

1. 1 単層カーボンナノチューブの合成

東京大学 大学院工学系研究科 機械工学専攻

丸山茂夫

1.1-1 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り子になった多層カーボンナノチューブ(Multi-walled carbon nanotube, MWNT) (図 1.1-1(c))が発見され、その後、再び飯島ら²⁾によって単層カーボンナノチューブ(Single-walled carbon nanotube, SWNT) (図 1.1-1 (a,b))が発見されるとともに、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、固体材料とも巨大分子とも考えられる単層カーボンナノチューブの本格的な研究がスタートした。SWNT 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も考え

られるが、その幾何学形状に基づく様々に特異な物性を示す⁵⁻⁸⁾。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、機械的、化学的に特異な物性が理論的に予測かつ実証され、近年のナノテクノロジーの代表的な新素材として、広範な応用が期待されている。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 (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¹⁵⁻²⁸⁾。本節ではレーザーオープン法、アーク放電法と CCVD 法による SWNT 生成の現状と透過型電子顕微鏡(TEM)、走査電子顕微鏡(SEM)、共鳴ラマン分光や熱重量分析による評価について概説し、その生成メカニズムについて議論する。

1.1-2 レーザーオープン法・アーク放電法による生成

Smalleyら³⁾が始めて 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、

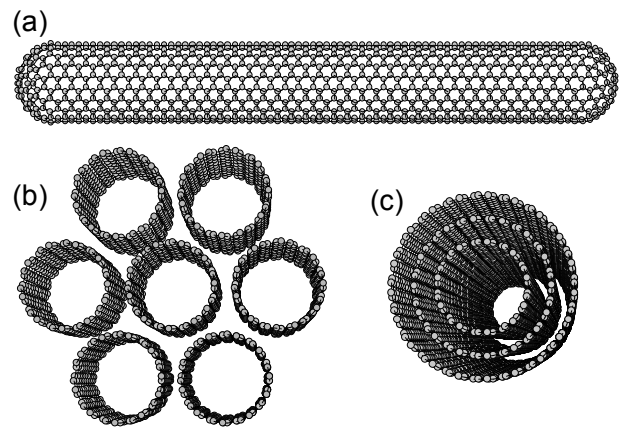


図 1.1-1 カーボンナノチューブの幾何構造 (a) 単層カーボンナノチューブ(SWNT) (b) SWNT のバンドル (c) 多層カーボンナノチューブ(MWNT)

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 °C 程度の大気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。今後はこ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²⁹⁾を用いるとアーク放電に近い条件、パルスアーク放電³⁰⁾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。

1.1-3 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)³¹⁾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 °C ~ 1300 °C) による大量合

