<u>卒業論文</u>

<u>カーボンナノチューブの生成とラマン分光</u>

<u>1 - 67 ページ完</u>

<u>平成13年2月9日 提出</u>

指導教官 丸山茂夫助教授

90237 千足 昇平

目次

はじめに

第1章 序論

- 1.1 カーボンナノチューブとは?
- 1.2 単層カーボンナノチューブ(SWNT)
 1.2.1 カイラルベクトル
 - 1.2.2 格子ベクトル
- 1.3 応用分野
 - 1.3.1 電子素子
 - 1.3.2 電界放出型電子源
 - 1.3.3 水素吸蔵
 - 1.3.4 材料
 - 1.3.5 その他の応用分野
- 1.4 単層カーボンナノチューブの生成機構
 - 1.4.1 根元成長モデル
 - 1.4.2 スクーターモデル
- 1.5 研究背景
- 1.6 研究目的

第2章 実験方法

- 2.1 生成方法
- 2.2 精製方法
- 2.3 観察方法
 - 2.3.1 透過型電子顕微鏡(TEM)
 - 2.3.2 走查型電子顕微鏡(SEM)
- 2.4 分析方法
 - 2.4.1 ラマン分光法の原理
 - 2.4.2 ラマン分光法による単層カーボンナノチューブの分析

第3章 実験装置

- 3.1 レーザーオーブン装置
- 3.2 精製装置
- 3.3 観察装置
 - 3.3.1 透過型電子顕微鏡(TEM)
 - 3.3.2 走查型電子顕微鏡(SEM)
- 3.4 ラマン分光装置
 - 3.4.1 レーザー発信機
 - 3.4.2 集光光学系
 - 3.4.3 試料台
 - 3.4.4 分光器
 - 3.4.5 検出器

第4章 実験

- 4.1 生成実験
 - 4.1.1 実験 (最適条件での生成)
 4.1.2 実験 (後方にトラップ)
 4.1.3 実験 (前方にトラップ)
 4.1.4 実験 (生成過程の分離)
 4.1.5 実験 (フラーレンによる生成)
 - 4.1.6 実験 (レーザー波長による変化)

4.2 精製実験

- 4.3 電子顕微鏡による観察
 - 4.3.1 TEM による観察
 - 4.3.2 SEM による観察
- 4.4 ラマン分光法による分析

第5章 結果

- 5.1 生成
 - 5.1.1 実験 (最適条件での生成)
 5.1.2 実験 (後方にトラップ)
 5.1.3 実験 (前方にトラップ)
 5.1.4 実験 (生成過程の分離)
 5.1.5 実験 (フラーレンによる生成)

5.1.6 実験 (レーザー波長による変化)

- 5.2 精製
- 5.3 ラマン分光法による分析

第6章 考察

- 6.1 生成実験 (最適条件での生成)
- 6.2 生成実験 (後方にトラップ)
- 6.3 生成実験 (前方にトラップ)
- 6.4 生成実験 (生成過程の分離)
- 6.5 生成実験 (フラーレンによる生成)
- 6.6 生成実験 (レーザー波長による変化)
- 6.7 精製実験

第7章 結論

- 7.1 結論
- 7.2 今後の課題

<u>謝辞</u>

参考文献

はじめに

1ナノメートル(10億分の1メートル)スケールの世界を扱う技術,ナノテクノロジーが最近 注目を集めている.1ナノメートルとは原子や分子のサイズであり,非常に小さな世界である. 原子・分子を一つづつ操作したり,ナノメートルの大きさのものを組み立てたりするのに必要に なってくる技術がナノテクノロジーである.このようにとても小さな物を対象とするナノテクノ ロジーは普段我々の生活に無関係な物に思えるかもしれない.しかし,このナノテクノロジーは 今日我々が直面している様々な問題を解決したり,他の分野の発展につながったりする可能性を 大いに持っている.

例えば、情報技術(Information Technology,IT)においてし、ナノテクノロジーの進歩は半導体 産業で見られる微細化の流れを更に加速させていき、コンピューターの持つ情報処理能力は飛躍 的に向上すると考えられている.医療分野では人工的に特定の機能を持った分子を作る事で、病 気の治療や診断に利用する事も可能である.環境問題・エネルギー問題においてもナノテクノロ ジーにより生み出された新しい物質を利用し、クリーンなエネルギー源を得る事が出来る事も期 待される.

この他にも様々な分野の発展の基礎となる技術がナノテクノロジーである.ナノテクノロジー の進歩,実用化が進めば,産業の中心的役割を持つと考えられる.

そして今そのナノテクノロジーの対象として最も注目されているものがカーボンナノチューブである.その大きさは数ナノメートルであり,電気伝導性,熱伝導性等に優れた特性を持つ新材料である.多くの研究室,企業でその研究開発が進められ,ますますその応用性,可能性が期待されるようになってきている.

第1章 序論

1.1 カーボンナノチューブとは?

炭素の同素体として、sp³結合による三次元の立体構造をもつダイアモンドと、sp²結合による二次元構造のグラファイト(黒鉛)が存在する.この他に第三の同素体としてフラーレンC₆₀が1983年に発見された.C₆₀とはちょうどサッカーボールのような構造をもつ炭素原子のみからなるクラスター(数個から数十個の原子からなる集合体)である.サッカーボールの表面は十二個の正五角形と、二十個の正六角形からなり、これらの各頂点に炭素原子を配置するとC₆₀と同じ構造になる.このC₆₀の発見より盛んにカーボンクラスタの研究が行われるようになった.C₆₀の他にC₇₀、C₈₂といったサイズの異なるクラスターや、クラスターの内部に金属原子を取り込んだ形を持つ金属原子内包フラーレンといったものが次々に研究されていった.そして筒状に結合した炭素が入れ子状に何重にも重なった多層カーボンナノチューブが,更に1993年一重の筒状構造を持つ単層カーボンナノチューブ(Single Walled Carbon Nano Tubes, SWNT)が発見された.(図1-1)単層カーボンナノチューブは炭素が平面上に結合した板(グラフェン)を丸めて筒状にしたような形で、とても細長い構造をしている.この単層カーボンナノチューブは今日様々な分野での応用が期待されており、非常に早いスピードで研究・開発が進められている.



1.2 単層カーボンナノチューブ (SWNT)

単層カーボンナノチューブ(SWNT)の側面は炭素原子の共有結合による蜂の巣のような六角形 の結合(六員環)で構成されている.しかしこの規則正しい六員環のネットワーク構造だけでは, チューブの両端を閉じることは幾何学的に出来ない.両端部分では炭素が五角形の結合(五員環) をなすことで,継ぎ目なしに閉じた構造を作ることが出来るのである.単層カーボンナノチュー ブは直径1~5nm,長さは数µmという非常に細長い形をしている.

単層カーボンナノチューブの主な特徴として

- ・直径がナノオーダーであり,従来のファイバーよりも細い.
- ・中心に空洞を持ち,その直径はチューブ外形の相当の割合を占める.
- ・ほぼ完全にグラファイト化し,原子配置の規則性,結晶性が高い.
- ・幾何学的構造(直径,螺旋構造)の違いにより,異なる物性を持つ.
- ・非常に高い弾性率,チューブ軸方向への引張り強さを持つ.

などが挙げられる.これらを利用した様々な応用が考えられている.

1.2.1 カイラルベクトル

図 1-2 に単層カーボンナノチューブの側面を切り開いた(グラフェン)六員環のネットワーク構造を示す.単層カーボンナノチューブの構造は,直径,カイラル角(chiral angle:螺旋角度)及び



螺旋方向(右 or 左巻き)という三つのパラメータによって決定される.これらのうち単層カーボ ンナノチューブの物理的性質にかかわる構造は,直径とカイラル角に依存し,この二つはカイラ ルベクトル C_hを用いて表現される.カイラルベクトル C_hとはチューブの円筒軸(チューブ軸) に垂直に円筒面を一周するベクトルのことで,すなわち,展開面を元のチューブ状に丸めたとき に等価な(重なる)二点(O点とA点)を結ぶベクトルである.

まず, 六員環のネットワーク構造上に二つの二次元六角格子の基本並進ベクトル *a*₁,*a*₂を考えると, カイラルベクトル *C*_hが

 $C_{h}=n a_{1}+m a_{2}$ (*n*, *m*)

と表現出来る.(ここで n, m は整数)すると,この(n, m)を用いて単層カー騙ボンナノチューブの 直径 d,及びカイラル角 は,

$$d_{t} = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}\sqrt{n^{2} + nm + m^{2}}}{\pi}$$
$$\theta = \tan^{-1}\left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \quad \left(|\theta| \le \frac{\pi}{6}\right)$$

と表される.(ここで *a*_{c-c} は炭素原子間の最近近接距離(*a*_{c-c}=0.142[nm]))⁽¹⁾

例えば, *n=m*(= /6)の時を"アームチェア - 型(armchair)"(図 1-3), *m*=0(=0)の時を "ジグザク型(zigzag)"(図 1-4)と呼んでいる.これら二つの場合,螺旋構造は見られない.それ に対し, *n* m且つ n,m 0の時,"カイラル型(chiral)"と呼ばれ螺旋構造を見ることが出来る.(図 1-5)

この(*n*, *m*)の組に依存する単層カーボンナノチューブの性質の一つとして,その電気伝導性がある.電子構造の計算によると,

n-m=3q (但し, *q* は整数)

を満たすとき、金属的チューブになり、それ以外のときは半導体的チューブになる.このように、 結晶構造の幾何学的違いにより金属または半導体になりうるという性質を持ち、これは他の物質 には見られない単層カーボンナノチューブ特有の性質である.

