SWNT の生成量が激減することから、従来から指摘されているようにシリコン表面に SWNT の触媒となる金属微粒子を担持して高温での熱 CVD を行くと、金属と基板とが反応してシリサイドを形成したり、金属微粒子同士がシンタリングをすることによって SWNT の合成は困難となるものと考えられる。逆に、アルコールを用いた CVD によって、反応温度を低く抑えることによって、このような簡単な系での SWNT 生成が可能となったと考えられる。一方、図 14 より、CVD 温度を 650°C まで下げても、SWNT の生成量は減少するが、G バ

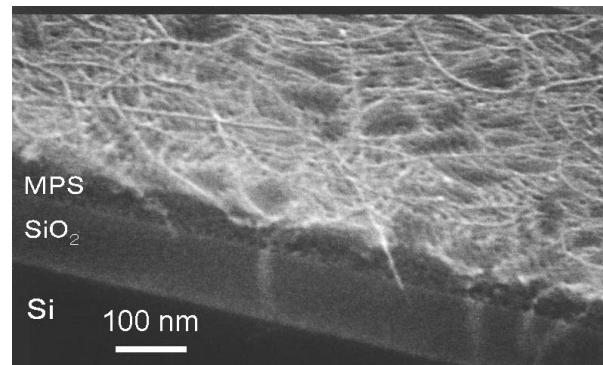


図 1 2. メゾポーラスシリカ膜に生成した SWNTs の FE-SEM 像

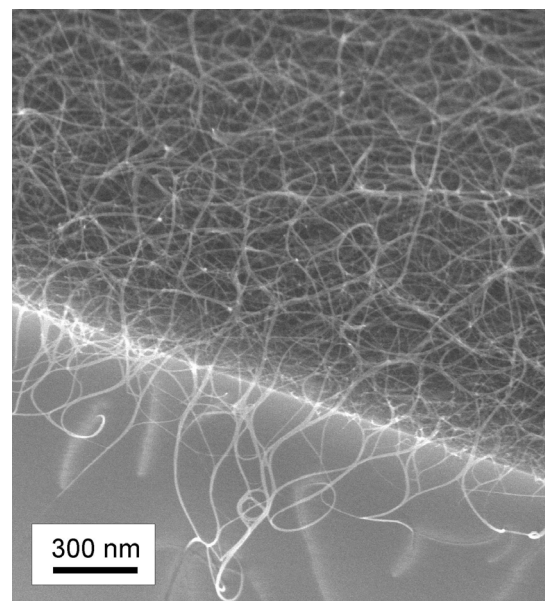


図 1 3. 石英基板に ACCVD 法によって直接合成した SWNTs の FE-SEM 像。CVD 条件は、800°C、エタノール 10 Torr、CVD 時間 1h。触媒昇温時に Ar/H₂ を用いた。

ンドに対する D バンド強度はほとんど変わらず、良質な SWNT が生成されていることがわかる。

7. 吸収と赤外蛍光分光

石英基板への CVD 合成によって、相当量の SWNT を生成すると、目視で基板が色づいていることがわかる。図 15 に生成した基板をそのまま可視/近赤外吸収分光測定した結果を示す。図 15 には比較のために HiPco サンプルを界面活性剤 (SDS 1%) 水溶液にカップ・ホーン型の破碎器で強力で超音波分散させた分散液、これを 20,627g で 24 時間遠心分離 (20,627g) して孤立の SWNT のみを分散させたもの、また、ゼオライト担持の ACCVD サンプルを同様に分散・遠心分離したものの吸収を示す。吸収スペクトルの 1000~1500 nm および 400~900 nm に観察されるブロードなピークは、それぞれ半導体ナノチューブの $v_1 \sim c_1$ および $v_2 \sim c_2$ へのバンドギャップに対応する吸収であり¹⁸⁾、遠心分離によって孤立した SWNT ではシャープな構造が明らかとなる^{14,45)}。孤立化した ACCVD サンプルと HiPco サンプルを比較すると、ピーク位置は一致しており、HiPco の方が低エネルギー側 (直径の太い方) に広い分布をもつことがわかる。

