

単層カーボンナノチューブの生成と共鳴ラマンによる評価*

丸山 茂夫^{*1}

Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes and Characterization with Resonant Raman Scattering

Shigeo MARUYAMA^{*2}

^{*2} Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) are the fascinating material for their unique mechanical, physical, electrical and chemical properties based on their specially elongated fullerene structure. Macroscopic SWNTs have been generated by laser-oven techniques, arc-discharge techniques, and recently by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) techniques. Furthermore, we have developed a simple, high-quality and relatively low-temperature CCVD technique using alcohol as the carbon source. These synthesis techniques and the characterization technique by resonant Raman scattering are discussed. Finally, the formation mechanism of SWNTs is briefly discussed.

Key Words: Carbon Nanotube, Laser-Oven, Catalytic CVD, Resonant Raman Scattering

1. はじめに

一般にカーボンナノチューブというと、1991年に NEC の飯島⁽¹⁾によって発見された筒状の炭素原子が入れ子になった多層カーボンナノチューブ (Multi-walled carbon nanotube, MWNT) (図 1(c)) を意味する場合も多く、その発見当時は、多層であることが本質的で MWNT の形態であるからこそ安定に生成できるとも考えられていた。ところが、その後再び飯島ら⁽²⁾によって単層カーボンナノチューブ (Single-walled carbon nanotube, SWNT) (図 1 (a,b)) が発見されるとともに、Smalley ら⁽³⁾によるレーザーオープン法やアーク放電法⁽⁴⁾による選択的 SWNT 多量合成法が報告されて、固体材料とも巨大分子とも考えられる SWNT が本質的かつ基本的なカーボンナノチューブとして、その幾何学形状に基づく様々に特異な物性が検討されている⁽⁵⁻⁸⁾。SWNT は、従来から工業材料として用いられてきた炭素繊維 (Carbon fiber) の究極の形であり、究極の物性をもつと考えられる。その直径と巻き方の幾何学形状がカイラル指数 (n, m) によってユニークに決定され⁽⁵⁾、カイラル指数によって金属や半導体になるなどの、電気的、機械的、化学的に特異な物性が理論的に予測かつ実証

され、近年のナノテクノロジーの代表的な新素材として、広範な応用が期待されている。例えば、電子素子⁽⁹⁻¹¹⁾、平面型ディスプレイなどのための電界放出電子源^(12,13)、走査型プローブ顕微鏡の探針^(14,15)、熱伝導素子⁽¹⁶⁻¹⁸⁾、高強度材料⁽¹⁹⁾、導電性複合材料や水素吸蔵材^(20,21)などとして利用するための応用研究が活発に行われている^(22,23)。

現在では、個々の SWNT の幾何学形状まで STM^(24,25) や共鳴顕微ラマン⁽²⁶⁾ によって測定できるようになり、レーザーオープン法やアーク放電法に加えて、炭化水素、一酸化炭素やアルコールを炭素原料とした触媒 CVD (Catalytic chemical vapor

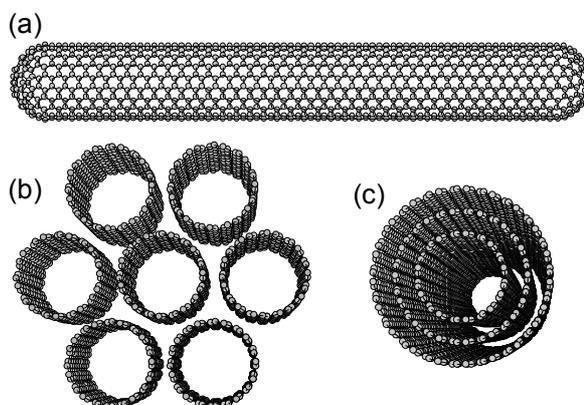


Fig. 1 Geometrical structure of carbon nanotubes. (a) Single-walled carbon nanotube (SWNT). (b) A bundle of SWNTs. (c) Multi-walled carbon nanotube (MWNT).

*原稿受付 2002年○月△日

^{*1} 正員, 東京大学大学院工学系研究科 (〒113-8656 文京区本郷 7-3-1)

E-mail: maruyama@photon.t.u-tokyo.ac.jp

deposition, CCVD) によって, より大量で安価な合成が可能となりつつある⁽²⁷⁻³⁶⁾. 本報ではレーザーオープン法, アーク放電法と CCVD 法による SWNT 生成の現状と透過型電子顕微鏡(TEM), 走査電子顕微鏡(SEM)や共鳴ラマン分光による評価について概説し, その生成メカニズムについて議論する.

記号

- a : 格子定数, nm
- a_{cc} : 炭素原子間距離, nm
- d_i : ナノチューブ直径, nm
- E_{ii} : 電子エネルギーギャップ, eV
- k_x, k_y : 波数ベクトルの x, y 方向成分, 1/nm
- γ_0 : 最近接原子間の結合強度, eV
- ν : ラマンシフト, cm^{-1}

2. 単層カーボンナノチューブの生成

2-1. レーザーオープン法による生成

Smalley ら⁽³⁾が始めて SWNT の多量合成に成功したレーザーオープン法は, 現在でも, 最も欠陥が少ない SWNT が生成できる手法として用いられている. 典型的な実験装置の一例を図 2 に示す. 電気炉を貫く石英管のなかに金属触媒を添加した黒鉛材料

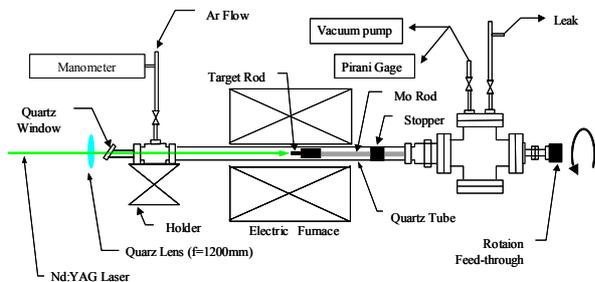


Fig. 2 Laser-oven apparatus for generation of SWNTs.

