修士論文

CCVD 法による新しい SWNT 合成方法の開発

1-82 ページ 完

平成 **13** 年 **2** 月 **15** 日　提出

指導教官　丸山茂夫助教授

06159　小島　亮祐

目 次

1. 序論 5
1.1. はじめに 5
1.2. カーボンナノチューブの構造と特性 6
1.2.1. カーボンナノチューブの形状 6
1.2.2. 単層カーボンナノチューブの表記法 7
1.2.3. カーボンナノチューブの特性とその応用 9
1.3. 期待される応用例 9
1.3.1. 電子素子 9
1.3.2. 電界放出型電子源（エミッター） 10
1.3.3. 水素吸蔵 10
1.3.4. 材料としての応用 11
1.3.5. その他の応用分野 11
1.4. カーボンナノチューブの生成方法と生成条件 12
1.4.1. アーク放電法 12
1.4.2. レーザーアブレーション法 12
1.4.3. CCVD 法 13
1.5. ナノチューブの大量合成の必要性 14
1.5.1. CCVD 法によるカーボンナノチューブ量産の現状 14
1.6. 本研究の目的 16
2. 実験方法 18
2.1. CCVD によるカーボンナノチューブ作成について 18
2.1.1. 実験装置 18
2.1.2. 金属触媒作成法について 25
2.2. ラマン分光測定による分析方法 28
2.2.1. ラマン分光原理 28
2.2.2. ラマン分光法の測定装置 30
2.2.3. ラマン分光測定によるナノチューブの分析 34
2.3. 透過型電子顕微鏡（TEM）による分析方法 38
2.4. 走査型電子顕微鏡（SEM）による分析方法 40

3. 生成条件に関する実験 42
3.1. アルコール CCVD 法とレーザーアブレーション法の比較 42
3.1.1. 比較実験の結果と考察 44
3.2. 生成条件の基本的なパラメーターに関する実験 54
3.2.1. 温度依存性に関する考察 55
3.2.2. 圧力（流量）依存性に関する考察 58
3.2.3. 実験時間依存性に関する考察 60
3.2.4. アルコールの種類依存性に関する考察 62
4. 生成メカニズムに関する実験 68
4.1. 生成メカニズム研究の背景 68
4.2. 単層カーボンナノチューブ生成モデルの研究 68
4.2.1. 湯田坂らのモデル 69
4.2.2. 都立大片浦らのモデル 69
4.2.3. Smally らのモデル 69
4.3. 実験で考察する内容 69
4.3.1. 触媒の径について 70
4.4. 金属触媒間のシンタリング効果に関する実験 71
4.4.1. 実験１の結果と分析 72
4.4.2. 実験２　異なる温度での連続実験 73
4.4.3. 実験２の結果と考察 74
5. 結論 78
5.1. 結論 78
今後の課題 79
謝辞 80
参考文献 81

第 1 章　序論

1. 序論

1.1. はじめに

20 世紀後半に圧倒的な成功を収めたシリコン半導体に基づくエレクトロニクスは，飽くなき高速化，高集積密度化を追及して LSI，超 LSI にまで進化し，ひたすら電子デバイスをダウンサイジングさせる方向で進んできた．これを支えたのはマイクロリソグラフィーの技術であり，これによってシリコン系半導体の集積回路は 0.1μm オーダーの加工まで可能となった．しかし光の波長等の様々な要因を考えると 0.05μm 程度が限界であると言われている．この時点でダウンサイジングがストップすれば，たとえば角砂糖ぐらいの大きさのコンピューターは作れないと見ることが自然である．これを目指すためのブレイクスルーを引き起こすには，現在の集積密度の 1000 倍である 10^{11} 個/cm^2 程度が必須であるとされるが，そのためにはデバイスサイズ(容量)をもう 3 桁程度引き下げることが必要となる．これを支えるべくナノテクノロジーに注目が集まっている．

今日のナノテクノロジーに対する大きな興味の流れはとどまるところを知らずいわばひとつの社会現象となっている．その中心的技術のひとつとしてナノレベルの直径をもち，なおかつ電気特性などの性質で応用の可能性が広がるカーボンナノチューブが挙げられる．本研究ではカーボンナノチューブについて実験を行い新たな合成方法を模索していくこと，その結果から考察可能な範囲で未だ明らかにされていない生成機構を解明すること，の２つの視点から研究考察を行っていく．

1.2. カーボンナノチューブの構造と特性

1.2.1. カーボンナノチューブの形状

炭素は変幻自在な立体構造を取り得る. 炭素原子が sp^3 混成軌道で結合し 3 次元の結晶構造を組めばダイヤモンド，sp^2 混成軌道で結合し 2 次元の平面の層構造を組めばやわらかく剥離しやすいグラファイト（黒鉛）に代表される黒い炭の結晶に変わる．グラファイトの構造上の基本的特徴は，炭素原子の平らな層が平行に積み重なっていることである．おのおのの層では炭素原子が共有結合によって強く結ばれ，蜂の巣状の規則正しい六員環のネットワークを形成している．しかしながらグラファイトの面内の共有結合に対し層間は弱いファンデルワールス力で結合しているため，応力を少し加えるだけで炭素層が面内で滑ってしまうという構造的な弱さを持ち合わせている．また蜂の巣状に結合した炭素の平面はその端にダングリング結合手を持つため，必ずしも安定ではない．カーボンナノチューブは蜂の巣状の規則正しい六員環のネットワークで構成される一枚のグラフェンを巻いたような構造をとる．Fig. 1.1 に示すような一層からなるものを単層カーボンナノチューブ，Fig. 1.2 に示すように同軸上に層が重なったものを多層カーボンナノチューブと呼ぶ. グラフェンが巻かれたような構造であるため，グラファイトと同じ sp^2 混成軌道で結合しているが，グラファイトにおいては機械的強度を持ち得ない原因であったダングリングボンドも弱いファンデルワールス力による結合も存在しないため，ナノスケールであるにもかかわらず化学的にも安定で機械的にも強度の高い材料である． 単層カーボンナノチューブは直径約 0.4~3nm，多層カーボンナノチューブは直径数 nm~数十 nm であり，長さは共に数μm 以上の物質である.

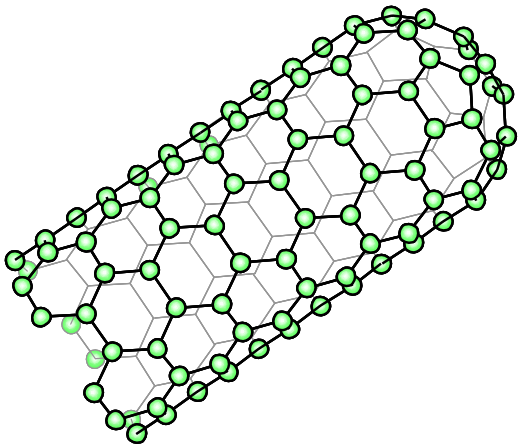


Fig. 1.1　Single-wall Carbon Nanotube.

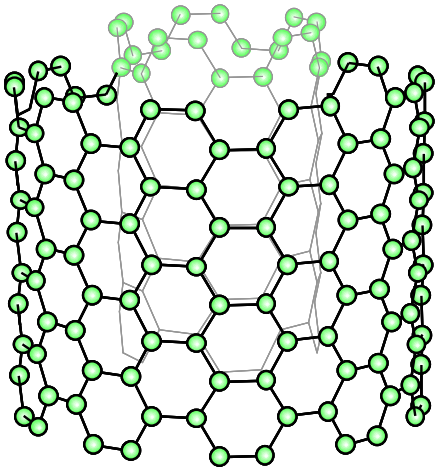


Fig. 1.2　Multi-wall Carbon Nanotube.

1.2.2. 単層カーボンナノチューブの表記法

カーボンナノチューブの構造は直径，カイラル角（グラフェンを巻く向き），および螺旋方向の３つのパラメーターにより完全に指定できる．しかし重要な物理的性質は直径とカイラル角の二つのパラメーターによってのみ決まり，螺旋方向に関しては特にパラメーターとして指定する必要はない．便利な単層ナノチューブの直径とカイラル角の表記方法として，カイラルベクトルというパラメーターを使用する．このパラメーターは単層カーボンナノチューブの直径とカイラル角を一意的に表現することができる．Fig. 1.3 において，カイラルベクトル（$\boldsymbol{C}_{\mathrm{h}}$）は円筒軸（チューブ軸）に垂直に円筒面を一周するベクトル，すなわち円筒を平面に展開したときの等価な点 O と点 A（円筒にしたときに重なる点）を結ぶベクトルである．カイラルベクトル（$\boldsymbol{C}_{\mathrm{h}}$）は一枚のグラフェン上に示されている二次元六角格子の基本並進ベクトル $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2$ を用いて

$$\boldsymbol{C}_{\mathrm{h}} = n\,\boldsymbol{a}_1 + m\,\boldsymbol{a}_2 \qquad \equiv (n, m) \tag{1.1}$$

と表す．カーボンナノチューブの直径およびカイラル角は n と m を用いて

$$d_t = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \tag{1.2}$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \qquad \left(|\theta| \le \frac{\pi}{6}\right) \tag{1.3}$$

但し，$\boldsymbol{a}_{\mathrm{c\text{-}c}}$(=0.142[nm])は炭素原子間の最近近接距離

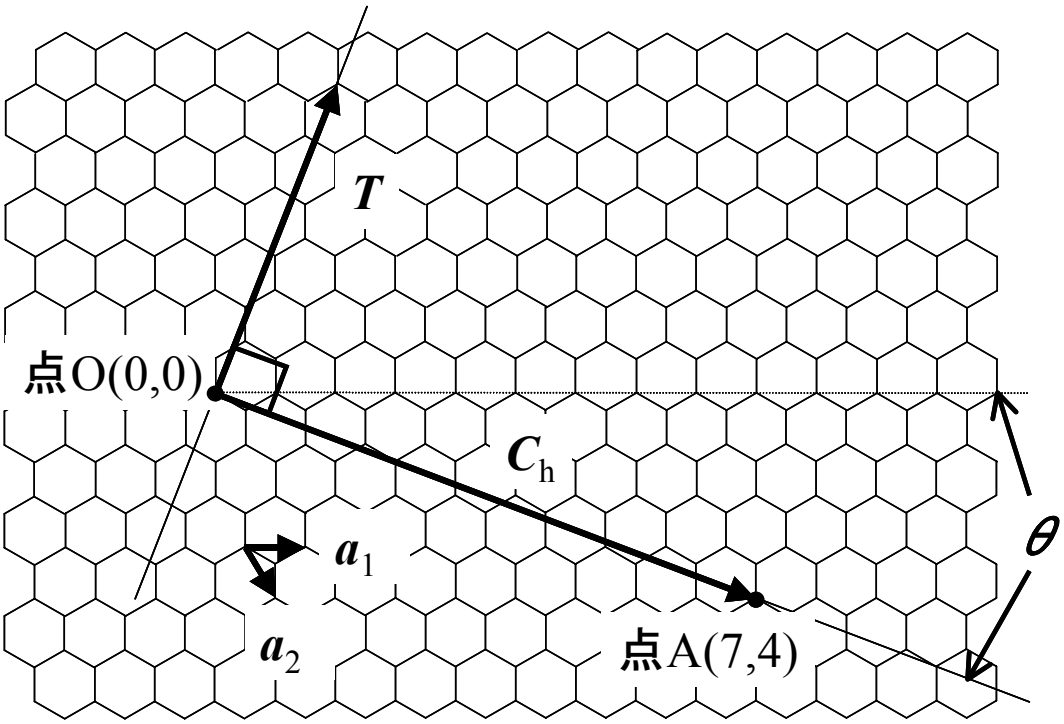


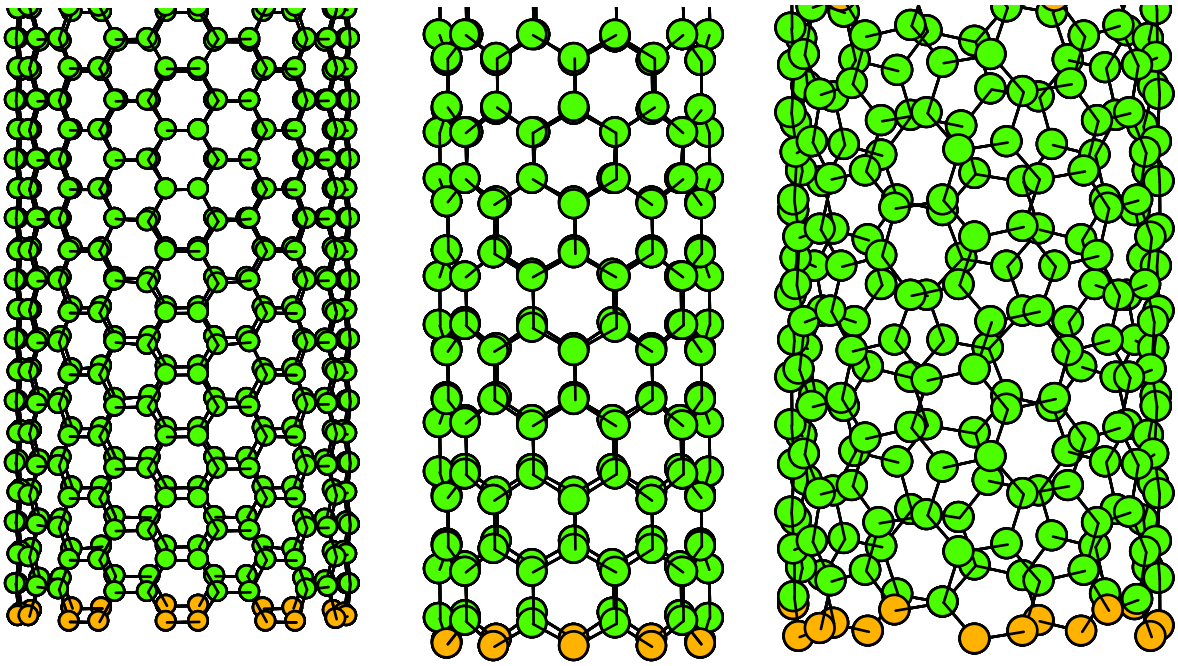
Fig. 1.3　Chiral Vector.

と表すことができる．単層カーボンナノチューブの形状については以降 (n,m) のパラメーターで表すこととする．

また n と m の組み合わせによって単層カーボンナノチューブを 3 種類のグループに分けて表現する呼称がある．

$n=m$ ($\theta = \pi/6$) の時を“armchair”[Fig. 1.4 (a)]，$m=0$ ($\theta = 0$) の時を“zigzag”[Fig. 1.4 (b)]とし，これら二つの組み合わせに属さない残りのものを，“chiral”とする[Fig. 1.4 (c)].

多層カーボンナノチューブについては直径や層数など多岐にわたっており区別する表記法はない．



(a) (b) (c)

Fig.1.4 Various SWNT structures with different chiralities, (a)armchair (b)zigzag (c)chiral.

1.2.3. カーボンナノチューブの特性とその応用

カーボンナノチューブは直径が数 nm であり，そのサイズそのものが一つの大きな特徴であるが，その他にも実際の応用分野で期待されている多くの特性を持ち合わせている．
大きく分けて以下のような特性が挙げられる．

1. 電気特性
2. 機械的強度
3. 高いアスペクト比
4. 分子の吸着特性
5. 熱伝導特性

これらの特性を生かしてカーボンナノチューブには様々な応用が期待されている．

1.3. 期待される応用例

カーボンナノチューブはその幾何学的, 物理化学的特長を利用した様々な応用が考えられるが, 複合材料の原料として従来のカーボンファイバーの代替として利用するよりは，付加価値の高い電子材料やナノテクノロジーへの応用により適している．これまでに提案されているいくつかの応用分野をあげた．ここではそれらの中ですでに実用化の可能性が示されているものを中心に取り上げる．

1.3.1. 電子素子

グラフェンはゼロギャップ半導体であり，二次元物質である．一方ナノチューブはチューブ軸に垂直な面内ではカイラルベクトルで指定される周期境界条件 $C_h \cdot k = 2\pi q$ (q は整数) によって波数 k は量子化されるがチューブ軸方向には 1 次元物質となる．したがってこれらの周期性によりグラフェンの電子構造が変調を受けた電子構造を示す．周期境界条件を用いた単層カーボンナノチューブのエネルギーバンドの計算は 1991 年に飯島[1]がカーボンナノチューブの発見を発表した直後に 3 グループ[2-4]によって独立に発表されており金属，半導体特性の存在が示された．
電子構造の計算によると，

n-m=3q (但し，q は整数) (1.4)

のとき金属的性質を示すチューブになり，それ以外のときは半導体的になる．

結晶構造の幾何学的違いにより金属的にも半導体的にもなりうるという特性はカーボンナノチューブに特有のものであり，ほかに類をみないものである．

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．またナノスケールの単層カーボンナノチューブを用いると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（エミッター）

固体表面に強い電場がかかると，電子を固体内に閉じ込めている表面のポテンシャル障壁が低くかつ薄くなり，電子がトンネル効果により真空中に放出される．この現象を電界放出という．このような強電界を実現するためには，先端を鋭く尖らせた金属針が通常用いられる．その針に 10^7V/cm オーダーの電場を表面にかけると，先端に電場が集中し，必要とされる電界が得られる．カーボンナノチューブは直径数 nm,長さ数μm であり，高いアスペクト比を持つ先端が尖鋭な物質である．また機械的強度特性を持ち合わせているため，金属針に変わる電界放出のエミッター材料として有利な物理化学的特性を兼ね備えている．

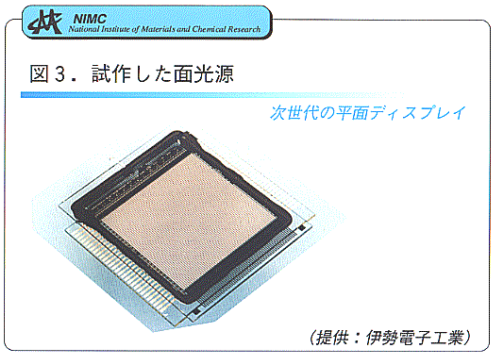


Fig. 1.5　Prototype of Flat panel display.

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．Fig. 1.5 は 1998 年に伊勢電子工業によって開発されたフラットパネルディスプレイの試作品で，カーボンナノチューブを実際にのエミッターとして利用している．エミッターとしての利用は実用段階まで来ているといえる．

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．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（wt））で約 $62kgH_2/m^3$ とされている．理論的考察によると単層カーボンナノチューブを用いた場合，直径が 20nm のもので 4.0wt%，$50kgH_2/m^3$ であるといわれ，目標値に近いものが得られている[5].

1.3.4. 材料としての応用

カーボンナノチューブの特性として，シームレス構造に由来する高い弾性率，チューブ軸方向への引張り強さがある． Overnaey ら[4]によって Keating ポテンシャルを用いた計算を用いてヤング率が求められ，理論値ではあるが数千 Gpa という値が予測されその機械的特性が予測された．この値は気相成長カーボンファイバーやグラファイト面内での値に比べ高い値であり，材料としての可能性が示された. 単層カーボンナノチューブはすべての炭素原子が sp^2 結合をしているので化学的に非常に安定でもあり，機械的にも極めて強い．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ため， 各種の複合材料として用いられる可能性を秘めている．

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提案されている．

1.4. カーボンナノチューブの生成方法と生成条件

カーボンナノチューブの研究の拡大に伴い，近年様々なナノチューブ生成方法が報告されている．そのうち現時点でもっとも代表的な生成方法はレーザーアブレーション法，アーク放電法，CCVD 法の 3 つである．すべての方法で単層，多層とも合成可能であるが．本研究では特に単層カーボンナノチューブの生成に着目しているため生成条件は単層カーボンナノチューブ生成を主に示していく事とする．多層カーボンナノチューブの生成には基本的に炭素の他に微量の金属微粒子を必要としない.

1.4.1. アーク放電法

1990 年に Kratschmer と Haffman ら[6]が抵抗加熱によりグラファイトを蒸発させる方法をもちいてフラーレン生成に成功すると，すぐに Smally ら[7]によってグラム単位のフラーレンが生成可能な装置が紹介された. 真空ポンプで空気を除いた真空チャンバーに数百 Torr の He ガスを封入し，その不活性ガス中で 2 本の約 1.0 モル%濃度の割合で特定の金属触媒を混合したグラファイトロッド電極を 1~2mm 程度離した状態でアーク放電を行う．放電に伴い炭素ロッドが蒸発し，真空チャンバー内に放出された炭素が気相中で凝縮し，真空チャンバー内壁や陰極炭素ロッド上に単層カーボンナノチューブを含む炭素蒸気は煤となって付着する．触媒を含めなければ多層カーボンナノチューブが合成される．アーク放電法では欠陥が少なく，品質のよいカーボンナノチューブが得られるという利点があるが，まとまった量を得るのは難しいという欠点がある.

1.4.2. レーザーアブレーション法

1995 年に Smally ら[7]がレーザーアブレーション法によって単層カーボンナノチューブを合成した．約 1200℃に加熱した電気炉の中に挿入した石英管の中央に約 1.0 モル%濃度の割合で特定の金属触媒を混合したグラファイトロッドを置き，石英管に Ar ガスを流す．ガスの流れの上流側からグラファイトロッド上に Nd:YAG レーザーを照射し蒸発させると，電気炉の出口付近の冷えた石英管の内壁などの煤の中に単層カーボンナノチューブが生成される．アーク放電法と同様に触媒のない状態で生成すれば多層カーボンナノチューブも合成することが可能である.

