

とびっくす

単層カーボンナノチューブの生成とメカニズム

丸山茂夫

東京大学 大学院工学系研究科 機械工学専攻

Generation Technique and Formation Mechanism of Single Walled Carbon Nanotubes

Shigeo Maruyama

Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo

〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

TEL: 03-5841-6421, FAX: 03-5800-6983

E-MAIL: maruyama@photon.t.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

1991 年に NEC の飯島¹⁾によって、筒状の炭素原子が入れ子になった多層炭素ナノチューブ (MWNT) (図 1(c)) が発見された。また、再び飯島ら²⁾によって単層炭素ナノチューブ (SWNT) (図 1(a,b)) が発見され、新しいナノスケール炭素材料という研究分野がスタートした。その後、Smalley ら³⁾による Ni/Co 添加黒鉛を用いたレーザーオープン法による SWNT 多量合成や Ni/Y 添加黒鉛のアーク放電法⁴⁾による SWNT 多量合成の成功によって、本格的な研究が可能となっている。SWNT については、従来から工業材料として用いられてきた炭素繊維 (Carbon fiber) の究極の形であるとともに、直径と巻き方の幾何学形状がカイラル指数(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となるなど、機械的、電気的、化学的に得意な物性を示し、ナノ電子材料、複合材料、化学プローブ、燃料電池などの触媒

担持、ガス吸収、電気化学的ガス吸蔵などへの応用が考えられている。

現在では、個々の SWNT の幾何学形状まで STM^{6,7)}や共鳴顕微ラマン⁸⁾によって測定できるとともに、レーザーオープン法やアーク放電法に加えて、炭化水素や一酸化炭素を炭素原料とした触媒 CVD (CCVD) によって、より大量・安価な合成が可能となりつつある⁹⁻¹⁶⁾。本報では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 SWNT の生成メカニズムについて概説する。

2. レーザーオープン法とアーク放電法による単層ナノチューブの生成

Smalley ら³⁾が最初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 が生成できるものである。典型的な実験装置の一例を図 2 に示す。電気炉を貫く石英管のなかに金属触媒を添加した黒鉛材料をおき、1200 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極めて簡単な原理である。この装置はもともとフラレンや金属内包フラレンの高効率合成のために設計されたものであり、これらとの違いは、炭素材料に加えられた 1 at. % 程度の金属触媒のみである。純粋な黒鉛材料を用いればフラレンが生成され、La や Sc などの遷移金属を加え

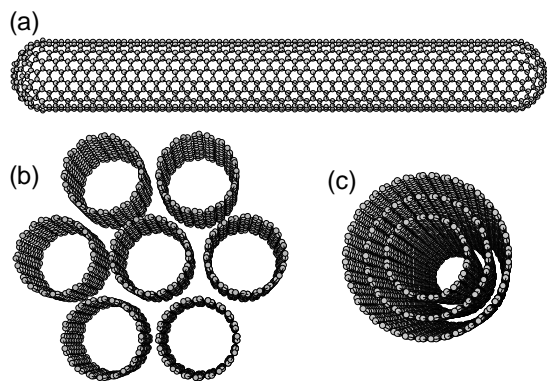


図 1 カーボンナノチューブの幾何構造。(a) カイラル指数(10,10)の単層ナノチューブ、両端は I_h の C_{240} の半分ずつで閉じたもの。(b) 単層ナノチューブの束、 $7 \times (10,10)$ 。(c) 多層ナノチューブ、 $(10,10)@(15,15)@(20,20)$ 。

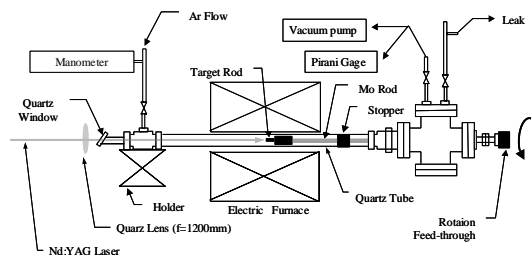


図 2 レーザーオープン SWNT 生成装置

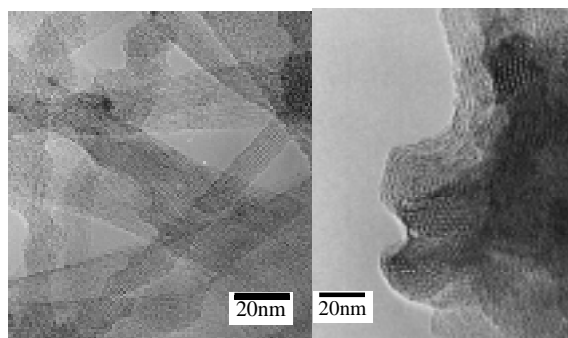


図3 レーザーオープン法によって生成された SWNT の TEM (透過型電子顕微鏡) 像 .