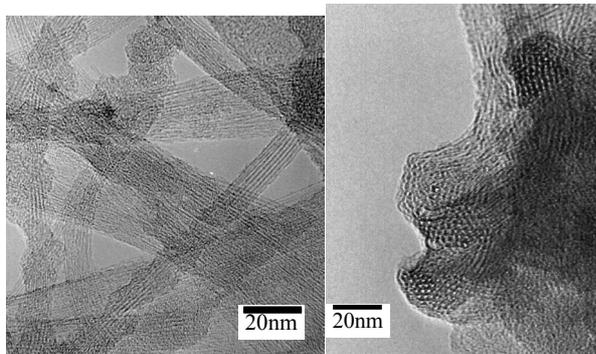


Fig. 3 TEM images of SWNTs generated by laser-oven technique.

をおき, これを 1200 °C程度に加熱し, 500 Torr 程度のアルゴンガスをゆっくりと流しながらパルスレーザーを集光させて炭素材料を蒸発させるという極めて簡単な原理である. この装置はもともとフラーレンや金属内包フラーレンの高効率合成のために設計されたものであり⁽³⁷⁾, これらの合成法の違いは, 原料となる炭素材料に 1 at. %程度の金属触媒を加えるか否かのみである. 純粋な黒鉛材料を用いればフラーレンが生成され, La や Sc などの遷移金属を加えれば金属内包フラーレンが相当量生成され, Ni/Co などの金属を加えると SWNT が生成される.

図 3 にレーザーオープン法を用いて生成された SWNT の TEM (透過型電子顕微鏡) 像を示す. この場合は, Ni/Co をそれぞれ 0.6 at. %添加した黒鉛材料を用いて, 電気炉温度 1130 °C, アルゴンガス圧力 600 Torr, 流量 50 sccm とし, Nd:YAG レーザーの基本波(1064 nm) 130 mJ/pulse と 2 倍波(532 nm) 150 mJ/pulse を分離せずに 1 mm 程度に集光し 10 Hz で 30 分ほど照射した後に, Mo ロッドに付着した生成物をエタノールで分散させて観察したものである. 直径約 1.2 nm の SWNT が 50 本から 100 本程度の束(バンドル)となっている様子が観察される.

レーザーオープン法では, 生成物中の SWNT の収率を 60 %近くまで高効率合成することが可能であるが⁽³⁾, アモルファスカーボン, 炭素ナノ粒子, フラーレン, 金属微粒子が相当量含まれる. これらを取り除くためには, 450 °C程度の大気中で酸化させる処理や過酸化水素, 硝酸, 塩酸, 硫酸などと超音波分散濾過を組み合わせた処理などの精製方法が色々と工夫されている. 一例として, 図 4 にレーザーオープン法で生成した SWNT を 100°Cの過酸化水素水 (H₂O₂, 15%) で 5 時間精製した⁽³⁸⁾様子を SEM 写真で比較して示す. これらの処理によって 90 %

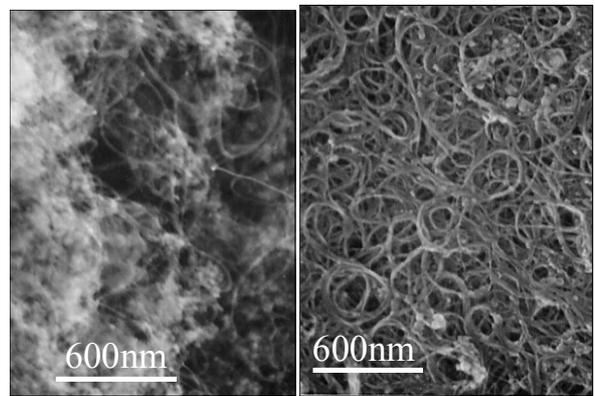


Fig. 4 SEM images of SWNTs generated by laser-oven technique. (a) As generated, (b) Purified with H₂O₂.

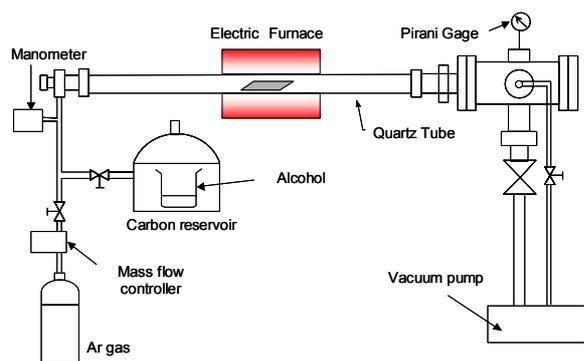


Fig. 5 Schematic diagram of alcohol-CCVD apparatus.

