

卒業論文

触媒CVD法によるフラーレンからの
単層カーボンナノチューブの生成

1－69 ページ完

平成 15 年 2 月 7 日 提出

指導教官 丸山茂夫助教授

10160 枝村 理夫

目次

第一章 序論

- 1.1 はじめに
- 1.2 フラーレンとカーボンナノチューブ
- 1.3 単層カーボンナノチューブ (SWNT) の性質
- 1.4 SWNT の構造
 - 1.4.1 カイラルベクトル
 - 1.4.2 格子ベクトル
- 1.5 SWNT の工業的応用
- 1.6 SWNT の生成方法
 - 1.6.1 アーク放電法
 - 1.6.2 レーザーオープン法
 - 1.6.3 触媒 CVD 法
- 1.7 触媒 CVD 法による SWNT の合成の現状と課題
- 1.8 研究の目的

第二章 実験方法

- 2.1 触媒 CVD 法による SWNT の生成について
- 2.2 原料ガス
- 2.3 触媒金属担体
 - 2.3.1 ゼオライト
 - 2.3.2 触媒金属の担持の手順
- 2.4 ラマン分光法による解析方法
 - 2.4.1 ラマン分光法の原理
 - 2.4.2 ラマン分光法による SWNT の分析
- 2.5 透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察

第三章 実験装置

- 3.1 触媒 CVD 装置
 - 3.1.1 触媒 CVD 装置全体の図
 - 3.1.2 流量経路
 - 3.1.3 触媒加熱部
 - 3.1.4 フラーレン加熱部

- 3.2 ラマン分光装置
 - 3.2.1 レーザー発振器
 - 3.2.2 光学系
 - 3.2.3 顕微鏡
 - 3.2.4 分光器
 - 3.2.5 検出器
- 3.3 透過型電子顕微鏡 (TEM)

第四章 実験と結果

- 4.1 C60 を用いたときの最適生成条件の探索
 - 4.1.1 電気炉 B の温度変化
 - 4.1.2 電気炉 A の温度変化
- 4.2 最適生成条件における C60 の温度と蒸気圧変化
- 4.3 最適生成条件における TEM による観察
- 4.4 C70 を用いた実験
- 4.5 C70 の蒸気圧変化
- 4.6 アルコールとの比較
 - 4.6.1 流量の比較
 - 4.6.2 ラマンスペクトルの比較
 - 4.6.3 TEM による比較

第五章 考察

- 5.1 フラーレンの加熱温度
- 5.2 触媒側の温度
- 5.3 生成された SWNT のカイラリティー
- 5.4 C60 と C70
- 5.5 SWNT の生成機構の解明
 - 5.5.1 ヤムルカモデル
 - 5.5.2 フラーレンからの SWNT 生成モデル

第六章 結論

- 6.1 結論
- 6.2 今後の課題

謝辭

参考文献

第一章 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 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 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 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 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のが自然である。これを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1000倍である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つカーボンナノチューブが挙げられる。カーボンナノチューブは、炭素原子が六角形の網目状に並んだシートを丸めて、ストローのように筒状にした構造を持っていて、筒の直径は数ナノメートルと非常に小さい。そして、炭素シートの巻き方によって、金属になったり半導体になったりするという特異な性質を持っている。このカーボンナノチューブを巡って、現在世界中の研究者が応用の可能性を探っているが、その応用分野は幅広く、電子工学や機械工学、化学、バイオ、エネルギーなどの分野で、多様な応用の提案がなされている。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、またその構造特性を制御し、思い通りのカーボンナノチューブを生成する方法を確立することを目指す。

1.2 フラーレンとカーボンナノチューブ

炭素は変幻自在な構造・形態をみせ、炭素原子が二次元の平面に並べば、柔らかく剥離しやすいグラファイトになり、三次元の立体構造を組めば、最も硬いダイヤモンドとなる。最近まで炭素の同素体はこの二つだけだと思われていたが、1985年に Smalley⁽¹⁾ らが第三の同素体としてサッカーボール型分子 C60 を発見した。この発見が認められ、Smalley らは 1996 年にノーベル化学賞を受賞した。また、C60 の他に C70、C76、C78、C82 などのサイズが大きい炭素分子が存在して、いずれも六員環と五員環でかこまれた中空籠形の構造をしており、フラーレンと呼ばれている。

C60 の生成方法として、高温ガス中レーザー蒸発法、抵抗加熱法、アーク放電法などが挙げられるが、なかでもアーク放電法は C60 の大量合成が可能である。この方法は、He ガス中で直流アーク放電によって炭素電極を蒸発させる方法で、これにより、C60 は炭素の蒸発で得られる煤の中に大量に含まれ、それ以外に陰極の先端に堆積物が形成される。

一方 C60 の大量合成法が発見された直後の 1990 年末から 1991 年にかけて、フラーレン研究者は C60 の生成に熱中していたため、陰極先端に堆積した塊にはあまり関心がなかった。しかし、飯島（NEC 基礎研究所）⁽²⁾ は煤の回収後に残されていたこの堆積物に注目し、これを電子顕微鏡で調べることににより、多層のナノチューブを発見した。この多層カーボンナノチューブ（MultiWall Carbon Nano Tube、MWNT）は、炭素原子が蜂の巣のような六角形の結合（六員環）をした炭素のシートを筒状に結合したものが、入れ子状に何重にも重なった構造となっている。さらに、1993 年には一重の筒状構造を持つ単層カーボンナノチューブ（Single Wall Carbon Nano Tube、SWNT）が発見された。⁽³⁾ このカーボンナノチューブは特異な性質を持っているため、物性研究の対象として興味深いばかりではなく、エレクトロニクスやエネルギー分野への応用が注目されている。

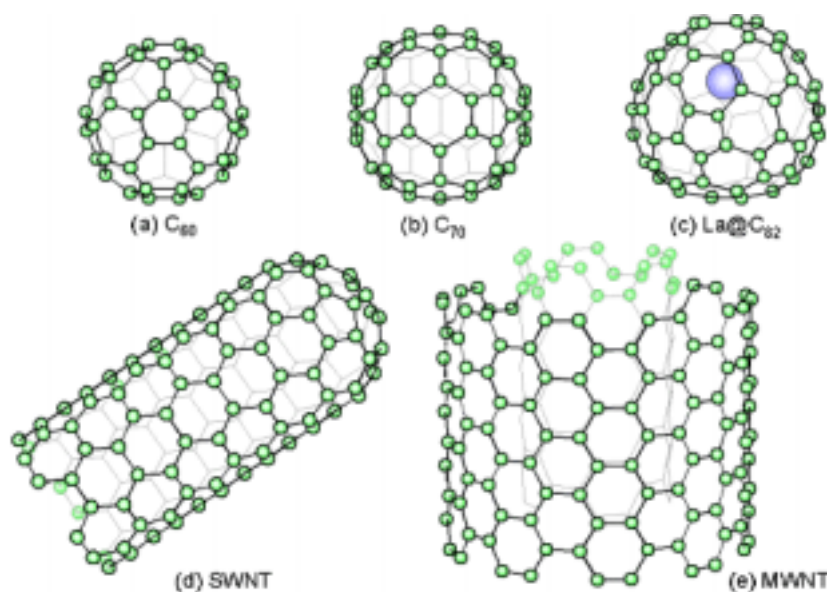


Fig.1.1 フラーレンとカーボンナノチューブ

1.3 単層カーボンナノチューブ（SWNT）の性質

グラファイトの一層（グラフェンシート）を円筒状に丸めた構造になっているのがカーボンナノチューブと呼ばれ、特にグラフェンシートが一枚のものを単層カーボンナノチューブ（Single Wall Carbon Nano Tube、以下 SWNT）と呼び、それ以外のものを多層カーボンナノチューブ（MultiWall Carbon Nano Tube、以下 MWNT）と呼ぶ。SWMT と MWNT は物性が大きく異なるが、特に SWMT は幾何学的構造（直径、螺旋構造）により物性（金属、半導体）が異なるという特異な性質を示す。以下に SWNT の基本的な性質を挙げる。

- ・ 直径
典型的には 1nm~3nm であり、約 0.4nm 以上という制約がある。
- ・ 引っ張り強度
数十 GPa の強度をもち、高力鋼合金が 2GPa 程度であることを考えると、非常に強い。
- ・ 弾性限界
破断しにくく、柔軟性に富んでいる。また、変形しても復元することがわかっている
- ・ 熱伝導性
グラフェンシートと同様に高い値を示すと考えられる。

この他にも、物質の吸着能力が高く、グラフェンシートに欠陥がない場合、反応性が低いということなどが挙げられる。これらの性質を利用して様々な分野での応用が期待されている。

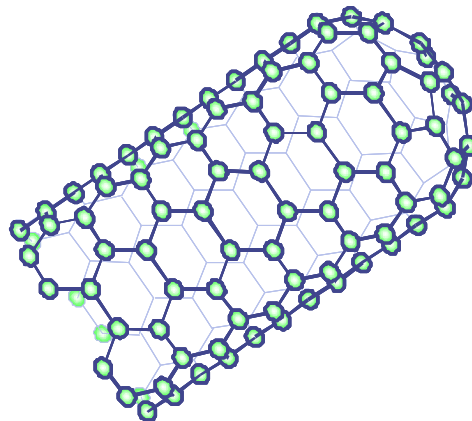


Fig.1.2 単層カーボンナノチューブ（SWNT）

1.4 SWNT の構造

1.4.1 カイラルベクトル

SWNT の構造は、直径、カイラル角（chiral angle:螺旋角度）及び螺旋方向(右巻きか左巻きか)の3つのパラメータにより指定される。これらのうち SWNT の物理的性質にかかわるパラメータは、直径とカイラル角の二つのパラメータであり、これらを表現するためにカイラルベクトル C_h を導入する。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、

$$C_h = n a_1 + m a_2 \equiv (n, m)$$

と表現出来る。

以下 SWNT（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。

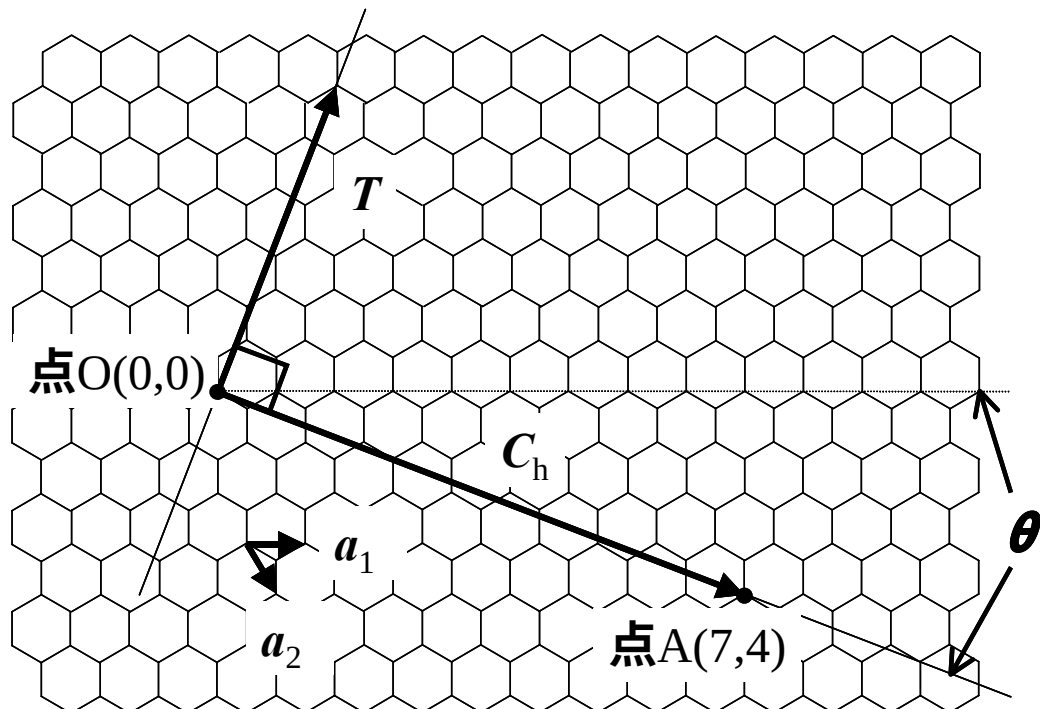


Fig.1.3 六員環のネットワーク構造上のカイラルベクトル及び格子ベクトル

ここで n, m は整数) この (n, m) を用いて SWNT の直径 d_t 及びカイラル角 θ を表現すると,

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

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

と表される. (ここで a_{c-c} は炭素原子間の最近近接距離 ($a_{c-c}=0.142[\text{nm}]$)) ⁽⁴⁾

例えば, $n=m$ ($\theta=\pi/6$) の時を“アームチェア型(armchair)”, $m=0$ ($\theta=0$) の時を“ジグザク型(zigzag)”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, $n \neq m$ 且つ $n, m \neq 0$ 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 1-4)

この (n, m) の組に依存する SWNT 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性質を持ち, これは他の物質には見られない SWNT 特有の性質である.

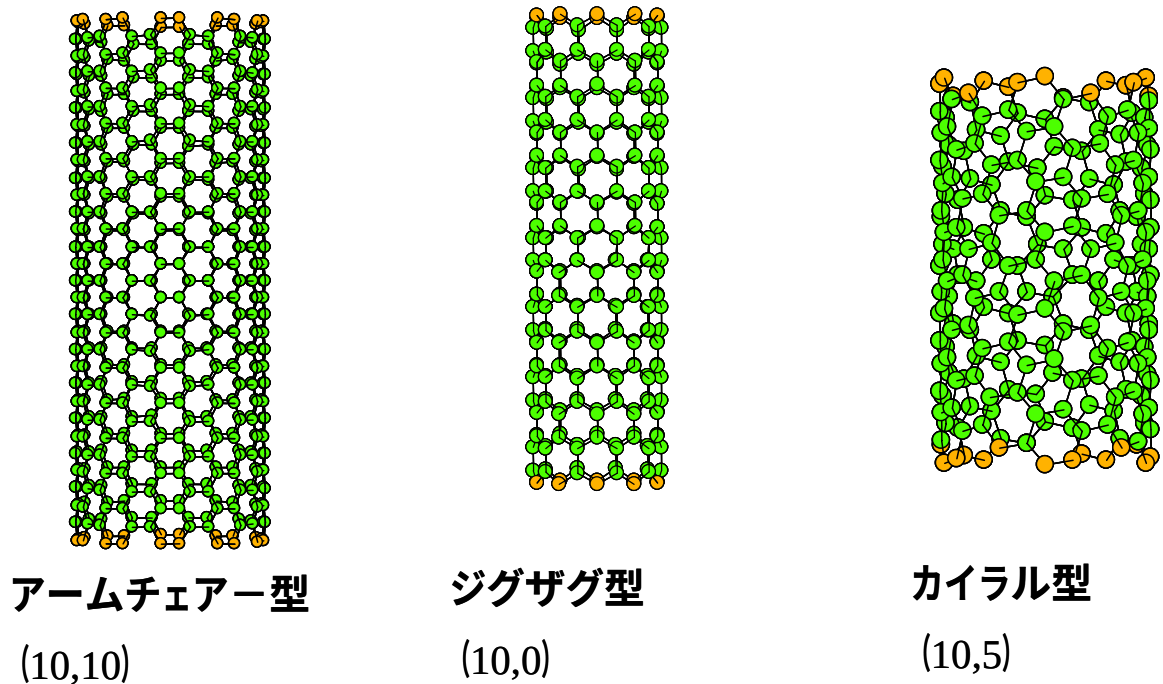


Fig.1.4 様々なカイラリティー

1.4.2 格子ベクトル

格子ベクトル (Lattice vector) T とは, SWNT の軸方向の基本並進ベクトルである. このベクトルは SWNT 自体の電子構造を決定するものではないが, SWNT 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

$$d_R = \begin{cases} d : n-m \text{ が } 3 \text{ の倍数ではないとき} \\ 3d : n-m \text{ が } 3 \text{ の倍数のとき} \end{cases} \quad (\text{但し, } d \text{ は } n \text{ と } m \text{ の最大公約数})$$

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

$$|T| = \frac{\sqrt{3}|C_h|}{d_R} = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{d_R}$$

となる.

つまり, Fig.1-4 で示された(10,10)アームチェア型の場合 $d_R = 3d = 30$ 、(10,0)ジグザグ型の場合 $d_R = d = 10$ 、(10,5)カイラル型の場合 $d_R = d = 5$ となり、 T の大きさは、それぞれ

$\sqrt{3}a_{c-c}, 3a_{c-c}, 3\sqrt{7}a_{c-c}$ となる. つまり、(n,m)の組み合わせにより、チューブ軸方向の周期性が異なってくる.