カイラリティを制御した SWNTs 合成の第一歩として、ACCVD 法による SWNTs と HiPco 法による SWNTs とに対して、最近発表された近赤外蛍光分光法¹⁴⁾を適用して、カイラリティ分布の測定を行った結果を図 16 に示す。生成直後のサンプルを吸収の場合と同様に超音波分散と遠心分離で孤立化させ、近赤外蛍光分光 (Horiba JY SPEX Fluorolog-311) で分析した。近赤外蛍光分光においては、Xe ランプ光源の光を励起用モノクロメータで分光して単色励起光としこれを 500nm から 900nm の範囲でスキャンし、蛍光は検出用モノクロメータで分光して、900nm から 1300nm の範囲を液体窒素冷却 InGaAs 検出器で計測した。励起側/発光側ともにスリット幅を 10nm 測定ステップを 5nm、積分時間は 2 秒とした。

励起波長をスキャンして近赤外蛍光スペクトルを測定し、励起波長と発光波長の関数として蛍光強

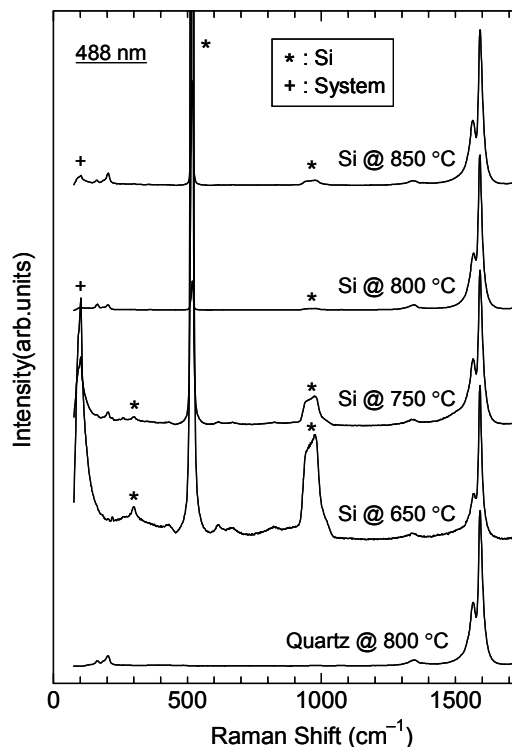


図 1 4. シリコン基板と石英基板に生成した SWNTs の共鳴ラマン (励起 488nm)

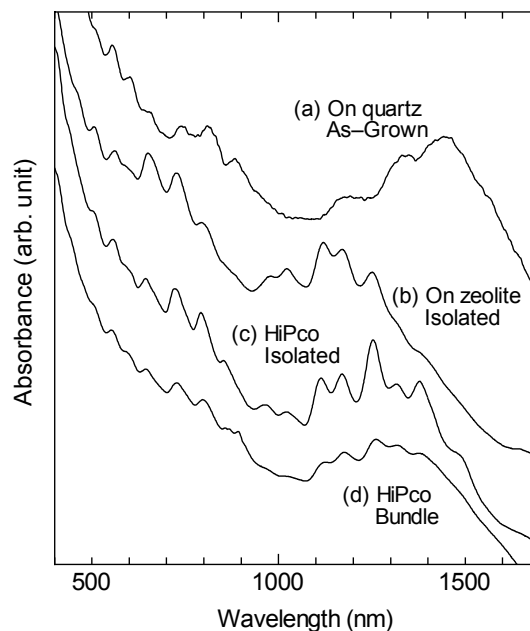


図 1 5 SWNT の可視・近赤外吸収 (a) 石英基板に直接合成したもの、(b) ゼオライト担持で合成したものを超音波処理、遠心分離したもの、(c) HiPco サンプルを超音波処理、遠心分離したもの、(d) HiPco サンプルを超音波処理したもの