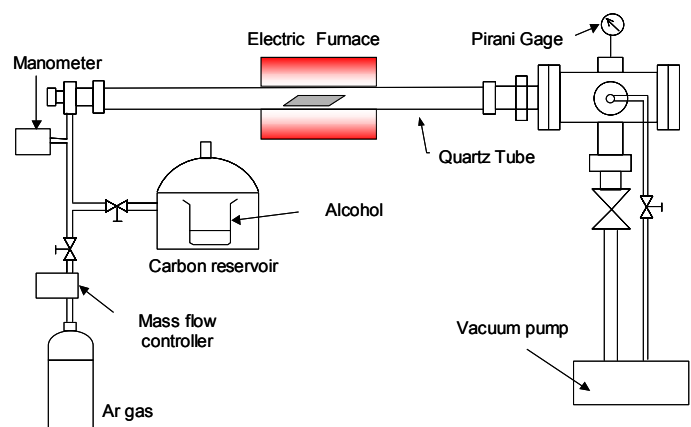


図 1.1-2 アルコール CCVD 装置概要

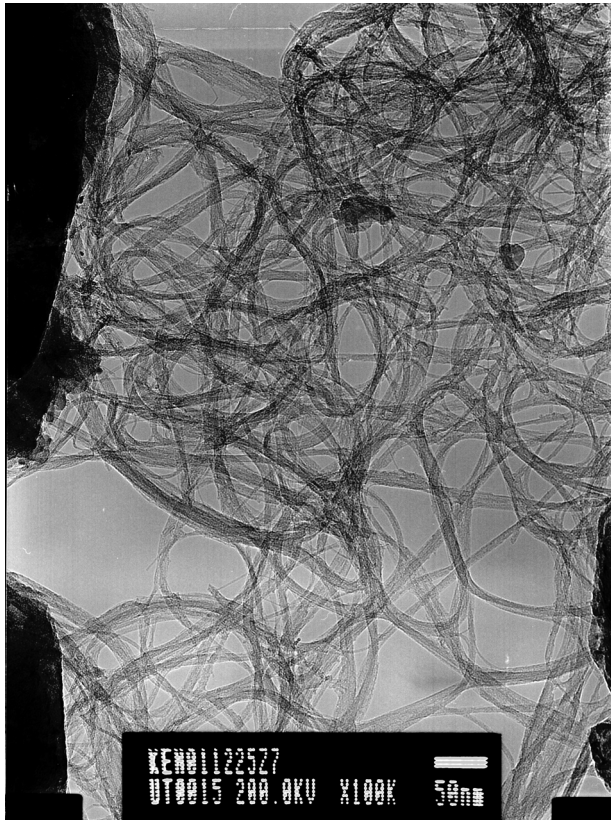


図 1.1-3 エタノールから CCVD(800°C)で生成直後の試料の TEM 像. 左側はゼオライト.

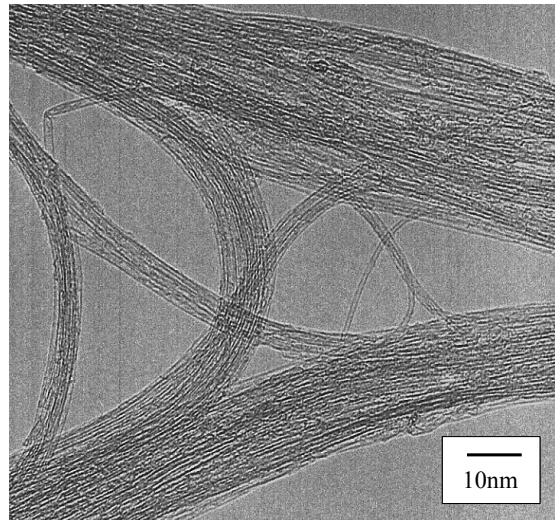


図 1.1-4 エタノールから生成直後の試料の TEM 像 (高倍率)

成法³¹⁾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³²⁾、SWNT については CCVD による生成は難しかった。

ところが 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¹⁶⁻²⁴⁾。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た^{18-20, 23,24)}。

著者らは、Fe/Co をゼオライトに担持する方法^{33,34)}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、極めて純度の高い SWNT を比較的低温で生成可能なことを明らかとした²⁵⁾。アルコールを用いた CCVD 法実験装置の概略を図 1.1-2 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 800°C、実験時間 10 分間の条件で作成した試料の TEM 写真を図 1.1-3 および図 1.1-4 に示す。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った²⁵⁾。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。

本手法によって従来の 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のは、炭素源が有酸素分子であるため、触媒反応で

放出される O ラジカルが、比較的低温においても SWNTs 高純度生成の妨げとなるダングリングボンドを有するアモルファスなどの炭素を効率的に除去するためと考えられる。このような低温条件での SWNTs 生成が可能となったことで、配線済みのシリコン基板上への単層ナノチューブの直接合成なども容易に可能となると考えられる。

一方、VGCF と同様に、フェロセンや $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 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°C 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^{21,22)}、現在 CO の圧力を 100 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の準備が進められている。

1.1-4 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 1.1-5 に測定例を示した共鳴ラマン分光が極めて有力である³⁵⁾。図 1.1-5B 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^{5,36)}。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 $150\sim 300\text{ cm}^{-1}$ 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[図 1.1-5A]、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³⁷⁾、 $d_t = 223.75/\nu$ 、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³⁸⁾ $d_t =$