れば金属内包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 .

図3に生成された SWNT の TEM (透過型電子顕微鏡) 像を示す . この場合は, Ni/Co をそれぞれ 0.6 at. % 添加した黒鉛材料を用いて, 電気炉温度 1130 , アルゴンガス圧力 600 Torr, 流量 50sccm とし, Nd:YAG レーザーの基本波 (1064nm) 130mJ/pulse と 2 倍波 (532nm) 150mJ/pulse を分離せずに 1mm 程度に集光し, 10Hz で 30 分ほどの照射した後, Mo ロッドに付着したものをエタノールで分散させて観察したものである . 直径約 1.2nm の SWNT が 50 本から 100 本程度束 (バンドル) となっている様子が観察される .

SWNT のキャラクタリゼーションにおいて, 図4に測定例を示した共鳴ラマン分光が極めて有効である¹⁷⁾. 1590 cm^{-1} 付近のグラファイト由来の G バンド (炭素原子の 6 角格子内の振動による) は, SWNT の場合には筒状に閉じてい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 . 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, 非晶質炭素などのダングリングボンドをもつ炭素原子によるものである . SWNT に特徴的なのが, 150 ~ 300 cm^{-1} 付近に見られるピークであり, チューブ直径が全対称的に伸縮する振動モード A_{1g} と対応し, おおよそナノチューブの直径に反比例する振動数となる . SWNT の直径 d_t (nm) とラマンシフト ν (cm^{-1}) との関係 d_t (nm) = 248/ ν (cm^{-1}) より⁸⁾ SWNT の直径分布が見積もれる . ただし, 実験的に観察されるのは, 共鳴ラマン散乱であり, SWNT の電子状態密度 (DOS) が, チューブの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発散をもつことから, 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し¹⁸⁾, Kataura plot¹⁹⁾による検討が必須となる²⁰⁾. なお, 図4(a)の試料によるラマン散乱はおおよそ半導体 SWNT のみが観察されており, 図4(b)では, より細い金属 SWNT (240 ~ 300 cm^{-1}) が観察されている . また, 金属 SWNT の束に特有の

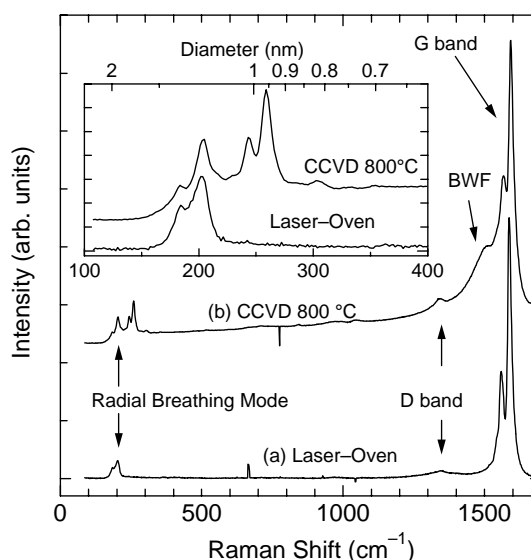


図4 SWNT の共鳴ラマン散乱 (励起波長 488nm) . (a) レーザーオープン法 (b) CCVD 法 .

Breit-Wigner-Fano (BWF) と呼ばれるピークも観察されている¹⁹⁾.

レーザーオープン法によって, 生成物中の SWNT の収率を 60% 近くまでにすることが可能であるが³⁾, 非晶質炭素, 炭素ナノ粒子, フラーレン, 金属微粒子も相当量含まれる . これらを取り除くためには, 450 程度で酸化させる, 過酸化水素水溶液, 硝酸, 塩酸, 硫酸などの処理, 濾過などの精製方法が色々工夫されている . 一例として, 図5にレーザーオープン法で生成した SWNT の精製²²⁾の様子を SEM 写真で比較して示す . これらの処理によって 90% 程度までの純度の SWNT が得られるが, SWNT へのダメージをさけて, 精製の収率をあげる方法がさらに必要とされている .

アーク放電法の装置⁴⁾の場合も, フラーレン生成用の装置がそのまま用いられ, 真空容器内を 100 ~ 200 Torr のヘリウムガスで満たして, その中で対向する炭素電極によるアーク放電をさせる . この場合も純粋な炭素では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¹⁾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に生成される .