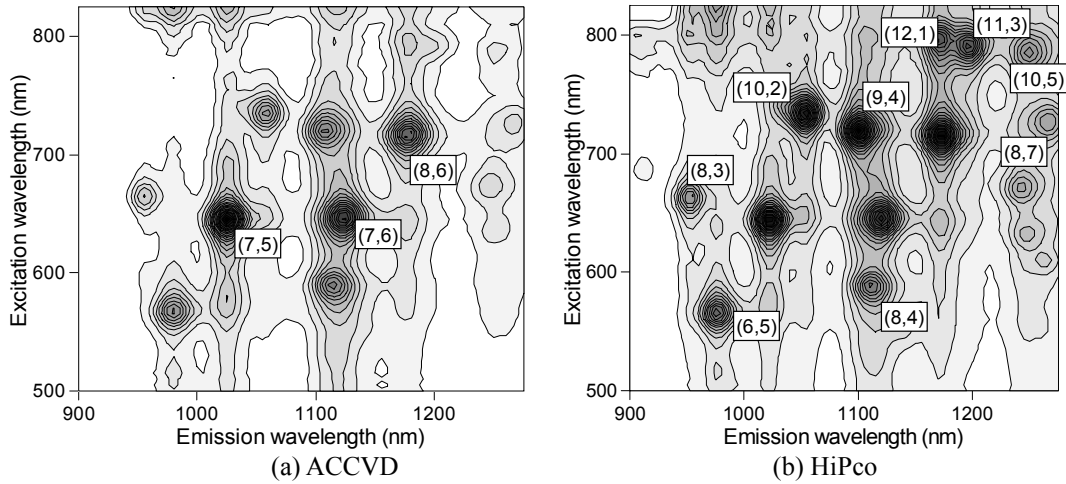


図 1 6. 赤外蛍光分光の 3 次元マップ

度をプロットした蛍光 3 次元マップを図 16 に示す。図 15 の(b,c)に対応するサンプルで ACCVD と HiPco とを比較している。蛍光 3 次元マップにおけるピーク位置は Weisman らの報告¹⁴⁾と完全に一致し、彼らのアサインによるカイラリティを図 16 に加えた。ACCVD 法による SWNTs のピークは明らかに HiPco の場合と比べて少なく、(7,5), (7,6), (8,6)に対応するピークが卓越しており、カイラリティが選択的に生成できているとも考えられる。

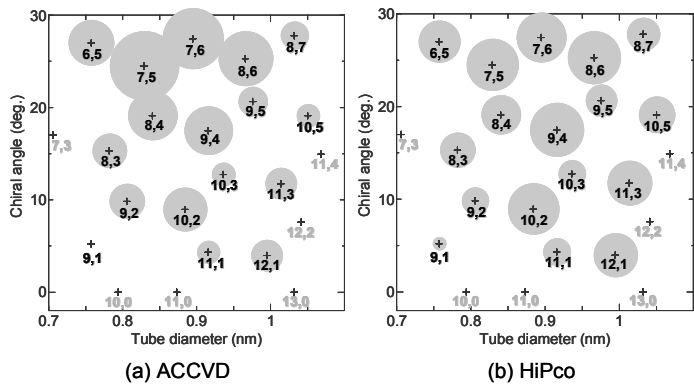


図 1 7. 赤外蛍光によるカイラリティ分布計測

図 17 には直径とカイラル角でつくる平面に図 16 における各ピークの高さが面積となる円でプロットしてカイラリティ分布を表現した。HiPco の分布はカイラル角に対して比較的一様で特別に armchair 側（カイラル角が 30 度に近い側）に分布するようには見えないが、ACCVD の結果はこの傾向が明瞭に現れている。同一サンプルの共鳴ラマン散乱による Radial Breathing Mode (RBM)の測定結果を図 7 に Kataura プロットと比較して示した。3 通りの励起光による RBM からサンプルの直径分布がおおよそわかり、HiPco とゼオライト担持 ACCVD の SWNTs の直径分布が極めて近いことがわかる。詳細に比較するとわずかに HiPco の方が直径の太い側に分布している。現在のところ、ACCVD によって armchair 側のカイラリティのナノチューブが生成されるというよりは、直径が細いナノチューブが armchair 側となると考えている。