レーザーアブレーション法では比較的高純度の単層カーボンナノチューブが得ることができ，直径のそろった試料を作り出すことができる．条件設定パラメーターが温度，圧力，流速などの数値によってあらわされるので生成機構の解明などの研究目的には使用しやすい．がその一方で

収量が極めて少ないため工業的製造技術としては難しいと考えられる．

1.4.3. CCVD 法

1990 年代後半に入ると CVD 法（化学気相蒸着法）を用いた CCVD 法（触媒 CVD 法）によってカーボンナノチューブが生成されはじめた．1996 年に Dai ら[8]は CO を炭素源とした触媒反応によって単層カーボンナノチューブも生成可能であることを示し, 1998 年には Cheng ら[9]は触媒を用いた炭化水素の熱分解で単層カーボンナノチューブが得られることを明らかにした．これ以降様々な炭素供給源や触媒金属を用いて単層カーボンナノチューブが生成されている[10-13]．代表的なものとして炭素供給源にメタン(CH_4)やエチレン(C_2H_4)，アセチレン(C_2H_2)，ベンゼン(C_6H_6)などの炭化水素，触媒に鉄，コバルト，モリブデンなどが使用されている．触媒金属の種類およびその配置の仕方，炭素供給源の炭素化合物の種類などに様々のバリエーションがあるが，最適なものという点では未だ確立されていない．現在のところ最も単層カーボンナノチューブ生成

この方法は上記の 2 方法に比べ，高収率かつ低コストであり，カーボンナノチューブの工業的レベルでの大量合成の可能性を秘めている．多層カーボンナノチューブについては研究が進んでおり，容易に大量合成が可能であるが，単層カーボンナノチューブについては未だ研究の余地が残されている．HiPco と呼ばれる，高温，高圧における CO の不均化反応(disproportional reaction) $CO+CO \rightarrow C + CO_2$ を用いた SWNT 生成法では，1000℃の高温かつ高圧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生成が可能である．

以上が単層カーボンナノチューブの合成法であり様々な方法で生成可能である．まとまった量を生成するには CVD 法が最も可能性があり, 比較的少量でも欠陥の少ないナノチューブを生成する場合にはアーク放電法やレーザーアブレーション法が向いていると考えられる．レーザーアブレーション法は未だ明らかにされていない生成機構の解明などの研究目的に適している．

1.5. ナノチューブの大量合成の必要性

カーボンナノチューブを工業レベルでの実用化を進める上で，最大の課題が低コストで大量供給可能な合成技術の確立である．カーボンナノチューブの合成には 1.4 で記載したように大きく分けてレーザーアブレーション法，アーク放電法，CVD 法の 3 つの方法がある．いずれの方法でも生成されたナノチューブは実際に販売を開始しているが，アーク放電法ならびにレーザーアブレーションで合成されたナノチューブについてはいずれも，グラムあたり数万円の価格であり，研究レベルでの使用は可能としても工業レベルでの使用としては現実的でない．これらの生成法の抱える根本的な課題として低コストでの連続的な大量合成が難しい点が挙げられる．本章では量産技術として唯一低コストでの大量合成が可能な CCVD 法について着目した．

1.5.1. CCVD 法によるカーボンナノチューブ量産の現状

多層カーボンナノチューブは単層カーボンナノチューブに比べると大量合成が容易であり，様々な方法で実際の販売が予定されている．以下に現在多層カーボンナノチューブの販売を行っている例をあげる．フロンティアカーボンテクノロジープロジェクトにおいて，大型連続式反応試験装置の試験プラントの製作が昭和電工（株）によって開始され，1999 年末には多層カーボンナノチューブの大量合成の可能性が確認された．信州大学の遠藤教授の気相成長炭素繊維の合成法を，物質工学研究所（現産業技術総合研究所新炭素系材料開発研究センター）湯村リーダーらが発展させた方法で，触媒微粒子をあらかじめ基板上に置く方法ではなく，触媒微粒子あるいは CVD 条件下で触媒微粒子に転化する触媒前駆体を分散させた原料炭化水素（ベンゼンやトルエンなど）を水素とともに約 1000℃に加熱した反応器に送り，反応させて多層カーボンナノチューブを得る方法である．昭和電工は 1 時間あたり約 200 グラムの生産能力があると報告している．この規模の生産能力を有するプラントとしては世界初となる．

また米国においても，いくつかのベンチャー企業が量産技術の開発を提案している．ハイペリオン・キャタリシス社はアルミナ微粒子に硝酸鉄などを含浸させた触媒を用いて直径 3.5~70nm の炭素フィブリルを生成させるというものであり実際に販売が予定されている．

一方単層カーボンナノチューブの量産技術に関しては未だ確立されていない．Smalley らによって興されたベンチャー企業は，わが国では製造技術の開発があまり進んでいない単層カーボンナノチューブについて，単層カーボンナノチューブの高純度生成法である HiPco を用いて実際に販売を開始した．しかしながらこの方法は有害物質である CO や $Fe(CO)_5$ を数十 Torr という高圧下

で用いているため，安全面においてリスクが高く，容易に製造プラントを立ちあげることは難しい．またこの方法で作成された試料中にはグラファイト層によってカーボンコートされた鉄微粒子などが大量に存在し安定構造をとっているのため，それらを酸化法や酸を用いて取り除く精製を施す必要が生じ，鉄微粒子だけでなく単層カーボンナノチューブにも欠陥が生じてしまうなど未だに技術的な問題点が多い．

1.6. 本研究の目的

現在，単層カーボンナノチューブの大量合成は，工業レベルでの実用化のために必要不可欠である．そこで本研究では単層カーボンナノチューブを大量合成する方法，手法を確立することを目的とした．生成法としてはカーボンナノチューブが大量合成されるに当たってコスト面や生産速度を考慮した場合に唯一大量合成可能であると言われている CCVD を採用し，炭素供給源としてアルコールを用いてナノチューブを生成した．

アルコールを用いる独自性について

従来の CCVD 法の炭素供給源は気体の炭化水素については様々なグループが検討を重ねていた．しかしながら液体を用いることや, OH 基を有することなどの面で従来の方法では用いられていない新たな試みである．

第２章　実験方法

2. 実験方法

本研究ではアルコールを用いた CCVD 法で試料を作成し，試料中に含まれるカーボンナノチューブを分析した．分析方法は視覚的観察として SEM（走査型電子顕微鏡）観察，TEM（透過型電子顕微鏡）観察を行い，ラマン分光を用いた分光測定気結果から単層カーボンナノチューブの収率，直径分布などを分析した．

2.1. CCVD によるカーボンナノチューブ作成について

CCVD（Catalytic Chemical Vapor deposition）法とは熱 CVD 法を基元にしており，基板上に金属微粒子を触媒としてカーボンナノチューブを合成する方法であり，生成条件として炭素供給源の種類，供給方法，温度，触媒の種類，触媒の形状など多岐にわたるパラメーターが存在する．その中で本実験では炭素供給源としてアルコールを用いた所が特徴である．アルコールの供給方法や加熱温度を中心に考察していくため，触媒部について更にパラメーターを振るのは実験が複雑になり困難である．そこで金属触媒の種類や作成法は既存のカーボンナノチューブが生成可能なものを参考に同じ条件で実験することとした．

2.1.1. 実験装置

CCVD 装置の全体図

Fig. 2.1 に本研究に用いた実験装置の概略を示す．石英管の中心に触媒試料を置き，石英管の両端を真空チャンバーで閉じる．触媒試料は電気炉によって加熱し，小チャンバー側には供給物質である Ar ガスとアルコール源の供給管と，大チャンバー側は排気装置である油回転ポンプと接続されている．圧力の測定はピラニー計，マノメーターを用いており，気体の量を制御することが可能である．詳細について流量経路，触媒加熱部，アルコール蒸気供給部に分けて説明していく．

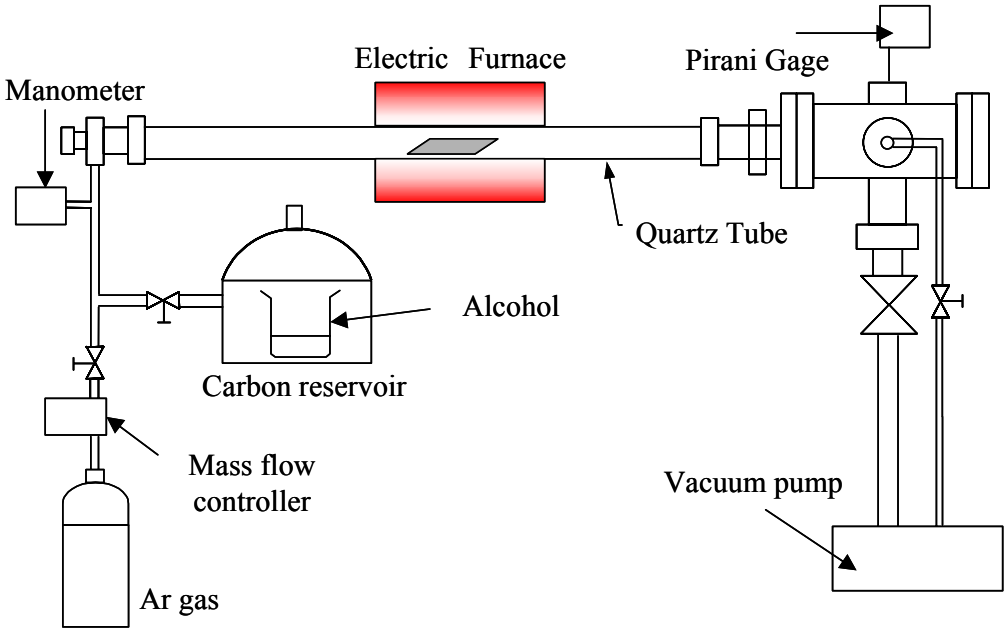


Fig. 2.1　Schematic of experimental apparatus.

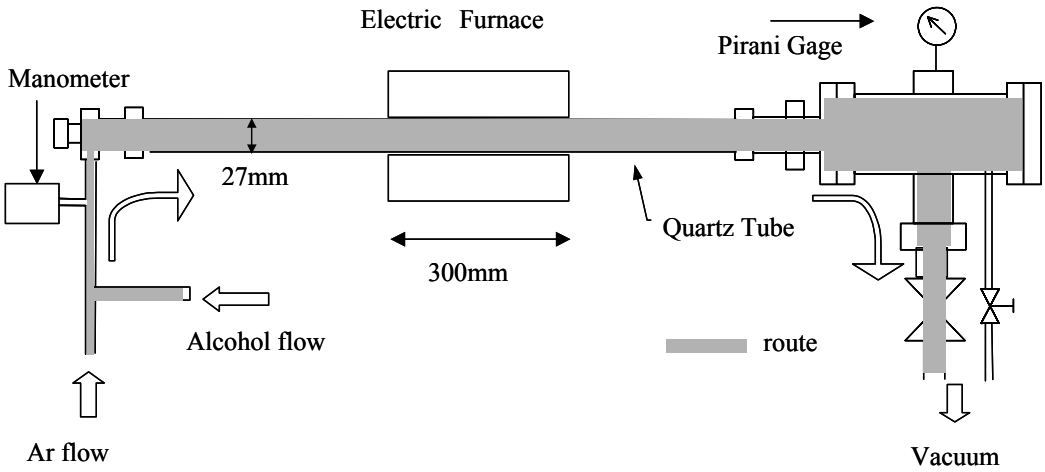


Fig. 2.2　Schematic of gas flow system.

流量経路について

Fig. 2.2 に示すように，供給されたアルコール気体を触媒部まで運び，排気するまでの経路は上流から順に真空チャンバー（小），石英管，真空チャンバー（大），油回転ポンプの順に直列に接続されている．アルコールを油回転ポンプによって強制的に吸引する方法で炭素供給源を触媒部に供給する．アルコール供給開始までの電気炉の昇温期間は触媒部の蒸発を防ぐために Ar ガスを一定流量で流しておく必要があり，図のように真空チャンバー（小）に Ar ボンベをつなげ，真空チャンバー(大)には吸引量を調節するための細い管による排気を行う．具体的には元圧 0.15mpa，マノメーターでの圧力 300Torr を保つために吸引側の小コックの微調節で調節する．アルコール

供給時には小コックを閉じ，コック（大）を開放し太い管を用いて油回転ポンプでの最大吸引を行う．（200l/min.;常温時）

測定については真空チャンバー（大）内でピラニー真空計による圧力測定を行い，アルコールの供給圧を測定する．

デジタルマスフロメーター

製造元	STEC
形式	MARK3

デジタルマノメーター：

製造元	COPAL ELECTRONICS
形式	ＰG-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	φ27.0±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	ULVAC
形式	GLD-200
吸引能力	200 [l/min.]

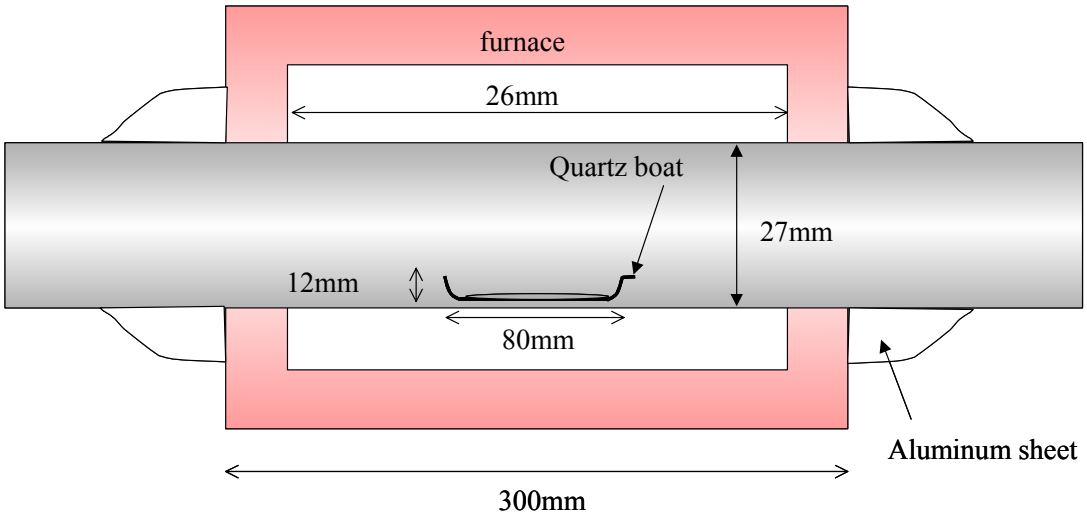


Fig. 2.3　Schematic of catalyst heating section.

触媒加熱部について

Fig. 2.3 に触媒加熱部の概要を示す．装置中央の加熱部分の石英管内には試料を置くための石英ボートを設置する．電気炉は石英管が挟み込んである部分から熱が逃げていくのを防ぐために石英管と電気炉の接する隙間にガラスウールを詰め込み，さらに熱効率を上げるためにそのまわりをアルミホイルで覆う．このように隙間を密封することで外部からの冷気の流入を防ぎ，電気炉中央部分と端部分の温度勾配を比較的緩やかにすることができる．

触媒試料は 30mg を石英ボート上に薄く広げてのせ，その石英ボートを電気炉の中央に位置するように設置する．

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-30K

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

試料台：

製造元	大成理化工業
形式	石英ボート

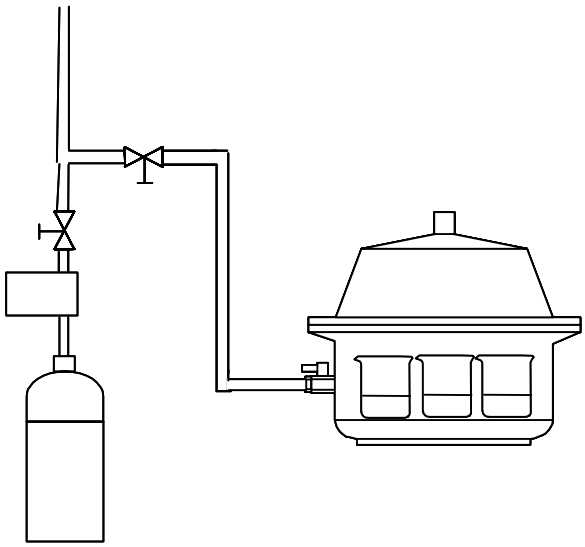


Fig. 2.4　Standard alcohol supply method.

アルコール蒸気供給部

真空チャンバー（小）には触媒部に炭素供給源であるアルコールを供給する管がつながっている. 電気炉温度が設定温度まで昇温する間試料は Ar ガスを一定流速で流した状態を保つ必要があるので Ar ガスとアルコールが共に単独で供給可能な経路をとっている.

1.　常温下自然蒸発方式(標準的な供給方法)

Fig. 2.4 は本研究で標準的な炭素供給方式として用いた方法である．一定量のアルコール液で満たしたビーカーをデシケーター内に設置し，油回転ポンプで強制的に吸引しアルコールを蒸発させる．アルコールが蒸発すると蒸発熱によって液体の温度が下がり，アルコールの蒸気圧が下がっていく．温度が下がると蒸気圧が下がり実験中供給されるアルコール量は単調減少していく傾向があるが，アルコールの自然蒸発によって供給量が決まるため，人為的な誤差が排除されるという長所がある.

2.　圧力一定条件での供給方法

本実験では圧力一定条件下での実験を行っている，しかしながら本実験装置で一定流量を保持することは困難であるため，3 つの異なる供給方法を用いて定圧条件を実現した.

(a) ピラニー測定値 1.4Torr の供給方法（アルコール液を低温に保つ）

Fig. 2.5(a)に低圧(ピラニー値 1.4Torr)供給方法を示す．低圧での供給を実現するためにア

ルコール液を満たした丸底フラスコを氷冷された水中に保持する．液温が 0℃に近い状態での蒸発は熱的なバランスが取れる領域であり，圧力調節はほとんど必要がなく，アルコール供給部のコックを軽く微調節するだけで一定圧での供給が可能である．

(b) ピラニー測定値 2~3Torr の供給方法（デシケーターでの供給の安定した領域を利用する）

Fig. 2.5(b)に低圧(ピラニー値 2~3Torr)の供給方法を示す．デシケーターでの供給でははじめの数分間は高圧（高流量）であるがその後はアルコール液の温度も低くなり液体で中の熱平衡が保たれる．この供給方法ははじめの数分間真空ポンプに直接アルコールを排気し，アルコール液の温度が安定してから触媒に供給を開始する．

(c) ピラニー測定値 11Torr~16Torr の供給方法（アルコール液を高温に保つ）

Fig. に高圧(ピラニー値 11Torr,14~16Torr)の供給方法を示す．マントルヒーターでフラスコ内のアルコール液温度を 45 度程度に保っておく．供給はコックを微調節することでピラニー値 11torr で安定して供給可能であった．さらに高圧条件として 14～16Torr ほどに安定した供給も行っている．

＊ここで注意点としてピラニー圧力値は熱的適応係数から圧力値を求める方式で，その校正として乾燥空気を用いているため，アルコールの場合はわずかに圧力値が異なる．しかしながら常温での熱伝導率から予想するに大きな誤差ではないと考えられる．よって参考値としてピラニー測定値を用いる分には差し支えない．

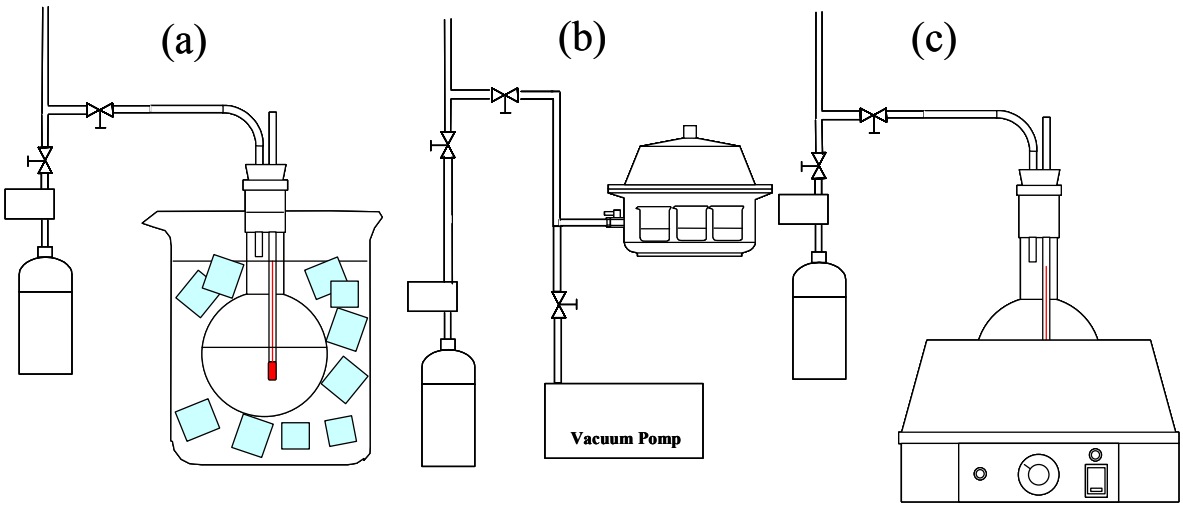


Fig.2.5　Alcohol supply method on stable pressure condition.

実験手順

以下に CCVD 装置の操作手順を示す.

Ⅰ　実験前の準備

(1) 実験装置のすべてのコックを閉めておく.

(2) あらかじめ作成しておいた触媒試料を 30mg 量りとり，石英ボート上にミクロスパーテルで薄く広げてのせる．このときボート全体の重さを量っておく.

(3) 石英管内の電気炉の中心に(1)で作成した石英ボートを置き，石英管の両端をそれぞれ真空チャンバー（小），真空チャンバー（大）を接続する.

(4) 液体のアルコールの重さを量ったらビーカーに入れ，デシケーター内に設置する.