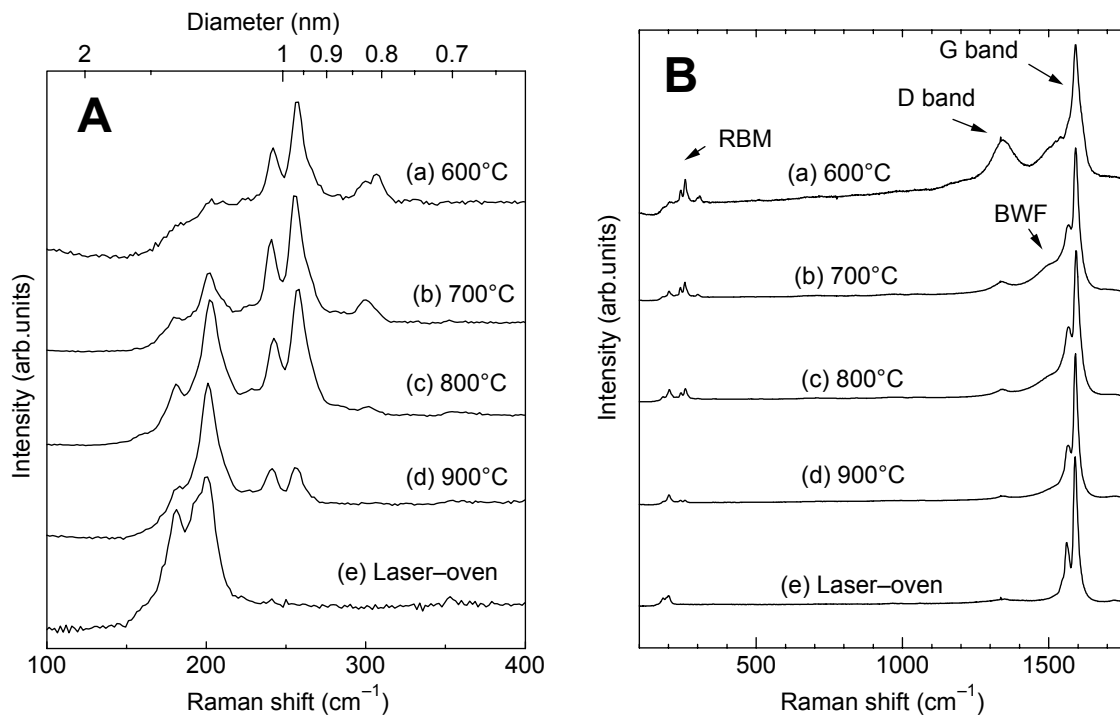


図 1.1-5 エタノールを用いた CCVD で生成した試料の共鳴ラマン散乱(励起 488nm)

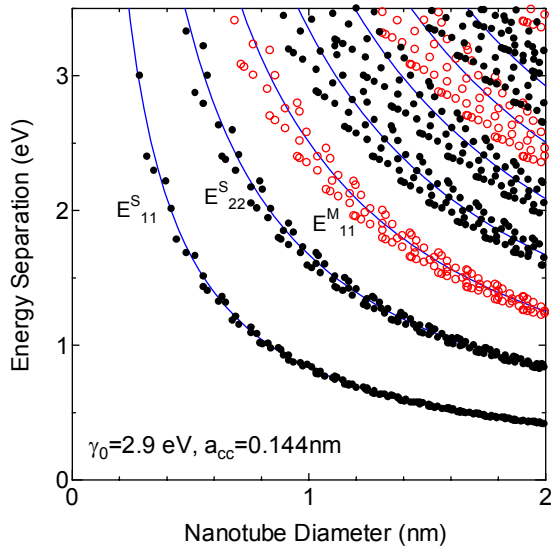


図 1.1-6 SWNT 直径と共鳴エネルギー (Kataura プロット)

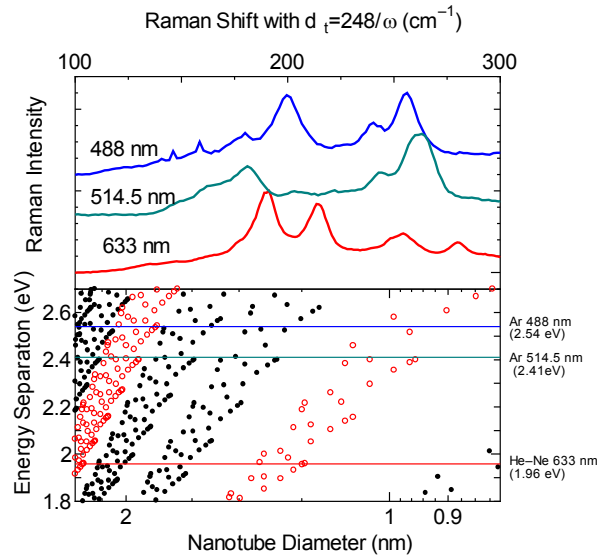


図 1.1-7 アルコール CCVD(エタノール 800°C)の RBM と Kataura プロットの比較

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⁾ $d_t = 248/\nu$ が知られているが, 本節では最後の関係式を用いる.