8. 単層カーボンナノチューブの収率

単層カーボンナノチューブの生成量を見積もるには、熱質量分析(TGA)が有用である⁴⁶⁻⁵¹⁾。図 18 には、ACCVD 法によって生成した試料および HiPco サンプルを、空気雰囲気中で 5 °C/min のレートで温度上昇させた場合の重量変化(TG)を示す²⁷⁾。なお、あらかじめ 100°C で 2 時間保持することによって水などの吸着物質を取り除いてからの測定としている。ACCVD の実験条件としては、SWNT の収率向

上のために電気炉の昇温時に水素を 3%含むアルゴンを流し、金属触媒の還元を促進している。また、電気炉の温度を 850°Cとしたものである。とくに HiPco サンプルで顕著に表れる 200~300°Cにおける重量増加は、金属微粒子の酸化によるものであり³⁰⁾、その後の 300~400°Cの重量減少がアモルファスカーボンの燃焼によるものと考えられる^{46, 47)}。図 10(b)に示したように HiPco サンプルでは、多量に含まれる直径数 nm の鉄微粒子のために、金属酸化による重量増加は 10%以上であるが、ACCVD サンプルの場合にはこの重量増加はわずかに認められる程度である。その後、HiPco サンプルでは 450°C程度、ACCVD サンプルでは、500°Cから 650°Cの間に急峻な質量減少が見られ、これが SWNT の燃焼に対応すると考えられる。これらの試料の場合には TEM 観察などによって MWNT はほとんど混入していないが、一般に MWNT があると SWNT よりも高温での燃焼が見られる^{46, 51)}。SWNT の燃焼温度は、金属微粒子の混入や SWNT の壁面の欠陥によって強く影響を受けることが知られており、HiPco サンプルでは、450°C前後で燃焼してしまうが、精製済みのレーザーオープン試料や HiPco 試料を精製/高温アニールをしたものでは、SWNT の燃焼温度が 500°C~700°Cとなることが知られている⁴⁸⁻⁵¹⁾。このほか、SWNT の直径が太くなるほど、バンドルが太くなるほどわずかに燃焼温度が高くなることが知られている。このことから、生成直後の段階で高い燃焼温度を示す ACCVD 法による SWNT は極めて高品質であることが再確認できる。また、およそ 800°C以上までの TG の残留物は、HiPco サンプルでは酸化鉄、ACCVD サンプルではゼオライトと酸化金属と考えられる。

TG より ACCVD サンプルの 500°C~700°Cにおける質量減少はおおよそ SWNT によると考え、この質量をゼオライトと金属の触媒の質量で除して触媒あたりの収率としたのが、図 19 である。電気炉の昇温時にアルゴンだけを流す方法²⁶⁾とアルゴンに 3%の水素を加えたもの²⁷⁾を比較しており、明らかに昇温時の水素による還元作用で収率が向上することがわかる。極めて短時間の部分を除くと CVD の反応時間に比例して、収率が増加していることがわかり、それぞれの SWNT が一定レートで伸び続けていると想像される。TEM やラマン分光によって、反応時間が 2 時間を超えると、わずかながら MWNT やオニオンのような副生成物が生成されることがわかり²⁷⁾、これらの生成を抑制しないとより長時間

