

単層カーボンナノチューブの近赤外蛍光分光

(東大院工) ○丸山茂夫・宮内雄平・村上陽一・千足昇平・枝村理夫

【はじめに】

単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNTs) の最も特徴的な物性は、カイラル指数(n, m)によってユニークに決定される幾何学形状によって、金属や半導体になる電子特性であり、電子デバイスや光学デバイスとしての応用を考える場合には金属ナノチューブと半導体ナノチューブを作り分けるか分離する必要がある。さらに、半導体ナノチューブのバンドギャップはおおよそその直径に反比例するが、金属チューブも含めて詳細な電子構造はカイラリティに依存し、究極的にはカイラリティを制御した合成あるいは分離が必要となる。一方、SWNTsの合成に関しては、レーザーオープン法やアーク放電法に加えて、大量合成と基板への直接合成の可能性を有する触媒 CVD 法が注目されており、Smalley らが開発した HiPco 法[1,2]やアルコールを炭素源とした触媒 CVD 法(ACCVD 法)[3-6]によって高品質な SWNTs の大量合成も進められている。本研究では、ACCVD 法による SWNTs と HiPco 法による SWNTs とに対して、昨年発表された近赤外蛍光分光法[7,8]を適用して、カイラリティ分布の測定を行い、カイラリティを制御した SWNTs 合成の第一歩とする。

【実験装置・方法】

著者らはアルコールを炭素源とする触媒 CVD 法(ACCVD 法)によって低温で高純度の単層カーボンナノチューブの生成が可能であることを示した[3,4]。簡単には、酢酸鉄[(CH₃CO₂)₂Fe] および酢酸[コバルト(CH₃CO₂)₂Co-4H₂O]をエタノールに溶解させて耐熱性の Y 型ゼオライト(HSZ-390HUA)粉末を加えることによって、それぞれ 2.5wt% の Fe/Co 微粒子を担持させた。その後、図 1 に示す簡単な装置に上記触媒をおいて、電気炉を一定温度(850°C)まで昇温する間 3%H₂を含むアルゴンを 300sccm 程度流し、一旦ロータリーポンプで真空とした後で 10Torr 程度のエタノールを 10 分間反応させて SWNTs を合成した。ACCVD 法サンプルとの比較として Rice 大学から供給された HiPco サンプル(batch #: HPR113.4)を用いた。生成直後のサンプルを顕微ラマン分光(セキテクノトロン STR250)によって計測するとともに、カップ・ホーン型の超音波分散(Hielscher GmbH, UP-400S, 460W/cm²)で界面活性剤(SDS 1%)を加えた D₂O 溶液に分散させ、遠心分離(20,627g × 24h)の上澄みの孤立した SWNTs が多いサンプルを可視・近赤外吸収分光(HITACHI U-4000)および近赤外蛍光分光(Horiba JY SPEX Fluorolog-311)で分析した。近赤外蛍光分光に置いては、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。

【結果・考察】

共鳴ラマン散乱による Radial Breathing Mode (RBM)の測定結果を図 2 に Kataura プロットと比較し

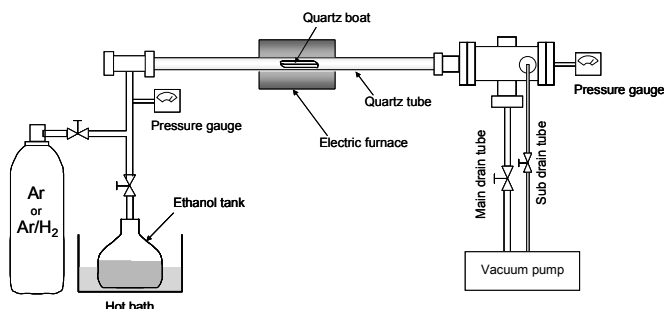


図 1 ACCVD 装置の概要

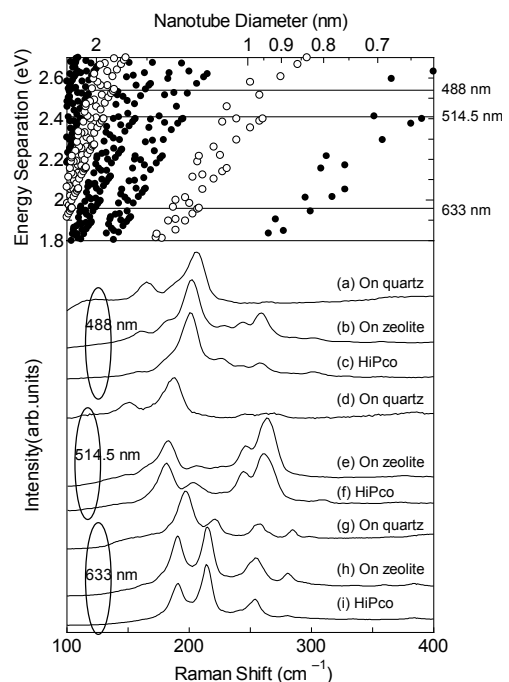


図 2 ラマン散乱の比較 (RBM)