1.5 SWNT の工業的応用

SWNT 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、中でも、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向いていると考えられている。以下に、その応用例を挙げる。

- ・ 半導体デバイス

幾何学的構造により金属になったり、半導体になる性質を利用して、シリコンの半導体デバイスのように不純物を使わずに金属半導体超微細構造を作ることができる。

- ・ 電子放出素材

SWNT は鋭い先端と大きなアスペクト比を持ち、機械的に強靱で、化学的に安定で、導電性があるという電界放出のエミッター材料として有利な物理化学的性質を備えている。などといった例が挙げられる。これらの実用化のためには、大量合成の確立、直径・カイラリティの制御の確立が必要となる。

1.6 SWNT の生成方法

カーボンナノチューブの研究の拡大により、近年様々な生成方法が発見されているが、その中でも、SWNT の生成方法には、主に三つの方法がある。アーク放電法、レーザーオープン法、触媒 CVD 法である。いずれの方法も MWNT を作ることが可能であるが、MWNT が炭素のみの蒸発・凝縮によって得られるのに対し、SWNT は触媒となる金属が必要不可欠である。ここでは、SWNT の生成方法について述べるとする。

1.6.1 アーク放電法

もともとC60をはじめとするフラーレンの生成方法として使われていたもので、原理的には、真空ポンプにより空気をのぞいた真空チャンバーに数10 から数100Torr のHeガスを封入して、その不活性ガス雰囲気中で2本の炭素電極を軽く接触させたり、あるいは1~2 mm程度離れた状態でアーク放電を行うものである。電源としては、アーク溶接機の電源をそのまま用いることができる。交流あるいは直流のどちらのモードを使用してもすすを得ることができるが、通常直流モードで使用される。直流の場合、高温になる陽極側のグラファイトが蒸発する。アーク放電により蒸発した炭素のおよそ半分は気相で凝縮し、真空チャンバー内壁にすすとなって付着する(チャンバー煤)。そのすすの中に10~15%程度フラーレンが含まれる。残りの炭素蒸気は陰極先端に凝縮して炭素質の固い堆積物(陰極煤)を形成する。この堆積物中にカーボンナノチューブが成長する。ただし、SWNTを得るには、SWNTの成長を促す触媒金属を含んだ炭素棒を電極に用いる必要がある。炭素棒のみだと、MWNTが生成する。また、触媒金属を変えることにより、SWNTの直径を制御することが出来る。例えば、Fe-Ni合金を用いると直径1.0nmくらいの細いチューブを得ることができ、Laなどの希土類を用いると約2.0nmの太いチューブを合成することができる。以下Fig.1-5に実験装置を示す。

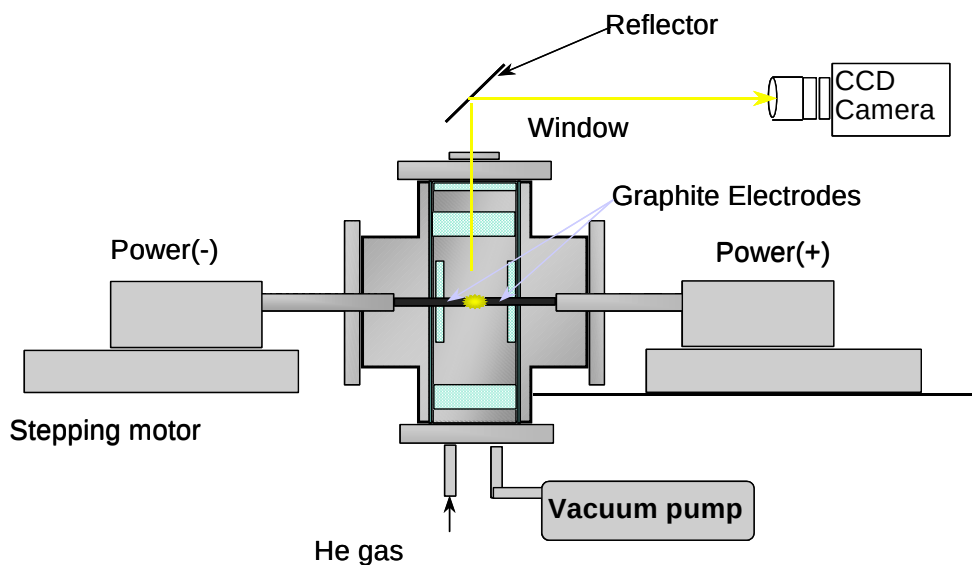


Fig.1.5 アーク放電法

1.6.2 レーザーオープン法

原理的には、電気炉の中に挿入した石英管の中央に、グラファイトのターゲットを置き、石英管内にAr ガスを流す。ガスの流れの上流側からグラファイトにNd:YAGレーザーを照射してグラファイトを蒸発させると、蒸発した炭素はAr ガスの流れにそって流され、石英管内で凝縮する。電気炉の出口付近の冷えた石英管の内壁にはフラーレンを含んだすすが付着する。また、グラファイトをつけたロッド上にはカーボンナノチューブを含んだすすが付着する。ただし、アーク放電法の時と同様に、多層ナノチューブは炭素のみのグラファイト棒を蒸発させたときに得られ、単層ナノチューブを得るためには、単層ナノチューブの成長を促す触媒金属を混合したグラファイト棒を蒸発させなければならない。直径の分布は最小で0.7nm程度、最大で1.5nmぐらいである。⁽⁵⁾ 触媒金属や電気炉温度を変化させると、直径分布を変化させることができる。⁽⁶⁾ 一般に、アーク放電法よりレーザーオープン法の方が収率は高く、高品質である。アーク放電法もレーザーオープン法もスケールアップが難しく、工業的大量合成法には適さない。以下Fig.1-6に実験装置を示す。

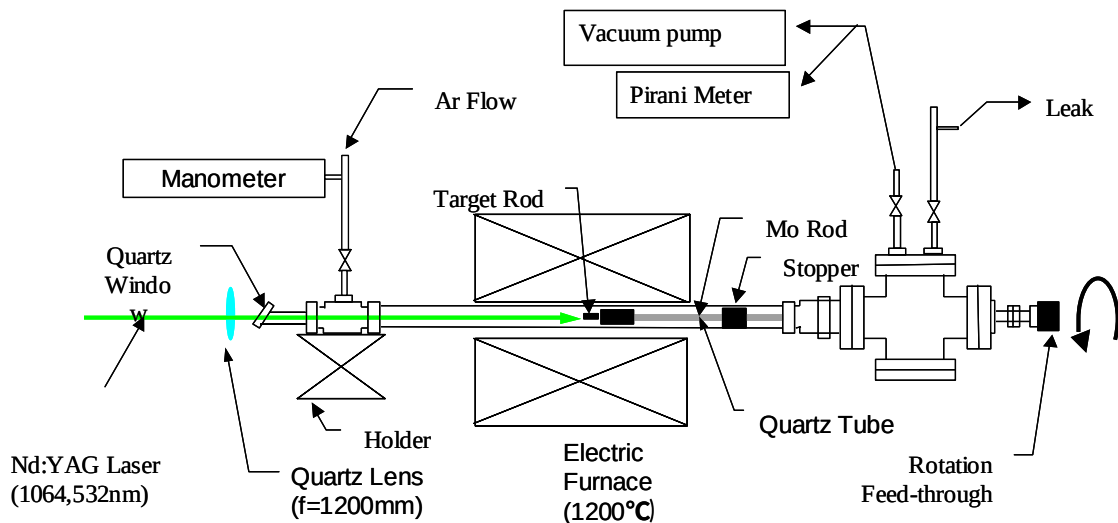


Fig.1.6. レーザーオープン法

1.6.3 触媒CVD (Catalytic Chemical Vapour Deposition) 法

触媒 CVD 法⁽⁷⁾では、鉄やコバルトなどの触媒金属微粒子を加熱した反応炉中（典型的には $900^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ ）に何らかの方法でとどめ、そこにメタンなどの原料ガスと Ar などのキャリアガスの混合ガスを流すことで触媒と原料ガスを反応させ、カーボンナノチューブを生成する。

(Fig.1-7) 特に SWNT は金属触媒を微粒子状にしないと生成できないため、金属を微粒子状にして保つために様々な方法が考案されているが、一般的には何らかの担体（ゼオライト、 MgO 、アルミナなど）上に触媒金属を微粒子状態で担持（担体上に金属微粒子をのせること）するという方法が用いられている。また、最近では、気化させた触媒金属化合物と原料ガス、キャリアガスを同時に反応炉に流し込むことで SWNT を生成するという方法も考案されている。この方法だと、触媒担体が必要なく、連続的な SWNT 生成が可能であるが、生成した SWNT には数多くの触媒金属微粒子がこびりついているので、それを精製によって除去する必要がある。

触媒CVD法の利点として、レーザーオープン法やアーク放電法に比べて、比較的スケールアップしやすいと言う点が挙げられる。しかし現時点では、生成されたSWNTの質の面ではまだ他の生成法には及ばず、また未精製の状態では生成した煤の中にはMWNTや触媒金属、アモルファスカーボンなどもSWNTとともに存在する場合が多い。

以上三つの生成方法について述べてきたが、工業レベルで実用化を進める上で、大量合成方法の確立が不可欠である。しかし、アーク放電法やレーザーオープン法はスケールアップが難しく、大量合成に使用するには適していない。そこで、本研究では、比較的スケールアップしやすく、唯一低コストで大量合成可能な触媒CVD法を用いることとした。

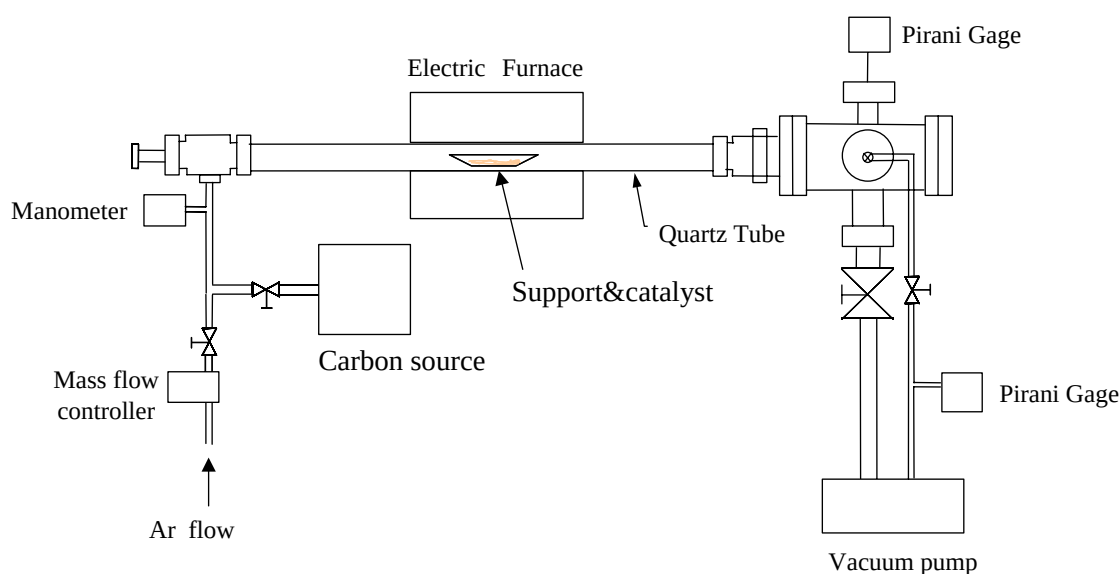


Fig.1.7 触媒 CVD 法

1.7 触媒CVD法によるSWNTの生成の現状と課題

SWNT には様々な工業的応用が考えられるが、それを実用化するには高効率で大量に合成する方法の確立、また単一の物性（金属、半導体）のみを取り出すためには、幾何学的構造（直径、カイラリティ）の制御する方法を確立することが必要である。昨年、本研究室では、原料ガスにアルコールを用いて SWNT を生成することに成功した。この装置をスケールアップすることで工業的に大量合成することも可能ではないかと考えられる。次に、直径の制御について述べると、アーク放電法やレーザーオープン法では、触媒金属の種類を変えることで、直径を変化させることができ、しかも直径分布が狭い（平均直径 $\pm 3 \text{ \AA}$ ）。一方、触媒 CVD 法では、従来の研究では直径分布は $1\text{nm} \sim 5\text{nm}$ であり、最近の論文⁽⁸⁾でも $0.8\text{nm} \sim 1.8\text{nm}$ であり、アーク放電法やレーザーオープン法に比べても直径分布は広い。というのは、SWNT の直径は触媒金属微粒子の直径に依存している可能性が大きいのだが、触媒金属微粒子の直径を制御することはとても困難であるからである。今までは、直径分布を狭くする方法は、できた SWNT のうち細い直径の SWNT だけを選択的に酸化させるという方法があったが、これでは効率が悪い。そこで、触媒 CVD 法による直径制御の方法の確立が必要である。最後に、カイラリティの制御であるが、これは今のところいかなる方法でも制御することは不可能である。

1.8 研究の目的

SWNT の高純度大量合成法と幾何学的構造（直径、カイラリティ）を制御する方法の確立を目指し、その生成機構を明らかにすることを本研究の目的とする。

第二章 実験方法

2.1 触媒CVD法によるSWNTの生成について

1.6.3 で述べたように、金属触媒に原料ガスを流し込み反応させると SWNT が生成される。触媒 CVD 法の実験パラメータは以下のような事が挙げられる。

- ・ 触媒金属の種類（鉄、コバルト、モリブデンなど）
- ・ 触媒金属担体の種類（Zeolite、MgO、アルミナなど）
- ・ 原料ガスの種類（メタン、一酸化炭素、エタノール、メタノールなど）
- ・ 電気炉温度
- ・ キャリアガス（アルゴン、アルゴン水素など）の有無
- ・ ガス流量
- ・ ガス圧力

本研究では原料ガスに着目し、新たな原料ガスを用い、高純度で直径分布の狭い SWNT を生成する方法を探索した。

2.2 原料ガス

原料ガスの種類としては、炭素水素ガス（エチレン、アセチレン、メタンなど）や一酸化炭素などがある。しかし、炭化水素を原料ガスとした場合、その反応温度(800℃～1200℃)における炭化水素自身の熱分解により、アモルファスカーボンが生成してしまう。また、一酸化炭素を用いた SWNT の生成においては、一酸化炭素が極めて少量でも高い毒性を持つ物質であり、また大量の一酸化炭素流量（1000～2000sccm）を必要とするため⁽⁹⁾、その危険性を十分に考慮した大掛かりな設備が必要となり、多くの SWNT 研究者にとってもその再現は容易ではない。そこで、今まで使われたことがない Fullerene を原料ガスとして用いて、高純度で直径の分布が狭くなる合成方法を探索した。Fullerene を用いる理由として、まず Fullerene の直径が SWNT の直径とほぼ一致するということが挙げられる。SWNT の直径は、触媒金属微粒子の直径に依存する可能性が大きい。触媒金属微粒子の直径を揃えることは困難である。そこで、原料ガスの分子の直径を揃えれば、SWNT の直径分布も狭くなるのではないかと考えたのである。また、Fullerene は炭素分子以外の分子を含んでいなく、高純度な SWNT ができるのではないかと考えられるし、熱に対しても比較的安定であるという利点が挙げられる。

2.3 触媒金属担体

一般的な触媒 CVD 法では、触媒金属を微粒子状に保つために担体を用いる。主な担体として Zeolite、アルミナ、MgO などがあるが、本研究では、名古屋大学の篠原ら⁽¹⁰⁾の方法を参考にし、担体として多孔質ケイ酸塩の一種である、USY ゼオライトを用い、これに鉄、コバルトそれぞれ 2.5wt% ずつ担持した試料を用いた。

2.3.1 ゼオライト

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 $(\text{SiO}_4)_4$ -および $(\text{AlO}_4)_5$ -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. 2.1 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. 2.2 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。

USY ゼオライトの物質の構成比

物質名	構成比
SiO_2	99.6wt%
Al_2O_3	0.4wt%
Na_2O	<0.001wt%

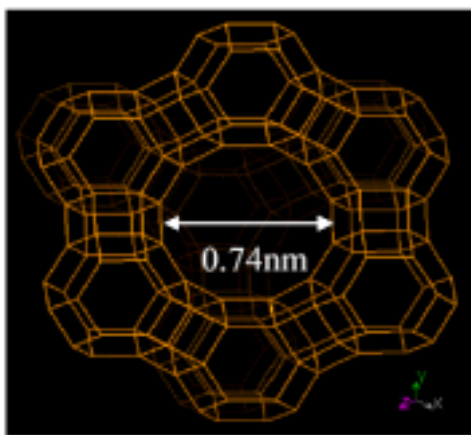


Fig.2.1 ゼオライト

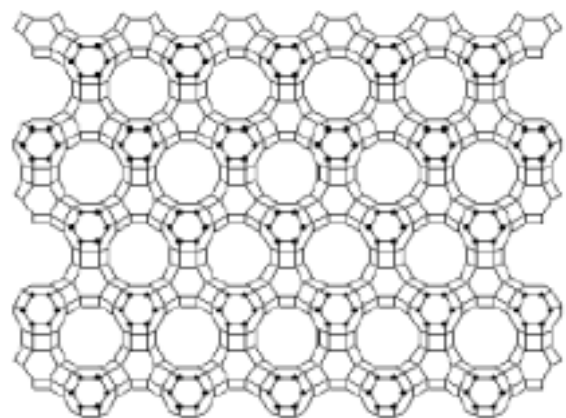


Fig.2.2 ゼオライトの構造

2.3.2 触媒金属の担持の手順

本研究では、USYゼオライトに鉄・コバルト2.5wt%を担持させた試料を用いているが、触媒金属の種類、担持量、担持の手順は名古屋大学の篠原研究室⁽¹⁰⁾を参考にした。

用いた薬品は以下の通り

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	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}$
製造元	東ソー株式会社	和光製薬工業	Aldrich

操作手順

- ① 事前に乾燥させておいた USY ゼオライトを 1 g 計りとる。
- ② 触媒金属の酢酸塩（本研究では酢酸鉄、酢酸コバルト等）を、金属酢酸塩中の金属成分の重量が、計り取ったゼオライト重量 1 g に対して、それぞれ重量比が 2.5%になるように、以下の計算式で計算し、計り取る。

<計算式>

$$\text{計り取る金属酢酸塩量 (X)} \times \frac{\text{金属のみの原子量}}{\text{金属酢酸塩分子量}} = \text{ゼオライト重量 1 g} \times 0.025$$

- ③ ゼオライトと、金属酢酸塩をビーカーに入れ、ゼオライト 1g に対して 40ml の割合でエタノールを注ぎ、軽くかき混ぜる。
- ④ 超音波分散器で 10 分間分散する。
- ⑤ 80℃に設定した乾燥機にいて、1 時間乾燥させる。
- ⑥ 再び超音波分散器で 10 分間分散する。
- ⑦ 再び 80℃の乾燥機にいて、一晩中乾燥させる。

2.4 ラマン分光測定による分析方法

2.4.1. ラマン分光法の原理⁽¹¹⁾

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。光の量子論では、振動数 ν を持つ光は、Einstein の関係式

$$E = h\nu$$

で与えられるエネルギー E をもつ光子と見なす事が出来る。つまり散乱現象は入射した光子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 ν_A 、散乱光の振動数を ν_B 、入射前の分子のエネルギー準位を E_A 、ラマン散乱を起こした後のエネルギー準位を E_B とすると、散乱前後のエネルギー保存則から

$$E_A + h\nu_A = E_B + h\nu_B$$

という関係が成立する。更にこの式を

$$E_B - E_A = h(\nu_A - \nu_B) = h\nu_{\text{ラマン}} = hc\tilde{\nu}_{\text{ラマン}}$$

と書き換えたとき、周波数の差 ($\nu_{\text{ラマン}}$ または $\tilde{\nu}_{\text{ラマン}}$) 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と、 $100 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 範囲である。

実際、入射光（周波数 ν_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 ν_0 であるレイリー散乱、もう一つは周波数が $\nu_0 \pm \nu_R$ 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 $\nu_0 - \nu_R$ の方をストークス散乱、周波数が $\nu_0 + \nu_R$ 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 Fig.2-3 にエネルギー準位図をかいて表した。

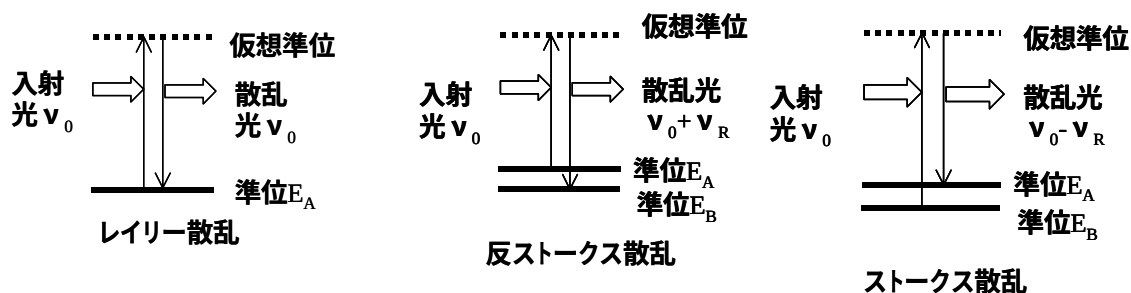


Fig.2.3 エネルギー準位図

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、散乱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

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}$$

と表される．このとき α は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 ν_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 ν_R で変化することになる．つまり

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos 2\pi\nu_R t$$

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 ν_R で時間変化する成分の振幅とする．

更に

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t$$

と電場 $\mathbf{E}$ が周波数 ν_0 で時間変化しているとすると、双極子モーメント $\mathbf{P}$ は

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} = \alpha \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \alpha_1 \mathbf{E}_0 \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_R)t + \frac{1}{2} \alpha_1 \mathbf{E}_0 \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_R)t$$

となる．

この式は、 $\mathbf{P}$ 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（ $\nu_0 + \nu_R$ ）、第三項はストークス散乱（ $\nu_0 - \nu_R$ ）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にいる分子の存在確率に比例する．エネルギー準位 E に分子が存在する確率は、ボルツマン分布に従うと考え、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

