

卒業論文

気相触媒 CVD 法によるアルコールからの
単層カーボンナノチューブの生成

1 - 66 ページ完

平成 15 年 2 月 7 日 提出

指導教官 庄司正弘 教授

指導教官 丸山茂夫 助教授

10223 吉永 聡志

目次

第1章 序論

- 1.1 ナノテクノロジーとカーボンナノチューブ
- 1.2 カーボンナノチューブについて
- 1.3 単層カーボンナノチューブ (SWNT)
 - 1.3.1 カイラルベクトル
 - 1.3.2 格子ベクトル
- 1.4 SWNT の生成機構
- 1.5 SWNT の工学的応用への課題
- 1.6 研究の目的

第2章 実験方法

- 2.1 SWNT の生成方法
 - 2.1.1 アーク放電法
 - 2.1.2 レーザーオープン法
 - 2.1.3 触媒 CVD (Catalytic Chemical Vapour Deposition) 法
- 2.2 気相触媒 CVD 法による SWNT の生成
 - 2.2.1 原料ガス
 - 2.2.2 触媒金属
- 2.3 観察方法
 - 2.3.1 透過型電子顕微鏡 (TEM)
 - 2.3.2 走査型電子顕微鏡 (SEM)
- 2.4 分析方法
 - 2.4.1 ラマン分光法による分析
 - () ラマン分光法の原理
 - () ラマン分光法による SWNT の分析

第3章 実験装置

- 3.1 気相触媒 CVD 装置
 - 3.1.1 装置の全体図
 - 3.1.2 ガス経路
 - 3.1.3 加熱部
 - 3.1.4 圧力計

3.1.5 トラップ装置とノズル

3.2 観察装置

3.2.1 透過型電子顕微鏡 (TEM)

3.2.2 走査型電子顕微鏡 (SEM)

3.3 ラマン分光装置

3.3.1 レーザー発信機

3.3.2 光学系

3.3.3 分光器

3.3.4 検出器

第4章 実験

4.1 実験 (フェロセン-エタノールからの SWNT 最適生成条件の探索)

4.2 実験 (生成温度依存性)

4.3 実験 (フェロセン濃度依存性)

第5章 結果

5.1 実験 (フェロセン-エタノールからの SWNT 最適生成条件の探索)

5.1.1 ラマン分光法による分析

(1) SWNT の同定

(2) 直径分布

(3) プリージングモードの理論計算との照合

5.1.2 SEM, TEM による観察

5.2 実験 (エタノール圧力依存性)

5.2.1 ラマン分光法による分析

5.3 実験 (フェロセン濃度依存性)

5.3.1 ラマン分光法による分析

第6章 考察

6.1 反応時間

6.1.1 流速計算の考え方

6.1.2 ピラニ真空計の校正

6.1.3 計算の結果

6.2 パラメータ毎の検証

6.2.1 ガラス管内圧力

6.2.2 電気炉温度

6.2.3 フェロセン濃度

6.3 SWNTの純度と直径分布

第7章 結論

7.1 結論

7.2 今後の課題

謝辞

参考文献

第一章 序論

1.1 ナノテクノロジーとカーボンナノチューブ

21 世紀の社会や経済を支えるといわれる基盤技術の一つとして、ナノテクノロジーが今注目を集めている。その中でも炭素原子で構成されたフラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーンなどのカーボンナノ材料は、ナノ構造をもつだけではなく従来の材料には無い特異な性質を示しており、21 世紀の新素材として期待されている。特にカーボンナノチューブは応用分野が幅広く、発見されて以来、様々な分野での研究が盛んに行われており、構造材料としてだけでなくエレクトロニクスや医療、エネルギー分野など多岐にわたる分野への応用が望まれている。しかし未だ謎に包まれている部分も多い。そこで、カーボンナノチューブの生成機構の解明、大量かつ高純度な生成方法などが求められている。

1.2 カーボンナノチューブについて

1985年、Smalleyら⁽¹⁾によって炭素の三番目の同素体フラーレン C_{60} が発見された。 C_{60} は炭素原子が作る5角形の周りに6角形が配置された構造で、サッカーボールの縫い目模様と同じになっている球形の分子である。炭素原子が球形を構成することは世界中の研究者に衝撃を与え、炭素の概念を大きく変えることとなった。

C_{60} の大量合成は、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ことで実現された。この方法では C_{60} 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。1991年 NEC 基礎研究所の飯島⁽²⁾ は C_{60} 生成時に電極上に積もった硬い固まりを電子顕微鏡で観察しているとき、フラーレンと同程度の直径の炭素原子でできた円筒状物質を見つけ、「カーボンナノチューブ」と命名した。このとき発見されたものは筒が入れ子状になんそうも重なった多層カーボンナノチューブ (Multi Walled Carbon NanoTube : MWNT) であったが、1993年には一枚のグラファイトのシートが丸まった単層カーボンナノチューブ (Single Walled Carbon NanoTube : SWNT) も発見された⁽³⁾。さらにその特異な物性が理論的に明らかにされたことで、カーボンナノチューブの様々な分野での応用が考案され、現在非常に早いスピードで研究開発が進められている。

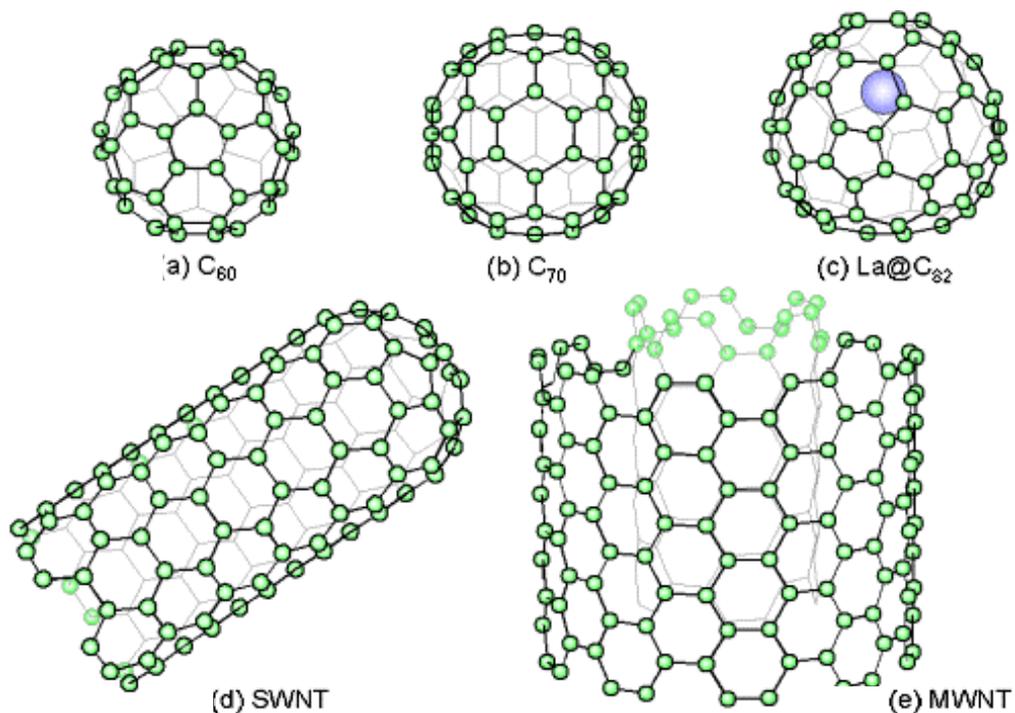


Fig.1-1 フラーレンとカーボンナノチューブ

1.3 単層カーボンナノチューブ (SWNT)

カーボンナノチューブは大きく二つに分けられる。チューブの壁を構成するグラファイトのシート(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 Walled Carbon NanoTube 以下 SWNT)といい、2層以上のものを多層カーボンナノチューブ(Multi Walled Carbon NanoTube 以下 MWNT)と呼び、その性質も異なってくる。MWNTがグラファイトに近い物性を示すのに対してSWNTは直径や螺旋構造などの幾何学的構造の違いによって物性が変化するという他の物質にはみられない特異な性質をもつ。主な性質として、

- ・ 直径が典型的には 1nm から 3 nm であり、高いアスペクト比を持つ。
- ・ ほぼ完全にグラファイト化し、原子配置の規則性、結晶性が高い
- ・ 幾何学的構造(直径、螺旋構造)により、異なる物性を持つ
- ・ 非常に高い弾性率、チューブ軸方向への引っ張り強さを持つ
- ・ 非常に高い熱伝導率を持つ。(ダイヤモンドの2倍程度と予測されている)
- ・ 電子放出源として最高レベルの放出電流密度を持つ。

などが挙げられる。

現在、SWNTのこれらの性質を利用した、様々な工学的応用が考えられている。

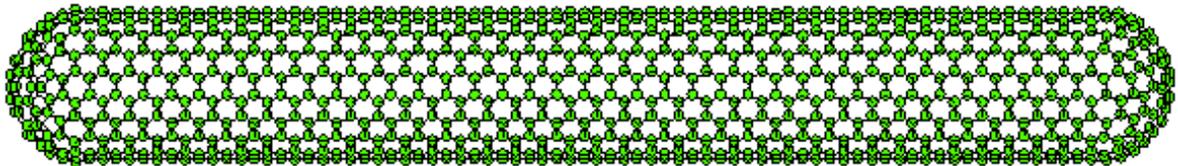


Fig.1-2 単層カーボンナノチューブ

1.3.1 カイラルベクトル

図 1-3 に 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。

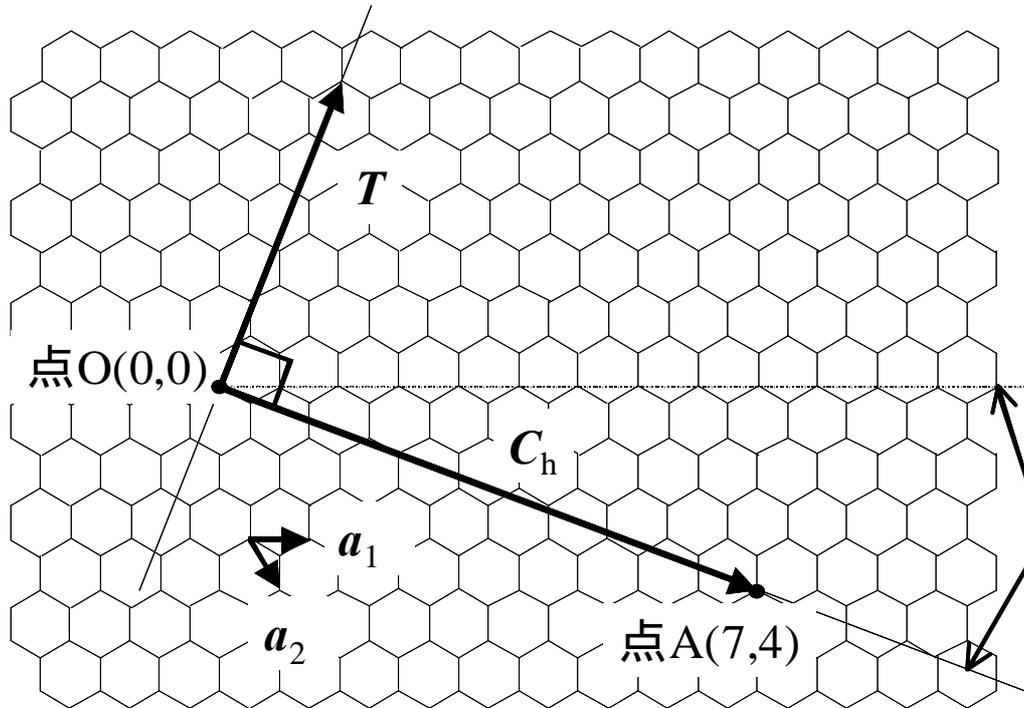


Fig.1-3 六員環のネットワーク構造上のカイラルベクトル及び格子ベクトル

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、

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

と表現出来る。(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 を表現すると、

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

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

と表される。(ここで a_{c-c} は炭素原子間の最近近接距離 ($a_{c-c}=0.142[\text{nm}]$))⁽¹⁾

例えば, $n=m$ ($=/6$) の時を “アームチェア - 型(armchair)” , $m=0$ ($=0$) 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, $n \neq m$ かつ $n, m \neq 0$ 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う性質を持ち, これは他の物質には見られない SWNT 特有の性質である。

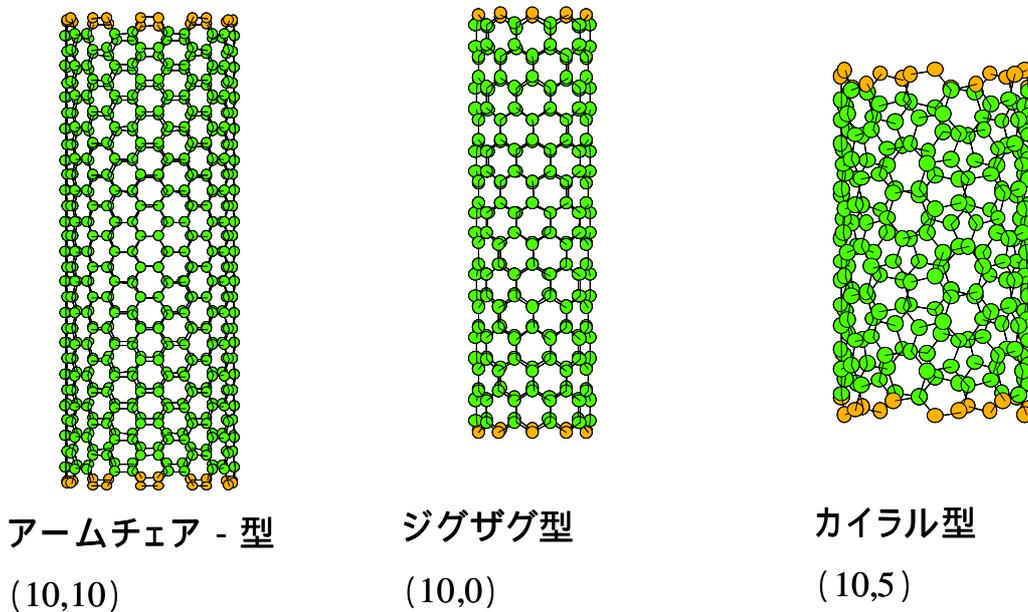


Fig.1-4 様々なカイラリティ

1.3.2 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 .