程度までの純度の SWNT が得られるが、SWNT 自体へのダメージが新たな問題として生じる。今後はこのダメージをさけて精製の収率をあげる方法がさらに必要とされている。

アーク放電法⁽⁴⁾の場合も、フラーレン生成用の装置がそのまま用いられている。真空容器内を 500 Torr 程度のヘリウムガスで満たして、その中で対向する炭素電極間にアーク放電を起こさせる方法である。この場合も純粋な炭素電極を用いればフラーレンが合成され、Ni/Y などの金属を数 at. %加えると SWNT が生成される。なお、最初に飯島⁽¹⁾が発見した MWNT は、純粋な炭素を用いたフラーレン生成条件で陰極の堆積物中に生成されたものであった。

レーザーオープン法とアーク放電法の最大の差異は、炭素や触媒を蒸発させる加熱がパルス状であるか定常的であるかにあり、フラーレン生成でも SWNT 生成でも、パルスレーザー法では電気炉による高温加熱が必須で、アルゴンを緩衝ガスとするのが最適である。一方、アーク放電では補助的な保温は必要なく、ヘリウムが最適な緩衝ガスである。また、パルス幅の長い高出力 CO₂ レーザー⁽³⁹⁾を用いるとアーク放電に近い条件、パルスアーク放電⁽⁴⁰⁾を用いるとレーザーオープン法と同様な条件が最適となる。

2-2. 触媒 CVD による生成

レーザーオープン法やアーク放電法よりも大量かつ安価に SWNT を生成することができる可能性があることから、近年、CCVD 法による単層ナノチューブの生成方法が注目されている。MWNT については、気相成長炭素繊維 (Vapor-grown carbon fiber, VGCF)⁽⁴¹⁾の製法として実用化された方法の拡張で、フェロセンなどを熱分解して得られる金属微粒子を触媒としたベンゼンの水素雰囲気下での熱分解 (1000℃~1300℃) による大量合成法⁽⁴¹⁾とともに、

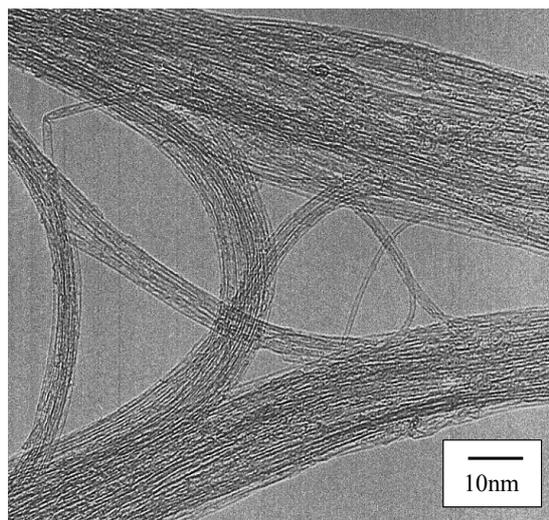


Fig. 6 TEM image of SWNTs generated by CCVD technique with ethanol at 800 °C.

シリコン基板上での鉄触媒によるエチレンの分解を用いて方向とサイズを揃えた生成法などが実現している⁽⁴²⁾、SWNT については CCVD による生成は難しかった。

ところが Dai ら⁽²⁷⁾が、CO を炭素源とした触媒反応によって SWNT も生成できることを示唆し、その後、メタン、エチレン、アセチレン、ベンゼンなどの炭化水素の触媒分解による SWNT 生成が精力的に試みられている⁽²⁸⁻³²⁾。ここで、SWNT 生成のキーとなるのは触媒の微粒子化であり、アルミナ、シリカ、MgO やゼオライトに Fe/Co, Ni/Co, Mo などの金属や合金を担持させ、これらの粉末を用いることで数 nm 程度の金属微粒子が実現できており、炭素源とこれらの触媒の組み合わせによって、相当に高い純度の SWNT 生成が可能となってきた⁽³⁰⁻³²⁾。著者らは、Fe/Co をゼオライトに担持する方法^(43,44)の CCVD 法において新たにアルコールを炭素源として用いることで、極めて純度の高い SWNT を比較的低温で生成可能なことを明らかとしている^(35,36)。

アルコールを用いた CCVD 法実験装置の概略を図 5 に示す。図 1 のレーザーオープン法の装置のレーザー導入部にアルコール蒸気導入部を取り付けただけの極めて簡単なものである。炭素供給源としてエタノールを用い、電気炉温度 800℃、実験時間 10 分間の条件で作成した試料の TEM 写真を図 6 に示す。直径およそ 1 nm の SWNT がバンドルになった状態で存在しており、アモルファスカーボン、MWNT やナノパーティクルなどの副生成物が存在しないことがわかる。低倍率の TEM や SEM によって全体を見渡した観察でも、約 300 nm 程度のゼオライト粒

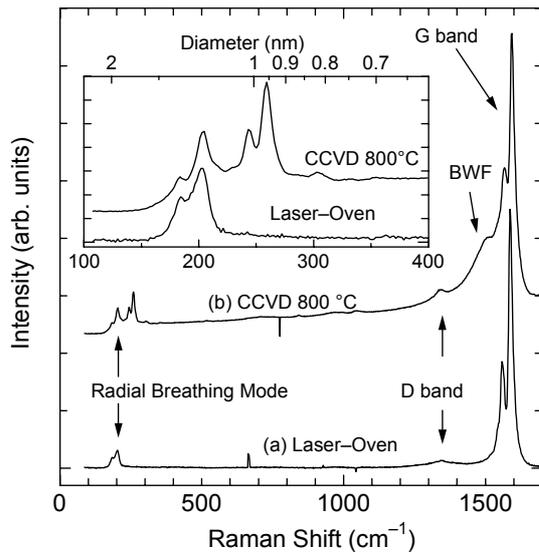


Fig. 7 Examples of resonant Raman spectra of SWNTs. (a) Laser-oven sample, (b) CCVD sample with ethanol.