(5) 油回転ポンプのスイッチを入れ，バルブ（小）を試料が飛ばないようにゆっくりと開き，完全に真空を引く．真空度を確認する.

(6) ある程度真空が引けたら粗引きでの排気を行い，気体供給部のバルブをすべて開けてすべての配管内の空気を除く真空引きしておく.

Ⅱ　昇温までの処理

(7) アルゴンのみをゆっくり供給し一定圧力（300Torr），一定流速にする.

(8) 電気炉にグラスウール，アルミホイルを巻き，閉めた後スイッチを入れる.

(9) 温度が一定になるまでコックを調節して一定圧力，一定流速で流し続ける.

(10)温度が一定になった後，アルゴンを止めてゆっくりと微調節バルブで真空まで完全に引く

Ⅲ　炭素供給開始

(11)アルコールの入っているデシケーターのコックを解放し供給を開始する.

(12)ピラニー真空計やマノメーターを見ながらコックの微調節，マントルヒーターの温度などの変更を行い，一定条件で実験を進める.

(13)目標の時間になったら電気炉のスイッチを切り，コックを閉じてアルコールの供給を止め，Ar ガスの元栓を締め，試料が飛ばないようにゆっくりと真空にして試料を冷やす.

Ⅳ　試料の回収

(14)十分に電気炉の温度が下がったらリークバルブをゆっくり開き，空気供給して管内を常圧までもどす.

(15)アルコールの重さを量り，減少量を計算する.

(16)石英ボートを取り出し，重さを測定し，減少量を計算する.

(17)回収した試料を電子顕微鏡（SEM，TEM），ラマン分光装置で観察，分析する．

2.1.2. 金属触媒作成法について

カーボンナノチューブを生成する場合，成長の元となる金属触媒がどのような大きさでどのように配置しているかなどの条件は結果に重大な影響を及ぼす．触媒金属微粒子は名古屋大学の篠原ら[10]が用いたゼオライト担持法を採用する．篠原らは鉄コバルトを多孔質ケイ酸塩の一種であるＹ型ゼオライト上に配置した触媒粉末にアセチレンとアルゴンの混合ガスを600～900℃で接触させると不純物の少ないナノチューブが得られると報告している．また 600℃で実験を行うと高純度の多層カーボンナノチューブを生成でき，900℃では大部分は多層カーボンナノチューブが生成されるが一部単層カーボンナノチューブが生成されると報告している．この方法は，試料の状態が大変アモルファスカーボンなどの不純物が少ない点が特徴である．ゼオライト部分はフッ酸処理によって容易に取り除けるため，大量合成のために適した金属触媒担時法である．
本研究では篠原らのデータに基づき，最も高収率で生成できると報告されているＹ型ゼオライトに鉄コバルトをそれぞれ 2.5wt%担時した試料を触媒部として用いた．

ゼオライトについて

ゼオライトとは結晶性の多孔質アルミノケイ酸塩の総称であり，四面体構造をもつ$(SiO_4)^{4-}$および$(AlO_4)^{5-}$単位（あわせて TO_4 とする）からなる基本単位が 3 次元的に結合し Fig. 2.6 に示すような構造を形成する．通常ゼオライトは内部に空間をもち，その入り口径が一定の値を持つことから，分子の大きさを選別する分子ふるいなどに使われている．本実験では Y 型の USY のゼオラ

Table 2.1　Constituents of Zeolite.

物質名	構成比
SiO_2	99.6wt%
Al_2O_3	0.4wt%
Na_2O	＜0.01wt%

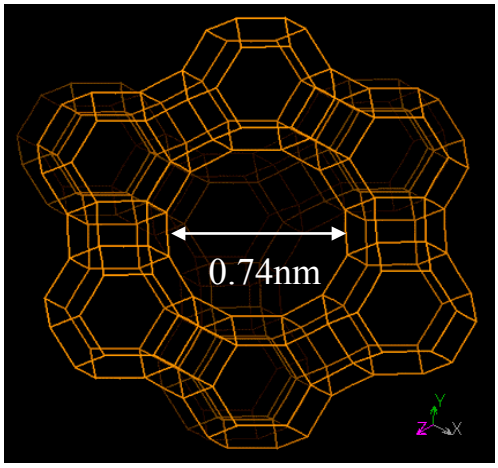


Fig. 2.6　Structural pattern of Zeolite.

イトを用いた．この種類の特徴は最小口径が 0.74 nm であり，また熱的に極めて安定な構造である．1000℃の高温下であってもほとんど構造が壊れることがないため本実験で使用が可能である．

本実験ではこの入り口径（0.74 nm）を利用し，金属触媒を数ナノ程度の大きさに固定する（金属触媒の担持）ために用いた．ゼオライト表面上には Fig. 2.7 で示すような一定間隔で穴が存在し，その穴の上に金属触媒を担持させた．

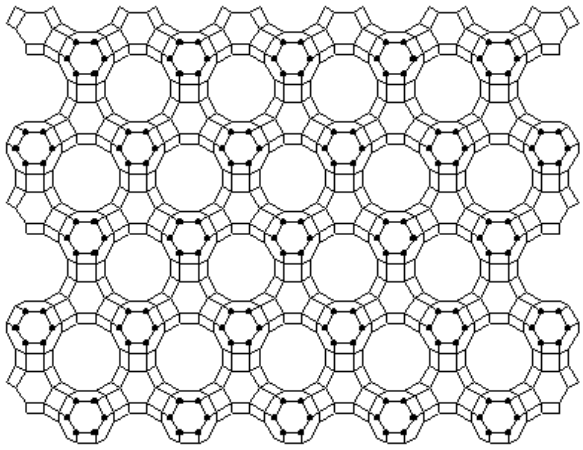


Fig. 2. 7 Structure pattern of Zeolite.

ゼオライト上への Fe/Co 担持の手順

Y 型ゼオライトに鉄，コバルトをそれぞれ 2.5wt%担持した試料の作成方法について説明する．鉄，コバルトはそれぞれ酢酸鉄(Ⅱ)，酢酸コバルト(Ⅱ)四水和物を用いてエタノール中でゼオライトとともに分散させ，80℃の空気中で乾燥させる．

名称	Y型ゼオライト	酢酸コバルト(Ⅱ)四水和物	酢酸鉄(Ⅱ)
純度		99.5%	99.995%
形式	HSZ-390HUA	$(CH_3COO)_2Co4H_2O$	$(CH_3COO)_2Fe$
製造元	東ソー株式会社	和光製薬工業	Aldrich

Y 型ゼオライト----------1.000g

酢酸鉄----------0.071 g（ゼオライト 1g に対し鉄原子が 0.025g）

酢酸コバルト 4 水和物-----0.106g（ゼオライト 1g に対しコバルト原子が 0.025g）

エタノール----------40ml

作成手順

① ゼオライトを 24 時間 80℃空気中で乾燥させ，内部の水分を乾燥

② ビーカー内にエタノール 40ml を注ぎ，その中にゼオライト，酢酸鉄，酢酸コバルト 4 水

和物を入れ，かき混ぜる．

③ 10 分超音波洗浄

④ 1 時間 80℃空気中で乾燥

⑤ 10 分超音波洗浄

⑥ 24 時間 80℃空気中で乾燥

⑦ 乳鉢ですり，細かい粉末にする

2.2. ラマン分光測定による分析方法

2.2.1. ラマン分光原理

単層カーボンナノチューブの分析をラマン散乱光の計測により行う．ラマン散乱光は分子の種類や形状に特有なものであり，試料中に目的の分子が存在するかどうかを確認できる．またラマン散乱光の周波数の成分から形状について情報が得られるものもあり，分子形状特定には有効である．ここでラマン分光光測定について簡単な原理を示す.

まずラマン散乱とは分子内の原子が振動しているときに光と相互作用して引き起こされる現象である。Fig. 2.8 に示すように単一の振動数を持つ可視光領域のレーザー光を物質に照射すると入射光のエネルギーは電子を励起するには足りないので，分子は瞬時仮の高エネルギー状態に励起され、すぐ元の準位に戻る。このとき最初よりも一単位だけ振動エネルギー準位が高い準位もしくは低い準位に落ちてくることがある。この光がストークス、アンチストークスラマンである。

次にこの現象を古典的に理解すると以下のようになる。ラマン効果はレーザー光の電磁波の交代電場によって分子の誘起分極が起こることに基づいている。電場 E によって分子に誘起される双極子モーメントは

$$\mu = \alpha E \tag{2.1}$$

のように表せる。等方的な分子では、分極率 α はスカラー量であるが、振動している分子では分極率 α は一定量ではなく分子内振動 μ に起因し、以下のように変動する。

$$\alpha = \alpha_0 + (\Delta\alpha)\cos 2\pi\nu_k t \tag{2.2}$$

また、入射する電磁波は時間に関しての変化を伴っているので

$$\mu = \alpha E^{\circ} \cos 2\pi\nu_0 t \tag{2.3}$$

と表される。①と②により双極子モーメントは

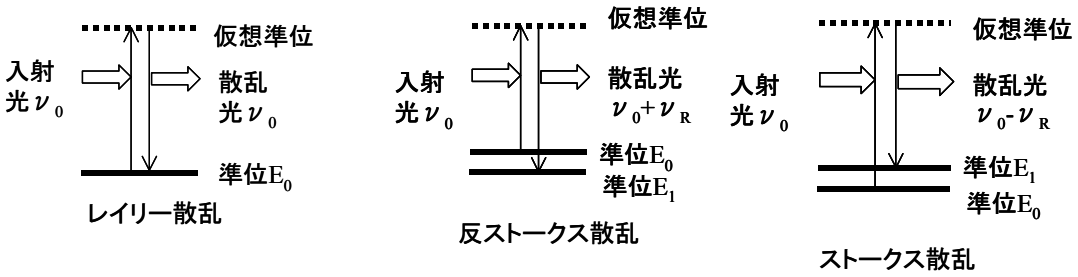


Fig. 2.8　Basic principle of Raman spectroscopy.

$$\mu = [\alpha_0 + (\Delta\alpha)\cos 2\pi\nu_k t]E^\circ \cos 2\pi\nu_0 t$$

$$= \alpha_0 E^\circ \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2}(\Delta\alpha)E^\circ[\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_k)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_k)t] \qquad (2.4)$$

のように表される。

この式は，***P*** が振動数ν_0で変動する成分と振動数$\nu_0 \pm \nu_R$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ν_0）が照射された時，入射光と同じ周波数ν_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）が放出される．この式において，第二項は反ストークス散乱（$\nu_0+\nu_R$），第三項はストークス散乱（$\nu_0-\nu_R$）に対応し，ラマン散乱の成分を表している．ただし，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．ラマン測定ではストークス散乱光を用い，もとのレーザー光のからの振動数差をラマンシフト(cm^{-1})という形でx軸に取りy軸に信号強度を取ったものを出力する．

共鳴ラマン効果について

ラマン散乱の散乱強度 S は励起光源の強度 I，およびその振動数ν_0を用いて

$$S = K(\nu_0 - \nu_{ab})^4 |\alpha|^2 I \qquad (2.5)$$

K：　比例定数

ν_0：　励起光の振動数

I：　励起光の強度

と表すことが出来る．ここで，ν_{ab}及びαは，

$$\nu_{01} = \frac{E_1 - E_0}{h} \qquad (2.6)$$

$$\alpha = \frac{e^2}{m}\sum \frac{f_{ij}}{\nu_{eij}^2 - \nu_0^2} \qquad (2.7)$$

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
ν_{eij} :　エネルギー準位 E_i と E_j 間の電子遷移の振動数

で与えられる．共鳴ラマン効果とは測定されるラマン散乱のピークは入射光の振動数が電子遷移の振動数に近い場合，αの分母が 0 に近づき，αの値は非常に大きな値となり，その結果としてラマン散乱強度が非常に強くなる現象である（通常のラマン強度の約 10^6 倍）．用いるレーザー波長に依存した共鳴が起こり，実際の測定では共鳴したラマン散乱を検出する．

2.2.2. ラマン分光法の測定装置

ラマン分光装置の全体図

ラマン分光測定に用いるレーザー発信機，光学機器および分光器を Fig. 2.9 に示す．
試料に Ar レーザーを照射し，その後方ラマン散乱をカメラレンズで集め，収束レンズで分光器のスリットに入射させる．スリット直前にノッチフィルターでレイリー光を取り除いてラマン散乱光のみを分光器に入射させ，CCD で検出する．光源としてラマン分光用光源として頻繁に使用されている 488nm 波長の Ar レーザーを採用した．Ar レーザーはラマン分光測定に用いる光源の必要条件である発振線幅が分解能に比べて小さいという条件を満たしている．ラマン散乱はレイリ

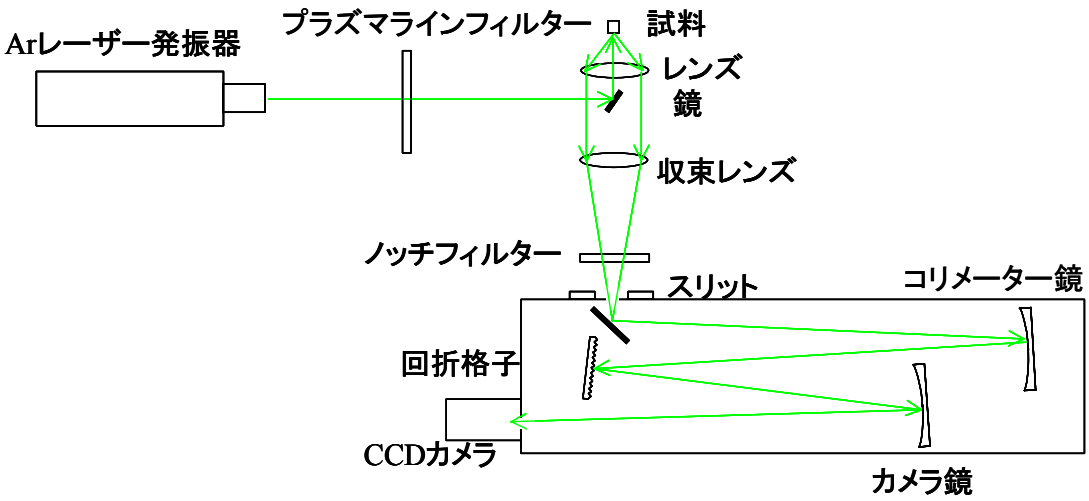


Fig. 2.9　Schematic of Raman spectroscopy optical apparatus.

一散乱に比べて約 10^{-6} 程度と極めて弱いので，弱い信号を検出するためにはレーザーパワーを上げなければならないが，あまり強すぎてしまうと試料が破壊されてしまう恐れがあり，パワーについては試料にあった調整が必要である．詳細は集光光学系，検出器系にわけて説明する．

集光光学系

集光系の概要を Fig. 2.10 に示す．ラマン分光の光学部分はラマン測定がわずかな周波数の違いを測定しているために極めて厳密な条件が必要とされる．必要となる条件として

1. 波長がそろったスポット径の小さいレーザーを用いること
2. ラマン散乱光を出来るだけ多く集め，レイリー光は出来るだけ分光器に入射しないようにすること

である. まず発振された Ar レーザー成分は 488nm の波長を中心としてわずかに線幅をもつため，プラズマラインフィルターに通し，488nm のレーザー波長をさらに鋭いシャープなレーザー光にする必要がある．つぎにこのレーザー光をカメラレンズで集光しスポットサイズを絞り，出来るだけ目的とする試料のみに光を当て，他の構造物からの信号を減らす.

本実験で用いた試料にレーザー光が当たると試料からラマン光が散乱されるが，ラマン散乱光は試料からさまざまな方向に出ているので測定するためには散乱光をできるだけ集めなければならない．本実験装置ではカメラレンズを用いてラマン散乱光を集め，並進光にする．その後収束レンズで集光し，スリットに通す．収束レンズで集光している際にノッチフィルターを通し，488nm

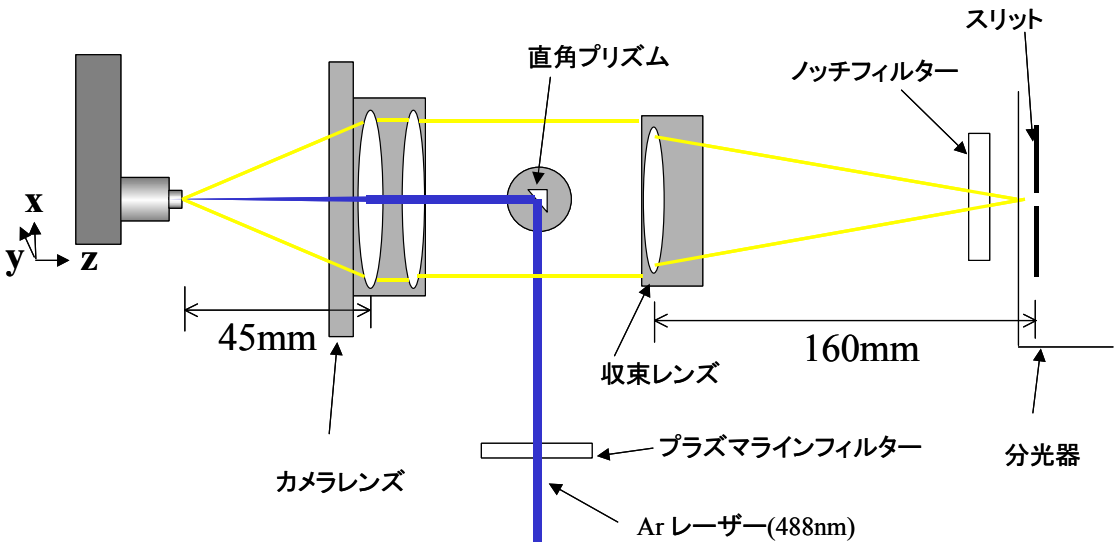


Fig. 2.10　Schematic of light collection system.

成分を除去する．カメラレンズ位置は固定し，試料台には x,y,z 軸微動，収束レンズは x,y,z,軸，θ, ω 微動，レーザーの反射プリズムはθ 微動を取り付け，最適な信号が出るように微調節可能にしている．収束レンズは分光器との F マッチングしたものを用いる．

Ar レーザー発振器：

製造元	Uniphase
形式	2114-30 SLUW

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)：

製造元	不明

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

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(Σ-701)

分光器，検出器系

ラマン散乱光を集束レンズで絞った光をスリットから分光器に入射し，回折格子を用いてラマン散乱光成分を分解し，電化結合素子（Charge Coupled Device ,CCD）を用いて各ラマン成分を検出する．本研究で分光器はマルチチャンネル型，シングルモノクロメーターを用いる．CCD は水冷により-65℃程度まで冷却することで熱雑音を減らし，信号は長時間積算することで弱い信号も検出可能にし，S/N 比を向上させた．回折格子は grating1200cm^{-1}, 1800cm^{-1} の 2 種類が選択可能であり，単層カーボンナノチューブの存在を確認したいときには信号強度の強い grating1200cm^{-1} を用い，信号を細かく分析する場合には高分解能の 1800cm^{-1} を用いる．

分光器：

製造元	Chromex
形式	500is 2-0419

検出器：

製造元	Andor
形式	DV401-FI

分解能について

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_p）の二つがある．この両者は

$S_p = d_{\tilde{\nu}} S_m$ （ここで $d_{\tilde{\nu}}$ は分光器の線分散） (2.8)

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，線分散と機械的スリット幅が決まっておりその値を用いると分解能は

grating1200(mm^{-1})を使用した場合----------約 3.4(cm^{-1})

grating1800(mm^{-1})を使用した場合----------約 2.2(cm^{-1})

である．

2.2.3. ラマン分光測定によるナノチューブの分析

単層カーボンナノチューブをラマン分光測定にかけると特徴的なピークが検出される．波形を分析すると単層カーボンナノチューブについて以下の 2 つの分析が可能になる．

① チューブ径

② おおよその単層カーボンナノチューブの純度

これらの分析方法について説明する

1 本の単層カーボンナノチューブに対して 66 個のフォノンモードのうち，16 個（カイラルチューブは 15）のラマン活性モードが群論から期待できる．1997 年に Rao ら[11]は作成試料から不純物を取り除き，単層カーボンナノチューブのラマン散乱測定を行い，同時に理論計算結果とを用いて，Fig.2.11 に示すような振動モードがあることを明らかにした．これ以降様々な単層カーボンナノチューブに関するラマン散乱測定結果が報告されている．実際のラマン測定では共鳴ラマン散乱効果を用いた計測を行っているため，励起光の波長によって共鳴条件が異なり，同じ単層カーボンナノチューブの試料を測定した場合でもであっても励起光に依存して形状は変化する．本実験で用いる 488nm アルゴンレーザーで計測した場合に計測される形状について特徴的なピーク値と相対的なピークの高さを説明する．

単層カーボンナノチューブを生成した試料を実際にラマン測定すると大きく分けて 3 箇所に特徴的な信号が現れる．150～300cm^{-1} 程度の領域に現れるブリージングモードと呼ばれる A_{1g} 振動成分と，1590cm^{-1} 付近に現れる G バンドと呼ばれる $E_{2g}(2)$振動成分である．

1590 cm^{-1} 付近の G バンドについて

1590 cm^{-1} 付近の一番高い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ため，G バンド（graphite band）と呼ばれる．この信号強度の強いピークは結晶質の炭素が多く存在することを示すものであり，単層カーボンナノチューブや結晶構造をもつグラファイトに反応する．G バンドから低周波数側に位置する．約 1560cm^{-1} 付近にはグラファイトのラマンスペクトルでは現れないピークが存在する．これ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と

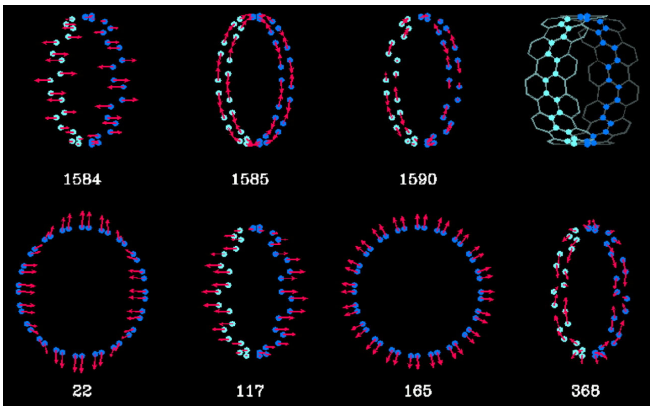


Fig. 2.11 Raman-active normal mode eigenvector and frequency for (10,10) nanotube.