1.2.2 格子ベクトル

格子ベクトル(Lattice vector) Tとは,単層カーボンナノチューブの軸方向の基本並進ベクトル である.このベクトルは単層カーボンナノチューブ自体の電子構造を決定するものではないが, 単層カーボンナノチューブを一次系としてとらえ,その物性を議論する場合に重要である.格子 ベクトルTは

$$T = \frac{\{(2m+n)a_1 - (2n+m)a_2\}}{d_R}$$

で表される.ここで d_R は

$$d_{R} = \begin{cases} d: n - m \textit{i} 3d \textit{O} G & \text{o} 3d \end{pmatrix}$$

$$3d: n - m \textit{i} 3d & \text{O} G & \text{o} 6 & \text{o$$

(但し, d は n と m の最大公約数)

で定義される整数である.

格子ベクトル Tとカイラルベクトル C_h との関係は

$$|\mathbf{T}| = \frac{\sqrt{3}|\mathbf{C}_{h}|}{d_{R}} = \frac{\sqrt{3}a_{C-C}\sqrt{n^{2} + m^{2} + nm}}{d_{R}}$$

となっている



図 1-3 アームチェア - 型 (10,10)



(10,0)



図 1-5 カイラル型 (10,5)

1.3 応用分野

単層カーボンナノチューブは様々な分野で期待されている. そのうちいくつかはすでに試作段階の物もあるが,依然として技術的課題も多い.

1.3.1 電子素子

単層カーボンナノチューブは、そのカイラリティ構造の違いにより電気伝導性の変化する.つまり電気伝導体にもなるし半導体にもなる.このことを利用しカイラリティ構造の制御が可能になれば、単層カーボンナノチューブを組み合わせる事でダイオードを作る事も出来る.また単層カーボンナノチューブは非常に小さいので現在作られている集積回路の約100倍の微小化が可能になるといわれている.

1.3.2 電界放出型電子源

単層カーボンナノチューブはとても細く,先端が先鋭であり,電圧で電子を放出しやすいという性質がある.また従来の電子源とは違い加熱をする必要がない為,低エネルギーの電子源といえる.単層カーボンナノチューブを平面状にならべてディスプレイを作れば,従来のものより薄く,省エネルギーなものを作ることが出来る.

1.3.3 水素吸蔵

二酸化炭素や NO_x など有害なガスを排出しない水素自動車が最近注目されているが,この水素 自動車に用いる燃料電池の水素貯蔵タンクとして単層カーボンナノチューブを用いる事が考えら れている.単層カーボンナノチューブが水素分子を取り込みやすい性質をもつと言われているか らである.他の水素を吸蔵する材料である水素吸蔵合金,活性炭素繊維などと比較しても,単層 カーボンナノチューブはその円筒形の構造から密度が低く,単位質量当たりの水素吸蔵量が大き いので,単層カーボンナノチューブを利用した水素タンクは軽量化,小型化が可能である.実際, 自動車用の燃料電池の実用化に必要な水素の吸蔵量は,常圧で 6.5 質量%(単位質量あたりの水 素吸蔵量),エネルギー密度(単位体積当たりの水素吸蔵量(kg))で約 62kgH2/m³とされている. 単層カーボンナノチューブを用いると,理論的考察によると,直径が 20nm のもので 4.0 質量%, 50kgH2/m³であるといわれ,目標値に近いものが得られている.⁽⁹⁾

1.3.4 材料

単層カーボンナノチューブはすべての炭素原子が sp² 結合をしているので化学的に非常に安定

でもあり,機械的にもとても強い.構造に欠陥がないとすると,鋼と比較して質量がその¹/₆であるにも関わらず,引張強度は約10倍強い.この事を利用すれば,航空機や自動車の理想的な材料となりうる.また熱的,化学的に安定である事,更に非常に細い事からAFM電子顕微鏡の探針(プローブ)や物質のセンサーにも利用できる.

1.3.5 その他の応用分野

医療分野では薬の体内輸送・放出に用いるナノカプセルや注射針,化学分野では触媒機能やナ ノケミストリーなどたくさんの応用が考え出されている.

1.4 単層カーボンナノチューブの生成機構

単層カーボンナノチューブの生成は,他のフラーレンや多層カーボンナノチューブとは異なり, 生成段階で触媒金属が必要不可欠である.よって触媒金属の果たす役割を考えることが生成機構 の解明につながっていくと考えられる.すでにいくつもの単層カーボンナノチューブの成長モデ ルが提案されているが,まだいずれも確かめられたものはない.ここでは,代表的な二つの生成 機構モデル,根元成長モデルとスクーターモデルを紹介する.

1.4.1 根元成長モデル

アーク放電法において触媒金属として La (ランタン)やY(イットリウム)を用いると,触媒 金属の塊(直径約 30[nm])に長さ数十[nm]から百[nm]くらいの単層カーボンナノチューブが,ま るでウニのように成長する.この観察を元に提案されたのが,根元成長モデルである.蒸発した 炭素及び触媒金属が冷却されながら凝縮し微粒子を形成する.この微粒子が更に冷却されていく と,微粒子中での炭素の溶解度が下がり,炭素に微粒子表面に析出する.これが単層カーボンナ ノチューブの成長の核(キャップ)となり,更に微粒子内部から拡散してきた炭素がキャップの 根元に供給され,六員環を形成しながら単層カーボンナノチューブが成長していくという.(図 1-6)⁽¹⁰⁾



図 1-6 根元成長モデル

1.4.2 スクーターモデル

単層カーボンナノチューブがレーザーオーブン法では高い収率で生成され,しかも直径がそろっているという特徴から,C₆₀の発見をした Smalley らが原子レベルでのモデルであるスクーター モデルを提案した.これは触媒金属原子が開いた単層カーボンナノチューブの口の端をクルクル 回りながら,新たに結合しようと単層カーボンナノチューブの端にやってきた炭素原子を,六員 環になるように結合させていくというものである.これにより,単層カーボンナノチューブの側 面は全て六員環をなし成長していくことが出来るというものである.(図1-7)⁽¹¹⁾



図 1-7 スクーターモデル

1.5 研究背景

単層カーボンナノチューブの生成速度は,生成量の多いアーク放電法を用いてもわずかな量で しかない.実用化の為には効率が良い大量生成方法の確立が必要不可欠である.また,直径,カ イラリティ構造の制御も求められてくる.しかし,単層カーボンナノチューブの生成機構が分か っていない現在これらの解決方法は未だ見つけられていない.その為,単層カーボンナノチュー ブの生成機構の解明が求められている.

1.6 研究目的

単層カーボンナノチューブ生成機構の解明を本研究の目的とする. また,それに伴い単層カーボンナノチューブの精製及び,ラマン分光による分析を行う. 第2章 実験方法

2.1 生成方法

単層カーボンナノチューブの生成方法としてアーク放電法とレーザーオーブン法の二つが挙げ られる.アーク放電法では,グラファイト電極棒をわずかに離した状態で,電圧をかける.する と電極間に放電(アーク放電)が生じ,炭素が蒸発する.そして,電極の周りなどに煤が付着し その中にフラーレンや単層カーボンナノチューブが含まれる.このアーク放電法の方がレーザー オーブン法より多くの単層カーボンナノチューブが生成できるが,生成時の温度,雰囲気ガス圧 力などの条件の制御が難しい.それに対し,Smalleyらによって開発されたレーザーオーブン法で はそれらの制御がしやすい.そのため本研究では生成方法としてレーザーオーブン法を採用する. (図 2-1)⁽¹¹⁾

電気炉で熱せられた石英ガラス管中でカーボンロッドにレーザーを照射する.ロッド表面で蒸発した炭素は,しばらくはArガスに逆らい上流に飛んでいくが,しばらくするとArガスによって押し戻され下流に流されていく.この間,炭素は冷却されていき凝縮し,煤となってガラス壁面や Mo ロッド上に付着する.これらの煤中に単層カーボンナノチューブが含まれる.このレーザーオーブン法による生成効率は70%以上と高い.その理由は電気炉で加熱されているため蒸発した炭素が長時間高温領域にいることが出来ること,もう一つは炭素を均一に蒸発させることが出来ることと考えられている.又,レーザーオーブン法によって生成された単層カーボンナノチューブの特徴は直径の分布が約1.3[nm]を中心として非常に狭いこと,単層カーボンナノチューブは単独で存在するのではなく何本かの単層カーボンナノチューブ同士がファンデルワールス力で結合し束になっている状態(バンドル)で得られることが挙げられる.⁽¹⁾