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であるかであり, フラーレン生成でも SWNT 生成でも, パルスレーザーでは高温の電気炉が必須で, アルゴンを緩衝ガスとするのが最適で, 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 CO_2 レーザーを用いるとアーク放電に近い条件²³⁾, パルスアーク放電²⁴⁾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 .

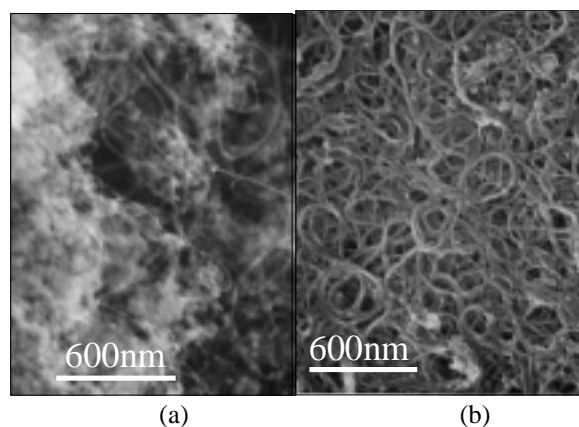


図5 レーザーオープン法で生成した SWNT の SEM (走査型電子顕微鏡) 像。(a) 生成直後, ぼんやりした部分は非晶質炭素, 線状に見えるのが SWNT の束。(b) 100 の過酸化水素水(H₂O₂) (15%) で5時間精製したもの. 非晶質炭素はほぼ除去されているとともに, 束が太くなっている。

3. CCVD 法による単層ナノチューブの生成

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 法によるナノチューブの生成方法が着目されている。MWNT については, 気相成長炭素繊維 (VGCF, Vapor-grown carbon fiber) として実用化された方法の拡張で, フェロセンなどの熱分解によ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) による大量合成が可能である²⁵⁾とともに, シリコン基板上の鉄触媒によるエチレンの分解による方向とサイズの揃った生成などが実現しているが²⁶⁾, SWNT の CCVD による生成は難しかった。

Dai ら⁹⁾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¹⁰⁻¹⁴⁾。ここで, SWNT 生成のキーとなるのは触媒の微粒子化であり, 粉末となりやすいアルミナ, シリカ, MgO やゼオライトに Fe/Co, Ni/Co, Mo などの金属や合金を担持し, これらの粉末を用いることで, 数 nm 程度の金属微粒子を実現しており, 炭素源と触媒の組み合わせによっては, 相当に純度の高い SWNT の生成が可能となってきた¹²⁻¹⁴⁾。著者らは, 最近, Fe/Co や Ni/Co をゼオライトに担持する方法の CCVD において新たな炭素源を用いることで, 極めて純粋な SWNT を比較的低温で生成可能なことを明らかとしている²⁷⁾。この条件で生成した SWNT の TEM 像を図6に, ラマン散乱を図4に示す。非晶質炭素や MWNT の混入もなく, 直径 1nm 以下の細めの SWNT

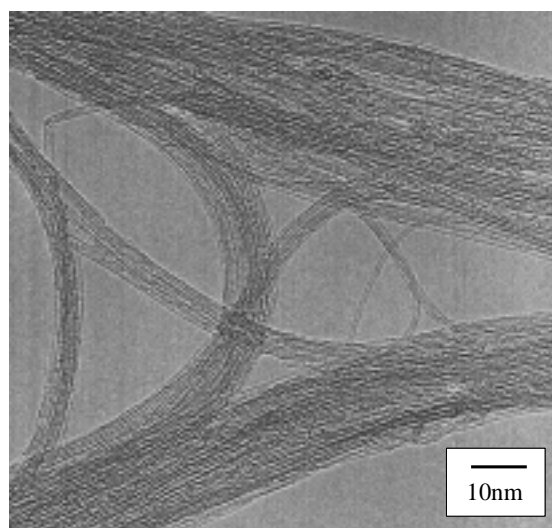


図6 CCVD 法によって生成した直後の単層ナノチューブの TEM 像。

が生成されていることがわかる。

一方, 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 が生成されている。特に, HiPco と呼ばれる, 高温・高圧における CO の不均化反応 $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ を用いた SWNT 生成は, 1000 の高温で行うことで非晶質炭素がほとんどない生成が可能であり^{15,16)}, CO の圧力を 100 気圧まで高めた量産の準備が進んでいる²⁸⁾。