図 1.1-5 はエタノールを用いて電気炉温度を 600-900°C に変えて生成した試料のラマンスペクトルを, 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. 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 のおよその収率が予測できる. 600 °C の生成試料は相当 G/D 比が低い, それ以外の 700-900 °C 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. ここで, TEM 観察によって, アモルファスカーボンがほとんど観察されていない 700-900 °C の場合においても小さいながら D バンドシグナルが認められるのは, 恐らくゼオライト表面に付着したアモルファスカーボンによると考えられる. 図 1.1-5A の RBM の拡大図より, 600°C から 900°C 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.

さて, 実験的に観察されるのは共鳴ラマン散乱である. SWNT の電子状態密度関数 (eDOS) は, グラファイトの 2 次元分散関係を基礎として, 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れる. ここで, 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)}. 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と共鳴する励起光によって選択的な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³⁹⁾ が共鳴ラマン散乱の解釈の上で非常に有効である. 図 1.1-6 は, $\gamma_0 = 2.9$ eV, $a_{cc} = 0.144$ nm とした場合⁴⁰⁾ の Kataura プロットである. ここで, 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 $E_{11}(d_t)$ は, 大雑把には, 金属 SWNT と半導体 SWNT に対してそれぞれ,

$$E^M_{11}(d_t) = 6a_{cc}\gamma_0 / d_t, \quad E^S_{11}(d_t) = 2a_{cc}\gamma_0 / d_t$$

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、図 1.1-6 のように相当な幅を持つ。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⁴¹⁾。

図 1.1-7 には、アルコール CCVD 法で生成された SWNT の RBM を、横軸をラマンシフトに比例させた Kataura プロットと比較して示す。励起レーザーのエネルギーの ± 0.1 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、488nm で励起した場合 200cm^{-1} 近傍のラマンピークは半導体 SWNT により、 $240\sim 300\text{cm}^{-1}$ のピークは金属 SWNT によることがわかる。図 1.1-5 では低温とするほどより細かい金属 SWNT によるピークが優勢となってくる。これと対応して、金属 SWNT が観察される場合には、図 1.1-5B の D バンドの近くに金属 SWNT の束に特有の Breit-Wigner-Fano (BWF) と呼ばれる^{35,39)}ピークが観察されている。

1.1-5 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^{23, 42-46)}。図 1.1-8 には、ACCVD 法によって生成した試料を、空気雰囲気中で $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ のレートで温度上昇させた場合の重量変化(TG)およびその微分(DTG)を示す²⁶⁾。なお、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 $850\text{ }^\circ\text{C}$ としたものである。この場合には、 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 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。 $200\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ におけるわずかな重量増加は、金属微粒子の酸化によるものであり、その後の $300\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 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^{23,42)}。図 1.1-8 のサンプルの場合には、 $500\text{ }^\circ\text{C}$ から

$650\text{ }^\circ\text{C}$ 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

