

## 4Pp093 単層カーボンナノチューブの成長制御(2)

(東京都立大院理) 鈴木信三、西出大亮、土屋顕也、関根毅、  
兒玉健、片浦弘道、阿知波洋次

【序】我々はこの数年間、単層カーボンナノチューブ(SWNT)の生成を様々な実験条件下で行うことにより、SWNTの生成過程について知見を得るとともに、実際に効率良く多量にSWNTを作製する方法について検討を続けている。本報告では、これまでに得られてきた実験結果を方法別に分類整理して述べ、また現在製作中の装置を使用した単層カーボンナノチューブの作製状況について紹介する。

【実験方法】参考文献を参照されたい[1-5]。

### 【結果及び考察】

(1) 高速ビデオカメラと高温レーザー蒸発装置を組合せた方法による、炭素微粒子の冷却過程の観察。

図1に、様々な不活性ガス雰囲気中(500Torr)高温雰囲気中(1200)でグラファイトをレーザー蒸発した場合に見られる、炭素微粒子の内部温度変化をまとめて示す。この図から、同じ圧力で比較した場合には、 $He > N_2 > Ne > Ar > Kr$ の順に冷却効果が強いことが分かる。また、レーザー蒸発後の炭素微粒子を拡散させないようにする、いわゆる「閉じ込め効果」に関しては、この関係はほぼ逆転することも分かった。同じ実験装置を用いて、フラーレン類の生成過程について詳細に調べた研究結果から、フラーレンの生成においては、レーザー蒸発後、400  $\mu\text{sec}$  ~ 1 msecの間に黒体輻射の増加が観測されること、またこの増加がフラーレンの生成量と良い相関を示していることが分かった。これらの結果から、フラーレンの生成過程においては、生成初期段階における発熱過程が重要な役割を果たしていることが示唆される。

(2) レーザー蒸発法を用いた場合のフラーレン生成とSWNT生成との関係。

図2に、高温レーザー蒸発装置を用いて、Ni/Co(0.6atom% / 0.6atom%)-炭素混合ロッドを高温レーザー蒸発した時に得られるC60, C70の収率及びSWNTの相対的な収率の圧

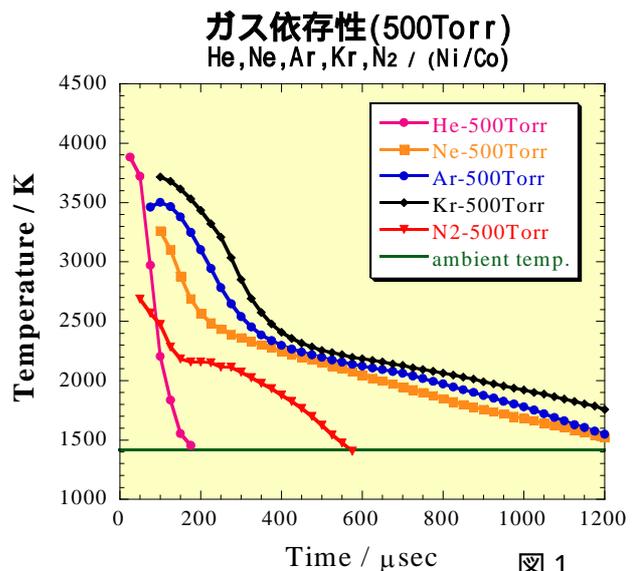


図1.

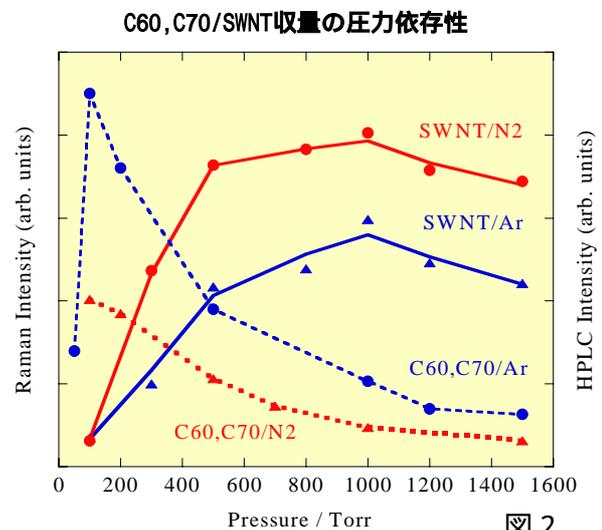


図2.