4. SWNT の生成メカニズム

SWNT の生成メカニズムは, 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いる。たとえば, レーザーオープン法による SWNT の直径分布は, 触媒金属を Ni/Co から Rh/Pd にかえると 1.2nm から 0.8nm 程度に細くなる²⁹⁾。また, オープン温度を高くすると太くなる³⁰⁾。さらに, レーザー蒸発のブルームの発光や散乱の高速ビデオ測定によって微粒子の分布の時間発展などが測定されている³¹⁻³³⁾。これらの実験に基づいて様々な 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 の先端を閉じさせないように先端に化学吸着した状態で先端を動き回り, 炭素原子の付加とアニールを補助するというものであった。その後, Smalley ら³³⁾はこのモデルは, 炭素クラスターレベルで適用可能で, 定常的な

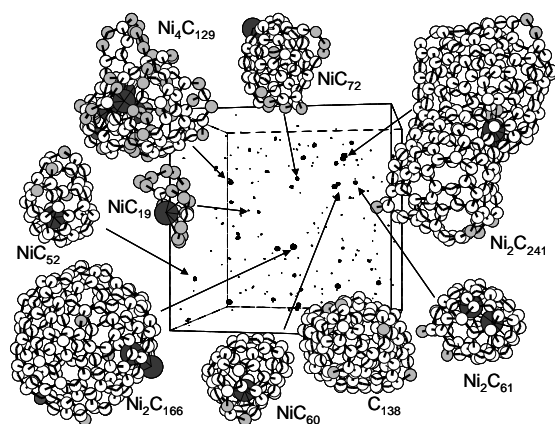


図7 炭素原子 2500 個, Ni 原子 25 個の混合気体からスタートした分子動力学法によるクラスター生成のスナップショット(3000K, 6ns). 大きい黒丸は Ni 原子, 白丸は配位数 3 の炭素原子, 灰色の丸はダングリングボンドを持つ炭素原子を示す.

SWNT 成長段階では SWNT の直径程度の金属クラスターが炭素供給源となるとしている.

一方, Yudasaka ら³⁴⁾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や CO₂ レーザーによる生成などの実験結果を, 合金や炭素の相図などと詳細に比較し, 金属触媒と炭素が溶融した状態から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 が生成するとの「金属粒子モデル」を提案している.

また, Kataura ら²⁹⁾は, フラーレンなどの成長条件と 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, フラーレンの前駆体が, 金属微粒子に付着することで初期核を生成するとの「フラーレンキャップモデル」を提案している.

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 の直径程度の金属・炭素混合微粒子から析出(あるいは表面拡散)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が, この定常成長段階にいたるプロセスは相当に異なる.

著者らは, 従来のクラスタービーム実験やフラーレン生成実験などの経験から, レーザーオープン法やアーク放電法による加熱によって炭素原子は一旦気体状態となっていると考え, 気体状態から冷却過程でのクラスタリングの分子動力学法シミュレーションを試みている(図7)³⁵⁾. 炭素原子のみであればフラーレンとして閉じた構造となる³⁶⁾が, 1~2 個の Ni 原子によってそれが妨げられて, 反応性の高い状態となっている. さらに, FT-ICR (フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴) 質量分析装置³⁷⁾を用いたレーザー蒸発・超音速膨張クラスタービーム

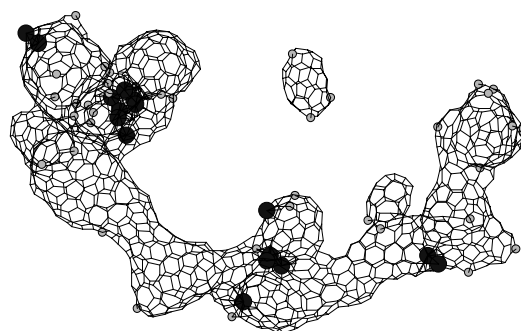


図8 分子動力学法によりシミュレーションをさらに進めて得られた不完全ナノチューブ.

実験によって, レーザーオープン法で用いる Ni/Co 添加黒鉛を蒸発させて生成するクラスターを観察した結果も図7のシミュレーションと矛盾しないものとなり³⁸⁾ 蒸発直後においては, 金属原子がフラーレン形成を妨害し, スクーターやフラーレンキャップモデルに近い描像であると考えられる.