A. M. Rao, et al.,*Science*, 275, 187 (1997)

考えられている. 1590 cm^{-1} 付近の最も高いピークと約 1566 cm^{-1} 付近にピークを確認できる場合は単層カーボンナノチューブが生成されている可能性が高い.

100～300 cm^{-1} 付近のブリージングモードについて

200cm^{-1} 付近にはブリージンモードと呼ばれる単層カーボンナノチューブに特徴的なピークがあらわれる．このピークが検出される場合には単層カーボンナノチューブが形成されている．またこのピークは単層カーボンナノチューブの直径の逆数に比例しており，基本的にカイラリティ(n,m)に依存しないため，ブリージングモードのラマンシフト値からおおよその単層カーボンナノチューブの直径が予想可能である.

様々な実験，理論計算結果から考えて，現在最も信頼性のおける直径の計算式は

$$w(\mathrm{cm}^{-1}) = 248/d(\mathrm{nm}) \qquad (2.9)$$

である．本実験のラマン分光測定結果では(2.7)式を用いて試料中の単層カーボンナノチューブの直径を見積もる.

1345 cm^{-1} 付近の D バンドについて

1340~1450cm^{-1} 付近には比較的小さなピークが検出される．これは D バンド（defect band）と呼ばれるものでグラファイト面内の乱れおよび欠陥スペクトルに起因する．このピークが高い場合には単層カーボンナノチューブ内に格子欠陥を持つことを意味しており，作成された試料の質が予測可能である.

実際の試料のラマン測定

実際に単層ナノチューブを作成してその試料をラマン測定する場合，その試料内には様々な直径の単層ナノチューブとグラファイト，アモルファスカーボンなど他の生成物が混合状態で存在しているため，ラマン測定結果は複雑な様相を見せる.G バンド付近については G バンドに帰属されるピークのほかにゾーンフォールディングの効果でピークが複数に分裂する．様々な直径のチューブが混在するために G バンド付近の形状は一定ではない.

アモルファスカーボン，グラファイトのラマン散乱について

アモルファスカーボンは不規則な炭素結合状態の非晶質であり G バンドと共に D バンドと呼ばれる 1345cm^{-1} 付近のグラファイト面内の乱れおよび欠陥スペクトルに起因すると言われているピークが現れる．アモルファスカーボンの構造がグラファイトに近い場合には（結晶構造をなしている成分が多い場合）D バンドに対する G バンドの値はきわめて大きくなる．しかし完全な非晶質状態であるときには D バンドと G バンドの高さが同じくらいになる場合もある.

多層カーボンナノチューブのラマンスペクトルについて

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（1345cm^{-1}）が現れるのみである．実際の試料には単層カーボンナノチューブ，多層カーボンナノチューブ，ナノパーティクル，アモルファスカーボンなどが混在するのでそれらのラマン散乱線が合わさった形状で計測される．

収率計算法について

ラマン分光測定から単層カーボンナノチューブの収率を見積もる場合には G/D 値を用いている．一般的に D バンドは主にアモルファスカーボンの不規則な構造に起因していると考えられ，単層カーボンナノチューブの量は G バンドの値に比例すると考えられている．そこで G/D 値を用いることで収率がおおよそ見積もれる．本実験でも G/D 値から収率を考察する．但し，D バンドは単層カーボンナノチューブ自身の欠陥によっても反応するピークで，D バンド内にはアモルファスカーボンの成分と単層カーボンナノチューブの欠陥の成分が含まれており，一概に G/D 値から収率が計算可能なわけではないため注意が必要である．G/D 値が収率を示すのか質の高さを示すのかは試料の状態によって千差万別であり，総合判断が必要となる．本実験ではノイズレベルを差し引いた形でピークの高さを決め，それぞれのピークの高さの比を G/D 比として用いており試料中の単層カーボンナノチューブの質や純度を見積もる目安として用いる．

ラマン分光測定結果の成分分解

単層カーボンナノチューブ含有の試料をラマン分光測定すると Fig. 2.12 黒線に示すように異なる周波数をもつラマンのピークの集まりと，ノイズが含まれる．このうちノイズ信号を差し引き，ラマンのピークを細かく 1 本 1 本に分解する作業を行った．

① ノイズレベルの除去

ノイズの除去方法は試料の測定されていない状態でラマン測定し，その結果から推測される形状を元にノイズ関数を決定し，元ファイルから差し引くこととする．ノイズ関数は直線とガウス曲線を用いてフィッティングしている．

② ノイズの除去された元ファイルから波形を細かく分解する

ピーク一本一本の形状についてはローレンツ関数を用いる．実験結果で用いているものはすべて半値幅 r=4.2cm^{-1} とした．ピークの観測される点について元ファイルと同値になるようにローレンツ関数を組み合わせる．

Fig. 2.13 に示したものが成分分解の一例でありピークを 18 本検出し分解を行った例である．これらの作業を行うことでラマン分光測定結果のブリージングモードに対してそれぞれの直径成分を正確に分解することが可能である．

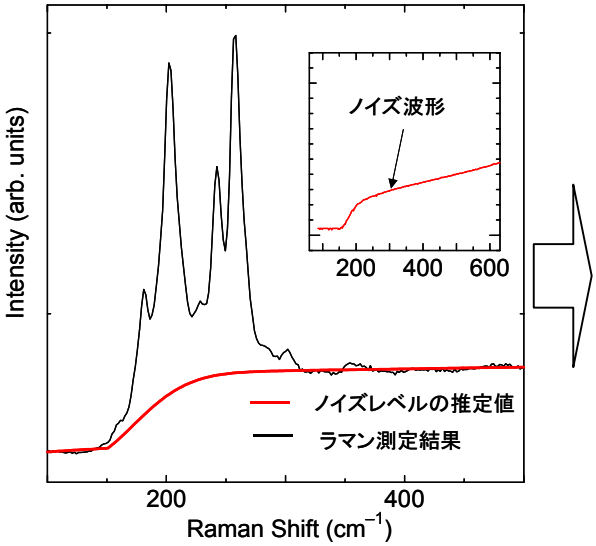


Fig. 2.12 Estimation of noise level on Raman spectrum.

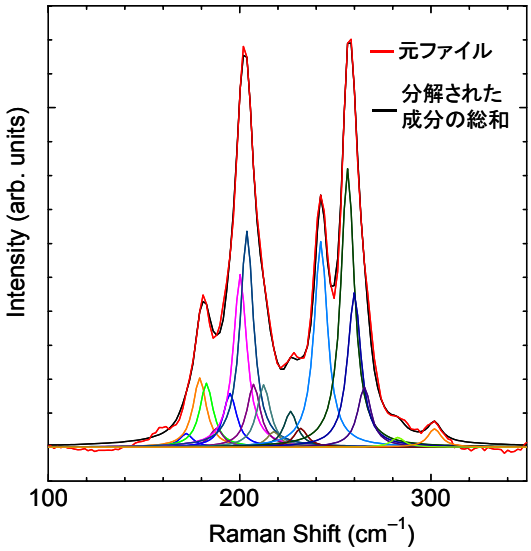


Fig. 2.13 Peak decomposition of Raman spectrum.

2.3. 透過型電子顕微鏡（TEM）による分析方法

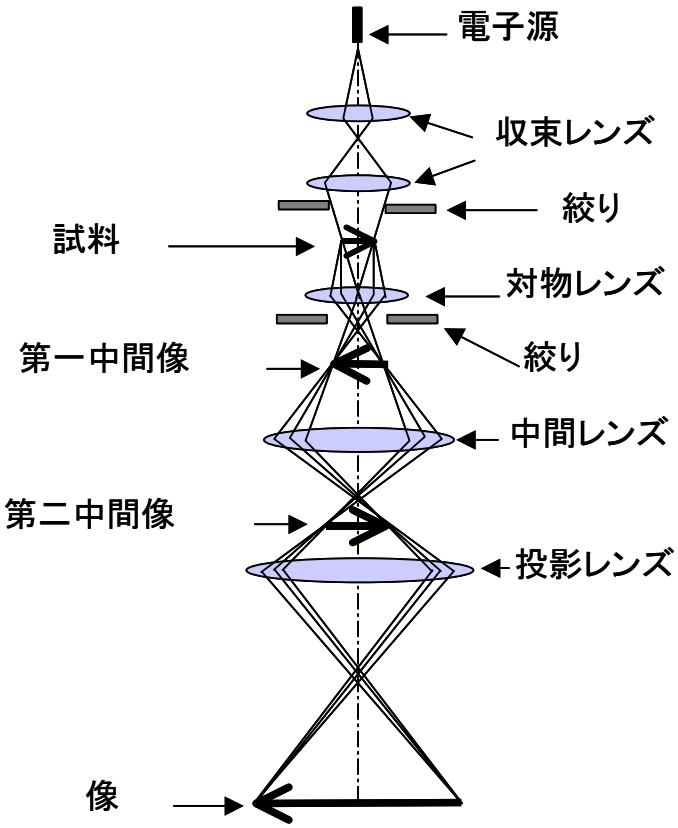


Fig. 2.14.　Schematic of TEM optical system.

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 JEM4000FXⅡを使用した．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．

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．

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．

透過型電子顕微鏡：

東京大学工学部超高圧電子顕微鏡室　　JEM4000FXⅡ

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

TEM 写真は透過電子を用いて像を形成するという手法を用いているので，物質の表面ではなく試料の内部構造を観察することが出来る．単層カーボンナノチューブを観察するとチューブ側面が濃い 2 本の線になって写り，側面と内部に明確な濃淡が現れるので作成した試料が単層カーボンナノチューブであるのか多層カーボンナノチューブであるのかの判別が可能である．チューブの内部構造がはっきり観察できるという利点がある一方，作成試料を一度分散させ，マイクログリッド上にのせる処理を施しているために，元の状態では単層カーボンナノチューブがどのように分布，どのあたりに生成されていたかなどの観察が不可能である．

2.4. 走査型電子顕微鏡（SEM）による分析方法

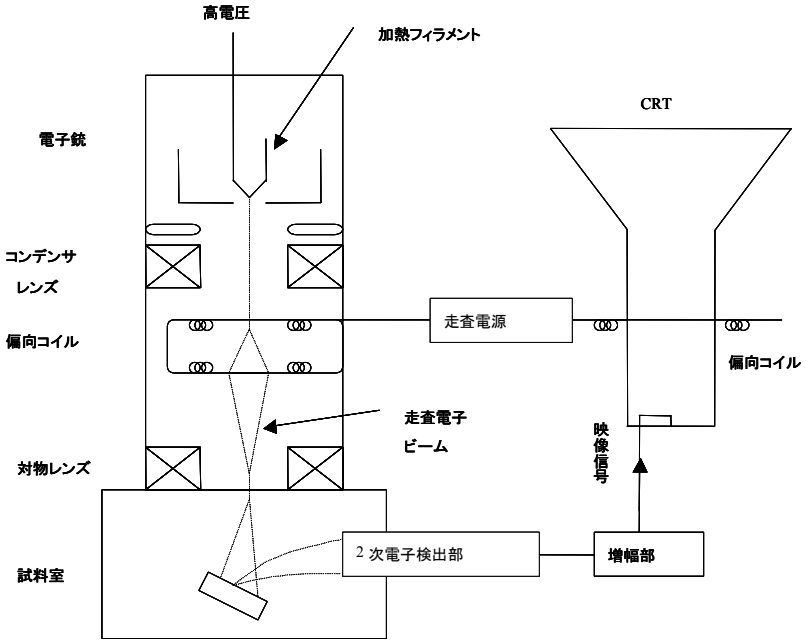


Fig. 2.15　Schematic of TEM system.

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．Fig. 2.15 に SEM の原理を示す．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．

SEM 観察は物質の表面散乱した電子を検出しているため 3 次元構造が観察できる．また作成した試料に何らかの処理を施さなくても直接試料を観察できるので，作成直後の状態を維持したまま内部の物質構成が観察できるところが特徴である．

単層カーボンナノチューブは束の状態で発見されることが多いので束の中身が多層であるのか単層であるか等の内部構造考察には不適である．SEM によって単層カーボンナノチューブを見つけることは難しい．しかし試料は作成されたままの状態で観察可能であるのでカーボンナノチューブとアモルファスカーボンのおおよその存在比率イメージとして捕らえることが可能である．

第３章　生成条件に関する実験

3. 生成条件に関する実験

本実験ではアルコールを用いた CCVD 法による単層カーボンナノチューブの生成を行う．序論で述べたように CCVD 法を用いたカーボンナノチューブの生成研究はいくつも行われているが，アルコールを炭素供給源として用いるのは初の試みである．そこで本実験方法の特徴を捕らえ，また生成条件の基本的なパラメーターについて詳細に検討していく．

実験結果を考察する際，評価する基準として用いたものは作成試料の純度，収率，直径分布である. 純度とは作成試料中の単層カーボンナノチューブと他の炭素物質（アモルファスカーボン，多層カーボンナノチューブ，ナノパーティクル，フラーレン等）との割合を示し，収率とは炭素供給源に対する単層カーボンナノチューブの生成量，もしくは触媒量に対する単層カーボンナノチューブの量を示す．大量合成法には共に重要な要素である．

3.1. アルコール CCVD 法とレーザーアブレーション法の比較

本研究結果の評価についてはまず基準となる条件で生成した試料と，単層カーボンナノチューブの標準的な生成法であるレーザーアブレーション法との比較を行い検討した.

アルコール CCVD 法の標準的な作成条件について

本実験の標準的な作成条件はエタノールを炭素供給源とし, 800℃で 10min.実験を行ったものを用いる．エタノールはデシケーター内に設置し，油圧ポンプで強制的に供給する形を取っているため人為的な条件が結果に反映されることが極力少ない状況となっている.

CCVD 装置の条件

触媒	: 鉄/コバルト (2.5/2.5wt%) ゼオライト担持物 30mg
炭素供給源	: エタノール
炭素供給方法	: デシケーターを用いた常温下自然蒸発方式
炭素供給源開放時間	: 10[min.]
電気炉温度	: 800[℃]

実験手順

① 試料をセットし A r ガス 300Torr，定流量で流した状態を保ち，800℃まで電気炉を昇温.

② 800℃に安定したら Ar 流を止め，エタノールを供給.

③ 10 分後，エタノール供給を止め，試料は真空状態で冷却する．常温付近まで下がったら実験

終了.

レーザーアブレーション法による試料作成条件について

レーザーアブレーション法により単層カーボンナノチューブを合成し，本研究内容のアルコールを用いた CCVD 法で作成した試料と比較する．レーザーアブレーション法での実験条件は最適値を用いている.

レーザーアブレーション法の実験条件

炭素ロッド	: Ni/Co:0.6/0.6 at.% 含有炭素ロッド
電気炉温度	: 1150℃
レーザー	: Nd:YAG pulse laser (10Hz)
レーザー強度	: 約 2.8 J/s
Ar 圧力	: 600Torr
Ar ガス流速	: 50sccm
実験時間	: 30min.

3.1.1. 比較実験の結果と考察

TEM による比較

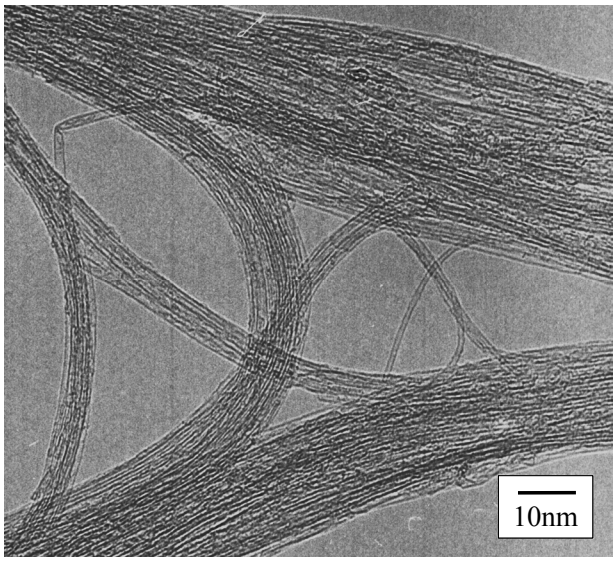


Fig. 3.1 Enlarged TEM image of SWNTs by CCVD method.

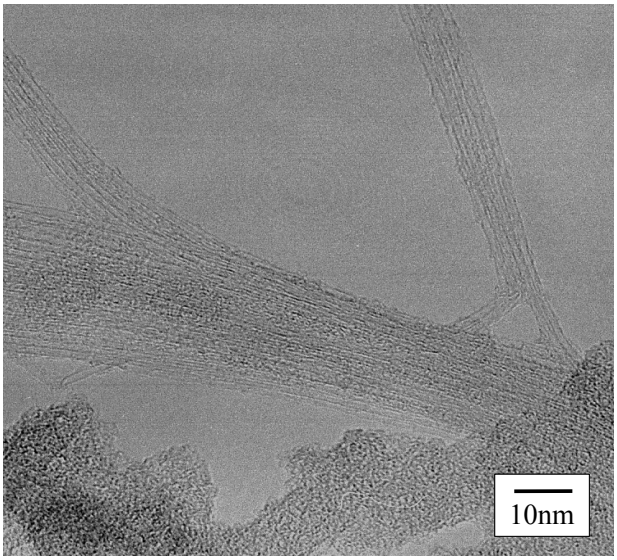


Fig. 3.2 Enlarged TEM image of SWNTs by laser ablation method.

Fig. 3.1 は 30 万倍で観察した典型的な TEM 写真である．直径およそ 1nm 程度の単層カーボンナノチューブがみられる．全体を通して特徴的な点は，バンドル内はすべて単層カーボンナノチューブのみで構成されており，多層カーボンナノチューブやナノパーティクルなどの単層カーボンナノチューブに類似した構造物がほとんど存在しないことである．また単層カーボンナノチューブを生成した場合，通常他のどのような方法を用いてもある程度生成されてしまうアモルファスカーボンがほとんどないことがわかる．以上よりこの実験条件で作成した試料は高純度で単層カーボンナノチューブを生成することが可能であることが示された．

一方 Fig. 3.2 はアルコール CCVD 作成試料との比較試料としてレーザーアブレーション法で作成した試料の TEM 写真である．Fig. 3.2 から単層カーボンナノチューブが直径 10~20nm 程度の太さのバンドルを構成していることが観察できる．レーザーアブレーション法ではこのように比較的太さのそろったバンドルで構成されることが多い．単層カーボンナノチューブの質は高く，欠陥構造が少ないことが予想される．しかし，単層カーボンナノチューブまわりにはアルコール CCVD 法と同様に極めて微量のアモルファスカーボンが堆積しているが，それとは別に直径 10~20nm 程度のアモルファス状の塊が多く存在している．アモルファスカーボンの量や形状についてはアルコール CCVD 法作成試料はレーザーアブレーション法作成試料にくらべて極めて少な

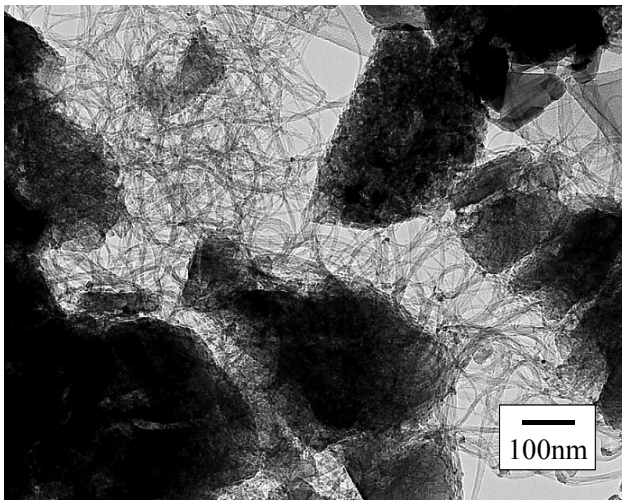


Fig. 3.3 TEM image of SWNTs by CCVD method. (ethanol, 800℃, 10min.)

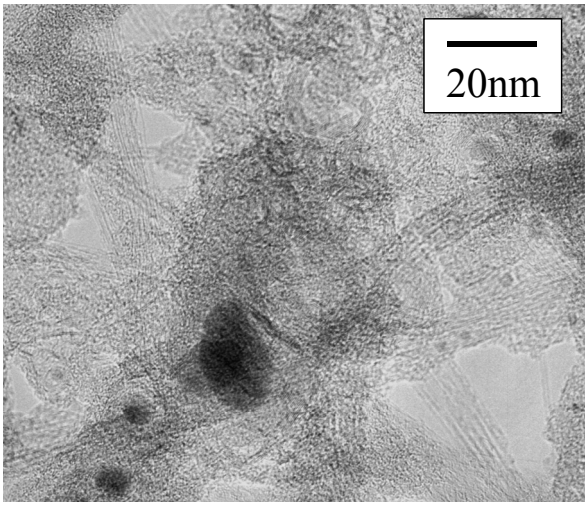


Fig. 3.4 TEM image of SWNTs by laser ablation method.