1.4 SWNT の生成機構

SWNT の生成機構⁽⁴⁾を解明することは、大量・高純度かつ直径やカイラリティを制御した SWNT 生成に向けて、非常に重要である。主にレーザーオープン法やアーク放電法による SWNT 生成実験によって (SWNT の生成法については第 2 章で解説)、直径制御とメカニズム解明に向けた様々な研究が行われている。たとえば、レーザーオープン法による SWNT の直径分布は、触媒金属を Ni/Co から Rh/Pd にかえると 1.2nm から 0.8nm 程度に細くなる⁽⁵⁾。また、オープン温度を高くすると太くなる⁽⁶⁾。さらに、レーザー蒸発のプラズマ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⁽⁷⁻⁹⁾。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。

レーザーオープン法による SWNT 生成に関して最初に提案された、Smalley ら⁽¹⁰⁾の「スクーターモデル」は、1 個あるいは数個の金属原子が SWNT の先端を閉じさせないように先端に化学吸着した状態で先端を動き回り、炭素原子の付加とアニールを補助するというものである。

一方、Yudasaka ら⁽¹¹⁾によって提案された「金属粒子モデル」は、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 が生成するというモデルである。

また、Kataura ら⁽⁵⁾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、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。

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。

なお、触媒 CVD 法における SWNT の生成に関しては、Smalley ら⁽¹²⁾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 (Fig.1-5) が有名である。ヤムルカメカニズムでは、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いうものである。最初の微粒子が小さければ SWNT となり、大きければ MWNT になる。

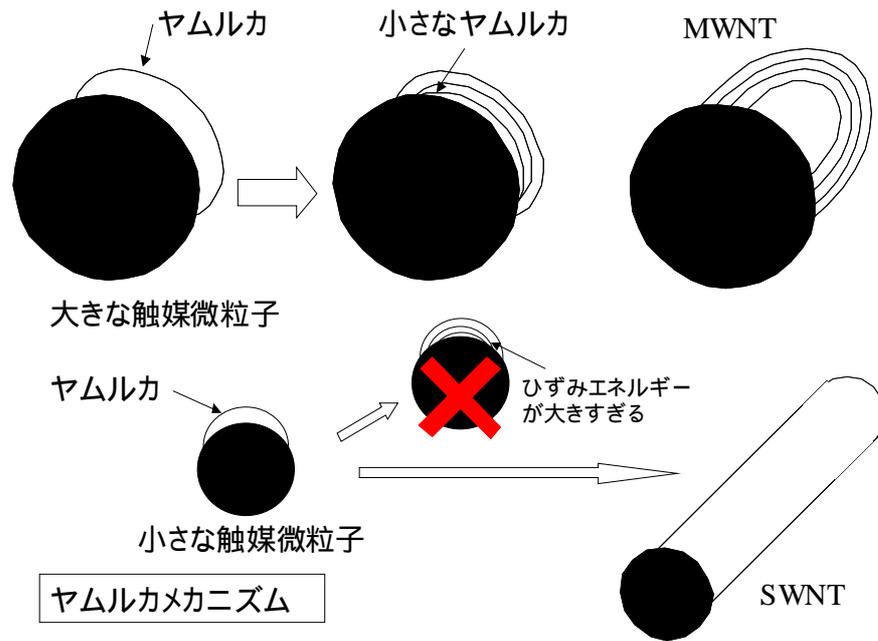


Fig.1-5 ヤムルカメカニズム

1.5 SWNT の工学的応用への課題

現在，SWNT の工学的応用として，電子素子，電界放出電子源，水素吸蔵，高強度材料，医療用ナノカプセルなどの様々な分野での応用が提案されている．しかし，現在市販されている SWNT は g あたり数万円程度の価格で販売されており，工業レベルで使用することは困難である．それゆえ，SWNT の高効率かつ高純度な大量合成法の確立が最大の課題である．しかし，現在の主な SWNT 生成法である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，生成条件も非常に高温であり，スケールアップが比較的容易と思われる CCVD 法でも，SWNT を高純度で合成することは難しい．そのため，これらの問題を解決し，高品質の SWNT を大量合成することができる新たな生成法が求められている．

1.6 研究の目的

SWNT の高効率高純度な大量合成技術の模索と，SWNT の生成機構の解明を本研究の目的とする．

第 2 章 実験方法

2.1 SWNT の生成方法

SWNT の生成方法として、現在、アーク放電法、レーザーオープン法、触媒 CVD (Catalytic Chemical Vapour Deposition) 法が用いられている。その中で、SWNT の工業的な大量合成を目指す場合、スケールアップの容易性を考慮すると、最も有望と考えられる方法は触媒 CVD 法であると言える。したがって、本研究では SWNT の生成法として触媒 CVD 法を採用し、SWNT の高効率大量合成法を探索した。以下に、アーク放電法、レーザーオープン法、触媒 CVD 法それぞれの特徴を示す。

2.1.1 アーク放電法

アーク放電法では、真空ポンプにより空気をのぞいた真空チャンパーに数 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 本の黒鉛電極を軽く接触、あるいは 1~2 mm 程度離れた状態でアーク放電を行うことで、カーボンナノチューブを生成する。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、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、真空チャンパー内壁にすすとなって付着する(チャンパー煤)。そのすすの中には 10~15% 程度フラーレンが含まれ、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。炭素のみの炭素棒を電極にした場合は MWNT が得られ、SWNT は生成されない。SWNT を得るためには、SWNT の成長を促す触媒金属を含んだ炭素棒を電極(直流アークの場合、陽極)に使用しなければならない。アーク放電法では、レーザーオープン法よりは多くの SWNT 収量が得られるものの、アーク放電を用いるという性質上、スケールアップは難しく、工業的大量合成には適さないと考えられる。アーク放電装置の例を Fig.2-1 に示す。

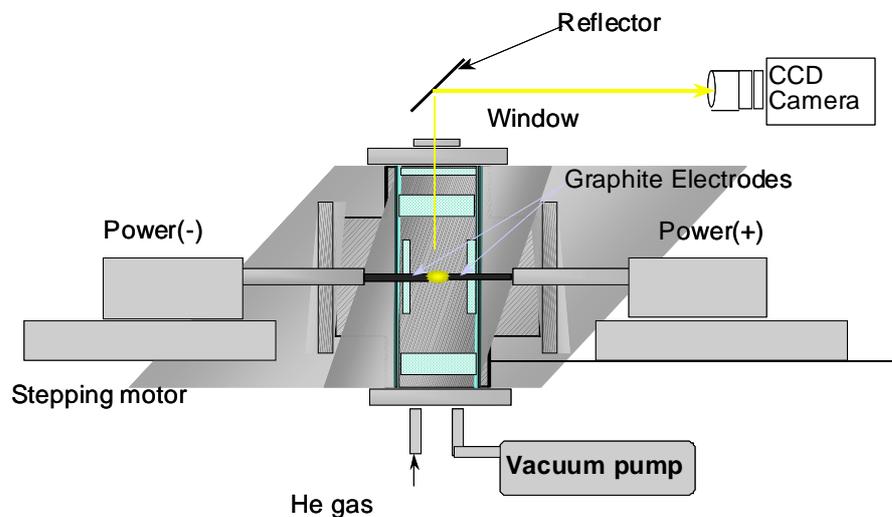


Fig.2-1 アーク放電装置

2.1.2 レーザーオープン法

レーザーオープン法では、電気炉で熱せられた石英ガラス管中で、Ar ガスを流しながらカーボンロッドにレーザーを照射する。ロッド表面で蒸発した炭素は、しばらくは Ar ガ스에逆らい上流に飛んでいくが、しばらくすると Ar ガスによって押し戻され下流に流されていく。この間、炭素は冷却されていき凝縮し、煤となってガラス壁面や Mo ロッド上に付着する。これらの煤中に SWNT が含まれる。このレーザーオープン法による生成効率は 70% 以上と高い。その理由は電気炉で加熱されているため蒸発した炭素が長時間高温領域に在ることが出来ること、もう一つは炭素を均一に蒸発させることが出来ることと考えられている。レーザーオープン法によって生成された SWNT の特徴として、直径の分布が約 1.3[nm] を中心として非常に狭いこと、SWNT は単独で存在するのではなく何本かの SWNT 同士がファンデルワールス力で結合し束になっている状態（バンドル）で得られることが挙げられる。現時点では、レーザーオープン法では最も高品質な SWNT を生成することが出来る。しかし、レーザーを用いるという性質上、スケールアップは難しく、工業的的大量合成法としては適さない。レーザーオープン装置の例を Fig.2-2 に示す。

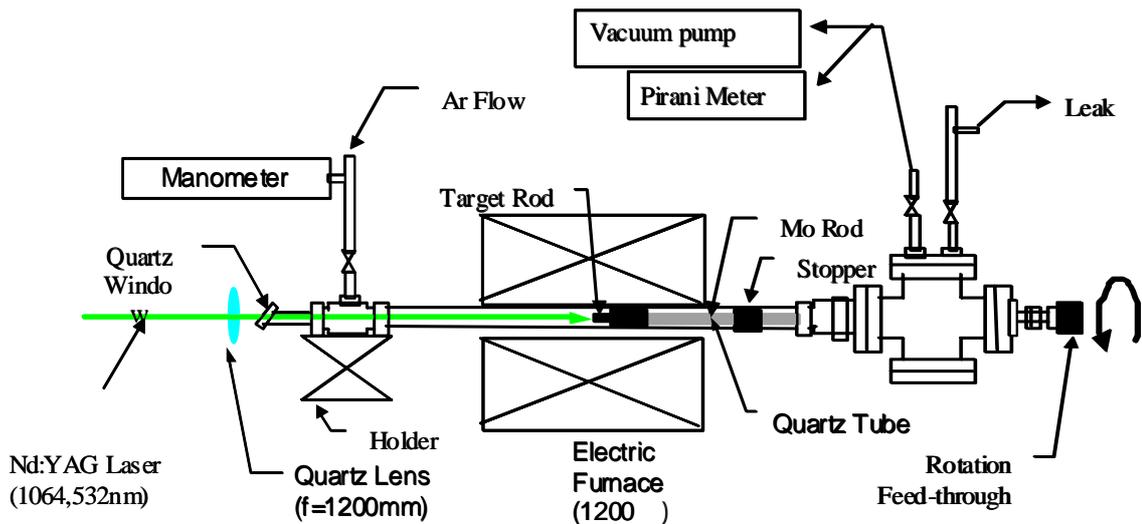


Fig.2-2 レーザーオープン装置

2.1.3 触媒 CVD (Catalytic Chemical Vapour Deposition) 法

触媒 CVD 法⁽¹³⁾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 ~ 1000)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。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おり、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(触媒担持型)や、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 をするという方法（気相触媒型）などがある。触媒担持の方法では触媒の量が担体の量によって抑えられてしまうのに対し，気相触媒の方法では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いう点が挙げられる。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 とともに存在することが多い。Fig.2-3 に本研究室で用いられているアルコール CVD 装置を示す。

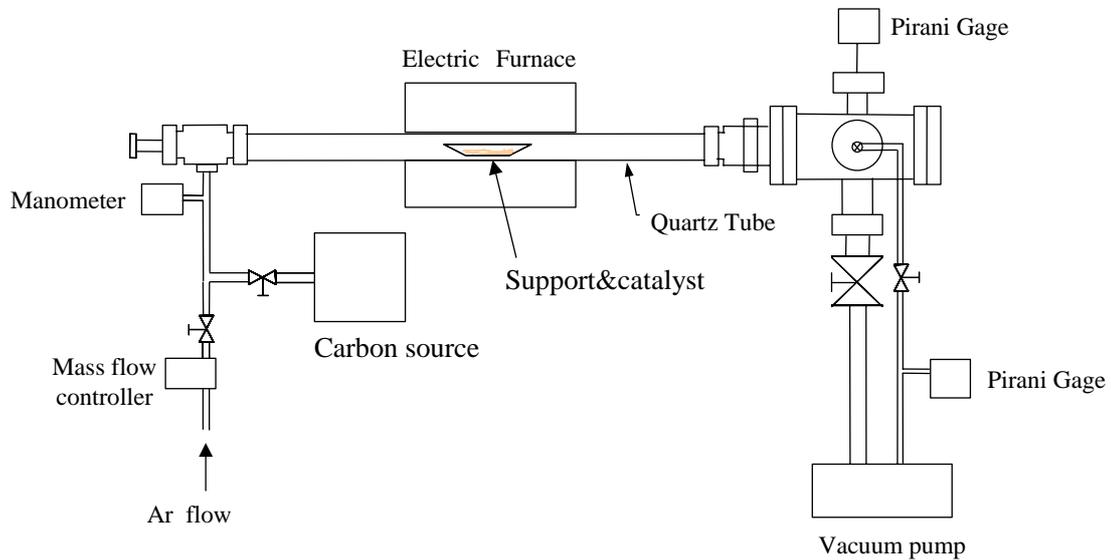


Fig.2-3 CVD 装置

2.2 気相触媒 CVD 法による SWNT の生成

本研究では連続的な生成が可能な気相触媒 CVD 法により SWNT を生成した。実験のパラメータとして以下のものがあげられる。

- ・ 触媒金属の種類
- ・ 原料ガスの種類
- ・ キャリアガスの種類
- ・ 触媒金属と原料ガスの比率
- ・ 反応炉温度
- ・ ガス圧力
- ・ ガス流速

2.2.1 原料ガス

従来の触媒 CVD 法による SWNT 生成における主な原料ガスとして、

- ・ アセチレン (C_2H_2)
- ・ メタン (CH_4)
- ・ エチレン (C_2H_4)
- ・ ベンゼン (C_6H_6)
- ・ 一酸化炭素 (CO)

が挙げられる⁽¹⁴⁾。一般的な傾向として、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場合が多いのに対して、一酸化炭素を原料ガスとして使用した場合、アモルファスカーボンに覆われていない高純度な SWNT の生成ができることが報告されている。しかしながら、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⁽¹²⁾、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。そのため、扱いが容易で、しかも高純度生成が可能な原料ガスの必要性は大きい。

新たな原料ガスを選択するにあたって、現時点では SWNT の生成機構が完全に解明されていないため、理論的予測による選択は困難であるが、一酸化炭素による生成においてアモルファスカーボンが生成しないメカニズムには酸素原子が深くかかわっていると考えられる。そこで本研究室では、

- ・ 入手が容易であること
- ・ ハンドリングが容易であること

- ・ 炭化水素と構造が類似しており，なおかつ一酸化炭素と同様に有酸素分子であること
- ・ 一般的に，洗浄などに広く用いられていて，比較的安全性が高いこと

を考慮し，エタノール (C_2H_5OH) を原料ガスとして選択し，触媒 CVD 法による SWNT の生成を進めており⁽¹⁵⁾，本研究においてもエタノールを原料ガスとして選択した．

2.2.2 触媒金属

気相触媒による CVD 法では，触媒金属は何らかの方法で原料ガスと同時に供給される必要がある．現時点では大きく分けてベンゼン/フェロセン (Ferrocene; $Fe(C_5H_5)_2$)，メタン/ Fe_2O_3 または Fe と Mo の二元系金属，一酸化炭素/ $Fe(CO)_5$ を用いる三つの方法が研究されてきた⁽¹⁶⁾．このうちエタノールを用いて生成する場合はエタノールに可溶であることが好ましく，本研究ではフェロセンを触媒金属源として選択した．Fig.3-4 にフェロセンのイメージ図を示す．フェロセンは二つの炭素五員環 (シクロペンタジエニル環；Cp 環) が鉄原子をはさんだ形 (サンドウィチ形) をした非常に安定な有機金属化合物である．エタノールに可溶であり，180 で昇華し，400 以上で熱分解を起こし，鉄微粒子を形成する．この鉄微粒子が SWNT 生成のための触媒として作用する．