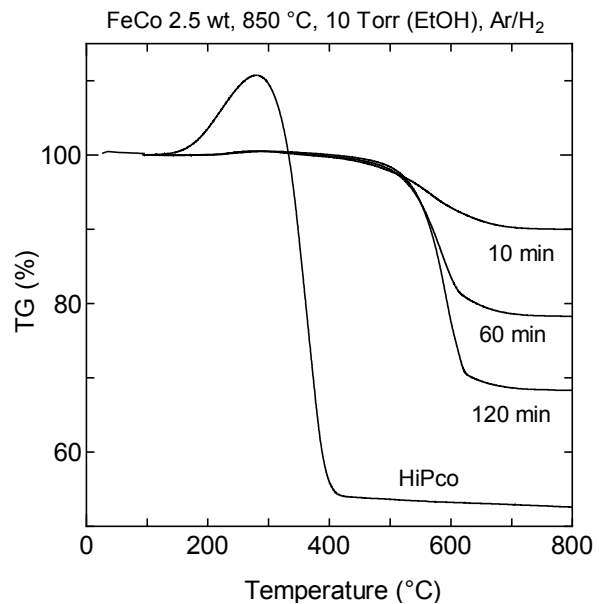


図 18. SWNTs の熱重量分析(TGA)

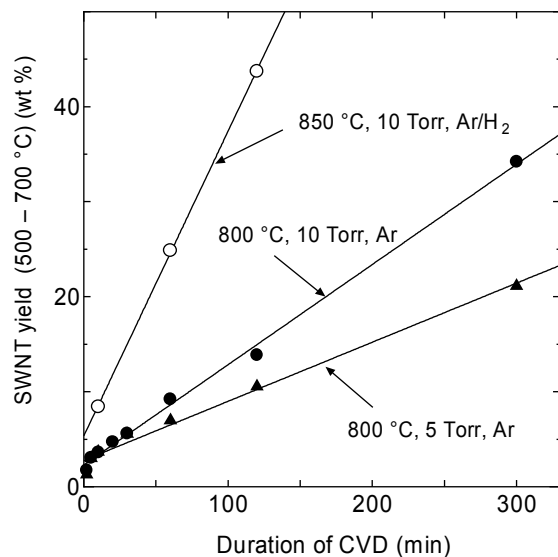


図 19. SWNTs 収率の CVD 時間依存性

の反応は好ましくない。ACCVD法では、現実的な2時間のCVDによって、触媒担持体あたりの収率は40%以上であり、触媒金属あたりとすると800%を超えることになり、従来のCCVDによるSWNT生成収率を遙かに上回る。

9. 単層カーボンナノチューブの生成の分子動力学シミュレーション

SWNTの生成メカニズムの解明は、理論的に極めて興味深いとともに、大量・高純度かつ直径やカイラリティまでも制御したSWNT生成に向けて、非常に重要である。主にレーザーオープン法やアーク放電法によるSWNT生成実験によって、直径制御とメカニズム解明に向けた様々な知見が得られており、これらの実験結果に基づいて様々なSWNT成長機構モデルが提案されている。

レーザーオープン法によるSWNT生成に関して最初に提案されたSmalleyら³⁾の「スクーターモデル」では、1個あるいは数個の金属原子がSWNTの成長先端を閉じさせないように化学吸着した状態で、炭素原子間を動き回り、炭素原子の付加とアニール（構造安定化）を補助するという成長メカニズムであった。その後Smalleyら⁵²⁾は、スクーターモデルはSWNTの成長に先立つ炭素クラスター核の生成段階に適用可能であるが、定常的なSWNT成長段階ではSWNTの直径程度の金属あるいは金属・炭素混合クラスターが先端に付着して、炭素原子の付加を受け持つとしている。

一方、Yudasakaら⁵³⁾は、様々な合金の触媒を用いたレーザーオープン法による生成実験やCO₂レーザーによる生成実験などの結果を、合金や炭素の相図と詳細に比較し、金属触媒と炭素とが溶融した状態からその冷却過程で金属微粒子結晶の核生成がおり、それを核として炭素が析出する過程でSWNTが生成するとした「金属粒子モデル」を提案している。

また、Katauraら⁵⁴⁾は、フラーレン類の生成条件とSWNTの生成条件がほぼ同じであることと高次フラーレンのサイズ分布とSWNTの直径分布が強く相関することから、まずフラーレン状の前駆体が金属微粒子に付着することで初期核が生成されると考える「フラーレンキャップモデル」を提案している。