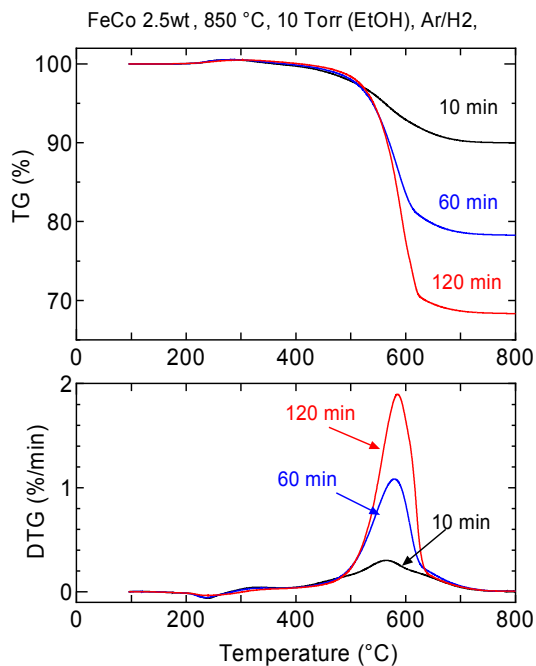


図 1.1-8 アルコール CCVD 試料の熱重量分析

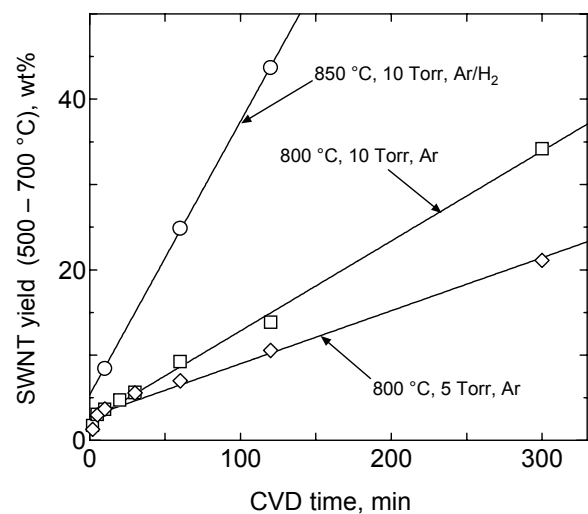


図 1.1-9 SWNT 収率の CVD 時間依存

MWNTがあるとSWNTよりも高温での燃焼が見られる^{23,46)}。およそ800°C以上までのTGの残留物は、ゼオライトと酸化金属と考えられる。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、例えばHiPcoで生成直後の試料では、450°C前後で燃焼してしまう。一方、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⁴³⁻⁴⁵⁾。そのほか、SWNTの直径が大きくなるほどまた、バンドルが大き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ACCVD法によるSWNTは生成直後の段階で極めて高品質であることが再確認できる。

TGより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1.1-9である。電気炉の昇温時にアルゴンだけを流す方法²⁵⁾とアルゴンに3%の水素を加えたもの²⁶⁾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²⁶⁾、これらの生成を抑制しないとあまりに長時間の反応は難しい。ACCVD法では、現実的な2時間のCVDによって、触媒あたりの収率は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。

1.1-6 様々な表面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、メゾポーラス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、触媒金属塩をエタノールに融解させ、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^{27,28)}。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1.1-10に示す²⁷⁾。Fe/Coそれぞれ0.001wt%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1.1-10において、黒く見えるのがシリコン基板、その上に約100nmの酸化膜、その上におよそ20nmのMPS膜が作られ、MPSのおよそ6nmのナノ孔内部や上面から生成したSWNTのバン