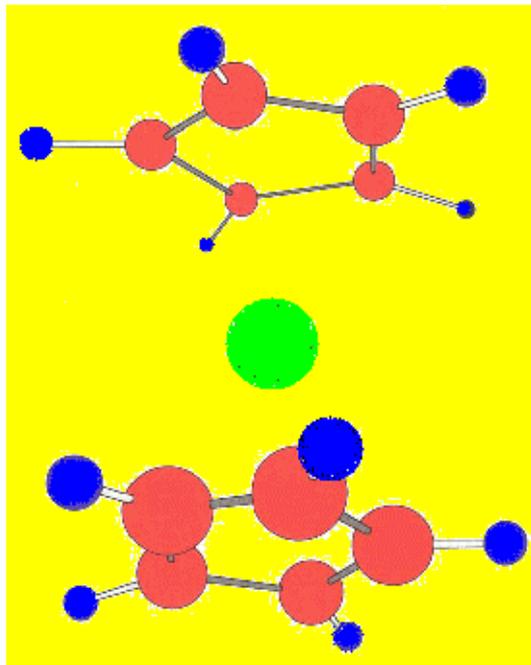


Fig.3-4 フェロセンのイメージ図

2.3 観察方法

2.3.1 透過型電子顕微鏡 (TEM)

高速に加速された電子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さ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。(Fig.2-5)

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。

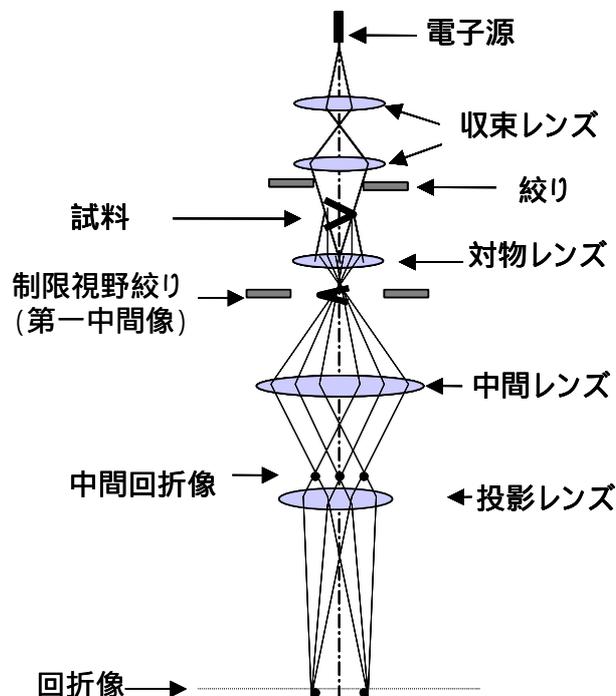


Fig.2-5 TEM の原理

2.3.2 走査型電子顕微鏡 (SEM)

電子線を試料に照射すると、その電子のエネルギーの大半は熱として失われてしまうが、一部は試料構成原子を励起したり電離したり、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を用いる。(反射電子を利用することもある) 試料表面及び試料内部のごく浅い所で発生した二次電子のみが真空中に飛び出し、検出器によって発生された電界によって集められ、像を作り出す。SEMの像のコントラストは、試料から発生する二次電子の量が主に試料表面の凸凹に依存することに依っている。また試料表面が凸凹の激しい場合も、焦点を合わせることが出来、三次元的な像を得ることが出来る。Fig.2-6 にSEMの構造を示す。

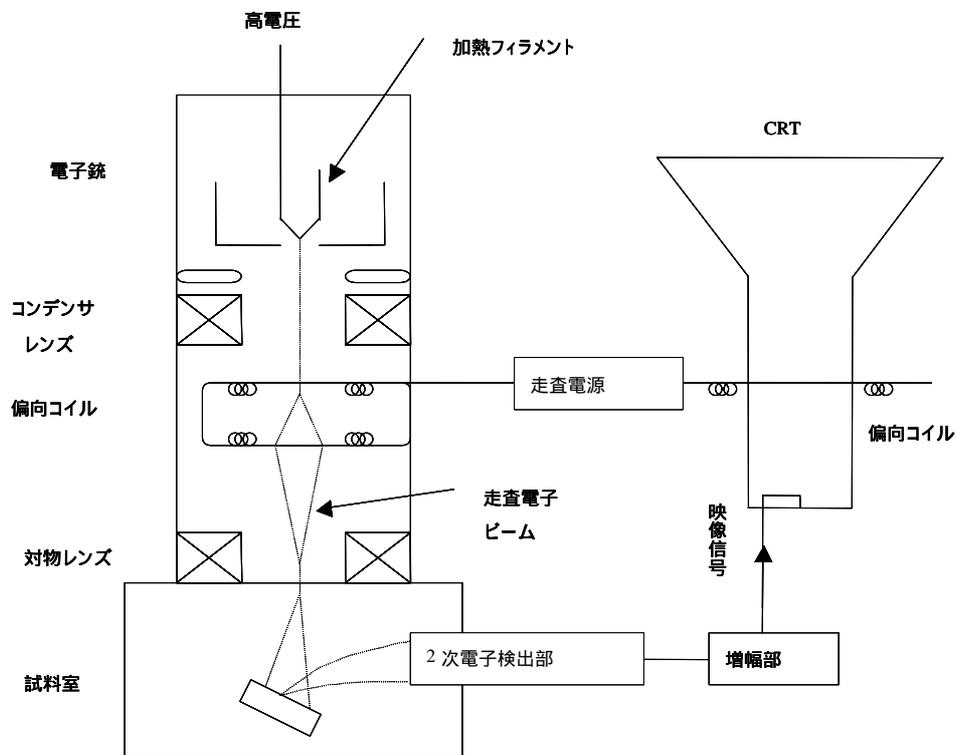


Fig.2-6 SEMの原理

2.4 分析方法

2.4.1 ラマン分光法による分析

() ラマン分光法の原理⁽¹⁷⁾

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時、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.2-7 にエネルギー準位図を書いて表した。

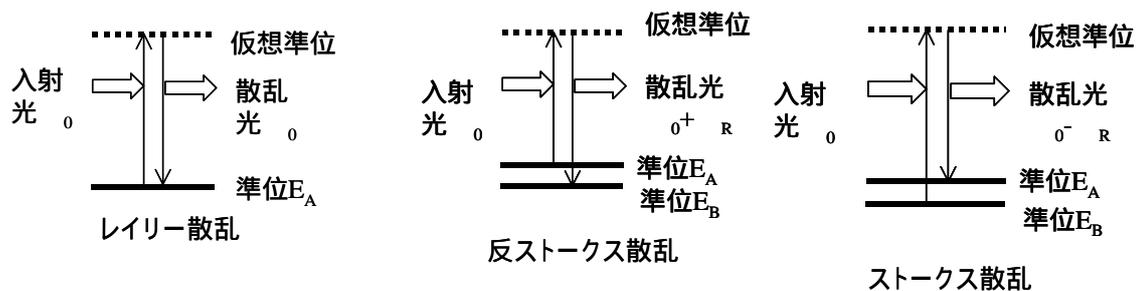


Fig.2-7 エネルギー準位図

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

$$P = \alpha E$$

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

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$$

と電場 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 P は

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_R) t + \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_R) t$$

となる。

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 I 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

：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、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。

() ラマン分光法による SWNT の分析

単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルには大きく分け二つの特徴がある。一つは 1590cm^{-1} 付近に現れるストレッチングモードと呼ばれる大きなピーク、そして 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。

理論計算による単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルの解析によると、一番大きな 1592cm^{-1} のピークはグラファイトに特徴的なフォノン分散に帰属するスペクトルで、Gバンドと呼ばれる。これは単層カーボンナノチューブの炭素が規則正しい六員環の構造を持っている事に対応する。 1566cm^{-1} のピークは単層カーボンナノチューブが円筒構造を持つ事から生じた新しい周期性によるゾーンホールディングによるものである。これら二つのピークが単層カーボンナノチューブの存在を表している。また、金属チューブが共鳴する場合には、 1500cm^{-1} 付近に BWF とよばれるピークが現れる。

1350cm^{-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。

DバンドとGバンドとのスペクトルの強度の比から炭素カーボンナノチューブの収率をある程度見積もることが出来る。

200cm^{-1} 付近のブリージングモードは、単層カーボンナノチューブの直径方向の振動周波数に依存している。つまり、このスペクトルにより単層カーボンナノチューブの直径を知る事が出来る。

計算によると、単層カーボンナノチューブのブリージングモードのラマンシフトが ν_r cm⁻¹ であるとき、単層カーボンナノチューブの直径を d nm とすると、

$$d = 248 / \nu_r$$

で表されることが求められている。

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

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

第3章 実験装置

3.1 気相触媒 CVD 装置

3.1.1 装置の全体図

本研究では一般的な CVD 法とは違い常温では液体のエタノールを用いるため、エタノール-フェロセン溶液をすみやかに気相に変化させるための手段として、ノズルを用いて霧状にしたエタノール-フェロセン溶液を電気炉内に噴霧するという方法をとった。また生成されたサンプルの回収方法として電気炉下流側にトラップ装置を設けた。本研究で用いられた実験装置の概要を Fig.3-1 に示す。

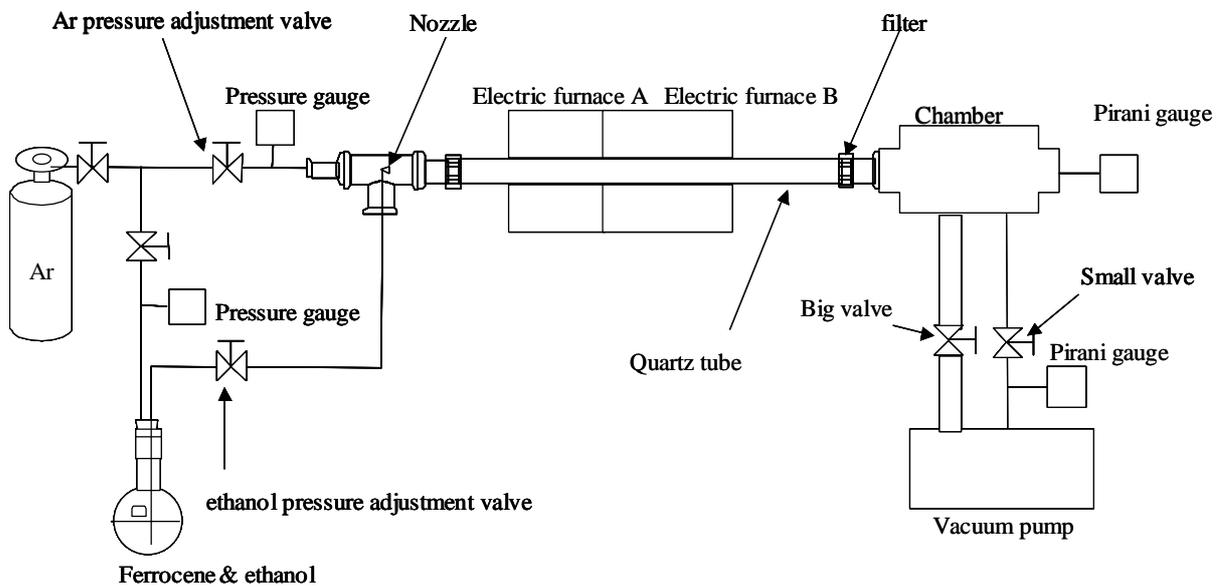


Fig.3-1 experimental apparatus

3.1.2 ガス経路

Fig.3-2 に実験中の Ar, フェロセン-エタノールのガス経路を示す。

実験準備としてロータリーポンプを用いてチャンバー、ガラス管、フラスコの順に真空にしていく。なおフラスコの真空を引くときにはフラスコを横にしてフェロセン-エタノール溶液が内部に進入しないようにした。チャンバーの圧力計が 1mmHg 以下になったら十分真空になったと見なした。

Ar ガスには 2 通りの経路がある。一つはバッファガスとして T 字管、ガラス管、チャンバーを通過してロータリーポンプから排気される。このとき圧力制御の方法としてチャンバー-ロータリーポンプ間の 2 つのバルブのうち、大バルブは閉め小バルブは全開にしたうえで、Ar 側のニードルバルブを用いて制御を行った。もう一つの経路は真空にされたフラスコに充填され、フェロセン-エタノール溶液をノズルに送り込む圧力源として用いられる。(Fig.3-2 赤線)

フェロセン-エタノール溶液は電気炉 A, B とともに十分に加熱された後フラスコ内の Ar 圧力によって押し出され、ノズルから噴射され、ガラス管、チャンバーを通過してロータリーポンプから排気される。(Fig.3-2 青線)

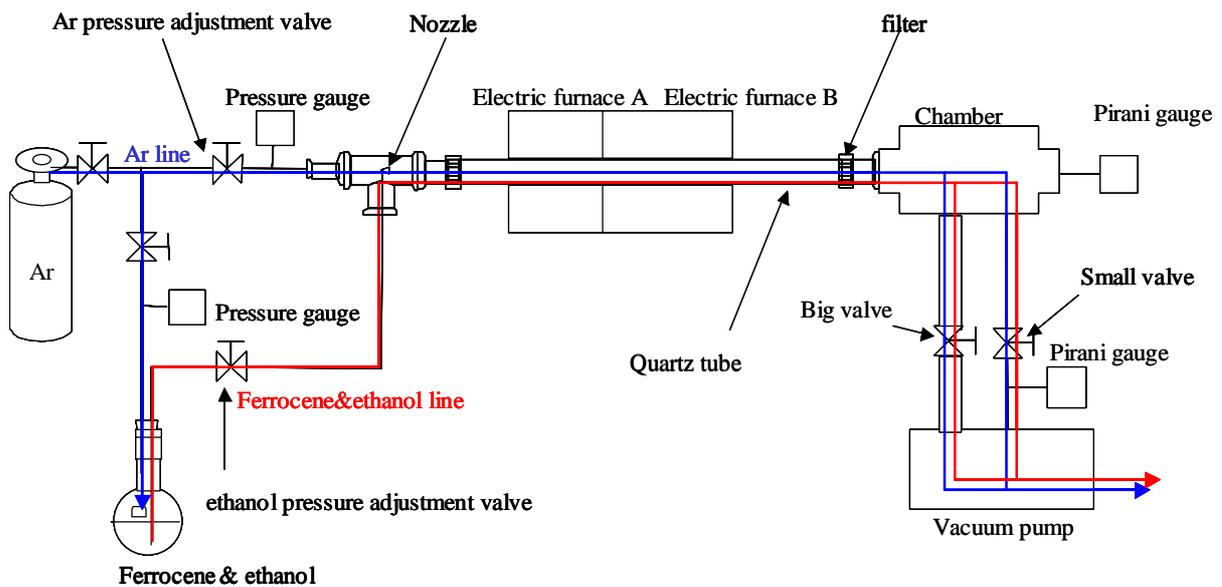


Fig.3-2 gas line

真空チャンバー（大，小）:

製造元 京和真空

石英管：

製造元 大成理化工業

形式 Q-26

内径 27.0 ± 1.0 [mm]

肉厚 1.8 ± 0.4 [mm]

長さ 1000 [mm]