子を蜘蛛の巣状に取り囲むように太さ約 10 nm 程度の SWNTs バンドルが形成され、それ以外の副生成物が存在しないことがわかった^(35,36)。従来知られているいずれの方法においても精製過程なしでこのような純粋な SWNTs を生成することはできておらず、アルコールを炭素源とする CCVD が極めて有用な方法であることがわかる。

本手法によって従来の CO や炭化水素を炭素源に用いた CCVD 法と比較して低温・高純度 SWNTs 生成が可能となったのは、炭素源が有酸素分子のため、触媒反応で放出される OH ラジカルが、比較的低温においても SWNTs 高純度生成の妨げとなるダングリングボンドを有するアモルファスなどの炭素を効率的に除去するためと考えられる。このような低温条件での SWNTs 生成が可能となったことで、配線済みのシリコン基板上への単層ナノチューブの直接合成なども容易に可能となると考えられる。

一方、VGCF と同様に、フェロセンや Fe(CO)₅ などの有機金属液体や金属酸化物固体の溶液を反応路に気体状にして直接導入する方法でも、良質の SWNT が生成されている。特に、HiPco と呼ばれる、高温・高圧条件下における CO の不均化反応 $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ を用いた SWNT 生成法は、1000°C の高温で行うことでアモルファスカーボンをほとんど含まない SWNT 生成が可能であり^(33,34)、現在 CO の圧力を 100 気圧まで高めて反応速度を向上させたプロセスでの量産の準備が進められている⁽⁴⁵⁾。

3. 単層カーボンナノチューブの共鳴ラマン散乱

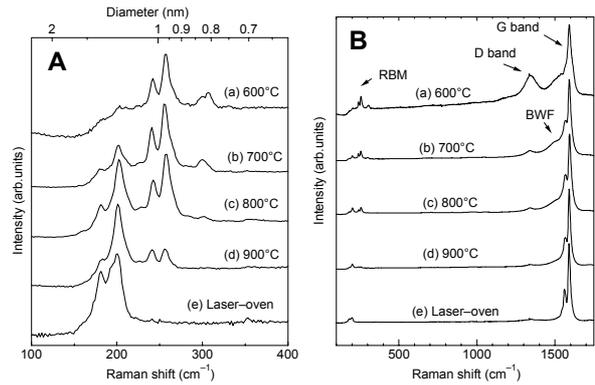


Fig. 8 Raman spectra of SWNTs generated with CCVD technique using ethanol as the carbon source. A: Radial breathing mode (RBM), B: Full range.

SWNT の評価法としては、電顕観察に加えて、図 7 に測定例を示した共鳴ラマン分光が極めて有力である⁽⁴⁶⁾。図 7 の 1590 cm⁻¹ 付近に見られるラマンピークはグラファイト由来の G バンド（炭素原子の 6 角格子内振動による）であり、SWNT の場合には筒状に閉じた構造をとるためにゾーンフォールディングによって様々なモードに分裂する^(5,47)。また、1350 cm⁻¹ 付近に見られるブロードなピークは D バンドと呼ばれ、アモルファスカーボンなどのダングリングボンドをもつ炭素原子によるものである。SWNT に特徴的なのが 150~300 cm⁻¹ 付近に見られるピークであり、チューブ直径が全対称的に伸縮する振動モード A_{1g} に対応し、そのシフト量はおよそナノチューブの直径に反比例する。つまり、SWNT の直径 d_t (nm) とラマンシフト ν (cm⁻¹) とのほぼ反比例の関係式から SWNT の直径を見積もることが可能である。最初に提案された⁽⁴⁸⁾、 $d_t = 223.75/\nu$ 、SWNTs がバンドルとなることによるブルーシフトを陽的に表現した関係式⁽⁴⁹⁾ $d_t = 232/(\nu - 6.5)$ や TEM、X 線回折や単独の SWNT の顕微ラマン分光などによる検証でよく合うといわれている関係式⁽²⁰⁾ $d_t = 248/\nu$ が知られているが、現実的な SWNT の直径 0.7 nm ~ 1.9 nm 程度の範囲内では、それぞれの差異はさほど大きくない。本報では最後の関係式を用いる。

図 8 にエタノールを用いて電気炉温度を 600-900°C に変えて生成した試料のラマンスペクトルを、レーザーオープン法によって生成した試料と比較して示す。G バンドと D バンドの強度比、G/D 比から試料中のアモルファスカーボンに対する SWNTs のおよその収率が予測できる。600 °C の生成試料は相当 G/D 比が低い、それ以外の 700-900 °C での生成試料は高い G/D 比を示し、良質な SWNTs である

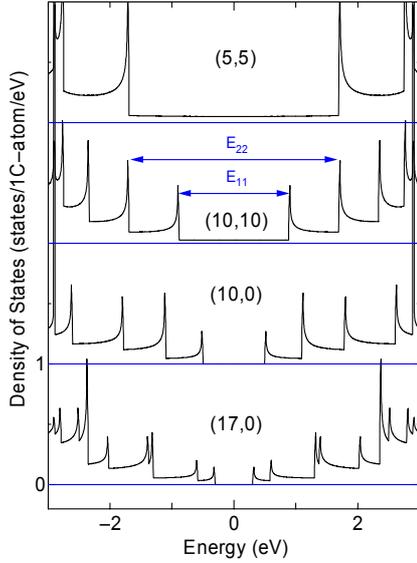


Fig. 9 Examples of electrical density of states (DOS) and van Hove singularity.