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

ここで、 ν_{ab} 及び α は、

$$\nu_{ab} = \frac{E_b - E_a}{h}, \quad \alpha = \frac{e^2}{m} \sum \frac{f_{ij}}{\nu_{ej}^2 - \nu^2}$$

で与えられる。この時、

K ：比例定数

ν ：励起光の振動数

I ：励起光の強度

E_a ：励起光入射前の分子のエネルギー準位

E_b ：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_a と E_b 間の電子遷移の振動強度

ν_{ej} ：エネルギー準位 E_a と E_b 間の電子遷移の振動数

である。この時 $\nu \approx \nu_{ab}$ という励起光が入射されると、 α 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SWNTの分析

SWNT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 200cm^{-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。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SWNT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SWNT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SWNT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SWNTの存在を表している。

また 1355cm^{-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SWNTの収率を得る事が出来る。

200cm^{-1} 付近のブリージングモードは、SWNT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SWNTの直径を知る事が出来るのである。

計算によると、SWNTのブリージングモードのラマンシフトを $\nu_r\text{cm}^{-1}$ とするとき、一般にSWNTの直径 d nmは

$$d = 248/\nu_r$$

と表される。

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事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 SWNT 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完全ではない．そこで、本研究では、青色レーザー（488nm）、緑色レーザー（514nm）、赤色レーザー（632nm）を用いて得られた試料を分析した．

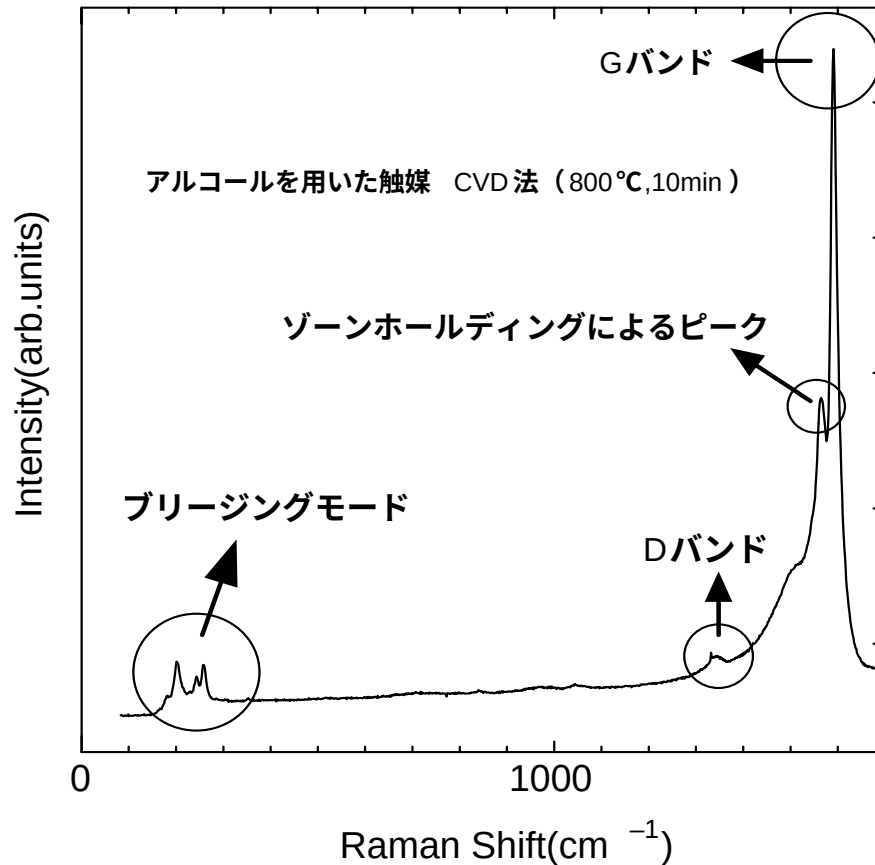


Fig.2-4 ラマンスペクトル

2.4.3 片浦プロットについて

ブリージングモードのスペクトルを解析するため、斎藤理一郎の計算方法で理論計算された「片浦プロット」⁽¹²⁾（片浦らにより初めてプロットされたためこう呼ばれる）をFig.2-5に示す．SWNT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．「片浦プロット」は、すべてのカイラリティーのSWNTについて、そのバンドギャップエネルギーを理論計算によって求め、それぞれのカイラリティーのSWNTについて、縦軸をバンドギャップエネルギー、横軸をそれに対応するラマンシフトとして、金属チューブか半導体チューブかで色分けをしてプロットしたものである．「片浦プロット」を使えば、励起光のエネルギーに対応するバンドギャップを持つようなSWNTの（すなわちその励起光波長で共鳴するSWNTの）カイラリティー及び

そのラマンシフトをひと目で確認することが出来る． Fig.5-15に示した「片浦プロット」では、上部横軸にラマンシフトを、下部横軸にはラマンシフトの値から簡易的にSWNT直径を計算するのに一般的に使用されている計算式（ 248 をラマンシフト ω cm^{-1} で割った値 d をSWNT直径 d nmとする）を用いて計算された、上部横軸のラマンシフトに対応するSWNTの直径が示されており、また、本研究で使用した励起光波長（ 488nm 、 514nm 、 632nm ）に対応するバンドギャップエネルギーが、それぞれ 2.54eV （青色）、 2.41eV （緑色）、 1.96eV （赤色）の3本の直線で示されている．それぞれの直線 $\pm 0.1\text{eV}$ の範囲内にあるSWNTが、理論計算により、本研究に用いた励起光で共鳴すると予測されるカイラリティーのSWNTである．

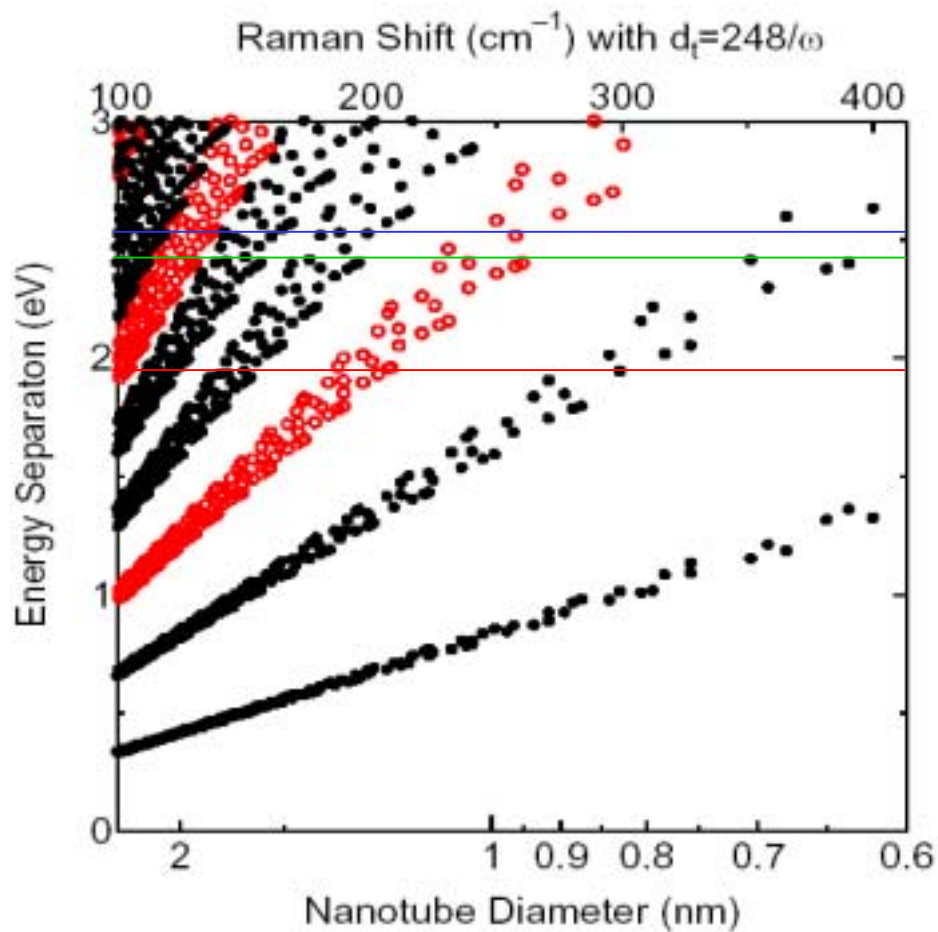
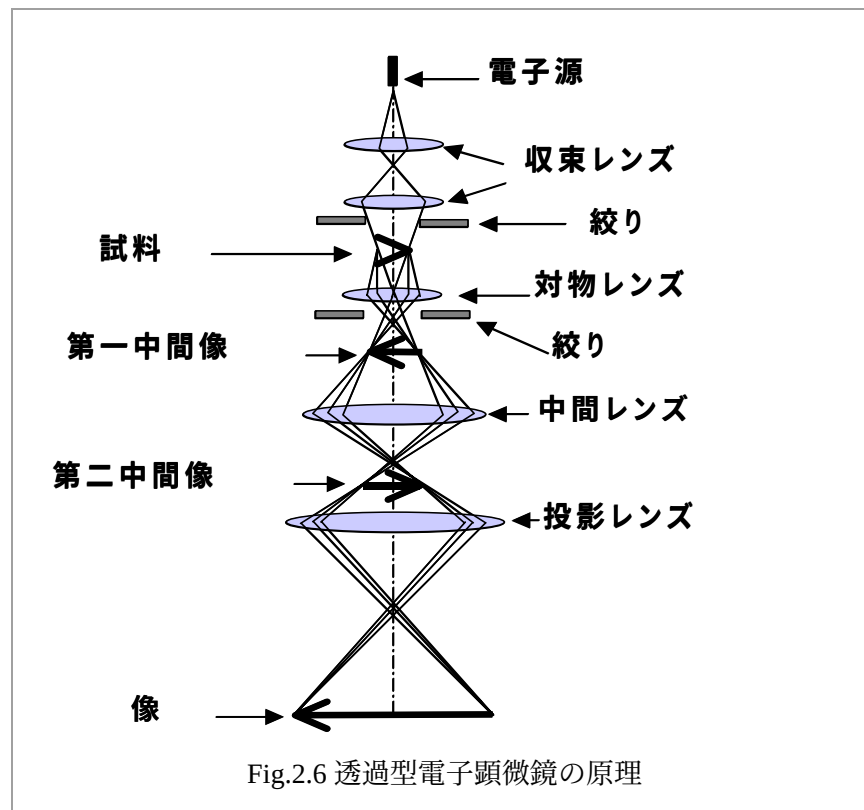


Fig.2.5 片浦プロット

赤い白抜き丸 ：金属チューブ
 黒い丸 ：半導体チューブ

2.5 透過型電子顕微鏡（TEM）による観察

高速に加速された電子が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。薄い場合、電子の大部分は何も変化を起こさずに通り抜けてしまう（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像を得ている。（Fig.2.6）



電子源から出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。

第三章 実験装置

3.1 触媒 CVD 装置

3.1.1 触媒 CVD 装置全体の図

Fig.3.1 に本研究で用いた触媒 CVD 装置全体の図を示す．まず、電気炉 B の中に収まるように、石英管の中に触媒を担持したゼオライトをのせる．また、フラーレンを入れた細い石英管を Fig.3.1 のように設置し電気炉 A の方で加熱を行う．石英管の両端は真空チャンバーに繋がれており、Ar ガスを供給することが出来る．圧力を測定するために、ピラニー計とマノメーターを用いた．また、フラーレンの温度と電気炉内壁の温度を測定するために熱電対温度計を用いた．これにより、フラーレンの蒸気圧を知ることができる．詳細について流量経路、触媒加熱部、フラーレン加熱部に分けて説明する．

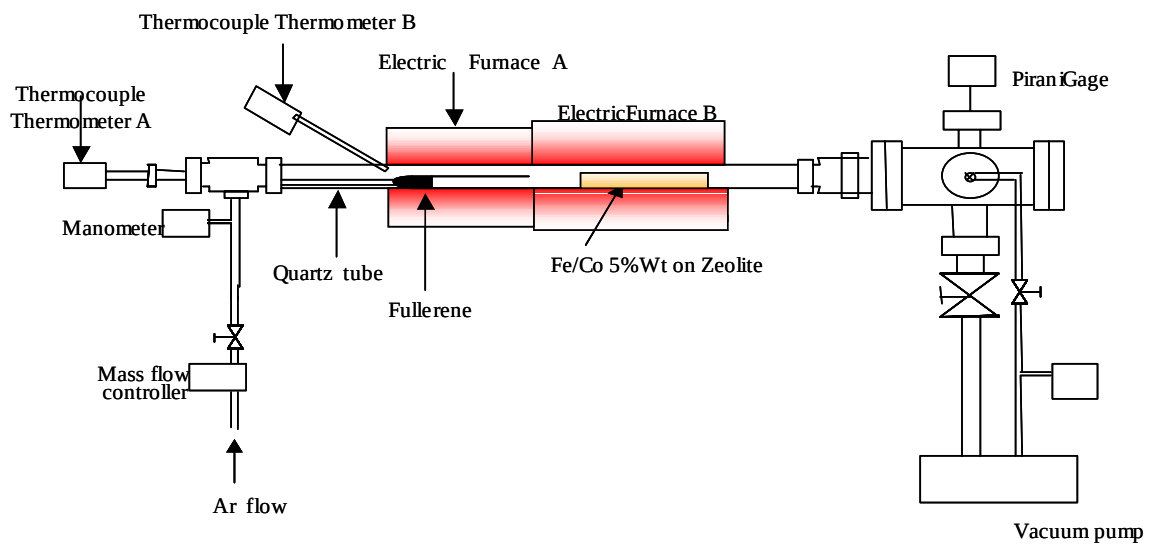


Fig.3.1 触媒 CVD 装置

3.1.2 流量経路

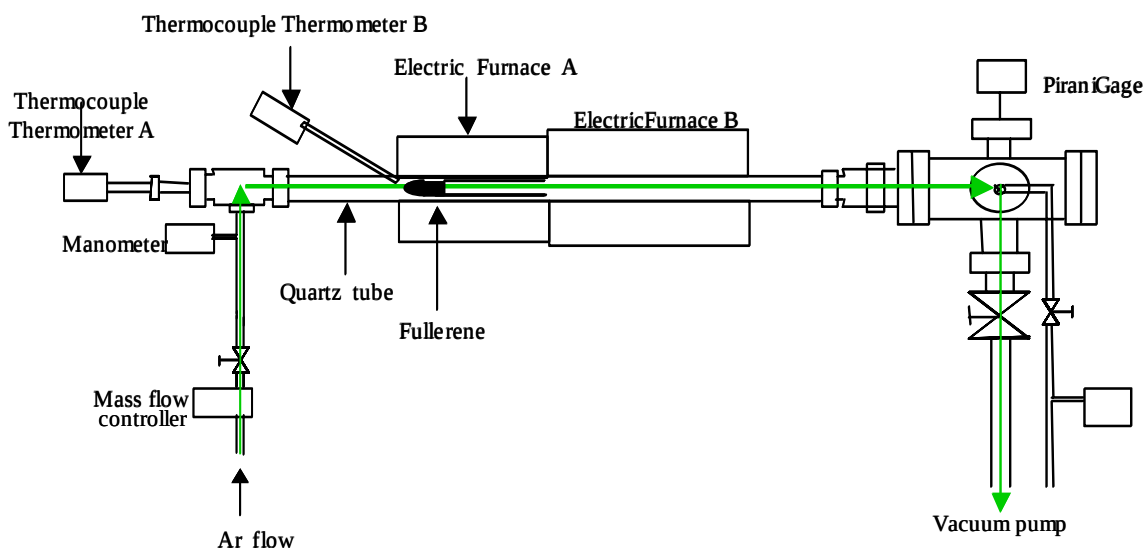


Fig.3.2 流量経路

Fig3.2 に流量経路を示す。フラーレンを供給するまでは、Ar ガスを流しながら電気炉を両方とも昇温する。Ar ガスは真空チャンバー（小）、石英管、真空チャンバー（大）、真空ポンプという順路で排気される。このとき、小さい電気炉はフラーレンを加熱して昇華しないように、左の方にずらして昇温する。フラーレン供給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 0.17Mpa、マンメーターでの圧力 450Torr 弱を保つために吸引側の小コックの微調節で調節する。昇温が終了したら、Ar ガスを止めて、小コックを閉じ大コックを開け、真空ポンプによる最大吸引を行う。次に、真空チャンバー（大）側の圧力がピラニー計で 0.05Torr にまで真空が引けたら、小電気炉を右にずらし、フラーレンを加熱し昇華させる。

デジタルマンメーター：

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 $\phi 27.0 \pm 1.0$ [mm]

肉厚 1.8 ± 0.4 [mm]

長さ 1000 [mm]

ピラニー真空計：

製造元 ULVAC

形式 GP-15

真空ポンプ：

製造元 ULVAC

形式 GLD-200

吸引能力 200 [l/min]

3.1.3 触媒加熱部

Fig.3.3 に触媒加熱部の概略を示す．触媒試料 15mg をエタノールに分散させ、それを石英の板に塗ったものを図のように配置する．電気炉は温度調節器で設定温度まで昇温されるが、電気炉内においても中央部と端部では、温度勾配があるので、条件を同じにするために常に石英板の置く位置は一定にした．