油回転ポンプ：

製造元 ULVAC

形式 GLD-200

吸引能力 200 [l/min]

フラスコ：

製造元 大成理化工業

3.1.3 加熱部

Fig.3-3 に加熱部分の様子を示す。加熱部は電気炉 A と電気炉 B の二つに分けられる。電気炉 A は噴射されたフェロセン-エタノール溶液を速やかに気相に変化させるために用いた。加熱温度は 200 ~ 300 に設定した。電気炉 B は電気炉 A で蒸発した気体を分解させ、SWNT 生成のために用いた。加熱温度は 750 ~ 1000 に設定した。

電気炉（大，小）：

製造元 アサヒ理化製作所

形式 セラミック電気管状炉 ARF-30 K（大）

セラミック電気管状炉 ARF-20 K-200（小）

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

3.1.4 圧力計

本実験では圧力計は 2 種類用いた。フラスコ内圧力，ガラス管内圧力測定用にはデジタルマノメータを用いた。チャンバー内圧力，ロータリーポンプ前圧力測定にはピラニ真空計を使用した。

なおピラニ真空計は空気の圧力を測定する仕様になっており，エタノール，Ar を使用する場合，その校正が必要である．

デジタルマノメータ：

製造元 COPAL ELECTRONICS

形式 PG-100

ピラニ真空計：

製造元 ULVAC

形式 GP-15

3.1.5 トラップ装置とノズル

本実験ではガラス管下流にサンプルのトラップを行うため，トラップ装置の治具をメカノデザイン工房にて自作した．材料には真鍮を用いた．Fig.3-4 にトラップ装置の概要を示す．フランジの結合に用いられるセンターリング中にフィルタを治具で挟み込み，固定する．電気炉中で生成された SWNT はガラス管内の流れによってフィルタに付着する．

センターリング：

製造元 ULVAC

形式 KF40

メンブレンフィルタ：

製造元 大成理化工業

形式 JM(孔径 5 μm)

ノズル：

穴径： 400 μm

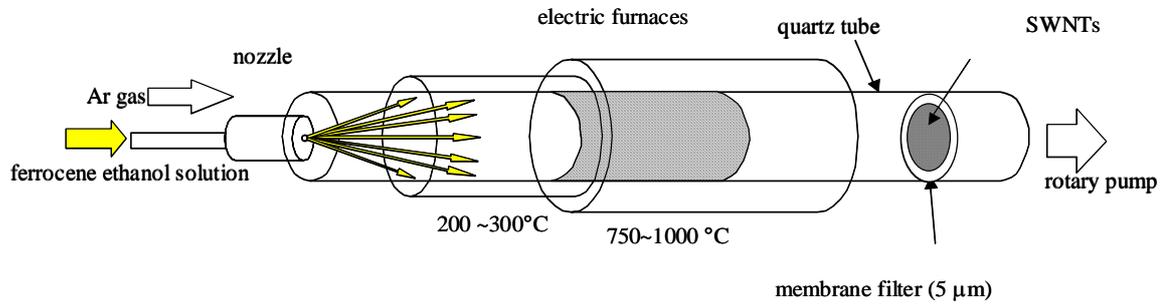


Fig.3-3 加熱部の様子

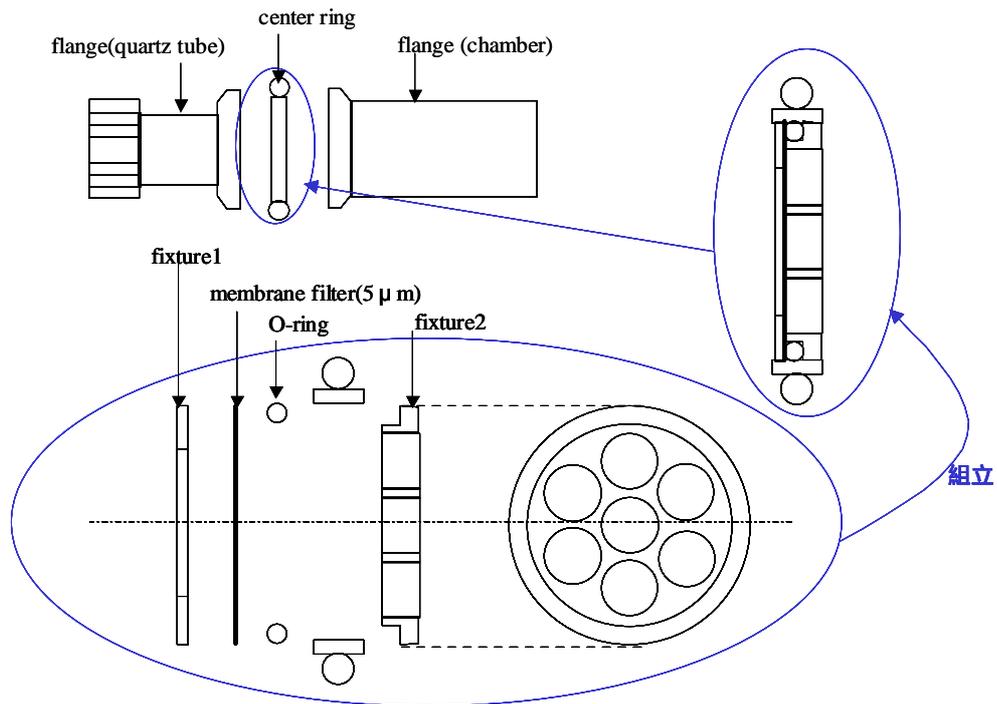


Fig.3-4 トラップ装置

3.2 観察装置

3.2.1 透過型電子顕微鏡 (TEM)

本研究においてTEMは東京大学工学部超高压電子顕微鏡室のJEM2000FX、JEM2000EXを使用する。試料はメタノール中で超音波分散器によって分散させ、上澄み液をマイクログリッド上に落とし、真空デジケータで乾燥させたものを用いる。

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、JEM2000EX

超音波分散器：

製造元 ブランソン

形式 3510J-DTH

マイクログリッド貼付メッシュ：

製造 日新EM株式会社

真空デジケータ：

製造元 大成理化学工業株式会社

形式 416-22-86-35

3.2.2 走査型電子顕微鏡 (SEM)

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

走査型電子顕微鏡

製造元 日立

形式 S-4000

3.3 ラマン分光装置

Fig.3-5 に本研究で用いられたラマン分光装置の概要を示す．

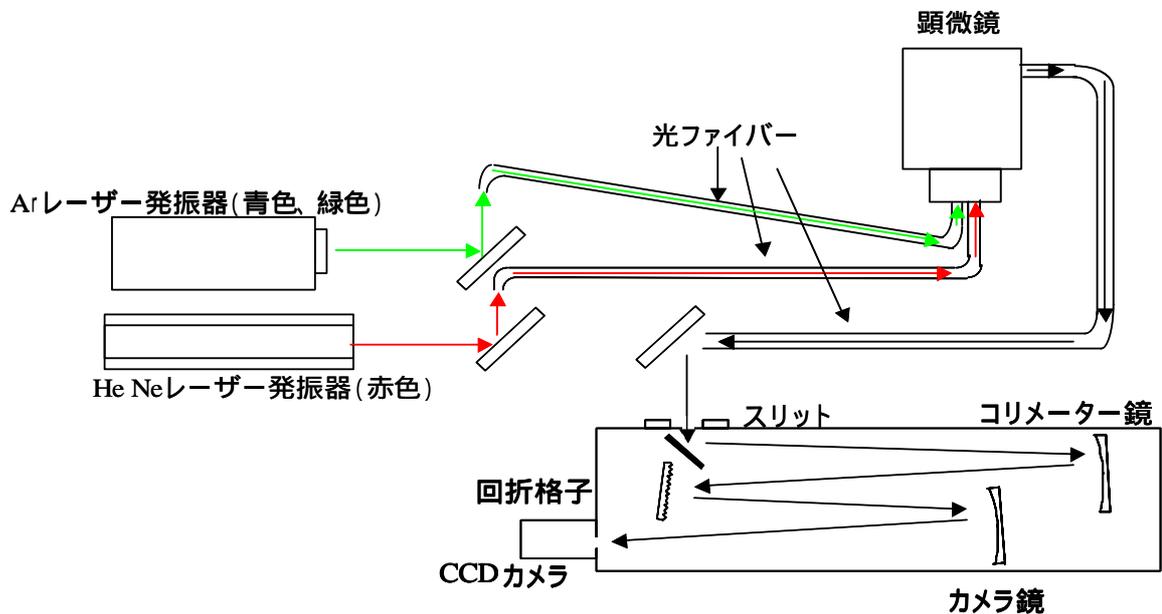


Fig.3.5 ラマン分光装置

3.3.1 レーザー発信機

本研究においてレーザー発信源としてはラマン分光源として多用されている Ar レーザーを採用した．ラマン分光において光源としての必須条件である発振線幅が分解能に比べ小さいことが求められ，Ar レーザーはその条件を満たしている．

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

Ar レーザー

製造元 PATLEX

形式 5490ASL-00(本体)

5405A-00(電源)

3.3.2 光学系

レーザーから発振された光は、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。

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 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。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できる。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。

対物レンズは 10 倍、20 倍、50 倍、100 倍の倍率がある。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できる。

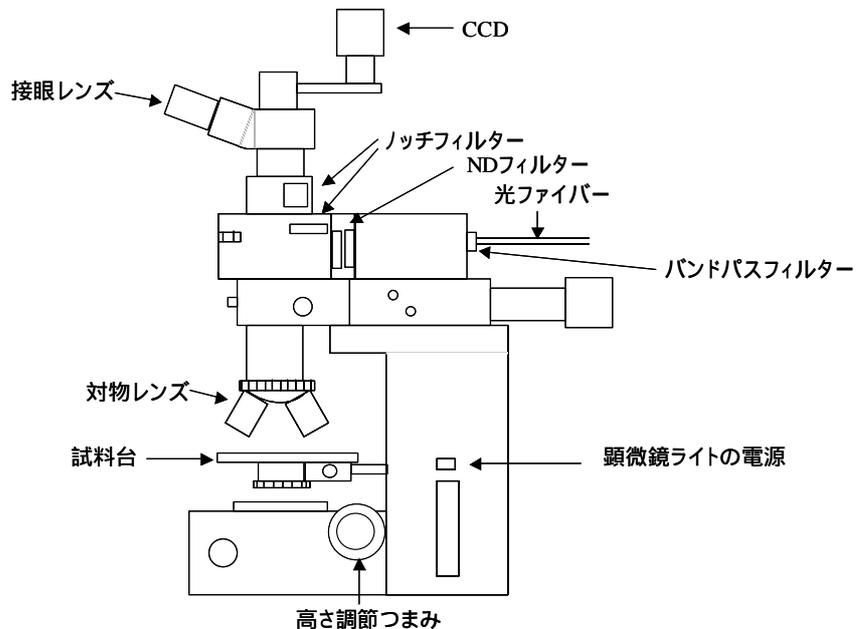


Fig.3.6 顕微鏡

顕微鏡

製造元 OLYMPUS

形式 BX51

3.3.3 分光器

ラマン分光法において分光器の性能は、その分解能、明るさ及び迷光除去度で決まる。分解能

を厳密に定義するのは困難であるが、ラマン分光法のような発光スペクトルを観測する分光法では、ある一定のスリット幅で無限に鋭いスペクトルをもつ入射光を観察したときに得られるであろうスペクトル形状（スリット関数）の半値全幅をそのスリット幅での分解能の実用的な目安とする。

このときスリット幅とは、機械的スリット幅 (S_m) 及び光学的スリット幅 (S_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

3.3.4 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

第4章 実験

4.1 実験（フェロセン-エタノールからの SWNT 最適生成条件の探索）

Fig.4-1 に再び実験 で用いた実験装置の概略図を示す。

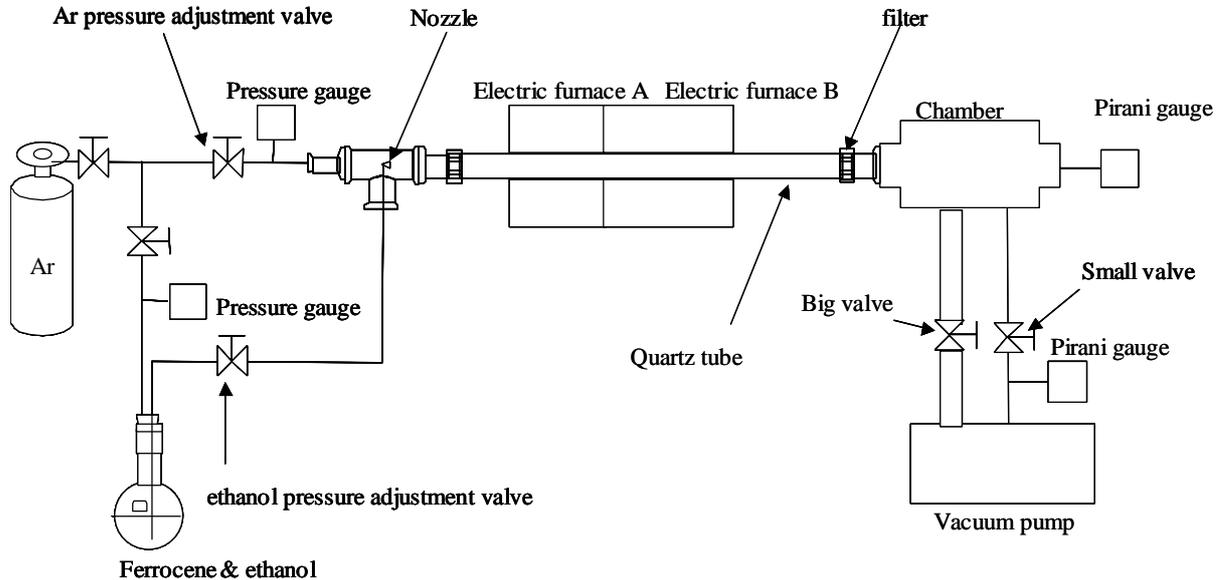


Fig.4-1 experimental apparatus

実験 では電気炉 A の温度を 200 に，電気炉 B の温度を 900 に設定し，フラスコ内に用意されたフェロセン-エタノール溶液（重量パーセント濃度 0.1%）50g を注入し，SWNT の生成を試みた．生成されたサンプルはラマン分光法により分析した．また必要に応じて SEM（scanning electron microscopy），TEM（transmission electron microscopy）により観察した．以下に実験の手順を示す．

（実験手順）

ロータリーポンプで真空状態にしたガラス管を電気炉 A，電気炉 B で加熱する．設定温度まで加熱し安定になったらマンメータを見ながらニードルバルブを開き Ar ガスを流す．圧力が一定になったらフラスコ内に Ar を充填する．フラスコ側のバルブを間欠的に開き，ノズルからエタノール-フェロセン溶液を噴射する．そのときエタノールによる圧力上昇が一定になるよう制御する．フェロセン-エタノール溶液は，電気炉 A 中で蒸発しフェロセンとエタノールの蒸気となる．その後電気炉 B の高温領域でフェロセンは熱分解し鉄クラスタを形成，その鉄クラスタの触媒作用によりエタノールが分解され単層カーボンナノチューブが生成される．生成された単層カーボンナノチューブは下流のメンブレンフィルタ（孔径 $5\mu\text{m}$ ）上で黒い膜状にトラップされる．フェロセン-エタノール溶液が無くなり次第，Ar ガスを止め，電気炉のスイッチを切って冷却する．フィルタ上にトラップされたサンプルはピンセットによりはがされ直接回収されるか，超音波分散器によって用意されたエタノール中に分散された状態で回収される．

4.2 実験（生成温度依存性）

実験 では生成温度による影響を調べるため、実験 と同様の手順で、Ar バッファガス分圧 300mmHg，エタノール分圧 110～160mmHg 程度に固定して、生成温度を 750 から 1000 まで 50 刻みで変化させた。

4.3 実験（フェロセン濃度依存性）

実験 ではフェロセン濃度による影響を調べるため、実験 と同様の手順で、電気炉 B の温度を 900 ，Ar バッファガス分圧を 300mmHg，エタノール分圧を 150mmHg 程度に固定して、フェロセンの重量パーセント濃度を 0.02%，0.1%，0.5% に変化させた。

第 5 章 結果

5.1 実験 (フェロセン-エタノール溶液からの SWNT 最適生成条件の探索)

実験において電気炉 A の温度を 200 に設定した場合, Ar バッファガス分圧 0mmHg ではノズルから噴射されたフェロセン-エタノール溶液が霧状にならずガラス管内にたまり, その液だめから沸騰するという現象が起こったが, フィルタに黒い生成物が付着した. Ar バッファガス分圧 300mmHg においてはフェロセン-エタノール溶液がノズルから霧状に噴霧された. このときエタノール分圧を 50mmHg, 100mmHg, 150mmHg, 200mmHg と変化させたところ 50mmHg ではフィルタが黄色く変化し, 100mmHg, 150mmHg では黒い生成物が付着した. 200mmHg では蒸発量が噴射量に追いつかず, Ar バッファガス分圧 0mmHg と同様, 液だめができ沸騰現象が起きた.