ことが分かる．ここで，TEM 観察によって，アモルファスカーボンがほとんど観察されていない 700-900 °C の場合においても小さいながら D バンドシグナルが認められるのは，恐らくゼオライト表面に付着したアモルファスカーボンによると考えられる．図 8A に 100~400 cm^{-1} 付近のブリージングモードの拡大図を示す．600°C から 900°C と温度が高くなるにつれて全体のピークの分布が低いラマンシフト側に移行しており，直径の太い SWNT が生成されていることがわかる．

実験的に観察されるのは共鳴ラマン散乱である．SWNT の電子状態密度関数(eDOS)は，グラファイト 1 枚の 2 次元分散関係

$$E_{g2D} = \gamma_0 \sqrt{1 + 4\cos^2 \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4\cos^2 \frac{k_y a}{2}} \quad (1)$$

(重なり積分を無視して π バンドと π^* バンドが対称となる線形近似をしたもの， γ_0 : 最近接炭素の相互作用， $a = \sqrt{3}a_{cc}$: 格子定数， k_x, k_y : 波数ベクトルの x, y 方向成分) を基礎として，SWNT の幾何学構造となるための周方向の周期境界条件と軸方向の周期性を考えることで見積もられ，図 9 に示すように，周方向の周期境界条件に起因する van Hove 特異点と呼ばれる鋭いピーク (発散) が現れる⁽⁶⁾．ちなみに，カイラル指数(n, m)の $(n-m)/3$ が整数であると金属で，それ以外は半導体となることが良く知られている⁽⁵⁰⁾．正確にはアームチェア($n=m$)だけが金属

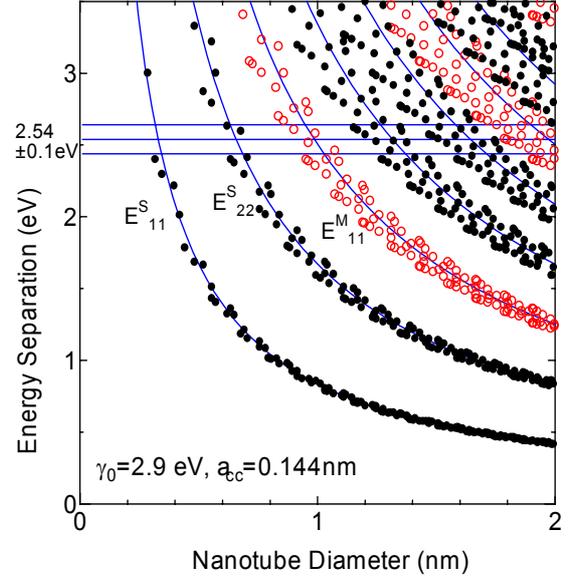


Fig. 10 Chirality and energy separation of SWNTs (Kataura plot).

で， $(n-m)/3$ が整数かつ $n \neq m$ の場合はゼロバンドギャップ半導体となる⁽⁵¹⁾．電子状態密度の鋭いピークのため，伝導帯と価電子帯の特異点同士のエネルギーギャップ (図 9 の E_{11} , E_{22} など) と共鳴する励起光によって極めて選択的な共鳴ラマンが得られる．利用した励起光との共鳴条件が SWNT の直径とカイラル指数に強く依存することになり，すべてのカイラル指数の SWNT に対して，ナノチューブ直径を横軸に，エネルギーギャップを縦軸にプロットした Kataura プロット⁽⁵²⁾が共鳴ラマン散乱の解釈の上で非常に便利である．図 10 は， $\gamma_0 = 2.9 \text{ eV}$, $a_{cc} = 0.144 \text{ nm}$ とした場合⁽⁵³⁾の kataura プロットである．ここで，白丸は金属ナノチューブ，黒丸は半導体ナノチューブを表す．直径に対する最小エネルギーギャップの変化 $E_{11}(d_i)$ は，大雑把には，金属 SWNT と半導体 SWNT に対してそれぞれ，

$$E_{11}^M(d_i) = 6a_{cc}\gamma_0/d_i, \quad E_{11}^S(d_i) = 2a_{cc}\gamma_0/d_i \quad (2)$$

と表せ，金属 SWNT では， $E_{11}^M(d_i)$, $2E_{11}^M(d_i)$, $3E_{11}^M(d_i)$...で，半導体 SWNT では， $E_{11}^S(d_i)$, $2E_{11}^S(d_i)$, $4E_{11}^S(d_i)$, $5E_{11}^S(d_i)$, $7E_{11}^S(d_i)$...で励起光と共鳴するが，実際にはカイラル指数に依存して，Trigonal warping 効果によって⁽⁵³⁾，相当な幅を持つ．著者の Web ページに(40,40)までの全てのカイラリティに対する 1 次元電子状態密度とズームすることでカイラリティの確認が可能な Kataura プロットを掲載している⁽⁵⁴⁾．

図 11 には，アルコール CCVD 法で生成された SWNT のブリージングモードを，横軸をラマンシフ

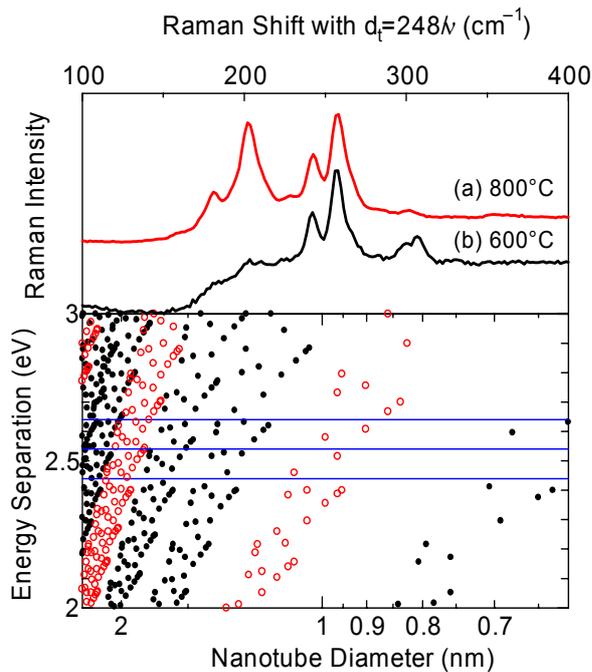


Fig. 11 Comparison of CCVD Raman with Kataura plot.