2.2 精製方法

生成した単層カーボンナノチューブには、その他にアモルファス(炭素原子がきちんとではな くでたらめに結合し集まったもの)、フラーレン類(炭素原子が数個から数十個結合した C₆₀ や C₇₀ といった炭素の集合体)、触媒に用いた金属を含む金属ナノ粒子なども副生成物として混入してい る.これらを除去するため精製が必要となり、いくつかの精製方法が提案されている、例えば、 単層カーボンナノチューブが、グラファイトよりも密度が小さいことを利用した遠心分離法や、 副生成物のナノ粒子は通すが非常に長い構造を持つ単層カーボンナノチューブは通過することの 出来ない数 nm~数百 nm 程度の直径の穴を持つフィルターを用いて濾過する限外濾過法などがあ る.さらに、非晶質カーボンの持つ格子欠陥、グラファイ端の露出など構造的乱れ部分は、単層 カーボンナノチューブより水酸基(-OH)によって攻撃を受けやすく破壊されやすいため、その 性質を利用して単層カーボンナノチューブ以外を溶かしてしまうという水熱法というものもある. この方法は単層カーボンナノチューブを 100 の水中で数時間加熱するというもので非常に簡単 であり、更に酸処理を行うことで触媒金属も除去でき高い純度を得ることも出来る、本研究では この水熱法を参考にし、より効果が大きいといわれる過酸化水素水(H₂O₂)中で単層カーボンナ ノチューブを加熱し、副生成物を取り除き精製を行う、⁽¹⁾

2.3 観察方法

2.3.1 透過型電子顕微鏡(TEM)

高速に加速された電子は固体物質に衝突すると,電子と物質との間で相互作用が起き,電磁波 及び二次電子が生じる.物質が薄い場合,電子の大部分は何も変化を起こさないで通り抜けてし まう(透過電子)が,その他にエネルギー不変のまま散乱される電子(弾性散乱電子)やエネル ギーの一部を失って散乱される電子(非弾性散乱電子)が存在する.透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM)では電子と物質との相互作用の結果生じた透過電子, 弾性散乱電子あるいはそれらの干渉波を拡大して象を得ている.(図 2-2)

電子源からでた電子は収束レンズを通った後試料に衝突する.このとき生じた透過電子や弾性 散乱電子は対物レンズ,中間レンズそして投影レンズを通過し蛍光スクリーン上で像を結ぶ.電 子顕微鏡で言うレンズとは光学顕微鏡などに使われるガラスレンズではなく,磁界型電子レンズ のことであり,細い銅線をコイル状に巻いたものである.このコイル内の磁界を電子ビームが通 過すると,フレミングの左手の法則に従う力を受け,回転・屈折する.像の回転を除けば,光学 凸レンズと同じ屈折によるレンズ作用が起き,電子ビームは一点に収斂する.⁽⁴⁾



図 2-2 TEMの原理

2.3.2 走查型電子顕微鏡(SEM)

電子線を試料に照射すると、その電子のエネルギーの大半は熱として失われてしまうが、一部 は試料構成原子を励起こしたり電離したり、また散乱されて試料から飛び出す.走査型電子顕微 鏡(Scanning Electron Microscope)では、これらの発生信号のうち主に二次電子(反射電子を利用 することもある)を用いる.試料表面及び試料内部のごく浅い所で発生した二次電子のみが真空 中に飛び出し、検出器によって発生された電界によって集められ、像を作り出す.SEMの像のコ ントラストは、試料から発生する二次電子の量が主に試料表面の凸凹に依存することに依ってい る.また試料表面が凸凹の激しい場合も、焦点を合わせることが出来、三次元的な像を得ること が出来る.

図 2-3 に SEM の構造を示す.



図 2-3 SEM の原理

2.4 分析方法

2.4.1 ラマン分光法の原理

1928 年 Raman らによって,光が気体,液体及び固体によって散乱されるとき,その散乱光の中 に入射光の波長と異なる散乱光があることが発見された.これをラマン散乱と呼ぶ.入射光とラ マン散乱光との波長の差は散乱させた物質に固有のものであるため,ラマン散乱を用いて物質の 解析が可能である.

入射光と散乱光の波長が異なるということは,光と物質の間でエネルギーのやり取りが行われ たということになる.^{(2),(3),(5)}光の量子論では,振動数 を持つ光は,Einsteinの関係式 E = hv

で与えられるエネルギーE をもつフォトンと見なす事が出来る.つまり散乱現象は入射したフォトンと分子との衝突であると考えることが出来る.

今,入射光の振動数を₀,散乱光の振動数を₁,入射前の分子のエネルギー準位を E₀,ラマン 散乱を起こした後のエネルギー準位を E₁とすると,散乱前後のエネルギー保存則から

 $E_0 + hv_0 = E_1 + hv_1$

という関係が成立する.更にこの式を

 $E_1 - E_0 = h(v_0 - v_1) = hv_R = hc\widetilde{v}_R$

と書き換えたとき,周波数の差(v_R または \tilde{v}_R)をラマンシフトと呼ぶ.このシフトは分子のエネルギー準位の遷移が振動状態の変化に依るものである場合,100~4000cm⁻¹範囲になる.

実際,入射光(周波数 0)が物質に照射されると二種類の散乱が生じる.一つは周波数が入射 光と等しく 0であるレイリー散乱,もう一つは周波数が 1= 0± R に変化するラマン散乱で ある.ラマン散乱のうち周波数が 0- Rの方をストークス散乱,周波数が 0+ Rの方を反スト ークス散乱と呼ぶ.ストークス散乱の場合,光は自らのエネルギーを分子に与え分子を励起する が,反ストークス散乱の場合は,光は分子からエネルギーを奪い分子はより低い準位に下がり, 光のもつエネルギーは増加する.このことを図2-4 にエネルギー準位図をかいて表した.



ラマン散乱は,光による電磁波の電気ベクトルによって生じた分子の誘導分極に基づく.古典 論に基づいてラマン散乱を考えてみる.

ある分子の位置に電場 E が発生しているとき、この分子に誘起される双極子モーメント P は $P = \alpha E$

と表される.このときαを分極テンソルという.この式を成分表示すると,

$$\begin{pmatrix} P_{X} \\ P_{Y} \\ P_{Z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{XX} & \alpha_{XY} & \alpha_{XZ} \\ \alpha_{YX} & \alpha_{YY} & \alpha_{YZ} \\ \alpha_{ZX} & \alpha_{ZY} & \alpha_{ZZ} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{X} \\ E_{Y} \\ E_{Z} \end{pmatrix}$$

となる.

この分子が振動数 Rの周期運動(回転,振動,電子の運動)をしているとすると,分極テンソルの各成分も振動数 Rで変化することになる.つまり

 $\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha}_0 + \boldsymbol{\alpha}_1 \cos 2\pi \boldsymbol{v}_R t$

と書くことができる.ここで α_0 は時間に依存しない成分, α_1 は振動数 _Rで時間変化する成分の振幅とする.

更に

$$E = E_0 \cos 2\pi v_0 t$$

と電場 E が周波数 0 で時間変化しているとすると, 双極子モーメント P は

 $P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi v_0 t = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi v_0 t + \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 \cos 2\pi (v_0 + v_R) t + \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 \cos 2\pi (v_0 - v_R) t$

となる.

この式は, P が振動数 0 で変動する成分と振動数 0± R で変動する成分があることを示して いる.周期的に変動するモーメントを持つ電気双極子は,自らと等しい振動数の電磁波を放出す る.(電気双極子放射)つまり物質に入射光(周波数 0)が照射された時,入射光と同じ周波数 0 の散乱光(レイリー散乱)と周波数の異なる散乱光(ラマン散乱)が生じる事がわかる.この 式において,第二項は反ストークス散乱(0+ R),第三項はストークス散乱(0- R)に対応 する.この式ではストークス散乱光と反ストークス散乱光の強度が同じであることを表している が,実際はストークス散乱光の方が強い強度を持つ.散乱光の強度は,入射光とエネルギーのや り取りをするエネルギー準位(*E*₀)にいる分子の個数の多さに比例する.あるエネルギー準位に分子 が存在する確率は,ボルツマン分布に従うと考えると,より低いエネルギー準位にいる分子のほ うが多い.よって,分子がエネルギーの低い状態から高い状態に遷移するストークス散乱の方が, 分子がエネルギーの高い状態から低い状態に遷移する反ストークス散乱より,起きる確率が高く, その為散乱強度も強くなる.