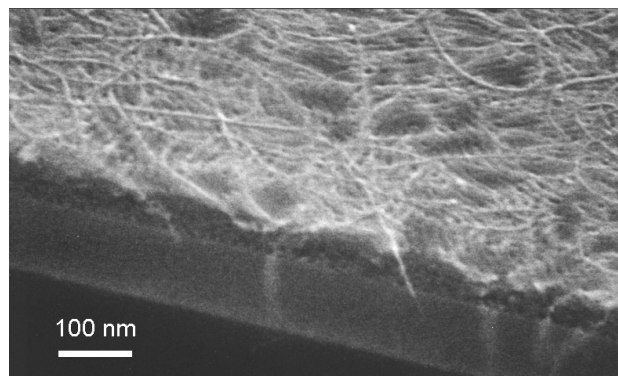


図 1.1-10 メゾポーラスシリカ膜に成長させたSWNTのSEM像。

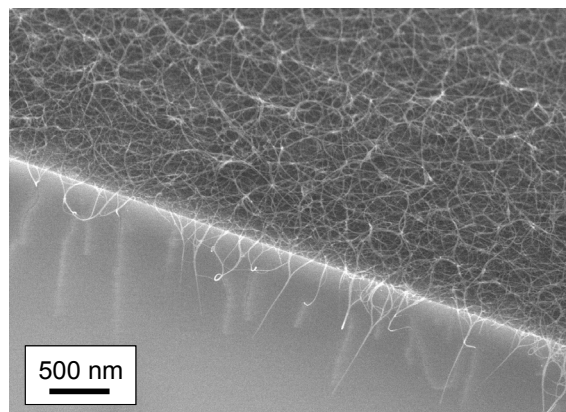


図 1.1-11 石英基板表面に成長させたSWNTのSEM像

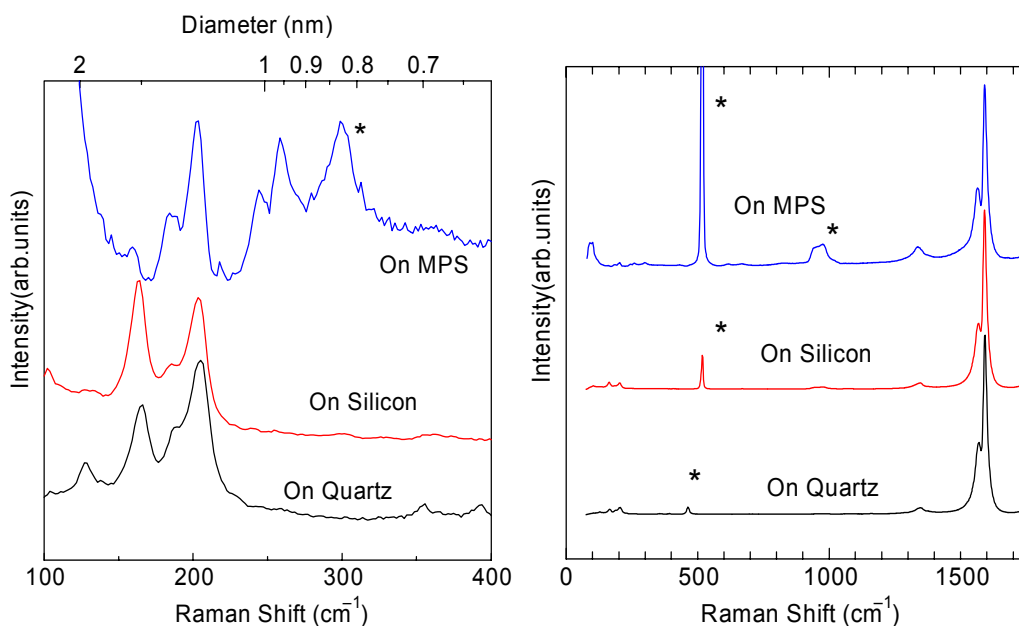


図 1.1-12 MPS 薄膜, シリコン基板, 石英基板に生成した SWNT のラマン散乱(励起波長: 488 nm). アスタリスクは, Si/SiO₂ のシグナル.

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 1.1-11 に示す²⁸⁾. この場合は, Mo/Co それぞれ 0.01wt% 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 1.1-11 より非常に大量な SWNT バンドルがマット状に生成していることがわかる.

図 1.1-12 にこれらの試料のラマン散乱の結果を比較した. 図 1.1-12 には, MPS 薄膜と石英基板の場合に加えてシリコン表面に SWNT を生成した試料のラマン分光結果も示した. シリコン表面試料への SWNT 生成には, 自然酸化膜付きシリコン基板に Mo/Co それぞれ 0.01wt% のエタノール溶液をディップコートし, 電気炉温度 800°C, 10 Torr のエタノールを用いて 10 分間の CVD を行った. 図 1.1-12 のラマン散乱は, いずれの場合にも, D バンドが G バンドと比較して極めて小さく, 良質な SWNT が生成されていることがわかる. また, 520cm⁻¹ 近傍のシリコンのシグナルと比較して, SWNT のシグナルが極めて強いことがわかる. とくに, シリコン表面の場合の SWNT のラマン強度は特筆すべきものがあり, 分厚いマットして SWNT が生成していることがわかる. 一方, 図 1.1-12 の左側に示す RBM から, 生成された SWNT の直径分布は, ゼオライト担持の金属触媒の場合とおおよそ同様であることがわかる. なお, シリコン及び石英基板については太めの SWNT が多くなっているが, ゼオライト担持の場合にも Mo/Co を用いると同様の直径分布となることから, 触媒金属として Mo/Co を用いたためと考えられる.

1.1-7 単層カーボンナノチューブの生成メカニズム

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⁴⁷⁾。また、オープン温度を高くすると太くなる³⁷⁾。さらに、レーザー蒸発のプルーム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おり⁴⁸⁻⁵⁰⁾、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⁵⁰⁾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⁵¹⁾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熔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こり、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⁴⁷⁾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。

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、気体状態からの冷却過程で起こる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⁵²⁾。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が、1~2 個の Ni 原子の混入によってそれが妨げられて、6 ns 後には反応性の高い炭素の不完全ランダムケージクラスターが得られた⁵²⁾。その後のこれらのクラスター