い状態であり，アモルファスのクラスターのサイズも極めて小さい状態である．レーザーアブレーション法では直径 10nm 程度の丸みを帯びたアモルファスカーボンが多く存在するが，これはアルコール CCVD 試料ではほとんど確認されなかった形状である．つぎに触媒については，アルコール CCVD 試料ではほとんど発見されなかったのに対し，レーザーアブレーション法試料では数 nm~20nm 程度の金属微粒子がいたるところで発見される．アルコール CCVD の触媒はゼオライト上に担持されたままであると考えられる．

Fig. 3.3 は CCVD 標準試料の TEM 観察を行い, 30 万倍の比較的低倍率で撮影したものである．中央に絡み合っているものが先ほど観察した単層カーボンナノチューブで構成されているバンドルである．数十本が束となって直径約 10nm 程度の太さになっている箇所が多く見られる，黒い構造物はすべてゼオライトであり，そこからバンドルが成長しているのが確認できる．アモルファスカーボンについては中央部に固まりのようなものが確認できるがバンドルの量に対するアモルファスの量は極微量である．安定した構造物（多層カーボンナノチューブやナノパーティクル）はこのスケールでもほとんど確認されない．それに比べ Fig.3.4 のレーザーアブレーション試料はアモルファスカーボンや触媒微粒子が大量に存在し，大きな割合を占めている．比較した場合，アルコール CCVD では生成物の大部分は単層カーボンナノチューブであるのに対し，レーザーアブレーション法では多くの不純物が生成される．アルコール CCVD 法は単層カーボンナノチューブの高純度生成が可能である．

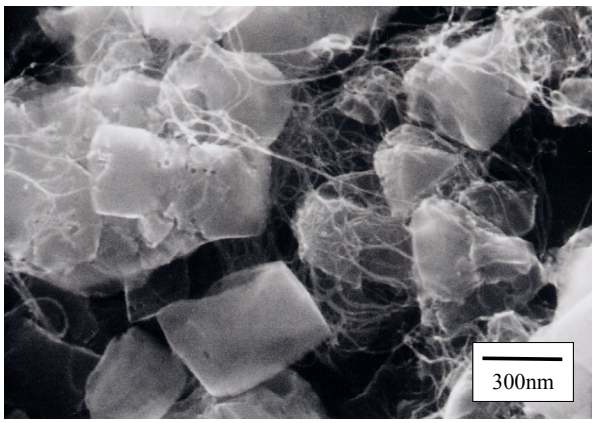


Fig. 3.5　SEM image of SWNTs by CCVD method.

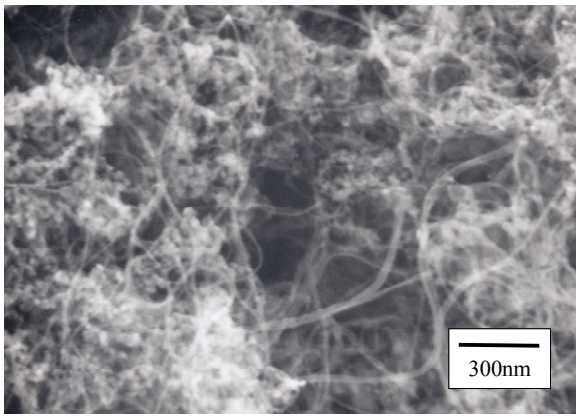


Fig. 3.6　SEM image of SWNTs by laser ablation method.

SEM による観察

Fig. 3.5 はアルコール CCVD 試料の SEM 写真で，比較的低倍率で全体を見渡したものである．長さ数百 nm 程度の丸い石のように見えるゼオライトと直径 10nm 程度のバンドルが大部分を構成しておりこの倍率で確認できる大きさのナノパーティクルなどの構造物はない．ゼオライトに対する単層カーボンナノチューブのバンドルの量は十分であり，大量合成されていることが確認できる．バンドルの構成や太さについては Fig. 3.3 の TEM 写真で考察した結果と矛盾がないことが確認できる．

Fig. 3.6 はレーザーアブレーション法作成試料の SEM 写真である．TEM 観察と同様単層カーボンナノチューブがバンドルで存在し，アモルファスカーボンは粒上の塊となっている．アルコール CCVD 法作成試料と比べるとアモルファスカーボンの量は極めて多量である．TEM での観察結果と同様にアモルファスカーボンは丸みを帯びた比較的大きなクラスター状態で存在し，CCVD 法での形成状態と異なる．

ラマン分光測定結果

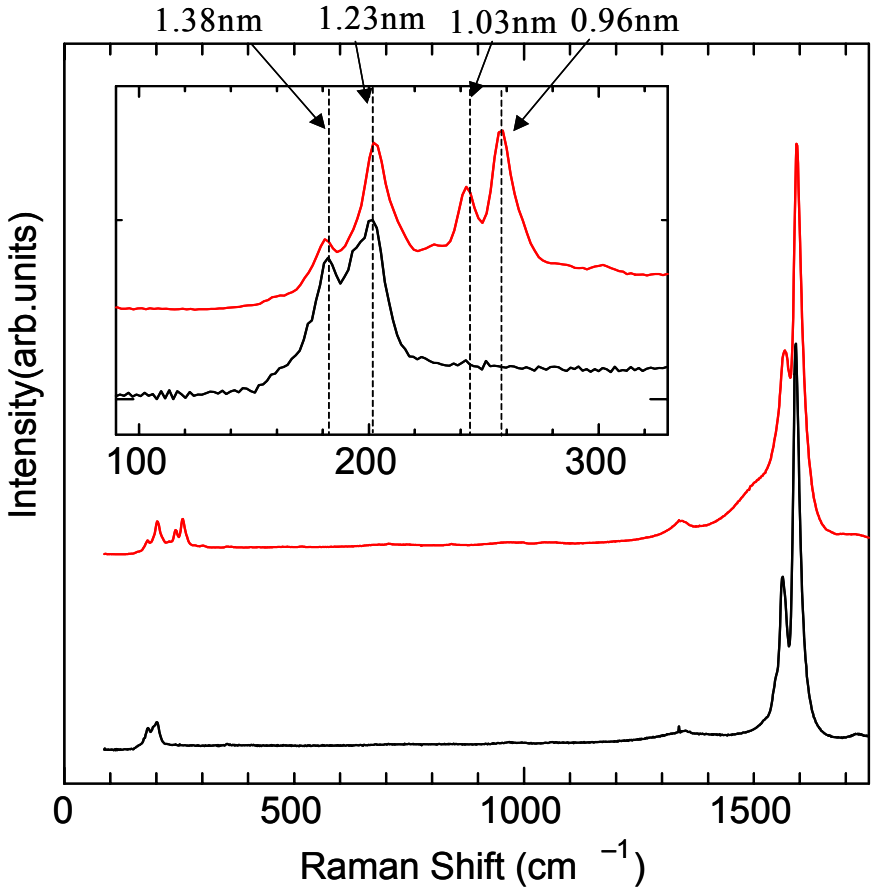


Fig. 3.7　Raman spectra of SWNTs.

(Red: CCVD method, black: laser ablation method)

Fig. 3.7 は励起波長 488nm で同じ標準試料をラマン分光測定した結果である．赤線はアルコール CCVD 法，黒線はレーザーアブレーション法作成試料のラマン分光測定結果である．左上部のグラフは 100～300cm^{-1} 付近を拡大したものを掲載した．

アルコール CCVD 法作成試料について

まずはアルコール CCVD 法での作成試料の分析を行う．単層カーボンナノチューブをラマン測定した場合には波長 150～300cm^{-1} 付近（ブリージングモード）と 1590 cm^{-1} 付近（G バンド付近）に特徴的なピークが確認できる．測定試料はブリージングモードに関して 201，241，257 cm^{-1} などのピークが確認でき，G バンド付近には 1591cm^{-1} と 1566cm^{-1} にピークが確認される．これらのピークは単層カーボンナノチューブに特有のものであり，試料中に単層カーボンナノチューブが存在していることがラマン分光測定によっても明らかである．ブリージングモード付近のラマン

シフトの値は単層カーボンナノチューブの直径に反比例するといわれており，おおよその直径分布が見積もることができる．ブリージングモードの中で特に高いピーク値をもつものについて直径を見積もったところ，201，241，257 cm^{-1}はそれぞれ 1.23, 1.02, 0.96nm の直径に対応する．共鳴ラマン効果が働き，ピークの高さの絶対値が直接その直径を持つチューブの量に比例していないため正確な量を見積もるのは困難であるが，直径分布は 0.9～1.3nm あたりにあることが確認できる．

次にカーボンネットワークの欠陥構造に起因すると言われている D バンド（1345cm^{-1}付近）に幅の広いわずかなピークが確認できる．作成試料では D バンドに対する G バンドのピークの高さ（G/D 値）は十分に大きな値をとっており，高純度で単層カーボンナノチューブが生成されていると思われる．

レーザーアブレーション法との比較

ブリージングモードから予想される直径分布の違いを見るとアルコール CCVD 法の直径約 0.9~1.3nm に対してレーザーアブレーション法では直径 1.2~1.4nm 程度であり比較的直径が太く，分布としては狭い直径分布をもつことがわかる．次に G/D 値はレーザーアブレーション法の方が大きな値を示すが，これは先ほど視覚的な考察をおこなったものとは矛盾することになる．しかしこの矛盾は D バンドのピークに起因している物質を考えると説明がつく．D バンドとは欠陥構造に起因するピークであるので，アモルファスカーボンの量にも質にも比例し，また単層カーボンナノチューブ内の欠陥にもよるものである．レーザーアブレーションの試料中のアモルファスカーボンは直径 10~20nm ほどの塊であり，結晶に近い構造をもつと考えられるが，アルコール CCVD 試料ではアモルファスカーボンは非晶質であり，D バンドに反応しやすい形状であった可能性が高い．また単層カーボンナノチューブの質に対する評価も必要となるのでまったく異なる条件である両者を単純に G/D 値で比較することは危険であり，視覚的な考察をとともに総合判断が必要になる．

結果と理論計算式の比較

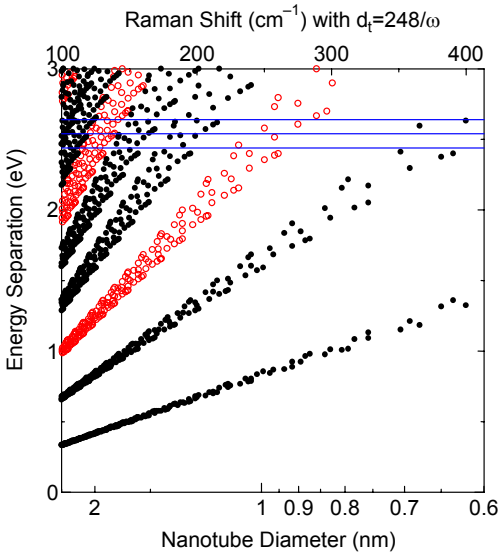


Fig. 3.8　Kataura plot

単層カーボンナノチューブは円周方向に沿った方向での周期境界条件による量子化により，ある特定の許された波長の電子の波だけが存在することができ，その方向では電子準位の量子化が生じる．一方チューブ軸に平行な方向への量子的な閉じ込めはないが一般に低次元性の特徴であるヴァン・ホーブ特異性と呼ばれる状態密度の発散現象が生じる．従って単層カーボンナノチューブの電子状態は広いバンド状態ではなくて，一次元に特有な多くのサブバンドの集まりで表されるものとなる．片浦らは，様々な単層カーボンナノチューブのバルク固体に関して共鳴，非共鳴ラマンを測定して，バンド計算と非常によく対応する結果を得ており，電子状態の状況ならびに電子構造の幾何依存性を実験で明らかにしている．これらの研究結果をもとに，本実験で作成した試料のラマン測定結果を理論計算されたギャップエネルギーと比較してみた．理論計算式の係数の共鳴積分値を 2.99eV，炭素間距離に 0.144nm を用いている．

具体的に本実験の条件と照らし合わせるために Fig. 3.8 に本実験のラマン分光分析に用いている励起光 488nm のエネルギー値（2.54eV）に線を引いた．この線上に乗っているものは電子密度のバンドギャップエネルギーが励起光に近い値をとり，共鳴する単層カーボンナノチューブの種類を示している．この線上に乗っているかもしくはその近辺のカイラリティーを持つチューブがラマン測定されると予想される．反応可能な範囲を 2.54±0.1eV とした．Fig. 3.9 はラマン測定結果と，その近傍の理論計算のエネルギーギャップ値を載せたグラフをならべたものである．ラマンシフトと直径の関係を d(nm)=248/ω(cm^{-1})で換算し，理論計算のエネルギーギャップ値と実験のラマン測定結果の整合性を検討してみた．詳しく対応を見ていくと，180,203cm^{-1} は半導体ナノチューブに対応し，241,257,301cm^{-1} については金属ナノチューブに対応している．理論計算とラマン結果が極めて高い一致を見ている．金属チューブに関しては 240~300cm^{-1} あたりで共鳴する条件を満たすチューブのカイラリティーは数えるほどしかなく，各々のピーク値に対し反応しているチューブのカイラリティーをほとんど特定できる．2.54±0.1eV の直線と金属チューブ領域と示す範囲で囲まれる領域には低周波数側から順にカイラリティー（m,n）について以下の 4 つが検出される．

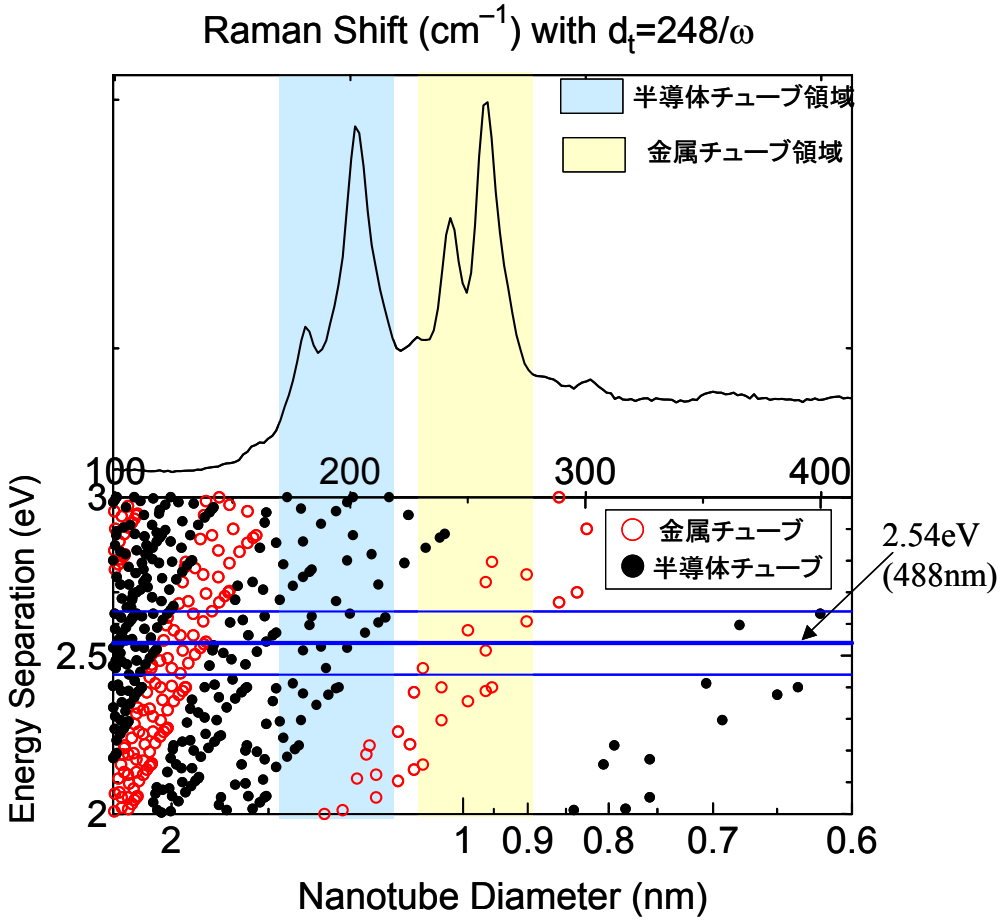


Fig. 3.9　Comparison of Kataura plot and Raman spectrum

（m,n）＝（13, 1），(10, 4)，(7, 7)，(8, 5)

この領域のラマンピークは

241,257,301 cm^{-1}

であり，このうちいずれかが対応している可能性が高い．検出されたカイラリティーには特に傾向はなくカイラリティー制御についてアームチェア型に近いチューブが選択的に生成されるなどの諸説があるがこの結果から，この試料中にはある偏ったカイラリティーをもつものが選択的に生成されているという可能性は低いと思われる．

TGA 分析（Thermo Gravimetric Analysis）

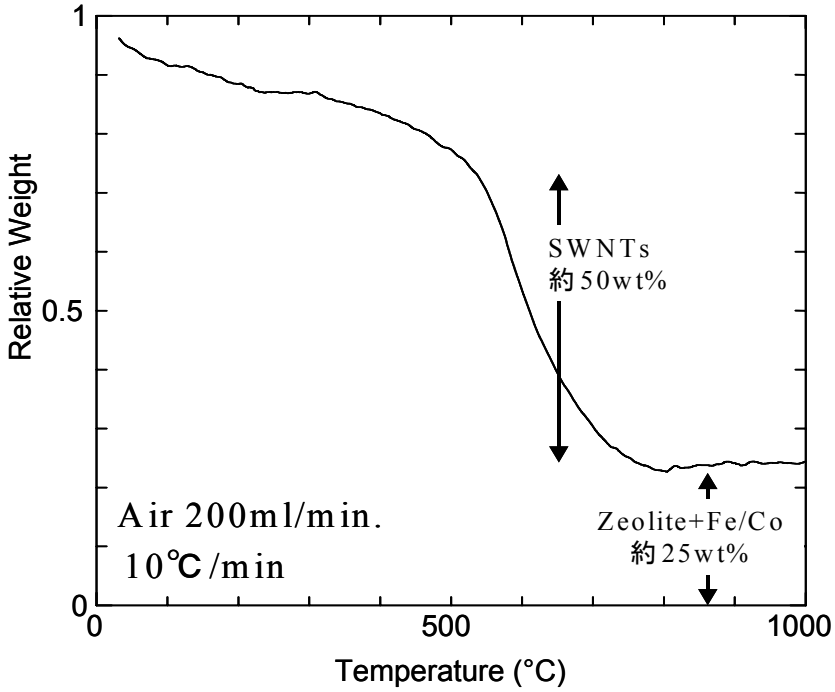


Fig. 3.10 TGA analysis of SWNTs sample by alcohol CCVD.

大量合成を念頭においた場合，収量は極めて重要な要素である．しかしながら現在の実験装置では真空引きの過程で触媒試料が吸引されてしまう．そのため作成試料の重量から収量を見積もることが困難である．そこで収量について考察するために TGA 分析を行った．TGA 分析により，作成された試料の中にはどの程度の単層カーボンナノチューブが含まれているのか（質量パーセント）を調べることが可能である．具体的には一定流速の空気を供給されている中で試料を 10℃/min の割合で加熱していく．その過程で試料の質量減少量を観測していくものである．試料中の炭素含有物は空気中の酸素と反応し気体となって取り除かれていくが，その過程および各成分の酸素との反応性の違いを利用し，試料中の構成物質の割合を見積もる．Fig. 3.10 に TGA 分析結果を示す．本実験の試料中には主に単層カーボンナノチューブ，アモルファスカーボン，多層カーボンナノチューブ，ナノパーティクル，ゼオライト，金属触媒が含まれているが，試料内の物質のうち不安定な構造を持つものから破壊がはじまる．Fig. 3.10 の中で温度 20～550℃まで徐々に減少してくのはアモルファスカーボンの成分であると考えられる．またゼオライトは常温下で水分を吸着しており，昇温とともにゼオライト内部に数パーセント含まれている水分が蒸発していく過程も含まれると思われる．次に 550℃～750℃の温度領域に入ると急激に重量が減少してくる．これは試料内に最も多く存在する単層カーボンナノチューブの破壊の過程である．単層カーボン

ナノチューブの質量減少温度に幅があるのは単層カーボンナノチューブの直径分布に関係する．すなわち細いものは太いものよりも不安定であり，燃焼温度が異なってくることに起因すると考えられる．この領域で減少した質量から単層カーボンナノチューブの収率を見積もると，およそ50wt%ほどであり，極めて高い収率である．さらに温度を上昇させた部分では，800℃以上で質量減少は飽和し，それ以上減少しなくなるが，これらの残留物の大部分はゼオライトであると思われる．本実験で用いたゼオライトは熱に対して安定な構造であり，800℃程度の温度ではほとんど破壊されないものである．この残留ゼオライトは全体の質量に対して約 25wt%ほどである． ゼオライトに対する単層カーボンナノチューブの質量を収率として考えた場合約 200wt%であり高い収率を示す．この結果はラマン分光測定結果で G/D 値を見積もったものとは異なり，信頼性を有する結果でありこの結果から高収率であることが明らかとなった．

HiPco による作成試料との比較

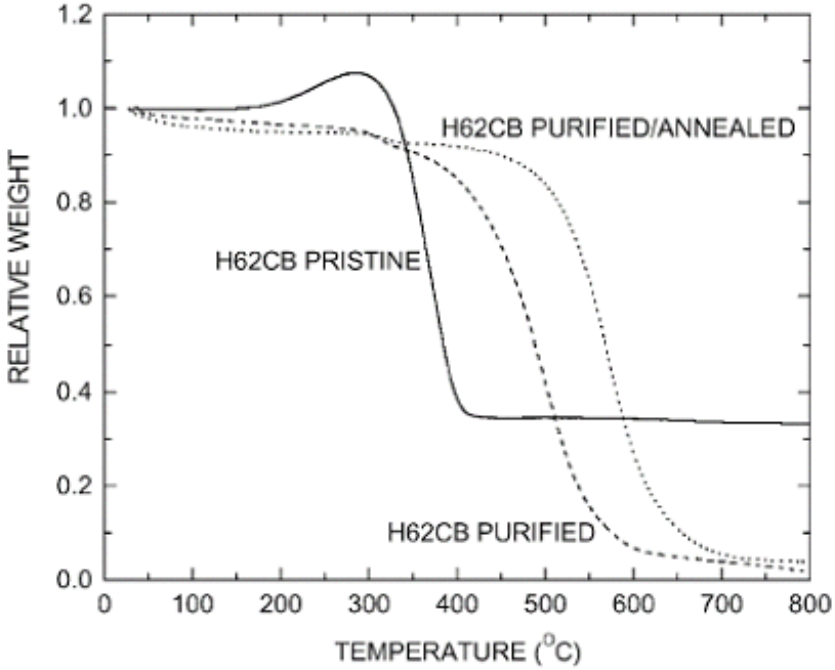


Fig. 3.11 TGA of sample by HiPco.
W.Zhou, et al., Chem. Phys. Lett., 350 (2001) 6-14.