詳しくはラマン散乱の散乱強度 S は⁽¹⁾

 $S = K (v_0 - v_{ab})^4 |\alpha|^2 I$ ここで, _{ab}及び は,

$$v_{01} = \frac{E_1 - E_0}{h}$$
 , $\alpha = \frac{e^2}{m} \sum \frac{f_{ij}}{v_{eij}^2 - v_0^2}$

で与えられる.この時,

- K:比例定数
 - 0:励起光の振動数
- I: 励起光の強度
- *E*₀: 励起光入射前の分子のエネルギー準位
- *E*₁:入射後のエネルギー準位
- h:プランク定数
- e:電子の電荷
- m:電子の質量
- $f_{ij}: エネルギー準位 E_i と E_j間の電子遷移の振動子強度$
 - _{eij}:エネルギー準位 *E*_i と *E*_j間の電子遷移の振動数

である.この時 $v_0 \approx v_{eii}$ という励起光が入射されると、の分母が急激に大きくなる.この結果、

ラマン散乱の強度が非常に大きくなる.この現象を共鳴ラマン散乱と呼ぶ.

2.4.2 ラマン分光法による単層カーボンナノチューブの分析

単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルには大きく分け二つの特徴がある. 一つは1590cm⁻¹付近に現れるストレッチングモードと呼ばれる大きなピーク,そして200 cm⁻¹付近のブリージングモードと呼ばれる小さなピークである.^{(6),(8)} まずストレッチングモードのスペクトルから見ていく.

理論計算による単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルの解析によると,一番大きな1592cm⁻¹のピークはグラファイトに特徴的なフォノン分散に帰属するスペクトルで,Gバンドと呼ばれる.これは単層カーボンナノチューブの炭素が規則正しい六員環の構造を持っている事に対応する.1566cm⁻¹のピークは単層カーボンナノチューブが円筒構造を持つ事から生じた新しい周期性によるゾーンホールディングによるものである.これら二つのピークが単層カーボ

ンナノチューブの存在を表している.

また1355 cm⁻¹ 付近のスペクトルの小さな盛り上がりは, グラファイト面内の乱れ及び欠陥 の存在を示し, Dバンドと呼ばれる.

つまり, DバンドとGバンドとのスペクトルの強度の比から単層カーボンナノチューブの収率を 得る事が出来る.

200 cm⁻¹ 付近のブリージングモードは,単層カーボンナノチューブの半径方向の振動周波数 に依存している.つまり,このスペクトルにより単層カーボンナノチューブの直径を知る事が出 来るのである.

計算によると,半径r[nm](但し,0.3≤r≤0.7[nm]の範囲において)の単層カーボンナノチュー ブのブリージングモードの振動数*ω*,は,

 $\omega_r = \omega_{(10,10)} (r_{(10,10)} / r)^{1.0017 \pm 0.0007}$

で表されることが求められている. ⁽¹²⁾ここで $\omega_{(10,10)}$, $r_{(10,10)}$ はそれぞれ(10,10)のアームチェア - 型チューブにおける振動数と半径であり

 $\omega_{(10,10)} = 165 \,[\mathrm{cm}^{-1}]$

 $r_{(10,10)} = 0.6785 \text{ [nm]}$

である.またブリージングモードの振動数は基本的にカイラリティ(n,m)に依存しないことが知られている.

またラマン分光で見ることの出来るブリージングモードはいずれも共鳴ラマン効果のスペクト ルである.つまり,試料中の単層カーボンナノチューブの直径分布が同じであっても,励起光の 波長が異なればスペクトルは変化してしまう.よって,一つの波長の励起光でのラマンスペクト ルのみで直径分布を議論することは出来ない.

多層カーボンナノチューブの場合ラマンスペクトルは,単層カーボンナノチューブと異なり直径が10nm程度と大きく層の重なりがあるためゾーンホールディングの影響をあまり受けない. その為Gバンド(1582cm⁻¹)の大きな一つのピークとDバンド(1355cm⁻¹)が現れるのみである.

第3章 実験装置

3.1 レーザーオーブン装置

グラファイト製のターゲットロッドを Mo ロッドによって石英ガラス管の中央部に配置し,石 英ガラス管を2つの真空チャンバーに接続し油回転ポンプで真空にする.更にターゲットロッド 付近を電気炉で加熱,石英ガラス管内にアルゴンガスを流す.この状態でレーザーをターゲット ロッド表面に照射させ炭素を蒸発させると,石英ガラス管内表面や Mo ロッド表面に黒色の煤が 付着する.この煤に単層カーボンナノチューブが含まれる.また,照射中は Mo ロッドを回転さ せることで出来る限り新しい炭素面で蒸発をさせるようにする.図 3-1 に本研究で使用したレー ザーオーブン装置の概略図を示す.



図 3-1 レーザーオーブン法装置

石英管内のArガスの調節は,上流のデジタルマノメーター及び下流のピラニ真空計の値を見 ながら,それぞれの場所のバルブを調節する.また,Moロッドに取り付けられたブレ止めは, Moロッドが回転するとき,上下左右に先端のカーボンロッドが動くことを防いでいる.更に, カーボンロッドにはレーザー光を石英レンズで集光し照射している.そのスポット径は約1[mm] である.

Nd:YAG レーザー:

製造元	Continuum
形式	Surelite I-10

電気炉:

製造元	アサヒ理化製作所	
形式	セラミック電気管状炉	ARF-30 K

温度調節器:

製造元	アサヒ理化製作所	
形式	管状炉対応温度コントローラー	AMF-C

デジタルマノメーター :

製造元	COPAL ELECTRONICS
形式	P G-100

真空チャンバー (大,小):

製造元 京和真空

石英管:

製造元	大成理化工業
形式	Q-26
内径	27.0 ± 1.0 [mm]
肉厚	1.8 ± 0.4 [mm]
長さ	1000 [mm]

ピラニ真空計:

製造元	ULVAC
形式	GP-15

油回転ポンプ:

製造元	ULV	AC
形式	GLD	-200
吸引能力	200	[l/min]

スピードコントロールモーター:

製造元	ORIENTAL MOTOR
形式	PSH540-401P

カーボンロッド:

製造元	東洋炭素
直径	6
長さ	100 [mm]
含有物質	Ni/Co (0.6%/0.6%) 及び Ni/Co (1.2%/1.2%)

3.2 精製装置

本研究において単層カーボンナノチューブの精製方法として,過酸化水素水中で加熱するという 方法を採用した.生成した煤を過酸化水素水に混ぜ,ヒーターによって加熱する.このとき温度 は過酸化水素水の沸点程度にする為,フラスコ出口に還流器を取り付け過酸化水素水が気化して なくなってしまうことを防ぐ.(図 3-2)

フラスコ:

製造元	大成理化工業株式会社
形式	371-13-02-05

ヒーター:

製造元	大成理化工業株式会社
形式	774-60-91-27
ヒーター容量	量 150[W]

還流器:

製造元	大成理化工業株式会社
形式	371-13-10-01



27

3.3 観察装置

3.3.1 透過型電子顕微鏡(TEM)

本研究においてTEMは東京大学工学部超高圧電子顕微鏡室のJEM4000FX を使用する. 試料 はメタノール中で超音波分散器によって分散させ,上澄み液をマイクログリッド上に落とし,真 空デジケーター内で乾燥させたものを用いた.

透過型電子顕微鏡:

東京大学工学部超高圧電子顕微鏡室 JEM4000FX

超音波分散器:

製造元	Branson
形式	B-32H

マイクログリッド貼付メッシュ:製造元 日新 EM 株式会社

真空デジケーター:

製造元 大成理化工業株式会社形式 416-22-86-35

3.3.2 走查型電子顕微鏡(SEM)

東京大学工学部産業機械工学科畑村・中尾研究室のSEMを使用した. 試料は導電性両面テー プに貼り付け直接観察した.

3.4 ラマン分光装置

ラマン分光法に用いるレーザー発信機,光学機器及び分光器を図 3-3 に示す.



図 3-3 ラマン分光装置

3.4.1 レーザー発信機

今日最もラマン分光用光源として多用されている Ar レーザーを採用した.ラマン分光において 光源としての必須条件である発振線幅が分解能に比べ小さいことが求められ, Ar レーザーはその 条件を満たしている.

ラマン散乱がレイリー散乱に比べ 10⁻⁶ 程度と非常に弱いため,レーザーパワーが強くなければ ならないが,あまり強すぎてしまうと試料である単層カーボンナノチューブが熱で変化する恐れ があるため,パワーの調節が必要である.

Ar レーザー発振器:

製造元	Uniphase
形式	2114-30 SLUW

3.4.2 集光光学系

ラマン分光法において最も重要なことが,いかにレイリー散乱光を排除し,ラマン散乱光を多 く分光器に導くかということである.

まず,Ar レーザー発振器から発振されたレーザー光をプラズマラインフィルターに通す.この プラズマラインフィルターは488nmの波長の光は通すが,それ以外の波長の光は通さないフィル ターであるため,ここでレーザー光の波長は488nmのみとなる.その後,鏡を反射しレンズを通 じてレーザー光は試料に当たる.そこで,レイリー散乱及びラマン散乱が生じ,これらはレンズ 及び収束レンズを通じ,スリット上に集光される.スリットの直前で,ノッチフィルターを通る ことで488nmの光が取り除かれる.以上の光学系により,ラマン散乱だけが分光器入ることにな る.