5.1.1 ラマン分光法による分析

(1) SWNT の同定

生成されたサンプルのうち, Ar バッファガス分圧 300mmHg, エタノール分圧 100mmHg, 150mmHg の二つの条件で得られた黒い生成物と, Ar バッファガス分圧 0mmHg においてフェロセン-エタノール溶液が沸騰していた状態でできた黒い生成物について, ラマン分光法で分析した.

Fig.5-1, Fig.5-2 にそれぞれのラマンスペクトル, プリージングモードの比較を示す. Fig.5-1 では共通して 1590cm^{-1} 付近に非常に鋭いピークが存在していることがわかる. このピークはグラファイトの六員環構造の周期性に依るもので, G バンド(graphite band)と呼ばれている. また, 1566cm^{-1} 付近には SWNT の円筒構造からくる周期性によるゾーンホールディングと呼ばれるピークが確認できる. これらのスペクトルと 200cm^{-1} 付近のプリージングモードのスペクトルから本実験によって生成された黒い生成物が SWNT であるということが確認できる.

以上のピーク以外に 1350cm^{-1} 付近に比較的鈍いピークが存在する. このピークは D バンド(disorder band)と呼ばれ, グラファイト面内の乱れ, 欠陥構造に起因しており, 試料中の非晶質カーボン(アモルファスカーボン)や SWNT の格子欠陥に対応する. Fig.5-1 を見ると, ACCVD 法に比べて本実験のサンプルは D バンドが高くなっており, アモルファスカーボンまたは SWNT の欠損が多いことがわかる. また, ガラス管の全圧が上昇すると D バンドが高くなる傾向にある. これは ACCVD 法でも同じ傾向である.⁽¹⁵⁾

(2) 直径分布

Fig.5-2 にてプリージングモードを比較すると, 共通して 203cm^{-1} に大きなピークが現れている. このことから生成された SWNT の直径分布は圧力に依存しないといえる.

(3) プリージングモードの理論計算との照合

さらに詳しくプ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」(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.5-3 に示す⁽¹⁸⁾。「片浦プロット」は、すべてのカイラリティの 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.5-3 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 cm^{-1} で割った値 d を SWNT 直径 $d \text{ nm}$ 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)に対応するバンドギャップエネルギー $\pm 0.1\text{eV}$ の範囲が、2.54eV 付近を中心に 3 本の直線(緑色)で示されている。この直線の示す範囲の内側にある 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の SWNT である。

実際に、本研究で測定されたラマンプリージングモードのスペクトル(Fig.5-2)を「片浦プロット」を使って分析すると、 203cm^{-1} 付近のピークについては、「片浦プロット」では半導体チューブのみが共鳴する領域であるため、半導体チューブのピークであると考えられる。

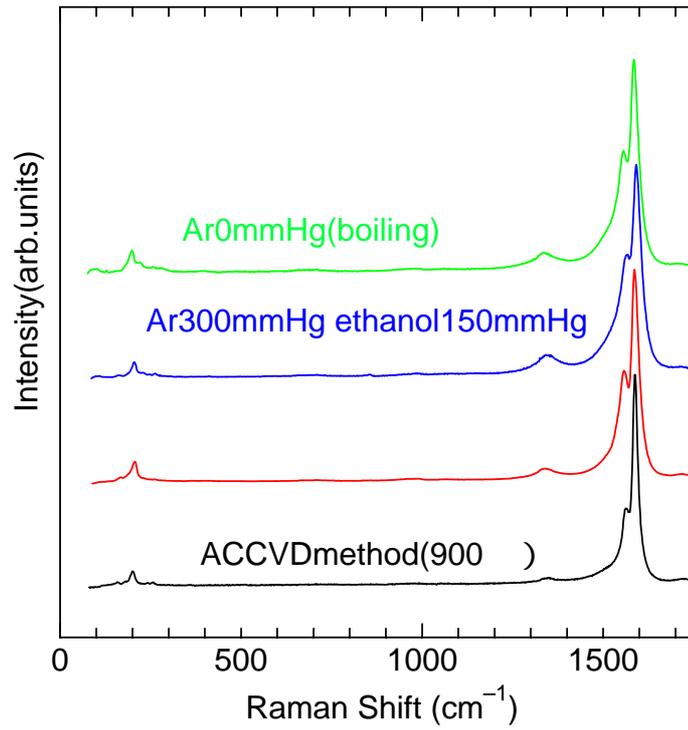


Fig.5-1 Raman spectrum

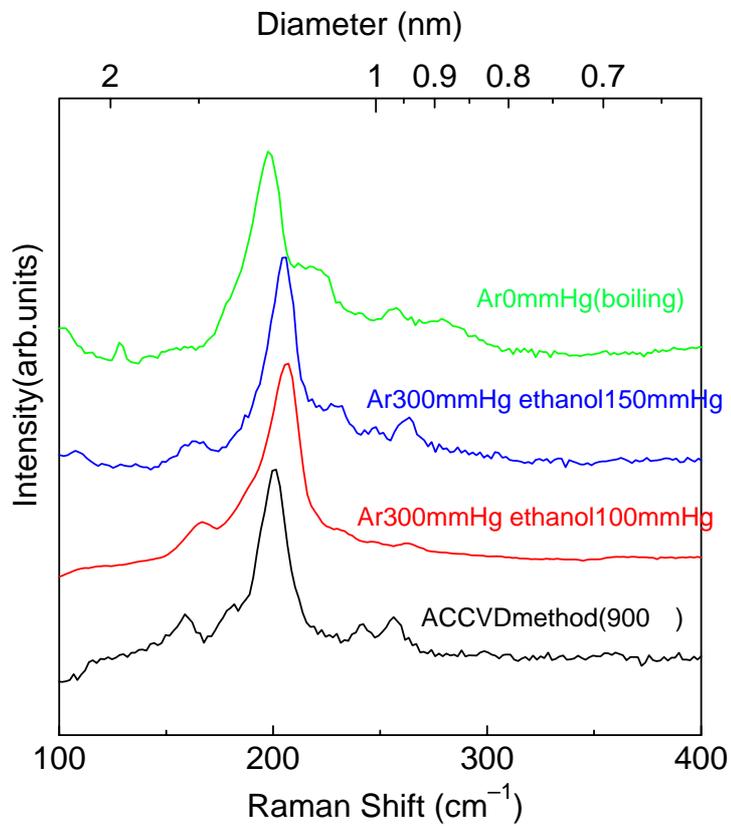


Fig.5-2 Radial breathing mode

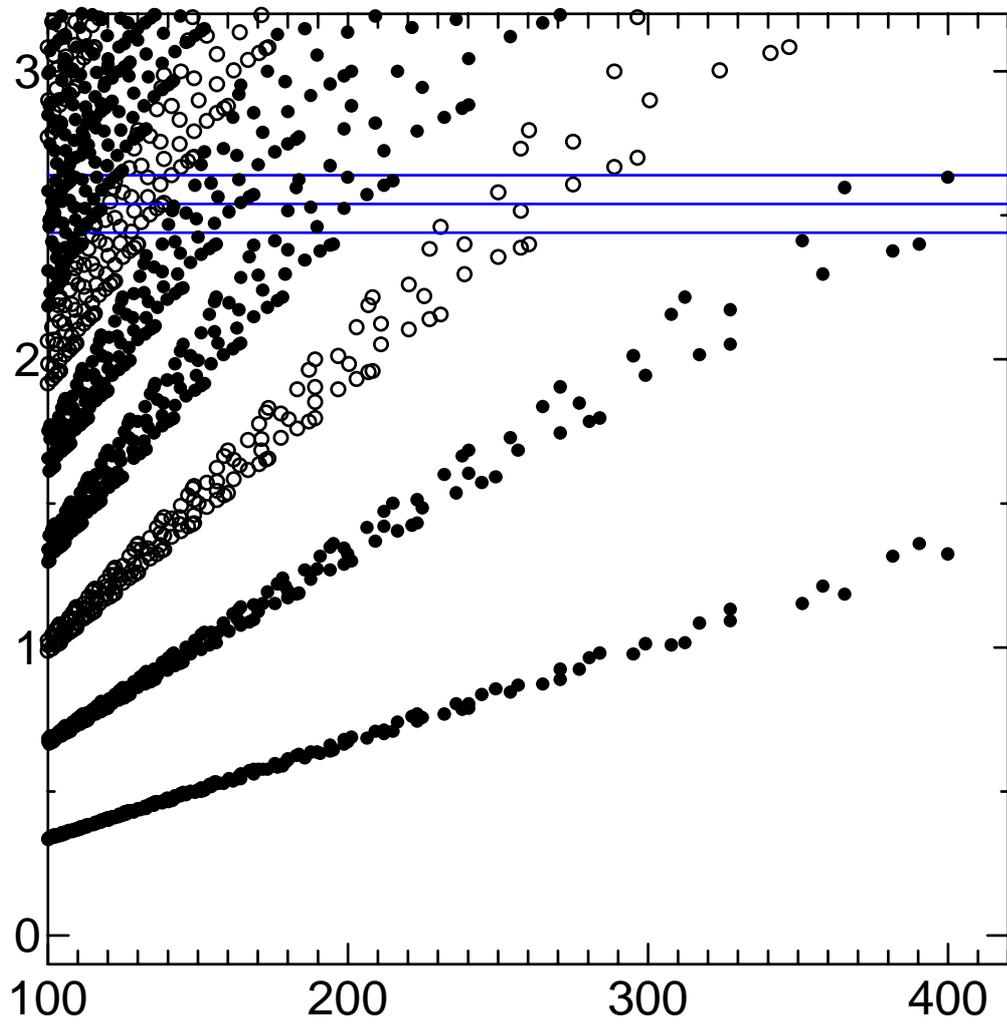


Fig.5-3 Kataura plots

:metallic tube

:semiconductive tube

5.1.2 SEM,TEM による観察

Fig.5-4 にバッファガス分圧 300mmHg ,エタノール分圧 100mmHg の条件で生成したサンプルの SEM 写真を ,Fig.5-5 ,Fig.5-6 に同サンプルの TEM 写真を示す .また ,比較のため Fig.5-7 に ACCVD 法で生成された SWNT の TEM 写真を示す .

Fig.5-4 はサンプルの SEM 写真であり ,写真一面に広がる蜘蛛の巣状のものが見られる .SEM の分解能を考慮すると ,この線一本一本が SWNT の束(バンドル)であると思われる .

Fig.5-5 Fig.5-6 はサンプルの TEM 写真である Fig.5-6 は Fig.5-5 の一部を拡大したものである . Fig.5-6 を見ると左上から右下にかけて細い線がのびており ,その周りは凹凸が激しい状態になっているのがわかる .これから細い線は SWNT であり ,その周りにアモルファスカーボンが付着している状態であると思われる .また ,上 ,右下のエリアに白い点の集合が確認される .これはフェロセンが分解して生成された鉄の微粒子であると考えられる . Fig.5-5 を見ると鉄微粒子が生成物状に多数存在しているのがわかる . Fig.5-7 は ACCVD 法によって生成された SWNT の写真であるが , Fig.5-5 , Fig.5-6 と比較するとアモルファスカーボンや触媒微粒子などの不純物がほとんどない .以上のことから ,本実験で生成されたサンプルは SWNT が生成されているものの ,多くの不純物が含まれていることがわかる .