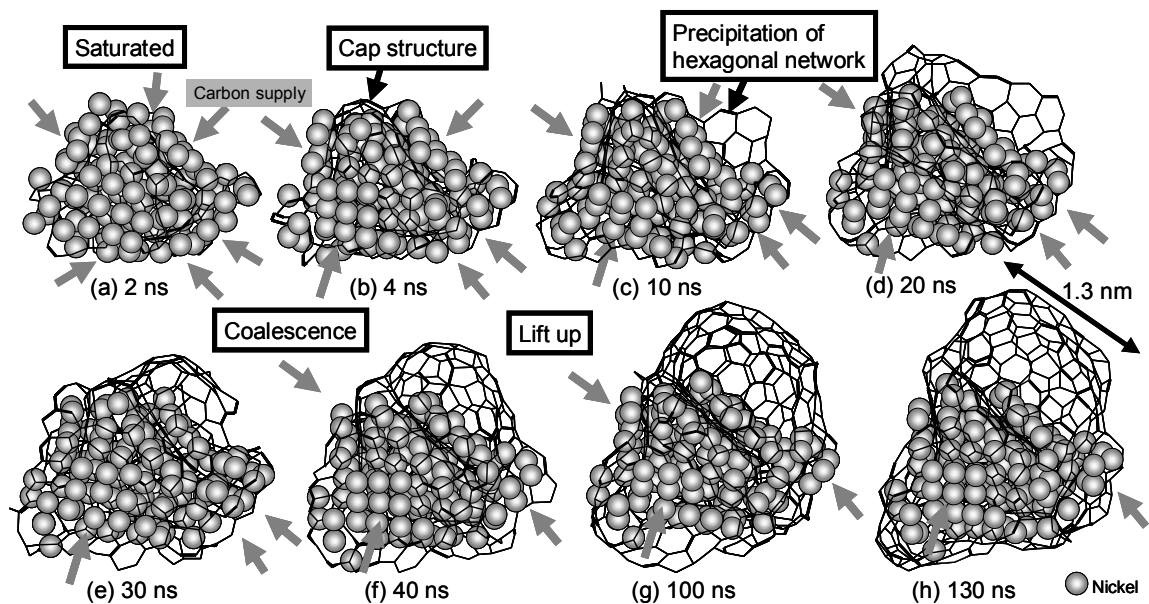


図 1.1-13 金属クラスター触媒による SWNT 生成の分子動力学法シミュレーション。グレーの丸が金属原子を表し、単層は結合でのみ表現している。(金属原子数 108, 温度 2500K)

同士の衝突によってアスペクト比の大きい不完全ナノチューブ構造も実現している。また、著者らは、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⁵³⁾を用いたレーザー蒸発・超音速膨張クラスタービーム実験によるクラスターの分析を行っている⁵⁴⁾。これらの実験は、レーザーオープン法やアーク放電法で用いるのと同じ Ni/Co 添加黒鉛や Ni/Y 添加黒鉛をレーザー蒸発させて生成されるクラスターを観察するものであるが、実際の SWNT 生成方法での条件とは相当に異なり、残念ながら直接の比較はできない。ただし、フラーレンや金属内包フラーレンの生成に関しては、それらの最初の発見がレーザー蒸発クラスタービーム実験⁵⁵⁾であったことからわかるように極めて重要な指針を示してきた。Ni/Co 添加黒鉛を用いた実験では、黒鉛のみを用いた実験と似たクラスターが生成されるが、負イオンについて、30~50 原子程度の大きさの炭素クラスターに 1 個から数個の Ni や Co が炭素クラスターに付着する傾向が得られた。また、これらの構造についても超伝導の強力な磁場の中にトラップしたクラスターの NO との反応実験などから検討し、金属内包となる La, Y, Sc などと明らかに違ってクラスター表面に金属原子が配位していることがわかった。これらの実験結果は成長の初期条件となる不完全炭素ケージクラスターに対応すると考えられる。

図 1.1-13 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。そこで、異なる分子間の炭素間に van der Waal 力を働かせることにより、触媒金属を介してのみ、炭素原子間に共有結合を実現できるようにし、上記の反応過程を簡略化して取り扱った。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 1.1-13 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 1.1-13(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

キャップ構造が出現したり(図 1.1-13(b)), 結晶化した部分の縁から析出したりした(図 1.1-13(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 1.1-13(d)), 触媒表面から浮いたキャップ構造となった(図 1.1-13(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 1.1-13(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.

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. Tománek, 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*, 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) Osawa, E. (Ed.), *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2002).
- 11) J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley and C. Dekker, *Nature*, **391**, 59 (1998).
- 12) T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim and C. M. Lieber, *Nature*, **391**, 62 (1998).
- 13) 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).
- 14) S. M. Machilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley and R. B. Weisman, *Science*, **298**, 2361 (2002).
- 15) H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **260**, 471 (1996).
- 16) 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).
- 17) H.M. Cheng, F. Li, X. Sun, S.D.M. Brown, M.A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.*, **289**, 602 (1998).
- 18) Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang and H. Dai, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11424 (2001).
- 19) J.-F. Colomer, J.-M. Benoit, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo and J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, **345**, 11 (2001).
- 20) 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).
- 21) 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).
- 22) M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19**, 1800 (2001).
- 23) W. E. Alvarez, B. Kitiyanan, A. Borgna and D. E. Resasco, *Carbon*, **39**, 547 (2001).
- 24) B. Zheng, Y. Li and J. Liu, *Appl. Phys. A*, **74**, 345 (2002).