この光学系の F 値 (光の明るさの目安) F_0 は,

 $F_o = \frac{L}{D}$ (ここでLは収束レンズとスリットとの距離,Dは収束レンズの直径)で得られる.

プラズマラインフィルター(488+2-0[nm]): 製造元 Melles Griot

プリズム(大): 製造元 シグマ光機株式会社 形式 RPSQ-15-4M

プリズム (小):

製造元 シグマ光機株式会社 形式 RPB2-05-550

レンズ:

製造元 アサヒペンタックス 形式 SMC PENTAX-M f=50mm

収束レンズ(f=160 mm):

ノッチフィルター (Holographic Super Notch-Plus): 製造元 Kaiser Optical Systems 形式 HSPF-488.0-1.0

3.4.3 試料台

ラマン分光は,レイリー散乱に対し非常に弱いラマン散乱を捕らえる必要があり,光学系のセッ ティングは慎重に行う必要がある.そこで,試料台は XYZ の三方向の微調節が可能なものを用いた.

XYZ 軸ラックピニオンステージ (垂直): 製造元 シグマ光機 形式 TAR-34805L(-701)

ポ - ル:

製造元 シグマ光機 形式 PO-12-100 (-20-100) L型ブラケット

3.4.4 分光器

ラマン分光法において分光器の性能は、その分解能、明るさ及び迷光除去度で決まる、分解能 を厳密に定義するのは困難であるが、ラマン分光法のような発光スペクトルを観測する分光法で は,ある一定のスリット幅で無限に鋭いスペクトルをもつ入射光を観察したときに得られるであ ろうスペクトル形状(スリット関数)の半値全幅をそのスリット幅での分解能の実用的な目安と する.

このときスリット幅とは,機械的スリット幅(S_m)及び光学的スリット幅(S_n)の二つがある. この

両者は

(5)

 $S_n = d_{\tilde{v}}S_m$ (ここで $d_{\tilde{v}}$ は分光器の線分散)

という関係を持つ.本研究で用いるラマン分光器(ツェルニー・タナー型)において,線分散は $d_{\tilde{v}} \sim \frac{\tilde{v}^2}{f_2 Nm}$

(ここで \tilde{v} はスペクトル線の中心波数, f_2 はカメラ鏡の焦点距離, N は回折格子の刻線数, mは 使用する回折光の次数)

で表される.

明るさの目安は F 値で表される. 分光器の F 値を Fs とすると,

$$F_s = \frac{f_1}{D}$$

(但しDは $\frac{1}{4}\pi D^2 = L^2$ で与えられる.ここで f_1 はコリメーター鏡の焦点距離,Lは回折

格子の一辺の長さ)

F 値は小さいほど分光器が明るいことを示す.しかし F 値を小さくしようと焦点距離を小さく すると,線分散が大きくなり分解能が低下してしまう.

この分光器の F 値 (F_s) と集光光学系の F 値 (F_0) とが一致するとき,集光光学系と分光器全 体としての光学的効率が最大となる.これを F マッチングと呼ぶ.

分光器:

製造元 Chromex 形式 500is 2-0419

3.4.5 検出器

本研究で検出器は電化結合素子(Charge Coupled Device, CCD)を用いた,マルチチャンネル型 である.CCD はその光感度を得る為,水冷により-75 程度まで冷却することで熱雑音を減らし, また長時間積算によって,S/N 比を向上させた.

検出器:

製造元 Andor 形式 DV401-FI 第4章 実験

4.1 生成

本研究ではレーザーオーブン法装置を用いて単層カーボンナノチューブの生成を行う. 単層カーボンナノチューブ生成機構の解明の為,以下の実験を行った.

4.1.1 実験 (最適条件での生成)

レーザーオーブン法を用いて,昨年のデータに基づき最も良いと思われる生成条件を採用し単 層カーボンナノチューブの生成を行った.

生成条件は次のとおり

レーザー波長	:	1064[nm]及び 532[nm]	
レーザー強度	:	140[mJ/pulse] (1064[nm])	
		140[mJ/pulse] (532[nm])	
レーザー周波数	:	10[Hz]	
Ar 圧力	:	600[Torr]	
Ar ガス流速	:	0.8[cm/s]	
カーボンロッド	:	Ni0.6% , Co0.6%を含む炭素	
照射時間	:	30[min]	
ロッド回転速度	:	4 [rad/min]	
電気炉温度	:	1150[]	

実験手順

カーボンロッドを回転軸(Mo ロッド)先端に取り付け,石英ガラス管内を真空にした. 電気炉で石英ガラス管を加熱した. Ar ガスを流しながら,レーザーをカーボンロッドに 30 分間照射した. 冷却後,石英ガラス管の内側及び Mo ロッド上の煤を回収した.

4.1.2 実験 (後方にトラップ)

レーザーオーブン法において,煤の付着場所の違いによって単層カーボンナノチューブに違い が見られるのかを調べた.Arガスによって下流に流された煤のうち、Moロッドに付着した煤と、 付着してない煤を区別する為カーボンロッドのすぐ下流にトラップ(炭素製のリング)(図4-1)を 置いた。

生成条件は実験 と同様した.(図4-2)



図 4-2 トラップを後方に置いた生成

4.1.3 実験 (前方にトラップ)

炭素はレーザーによって蒸発し前方に噴き出していく.レーザーオーブン法で単層カーボンナ ノチューブを生成すると,この噴出し部分のガラス管の壁面にも煤がついている.ここの煤は, Ar ガスにほとんど流されることなく付着するので,この煤を観察することで蒸発直後の炭素の様 子を知ることが出来る.

そこで,この煤をより多く採取するため,また一度ガラス管前方に噴出し Ar ガスによって流し 戻された煤と区別できるよう,カーボンロッドの正面にトラップを置いた状態で,(図 4-3)レー ザーオーブン法により単層カーボンナノチューブを生成した.

生成条件は実験 と同様にした.



図 4-3 トラップを前方に置いた生成

4.1.4 実験 (生成過程の分離)

炭素はレーザーによって蒸発した後, Ar ガス中を流れながら冷却されていく.この間炭素の構造は変化していき最終的に単層カーボンナノチューブに成長していくわけだが,単層カーボンナノチューブの生成を成長準備過程と成長過程の二つに分離することを考えた.そこで単層カーボンナノチューブの成長を妨げるような条件下でレーザーオープン法により,成長準備過程の生成を行った.そして得られた成長準備段階の煤を加熱することによって成長過程に導くことを考えた.

生成条件は以下の五種類で行った. (各パラメータの比較は実験の生成条件)

条件 Ar ガス流速を 10 倍 (約 10[cm/s])

- 条件 Ar ガス流速を 10 倍且つ Ar ガス圧力を増加 (820[Torr])
- 条件 Ar ガス流速を 10 倍且つ Ar ガス圧力を減少 (400[Torr])
- 条件 電気炉温度を減少(800[])
- 条件 電気炉温度を更に減少(15[])

実験手順

生成条件(~)でレーザーオーブン法を用いて煤を生成した.

煤を採集後,1150 (Ar ガス中)で加熱した.

4.1.5 実験 (フラーレンによる生成)

炭素はレーザーにより蒸発した後,冷却されていく段階で炭素クラスターを作ることが知られている.このことから,クラスターが単層カーボンナノチューブの生成に関わりを持っていると考えられる.そこで,炭素クラスターの一種であるフラーレン(C₆₀)を加熱する事で,どのような変化を起こすのか調べた.

実験手順

フラーレンを金属容器に詰めた . カプセルをArガス中で 30 分間 1150 に加熱した.

4.1.6 実験 (レーザー波長による変化)

生成される単層カーボンナノチューブの構造ははレーザーによる蒸発の仕方にも依存していると 考えられる.本研究で用いたレーザー装置は基本波の1064[nm]のほかに二倍波として532[nm]の 波長の光も出すことが出来る.そこで,照射するレーザーに含まれる波長の割合を変化させてレ ーザーオーブン法による生成を行い,生成された単層カーボンナノチューブの違いを調べた.

実験条件

- 二倍波最大 1064[nm]=140[mJ/pulse],532[nm]= 160[mJ/pulse]
- 二倍波半分 1064[nm]=220[mJ/pulse],532[nm]= 80[mJ/pulse]
- 二倍波最小 1064[nm]=300[mJ/pulse],532[nm]= 0.0[mJ/pulse]

4.2 精製

単層カーボンナノチューブの精製は,過酸化水素水を用いて,単層カーボンナノチューブ以外のカーボンを溶かし除去するという方法を採用した.⁽⁷⁾

実験手順

丸底フラスコに,生成した煤及び過酸化水素水に入れた. 丸底フラスコの口に還流器を取り付け冷却しながら,ヒーターで五~六時間加熱した. その後吸引濾過器により,単層カーボンナノチューブを取り出した.