に比例させた Kataura プロットと比較して示す。励起光(488 nm, 2.54 eV)に対して ± 0.1 eV 程度の範囲の SWNT が共鳴すると考えると、個々のラマンピークと Chirality を直接的に対応させることは困難であるが、図 11(a)のラマン散乱スペクトルでは金属 SWNT と半導体 SWNT が半々程度、図 11(b)ではより細い金属 SWNT によるピーク ($240\sim 300\text{ cm}^{-1}$) が優勢となっていることがわかる。これらの考察と対応し、金属 SWNT が観察される場合には、図 7、図 8 の D バンドの近くに金属 SWNT の東に特有の Breit-Wigner-Fano (BWF) と呼ばれる^(46,52)ピークが観察されている。

4. 単層カーボンナノチューブの生成メカニズム

SWNT の生成メカニズムの解明は、理論的に極めて興味深いとともに、大量・高純度かつ直径やカイラリティまでも制御した SWNT 生成に向けて、非常に重要である。主にレーザーオープン法やアーク放電法による SWNT 生成実験によって、直径制御とメカニズム解明に向けた様々な知見が得られている。たとえば、レーザーオープン法による SWNT の直径分布は、触媒金属を Ni/Co から Rh/Pd にかえると 1.2nm から 0.8nm 程度に細くなる⁽⁵⁵⁾。また、オープン温度を高くすると太くなる⁽⁴⁸⁾。さらに、レーザー蒸発のブルーム発光や散乱の高速ビデオ測定によって微粒子の分布の時間発展などが測定されてお

り⁽⁵⁶⁻⁵⁸⁾、これらの実験結果に基づいて様々な SWNT 成長機構モデルが提案されている。

レーザーオープン法による SWNT 生成に関して最初に提案された Smalley ら⁽³⁾の「スクーターモデル」では、1 個あるいは数個の金属原子が SWNT の成長先端を閉じさせないように化学吸着した状態で、炭素原子間を動き回り、炭素原子の付加とアニール（構造安定化）を補助するという成長メカニズムであった。その後 Smalley ら⁽⁵⁸⁾は、スクーターモデルは SWNT の成長に先立つ炭素クラスター核の生成段階に適用可能であるが、定常的な SWNT 成長段階では SWNT の直径程度の金属あるいは金属・炭素混合クラスターが先端に付着して、炭素原子の付加を受け持つとしている。

一方、Yudasaka ら⁽⁵⁹⁾は、様々な合金の触媒を用いたレーザーオープン法による生成実験や CO_2 レーザーによる生成実験などの結果を、合金や炭素の相図と詳細に比較し、金属触媒と炭素とが溶融した状態からその冷却過程で金属微粒子結晶の核生成が起こり、それを核として炭素が析出する過程で SWNT が生成するとした「金属粒子モデル」を提案している。

また、Kataura ら⁽⁵⁵⁾は、フラーレン類の生成条件と SWNT の生成条件がほぼ同じであることと高次フラーレンのサイズ分布と SWNT の直径分布が強く相関することから、まずフラーレンの前駆体が金属微粒子に付着することで初期核が生成されると考える「フラーレンキャップモデル」を提案している。

なお、CCVD 法における SWNT の生成に関しては、Smalley ら⁽²⁷⁾が提案した、ヤムルカ（ユダヤ教徒がかぶる縁なしの小さな帽子）メカニズムが有名である。これによると、金属微粒子の表面での触媒反応で生成した炭素原子が微粒子の表面を覆うようにグラファイト構造体（ヤムルカ）を作ると考える。もし金属微粒子が大きければヤムルカ構造の下に小さなヤムルカが形成されるが、ヤムルカが小さくなりその湾曲歪みエネルギーが大きくなるとヤムルカの縁に炭素が拡散（表面あるいはバルクを通して）してナノチューブとして成長すると成長機構である。したがって、最初の微粒子が小さければ SWNT となる。

これらのいずれのモデルにおいても、定常成長段階では SWNT の成長部にその直径程度の金属微粒子（あるいは金属・炭素混合微粒子）が付着し、この微粒子から表面拡散（あるいは析出）した炭素が SWNT の成長に使われるという点でおおよそ一致し

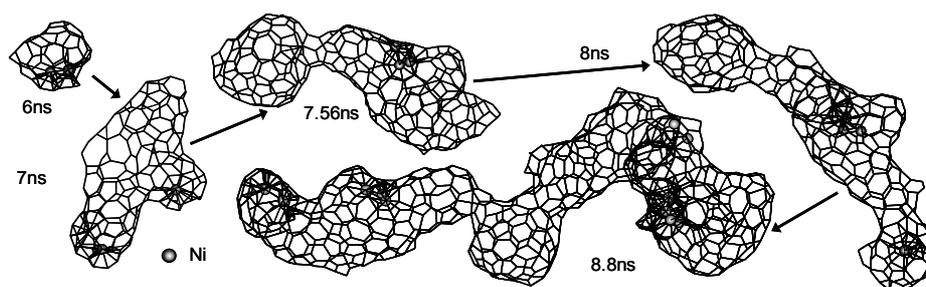


Fig. 12 Growth process of a tubular structure by successive collisions of imperfect cage clusters.