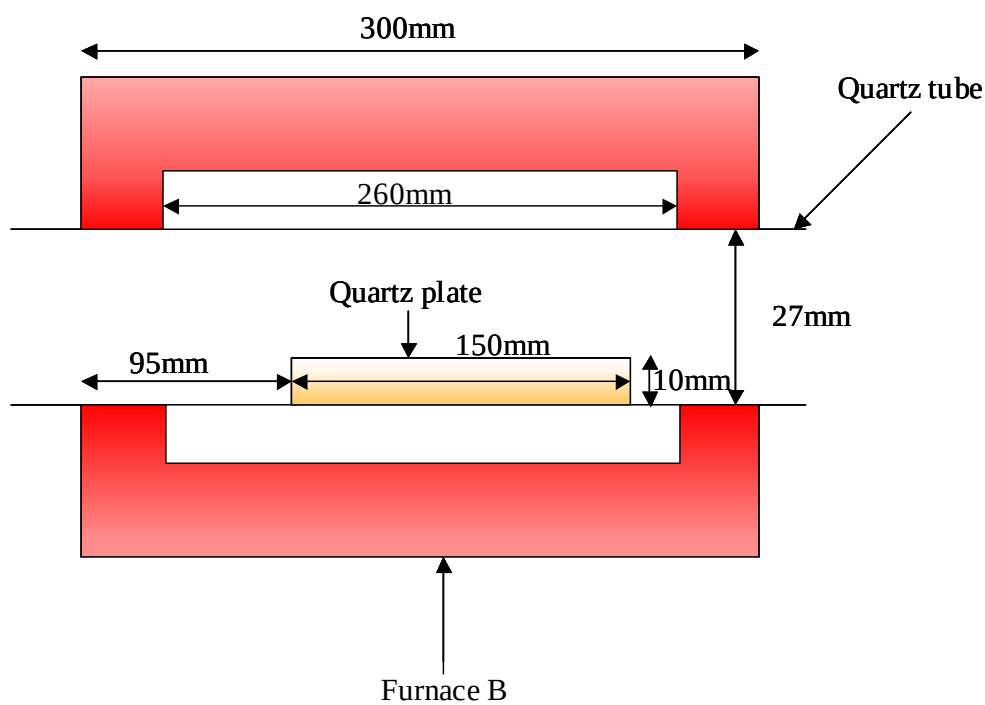


Fig.3.3 触媒加熱部 1

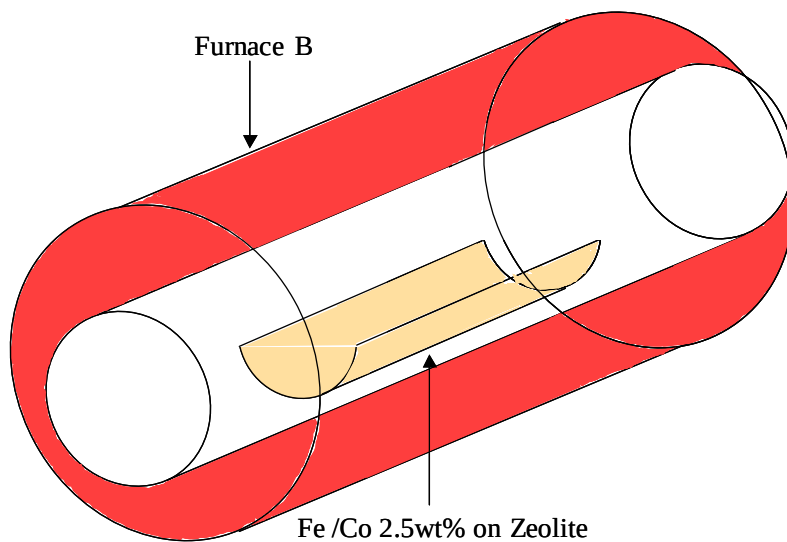


Fig.3.3 触媒加熱部 2

電気炉（大）：

製造元 アサヒ理化製作所

形式 セラミック電气管状炉 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

超音波分散器：

製造元 ブランソン

形式 3510J-DTH

試料台：

製造元 理化工業

形式 石英板

3.1.4 フラーレン加熱部

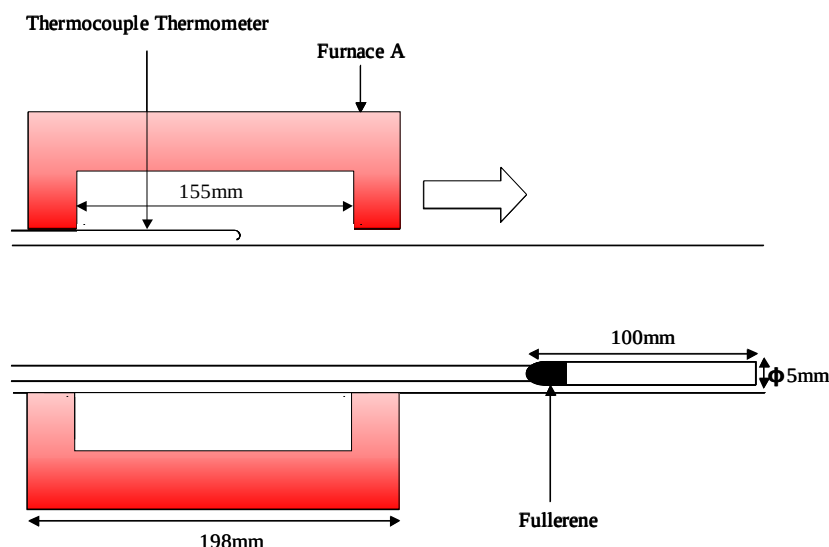


Fig.3.4 フラーレン加熱部

Fig.3.4 はフラーレン加熱部の概略である．本研究ではフラーレンとしてサイエンスラボラトリーズの C60 と C70 を用いた．まず、フラーレンを 100mg 入れた石英ガラス管と電気炉（小）を図のように配置する．電気炉（小）と電気炉（大）との距離は、昇温中は 195mm 離しておく．これは電気炉の加熱によって昇温中にフラーレンが昇華してしまうのを防ぐためである．また、フラーレンの入った石英ガラス管の根元には熱電対が付けられていて温度を測定できる．この熱電対温度計は、アルメル線とクロメル線の先端を溶接し、それを無機接着剤で石英ガラス管にくっ付けたものである．そして、マルチメーターにそれらを接続し、温度を測れるようにした．電気炉（小）の方も石英管との間に熱電対温度計を差し込んで電気炉内壁の温度を測定できるようにした．また、石英ガラス管の根元から 3.5cm のところに石英ウールをつめてフラーレンの粉が飛ばさないようにし、昇華した気体だけが通れるようにした．

昇温が終わったら、電気炉（小）を右にずらし電気炉（大）と並べる．そして、10 分間フラーレンを加熱したら温度調節器の電源を切り、電気炉を空冷により冷やす．

電気炉：

製造元 アサヒ理化製作所

形式 セラミック電气管状炉 ARF-20K-200

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

フラーレンを入れる石英ガラス管

製造元 大成理化工業

形式 石英ガラス管

熱電対温度計

製造元 シロ産業

形式 SCT-470

アルメル線

製造元 二宮電線工業

形式 0.2K(PE)AL

クロメル線

製造元 二宮電線工業

形式 0.2K(PE)CR

無機接着剤

製造元 東亜合成

形式 アロンセラミック D

マルチメーター

製造元 IWATSU

形式 VDAC 7513

3.2 ラマン分光装置

ラマン分光法に用いるレーザー発信器、光学機器、顕微鏡、分光器の図を Fig.3.5 に示す.

3.2.1 レーザー発振器

ラマン分光用光源としては、Ar レーザー（青色、緑色）と He Ne レーザー（赤色）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る, Ar レーザーと He Ne 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.

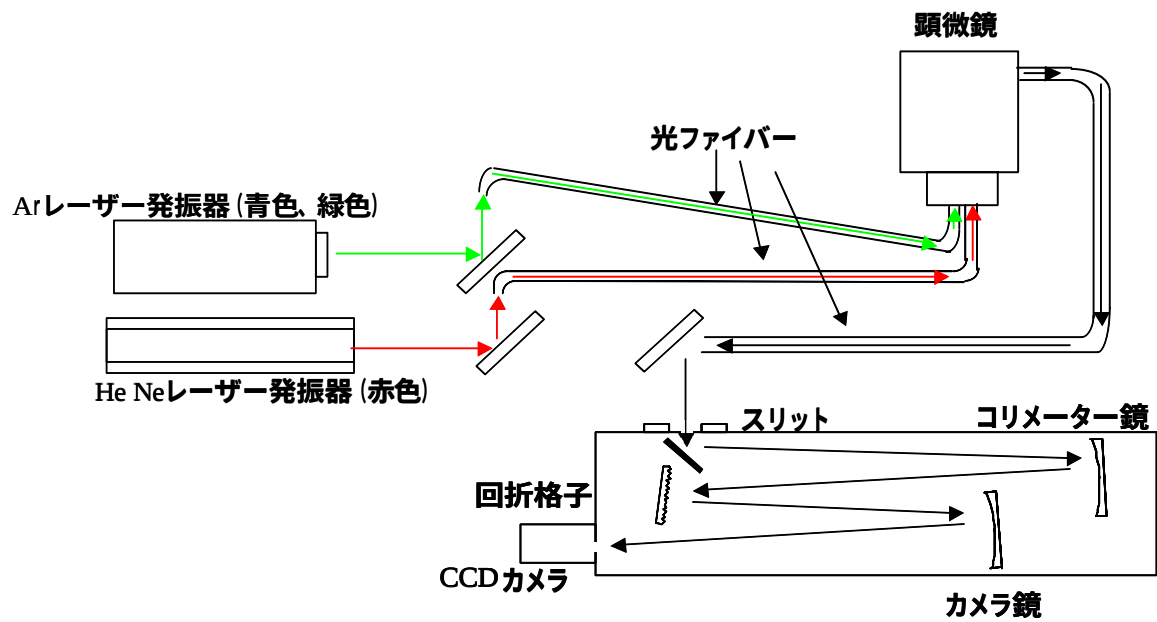


Fig.3.5 ラマン分光装置

Ar レーザー

製造元 PATLEX

形式 5490ASL-00 (本体)
5405A-00 (電源)

He Ne レーザー

製造元 JDS Unipase

形式 1144P

3.2.2 光学系

Ar、He Ne レーザーから発振された光は、それぞれミラーによって反射され、光ファイバーに入るようになっている。この光ファイバーは顕微鏡に繋がれている。

光ファイバー

製造元 三菱電線

形式 ST200D-FV

ミラー

製造元 中央精機

形式 MAC-30

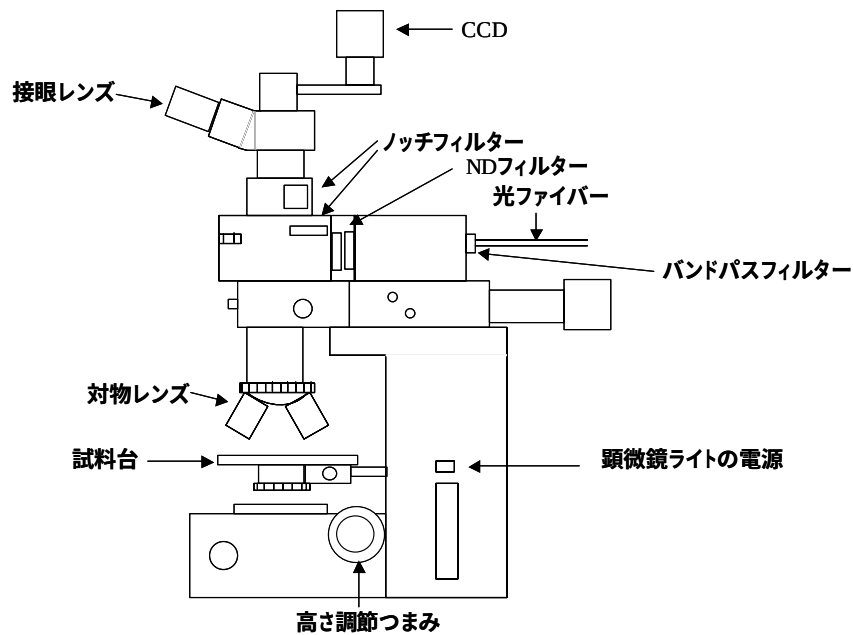


Fig.3.6 顕微鏡

3.2.3 顕微鏡

Fig.3.6 に顕微鏡の図を示す。光ファイバーから入った光はバンドパスフィルターを通る。このバンドパスフィルターは、488nm、514nm、633nm、それぞれの波長の光は通すが、それ以外の波長の光は通さない。この光は顕微鏡内を通して、試料台に置いてある試料にあたる。また、ND フィルターによって試料に当たる光の強度を変えることが出来る。試料から反射された光は、ノッチフィルターを通して、レイリー散乱を取り除き、ラマン散乱のみが分光器に通るようにする。顕微鏡から出た光は、光ファイバーによって分光器まで通る。

対物レンズは 10 倍、20 倍、50 倍、100 倍の四つの倍率がある。また、接眼レンズで直接試料を見なくても、顕微鏡に装備された CCD カメラにより、試料の映像をパソコンの画面上に映すことが出来る。

顕微鏡

製造元 OLYMPUS

形式 BX51

3.2.4 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

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

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

$$d_{\tilde{\nu}} \sim \frac{\tilde{\nu}^2}{f_2 N m}$$

（ここで $\tilde{\nu}$ 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 F_s 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_o ）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 -65℃ 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、検出効率を稼ぐ。

検出器

製造元 Andor

形式 DV401-FI

3.3 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压電子顕微鏡室の JEM2000FX II、JEM2000EX II を使用する。得られた試料をトルエン中で超音波分散器によって分散させ、10 分間遠心分離機にかけ、上澄み液だけを捨て、もう一度これを繰り返す。得られたものを、今度はメタノール中で超音波分散器によって分散させ、上澄み液だけを取り出す。これは、得られた試料の中に残っているフラーレンをトルエンによって溶かし、遠心分離によって SWNT だけを取り出すためである。この上澄み液をマイクログリッド上に落とし、真空デシケーターで乾燥させたものを TEM で観察する。

透過型電子顕微鏡：

東京大学工学部超高压電子顕微鏡室 JEM2000FX II、JEM2000EX II

超音波分散器：

製造元 ブランソン

形式 3510J-DTH

遠心分離機

製造元 日立工機

形式 CT10 CHIBITAN

マイクログリッド貼付メッシュ：

製造 日新 EM 株式会社

真空デシケーター：

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。

第四章 実験の結果

4.1 C60 を用いたときの最適生成条件の探索

Fig4.1 に実験 I で用いた実験装置を示す。

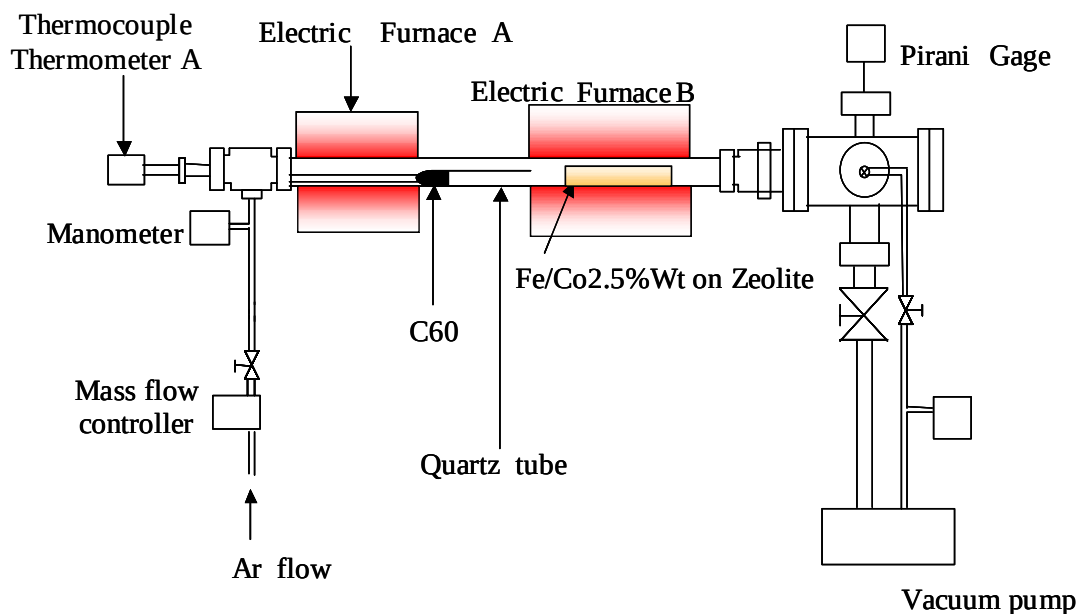


Fig.4.1.実験 I の実験装置

実験 I では、まず電気炉 A の方の温度を 650°C とし、電気炉 B の方の温度を 800°C 、 815°C 、 825°C 、 835°C と変化させ、C60 を 10 分間反応させた。フラーレンの量を 100mg とし、反応を起こす前の真空度を 0.05Torr 以下とした。次に電気炉 B の最適温度のときに、今度は電気炉 A の温度を 625°C 、 650°C 、 725°C 、 750°C 、 775°C と変化させ最適な生成条件を探索した。得られた試料をラマン分光により、直径分布や収率を見積もり、TEM により実際の試料を観察し、SWNT が出来ているか、どのような状態であるのかを観察した。

(実験手順)

- ① 予め Fe/CO2.5%wt をゼオライトに担持したものを 15mg とり、エタノールに分散し、これを石英平板に塗りつける。
- ② C60 を 100mg とり、これを石英ガラス管に入れ、石英ウールをつめる。この総重量を量っておく。
- ③ これらふたつを Fig4.1 のように配置し、石英管を閉め、真空を引く
- ④ チャンバーの大バルブを閉じ、小バルブだけを明け、Ar ガスを流しながら電気炉 A,B を昇温する。
- ⑤ 設定温度に到達したら、Ar ガスを止め、大バルブを開け、真空度が 0.05Torr 以下に達したら、電気炉 A を右にずらし、C60 を加熱し、反応開始。
- ⑥ 10 分間たった直ちに電気炉のスイッチを切り、電気炉を開け、小型扇風機によって空冷す

る。

- ⑦ 十分空冷したら、リークバルブを開き、空気を供給し、石英管を開け、試料を取り出す。
- ⑧ フラーレンを入れた石英ガラス管の重量を測り、減少量を計算する。
- ⑨ 試料をラマン分光、もしくはTEMで分析・観察。

4.1.1 電気炉 B の温度変化

電気炉 B の温度を 800°C、815°C、825°C、835°C と変化させたときの、得られた試料のラマンスペクトルを Fig.4.2 に示す。835°C のときは、ラマンスペクトルがまったくとれなかったので Fig.4.2 には描かれていない。これは、SWNT がまったく出来ていなかったと思われる。800°C、815°C、825°C のときのラマンスペクトルを比較すると、ブリージングモードにおけるピークは、どれも同じピークであるので、直径分布としては、変わりはない。これは、SWNT の直径が温度には依存しなくて、C60 の直径に依存する可能性が高いことを示していると考えられる。また、温度が上がるにつれて、ブリージングモードと G バンドのピークが鋭くなっているので、SWNT の生成量が増していると考えられる。

ここで注意しなければならないのは、電気炉の温度を制御するための熱電対が石英管にきちんと接触していない場合もあり、この場合は熱放射の影響で石英管の温度より高い温度を計っていると考えられるので、正確ではないと考えられるが、ここでは大きな差はないと考え、この実験の結果を参考にして 825°C の時が出来が一番良いとした。

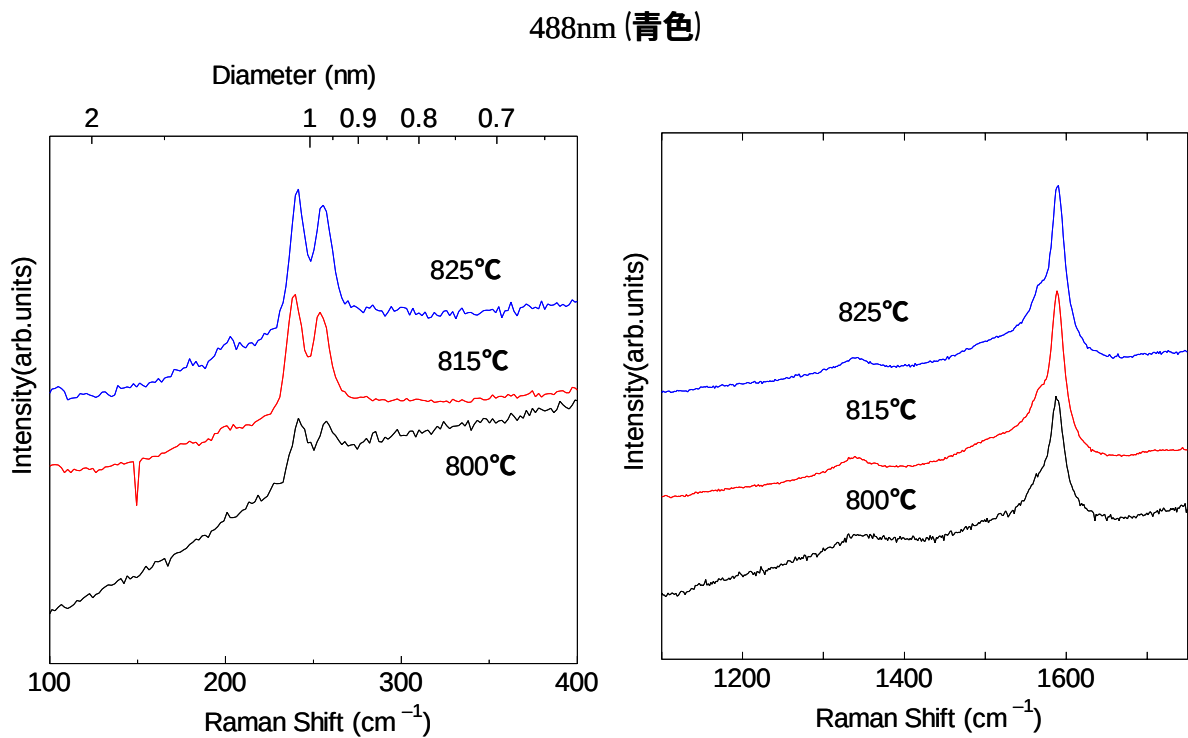


Fig.4.2 ラマンスペクトルの比較

次に、Fig4.3、Fig4.4はそれぞれ 825℃のときの試料に赤色、青色レーザーを当てたときのラマンスペクトルである。およその直径分布は 0.9nm 弱～1.2nm ぐらいである。ちなみに、青色レーザーの方の 246nm、257nm 付近のピークは金属チューブによるものである。