TGA での測定結果を検証するためにすでに製品として単層カーボンナノチューブの販売をはじめている Smalley らの使用している HiPco を用いた単層カーボンナノチューブの TGA 分析結果と比較した．Fig. 3.11 は Smalley らが HiPco によって生成した試料の TGA 結果である．論文中で掲

載されているTEM写真とアルコールCCVD作成試料のTEMを比較すると同じく高純度生成であるがアモルファスカーボンの量は本実験の生成試料に比べると多い印象である．また金属触媒については単層カーボンナノチューブの側面に大量に付着しており，アルコールCCVDとは大きく状態が異なる．Fig. 3.11のTGA分析結果を考察する．まず空気の供給条件については昇温速度は5℃/min.と本実験試料の測定に比べると遅いが，用いた空気流量が100ml/minと半分であるので供給酸素状態としては同様であるとしてよい．太線で表される結果が元の生成試料をそのまま分析したもの，H62CB PURIFIEDで示されるものが精製を施したもの，H62CB PURIFIED/ANNEALEDで示されるものが精製と高温アニ―リング過程を施したものである．精製過程は鉄微粒子を溶かし，アモルファスカーボンを除去している．アニ―リング過程は高温で単層カーボンナノチューブを加熱し，欠陥の修復を行うものである．

HiPco試料のTGA分析のうち元試料の単層カーボンナノチューブは350℃付近で燃焼しており，精製試料は500℃，精製＋アニーリング試料は600℃である．燃焼温度が単層カーボンナノチューブの質に関係しているとすると本実験装置で作成した試料はHiPcoに比べ，高品質であり，アニ―リング過程を含めたものに匹敵する．HiPco の元試料の燃焼温度が低いのは鉄触媒の影響で単層カーボンナノチューブの燃焼が促進されており，HiPco 試料中の鉄触媒が悪影響を及ぼしている可能性が論文の中で示唆されている．HiPco 試料の直径分布は本実験試料よりも細い直径分布を持つ．HiPco 試料は精製とアニーリング過程をほどこしてやっと本実験での作成試料と同等の燃焼温度になることや直径分布が細い事実などから総合して本実験の試料はHiPcoの試料に比べ熱安定性が高く，精製などの過程にも耐える可能性がある．大量合成に必要な条件は本実験での作成の試料の方が優れていると考えられる．

以上のTEM，SEM，ラマン分光測定結果，TGA分析結果からアルコールCCVD法の特徴は高純度，高収率の生成法であることが挙げられる．
直径分布はレーザーアブレーション法と比較して比較的細いものが生成され，分布の領域は広い．
さらに詳しくこの方法の特徴をつかむべく生成条件のパラメーターをふり，試料を作成した．

3.2. 生成条件の基本的なパラメーターに関する実験

レーザーアブレーション法との比較を行って，アルコール CCVD 法の特徴や性質について理解した．序論に記載したように CCVD 法を用いたカーボンナノチューブ生成研究は数多く行われているが，アルコールを炭素供給源として用いるのは本実験が初の試みである．そこで本実験の基本的な事項を分析していく必要があり，生成条件について基本的なパラメーターについて考察した．具体的な条件パラメーターとして以下の 4 つを考察する．

3. 温度依存性
4. 圧力（流量）依存性
5. 実験時間依存性
6. 炭素供給源となるアルコールの種類

実験条件

触媒	: 鉄/コバルト (2.5/2.5wt%) ゼオライト担持物 30mg
炭素供給源	: エタノール
炭素供給方法	: デシケーターを用いた常温下自然蒸発方式
炭素供給源開放時間	: 10[min.]
電気炉温度	: 800[℃]

以上の条件を標準値とし，各パラメーターについての依存性を調べる．

Table 3.1 Experimental parameters *黄色はスタンダード条件

温度	550℃	600℃	650℃	700℃	800℃	900℃
圧力 / 流量	1.4Torr / 0.117g/min.		2~3Torr	11Torr / 3.26g/min.		14~16Torr / 3.72g/min.
時間	5mim.		10min.	30min.		120min.
アルコール種類	methanol			ethanol		

＊ 但し圧力依存性については供給方法を組替えてそれぞれの低圧条件を実現させた

3.2.1. 温度依存性に関する考察

電気炉の温度を変えた場合の生成試料の状態変化を調査した.

ラマン分光測定結果からの考察

電気炉温度 600～900℃まで変えて実験を行い，その試料をラマン分光測定にかけた結果をブリージングモードは Fig. 3.12 に，ストレッチングモードは Fig. 3.13 に示す．まずは Fig. 3.13 から直径を見積もると温度による直径分布の推移が観察される．前述のように共鳴効果があり，ブリージングモードのピークの分布がそのまま直径分布に対応していると解釈することはできないが，おおよその直径分布が予想できる．傾向として温度と共に低周波数側の，すなわち直径の太いものが増えている．さらに判りやすくするためにブリージングモードからノイズレベルを取り除き，検出可能なピークで分解を行った結果を Fig. 3.14 に示す．分解されたピークを直径分布に置き換えてプロットしてある．900℃の場合直径約 1.23nm が最も高いが，反応温度を下げていくと序々に 0.96nm のピークが支配的になっていき，さらに細い直径約 0.83nm のピークが温度降下とともに高くなっていく傾向がある．この傾向は主だったピーク値に関しては顕著に表れており，温度による直径依存が見出せる．つまり反応温度が低くなっていくに従って直径分布は細いチューブへと移行していく傾向が見出せる．

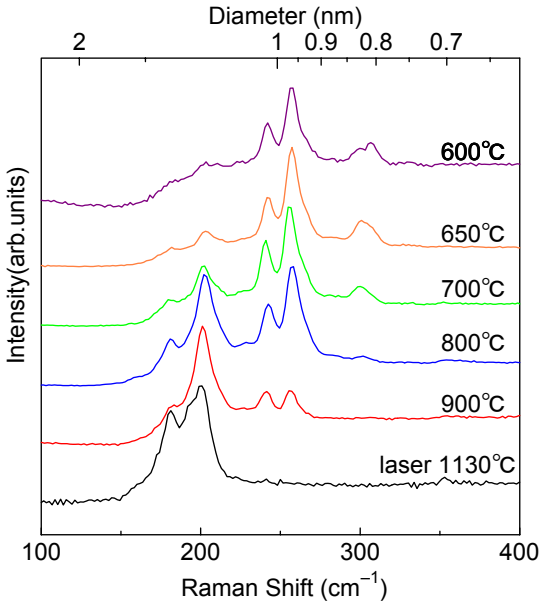


Fig. 3.12 Raman spectra of SWNTs generated at different temperature (breathing mode).

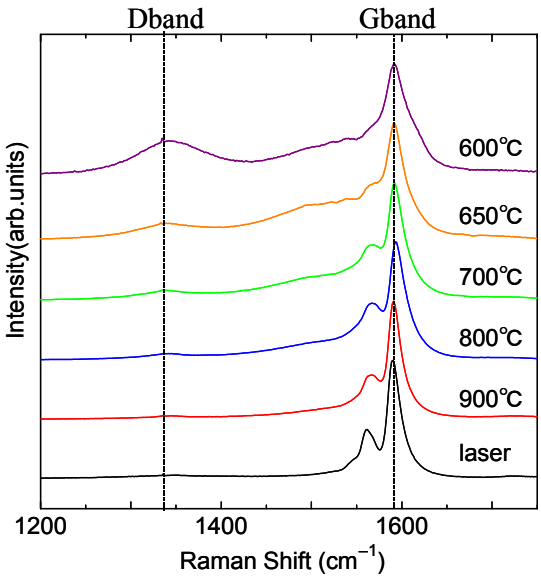


Fig. 3.13 Raman spectra of SWNTs generated at different temperature (stretching mode).

Table. 3.2　G/D ratio under different temperature.

Temperature(℃)	G/D
600	4.0
650	13.4
700	20.9
800	36.6
900	69.2

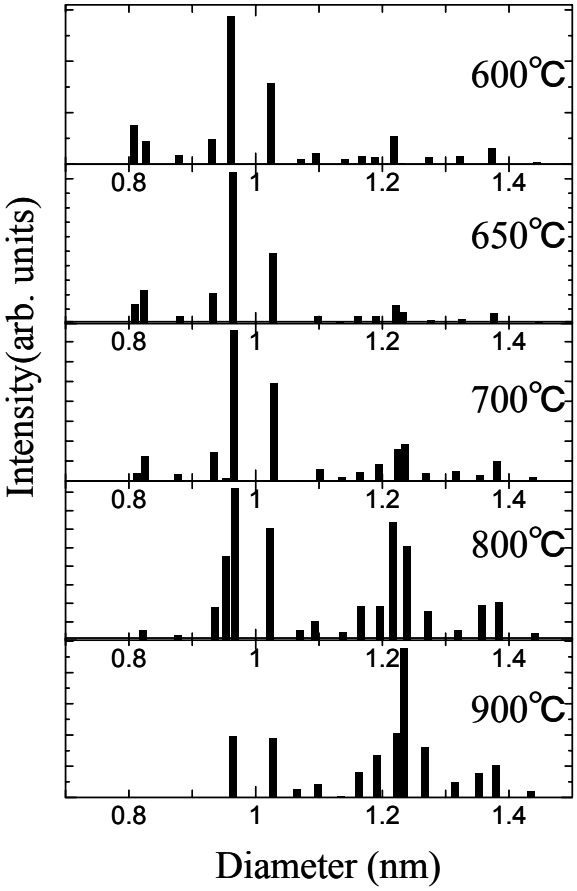


Fig. 3.14 Temperature dependence of the diameter distribution of SWNTs.

次にストレッチングモードの考察を行う．ストレッチングモードの波形は記載した600~900℃の温度領域では G バンド以外にも単層カーボンナノチューブの周期境界条件から生まれたピークが確認できる．ナノチューブの直径によって G バンドからのずれの量が変化しているが，いずれの温度であっても単層カーボンナノチューブに特徴的な波形を示しており，ブリージングモードとあわせ，単層カーボンナノチューブの存在が明らかである．

次に Table. 3.2 に各温度での D バンドと G バンドの比(G/D 値)をプロットした．G/D 値は 900℃で最大となり，温度と共に単調に減少している．レーザーアブレーション法との比較の際と同様 G/D 値に関しては D バンドの解釈としてアモルファスカーボンと単層カーボンナノチューブの欠陥構造とが混在しているので収率や純度を直接的に反映しているかは明確でない．しかし 900℃付近に高純度のポイントがあることは明らかである．しかしながら試料の色から炭素構造物を判断すると，800℃試料では実験後のゼオライト表面が黒色なのに対して，900℃では少し灰色がかっており，生成量としては 800℃が多いのではないかと考えられる．

TEM 観察結果からの考察

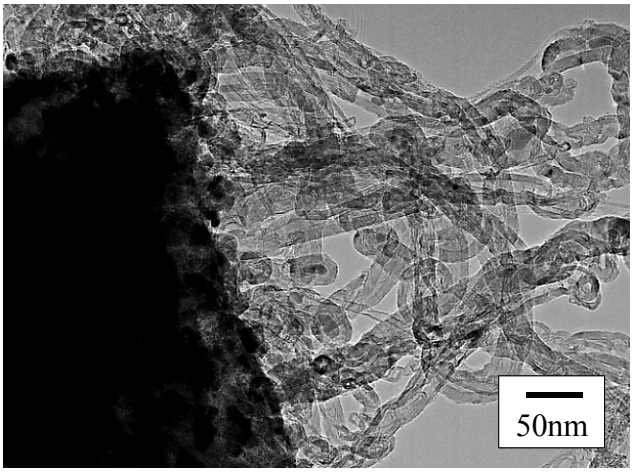


Fig. 3.14 SEM image of MWNTs (650℃).

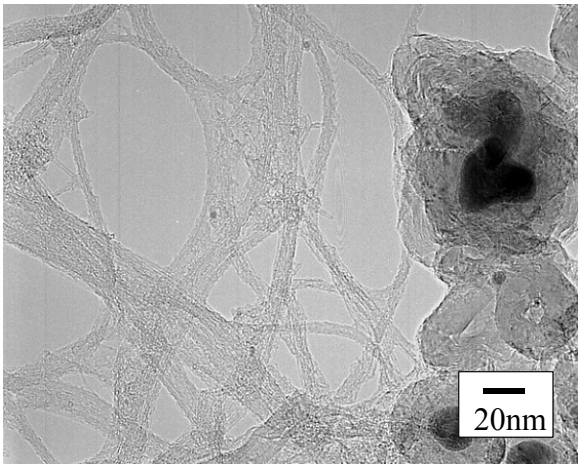


Fig.3.15 SEM image of SWNTs and nanoparticles (650℃).

Fig. 3.14 は 650℃で作成した試料の TEM 観察結果である．単層カーボンナノチューブに加え，800℃作成の試料では確認できなかった多層カーボンナノチューブが存在する．この多層カーボンナノチューブの直径は 20~50nm 程度であり，太いもので直径約 100nm である．単層：多層の存在割合は１：１ほどであった．つまりこのアルコール CCVD 法では温度を変化させることによって多層カーボンナノチューブを生成することも可能である．また Fig.3.15 に示すようなナノパーティクルも数多く生成されており，内包されている金属触媒の大きさは数十 nm 程度の大きさであり，触媒の焼結がおきていると考えられる．しかしながら直径数十 nm の触媒からは単層カーボンナノチューブは生成されておらず，この金属触媒が単層カーボンナノチューブの形成にかかわった形跡はみられない．この大きな金属触媒からは多層カーボンナノチューブやナノパーティクルが形成されており，そちらについての因果関係があると考えられる．

650℃での生成試料は多層カーボンナノチューブが生成されてしまい，高純度生成ではないが，比較的低温で単層カーボンナノチューブが合成されていることは興味深い．他の方法では 1000℃付近の高温で生成されており，これだけの低温での作成はまれである．3.1 に示した標準的な作成試料で高純度生成していたものは 800℃であり，比較的低温での生成法である．低温生成がアルコール CCVD 法の特徴として挙げられる．

3.2.2. 圧力（流量）依存性に関する考察

TEM 観察結果からの考察

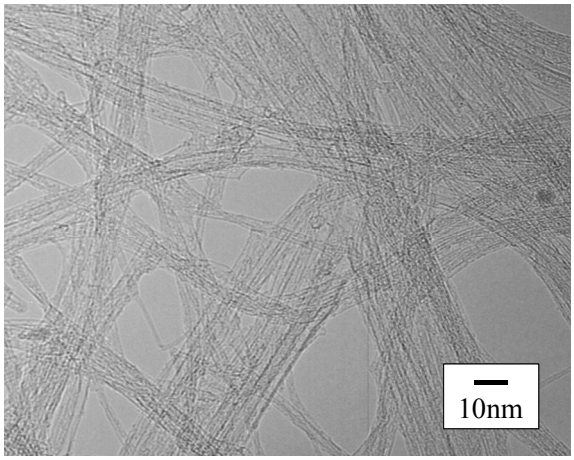


Fig. 3.16 SWNTs sample generated under low pressure(low flow rate)condition.

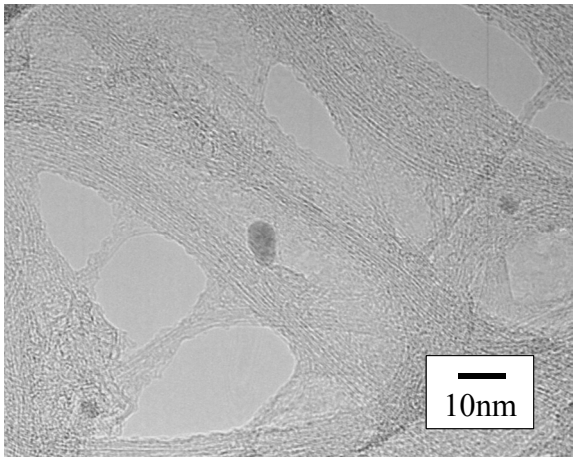


Fig. 3.17 SWNTs sample generated under high pressure(high flow rate)condition.

Fig. 3.16 は圧力 1.4Torr 蒸発エタノール量 0.117g/min.，Fig. 3.17 はピラニー計での圧力 14～16Torr，蒸発エタノール量 3.72g/min の条件中，共に 800℃，10min.で生成した試料の SEM 写真である．それぞれ低圧（低流量），高圧（高流量）での定常条件生成の基準として用いている．ここで注意するべき点として実験装置の章でも述べたようにピラニー真空計の測定数値は正確ではない. よって実験で減少したエタノール液量から流量を決定し, パラメーターとして記載している．低圧（低流量），高圧（高流量）はともに単層カーボンナノチューブが大量に生成されていたがアモルファスカーボンの割合に大きな違いが見られた．高圧（高流量）試料の単層カーボンナノチューブのまわりに多くのアモルファスカーボンが存在するが．低圧（低流量）試料では単層カーボンナノチューブまわりにはアモルファスカーボンはほとんどない．単層カーボンナノチューブの生成量は高圧（高流量）である Fig.3.17 の試料のほうが多少多い印象であった．また高圧（高流量）生成試料中にはわずかではあるが多層カーボンナノチューブのような物質が観察されたが，低圧（低流量）生成試料中にはまったく存在しなかった．触媒については低圧（低流量）のときにはほとんど観察されなかったが，高圧（高流量）のときには Fig.3.17 中で観察されるように直径数 nm の大きさのものを観察できた．単層カーボンナノチューブの高純度生成の場合，アモルファスカーボンの少ない状態が必要であり，圧力や流量は低圧（低流量）条件で行った場合にアモルファスカーボンが少ない高純度生成が可能となると予想される．

ラマン測定結果からの考察

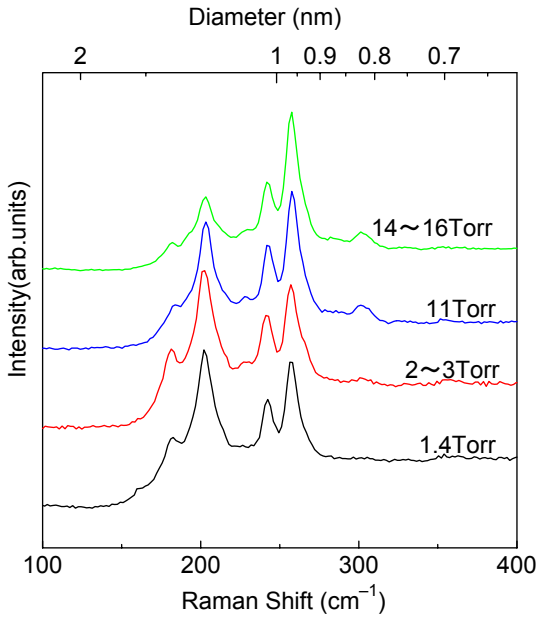


Fig. 3.18 Generation pressure dependence of the Raman spectra of SWNTs (breathing mode).

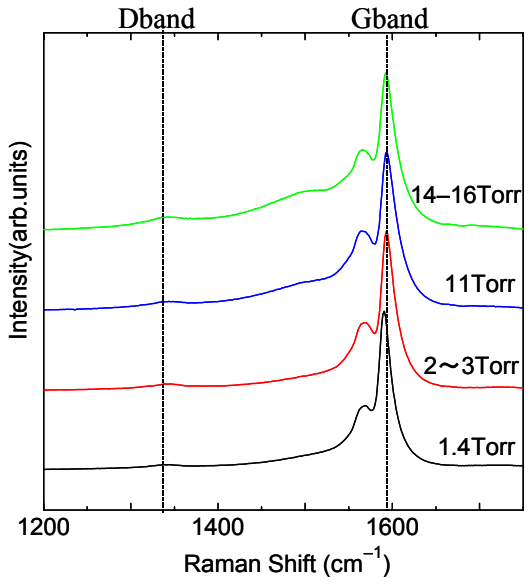


Fig. 3.19 Generation pressure dependence of the Raman spectra of SWNTs (breathing mode).

次にラマン測定で直径分布を見積もった．

Fig. 3.18,Fig. 3.19 はピラニー圧力をそれぞれ①1.4torr,②2~3torr,③11torr,④14～16torr の安定した状態で実験した試料のラマン測定結果であり，ブリージングモードの部分を拡大したものである．Table. 3.3 に圧力に対する流量を掲載した．①1.4torr,②2~3torr の波形は類似しており，直径分布に大きな違いは見られない．しかしピラニー圧力が③11Torr，④14～16Torr と高くなるに従って直径分布がやや細いものが増えてきている（ラマンシフト値が大きいピークの割合が増えている）．これらのことにより実験 3 から考察可能な事実として，チューブ径は供給圧力が高くなると太くなる傾向があること，またピラニー圧力 3Torr 以下では直径分布に大きな違いは見られないことがわかった．

Table. 3.3 G/D ratio under different pressure.