ている。金属微粒子（あるいは金属・炭素混合微粒子）に固定した座標で観察すると根本から成長する (base growth) と考えられ、すでに完成した SWNT 部分に固定した座標で観察すると金属クラスターが SWNT 先端に付着して成長している (tip growth) と考えられるが、本質的には同じことである。ただし、この定常成長段階にいたる初期プロセスはそれぞれのモデルで相当に異なっている。

著者らは、従来のクラスタービーム実験やフラーレン生成実験などの経験から、レーザーオープン法やアーク放電法による加熱によって炭素原子は一旦気体状態となっていると考え、気体状態からの冷却過程で起こるクラスタリングの分子動力学法シミュレーションを試みている^(60,61)。炭素原子のみであればフラーレンとして閉じた構造となる⁽⁶²⁾が、1~2個の Ni 原子の混入によってそれが妨げられて、6 ns 後には反応性の高い炭素の不完全ランダムケージクラスターが得られた⁽⁶⁰⁾。その後のこれらのクラスター同士の反応の進行をさらに分子動力学法で検討した結果が図 12 である^(60,61)。このシミュレーションでは、さらに大きな時間圧縮⁽⁶³⁾をしており、シミュレーション時間の 4.5ns は、現実の時間スケールでは数 ms に対応すると考えられる。このため、クラスター構造のアニーリングは全く追いついていないが、アスペクト比の大きい構造となり、金属原子は、SWNT の胴体のように 6 員環のみで構成された部分は好まず両端などの不安定な部分に集まりだしている。

従来の生成メカニズムと関係した実験の多くは触媒、雰囲気温度、レーザー条件、アーク放電条件などを変えた実験における最終的な生成物の観察からなり、現実生成段階での情報を測定することは極めて困難であった。そこで、著者らは、FT-ICR (フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴) 質量分析装置⁽⁶⁴⁾を用いたレーザー蒸発・超音速膨張クラスタービーム実験によるクラスターの分析を行っている⁽⁶⁵⁻⁶⁶⁾。これらの実験は、レーザーオープン法やアーク

放電法で用いるのと同じ Ni/Co 添加黒鉛や Ni/Y 添加黒鉛をレーザー蒸発させて生成されるクラスターを観察するものであるが、実際の SWNT 生成方法での条件とは相当に異なり、残念ながら直接の比較はできない。ただし、フラーレンや金属内包フラーレンの生成に関しては、それらの最初の発見がレーザー蒸発クラスタービーム実験⁽⁶⁷⁾であったことからわかるように極めて重要な指針を示してきた。Ni/Co 添加黒鉛を用いた実験では、黒鉛のみを用いた実験と似たクラスターが生成されるが、負イオンについて、30~50 原子程度の大きさの炭素クラスターに 1 個から数個の Ni や Co が炭素クラスターに付着する傾向が得られた。また、これらの構造についても超伝導の強力な磁場の中にトラップしたクラスターの NO との反応実験などから検討し、金属内包となる La, Y, Sc などと明らかに違ってクラスター表面に金属原子が配位していることがわかった。これらの実験結果は図 12 に示した成長の初期条件となる不完全炭素ケージクラスターに対応すると考えられる。また、Ni/Co 添加黒煙からの負イオンクラスターの観察により、通常の黒鉛からでは、決して観察されない C₁₀₀~C₂₀₀ 程度のサイズレンジでの炭素クラスターが観察されているが、Rh-Pd 金属を添加するとこの質量範囲が C₆₀~C₁₀₀ 程度に変化する。これらのクラスター分布は生成される SWNT の直径分布と直接対応するような結果であり⁽⁶⁶⁾、「フラーレンキャップ」に近い前駆体が SWNT 生成に極めて重要な役割を担っていると考えられる。

5. おわりに

単層カーボンナノチューブの生成法について、レーザーオープン法、アーク放電法と CCVD 法についての現状、共鳴ラマン分光による評価と生成メカニズムについて述べてきたが、数年の後には大量かつ安価な SWNT 生成が可能となり、カイラル指数で決まる幾何学形状も制御された SWNT の生成が可能となると予想される。

本報で紹介した実験とシミュレーションは、東京大学の河野正道博士（現産総研）、洪田靖君、小島亮祐君（現日本航空）、千足昇平君、宮内雄平君によるものであり、深く感謝します。また本研究の一部は科学研究費補助金（#12450082, #13555050, #13GS0019）によって行った。