力変化を示す。興味深いことに、金属-炭素混合ロッドを出発物質として用いた場合でも、圧力が高くない場合 (<500Torr) には、SWNT よりも C60 のほうが効率良く生成する。また高温レーザー蒸発法ではフラーレン生成にとって最適であると言われている Ar 雰囲気下よりも、N<sub>2</sub> 雰囲気下の方が、SWNT の生成効率は高くなった。(1) の結果と合わせて考えると、SWNT の生成過程には、Ar よりも冷却効果が大きく、電気炉で規定される温度に早く到達できる N<sub>2</sub> の方がより有利に働くのだと考えられる。

### (3) 二重レーザー蒸発法による SWNT 生成。

高温レーザー蒸発法では通常、金属微粒子と炭素源は同時に一つのパルスレーザーで生成する。一方 CCVD 法などによる SWNT 生成では、金属微粒子は最初から存在しており、一見違う生成過程を経ているようにも思われる。二重レーザー蒸発法では、金属(例えば Ni/Co 合金ロッド)と炭素源(グラファイト)を別々のパルスレーザーで蒸発させ、高温希ガス雰囲気下で混合させることにより SWNT を生成させる。実際にこの方法で SWNT が効率よく生成することを実験的に示すことができた。その結果、金属微粒子が SWNT 生成、特に成長する過程に対して、触媒的に働くタイミングは、炭素源が生成してから後(少なくとも 1 msec 以降)であることが強く示唆される。また、レーザー蒸発によって生成した金属微粒子とアルコールを高温雰囲気下で混ぜ合わせることにより、SWNT を生成することにも成功した。

### (4) 窒素ガス雰囲気中における、アーク放電法を利用した SWNT 生成。

以上(1)~(3)で述べられている方法は、SWNT の生成過程を調べる上では有効な方法である半面、g 単位で純度の高い SWNT を得ようとする場合にはあまり適切な方法ではない。一方、フラーレン生成の場合は、燃焼法を別にすれば、現在でもアーク放電法による作成法が、多量に生成物が得られることと、装置の製作費が比較的安価であるために、現在でも良く用いられている。C60 に代表されるフラーレンの生成に関しては、アーク放電法における雰囲気ガスとしては He が最適であることが経験的に知られているが、(1)~(3)の実験結果を考慮すると、He が SWNT 生成の場合にも最適である保証はない。

そこで、N<sub>2</sub> ガス雰囲気中で金属炭素混合ロッドをアーク放電することにより、SWNT 生成を試み、またその条件依存性を詳細に検討した。その結果、N<sub>2</sub> ガスを用いた場合には、SWNT の生成効率が圧力に非常に強く依存すること、また最適な圧力条件下では、比較的不純物の少ない SWNT が多量に得られる可能性のあることが分かった。この予備的な実験結果から、窒素雰囲気下におけるアーク放電法が、簡便かつ多量に SWNT 得られる方法の一つの候補となり得ると現在考えており、現在さらに生成条件を詳しく検討している。

【謝辞】本研究の一部は平成 14 年度産業技術助成事業(NEDO)の補助を受けて行われた。

### 【参考文献】

- [1] D. Nishide, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **372**, 45(2003).
- [2] S. Suzuki et al., *Eur. Phys. J. D*, in press(2003).
- [3] S. Suzuki et al., *Eur. Phys. J. D*, **16**, 369(2001)
- [4] T Ishigaki, et al., *Appl. Phys. A*, **70**, 121(2000).
- [5] D. Nishide et al., Abstract of the 25<sup>th</sup> Anniversary Symp. on Fullerene•Nanotube (2003).