なお、CCVD法におけるSWNTの生成に関しては、Smalleyら¹⁵⁾が提案した、ヤムルカ（ユダヤ教

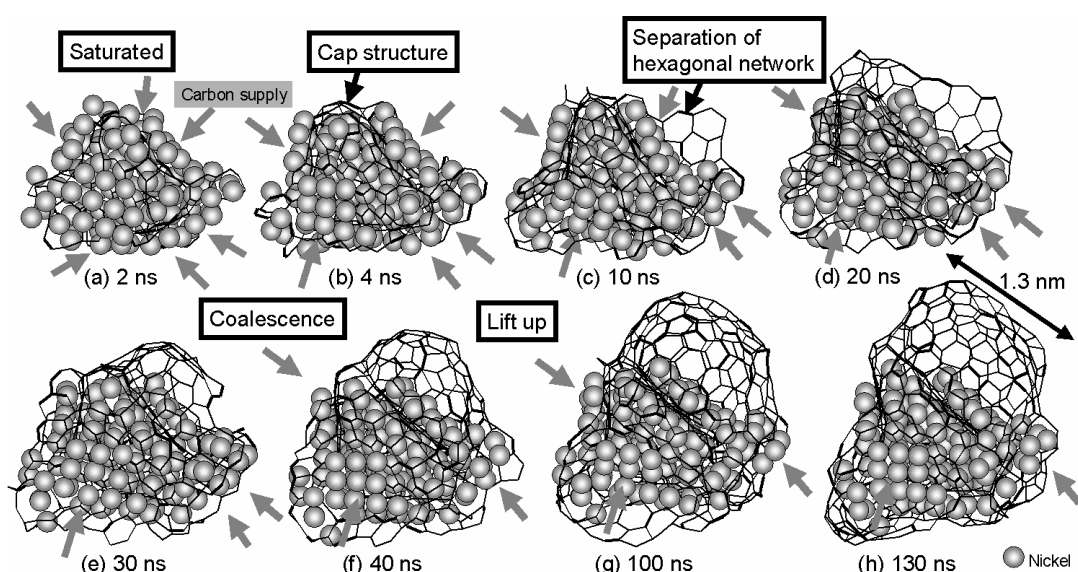


図20. 金属クラスター触媒によるSWNT生成の分子動力学シミュレーション。グレーの丸が金属原子を表し、単層は結合でのみ表現している。(金属原子数108, 温度2500K)

徒がかぶる縁なしの小さな帽子) メカニズムが有名である。これによると、金属微粒子の表面での触媒反応で生成した炭素原子が微粒子の表面を覆うようにグラファイト構造体(ヤムルカ)を作ると考える。もし金属微粒子が大きければヤムルカ構造の下に小さなヤムルカが形成されるが、ヤムルカが小さくなりその湾曲歪みエネルギーが大きくなるとヤムルカの縁に炭素が拡散(表面あるいはバルクを通して)してナノチューブとして成長するとの成長機構である。したがって、最初の微粒子が小さければ SWNT となる。

これらのいずれのモデルにおいても、定常成長段階では SWNT の成長部にその直径程度の金属微粒子(あるいは金属・炭素混合微粒子)が付着し、この微粒子から表面拡散(あるいは析出)した炭素が SWNT の成長に使われるという点でおおよそ一致している。金属微粒子(あるいは金属・炭素混合微粒子)に固定した座標で観察すると根本から成長する(base growth)と考えられ、すでに完成した SWNT 部分に固定した座標で観察すると金属クラスターが SWNT 先端に付着して成長している(tip growth)と考えられるが、本質的には同じことである。ただし、この定常成長段階にいたる初期プロセスはそれぞれのモデルで相当に異なっている。