Pressure[Torr]	Flow [g/min]	G/D
1.4	0.117	69.8
2~3	計測不能	44.61
11	3.26	40. 0
14~16	3.72	23.9

3.2.3. 実験時間依存性に関する考察

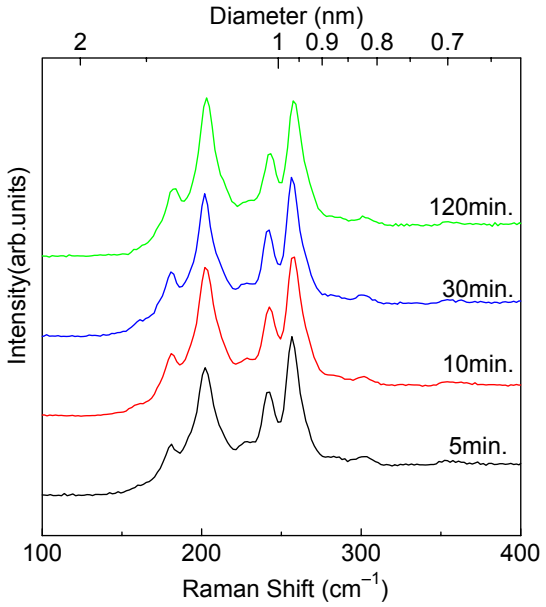


Fig. 3.20 Generation time dependence of the Raman spectra (breathing mode).

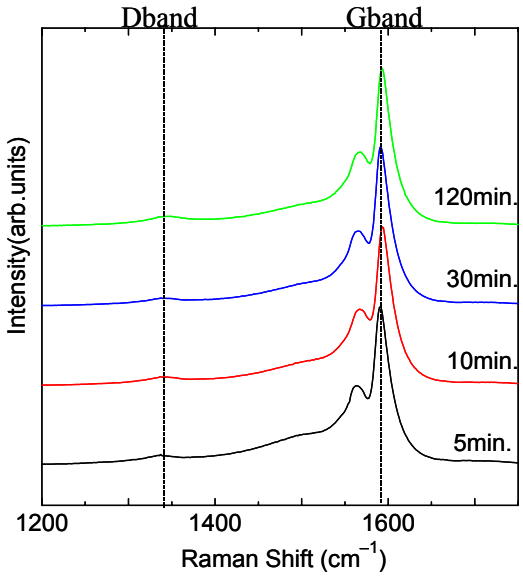


Fig. 3.21 Generation time dependence of the Raman spectra (stretching mode).

単層カーボンナノチューブはどの程度の時間をかけて生成され，またその生成がいつ飽和するのか，あるいは飽和した後にどのような物質が生成されるのかについて考察した．エタノール供給時間を 5，10，30，120 分と変えて実験を行い，そのラマン分光測定結果を示す．

Fig. 3.20 はそれぞれのラマン測定結果のブリージンモードを示している．強度の強いピークとして 203 cm^{-1} と 257 cm^{-1} のピークを見る．唯一 5 分で終了した試料だけわずかに 203 cm^{-1} よりも 257 cm^{-1} のピークが高くなっている．他の 10 分，30 分，120 分の形状は実験誤差の範囲であり，明確な違いは見られなかった．つまり 10 分以降はナノチューブの直径分布はほぼ変わっていないことになる．

10 分以降直径分布が変化しない原因として圧力(流量)依存性が考えられる．実験 3 で考察したように高圧（高流量）下での作成試料は直径分布が細い傾向があり，圧力がおよそ 3Torr 以下になると直径

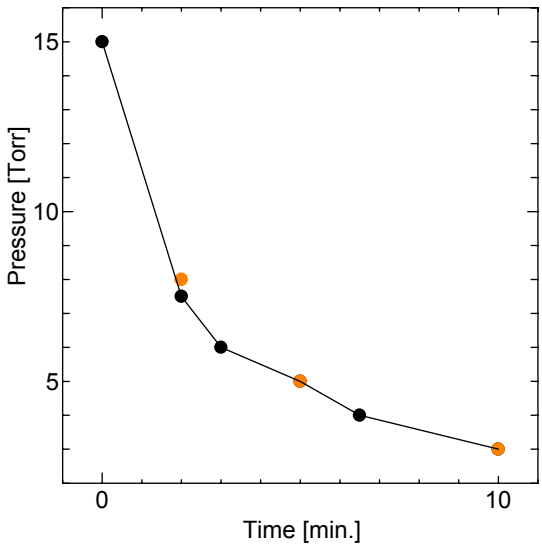


Fig. 3.22 Ethanol vapor pressure decay.

分布に大きな違いは見られなくなる. この実験で用いた供給方法の実験時間に対する圧力値を Fig. 3.22 に示した．この方法での 3Torr になる時間は 10 分後であり，矛盾なく説明がつく．つまりこの実験で用いた装置でははじめの 5 分は比較的高圧条件で作成されており直径分布は細いものが多い．しかし 5 分を過ぎたころには低圧になり，生成から 10 分以上経過した試料は成長していたとしても同じような直径分布で増えていくので直径分布が 10 分以降は変わらなくなると考えられる.

ストレッチングモードについては時間を変えた実験 4 パターンをそれぞれ比較した結果，大きな違いは見られなかった. G/D 比は 120 分のものが若干高いが, 測定誤差の範疇を超えておらず, 明確な増加とは判断しにくい．ほぼ同じ大きさであり試料内物質の構成割合に大きな変化はないと思われる. 時間的オーダーを考えると 120min.実験を行った試料は単層カーボンナノチューブの生成速度がはじめと比べ落ちていることが予想されるが，G/D 値はほとんど変化を見せない．単層カーボンナノチューブの生成とアモルファスカーボンの生成が独立であるのならば，長時間実験を続けることで G バンドの強度にかかわる単層カーボンナノチューブの生成量がおちていけばアモルファスカーボンのピークが相対的に高くなり，G/D 値は悪くなっていくはずである．つまりこの事実によりアモルファスカーボンは単層カーボンナノチューブ生成過程で生じており，反応が起こらない場合にはアモルファスカーボンも生成されないと考えられる．G/D 値は時間によって変化がなく，その比は生成条件に依存して決まる値であると考えられる.

最適条件が維持されなくなる時間を見積もるために時間を変えて実験を行ったが直径分布や D バンドからでは量的なものを見積もることが困難であった．しかしながら測定した試料の信号強度などは長時間実験したもののほうが多少ピークが高い傾向があり，わずかではあるが時間と共に試料内で新たな単層カーボンナノチューブは生成されていると思われる.

3.2.4. アルコールの種類依存性に関する考察

TEM 観察結果

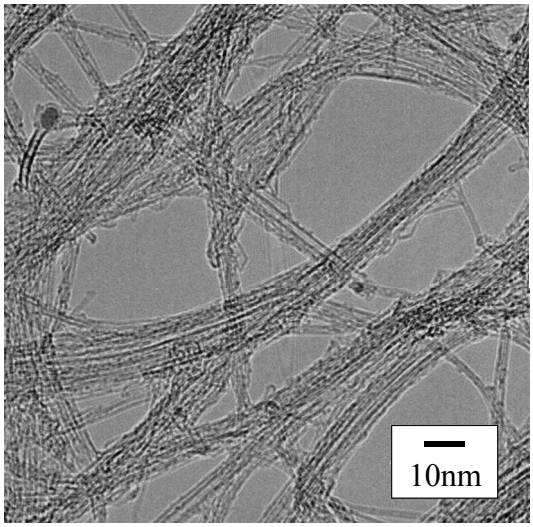


Fig. 3.23 TEM image of methanol generated sample.

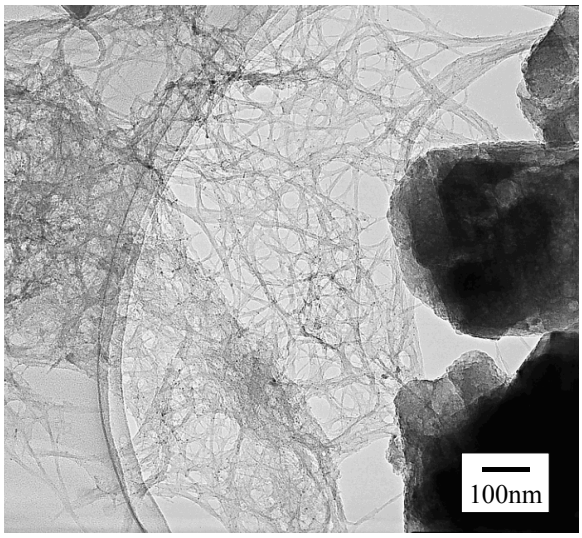


Fig. 3.24 TEM image of methanol generated sample (lower resolution).

Fig. 3.24 はメタノールを用いて 800℃で 10min.実験を行った試料の TEM 観察写真である．本実験装置の標準試料として用いたエタノール 800℃実験試料と同様，大量の単層カーボンナノチューブが生成されている．

Fig. 3.24 は低倍率で全体を見渡した TEM 写真である．十分な量の単層カーボンナノチューブが生成されている．しかしバンドルだけが絡み合っているという印象ではなく，アモルファスカーボンであると思われる成分がエタノール生成に比べると多く見られるのが特徴である．

ラマン測定結果

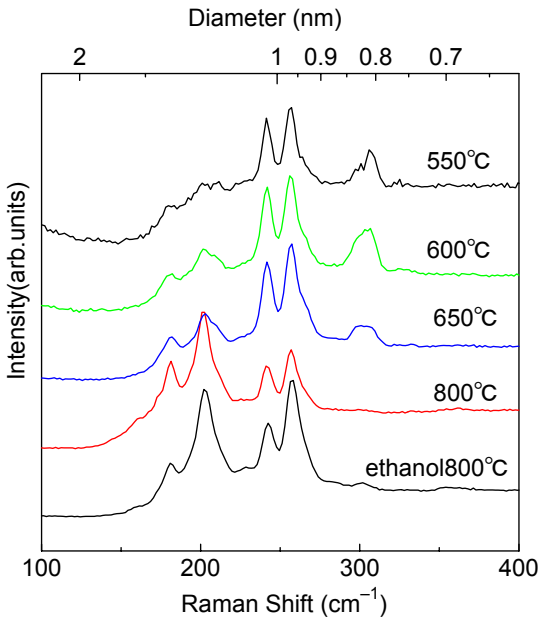


Fig. 3.25 Raman spectra of SWNTs generated at different temperature by methanol (breathing mode).

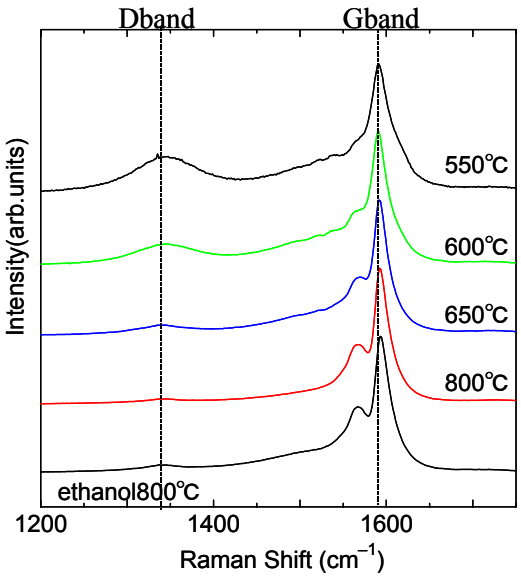


Fig. 3.26 Raman spectra of SWNTs generated at different temperature by methanol (stretching mode).

Fig. 3.25 はメタノールを用い，温度を 550～800℃の範囲で変えて生成した試料のラマン分光測定結果である．エタノールを用いて 800℃で生成した試料を比較として用いた．メタノール生成について，ブリージングモードから直径分布を見積もったところ 800℃については 1.23nm が主成分であり，エタノールで 800℃生成したものと比べると太いチューブが多く生成されている．圧力はエタノールの時と比べ多少高くなっている．これは蒸気圧を比べた場合メタノールの方が同じ温度であれば高い値を示すことから考えて当然である．エタノールの時と比べて高圧（高流量）である．しかしながらその直径分布は高圧（高流量）にもかかわらず直径分布は太いものが多い．温度降下に対し，直径が細くなっていくのはエタノー

Table. 3.4 G/D ratio at different temperature.

Temperature(℃)	G/D
550	4.3
600	7.8
650	21.5
800	50.0

ルの場合と同様であった．次にDバンドの高さを見積もった．エタノールのときと同様に温度低下とともにG/D比が悪くなっている．基本的に温度変化で現れる傾向はエタノールとメタノールで同様である．特徴としてはメタノールの方が同様の温度の場合G/D比がよいこと，直径分布が太いことが挙げられる．メタノールで作成した試料は最低温度 550℃でも作成できた．これはエタノールでの 600℃に比べさらに低い値で十分な量の単層カーボンナノチューブが作成されており，興味深い．

メタノールとエタノールの直径分布について

メタノールとエタノールを同じ条件で供給した場合にメタノールの方が高圧（高流量）であるのに直径分布は太い．この結果は先ほど示した圧力依存性と矛盾してしまう．しかしながら圧力（流量）を考えるのではなく炭素原子の供給量で表せば矛盾をある程度解消することができる．基本的に同じ温度であったらデシケーターを用いた供給方法であればメタノールの方が高流量となる．しかしエタノールは分子内に炭素原子を2つと考えれば炭素原子の供給量は流量の2倍である．具体的な数値として 650℃での流量はメタノール，エタノールそれぞれ 0.72g/min.,0.55g/min.であった．これをmol単位で表すとそれぞれ
0.225mol/min.,0.237mol/min となり，供給量は逆転する．これらの考えは推測でしかないが供給炭素原子量と直径分布について何らかの関係がある可能性は高いと思われる．

G/D 値からの総合的な見積もりについて

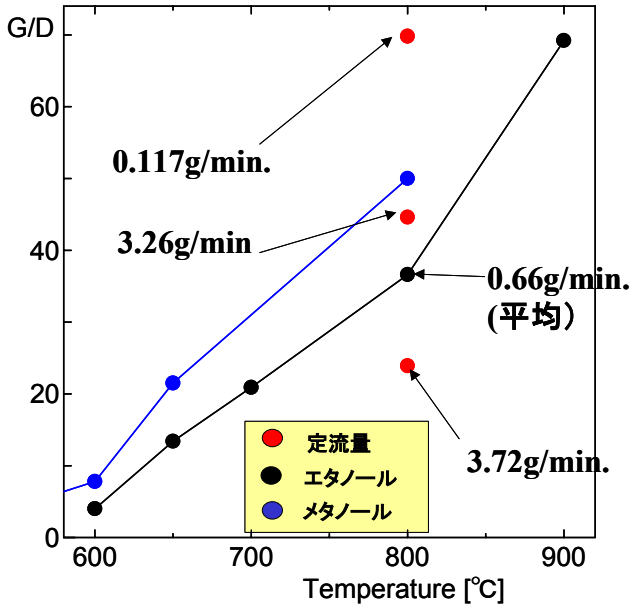


Fig. 3.26　G/D ratio under different generation conditions.

G/D 値については本実験で行ったメタノール，エタノール，圧力値について Fig. 3.26 にプロットした．異なる条件での値を比べることで純度や収率について総合的な判断をする．温度をパラメーターに振って G/D 値を求めたときには 900℃が最も高くなったが 800℃で圧力条件をかえて低圧（低流量）で供給すれば G/D 値は向上し，900℃とほぼ同じ値を示している．G/D 値が単層カーボンナノチューブとアモルファスカーボンの割合を表し，純度に対応すると考えるならば 800℃において最適条件は低圧（低流量）供給である．収率については 800℃が最適であるので供給圧力（流量）を下げ，長時間の生成を行えば純度の高い生成が可能である可能性がある．

また多層カーボンナノチューブが存在する領域は高圧（高流量）や低温生成の場合であり，G/D 値としては小さい値をとる領域である． G/D 値と多層カーボンナノチューブの生成に関係が見出せる．

実験時間については Fig. 3.26 にはプロットしなかったが G/D 値は似たような値を示す．このことは単層カーボンナノチューブの生成量が時間と共に減少とともにアモルファスカーボンの生成量も同様に減少していることが予想される．つまりアモルファスカーボンの成分については単層カーボンナノチューブ生成時に同時に生成されていると考えられる．

小括

実験パラメーターとして用いているものは圧力と流量と温度でありそれらについて直径分布や生成されるもの，G/D 値についてまとめると以下のような傾向を見出せる．

生成条件を変えることで直径分布はコントロールが可能であり，

傾向として

温度を上げるとチューブ径は太くなる．

圧力（流量）を上げるとチューブは細くなる．

圧力を（流量）を上げるとチューブ周りのアモルファスが多くなる．

が挙げられる．

また温度が 650℃の試料では視覚的観察によると多層カーボンナノチューブと単層カーボンナノチューブの存在割合が１：１程度であった．温度 800℃の試料では 95%以上の高い割合で単層カーボンナノチューブのみが生成される．

つぎに多層カーボンナノチューブは低温時（650℃）や高圧（14～１６Torr）で生成される，多層カーボンナノチューブが確認されるときにはそれと共に直径数十 nm ほどの金属触媒が存在する．両者には因果関係があると思われる．

第 4 章　生成メカニズムに関する実験

4. 生成メカニズムに関する実験

4.1. 生成メカニズム研究の背景

前章の実験での CCVD 法による単層カーボンナノチューブの生成において，炭素源としてアルコールを用いると高純度高収率で生成されることを明らかにできた．実験装置をスケールアップし，条件の最適化を行っていけば実際に単層カーボンナノチューブの低コストでの大量合成が十分可能である．多層カーボンナノチューブの大量合成についてもすでに多くのプロジェクトの目途がたっており，カーボンナノチューブについて大量合成の課題はクリアされつつある．残された課題はカーボンナノチューブの直径，カイラリティー制御であるが，詳細なメカニズムが明らかにされていない現状ではナノスケールでの形状制御は困難であり，解決がむずかしいと思われる．よってナノチューブの生成機構，特に単層カーボンナノチューブの生成機構の解明は必要不可欠であり，迫られた課題である．

また本実験装置は多く生成条件をパラメーターで変えて生成でき，生成機構の解明には適している．触媒径を固定した状態で炭素供給源の条件パラメーターを振ることが可能であるため炭素供給源と触媒を同時に生成するレーザーアブレーションでは不可能な実験を行い，新たな生成機構に関する事実を発見する可能性は十分である．

以上の理由により本実験装置は現在の課題である生成機構解明に向けた実験を行う上で有効であると考えられる．

4.2. 単層カーボンナノチューブ生成モデルの研究

生成機構は解明されていないが様々な実験結果からおおよそのガイドラインはほぼ解明できている．特にレーザーアブレーション法を用いた生成機構に関する研究は進んでおり，参考にすべき事実が多いので本実験に活かしていくことにする．

主にレーザーオーブ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，レーザーオーブン法による 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．また，オーブン温度を高くすると太くなる．さらに，レーザー蒸発のプ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．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．以下に現在までで提唱されている代表的な生成機構に

関するモデルを示す

4.2.1. 湯田坂らのモデル

湯田坂ら[11]は，様々な合金の触媒を用いたレーザーオーブン法による生成や CO_2 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 が生成するとの「金属粒子モデル」を提案している．

4.2.2. 都立大片浦らのモデル

Kataura[13]らは，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，キャップ状の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．

4.2.3. Smally らのモデル

なお，CCVD 法における SWNT の生成に関しては，Smalley ら[7]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，まず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

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．

4.3. 実験で考察する内容

生成機構解明とは様々なパラメーターが複雑に絡み合ったメカニズムであるため生成機構の解明といってもすべてを明らかにすることは不可能である．そこで本章でのメカニズムの解明は生成機構で最も重要である直径制御にかかわるメカニズム解明を具体的な目的とした．

単層カーボンナノチューブの直径に関係する基本的なパラメーターは

1. 金属触媒の種類
2. 金属触媒径
3. 反応温度
4. 炭素供給源の圧力や流速，流量

のいずれかもしくはそれらのいくつかがかかわっていると考えられる．
しかしながらこれらのパラメーターをすべて考察することは困難であると思われる．そこで本章の実験では単層カーボンナノチューブの直径が上記の金属触媒の径のみで決定づけられるか否かについて詳しく考察する．

4.3.1. 触媒の径について

メタノールからの生成において 800℃10 分で作成した試料を TEM 観察した際，Fig. 4.1 のような像がみられた．メタノールで作成した試料ではエタノールで作成した際にはあまり見かけなかった金属触媒が観察でき，そこから単層カーボンナノチューブが伸びているのが確認できる．左上部の黒い塊が金属微粒子であり，単層カーボンナノチューブが 2 本伸びているようにみえるが，詳しくみるとこの触媒は中央に左斜め上から線が見えることから 2 つに分かれていたものであると予想される．つまりこの写真に見える大きさの約半分の触媒（およそ直径 2.0nm ほどの球形であったと予想される）から直径約 2nm ほどの単層カーボンナノチューブが 1 本伸びていたものと思われる．Fig. 4.1 に示した場所以外にも同様の触媒が多数確認でき，また他の研究グループでも同様な金属触媒から単層カーボンナノチューブが伸びている状態を TEM で観察しており[12]，生成機構のモデルとしては大きな直径の金属触媒から数本の単層カーボンナノチューブが伸びるのではなく，小さな直径の触媒から 1 本の単層カーボンナノチューブが生成し，実験後触媒同士が焼結したものと考えるほうが妥当である．そこで本研究の前提として触媒の径が単層カーボンナノチューブ径と極めて近いと仮定する．

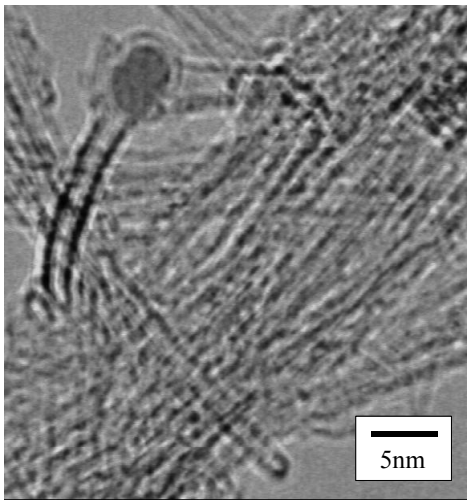


Fig. 4.1　TEM image (methanol,800℃) SWNTs from small catalysts.