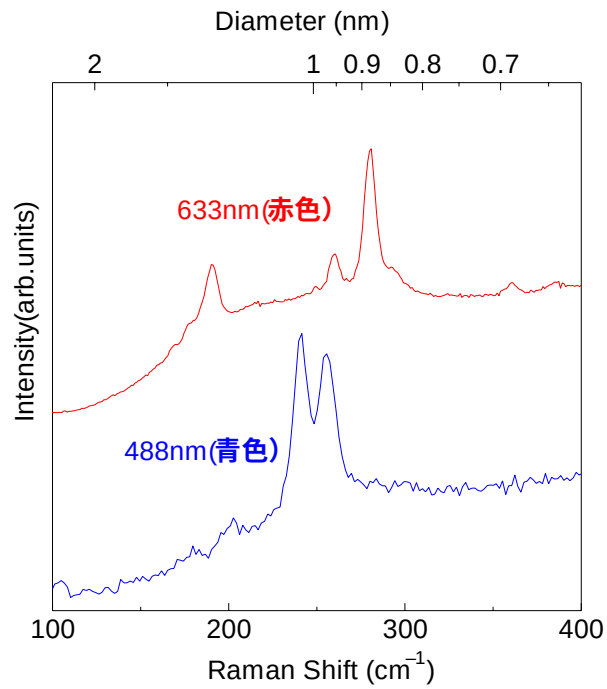


Fig.4.3 825℃のラマンスペクトル

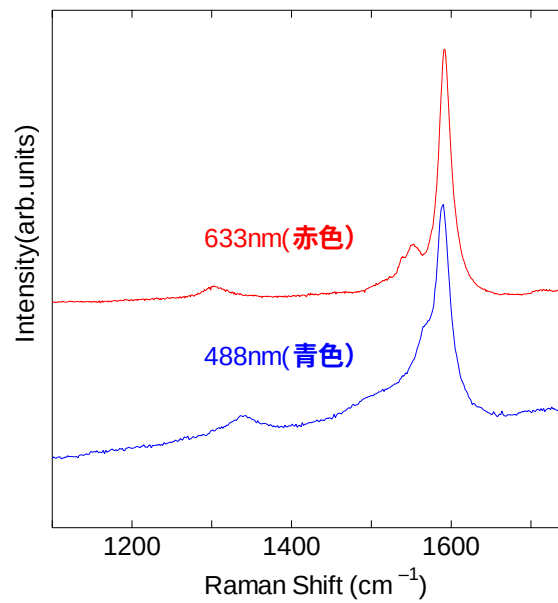


Fig.4.4 825℃のラマンスペクトル

4.1.2 電気炉 A の温度変化

4.1.1 で電気炉 B の最適温度が 825℃であると考えられるので、今度はこの温度を一定にして電気炉 A の温度を 625℃、650℃、725℃、750℃、775℃と温度を変化させて、得られた試料のラマンスペクトルを分析してみた。650℃と 750℃以外はラマンスペクトルのピークが現れなかったので、これらは SWNT が生成されていないと思われる。650℃と 750℃のときのラマンスペクトルを Fig.4.5 に示す。これらを比較すると、D バンドのピークは、ほぼ同じようなピークであり、温度によるグラファイトの欠陥やアモルファスカーボンの増大はあまり影響はないと考えられる。一方、ブリージングモードのピークは同じところに現れていて、直径分布は一定だが、650℃のピークの方が 750℃よりも鋭いことがわかるので、SWNT の生成量としては 650℃のときが一番多いといえる。このことから、SWNT の最適生成条件は、電気炉 A が 650℃で、電気炉 B が 825℃のときであると言える。この条件で得られた試料の、青色、緑色、赤色レーザーを当てたときのラマンスペクトルを Fig.4.6 と Fig.4.7 に示す。ブリージングモードから直径分布を見積もると、約 0.85nm~1.2nm ぐらいである。

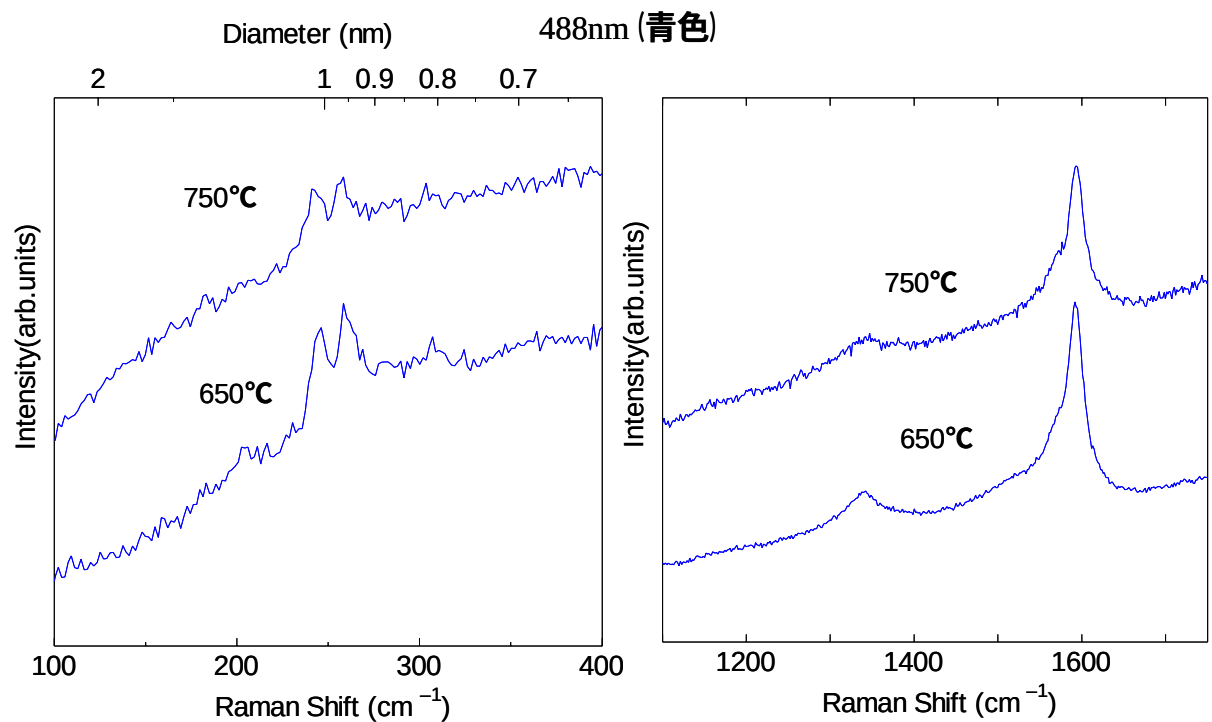


Fig.4.5 ラマンスペクトルの比較

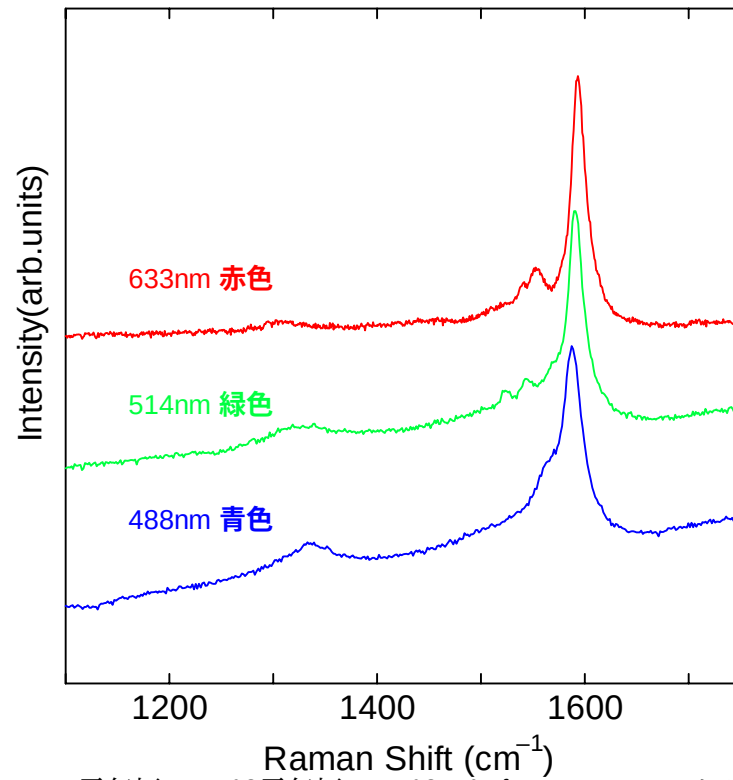


Fig.4.6 電気炉 A650°C電気炉 B825°Cのときのラマンスペクトル

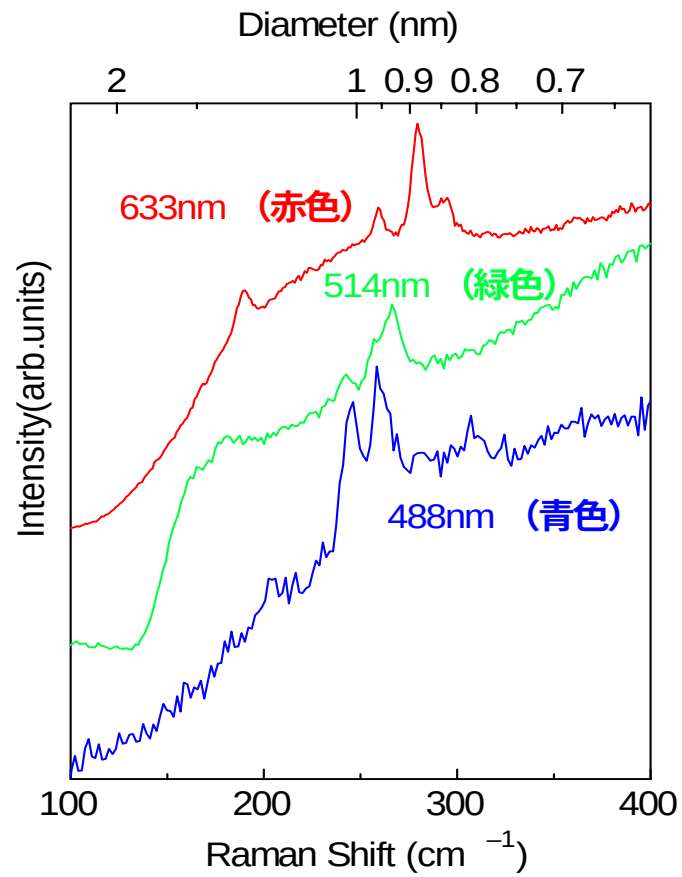


Fig.4.7 電気炉 A650°C電気炉 B825°Cのときのラマンスペクトル

4.2 最適生成条件における C60 の温度と蒸気圧変化

SWNT の最適生成条件（電気炉 A 650℃、電気炉 B 825℃）のときの電気炉 A 内の温度と C60 の温度変化を熱電対によって測りプロットしたものを、Fig.4.8 に示す．このとき、注意しなければならないのは、C60 の熱電対は石英ガラス管の根元に付けてあるので、石英ガラス管からの熱伝導だけでなく、熱放射も考慮しなければならない、必ずしも C60 の温度と一致するとは限らないということである．しかし、ここでは、おおまかなグラフの変化を知ればよいので、この熱電対の温度を C60 の温度として測った．この C60 の温度変化から C60 の蒸気圧を求めた．ここでは、論文⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾を参考にして、

$$p(\text{Torr}) = 2.953 \times 10^7 \times \exp(-19122/T(K))$$

という式を用いて計算した．また、電気炉 A 内の温度というのは、石英管の表面の温度を計っているのではなく、熱電対を 3mm ほど石英管から離れた空気の色度を測った．4.1.1 で述べたように、熱放射の影響がある．

Fig.4.8 からわかるように、電気炉 A 内の温度と C60 の温度とはだいぶ違っていて、400sec 以後の温度が安定している状態では、C60 の温度の方が電気炉 A 内の温度より約 50℃ ぐらい高くなっている．これは、また、600℃ ぐらいまでは C60 の蒸気圧はほとんど変化しないが、600℃ 以上になると蒸気圧が急激に上昇しているのがわかる．おそらく、この温度付近で C60 が一気に昇華し始めると思われる．逆に言うと、この温度付近になると、50℃ ぐらい違うだけで C60 の蒸気圧が大きく違ってくるので、C60 のガスの濃度も大きく違ってくると言える．

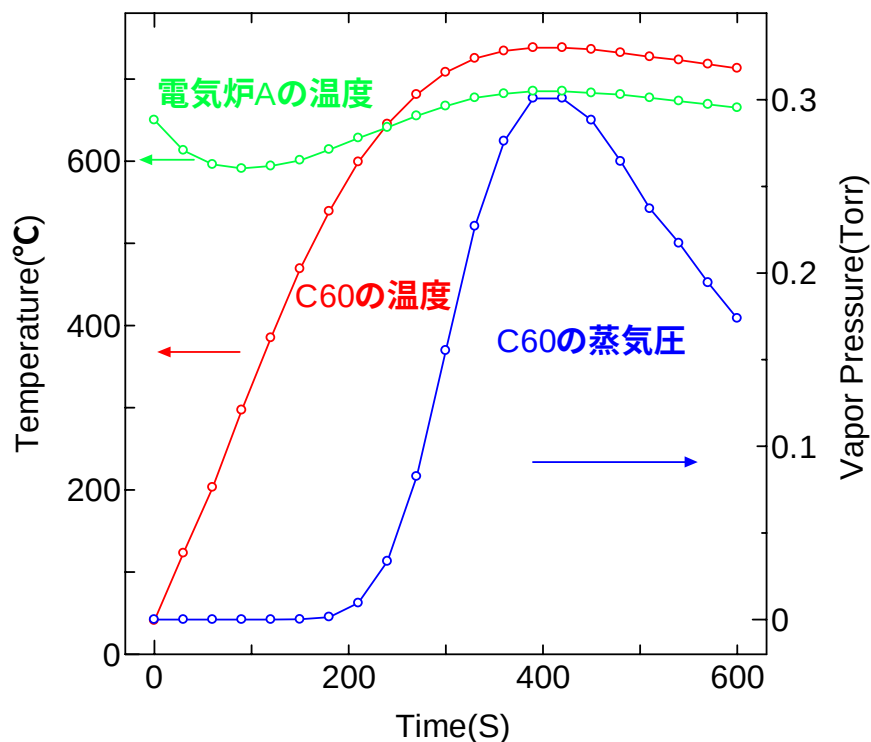
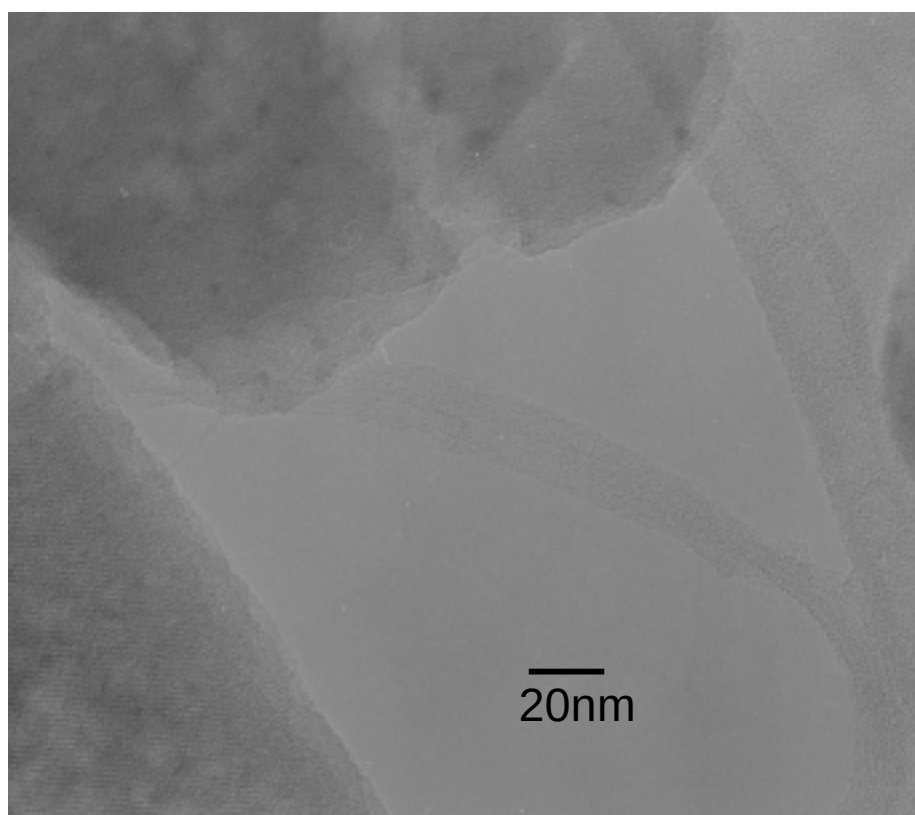


Fig.4.8 C60 の温度と蒸気圧変化

4.3 最適生成条件における TEM による観察

Fig.4.9、Fig.4.10、Fig.4.11 に最適生成条件（電気炉 A650°C、電気炉 B825°C）の TEM の写真を示す。Fig.4.10 と Fig.4.11 の下の写真は上の写真の一部分を拡大したものである。いずれの写真においても黒い塊みたいのが存在するが、これは触媒金属を担持した USY ゼオライトの一部である。また、帯状に曲がりくねっているものが、SWNT が束になってバンドル状になったものである。Fig.4.10 の拡大写真をみれば、細い筋が何本もみえるのが、これら一本一本が SWNT である。Fig.4.11 では、SWMT が上向きになっている写真が撮れたので、おおよその SEMT の直径を見積もってみると、約 1nm であることがわかった。この結果は、ラマンスペクトルから見積もった直径分布の範囲にあることがわかる。

TEM からは SWNT の他に、多少の多層カーボンナノチューブ（MWNT）が確認されたが、アモルファスカーボンなどの生成物はほとんどないことが確認された。また、SWNT の表面に凹凸があるのは、SWNT の直径が細いので、TEM の電子線によって表面が傷めつけられてしまったのではないかと考えられる。これからは、TEM 写真を撮る際に、電子線を弱めるなどの対策が必要である。