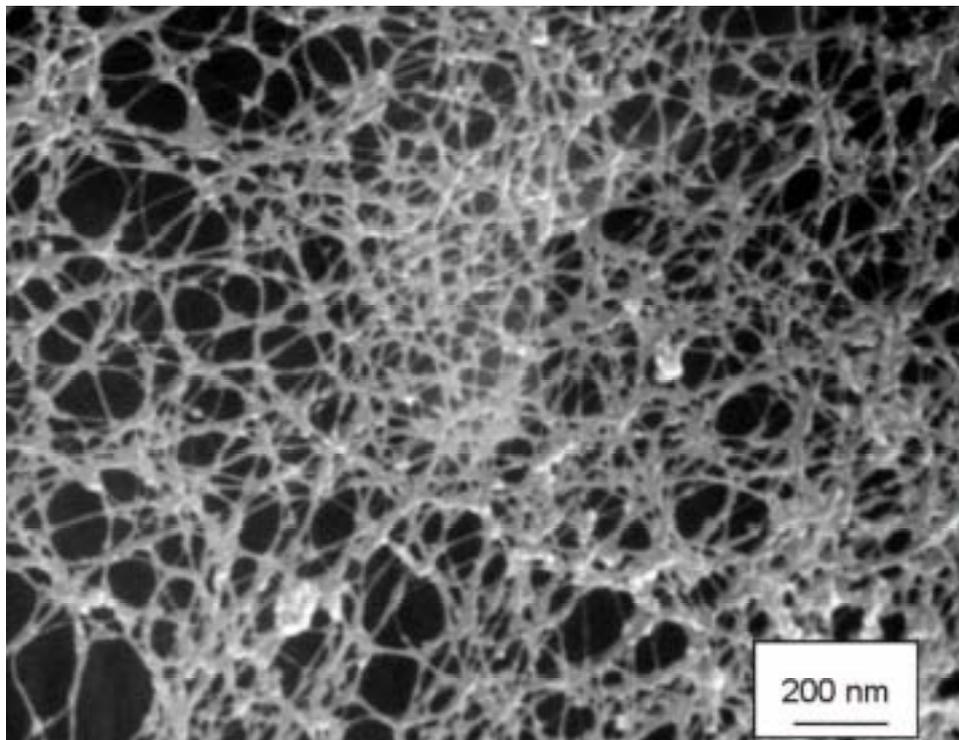


Fig.5-4 SEM image(Ar 300mmHg , ethanol 100mmHg)

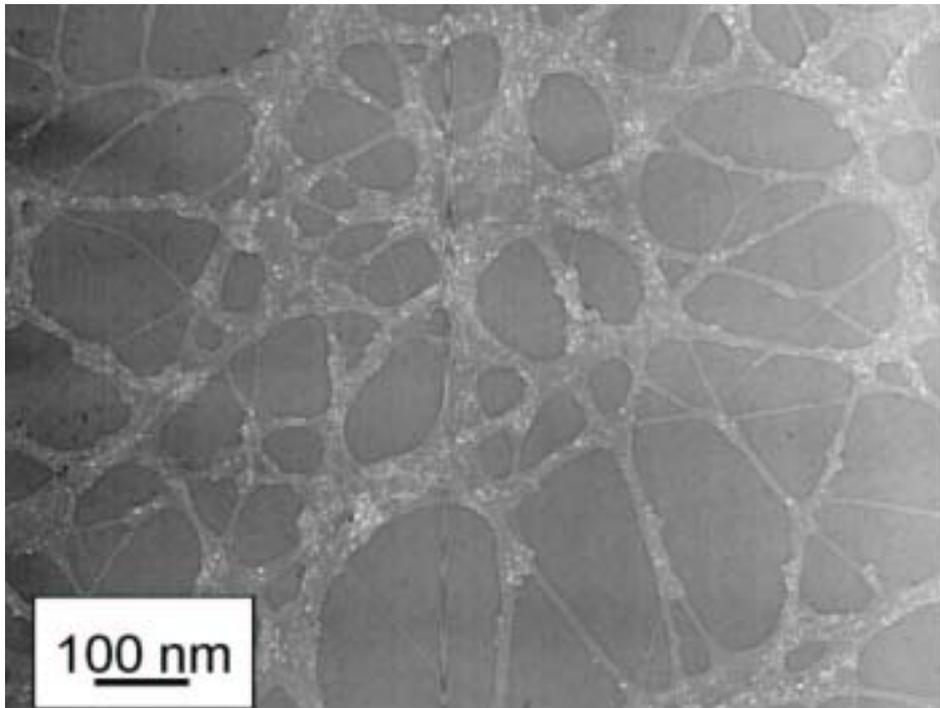


Fig.5-5 TEMimage(Ar 300mmHg , ethanol 100mmHg , low scale)

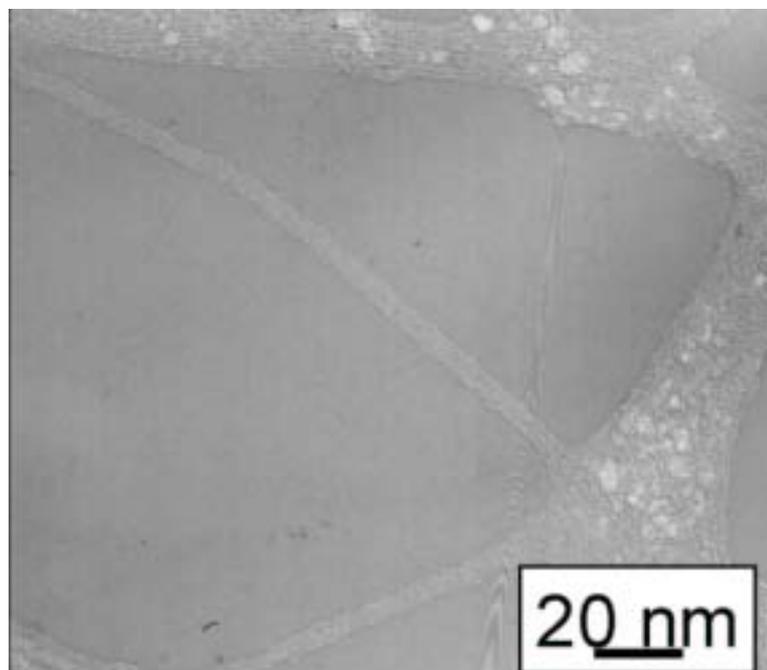


Fig.5-6 TEMimage(Ar 300mmHg , ethanol 100mmHg , high scale)

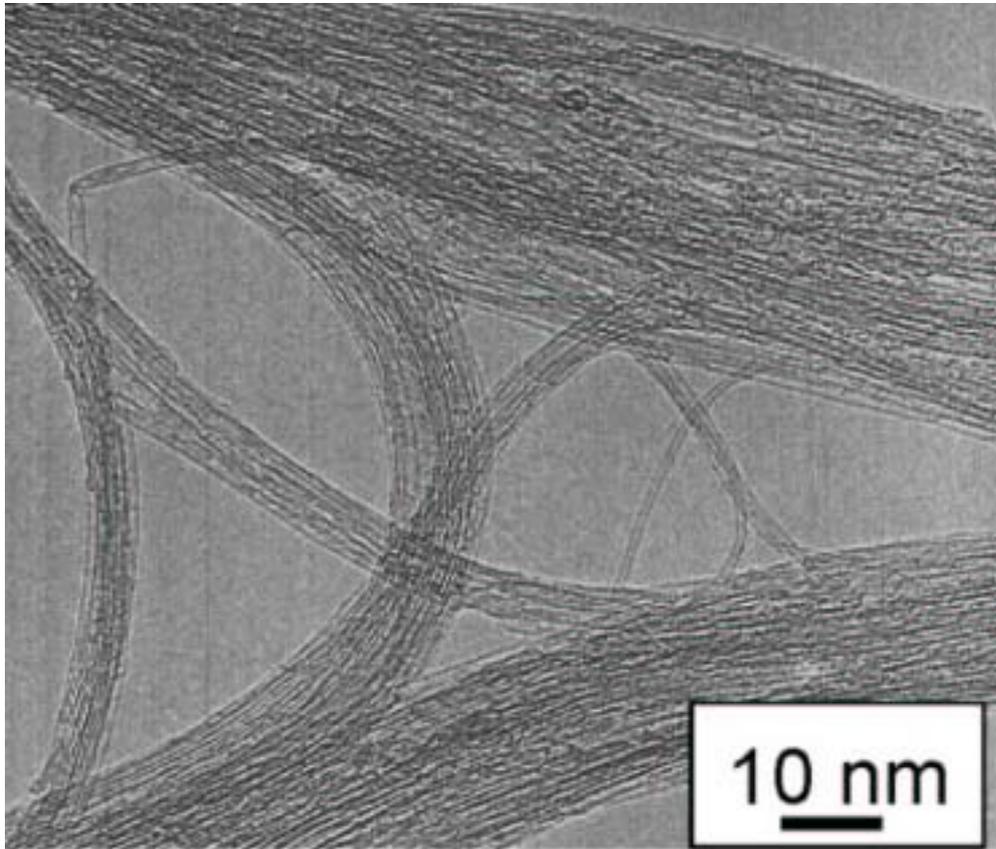


Fig.5-7 TEM image (ACCVD method)

5.2 実験（生成温度依存性）

実験において電気炉 B の温度を変化させて生成温度を 750 ~ 1000 で実験したところ、750 ではフィルタに何も付着せず 1000 ではフィルタが茶色に変化した。800 ~ 950 ではフィルタに黒い生成物が付着した。

5.2.1 ラマン分光法による分析

Fig.5-8, Fig.5-9 に 800 ~ 950 で生成されたサンプルのラマンスペクトル、ブリージングモードの比較を示す。また比較のため Fig.5-10 に ACCVD 法での温度変化によるブリージングモードの変化を示す。

Fig.5-8 のラマンスペクトルからいずれの条件でも SWNT が生成されていることがわかる。ただ 800 , 950 の条件では D バンドのピークが大きくアモルファスカーボン、鉄微粒子などの不純物が多く含まれていると考えられる。

次に Fig.5-9 で温度変化によるブリージングモードの推移を見てみると温度上昇に従って直径分布が太くなる側にシフトしている。これは Fig.5-10 からわかるように、ACCVD 法と同じ傾向である。⁽¹⁵⁾

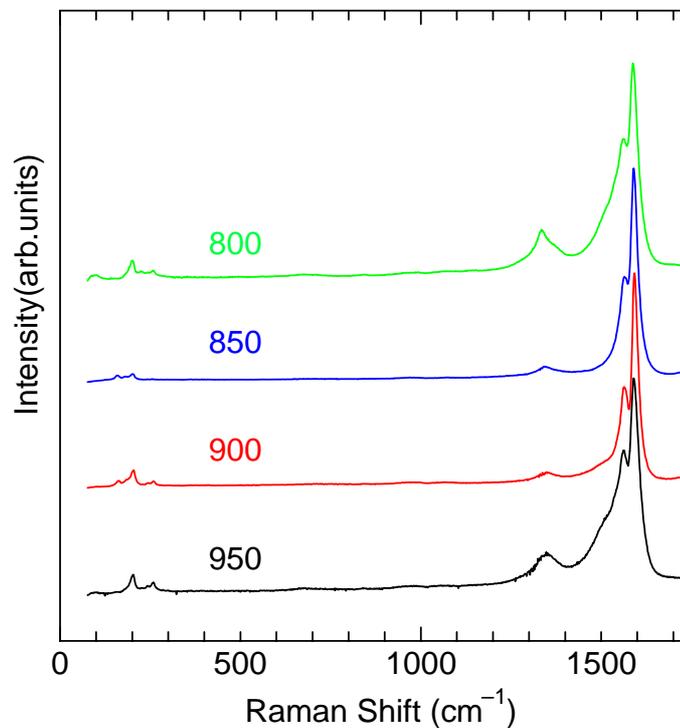


Fig.5-8 Raman spectrum

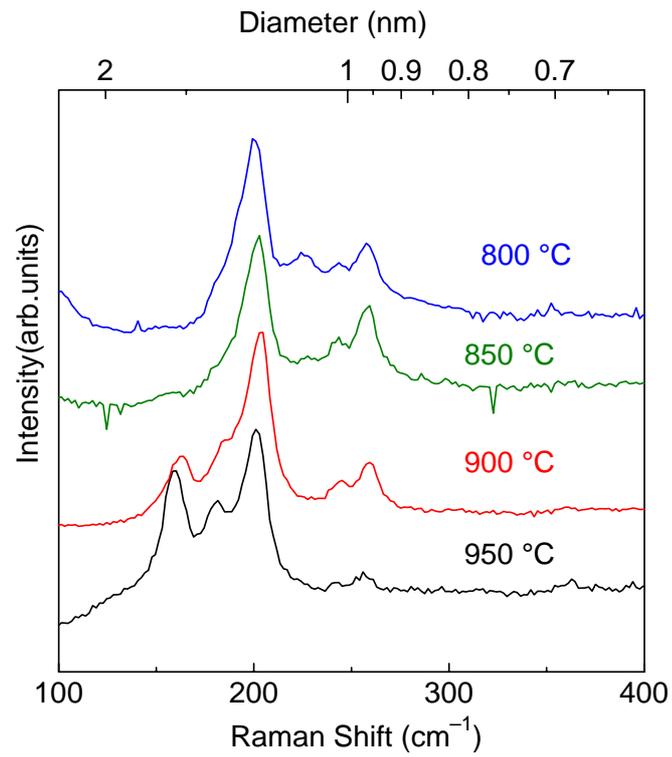


Fig.5-9 Radial breathing mode

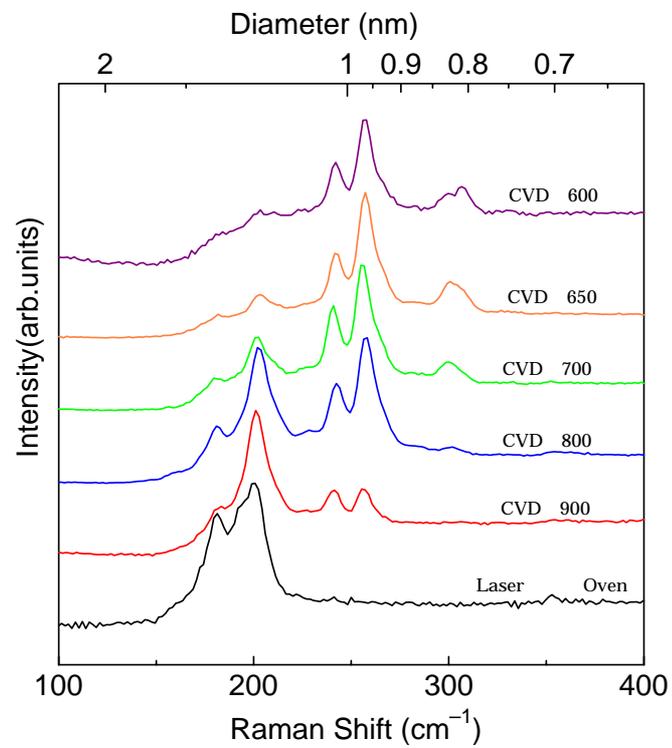


Fig.5-10 ACCVD method

5.3 実験（フェロセン濃度依存性）

実験においてフェロセンの濃度を 0.02% , 0.5% と変化させたところ 0.02% ではフィルタに何も付着しなかった。フィルタの様子は , 0.1% の条件の場合は黒い薄膜状になったのに対して 0.5% の場合はすすのようなサンプルが得られた。

5.3.1 ラマン分光法による分析

Fig.5-11 , Fig.5-12 にフェロセン濃度 0.1% , 0.5% のサンプルのラマンスペクトルを示す。G バンド , D バンドには差が見られないものの , 濃度変化によってブリージングモードが変化しているのが確認できる。濃度が高くなるに従って直径分布が太くなる側にシフトしている。