4.4. 金属触媒間のシンタリング効果に関する実験

直径数 nm 程度の大きさの金属触媒は，温度の上昇によって流動性を持つと，近傍の金属触媒同士で結合し合うシンタリング作用（焼結）があると言われている．つまり異なる温度で実験を行った場合，温度によって触媒径が変化し，ナノチューブの直径構成に影響を及ぼしている可能性がある．触媒が焼結しているならば第 4 章の実験で単層カーボンナノチューブの直径分布が大きく変化する要因として触媒の直径分布の変化が挙げられる．そこで本実験に用いたゼオライト担持の鉄コバルト金属微粒子について，シンタリング作用（焼結）の有無を調べる実験を行う．

方法　通常の触媒を用いた場合と実験開始前に 900℃で 60min 間保持した触媒を用いた場合とでともに 650℃での実験を行い比較する．

実験Ⅰ（予加熱過程なし）実験手順

① 試料をセットし A r ガス 300Torr, 定流量で流した状態を保ち, 650℃まで電気炉を昇温.

② 650℃に安定したら Ar 流を止め，エタノールを供給.

③ 10 分後にエタノール供給を止め，真空状態で冷却．常温付近まで下がったら実験終了.

実験Ⅱ（予加熱過程あり）実験手順

① 試料をセットし A r ガス 300Torr, 定流量で流した状態を保ち, 900℃まで電気炉を昇温.

② 900℃に安定したら 60min. 間 Ar 流をそのまま流し続け触媒試料を加熱する.

③ 電気炉温度を 650℃に下げ，安定するまで待つ.

④ Ar 流を止め，エタノールを供給.

⑤ 10 分後にエタノール供給を止め，真空状態で冷却．常温付近まで下がったら実験終了.

4.4.1. 実験１の結果と分析

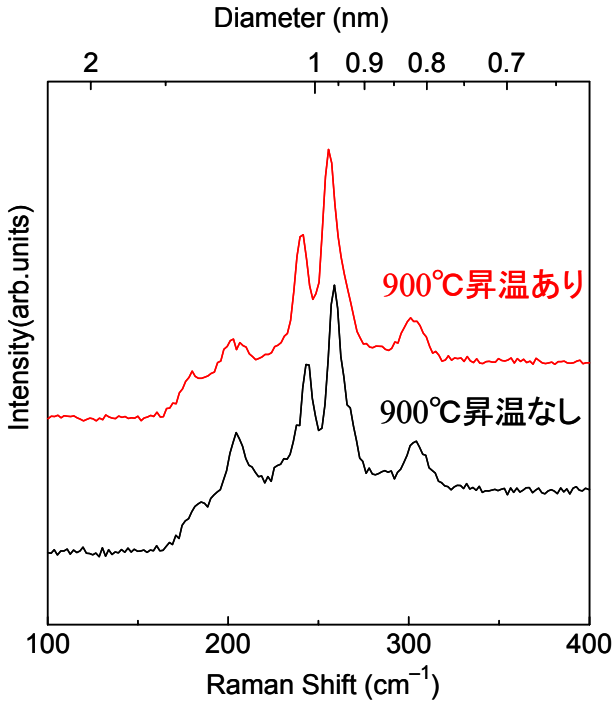


Fig. 4.2　Catalyst pre-heating effect on raman spectra.

Fig. 4.2 は触媒の焼結効果を調べるために行った実験 1 の試料をラマン分光測定した結果である．赤線が炭素供給開始以前に 900℃の高温で 1 時間置いたものであり，黒線が 650℃のまま実験開始したものである．もしも焼結効果が働いているのならば予め 900℃の高温に置かれた触媒はその時点で焼結を起こしているはずである．焼結により触媒の形状，直径分布に変化がおきれば単層カーボンナノチューブの直径分布になんらかの影響が現れると予想される．しかしながら Fig. 4.2 の両者の形状はほとんど変化がない．200cm^{-1} のピークが若干予加熱なしの試料のほうが高いが，これは誤差の範囲内である．この結果から実験で用いた触媒に関しては焼結の影響は考えづらい．つまりゼオライト上に担持されている金属触媒はアルコール供給以前の焼結作用は極めて小さいということが確認されたことになり，前章での実験で，様々な生成条件パラメーターによって直径分布が変化したことに関して焼結作用が影響している可能性は低いと考えられる．通常ならば触媒微粒子が数百℃環境下で直径数 nm 程度で維持されることは難しいはずであるが，ゼオライト表面に存在する最小口径(直径)0.74nm 程度の内部空間とつながる穴が触媒金属の配置

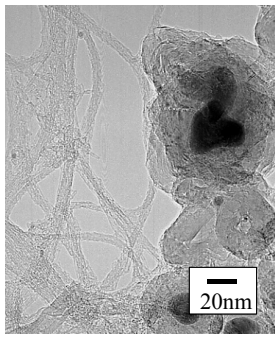


Fig.4.3　ethanol 650℃ sample.

と大きさを固定していると考えられる．すなわち，口径が 1nm 弱の穴に直径 2nm の触媒が担持されていると考えた場合，触媒が流動し，隣接する触媒と焼結する可能性は極めて低くなると予想されるからである．

ただし焼結の有無については注意が必要である Fig. 4.3 に示すのはエタノールを用いて 650℃で生成した試料の TEM 写真である．触媒は炭素膜に覆われた状態で存在し，大きさが 10~30nm 程度である．800℃ではこのような大きさの触媒が存在していなかったことから考えると 650℃の生成過程でシンタリングが起こっていると考えられる．実験１の結果で直径分布が変わらず，信号の強度も大きな変化がないことから考えて 650℃で単層カーボンナノチューブを形成する触媒についてのみシンタリングがないことが判明した．よってそれ以外の触媒についてはシンタリングの可能性が残されている．

4.4.2. 実験２　異なる温度での連続実験

一度 650℃で実験を行った後もう一度 800℃で実験をした場合，試料の直径分布はどのように変化するか，逆に 800℃で実験を行った後もう一度 650℃で実験をした場合を調べ，生成メカニズム解明の糸口とする．

おのおのの実験は標準的な実験条件で行っている．時間 10min.デシケーターによる供給である．

実験手順

③　条件１（650℃，実験手順は実験１の①と同様標準的な方法）で試料を作成し，取り出す．

④　その試料をもう一度セットし，条件２（800℃,実験手順は実験１の①と同様標準的な方法）で再実験する．

逆に　条件 2（800℃，実験手順は実験１と同様）で生成した試料を一度取り出し，その試料を用いて条件１（650℃）で再実験する．

4.4.3. 実験２の結果と考察

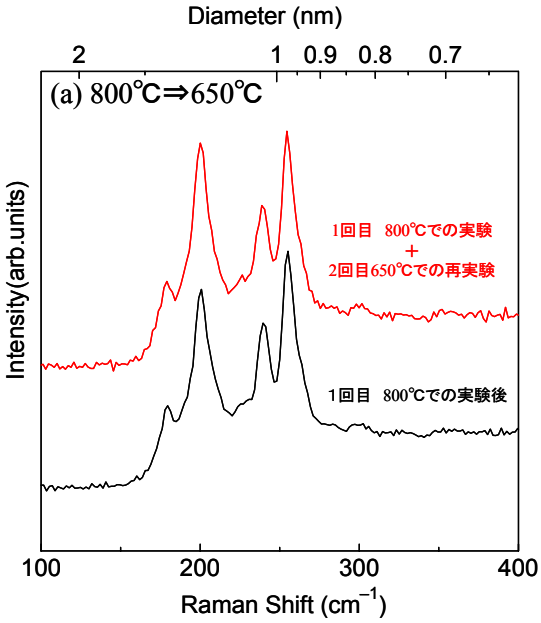


Fig. 4.3 2 つの異なる温度での実験（800→650℃）

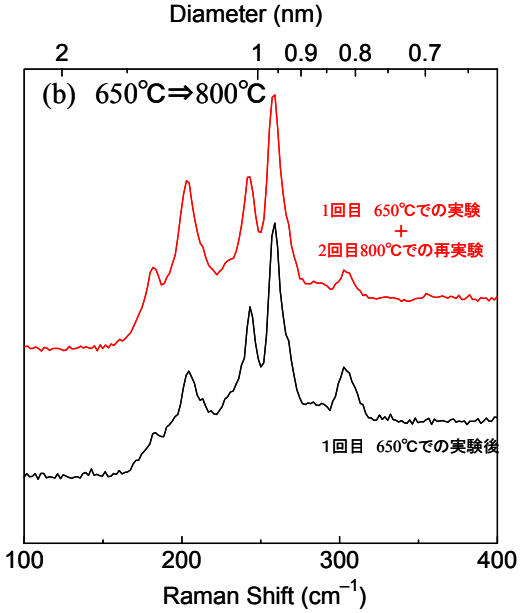


Fig. 4.4 二つの異なる温度での実験（650℃→800℃）

Fig. 4.3 は同一の試料に異なる温度でそれぞれ同じ時間だけ生成を行った実験であり，実験した試料の 1 度目の実験後と 2 度目の実験終了後のラマン測定結果である．Fig. 4.4 が 1 度目を 650℃2 度目の実験を 800℃で行った場合，Fig. 4.3 が，1 度目 800℃2 度目 650℃のパターンである．それぞれ黒線が 1 回目終了後の波形，赤線が 2 回目終了後の波形である．Fig. 4.3 の 800℃→650℃試料について，1 回目終了後も 2 回目終了後もともに直径分布はほとんど変わっていない．前章の実験からも明らかなように 800℃生成と 650℃生成では直径分布に大きな違いがあるため，本実験について 2 度目 800℃での実験後の影響でなにかしらの変化がおこるはずである．わずかな差異はあるが実験誤差の範囲であり 650℃での実験の効果が現れている形跡はほとんどないと思われる．特に 300cm^{-1} のピークであらわされる約 0.83nm については興味深い．このピークは前章の実験結果から，650℃の生成試料中には多く存在する成分であり，高いピークを示す．よって再実験後 2 回目の 650℃での生成後，300cm^{-1} 付近に高いピークが現れることが予想されたが，実際行ってみると Fig.4.3 に示すように実験後にはこのピークはほとんど検出されなかった．このメカニズムは以下のように予想される．つまり本来ならば 2 度目の 650℃の実験条件で生成される予定で

あった 0.83nm の単層カーボンナノチューブを合成する触媒はもうすでに使用されてしまっているために，新たに 0.83nm のチューブを生み出すことが出来ない状態であると考えられる．つまりそれぞれの温度で使用可能な触媒が決まっているのではなく，同じ触媒を利用して異なる直径の単層カーボンナノチューブが生成されていると考えられる．

次に Fig. 4.5 の 650℃→800℃の実験結果を考察する．一回目の 650℃が終了後の波形にくらべ，2 度目の 800℃での実験を施したことによって明らかに 1 回目の 650℃生成試料から比べ単層カーボンナノチューブが増えている．直径分布を考えた場合，203cm^{-1} 付近のピークが相対的に高くなり，全体の直径分布が多少太いほうに移行したように思われる．800℃での直径分布を示す単層カーボンナノチューブが増加した可能性が高い．この結果に対する解釈として温度による生成の活性化があるのではないかと思われる．650℃で生成される単層カーボンナノチューブの量は 800℃での生成量に比べ少ないことは Fig. 4.5 に示す 650℃生成試料と 800℃生成試料のラマンスペクトルの高さの違いから，また TEM 観察をした際のゼオライト量に対する単層カーボンナノチューブの量などからも明らかである．

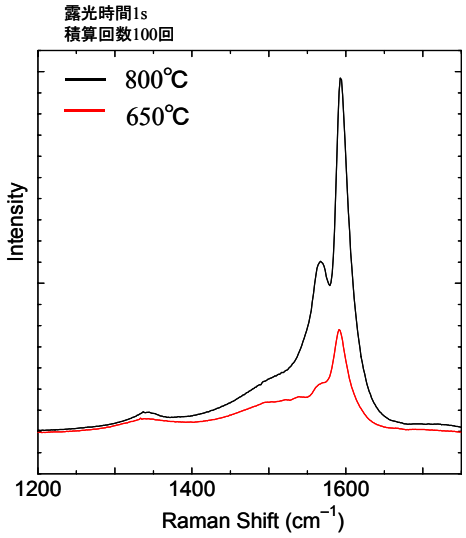


Fig.4.5　Raman spectra (650℃,800℃).

本実験でも 650℃で作成した場合使用可能な活性化された触媒にくらべ，800℃で作成した場合の方が多く触媒を活性化することができ，たくさんの単層カーボンナノチューブを生成ことが可能であると思われる．650℃では活用しきれていなかった触媒は 800℃で活性化し，800℃の温度に依存した直径分布で新たに単層カーボンナノチューブを生成できたのではないかと考えている．

単層カーボンナノチューブの直径決定の要因について

生成メカニズムに関する実験を行った結果，単層カーボンナノチューブの直径は触媒径のみに依存するわけではなく，温度や炭素供給源の生成条件で異なる直径の単層カーボンナノチューブを生成可能であることが明らかになった．生成条件に関する実験の中での結果で，800℃の触媒温度であるにもかかわらず圧力が変化すると直径分布が変化する．また炭素供給源をエタノールからメタノールにかえた場合にも直径分布が大きく変化する．これらの事実から考えて直径決定要因として炭素供給側の状態がかかわっていることは明らかである．触媒の温度だけで決まる要因で

はないと考えられる.

単層カーボンナノチューブ径と触媒径との関係について

本章での実験によって単層カーボンナノチューブの直径を決定付ける要因として触媒の直径のみに依存するわけではないことが示された．本実験で用いている触媒径の分布は常に同じ物を用いているために触媒径の形状や大きさを変えた場合に直径が変わるかどうかについては不明であるが，単層カーボンナノチューブの生成条件を満たす触媒であれば炭素供給側の条件を変えることで異なる直径のものが生み出される可能性をしめすことができた.

第 5 章　結論

5. 結論

5.1. 結論

本実験では大量合成法の確立を目的としアルコールを用いて CCVD 法から単層カーボンナノチューブを合成した．単層カーボンナノチューブの標準的な作成法であるレーザー蒸発法との比較によってアルコール CCVD 法の特徴をとらえた．

この方法は最適条件で生成すると多層カーボンナノチューブ等の構造物がまったく生成されずに単層カーボンナノチューブのみを高純度で生成することが可能である．また生成効率は十分に高く，単層カーボンナノチューブの新たな大量合成法と成りうるものである．

また基本的な条件パラメーターについて考察し，生成される単層カーボンナノチューブについて直径，収率等の傾向を分析した．実験によって明らかになった事柄を以下に示す．

- 生成温度領域は 550~900℃であり，比較的低温で生成が可能である
- 生成される単層カーボンナノチューブの直径分布については，温度が高くなると太いものが，圧力が高くなると細いものが 生成される．また逆に温度が高く，圧力が低くなると単層カーボンナノチューブの直径は細くなり，多層カーボンナノチューブが形成されはじめる．
- アルコールの種類に関してはメタノールとエタノールについて単層カーボンナノチューブが生成されることを明らかにできた．メタノールはエタノールにくらべ単層カーボンナノチューブの直径分布が太いものが生成される．

本実験装置を用いて単層カーボンナノチューブの生成メカニズムの解明を試みた．単層カーボンナノチューブの直径を決定付ける要因について着目し，様々な実験結果より直径を決定づける要因は金属触媒の直径のみによるわけではないことを明らかにした．ある数 nm 程度の金属触媒からは炭素供給条件を変えれば異なる直径の単層カーボンナノチューブ形成が可能であることを示した．

今後の課題

本研究では新たな単層カーボンナノチューブの生成法を確立できたが，その実験条件は決して最適であるとは言い難い．今後実験装置を改良して最適化する必要がある．現在の実験装置の問題点をあげてみた．

- ゼオライト，触媒金属が真空を引く過程で吹き飛んでしまい，収率を計測することが不可能であった．
- 実験時間と共にアルコールが蒸発し，アルコールの液温がすぐに下がってしまい，安定したアルコール供給が実現されていない．正確に圧力一定条件や流量一定条件を計測することが不可能であった
- 排気の設備が整っていないため，メタノールなどの有害性をもつ可能性のある薬品をほとんど扱えなかった
- 触媒はボートに乗せてあるだけなので表面と内部で単層カーボンナノチューブの収率がすいぶんと違った．

これらの実験装置の問題をクリアすれば更なる高収率，高純度での生成が可能であると思われる．

また今後考察していく内容としてはアルコールの OH の作用が純度に大きな役割を果たしている可能性があるのでそれらについて詳細を明らかにする必要がある．

また触媒やサポートの種類をパラメーターとしてふることが必要である．

ラマン分光器についてはアライメントがまだ十分ではなく，分解能をあげることができなかった．さらに高分解能での測定が可能であり，さらなる微調節を試みる必要がある．

謝辞

この修士論文を執筆するにあたり，様々な方々のお世話になりました．

特にわたしの指導教官である丸山茂夫助教授にはご迷惑をおかけしました．常に反抗心が強く，言われた仕事をこなさない私を見捨てることなく，最後まで指導していただいたことには特に感謝しております．

また庄司正弘教授には直接指導していただく機会は多くはありませんでしたがその人柄や研究に対する取り組み方は学ぶべきところが多く大変勉強になりました．

渡辺技官や井上助手には多くの手助けをいただいて研究用具の購入などでいろいろなご助言をいただき感謝しております．Ｄ２の伊藤さんはその明るい性格から研究だけでなく飲み会などでもその力量を発揮しており，雰囲気づくりにも貢献していただきました．

留学生の王さん，柴さん，張さん，姜さんの存在は日本人である私には新鮮であり，みなさんの明るさは時に研究が行き詰まってネガティブになりがちなとき大変励まされました．

丸山研の先輩方には人並みはずれた知識を詰め込まれている方が多く，いろいろな場面で救っていただきました．研究員の山口さんは修士論文提出の当日までご指導をいただき大変感謝しております．その豊富な知識とともにいろいろな場面で気を使っていただきました．修論の提出が間に合ったのも山さんのおかげです．コンピューター関係では特に博士課程の木村さんには大変ご迷惑をおかけしました．自分で考える前にまず木村さんに聞いておけば必ず教えてもらえると甘えていた面もあり大変ご迷惑をおかけしました．Ｄ３の崔さんにはよい話し相手になっていただき，Ｄ２の井上さんは実験班の先輩としてご指導いただき，Ｄ１の渋田さんには無理難題を抱えたときに耐えることの大切さを教わりました．またＭ２の吉野君，横田君，坂田さん，連さん，M3の安井さんは修士論文の提出の際には多岐にわたる助言していただき本当に助かりました．M1の手島君，宮崎君，山神君，そして 4 年生の皆さんとともに同じ時間を共有でき有意義な生活を送ることが出来ました．

最後に私を昨年指導してくださった河野さん，昨年のパートナーとしてがんばってくれた千足くん．今年パートナーとしてがんばってくれた宮内君には本当にお世話になりました．2 年間で数え切れない実験回数をこなせたのもみなさんの支えがあってこそでありました．修士課程を進まれる二人には今後も検討を祈っています．

参考文献

[1] Iijima, S., “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature,*354, pp. 5-58, 1991.

[2] Iijima, S., Ichihashi, T., “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter,” *Nature*, 363, pp. 603-605, 1993.

[3] Mukhopadhyay, K., et al., “Bulk production of quasi-aligned carbon nanotubes bundles by the catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method,” *Chem. Phy. Lett*., 303, pp-117-124, 1999.

[4] G. Overnaey, W. Zhong, D. Tomanek, Z. Phys. D, 27, 93 (1993)

[5] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. C. Bethune, M. J. Heben, Nature, 386. 377 (1997)

[6] W.Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, *Nature*, **347**, 354 (1990)

[7] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett., 243, 49 (1995)

[8] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett., 260, 471 (1996)

[9] H. M. Cheng , F. Li, G. Su, H. Y. Pan, L. L. He, S. Sun, M. S. Dressekhaus, Appl, phys. Lett.,72, 3282 (1988)

[10] K. Mukhopadhyay, A. Koshio, T. Sugai, N. Tanaka, H. Shinohara, Z. Konya, J. B. Nagy, chem. Phys. Lett., 303, (1999)

[11] 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)

[12] M. Yudasaka, R. Yamada, N. Sensui, T. Wilkins, T. Ichihashi, and S. Iijima, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6224 (1999).

[13]H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki and Y. Achiba, *Carbon*, **38**, 1691 (2000).

以上

通し番号 1-82 ページ　完

修士論文

平成 14 年 2 月 15 日提出

06159　　小島　亮祐