図 20 に触媒 CVD における SWNT 生成過程の分子動力学法シミュレーションの一例を示す^{55,56)}。炭化水素やアルコール等の炭素源分子が、数 nm 程度の触媒金属表面で分解し、炭素原子を供給すると考える。気相での炭素は炭化水素やアルコールと考えて、炭素原子間の van der Waals ポテンシャルを仮定するが、金属触媒と接した場合には即座に解離して炭素原子を供給すると仮定して、炭素が金属クラスター表面に到達したときには、炭素原子間の共有結合のポテンシャルおよび炭素原子と金属原子とのポテンシャルを採用する。炭素間共有結合ポテンシャルとして Brenner ポテンシャルの修正版^{57,58)}、金属-炭素、金属-金属間ポテンシャルには著書らが開発した多体ポテンシャル⁵⁹⁾を用いている。図 20 の初期段階ではすべての炭素が触媒表面から取り込まれ、金属炭素クラスター内に六員環構造を形成して金属炭素固溶体となった。金属原子数の約 2 倍の炭素が取り込まれたところで飽和し(図 20 (a))、続いて炭素が表面に析出する。その際、触媒の曲率に沿った小さなキャップ構造が出現したり(図 20 (b))、結晶化した部分の縁から析出したりした(図 20 (c))。グラファイト構造が触媒表面を覆うにつれて、触媒に取り込まれる炭素の割合が減少するが、触媒表面が残っている間は、炭素が吸収され続ける。やがて析出した炭素同士が結合し(図 20 (d))、触媒表面から浮いたキャップ構造となった(図 20 (e))、さらに炭素が取り込まれると、キャップ構造が次第に持ち上げられ(図 20 (f))、SWNT の成長がスタートした。この場合には、キャップ構造の直径は、触媒金属の直径にほぼ一致したが、同様なシミュレーションで、より大きな金属触媒直径とした場合にも、ほぼ同じサイズの SWNT キャップが成長する様子が観察され、SWNT キャップサイズは、温度や構造安定性で第一義的に決まっているように考えられる。この熱力学的に好ましいキャップサイズにあう条件での触媒金属の形状が得られるときに SWNT の核生成と成長が促進されると考えられる。

謝辞

ここで紹介した実験とシミュレーションは、東京大学の村上陽一氏、宮内雄平氏、千足昇平氏、浜田靖氏、大久保達也助教授、山北茂洋氏(現:ソニー)、産総研の河野正道博士によるものである。FE-SEM や TEM 観察で東京大学の菅原孝氏、綱川英男氏にお世話になった。また、HiPco 試料はライス大学の R. E. Smalley 教授よりいただいた。ここに深く感謝致します。

参考文献

- 1) S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, **363**, 603 (1993).
- 2) S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- 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. Tománek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science*, **273**, 483 (1996).
- 4) C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fisher, *Nature*, **388**, 756 (1997).
- 5) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press (1996).
- 6) R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press (1998).
- 7) 齋藤弥八・板東俊治, カーボンナノチューブの基礎, コロナ社 (1998).
- 8) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris (Ed.), *Carbon Nanotubes, Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Springer-Verlag, Berlin (2001).
- 9) 田中一義 (編), カーボンナノチューブ-ナノデバイスへの挑戦, 化学同人 (2001).
- 10) E. Osawa (Ed.), *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2002).
- 11) J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, *Nature*, **391**, 59 (1998).
- 12) T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, *Nature*, **391**, 62 (1998).
- 13) A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 1118 (2001).
- 14) S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, *Science*, **298**, 2361 (2002).
- 15) H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **260**, 471 (1996).
- 16) R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2204 (1992).
- 17) M. Ouyang, J.-L. Huang, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *Science*, **292**, 702 (2001).
- 18) H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezumi, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, *Synth. Metals*, **103**, 2555 (1999).
- 19) R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **61**, 2981 (2000).
- 20) S. Maruyama, <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/kataura.html>.
- 21) A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Science*, **275**, 187 (1997).
- 22) M. S. Dresselhaus and P. C. Eklund, *Adv. Phys.*, **49**, 705 (2000).
- 23) R. Saito, A. Grueneis, L. G. Cancado, M. A. Pimenta, A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. G. Souza Filho, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **387**, 287 (2002).
- 24) S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A.M. Rao, L. Grigorian, E., Richter, P.C. Eklund, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 3779 (1998).
- 25) L. Alvarez, A. Righi, T. Guillard, S. Rols, E. Anglaret, D. Laplaze, J.-L. Sauvajol, *Chem. Phys. Lett.*, **136**, 186 (2000).
- 26) S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 229 (2002).