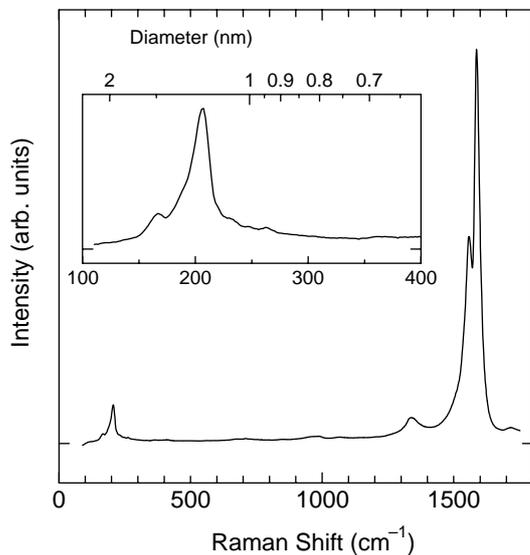


Fig.5-11 concentration 0.1% wt

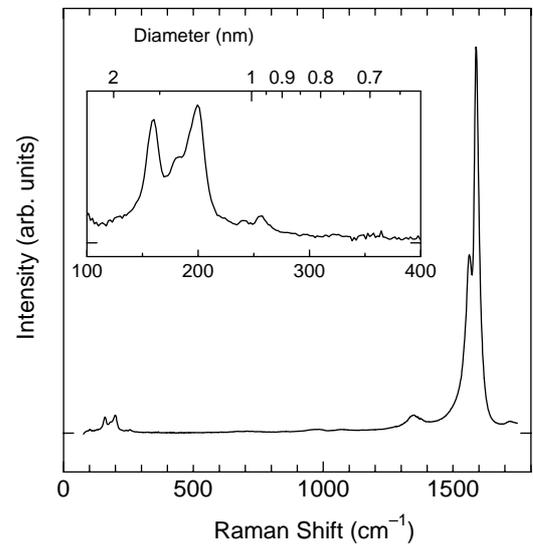


Fig.5-12 concentration 0.5% wt

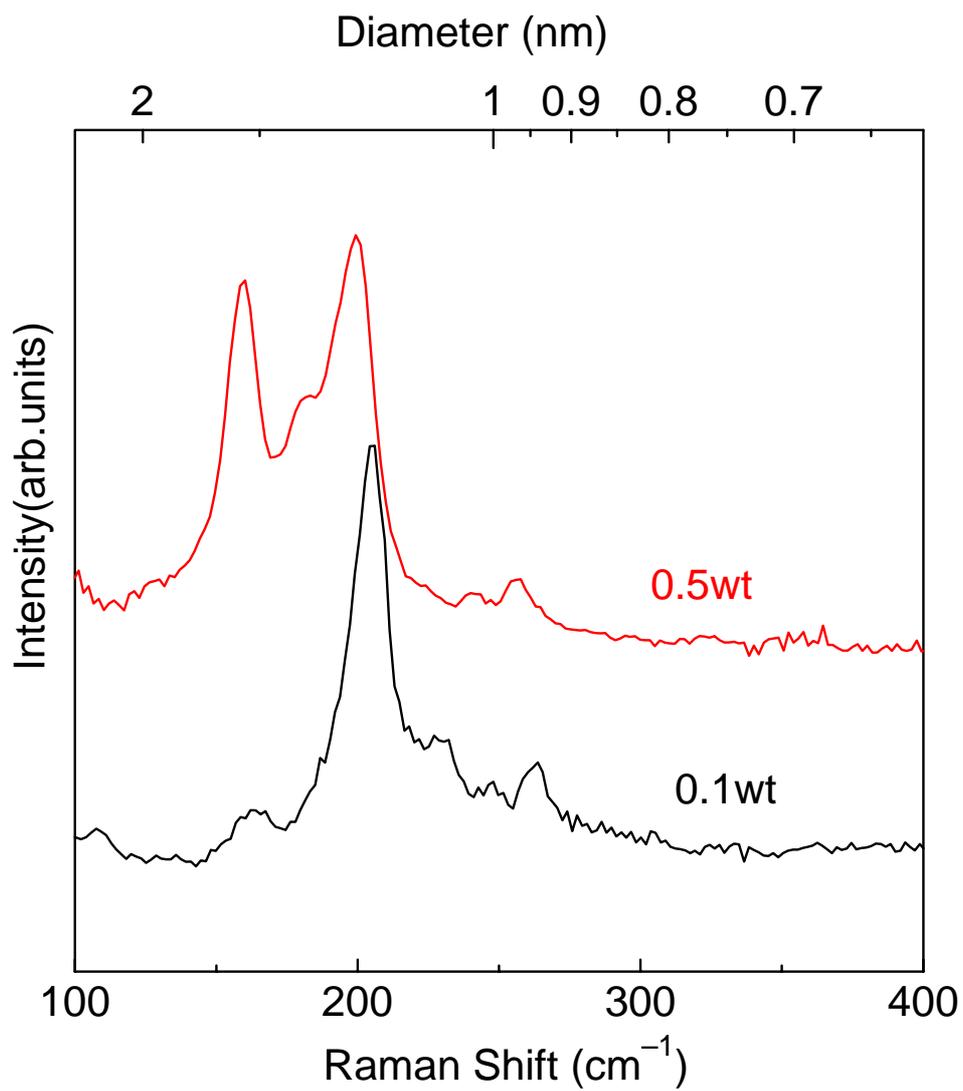


fig.5-13 radial breathing mode

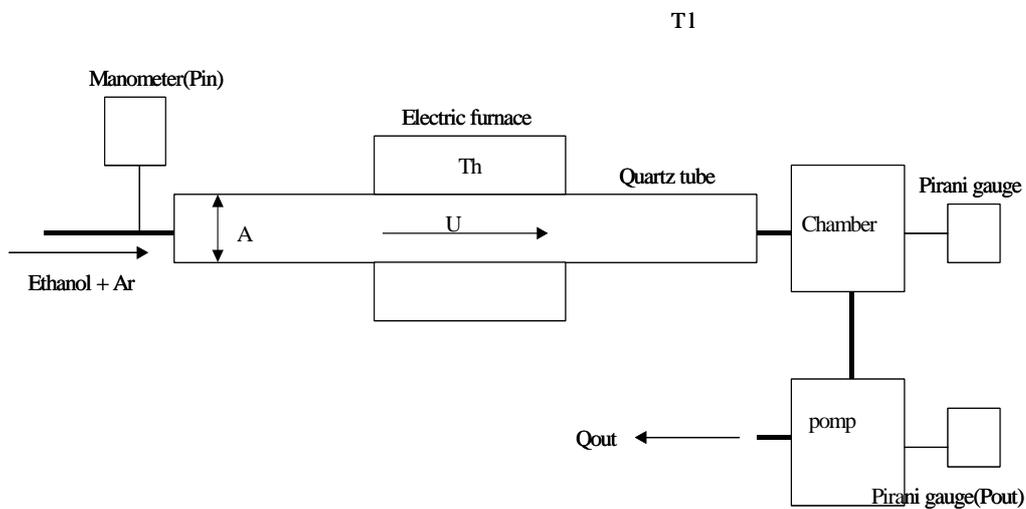
第 6 章 考察

6.1 反応時間

本実験では実験後のフィルタの変化が黒い生成物が付着，黄色く変化，変化なしの3つの状態が観察できた．このようなサンプルの変化が電気炉内で反応する時間に関係あると考え，以下のような解析を行った．

6.1.1 流速計算の考え方

この実験系においてガラス管内の流速を求めるため，簡単なモデルを考え，計算した．



T_H : 電気炉温度(K)

T_L : 環境温度(室温) (K)

P_{in} : ガラス管圧力 (Torr)

P_{out} : ロータリーポンプ圧力(Torr)

A : ガラス管断面積(m^2)

Q : 単位時間あたりのポンプ排出量(m^3/s)

U : ガラス管内流速(m^2/s)

Fig.6-1 実験のモデル

このモデルでは気体を理想気体であると仮定する．単位時間にガラス管内に流入する気体の質量 M_{in} は，

$$M_{in} = \frac{RT_H}{P_{in}AU} \quad R: \text{気体定数}$$

と表せる．

また同様に単位時間にロータリーポンプから排気される気体の質量 M_{out} は、

$$M_{out} = \frac{RT_L}{P_{out}Q}$$

である． M_{in} と M_{out} は等しくなるので

$$\frac{RT_H}{P_{out}AU} = \frac{RT_L}{P_{out}Q} \rightarrow U = \frac{T_H P_{out} Q}{T_L P_{in} A}$$

となる．ここで環境温度 $T_L=293(K)$ ，排出量 $Q=200(l/min)$ ，ガラス管断面積 $5.3(cm^2)$ が与えられているのでガラス管内圧力，ロータリーポンプ圧力，電気炉温度を代入すればよい．ただしロータリーポンプ圧力測定用のピラニ真空計は空気測定用であるためエタノール，Ar の混合気に校正する必要がある．

6.1.2 ピラニ真空計の校正

ピラニ真空計の原理⁽¹⁹⁾を Fig.6-2 に示す．

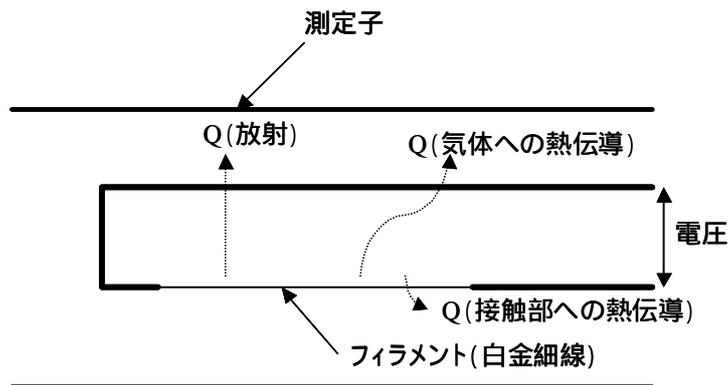


Fig.6-2 ピラニ真空計の測定子

ピラニ真空計の測定子には白金細線のフィラメントに電圧がかけてある．フィラメントからの発熱は気体への熱伝導 Q_g ，熱放射 Q_r ，接触部への熱伝導 Q_s の総和と釣り合う．フィラメントに流れる電流を I ，抵抗を R とすると

$$Q = Q_g + Q_r + Q_s = I^2 R \quad (1)$$

圧力が十分小さい領域では気体への熱伝導 Q_g は、圧力に比例する．

$$Q_g = \alpha \Lambda S (T - T_0) p \quad (2)$$

ここで T はフィラメントの温度， T_0 は環境温度， S はフィラメントの表面積， α は適応係数と呼ばれる係数である． Λ は自由分子の熱伝導率と呼ばれ分子の質量 m ，比熱比 γ ，ボルツマン定数

k_B を用いて,

$$\Lambda = \frac{\gamma + 1}{2(\gamma - 1)} \sqrt{\frac{k_B}{2\pi m T}} \quad (3)$$

である．熱放射 Q_r , 接触部への熱伝導 Q_s は圧力に依存せず一定値を示すので, (1) 式は

$$\begin{aligned} I^2 R &= Ap + I^2 R_0 \\ A &= \alpha \Lambda S (T - T_0) \end{aligned} \quad (4)$$

と書き換えられる．ここで R_0 は圧力が 0 のときの抵抗の値である．(4) 式を変形して

$$p = \frac{R(I^2 - I_0^2)}{A} \quad (5)$$

となり, 電流値から圧力を求めることができる．空気からエタノールへ校正を行う場合, 気体の種類によって異なるのは A 内の自由分子の熱伝導率 だけであり, この比を乗じればエタノールの圧力を求められる．空気の比熱比を 1.4, エタノールの比熱比を 1.1, 空気とエタノールの質量比を 46:29 とすれば, 結果として

$$p_{ethanol} = 0.46 \times p_{air} \quad (6)$$

となる．

ここでピラニーゲージが分子流と中間流の領域で使用ことから, エタノールのクヌッセン数 K_n を求める．気体の平均自由行程 は

$$\lambda_a = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma_a\rho_a + \sigma_b\rho_b\sqrt{1 + \frac{m_a}{m_b}}} \quad (7)$$

:気体分子の散乱断面積

:気体の密度

m:気体分子の質量

添え字 a,b:気体の種類

で求められる．気体の散乱断面積 はそれぞれ分子直径から求められ, エタノールの分子直径を 0.45nm, Ar の分子直径を 0.34nm として計算するとエタノールの平均自由行程 $\lambda_{ethanol}$ はおよそ 2 μ m となる．代表長さとしてフィラメント直径 25 μ m をとると, クヌッセン数 K_n は

$$K_n = \frac{\lambda}{D} = \frac{2}{25} = 0.08$$

である． $0.01 < K_n < 1$ のとき流れは中間流であるので, ピラニーゲージは正常な値を示す．

Ar に関しては空気と Ar との指示値の違いがほとんどなかったため, 測定値をそのまま使用した．

校正式を以下に示す．エタノール噴射前の Ar ピラニーゲージの指示値を P_{Ar} , 噴射後の指示値を P_{all} とすると校正後の値 P_{CAL} は

$$P_{CAL} = P_{Ar} + 0.46 \times (P_{all} - P_{Ar})$$

となる．

6.1.3 計算の結果

電気炉温度 900 ，フェロセン濃度 0.1% の場合のエタノール分圧 - ガラス管内流速の実験条件のマップを Fig.6-3 に示す。

フィルタ黄色い場合はフェロセンがそのままガラス管を通過し(ferrocene not pyrolyzed)，変化がない(白い)場合をフェロセンが分解後ガラス管に付着した(no product)とする。電気炉中に留まる時間が少ないと熱エネルギーが十分に伝わらず、フェロセンが分解しない、または SWNT を生成できるまで鉄微粒子が成長しないからであると考えられる。

実験の結果、エタノール分圧 100mmHg 以上、流速 20cm/s 以上の時に SWNT が生成されると言える。

フェロセンが分解しない場合はエタノール分圧が低い場合に多く見られる。この原因として圧力が小さい場合はガラス管内気体の熱伝導、熱伝達による熱エネルギーの移動が小さくなり、電気炉からの放射のみとなり、このためガス自体の温度がガラス管の温度より小さくなると思われる。

フィルタに生成物が付着しない場合はエタノール流速が遅い場合に多く見られる。この原因として流速が遅いと電気炉での反応中にガラス管壁面との衝突回数が増えてしまい、SWNT がガラス管壁面に付着してしまうからだと考えられる。

実験結果にばらつきが生じている原因として、まずデータが目視、手作業によって収集されたため、誤差が大きいこと、また温度勾配、圧力勾配、流速分布などの情報を無視している粗いモデルであることなどが挙げられよう。

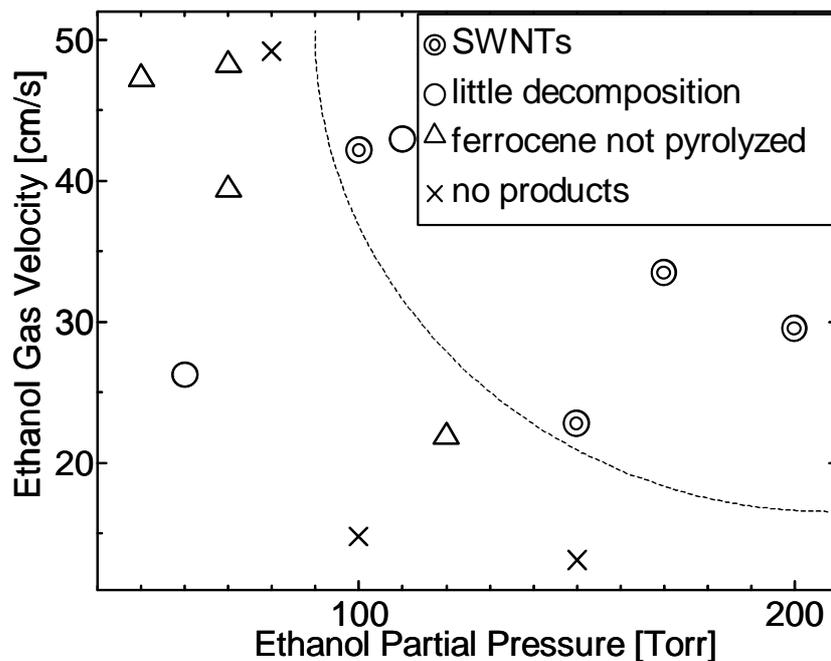


Fig.6-3 condition map (ethanol partial pressure-ethanol gas velocity)