- 25) S. Maruyama, R. Kojima, S. Chiashi, Y. Miyauchi and M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 229-239 (2002).
- 26) Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, accepted.
- 27) Y. Murakami, S. Yamakita, T. Okubo and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, submitted.
- 28) Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, to be submitted.
- 29) F. Kokai, K. Takahashi, D. Kasuya, T. Ichihashi, M. Yudasaka and S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **332**, 449 (2000).
- 30) T. Sugai, H. Omote, S. Bandow, N. Tanaka and H. Shinohara, *J. Chem. Phys.*, **112**, 6000 (2000).
- 31) M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H. W. Kroto and A. Sarkar, *Carbon*, **33**, 873 (1995).
- 32) S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tomblor, A. M. Cassell and H. Dai, *Science*, **283**, 512 (1999).
- 33) K. Mukhopadhyay, A. Koshio, N. Tanaka and H. Shinohara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1257 (1998).
- 34) K. Mukhopadhyay, A. Koshio, T. Sugai, N. Tanaka, H. Shinohara, Z. Konya and J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, **303**, 117, (1999).
- 35) 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 and M. S. Dresselhaus, *Science*, **275**, 187 (1997).
- 36) M. S. Dresselhaus and P. C. Eklund, *Adv. Phys.*, **49**, 705 (2000).
- 37) S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A.M. Rao, L. Grigorian, E., Richter and P.C. Eklund, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 3779 (1998).
- 38) L. Alvarez, A. Righi, T. Guillard, S. Rols, E. Anglaret, D. Laplaze and J-L. Sauvajol, *Chem. Phys. Lett.*, **136**, 186 (2000).
- 39) H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba, *Synth. Metals*, **103**, 2555 (1999).
- 40) R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **61**, 2981 (2000).
- 41) S. Maruyama, <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/kataura.html>.
- 42) E. Mizoguti, F. Nihey, M. Yudasaka, S. Iijima, T. Ichihashi and K. Nakamura, *Chem. Phys. Lett.*, **321**, 297 (2000).
- 43) I. W. Chiang, B. E. Brinson, R. E. Smalley, J. L. Margrave and R. H. Hauge, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1157 (2001).
- 44) W. Zhou, Y. H. Ooi, R. Russo, P. Papanek, D. E. Luzzi, J. E. Fischer, M. J. Bronikowski, P. A. Willis and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **350**, 6 (2001).
- 45) M. Chike, J. Li, B. Chen, A. Cassell, L. Delzeit, J. Han and M. Mayyappan, *Chem. Phys. Lett.*, **365**, 69 (2002).
- 46) M. Zhang, M. Yudasaka, A. Koshio and S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*, **364**, 420 (2002).
- 47) H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki and Y. Achiba, *Carbon*, **38**, 1691 (2000).
- 48) F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka and S. Iijima, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6777 (2000).
- 49) R. Sen, Y. Ohtsuka, T. Ishigaki, D. Kasuya, S. Suzuki, H. Kataura and Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **332**, 467 (2000).
- 50) C. D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev and R. E. Smalley, *Appl. Phys. A*, **72**, 573 (2001).
- 51) M. Yudasaka, R. Yamada, N. Sensui, T. Wilkins, T. Ichihashi and S. Iijima, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6224 (1999).
- 52) S. Maruyama and Y. Shibuta, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **387**, 87 (2002).
- 53) S. Maruyama, L. R. Anderson and R. E. Smalley, *Rev. Sci. Instrum.*, **61**, 3686 (1990).
- 54) M. Kohno, S. Inoue, A. Yabe and S. Maruyama, *Micro. Thermophys. Eng.*, **7**, 33-39 (2003).
- 55) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature*, **318**, 162 (1985).
- 56) Y. Shibuta and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, to be submitted.
- 57) Y. Yamaguchi and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, **286**, 336 (1998).
- 58) S. Maruyama and Y. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **286**, 343 (1998).
- 59) Y. Yamaguchi and S. Maruyama, *Europ. Phys. J. D*, **9**, 385 (1999).