.Fig.4.9 TEM の写真（その 1）

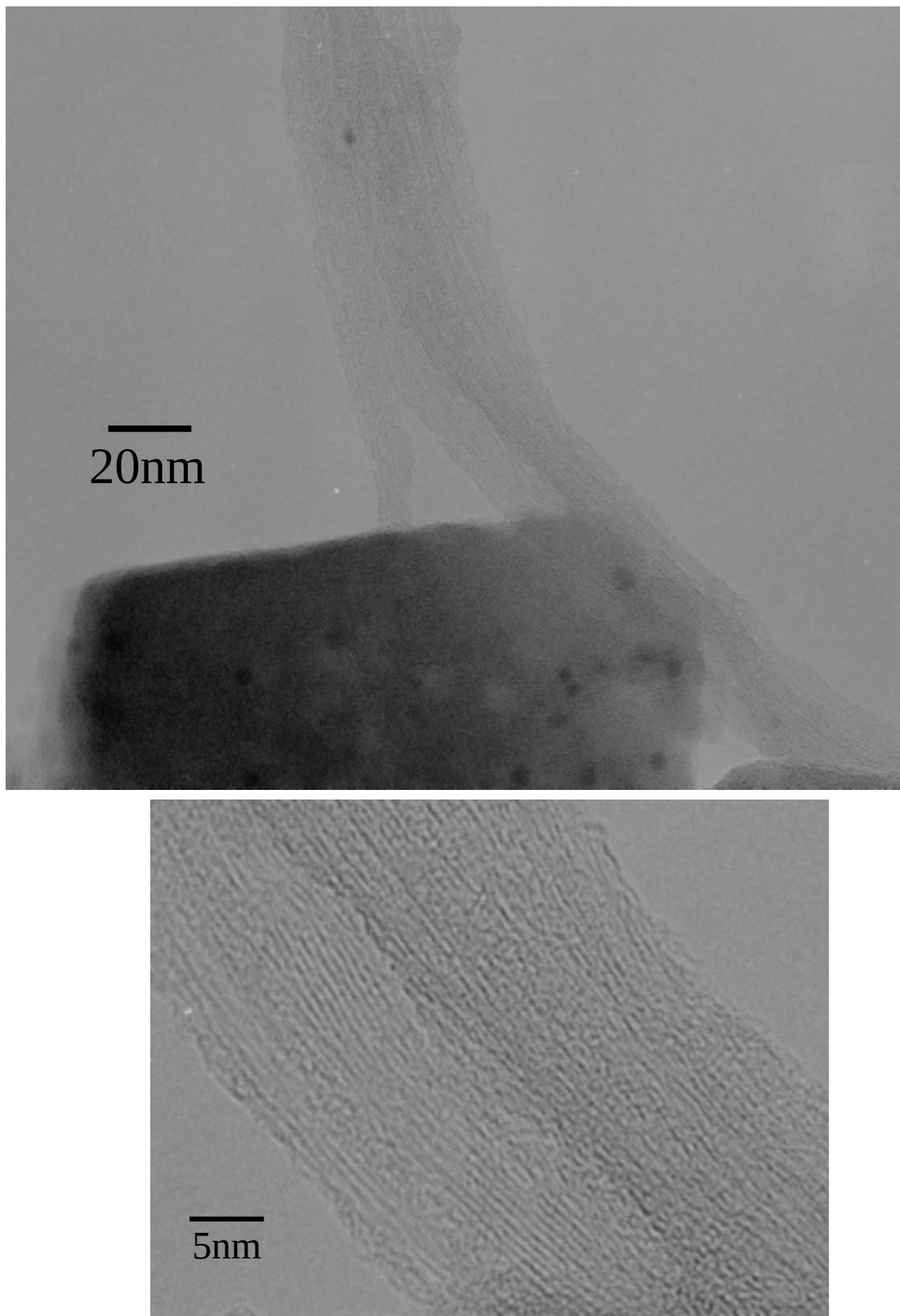


Fig.4.10 TEM の写真（その2）

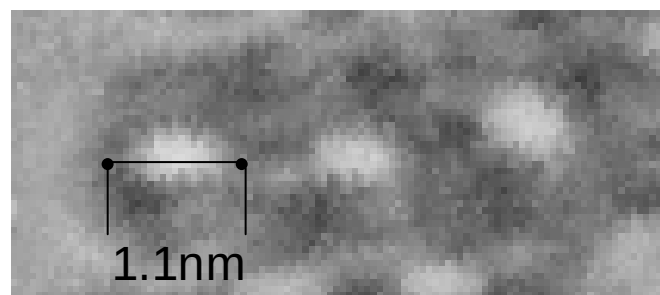
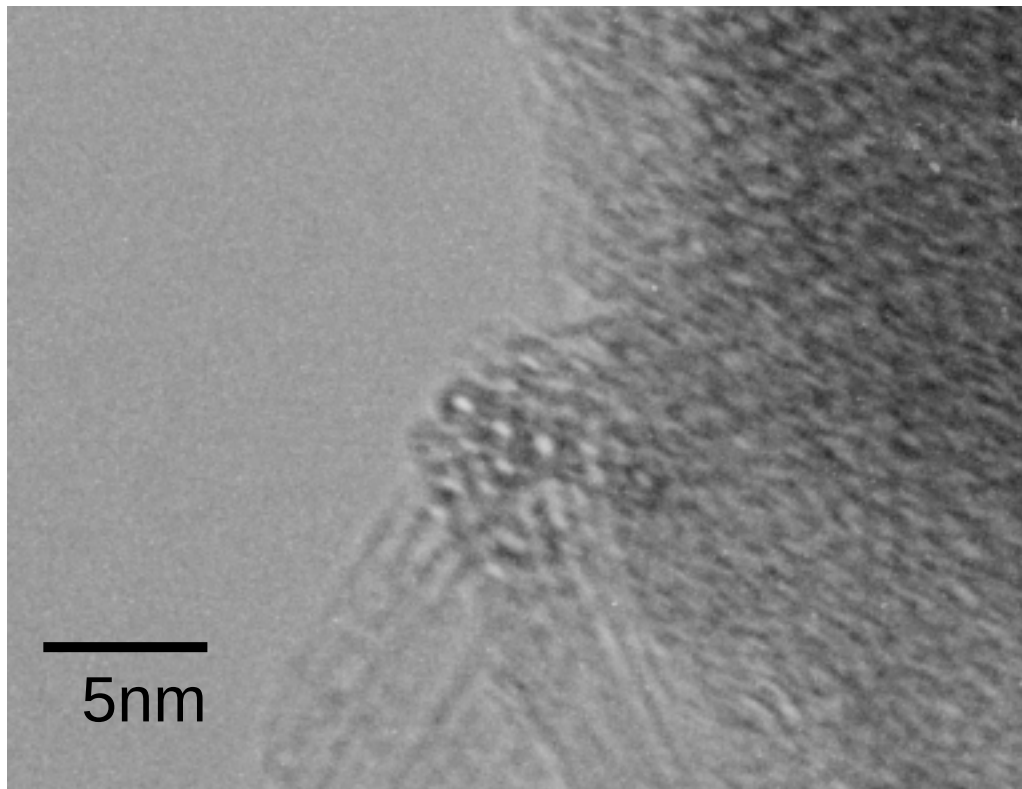


Fig.4.11 TEM の写真（その3）

4.4 C70 を用いた実験

次に C70 を用いて SWNT が生成するか確認した。実験装置は C60 を用いたときとまったく同じにし、C60 を用いたときの最適生成条件（電気炉 A650°C、電気炉 B825°C）で実験をした。このときのラマンスペクトルを Fig.4.12 と Fig.4.13 に示す。これからわかるように、C70 でも SWNT が生成される。しかも、ブリージングモードにおけるピークが C60 を用いたときのピークとほぼ一致することがわかる。よって、フラーレンを変えたことによる SWNT の直径への影響はほとんどないと考えられる。また、赤色レーザーを当てたときの D バンドのピークはほとんど立っていないので、SWNT の純度が高いと思われる。

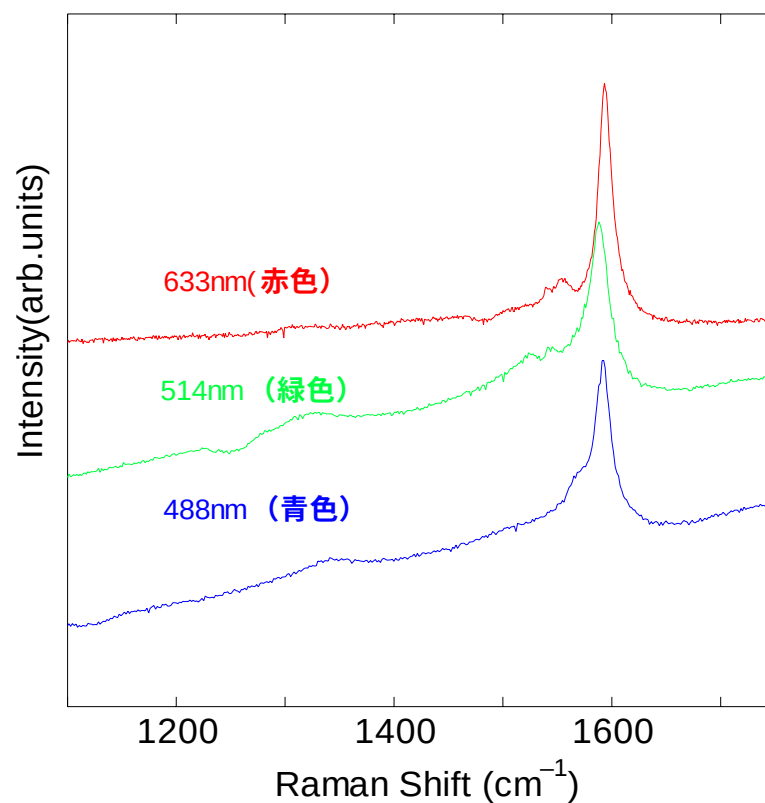


Fig.4.12 C70 を用いたときのラマンスペクトル

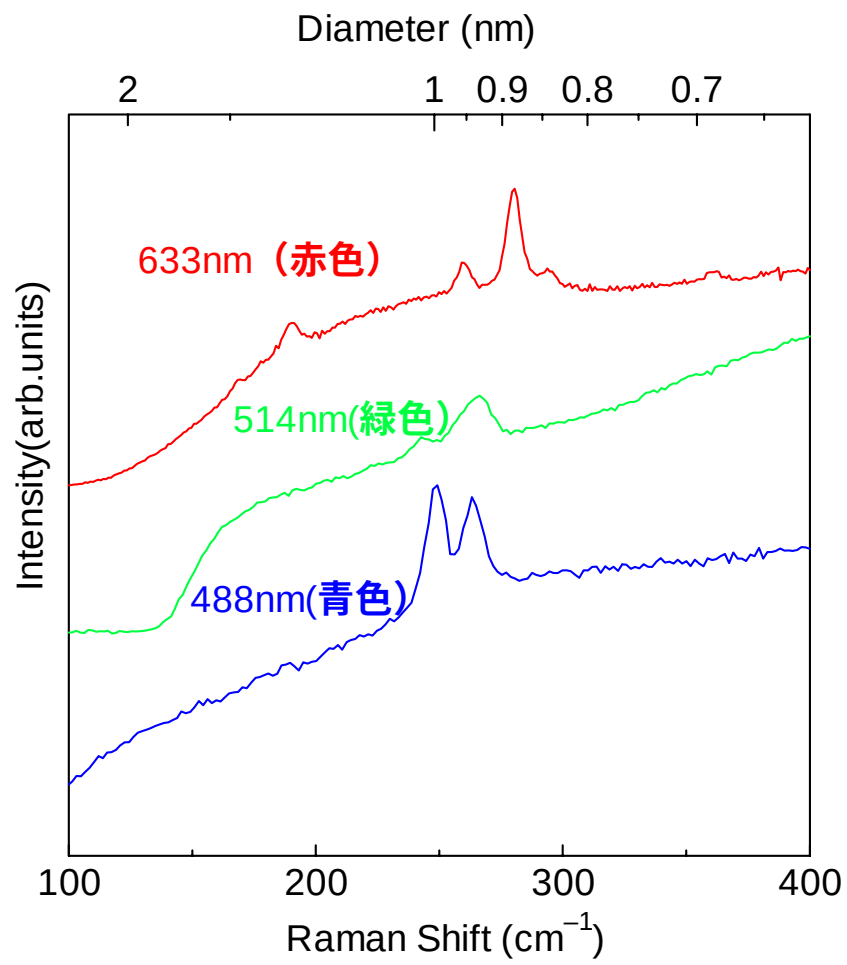


Fig.4.13 C70 を用いたときのラマンスペクトル

4.5 C70 の蒸気圧

C70の方は、直接温度を測っていないが、C60とまったく同じ条件で行っているので、C70の温度変化はC60と同じと考て、C70の蒸気圧を求めてみた。Fig.4.14にその温度変化と蒸気圧変化のグラフを示す。C70の蒸気圧を求める式⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾は、

$$p = 10^9 \times \exp(-22645/T(K))$$

という式を用いた。

C60と同じように、600°C以下のときは、蒸気圧はほとんど変化しないが、600°Cを超えたあたりから、急激に蒸気圧が上昇する。この温度付近でC70が一気に昇華しているのだと考えられる。また、C60よりも蒸気圧が低いこともわかる。したがって、実験後のフラーレンの減少量を比較してもC60が100mg減っているのに対し、C70は60mg減っており、流量はC60の方が多かったことがわかった。

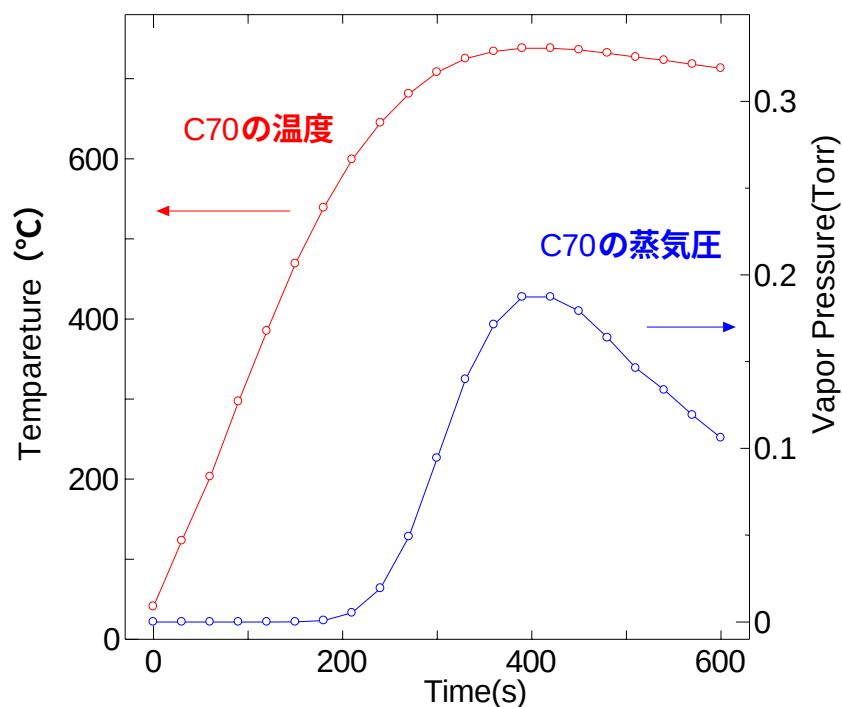


Fig.4.14 C70 の温度変化と蒸気圧変化

4.6 アルコールとの比較

昨年、本研究室では原料ガスにアルコールを用いて SWNT の生成に成功した．そこで原料ガスにフラーレンを用いた場合とアルコールを用いた場合を比較し、直径の比較や生成条件の違いについて議論したいと思う．今回比較するアルコールの標準試料として、エタノール、電気炉温度 800℃、反応時間は 10 分間で得られた試料を用いた．また、アルコールの場合、電気炉 A は使用せず、常温で蒸発させる装置を使った．

4.6.1 流量の比較

アルコールの標準試料の場合、反応時間 10 分間で約 6g 減り、平均流量は 600mg/min である．C60 の場合は、反応時間 10 分間で 100mg 減り、平均流量は 10mg/min であり、C70 の場合は、反応時間 10 分間で 60mg 減り、平均流量は 6mg/min である．アルコールの方がフラーレンよりも圧倒的に流量が多いことがわかる．これは、アルコールの蒸気圧がフラーレンの蒸気圧よりも高いことによると言える．ちなみに、参考までにアルコールの圧力をチャンバーにあるピラニー真空計で計った図を Fig.4.15 に示す．

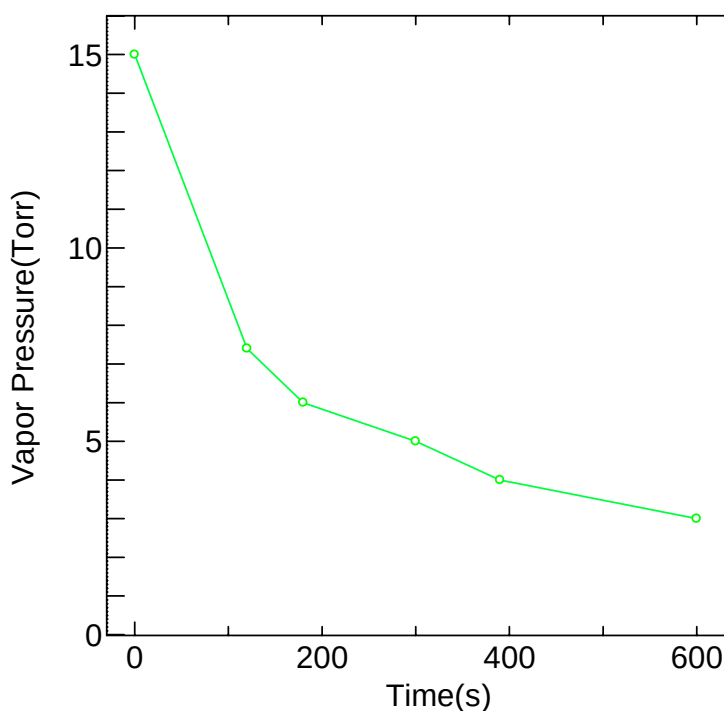


Fig.4.15 アルコールの圧力

4.6.2 ラマンスペクトルの比較

Fig.4.16、Fig.4.17、Fig.4.18 に、それぞれの試料に青色、緑色、赤色レーザーを当てたときの、ラマンスペクトルを示す。どのブリージングモードにおいても、アルコールを用いたときに見られる 1.3nm あたりのピークが、フラーレンでは小さいかなくなっており、アルコールよりフラーレンの方の直径が細くなっていることがわかる。ということで、アルコールよりもフラーレンのほうの直径分布が狭くなっていることが言える。一方、D バンドを見てみると、アルコール、C70、C60 の順にピークが大きくなっていることから、アルコールを用いたときが一番アモルファスカーボンやグラファイトの欠陥が少なく純度が高いということがわかる。また、アルコールの方は、 1566 cm^{-1} あたりに SWNT が円筒構造をもつことから生じる新たな周期性による、ゾーンホールディングが生じたために現れるとされるピークがはっきりと確認できる。しかし、フラーレンの方は、青色レーザーのラマンスペクトルでは、それがみられない。また、C70 の試料に青色レーザーを当てたときに、 1550 cm^{-1} にスペクトルの盛り上がりがあるが、これは 246 cm^{-1} や 257 cm^{-1} のピークが金属のチューブの共鳴に対応しており、この金属チューブにより生じるピーク（BWF）であると考えられる。