4.3 電子顕微鏡による観察

レーザーオーブン法で生成した煤及び精製した試料を, SEM 及び TEM で観察した.

4.3.1 TEM による観察

実験手順

試料をエタノール液に入れ,超音波分散器により分散させた. 分散液をスポイトによって,TEM 観察用のマイクログリッド上に数滴たらした. マイクログリッドを真空デジケーター中で十分乾燥させた. マイクログリッドを TEM の試料ホルダーに取り付けた.

TEM の真空を引き,電子線の光軸合わせを行い,試料の観察及び写真の撮影を行った.

4.3.2 SEM による観察

実験手順

試料を SEM の試料台に導電性両面テープで固定し,試料台を SEM に挿入した. SEM の真空を引き,電子線の光軸合わせを行い,試料の観察及び写真の撮影を行った.

4.4 ラマン分光法による分析

実験手順

分光器,光学系装置(レンズ,プリズム,フィルターなど),レーザー発振装置の光軸を合わせた. 試料を試料台に取り付け,レーザーが試料に当たり且つ散乱光が分光器にきちんと入るように微 調節を行った.

スペクトルの測定の条件は次のとおり.

レーザー波長	:	488[nm]
レーザー強度	:	30[mW]
スリット幅	:	25[µm]
回折格子	:	1200[1/mm]
露光時間	:	0.2[s]
積算回数	:	100[回]

第5章 結果

5.1 生成実験

5.1.1 実験 (最適条件での生成)



図 5-1 単層カーボンナノチューブ (SEM 写真)

レーザーオーブン法で,煤の付着する部分は Mo ロッド上,前方及び後方のガラス管内表面そして炭素が蒸発し噴出す部分のガラス表面の四箇所である Mo ロッドに付着する煤は膜状になっており,ピンセットではがそうとすると,薄いゴム膜のように伸び,又ねばりけがある.一方,他の三箇所での煤は粉っぽく膜状ではない.

図 5-1,図 5-2 にレーザーオーブン法により生成した単層カーボンナノチューブの SEM 写真及 び TEM 写真を示す.

SEM 写真(図 5-1)において, 糸くずのように見えるものが単層カーボンナノチューブであり, その周りにぼんやりと雲のように見えるのがアモルファスカーボンである.アモルファスカーボンとは炭素原子が配向性なくランダムに結合をした物質である.このSEM写真の試料はMoロッド上の煤であるが,他の場所(ガラス表面)に付着した粉状の煤もSEMで観察すると同様に単層カーボンナノチューブがアモルファスカーボンと共に存在しているのがわかる.



図 5-2 単層カーボンナノチューブ(TEM 写真)

この写真から判断して単層カーボンナノチューブの直径は 20[nm]から 50[nm]程度のように見え る.SEM 写真は三次元的な像が得ることが出来るので試料の表面の様子が良く分かる.それに対 しTEM 写真は表面ではなく,試料の内部構造を見ることが出来る.(図 5-2)単層カーボンナノチ ューブはTEM 写真では 単層カーボンナノチューブの側面が濃い二本の線になって写る(図 5-3) これは,TEMが透過電子を利用して像を得ていることから,単層カーボンナノチューブの側面 が濃く写るためである.TEM 写真から判断して単層カーボンナノチューブの直径は 1.6[nm]程度 であることが分かる.TEM 写真を見てみると,単層カーボンナノチューブが何本かの束(バンド ル)をなしており,SEM 写真で見られた糸状のものはバンドルであったと分かる.この写真の右 上の塊はアモルファスカーボンである.TEM 写真でも単層カーボンナノチューブがからみ合って いる様子が良く分かる.その他,所々に粒子状の固まりも見える.これは生成時に用いた金属触 媒(Ni/Co)や炭素が溶けて固まったもの(ナノパーティクル)である.(図 5-4)ナノパーティク ルは中心に金属触媒の塊があり,その周りを炭素が包むような構造を持つ.この炭素は単層カー ボンナノチューブではなく,層間の幅が細かいことからグラファイトが層構造をなしているとい える.



図 5-4 ナノパーティクル (TEM 写真)



図 5-5 トラップ上の煤 (SEM 写真)





図 5-7 ガラス管前方の煤 (SEM 写真)



図 5-8 噴出し部の煤 (SEM 写真)

図 5-5,図 5-6,図 5-7 及び図 5-8 にこの実験で得られた各場所の煤の SEM 写真をしめす. 実験 ではカーボンロッドの後方にトラップを置いた.(図 4-2)炭素はレーザーによって蒸発さ せられ前に噴出す.その後 Ar ガスによって流れ戻され下流に流れてくる.つまり,この実験では まず,噴出しの部分,次にガラス管前方,トラップ上そして Mo ロッド上の順番で煤は流れ,付 着していくと考えられる.

トラップ上(図 5-5)と Mo ロッド上(図 5-6)の試料を比較してみると,単層カーボンナノチ ューブの生成状況は差がないといえる.またガラス管前方の煤(図 5-7)にも単層カーボンナノチ ューブが見られたが,トラップ及び Mo ロッド上より,単層カーボンナノチューブが少なかった. 更に噴出し付近の煤(図 5-8)には単層カーボンナノチューブも存在していたが,炭素と触媒金属 の塊(ナノパーティクル)が多く見られ,そこからカーボンナノチューブが伸びている様子が分 かった.しかしこのSEM写真のみではこれが単層カーボンナノチューブであるか,多層カーボ ンナノチューブであるか判断できない.

5.1.3 実験 (前方にトラップ)

実験 で得られた煤の SEM 写真を示す(図 5-9, 5-10, 5-11)

実験 では噴出しの前にトラップを置き,レーザーによって蒸発した炭素を付着させた.この位置にトラップを置いたことで,ガラス管の前方には煤は付着しなかった.ガラス管下流での煤(図 5-11)は単層カーボンナノチューブが多くみられた.トラップ及び噴出しでの煤を比較すると(図 5-9 及び図 5-10),実験 と同じよう噴出しでの煤にはトラップ上の煤より多くナノパーティクル が存在した.



図 5-9 トラップ上の煤(SEM写真)



図 5-10 噴出し部の煤(SEM写真)



図 5-11 ガラス管下流の煤(SEM写真)

5.1.4 実験 (生成過程の分離)

実験 で得られた煤の SEM 写真, T E M写真を示す.(図 5-12, 5-13, 5-14, 5-15, 5-16, 5-17, 5-18, 5-19, 5-20)







図 5-13 条件 820Torrの煤(SEM 写真)



図 5-14 条件 400Torrの煤 (SEM 写真)



図 5-15 条件 800 の煤 (SEM 写真)





図 5-17 条件 15 の煤 (SEM 写真)





図 5-19 生成条件 800 での生成(TEM写真)



図 5-20 生成条件 の煤を加熱(TEM写真)

Ar ガス流速を 10 倍にして生成したもの(生成条件)では, SEM 写真(図 5-12)にあるよう にその割合は低くなっているが単層カーボンナノチューブが存在していることが見て分かる.Ar ガス速度を速くすることで,蒸発した炭素が温度の低い領域にすぐに流され,急冷されることで 単層カーボンナノチューブの成長が阻害されると考えたが,単層カーボンナノチューブは生成さ れていた.Ar ガス流速を 10 倍にした程度では,単層カーボンナノチューブが成長しなくなると いうことはなかった.更に流速を上げれば,成長しなくなるかもしれないが,流速を上げるため に石英ガラス管内の圧力をかなり上げなければならなく危険な為行わなかった.

更に Ar ガス圧力を増加(820Torr)(図 5-14)または減少(400Torr)(図 5-14)させて蒸発させ てみても少しではあるが単層カーボンナノチューブは生成された.(生成条件、)レーザーオ ーブン法で単層カーボンナノチューブを生成するには触媒金属として Ni 及び Co を用いた場合, Ar ガスが必要になる.このことから Ar ガスが単層カーボンナノチューブの生成に大きく関わっ ていると考えられ,その圧力も重要なパラメータではあるが,この実験の圧力の範囲では単層カ ーボンナノチューブは生成されるということが分かった.

一方,電気炉の温度を 800 (生成条件)及び 15 (生成条件)にして蒸発を行った場合の試料(図 5-15 及び図 5-17)ではいずれの SEM 写真にも単層カーボンナノチューブは見つけられなかった.一般にレーザーオーブン法では 850 以下で炭素を蒸発させても単層カーボンナノチューブは出来ないと言われており,やはりこの実験でも出来なかった.

そこでこれらの煤を再び1150 (Ar ガス中)で30分間加熱した.そして SEM で観察したところ,図 5-16 及び図 5-18 にあるようにわずかではあるが,単層カーボンナノチューブがあることが分かった.更に生成条件 での煤のTEM写真(図 5-19)及びそれを加熱した煤のTEM写真(図 5-20)を見ると,加熱前では単層カーボンナノチューブは見当たらなく,ナノパーティクルがたくさん見られるが,加熱後は単層カーボンナノチューブが出来ていることが分かる.