文 献

- (1) Iijima, S., *Nature*, **354** (1991), 56.
- (2) Iijima, S. & Ichihara, T., *Nature*, **363** (1993), 603.
- (3) Thess, A., ほか 14 名, *Science*, **273** (1996), 483.
- (4) Journet, C., ほか 8 名, *Nature*, **388** (1997), 756.
- (5) Dresselhaus, M. S. & Dresselhaus, G., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press (1996).
- (6) Saito, R., ほか 2 名, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press (1998).
- (7) 齋藤弥八・板東俊治, *カーボンナノチューブの基礎*, コロナ社 (1998).
- (8) Dresselhaus, M. S., ほか 2 名 (Ed.), *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Springer-Verlag, Berlin (2001).
- (9) Ebbesen, T. W., ほか 5 名, *Nature*, **382** (1996), 54.
- (10) Tans, S. J., ほか 6 名, *Nature*, **386** (1997), 474-477.
- (11) Bockrath, M., ほか 6 名, *Science*, **275** (1997), 1922-1925.
- (12) de Heer, W. A., ほか 2 名, *Science*, **270** (1995), 1179-1180.
- (13) Saito, Y., ほか 2 名, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (1998), 346-348.
- (14) Dai, H. J., ほか 4 名, *Nature*, **384** (1996), 147-150.
- (15) Nishijima, H., ほか 6 名, *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999), 4061-4063.
- (16) Berber, S., ほか 2 名, *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000), 4613-4616.
- (17) Kim, P., ほか 3 名, *Phys. Rev. Lett.*, **82** (2001), 215502-1-215502-4.
- (18) Maruyama, S., A Molecular Dynamics Simulation of Heat Conduction of a Finite Length Single-Walled Carbon Nanotube, *Micro. Thermophys. Eng.*, (2002), submitted.
- (19) Yokobson, B. I., ほか 3 名, *Comp. Mat. Sci.*, **8** (1997), 341-348.
- (20) Dillon, A. C., ほか 5 名, *Nature*, **386** (1997), 377-379.
- (21) 丸山茂夫, *応用物理*, **71-3**, (2002), 323-326.
- (22) 田中一義 (編), *カーボンナノチューブ-ナノデバイスへの挑戦*, 化学同人 (2001).
- (23) Osawa, E. (Ed.), *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2002).
- (24) Wildöer, J. W. G., ほか 4 名, *Nature*, **391** (1998), 59.
- (25) Odom, T. W., ほか 3 名, *Nature*, **391** (1998), 62.
- (26) Jorio, A., ほか 7 名, *Phys. Rev. Lett.*, **86** (2001), 1118.
- (27) Dai, H., ほか 5 名, *Chem. Phys. Lett.*, **260** (1996), 471.
- (28) Hafner, J. H., ほか 7 名, *Chem. Phys. Lett.*, **296** (1998), 195.
- (29) Cheng, H. M., ほか 7 名, *Chem. Phys. Lett.* **289** (1998), 602.
- (30) Li, Y., ほか 5 名, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001), 11424.
- (31) Colomer, J.-F., ほか 5 名, *Chem. Phys. Lett.*, **345** (2001), 11.
- (32) Tang, S., ほか 7 名, *Chem. Phys. Lett.*, **350** (2001), 19.
- (33) Nikolaev, P., ほか 6 名, *Chem. Phys. Lett.*, **313** (1999), 91.
- (34) Bronikowski, M. J., ほか 4 名, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19** (2001), 1800.
- (35) Maruyama, S., ほか 4 名, *Chem. Phys. Lett.* (2002), **360** (2002), 229-239.
- (36) 丸山茂夫, ほか 3 名, アルコール CCVD 法による単層カーボンナノチューブの低温高純度生成, 機論 (B編), 投稿中.
- (37) Haufler, R. E., ほか 7 名, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **206** (1991), 627.
- (38) Kataura, H., ほか 9 名, *Synth. Met.*, **121** (2001), 1195.
- (39) Kokai, F., ほか 5 名, *Chem. Phys. Lett.* **332** (2000), 449.
- (40) Sugai, T., ほか 4 名, *J. Chem. Phys.*, **112** (2000), 6000.
- (41) Endo, M., ほか 5 名, *Carbon*, **33** (1995), 873.
- (42) Fan, S., ほか 5 名, *Science*, **283** (1999), 512.
- (43) Mukhopadhyay, K., ほか 3 名, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (1998), L1257.
- (44) Mukhopadhyay, K., ほか 6 名, *Chem. Phys. Lett.*, **303** (1999), 117.
- (45) Smalley, R. E., private communication.
- (46) Rao, A. M., ほか 12 名, *Science*, **275** (1997), 187.
- (47) Dresselhaus, M. S. & Eklund, P. C., *Adv. Phys.*, **49** (2000), 705.
- (48) Bandow, S., ほか 6 名, *Phys. Rev. Lett.*, **80** (1998), 3779.
- (49) Alvarez, L., ほか 6 名, *Chem. Phys. Lett.*, **136** (2000), 186.
- (50) Saito, R., ほか 3 名, *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1992), 2204.
- (51) Ouyang, M., ほか 3 名, *Science*, **292** (2001), 702.
- (52) Kataura, H., ほか 6 名, *Synth. Metals*, **103** (1999), 2555.
- (53) Saito, R., ほか 2 名, *Phys. Rev. B*, **61** (2000), 2981.
- (54) Maruyama, S., <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/kataura.html>.
- (55) Kataura, H., ほか 6 名, *Carbon*, **38** (2000), 1691.
- (56) Kokai, F., ほか 3 名, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000), 6777.
- (57) Sen, R., ほか 6 名, *Chem. Phys. Lett.* **332** (2000), 467.
- (58) Scott, C. D., ほか 3 名, *Appl. Phys. A*, **72** (2001), 573.
- (59) Yudasaka, M., ほか 5 名, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999), 6224.
- (60) Maruyama, S. & Shibuta, Y., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (2002), in press.
- (61) 洪田靖・丸山茂夫, 単層カーボンナノチューブ生成過程の分子動力学, 機論 (B編), 投稿中.
- (62) Yamaguchi, Y. & Maruyama, S., *Chem. Phys. Lett.*, **286** (1998), 336.
- (63) Maruyama, S. & Yamaguchi, Y., *Chem. Phys. Lett.*, **286** (1998), 343.
- (64) Maruyama, S., ほか 2 名, *Rev. Sci. Instrum.*, **61** (1990), 3686.
- (65) Kohno, M., ほか 3 名, FT-ICR Studies of Precursor Clusters of Single Walled Carbon Nanotube, *Micro. Thermophys. Eng.* (2002), submitted.
- (66) 河野正道, ほか 2 名, 金属添加炭素試料からのクラスター生成と化学反応, 機論 (B編), 投稿中.
- (67) Kroto, H. W., ほか 4 名, *Nature*, **318** (1985), 162.