Fig.4.19 にアルコールで電気炉 B の温度を変化させときの、ラマンスペクトルを示す。これからわかるように、アルコールを用いた場合、温度を変化させると、SWNT の直径分布が細い方へと変化していることがわかる。一方、フラーレンを用いた場合、Fig.4.2 からわかるように、電気炉 B の温度を変化させても、SWNT の直径分布はほとんど変化しない。よって、フラーレンを用いた場合は、SWNT の直径が温度ではなく、フラーレンの直径に左右されている可能性が大きいと言える。しかし、アルコールの場合は $600^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ ぐらいにおいて、SWNT が生成されるが、フラーレンの場合は、温度が低くても高くても、出来が悪いかまったく出来なくなるので、フラーレンからの SWNT の生成条件は厳しいと言える。

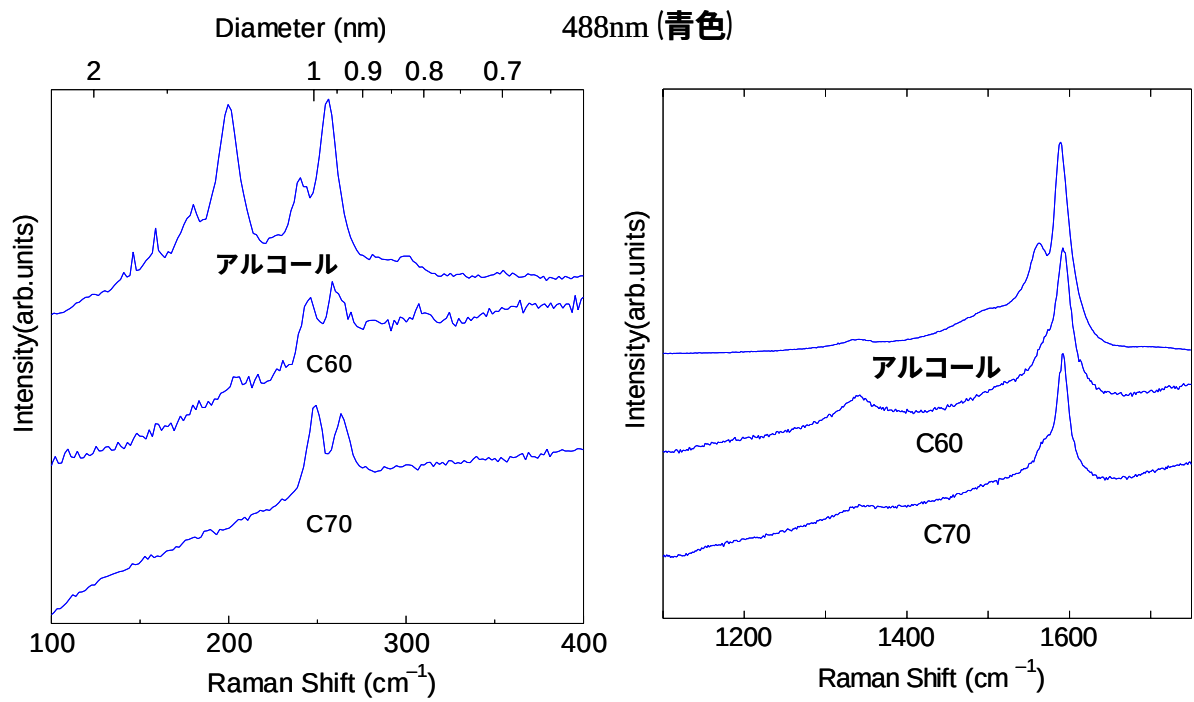


Fig.4.16 青色レーザーのラマンスペクトル

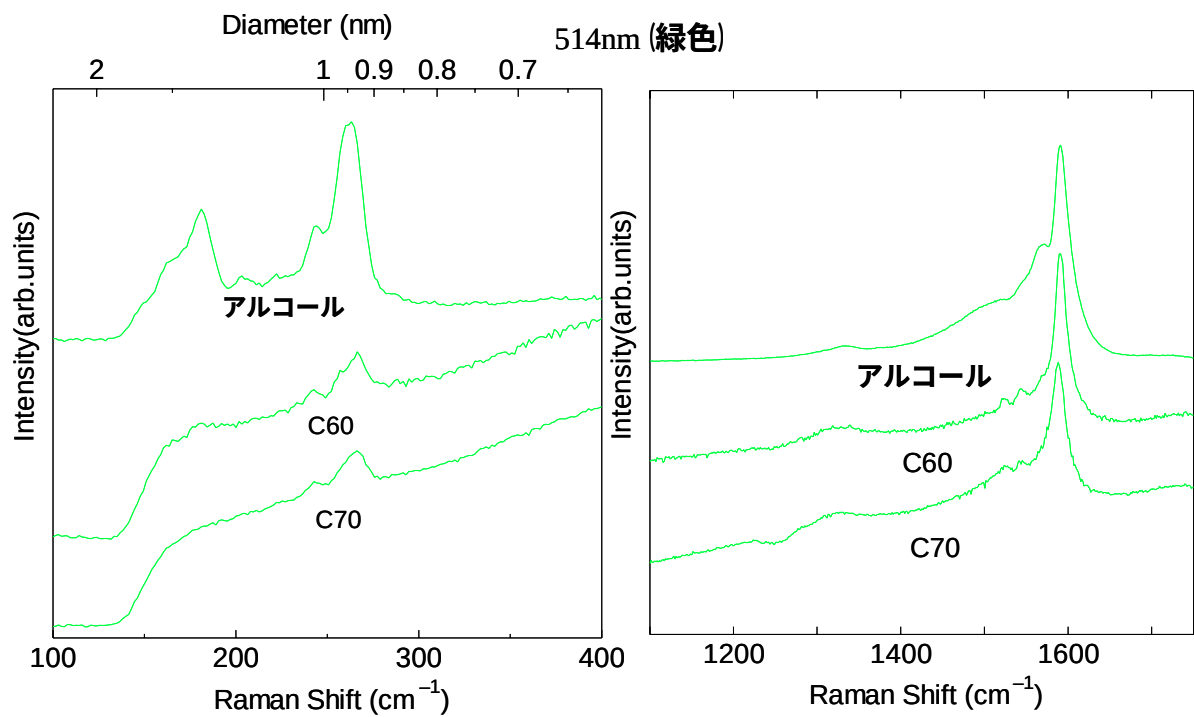


Fig.4.17 緑色レーザーのラマンスペクトル

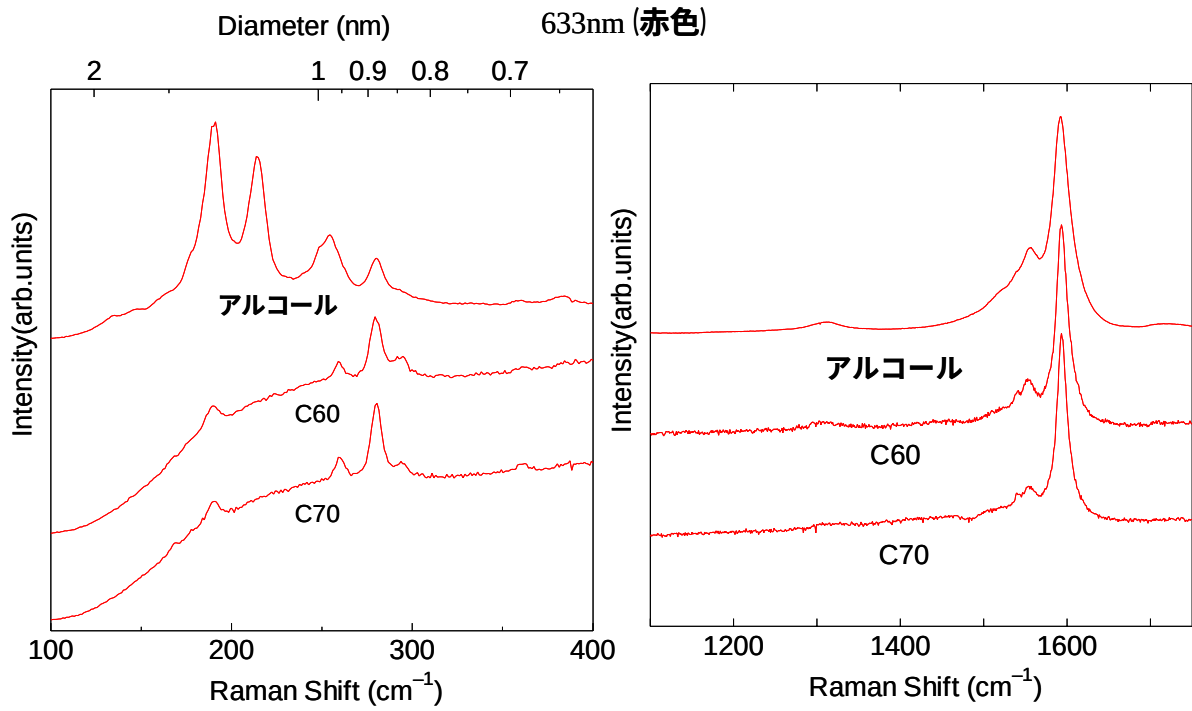


Fig.4.18 赤色レーザーのラマンスペクトル

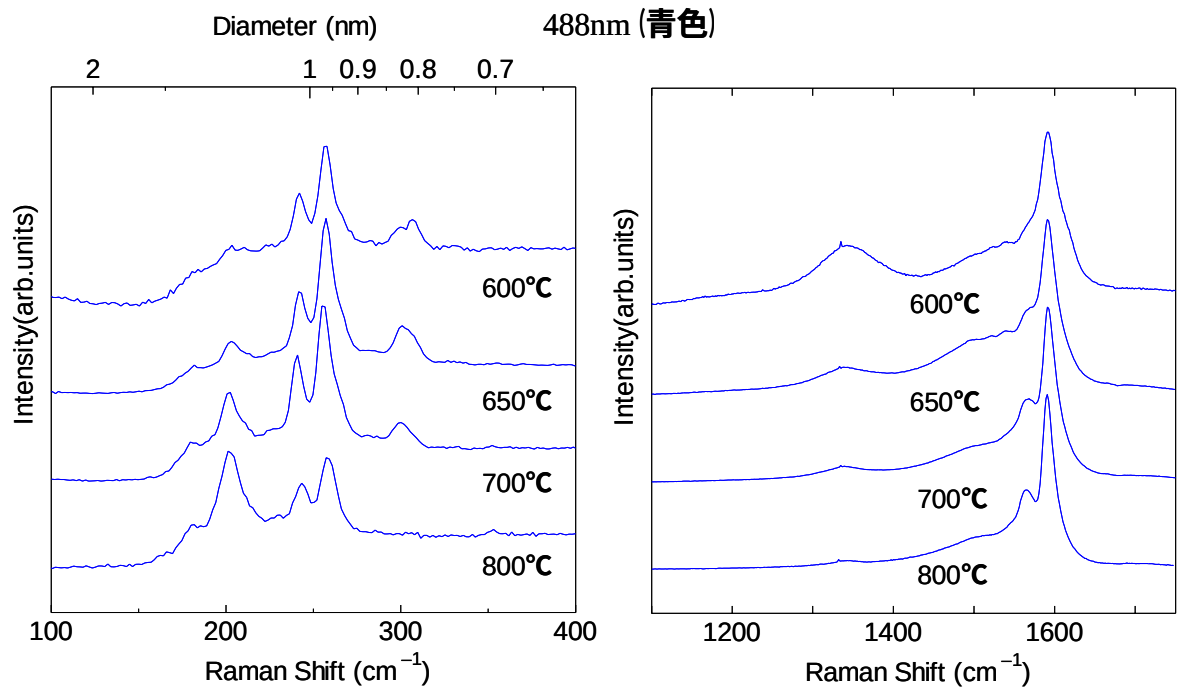


Fig.4.19 アルコールの温度変化による直径の変化

4.6.3 TEM による比較

Fig.4.20 にアルコールを用いた試料の TEM の写真を示す．C60 を用いた試料の TEM 写真（Fig.4.9~Fig.4.11）と比較してわかるように、アルコールの試料の方が、SWNT の生成量が多いことが言える．これは 4.6.1 から、アルコールの流量が C60 の流量より圧倒的に多いことが関係していると思われる．C60 の量（100mg）をもっと多くすると、より多くの SWNT が得られると、考えられる．また、アモルファスカーボンや MWNT などの生成物は、C60 のときと同様にほとんどなく、高純度であることがわかる．アルコールから生成された SWNT の方が、C60 から生成されたものよりも、直径が太く、TEM の電子線による SWNT への影響は C60 よりも小さいと考えられる．

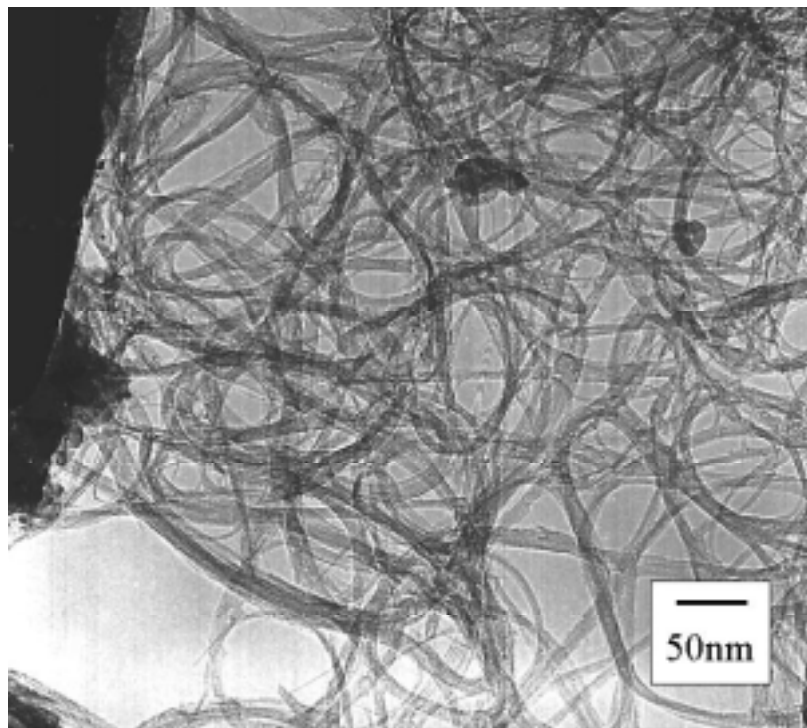


Fig.4.20 アルコールを用いたときの TEM の写真

第五章 考察

5.1 フラーレンの加熱温度

C60 について、電気炉 A の温度を 650°C から変化させると、SWNT の出来が悪くなったり、まったく出来なくなる。この理由について考えてみたい。

Fig.5.1 に電気炉 A の温度を 625°C、650°C、725°C と変えたときの、蒸気圧の変化の違いを示す。725°C のときは 420 秒までの値を示し、また、真空度は常に 0.05 Torr としてグラフに示した。まず、温度が 650°C よりも低い場合について考えてみたい。625°C の時と 650°C の時とを比べてみると、最大の蒸気圧が約 2 倍違う。ということは、真空度が 0.05 Torr であるので、625°C のときの方が、より空気の影響が大きくなると思われる。空気の割合が大きくなると、酸素と炭素が結びつきやすくなり、SWNT の生成が悪くなってしまうと考えられる。このことから、空気の影響を受けないために、ある程度の温度以上で C60 を加熱する必要がある。

逆に、温度を 650°C から上げていくと SWNT の生成が悪くなるか、まったくできなくなる原因として次のようなことが考えられる。Fig.5.1 からわかるように、750°C と 650°C の蒸気圧変化を比べてみると、約 3 倍違う。そのため、750°C の場合、C60 の気体の濃度も、650°C よりも濃くなっていると言える。濃度が濃いと SWNT が生成しやすくなると思われるが、この場合出来が悪くなっているのは、C60 が一気に流れすぎて、SWNT が触媒金属の根元から成長していく前に、C60 が触媒金属表面一面に付着してしてしまい、逆に SWNT の成長を妨げてしまうと考えられるからである。このことは、シミュレーション結果 (Fig.5.2) からとも言えることである。この図は、中心にある触媒金属に、多くの C60 が付着して SWNT が生成できないことを表している。以上のことから、C60 から SWNT を生成するには最適な温度が必要で、他の原料ガスと比べても生成条件が厳しいと言える。

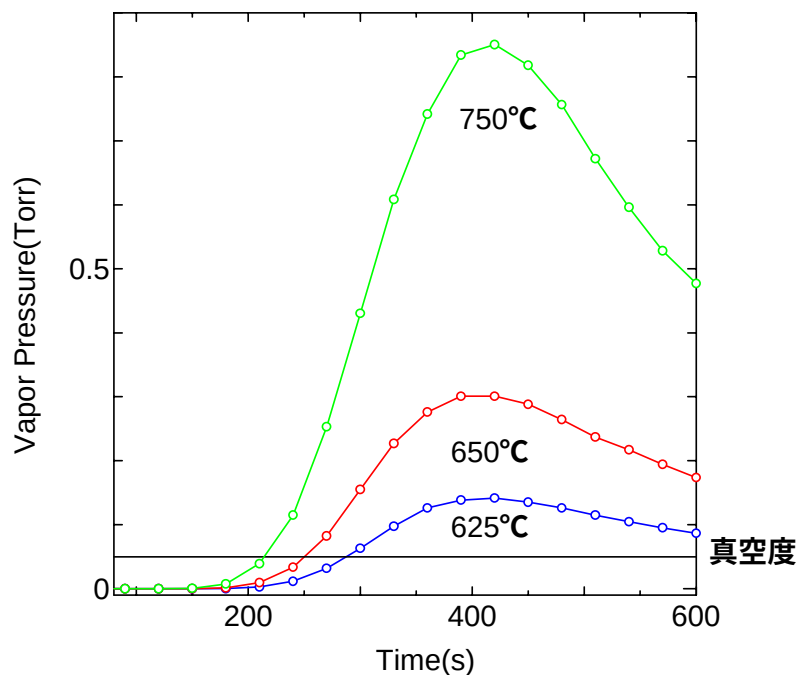


Fig.5.1 温度の違いによる蒸気圧の比較

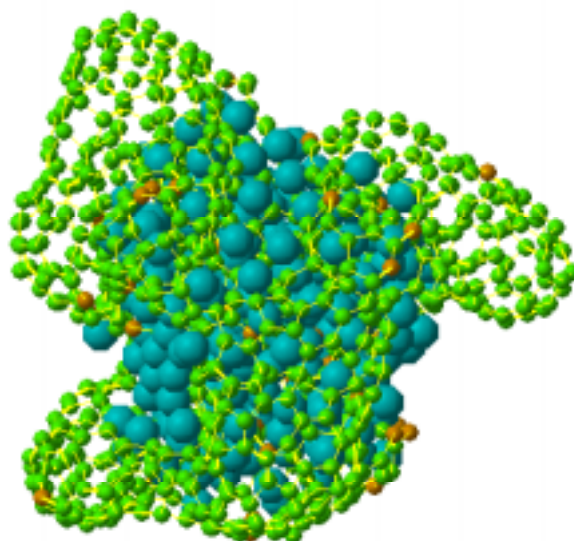


Fig.5.2 シミュレーションからの結果

5.2 触媒金属側の加熱温度

電気炉 B の温度を 825℃から高くしても低くしても、SWNT の収率は悪くなる。この理由として考えられるのは、まず低温の場合、C60 と触媒金属微粒子との反応性が悪くなることが挙げられる。アルコールは別として、アセチレンなどの炭化水素を原料ガスとして用いた場合は、SWNT が生成するには最低でも 750℃以上であるので、C60 も温度が低いと SWNT が生成しないと思われる。一方、温度が高くなると、アセチレンと同様に、触媒金属微粒子が焼結しやすくなると考えられる。そして、C60 は、真空度が低いと少し残っている空気によって、分解されアモルファスカーボンとなる。このアモルファスカーボンによって、SWNT の生成が妨げられ、しかもこのアモルファスカーボンを足場として、触媒金属微粒子が表面拡散して、近くの触媒金属微粒子と焼結してしまう。これにより、SWNT の生成が悪くなると考えられる。