6.2 パラメータ毎の検証

6.2.1 ガラス管内圧力

ガラス管内圧力については

- ・ 全圧 100mmHg 以上，エタノール分圧 200mmHg 以下で霧状に噴射可能
- ・ エタノール分圧 100mmHg 以上で SWNT 生成

という結果であった。

霧状噴射が可能な条件範囲の理由は、真空に近い圧力ではノズルから噴射された液の粒子にかかる浮力が小さくなるためである。そのため重力によって噴射直後に落下し、液だめを形成した後、沸騰し電気炉を通過した。エタノール分圧が 200mmHg を超える場合でも、ノズルからの液の粒径が大きくなり同様の現象が起きたと思われる。

液だめを形成する方法でも SWNT は生成されたが、エタノールとフェロセンの蒸気圧が異なるために、液だめで沸騰中に濃度が上昇し濃度のパラメータが変化してしまうため、有意なデータを得られないと判断した。そこでバフファガスを導入することでこのような状況を解消した。

エタノール分圧 100mmHg と 150mmHg を比較したところ、フリージングモードには大きな変化は見られなかった。しかし圧力上昇に伴って D バンドが若干増加する傾向が見られた。ACCVD 法でも見られたこの傾向は触媒金属の SWNT 生成能力を考えると説明がつく。エタノールの量が多すぎると触媒金属の SWNT 生成が供給量に追いつかず、余ったエタノールが分解してアモルファスカーボンを形成すると考えられる。

なお本実験ではチャンバー側バルブによる圧力の調整が非常に困難であったため、チャンバー側バルブを全開にし、圧力計を見ながら Ar 側バルブ、フラスコ下流のバルブで圧力の調整を行った。そのため、ガラス管内の圧力とロータリーポンプ側の圧力を独立して変化させることができなかったため、圧力の関数である流速と圧力とを独立に変化させることが困難であった。さらにその挙動も複雑に変化していたために、データに大きな誤差が生じているものと思われる。

6.2.2 電気炉温度

電気炉温度については

- ・ 800 ~ 950 で生成可能。
- ・ 750 ではサンプルなし
- ・ 1000 では分解せずに電気炉を通過

という結果であった。ACCVD 法が 650 から生成可能であることを考えると、本実験の電気炉温度は高くなっている。そこでガラス管内の熱伝導、熱伝達の様子を考えるため、以下のようなモデルで考察した。

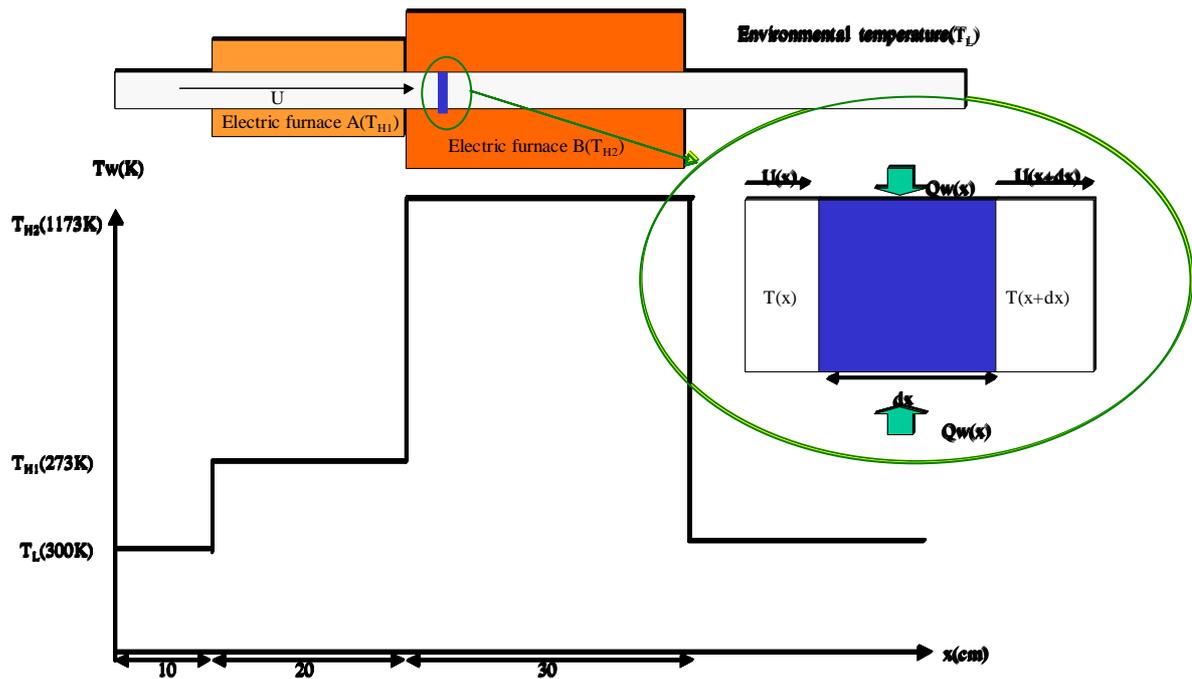


Fig.6-4 thermal model

Fig.6-4 の検査体積での熱の収支を考える．なお簡単のため流速，温度分布は管の軸方向のみを考慮し，半径方向には一様で定圧比熱 C_p は温度に依存しないとする．

単位時間あたりの質量流量を考えると，流入する体積が持つ熱量と壁面からの熱伝達による熱量の和が流出する体積がもつ質量に等しくなる． D を管の直径として

$$\frac{\pi D^2}{4} U(x) C_p \rho(x) T(x) + D \pi dx q(x) = \frac{\pi D^2}{4} U(x+dx) C_p \rho(x+dx) T(x+dx)$$

が成り立つ．さらに気体を理想気体と考えると質量流量の和は零になるので

$$\frac{\pi D^2}{4} U(x) \rho(x) = \text{const} = \alpha$$

となる．従って熱収支の式は温度 $T(x)$ だけの関数となり，結局

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\pi D q(x)}{\alpha C_p}, q(x) = h(T_w(x) - T(x))$$

と表せる．この微分方程式に初期条件を与えて解くと，電気炉 A,B の設定温度をそれぞれ 300 ， 900 ，流速 30cm/s としたときに Fig.6-5 のようになる．

本実験のパラメータごとの傾向をまとめると以下ようになる．グラフから電気炉内では設定温度まで達することなく電気炉を通過していることがわかる．

ACCVD 法が 10 分以上電気炉内で加熱することを考えると⁽¹⁵⁾，本実験における生成最適温度が 800 ~ 950 であるのも納得できる．

1000 でフィルタが黄色くなった現象については説明が難しい．反応時間が短くなったためとも言えるが，熱入力が大きくなったことからフェロセンとエタノールに SWNT 生成以外の反応があったとも考えられる．この現象についてはさらなる実験，解析が必要である．

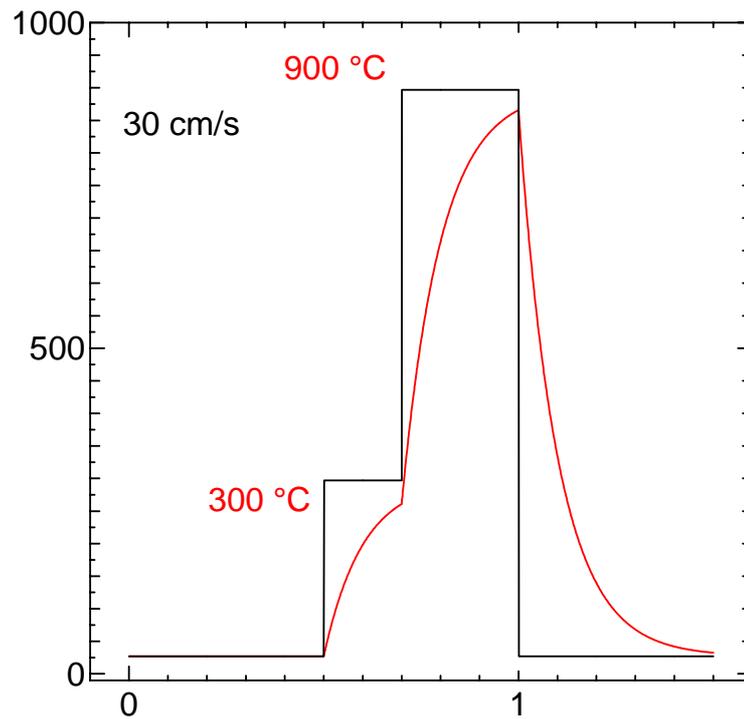


Fig.6-5 thermal graph

6.2.3 フェロセン濃度

フェロセンの濃度については、濃度 0.02%では生成されず、濃度が高いほど生成量が多くなった。これは、0.02%のように濃度が薄すぎる場合、鉄微粒子が十分な大きさに成長しなかったためと考えられる。鉄原子がフェロセンの熱分解の触媒として作用すると考えれば、フェロセン濃度は触媒微粒子の直径と相関があると言えるだろう。このことは 0.1%と 0.5%のラマンスペクトルを比較しても、0.5%の直径分布が太い方向にシフトしていることとも合致する。

6.3 SWNT の純度と直径分布

本実験の SEM, TEM 写真やラマンスペクトルから検証すると, サンプルには SWNT のほかにもアモルファスカーボン, 鉄微粒子など多くの不純物が含まれており, 純度としてはあまりよくないことがわかる. しかしアモルファスカーボンは SWNT より燃焼温度が低いとされているため, アモルファスカーボンの燃焼温度以上, SWNT の燃焼温度以下の温度で精製可能である. 鉄微粒子については塩酸, 硫酸などを用いれば取り除くことができる. 触媒担持型では担体の除去が困難なこと, 本実験の簡易性などを考慮すると十分実用に耐えうると言える.

直径分布についてはラマンスペクトルのブリージングモードから判断すると, 電気炉温度 900 , フェロセン濃度 0.1 % では 203cm^{-1} に安定してピークが存在することから, 生成された SWNT の直径分布は比較的狭い範囲で安定していると考えられる. また温度, 濃度の上昇による直径分布のシフトは簡単に直径を制御する可能性があると言える. しかしカイラリティについては十分なことはわからないままであり, さらなる解析が必須である.

第 7 章 結論

7.1 結論

- ・ 本研究ではエタノール ,フェロセンを用いた気相触媒 CVD 法によって SWNT が生成されることがわかった . ただしその中にはアモルファスカーボンや鉄微粒子など多くの不純物が含まれていた . 生成可能な温度の範囲は 800 から 950 であった .
- ・ 生成された SWNT の直径分布は生成温度 , フェロセン濃度に依存し , それぞれ温度が高く濃度が高いほど太い直径分布になることがわかった .

7.2 今後の課題

本実験では原料ガスが電気炉を通過する時間など生成を左右する重要なパラメータを実験から直接求めることができなかったため、今後流速計などを用いて、流速計算のモデルと比較する必要がある。また SWNT 直径分布の温度、濃度依存性について考察したモデルを検証するため、TEM を用いて触媒金属の直径などを定量的に調査する必要があるだろう。実験装置については、エタノールを噴射する際にバルブを手動で制御していたので目標値からの変動が大きく、正確なデータが得られたとは言い難い。圧力制御、流量制御などさらなる検討と実験の確認が必要である。さらに高純度大量合成に向けてスケールアップをするに当たって必要となるのは生成物の高純度精製法、さらに装置の長時間連続稼働、トラップ装置の改善などである。これらのことが SWNT 生成に影響を与えないか検証するべきであろう。

謝辞

この卒業論文を書くに当たって大変多くの方々にお世話になりました。研究室配属を決めるまでその言葉しか知らなかったカーボンナノチューブでしたが、何となくやってみたいというだけで丸山研究室配属を選んだ私を、卒業論文を書き上げるまでたどり着かせて頂けたのもひとえに研究室の方々とその他様々な方面の方の助けがあったからこそであります。丸山先生にはカーボンナノチューブの面白さ、奥深さを教えて頂き、実験では多くのアドバイスを頂きました。ありがとうございました。井上満さん、渡辺誠さんには機材や薬品の購入のたびにお世話になりました。ありがとうございました。実験の上司である千足さんには大変なご迷惑をおかけしました。実験開始時に遅刻したり、ガラス管を割ってしまったりする私を見捨てずに、一緒に研究、指導して頂きました。いくらお詫びと感謝の言葉をいくら言っても足りないくらいです。宮内さんには実験装置を初めてみる私に懇切丁寧にその使い方を教えて頂きました。またカーボンナノチューブ生成のコツを体験談を通して教えて頂きました。村上さんは9月からでしたが、その豊富な知識から適切なアドバイスをして頂きました。また研究に対するひたむきな姿勢は大変参考になりました。この3人の先輩方にはとくにお世話になりました。ありがとうございました。木村さん、崔さん、井上修平さん、渋谷さん、手島さんには実験やパソコンのことなどで様々なアドバイスを頂きました。大変感謝しています。四年生の五十嵐くん、枝村くんには自分がわからなくなったときにいろいろと教えてもらい、助かりました。また、庄司研の方々には私の研究の考察につきあって頂きました。ありがとうございました。最後に TEM 写真撮影の際にお世話になった超高压電子顕微鏡室の綱川さん、SEM 写真の際には中尾研究室の土屋さん、ありがとうございました。

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) 丸山茂夫, *放射線化学*, 73(2002)
- (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) F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, and S. Iijima, *J. Phys. Chem. B*, 104, (2000) 6777.
- (8) R. Sen, Y. Ohtsuka, T. Ishigaki, D. Kasuya, S. Suzuki, H. Kataura, and Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* 332, (2000), 467.
- (9) C. D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev and R. E. Smalley, *Appl. Phys. A*, 72, (2001), 573.
- (10) J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 296, (1998), 195.
- (11) M. Yudasaka, R. Yamada, N. Sensui, T. Wilkins, T. Ichihashi, and S. Iijima, *J. Phys. Chem. B*, 103, (1999), 6224.
- (12) H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 260, (1996) 471.
- (13) K. Mukhopadhyay, A. Koshio, T. Sugai, N. Tanaka, H. Shinohara, Zkonya, J.B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, 303, (1999) 117.
- (14) L. Ci, S. Xie, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 349, (2001) 191.
- (15) Shigeo Maruyama, Ryosuke Kojima, Yuhei Miyauchi, Shohei Chiashi, Masamichi Kohno *Chem. Phys. Lett.*, 360(2002), 229
- (16) 田中一義 編/カーボンナノチューブ-ナノデバイスへの挑戦-
- (17) 濱口宏夫, 平川暁子 編/ラマン分光法(学会出版センター)
- (18) 丸山茂夫, <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/index-j.html>
- (19) 高木郁二, <http://www.nucleng.kyoto-u.ac.jp/People/ikuji/index.htm>

1 - 66 ページ完

卒業論文

平成 15 年 2 月 7 日 提出

10223 吉永 聡志