- 27) Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, **374**, 53 (2003).
- 28) Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, **377**, 49 (2003).
- 29) P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 91 (1999).
- 30) M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19**, 1800 (2001).
- 31) F. Kokai, K. Takahashi, D. Kasuya, T. Ichihashi, M. Yudasaka, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*, **332**, 449 (2000).
- 32) T. Sugai, H. Omote, S. Bandow, N. Tanaka, H. Shinohara, *J. Chem. Phys.*, **112**, 6000 (2000).
- 33) M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H. W. Kroto, A. Sarkar, *Carbon*, **33**, 873 (1995).
- 34) S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tomblor, A. M. Cassell, H. Dai, *Science*, **283**, 512 (1999).
- 35) J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **296**, 195 (1998).
- 36) H.M. Cheng, F. Li, X. Sun, S.D.M. Brown, M.A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.*, **289**, 602 (1998).
- 37) Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang, H. Dai, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11424 (2001).
- 38) J.-F. Colomer, J.-M. Benoit, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo, J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, **345**, 11 (2001).
- 39) S. Tang, Z. Zhong, Z. Xiong, L. Sun, L. Liu, J. Lin, Z. X. Shen, K. L. Tan, *Chem. Phys. Lett.*, **350**, 19 (2001).
- 40) W. E. Alvarez, B. Kitiyanan, A. Borgna, D. E. Resasco, *Carbon*, **39**, 547 (2001).
- 41) B. Zheng, Y. Li, J. Liu, *Appl. Phys. A*, **74**, 345 (2002).
- 42) K. Mukhopadhyay, A. Koshio, N. Tanaka, H. Shinohara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1257 (1998).
- 43) K. Mukhopadhyay, A. Koshio, T. Sugai, N. Tanaka, H. Shinohara, Z. Konya, J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, **303**, 117 (1999).
- 44) Y. Murakami, S. Yamakita, T. Okubo, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, **375**, 393 (2003).
- 45) M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, R. E. Smalley, *Science*, **297**, 593 (2002).
- 46) W. E. Alvarez, B. Kitiyanan, A. Borgna, D. E. Resasco, *Carbon*, **39**, 547 (2001).
- 47) E. Mizoguti, F. Nihey, M. Yudasaka, S. Iijima, T. Ichihashi, K. Nakamura, *Chem. Phys. Lett.*, **321**, 297 (2000).
- 48) I. W. Chiang, B. E. Brinson, R. E. Smalley, J. L. Margrave, R. H. Hauge, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1157 (2001).
- 49) W. Zhou, Y. H. Ooi, R. Russo, P. Papanek, D. E. Luzzi, J. E. Fischer, M. J. Bronikowski, P. A. Willis, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **350**, 6 (2001).
- 50) M. Chike, J. Li, B. Chen, A. Cassell, L. Delzeit, J. Han, M. Mayyappan, *Chem. Phys. Lett.*, **365**, 69 (2002).
- 51) M. Zhang, M. Yudasaka, A. Koshio, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*, **364**, 420 (2002).
- 52) C. D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev, R. E. Smalley, *Appl. Phys. A*, **72**, 573 (2001).
- 53) M. Yudasaka, R. Yamada, N. Sensui, T. Wilkins, T. Ichihashi, S. Iijima, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6224 (1999).
- 54) H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki, Y. Achiba, *Carbon*, **38**, 1691 (2000).

- 55) S. Maruyama, Y. Murakami, Y. Shibuta, Y. Miyauchi, S. Chiashi, *J. Nanosci. Nanotech.*, in press.
- 56) Y. Shibuta, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, submitted.
- 57) Y. Yamaguchi, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, **286**, 336 (1998).
- 58) S. Maruyama, Y. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **286**, 343 (1998).
- 59) Y. Yamaguchi, S. Maruyama, *Europ. Phys. J. D*, **9**, 385 (1999).