5.3 生成された SWNT のカイラリティー

Fig.5.3~Fig.5.5 に青色、緑色、赤色レーザーのラマンスペクトルと片浦プロットの比較を示す。片浦プロットの黒丸が半導体チューブで、赤丸が金属チューブである。具体的に本研究の条件と照らし合わせるため、各々の片浦プロットに、励起光（青色 488nm、緑色 514nm、赤色 633nm）のエネルギー値に線を引いた。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 SWNT が、ラマン測定され则认为られる。よって、ブリージングモードのピークと片浦プロットとを対応させることで、具体的なカイラリティーを求めることが出来る。また、ラマンシフトと直径の関係を $d(\text{nm}) = 248/\omega(\text{cm}^{-1})$ として換算した。

まず、Fig.5.3 から詳しい対応をみると、246、257 cm^{-1} のピークは金属チューブに対応していることがわかる。さらに、線上付近にあるカイラリティーを見てみると、

$$(m,n) = (10,4), (7,7), (8,5)$$

の三つのうちのどれかが、246、257nm のピークに対応している可能性が高い。

次に Fig.5.4 について対応を調べてみると、242nm に小さいピーク、266nm に大きなピークがみられるが、これらも金属チューブに対応していることがわかる。さらに、線上付近にあるカイラリティーについて調べてみると、

$$(m,n) = (10,4), (9,6), (11,2), (12,0)$$

の四つのうちのどれかが 242nm、266nm のピークに対応している可能性が高い。

最後に Fig.5.5 について対応を調べてみると、260nm、279nm、294nm のピークは今度は半導体チューブに対応していることがわかる。さらに、線上にあるカイラリティーについて調べてみると、

$$(m,n) = (7,5), (7,6), (8,4), (10,3), (11,1)$$

の五つのうちのどれかが 260nm、279nm、294nm のピークに対応している可能性が高い。

以上のことから、生成された SWNT は、金属チューブと半導体チューブが混在していて、単一の構造だけを取り出すことは出来ていないことがわかる。しかし、直径分布をもっと狭くできれば、半導体チューブ、金属チューブ各々単一の構造のみを取り出すことが可能であると思われる。

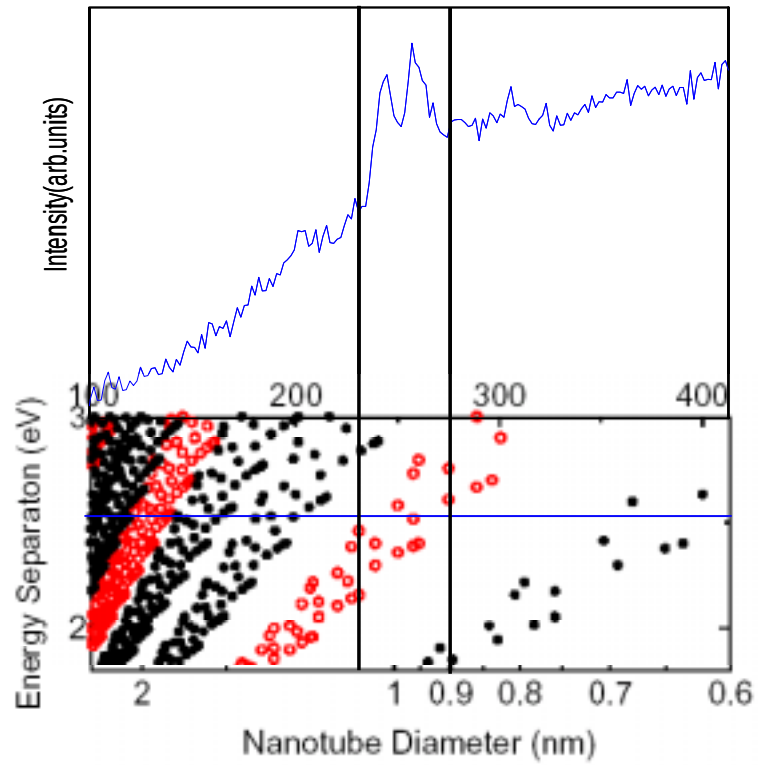


Fig.5.3 青色レーザーの片浦プロットとラマンスpekトルの比較

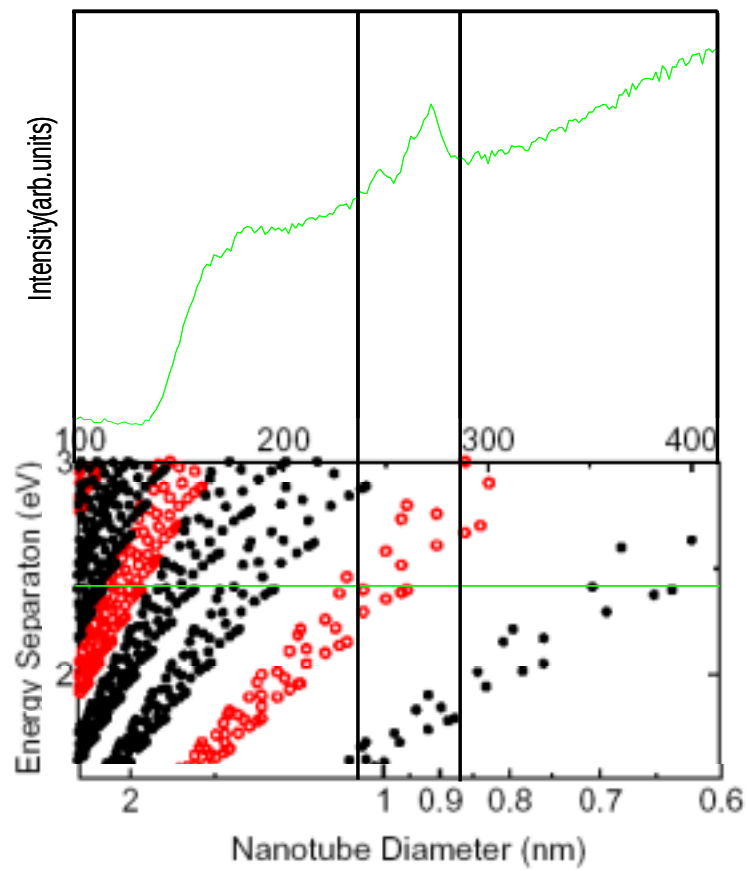


Fig.5.4 緑色レーザーの片浦プロットとラマンスpekトルの比較

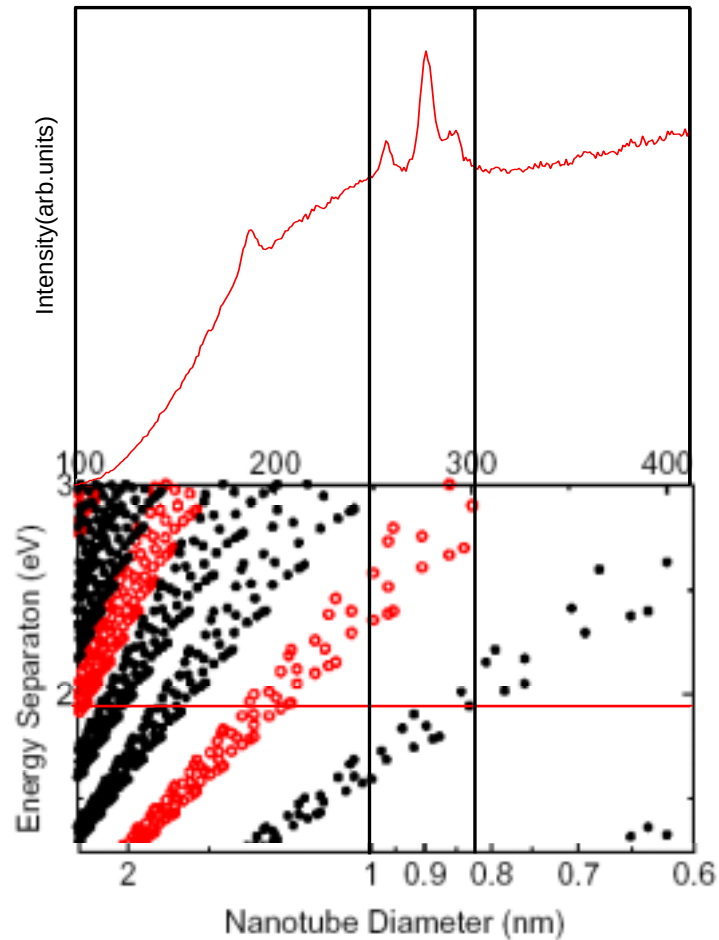


Fig.5.5 赤色レーザーの片浦プロットとラマンスペクトルの比較

5.4 C60 と C70

C60 と C70 から生成された試料を比較すると、SWNT の直径分布は同じであるが、出来としては C70 の試料の方がやや良いと言える。直径分布が同じということから、C60 も C70 も五員環のところが、触媒金属により反応し SWNT の根元となり、六員環が SWNT の壁面を形成するように SWNT が成長していくと考えられる。次に、普通に考えると、C70 がラグビーボール型で縦と横の長さが違うのに対して、C60 はサッカーボール型で球対称であるので、C60 の方が、反応が起こりやすいと考えられる。しかし、実験の結果は、予想とは逆の結果になっている。この理由としてまず考えられるのは、実験の誤差と言うことである。今回の実験だけ、偶然出来が良かったのかもしれない。再現性があるのか確かめる必要がある。次に考えられるのが、蒸気圧の違いである。C70 の方が C60 よりも小さく、C70 の蒸気圧が、一番よく生成される条件であった可能性がある。いずれにしても、さらに実験を重ね、詳しいデータを得る必要がある。

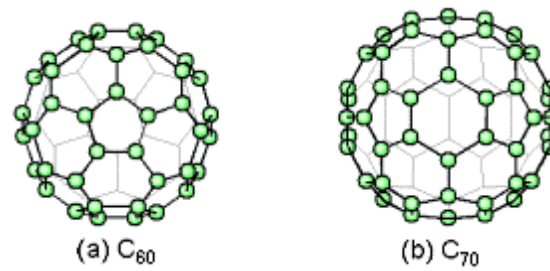


Fig.5.6 C60 と C70

5.5 生成機構の解明

5.5.1 ヤムルカモデル

CCVD 法における SWNT の生成に関しては, Smalley ら⁽⁹⁾ が提案した, ヤムルカ (ユダヤ人がかぶる縁なしの小さな帽子) モデルが有名である. 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 となり, 大きければ MWNT となる.

5.5.2 フラーレンからの生成モデル

原料ガスにフラーレンを用いた時の SWNT の生成モデルを, シミュレーションの結果を用いて, Fig.5.7 に示す. まず, 触媒金属内にフラーレンが分解され, その炭素原子が殻を形成する. そこに新たなフラーレンが飛んできて, この炭素殻に付着し SWNT のもととなるナノキャップが出来る. このとき, フラーレンの付着の仕方によって, SWNT の直径が決まってくる. キャップが作られた後は, 炭素殻の結合が組み変わることで, キャップに六員環が足されていき, SWNT へと成長していく.

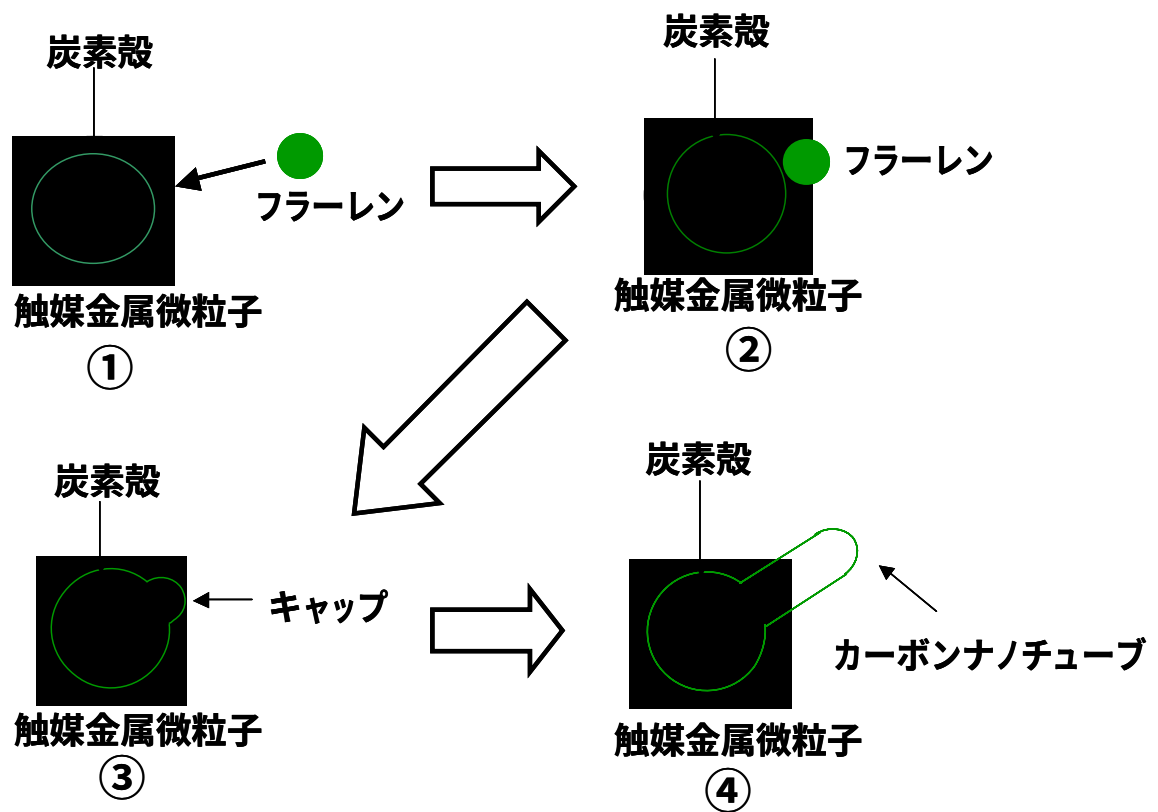


Fig.5.7 フラーレンからの生成モデル

第六章 結論

6.1 結論

本研究において以下のことが結論として挙げられる。

- ・ フラーレンから SWNT が生成されることがわかった。
- ・ SWNT の直径はアルコールなどから生成された SWNT の直径より細く、また直径分布が狭い。
- ・ SWNT の直径分布は温度にはあまり影響されないが、出来に左右する。
- ・ アルコールなどと比べて、フラーレンを用いた時は、SWNT の生成条件が厳しい。
- ・ C60 よりも C70 の方が出来が良い。

6.2 今後の課題

本研究では、触媒 CVD 法において、フラーレンを用いることで、今までにない直径分布の狭い SWNT を生成することに成功したが、まだ、半導体チューブ、金属チューブそれぞれ単体を取り出すことは出来ていない。今後は、さらに細かく実験のパラメータを振り、より直径分布の狭い SWNT を生成することを目指し、半導体チューブ、金属チューブそれぞれ単体のみを取り出せるようにすることが今後の課題である。また、フラーレンの価格が高く、一度に大量に使用することができないこと、そして工業的な大量生成には向いていないことが挙げられる。フラーレンの大量合成法も必要になってくる。

実験においては、真空ポンプが低真空しか引けない、電気炉の温度は制御できるが、ガラス管内の温度が熱放射などの影響で、正確に制御できないなどといった問題点が挙げられる。これらについては改善が必要である。

謝辞

1 年間卒論を書き終えるまでに、本当に様々な人にお世話になり感謝しています。実験や卒論に関して、丸山助教授にはたびたび適切なご指導をしていただきました。庄司教授にも、卒論の書き方などについて色々ご指導くださりましてありがとうございました。また、宮内さんとは一緒に研究をしていただき、またカーボンナノチューブや実験装置に関してまったく知らなかった僕に対して一から丁寧な説明をしていただきました。実験などで大変忙しい時期がありましたが、一緒になって助けてくださいました。本当にありがとうございました。村上さん、千足さんにはいろいろと実験で迷惑をかけたと思いますが、質問をした時もいつも丁寧に説明していただきまして、本当に助かりました。また、木村さん、井上修平さん、崔さん、渋谷さん、手島さん、小川さん、谷口さんには研究室のことやパソコンのことに関して色々アドバイスを下さってとても感謝しています。薬品や実験器具を購入するたびに、井上満さんにはお世話になりました。渡辺誠さんには実験器具を貸してもらい本当に感謝しています。これがなければ、実験ができなかったので本当に助かりました。そして、庄司研究室の皆さんにもお世話になりました。ありがとうございました。

最後に、TEM を貸していただいた超高压電子顕微鏡室の綱川さん、伊藤さんには、本当に感謝しています。TEM を使う時は毎回丁寧に手順を教えてもらい、また写真の現像の仕方についてもアドバイスをいただき、ありがとうございました。そのおかげでいい写真を撮ることが出来ました。

参考文献

- (1) H.W.Kroto, *et al.*, *Nature*, **318**-6042 (1985),162.
- (2) S.Iijima, *Nature*, **354**(1991),56.
- (3) S.Iijima and T.Ichihashi, *Nature*, **363**(1993),603.
- (4) 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)
- (5) H. Kataura, *et al.*, *Carbon*, **38**, (2000),1691.
- (6) S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A.M. Rao, L. Grigorian, E., Richter, P.C. Eklund, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, (1998),3779.
- (7) K.Mukhopadhyay, A.Koshio, T.Sugai, N.tanaka, H.Shinohara, Zkonya, J.B.Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, **303**, (1999)117.
- (8) B.C.Liu, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **357**(2002)297.
- (9) H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **260**, (1996)471.
- (10) K.Mukhopadhyay, A.Koshio, T.Sugai, N.tanaka, H.Shinohara, Zkonya, J.B.Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, **303**, (1999)117.
- (11) 濱口宏夫, 平川暁子 編/ラマン分光法 (学会出版センター)
- (12) 丸山茂夫, [URL:http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/index-j.html](http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/index-j.html)
- (13) M.V.Korobov, L.N.Sidorov, *Chem. Thermodynamics.*, **26**(1994)61.
- (14) C.K.Mathews, M.Sai Baba, T.S.Lakshmi Narasimhan, R.Balasubramanian, N.Sivaraman, T.G.Srinivasan, P.R.Vasudeva Rao, *J. Phys. Chem.*, **96**(1992)3566.
- (15) C.Pan, M.S.Chandrasekharaiah, D.Agan, R.H.Hauge, J.L.Margrave, *J. Phys. Chem.*, **96**(1992)6752.

1－70 ページ完

卒業論文

平成 15 年 2 月 7 日 提出

10160 枝村 理夫