さて, その後のこれらのクラスター同士の反応の進行をさらに分子動力学法で検討した結果が図8である. 現実の時間スケールよりも相当に時間圧縮を行った計算であり, クラスター構造のアニーリングは全く追いついていないが, アスペクト比の大きい構造となり, 金属原子は, SWNT の胴体のように 6 員環のみで構成された部分は好まず両端などの不安定な部分に集まりだしている.

なお, CCVD 法における SWNT の生成に関しては, Smalley ら⁹⁾が提案した, ヤムルカ(ユダヤ人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を作ると考える. 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)してナノチューブとして成長するとのものである. 最初の微粒子が小さければ SWNT となる.

5. おわりに

単層ナノチューブの生成法について, レーザーオープン法, アーク放電法と CCVD 法についての現状の概要と生成メカニズムについて述べてきたが, この分野の発展は非常に早く, 本報は数年の後には SWNT 生成の歴史という扱いはなるように思われるし, 著者自身もそれを期待している.

ここで紹介した実験とシミュレーションは, 東京大学の河野正道博士(現産総研) 洪田靖君,

小島亮祐君, 千足昇平君, 宮内雄平君によるものであり, 深く感謝します。

参考文献

- 1) S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- 2) S. Iijima and T. Ichihara, *Nature*, **363**, 603 (1993).
- 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. Tomának, J. E. Fischer, and 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, and J. E. Fisher, *Nature*, **388**, 756 (1997).
- 5) M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, p. 144, (Academic Press, 1996).
- 6) J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, *Nature*, **391**, 59 (1998).
- 7) T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, *Nature*, **391**, 62 (1998).
- 8) A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 1118 (2001).
- 9) H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **260**, 471 (1996).
- 10) J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **296**, 195 (1998).
- 11) 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).
- 12) Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang and H. Dai, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11424 (2001).
- 13) J.-F. Colomer, J.-M. Benoit, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo and J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, **345**, 11 (2001).
- 14) S. Tang, Z. Zhong, Z. Xiong, L. Sun, L. Liu, J. Lin, Z. X. Shen and K. L. Tan, *Chem. Phys. Lett.*, **350**, 19 (2001).
- 15) P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 91 (1999).
- 16) M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19**, 1800 (2001).
- 17) 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).
- 18) R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **61**, 2981 (2000).
- 19) H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezumi, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, *Synth. Metals* **103**, 2555 (1999).
- 20) S. Maruyama, <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/kataura.html>.
- 21) S. Bandow, A. M. Rao, K. A. Williams, A. Thess, R. E. Smalley and P. C. Eklund, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 8839 (1997).
- 22) H. Kataura, Y. Maniwa, T. Kodama, K. Kikuchi, K. Hirahara, K. Suenaga, S. Iijima, S. Suzuki, Y. Achiba and W. Krätschmer, *Synth. Met.*, **121**, 1195 (2001).
- 23) F. Kokai, K. Takahashi, D. Kasuya, T. Ichihashi, M. Yudasaka and S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **332**, 449 (2000).
- 24) T. Sugai, H. Omote, S. Bandow, N. Tanaka, H. Shinohara, *J. Chem. Phys.*, **112**, 6000 (2000).
- 25) M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H. W. Kroto and A. Sarkar, *Carbon*, **33**, 873 (1995).
- 26) S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell, and H. Dai, *Science*, **283**, 512 (1999).
- 27) S. Maruyama, R. Kojima, S. Chiashi, Y. Miyauchi and M. Kohno, in preparation.
- 28) R. E. Smalley, private communication.
- 29) H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki and Y. Achiba, *Carbon*, **38**, 1691 (2000).
- 30) S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A.M. Rao, L. Grigorian, E., Richter, P.C. Eklund, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 3779 (1998).
- 31) F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, and S. Iijima, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6777 (2000).
- 32) R. Sen, Y. Ohtsuka, T. Ishigaki, D. Kasuya, S. Suzuki, H. Kataura, and Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **332**, 467 (2000).
- 33) C. D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev and R. E. Smalley, *Appl. Phys. A*, **72**, 573 (2001).
- 34) M. Yudasaka, R. Yamada, N. Sensui, T. Wilkins, T. Ichihashi, and S. Iijima, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6224 (1999).
- 35) S. Maruyama and Y. Shibuta, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press (2002).
- 36) S. Maruyama and Y. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **286**, 343 (1998).
- 37) S. Maruyama, L. R. Anderson and R. E. Smalley, *Rev. Sci. Instrum.*, **61**, 3686 (1990).
- 38) M. Kohno, S. Inoue, R. Kojima, S. Chiashi and S. Maruyama, *Physica B*, in press (2002).