5.1.5 実験 (フラーレンによる生成)

実験 で用いたフラーレン (C₆₀) 及びフラーレンを加熱後の試料の SEM 写真及び T E M写真 を図 5-21,図 5-22,図 5-23 及び図 5-24 に示す.



図 5-21 フラーレン C₆₀ (SEM 写真)



図 5-22 フラーレン C₆₀(TEM 写真)



図 5-23 フラーレン加熱後 (SEM 写真)



図 5-24 フラーレン加熱後(TEM写真)

フラーレンの SEM 写真を見ると, C₆₀の結晶が固まっている様子が分かる. T E M写真では, 塊に結晶構造が見られこれはフラーレン(C₆₀)がきれいに結晶状に配列していることを示してい ると考えられる.もちろんこれらの写真中には単層カーボンナノチューブはない.

しかしフラーレンを加熱したものを見ると,少しではあるがカーボンチューブが存在している ことが分かる.この SEM 写真ではこのカーボンチューブが単層カーボンナノチューブか多層カー ボンナノチューブなのか判断できない.TEM 写真を見ると単層カーボンナノチューブであるとい える.(図 5-24)

5.16 実験 (レーザー波長による変化)

基本波と二倍波の割合を変えてレーザーオーブン法による単層カーボンナノチューブの生成を行い,得られた煤のラマンスペクトルを測定した.図 5-25 に示す.(但しこのラマンスペクトルは 東京都立大学阿知波研究室のラマン分光器を用いて測定した.)



図 5-25 ラマンスペクトル(1)

このラマンスペクトルは 200[cm⁻¹]近傍のブリージングモードであり,ここから単層カーボンナノ チューブの直径を知ることが出来る.ラマンスペクトルより基本波の割合が多いほど 200[cm-1] のピークが 180[cm-1]のピークより高くなっていることが分かる.つまり試料中に含まれる単層カ ーボンナノチューブの直径が細いものが多く含まれるということになる.

5.2 精製実験

実験 で得られた単層カーボンナノチューブを精製した試料の SEM 及び TEM 写真を図 5-26 及 び図 5-27 に示す.精製をした単層カーボンナノチューブは若干ナノパーティクルがあるが,アモ ルファスカーボンは除去されていることが SEM 写真を見て分かる.TEM 写真でもバンドル表面 にナノパーティクルがついてはいるがアモルファスカーボンが減っており精製がなされている. (TEM写真における大きな円は試料をのせたマイクログリッドのグリッド)



図 5-26 精製試料 (SEM 写真)



図 5-27 精製試料(TEM 写真)

5.3 ラマン分光法による分析

図 5-28 に実験 で生成した単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルを示す. レーザーオーブン法により生成した試料のラマンスペクトルは,1590cm-1 付近に非常に鋭いピー クがあり,更にそのピークは二つに分かれている.これは単層カーボンナノチューブに特有のス ペクトルである,G バンド及びゾーンホールディングで生じたピークであり,ラマン分光からも 生成した試料が単層カーボンナノチューブであることが分かる.また1350cm-1 付近にはスペクト ルの緩やかな盛り上がりがあり(Dバンド),グラファイト面内の欠陥を示している.試料中に単 層カーボンナノチューブ以外のカーボン,つまりアモルファスカーボンなどが含まれていること を示す.



Raman Shift(cm-1) 図 5-28 ラマンスペクトル(2)

実験 で得られた噴出し部分に付着した煤のラマンスペクトルを図 5-29 に示す SEM 写真では, ナノパーティクルとカーボンナノチューブが混ざり合った様子がみられたが,そのカーボンナノ チューブが単層か多層かは分からない.しかし,このラマンスペクトルを見ると,ストレッチン グモードのスペクトルがはっきり現れている.このことにより,この試料には単層カーボンナノ チューブが含まれている事がわかる.

1355cm-1 付近の D バンドを見ると,実験 で得られた試料のラマンスペクトル(2)(図 5-28)と比較して,G バンドとの高さの比が高くなっている.

スペクトル強度の Gバンド:Dバンドの比を取ると

実験 Gバンド:Dバンド = 42:1

実験 Gバンド:Dバンド = 27:1

となり,実験 で得られた試料の方が,単層カーボンナノチューブの含まれる割合が少ないといえる.



Raman Shift(cm-1) 図 5-29 ラマンスペクトル(3)

第6章 考察

6.1 生成実験 (最適条件での生成)

レーザーオーブン法によって得られた煤の中に,単層カーボンナノチューブが含まれることが SEM 写真,TEM 写真及びラマン分光法によるラマンスペクトルから確認された.SEM 写真及び TEM 写真を見ても分かるように,単層カーボンナノチューブのバンドルのほかにアモルファスカ ーボンが生成試料の中に含まれていたが,それに対応するラマンスペクトルとしてDバンドが現 れていた.

6.2 生成実験 (後方にトラップ)

トラップされた煤,ガラス管前方の煤及び Mo ロッド上の煤に,単層カーボンナノチューブの 収率の変化はあったが,大きな違いは見られなかった.このことから,付着場所の物性の違い(ガ ラス表面,Mo 表面及び炭素表面)が単層カーボンナノチューブの成長に大きな影響(触媒作用な ど)を与えていることはないと言える.

一方噴出し部分の煤ではナノパーティクルからカーボンナノチューブのようなものが伸びてい る事が SEM 写真(図 5-8)からわかり,更にラマンスペクトル(2)(図 5-28)から,それが単 層カーボンナノチューブであると確認できた.つまり単層カーボンナノチューブはナノパーティ クルから成長していくということが言える.しかしこの実験 におけるこの煤は全て炭素が蒸発 して直接付着したものであるとはいえない.なぜなら,蒸発した煤が一度はこの部分のガラス壁 面に付着せず上流に流れ,その後 Ar ガス流によって戻され付着した可能性があるからである.

6.3 生成実験 (前方にトラップ)

そこで実験の結果を考える.この実験では蒸発した炭素を直接付着させるようにトラップを カーボンロッドの前に置いた.この位置にトラップを置くことでArガスによって流され戻された 煤と混合させずに採取することが出来る.

結果,トラップ上の煤に多くの単層カーボンナノチューブが存在した.つまり炭素は蒸発して すぐトラップされたにも関わらず単層カーボンナノチューブに成長したことになる.このことか ら,単層カーボンナノチューブが成長する段階でArガスによって流されるということが単層カー ボンナノチューブの成長に必要な条件ではないということが言える.しかしここで問題なのがこ のトラップ上の単層カーボンナノチューブがいつ成長したか分からないということである.つま り,蒸発しトラップに付着するまでに単層カーボンナノチューブが成長したのか,それともトラ ップに付着した後トラップ上で炭素が変化を起こし単層カーボンナノチューブに成長したのかを 判断することが出来ない.

6.4 生成実験 (生成過程の分離)

実験 では,単層カーボンナノチューブが生成されない条件のもとレーザーオーブン法で生成 をした.ここで得られた煤を再び加熱することで,単層カーボンナノチューブがここから成長す る可能性があると考えた.

まず Ar ガスの流速を増加させた(条件)のは,単層カーボンナノチューブが成長し始める前 に低温度領域に流してしまい,成長を妨げようと思ったからである.だが結果単層カーボンナノ チューブは成長していた.この Ar ガスの流速では,単層カーボンナノチューブの成長を止められ なかったのである.蒸発した炭素が急冷されると生じるカーボンクラスタが大きく成長せずに凝 縮し,単層カーボンナノチューブの生成につながらないと思われる.よって Ar ガスの流速をもっ と上げていけば成長の阻害も可能であるかもしれないが,かなりの流速が必要だと思われ今回の 実験では行わなかった.

さらに Ar ガスの圧力を変化させた場合(条件 及び条件),単層カーボンナノチューブの生 成の収率は低下したが生成されなくなることはこの実験の範囲ではなかった.レーザーオーブン 法による単層カーボンナノチューブの生成時では Ar ガスは必要不可欠である.Ar 原子が炭素原 子に作用を及ぼしているのであるが,どのような役割を果たしているかは不明である.おそらく, Ar ガスが蒸発した炭素を冷却し,更に高温領域でもクラスターとして集まり始めた炭素が再び 結合を切ってバラバラになってしまう事を防いでいると考えられる.

次に電気炉の温度を低下させ煤を生成することで単層カーボンナノチューブの成長を妨げるこ とができた.(条件 及び条件)レーザーオーブン法での単層カーボンナノチューブの生成は 850 以上の電気炉による加熱が必要とされており,この結果は妥当なものであるといえる.この 場合蒸発した炭素が急激に冷却され,成長できなかったものと考えられる.