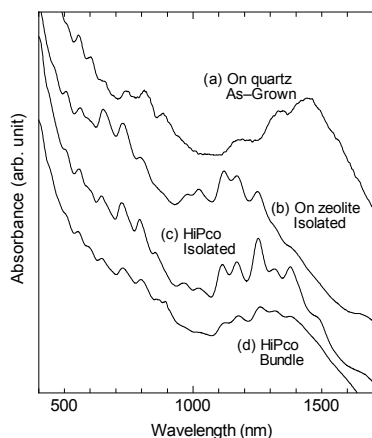


図3 吸収分光

て示す。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。また、ACCVD法によって石英基板上に直接合成したSWNTsは明らかに太い直径となっており、かつピーク位置がわずかに高エネルギー側にずれている。

図3には吸収分光結果を示す。石英基板上に生成した直後のサンプル(a)[6]および遠心分離をしていないHiPcoサンプル(d)と比較して、(b,c)の遠心分離したサンプルではシャープな構造が観察される。これらの孤立化したサンプルでは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。

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度をプロットした蛍光3次元マップを図4に示す。図3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[8]と完全に一致し、彼らのアサインによるカイラリティも図4に示した。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5には直径とカイラル角でつくる平面に図4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。

【文献】

- [1] P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 313 (1999) 91-97.
- [2] M.J. Bronikowski, P.A. Willis, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, *J. Vac. Sci. Technol. A* 19 (2001) 1800-1805.
- [3] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.* 360 (2002) 229-234.
- [4] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* 374 (2003) 53-58.
- [5] Y. Murakami, S. Yamakita, T. Okubo, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* 375 (2003) 393-398.
- [6] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, 377 (2003) 49-54.
- [7] 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 (2002) 593-596.
- [8] S.M. Bachilo, M.S. Strano, C. Kittrell, R.H. Hauge, R.E. Smalley, R.B. Weisman, *Science* 298 (2002) 2361-2366.

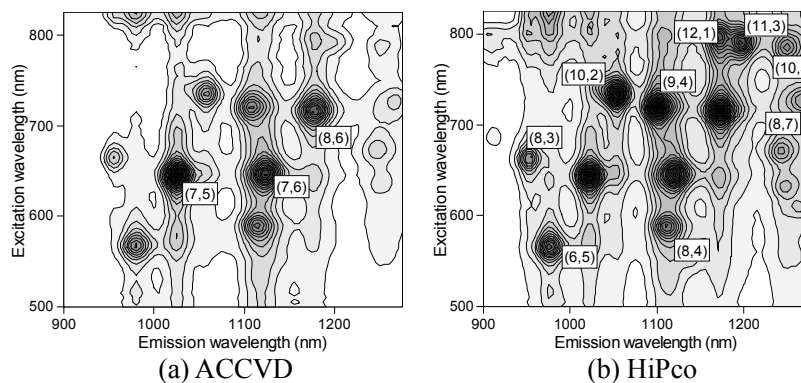


図4 赤外蛍光分光の3次元マップ

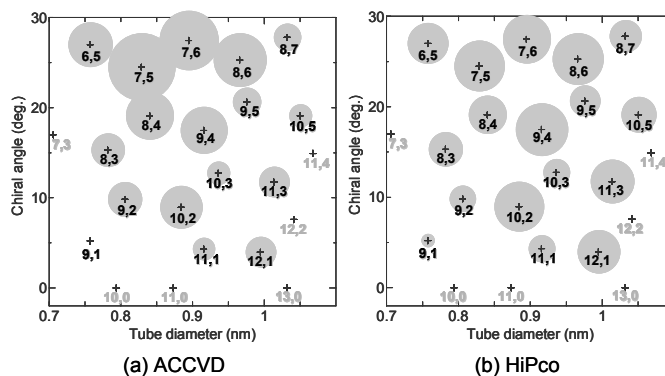


図5 赤外蛍光によるカイラリティ分布計測