もちろん,この煤が単層カーボンナノチューブの成長の途中段階であるかは分からない.そこ で得られた煤を再び,加熱(Arガス中)してみた.これは先の実験において蒸発した炭素がト ラップ,ガラス管,Moロッドに付着してからの状態を再現してみて,この状態で単層カーボンナ ノチューブが成長するかどうか調べてみたのである.その結果,わずかな量ではあったが単層カ ーボンナノチューブが存在していることが確認された.(図 5-16 及び図 5-18)

このことから,電気炉の温度が1150 ,800 ,15 (室温)のいずれの場合でも,レーザーに よる炭素が蒸発し単層カーボンナノチューブの成長準備過程を経ているといえる.そして,その 煤を1150 で加熱(Arガス中)すると成長したということから,単層カーボンナノチューブが成 長するのかしないかを決めるものはその後の温度である.つまり,レーザーによって蒸発し凝結 し始めた単層カーボンナノチューブの成長準備過程と,その後冷却され単層カーボンナノチュー ブが成長していく成長過程の二つの過程に単層カーボンナノチューブの生成機構を分離できたこ とになる.このことは非常に大きな意義をもつ.

まず単層カーボンナノチューブの生成機構の解明に役立つ.成長準備過程の煤を再び加熱して 単層カーボンナノチューブを生成することが出来たということは今後より細かく過程を分離して いき,各過程での炭素の状態を調べていけば,炭素がどのように変化して単層カーボンナノチュ ーブになっていくかわかってくるだろう.

また,単層カーボンナノチューブを任意の場所で成長させることができるようになる.成長準

備段階にある煤を,特定の場所に置き加熱すればいいのである.もちろん今の状況では収率が低 く過ぎるが収率を上げていけば,この方法による生成の実用化も可能である.

更に成長準備過程と成長過程での必要な条件が異なることから,それぞれの過程での最適条件 を与えることで生成収率の向上も図れる.単層カーボンナノチューブの構造制御についても,ど の過程での条件を変えれば良いか分かれば可能になるだろう.

6.5 生成実験 (フラーレンによる生成)

フラーレン(C₆₀)を加熱することでも単層カーボンナノチューブが得られた.C₆₀を加熱するだ けで単層カーボンナノチューブが生成できたということは,単層カーボンナノチューブの生成過 程にC₆₀が関与しているといえる.つまり,実験 で成長準備過程を経た煤がフラーレンであり, フラーレンが単層カーボンナノチューブの生成の元になっているといえる.具体的に C₆₀が加熱 によって変化しどのように単層カーボンナノチューブになっていくのかは全く分からない.しか し,もしフラーレンが順々につながっていき単層カーボンナノチューブになっていったとするな らば,C₆₀を用いることで単層カーボンナノチューブの直径が制御できる可能性がある.通常のレ ーザーオーブン法で炭素が蒸発し冷却されできるクラスタは様々なサイズ,構造を持つものであ るが,C₆₀を用いればそのようなことはないので直径のそろった単層カーボンナノチューブが生成 されるかもしれない.

6.6 生成実験 (レーザー波長による変化)

基本波の割合が多い場合の方が細い単層カーボンナノチューブが生成された.レーザー波長が異 なると炭素にレーザーが照射され炭素が蒸発するときの蒸発の仕方が異なると考えられる.その 理由はレーザー波長が長いと蒸発した炭素が勢いよく噴出しすぐに低温度領域に達するため,単 層カーボンナノチューブの元になるカーボンクラスタが大きく成長しないからだと言われている. 6.5 生成実験 で述べたように,単層カーボンナノチューブの直径は蒸発後生じたクラスターのサ イズによるとしたら,蒸発した直後の条件で生成される単層カーボンナノチューブの構造は決定 され,その後成長していくのかも知れない.

6.7 精製実験

精製を行うことで,精製前には多く見られた単層カーボンナノチューブ以外のアモルファスカ ーボンが除去されたことが SEM 写真, TEM 写真によって分かる.レーザーオーブン法による単 層カーボンナノチューブの生成は収率が高いが,100%の収率を得ることは難しい.だから,精製 により単層カーボンナノチューブの割合が高められ,純度の高い試料を得ることが出来るように なるという意味で精製は非常に重要なことである. 第7章 結論

7.1 結論

1.レーザーオーブン法を用い単層カーボンナノチューブの生成を行った.

2.生成した試料の精製を行うことで単層カーボンナノチューブの純度を高めることが出来た.

3.ラマン分光器を完成させ, ラマンスペクトルの測定を行い, 試料中に含まれる単層カーボンナ ノチューブの分析を行えるようになった.

4.単層カーボンナノチューブの生成過程を成長準備過程と成長過程の二つを分離することが出来たことができた.

5.成長開始状態の煤を加熱することで単層カーボンナノチューブを成長させることが出来る事が 分かった.

6.フラーレン(C₆₀)を加熱することでも単層カーボンナノチューブが成長することが分かった.
 7.単層カーボンナノチューブの直径の制御を,照射するレーザー波長を変えることで実現できた.

7.2 今後の課題

本研究ではラマンスペクトルをいくつもの試料で測定が出来ず,ブリージングモードから単層 カーボンナノチューブの直径について議論が出来なかった.それは,ラマン分光器の光学系のア ライメントがまだ十分でない為,試料を代えるたびに微調節を繰り返さなければならなく,また それでもスペクトルを得ることが大変だったからである.光学系のアライメント調節をしやすく する為,更に微動調節装置を用いることが必要である.単層カーボンナノチューブのラマン分光 に適した基準スペクトルを与える標準物質を探し,波数校正をしなければならない.

生成機構の解明については,生成条件において温度への依存が多いと思われる.実験装置内の 温度分布と蒸発した炭素の飛行経路・滞空時間の関係から,炭素の変化の仕方が分かる可能性が ある.

単層カーボンナノチューブの生成機構を二つの過程に分離することが出来たが,まだその方法 では生成量が少ない.更に,特定の場所に単層カーボンナノチューブを成長させるという要求に 答えるには,生成量を増やすと言うことの他にその収率も上げる必要がある.同時に単層カーボ ンナノチューブの構造の制御も考えていくことが必要である.

また,本研究ではレーザーオーブン装置内にトラップを置くことで,実験を行ってきたがトラ ップによりガラス管内の Ar ガスの流れが変化しており,これが単層カーボンナノチューブの生成 にどのような影響を与えるのか調べる必要がある.これにより流れを変化させて蒸発直後の炭素 に作用させ生成の収率を上げることも可能かもしれない.

<u>謝辞</u>

去年の五月ぐらいに丸山研究室の一員となり,"単層カーボンナノチューブ"と言う機械工学科の 授業では聞いた事もなかった分野の研究に関わるようになりました.

関係する知識も,似たような実験もした事もなかった自分にとって非常に新鮮であったが,逆に 一から勉強し始めねばならなく,不安も会ったのも事実です.

しかし研究室の多くの方々に助けられ,卒業論文を書き上げる所まで何とかやってこられました. 丸山助教授をはじめ研究室の皆さんから多くのアドバイスや指導をして頂き,とても感謝してい ます.

特に河野さんには忙しい中いつも一緒に実験をやって頂きました.半年ほどでしたが,とても多 くの事を勉強する事ができ,良い経験が出来ました.もし,河野さんがいなかったらとてもここ までやってこられなかったと思います.

時には厳しく時にはやさしく指導し,一緒に実験,研究をして下さった小島さん.この一年楽しく研究室での生活を送る事が出来たのは小島さんのお陰です.

そして井上さん,向江さんには実験でのアドバイスを頂き,木村さん,崔さん,井上さん,大西 さん,渋田さん,吉野さんにはパソコンのことを何にも知らない僕の質問にいつも答えて頂きま した.ありがとうございました.

また四年の岸本,森元とは一年間の短い間でしたがいっしょに研究生活を送ることができ,楽しかったです.ありがとう.

最後になりましたが,毎回TEMの撮影の時何も分からない自分に丁寧に指導して下さった超高 圧電子顕微鏡の綱川さん,岩本さん,そしてSEMを使わせていただき色々教えて下さった畑村・ 中尾研究室の土屋さん,ラマン分光器を貸していただき,また多くのアドバイスを下さった東京 都立大学阿知波研究室の皆さんありがとうございました.

<u>参考文献</u>

(1)斎藤弥八,坂東俊治/カーボンナノチューブの基礎(コロナ社)

(2)R.A.Alberty/物理化学(下)第七版 (東京化学同人)

(3)P.W.Atkins/物理化学(下)第四版 (東京化学同人)

(4)日本表面科学会 編/透過型電子顕微鏡(丸善株式会社)

(5)濱口宏夫,平川暁子 編/ラマン分光法 (学会出版センター)

(6)H.Kataura et al./Synthetic Metals 103(1999)2555-2558

(7)Konstantin et al./Chemical Physics Letters 282(1998)429-434

(8)A.M.Rao et al./Science 275(1997)187-191

(9)A.Cdillon et al./Nature 386(1997)377

(10)Y.Saio et al./Jpn.J.Appl.Phys.33(1994)L526

(11)A.Thess et al./Science 273(1996)483

(12)R Saito et al./Phys. Rev. B 51(1998)4145

<u>卒業論文</u>

<u> 平成 13 年 2 月 9 日 提出</u>

<u>90237 千足昇平</u>