

(東京都立大院理<sup>1</sup>・産総研<sup>2</sup>、荏原製作所<sup>3</sup>) 鈴木信三<sup>1</sup>, 牧田靖規<sup>1</sup>, 青木陽介<sup>1</sup>, 朝井信行<sup>1</sup>, 片浦弘道<sup>2</sup>, 長澤 浩<sup>3</sup>, 阿知波洋次<sup>1</sup>

**【序】**我々は過去数年間にわたり、単層カーボンナノチューブ(SWNT)の成長機構を詳しく調べることにより得た実験的知見を整理しつつ、効率の良いSWNTの大量作製法や成長制御の方法を探索している。今回の発表では、窒素ガス雰囲気中におけるアーク放電法について、ここ一年間で明らかになったことをまとめる。また、SWNTの作製法として最近注目されている、アルコールCVD法におけるSWNTの生成過程を考えることから、新しく派生したレーザーCVD法その他の作製法についても紹介する。

**【実験方法】**参考文献を参照されたい[1-4, 6]。

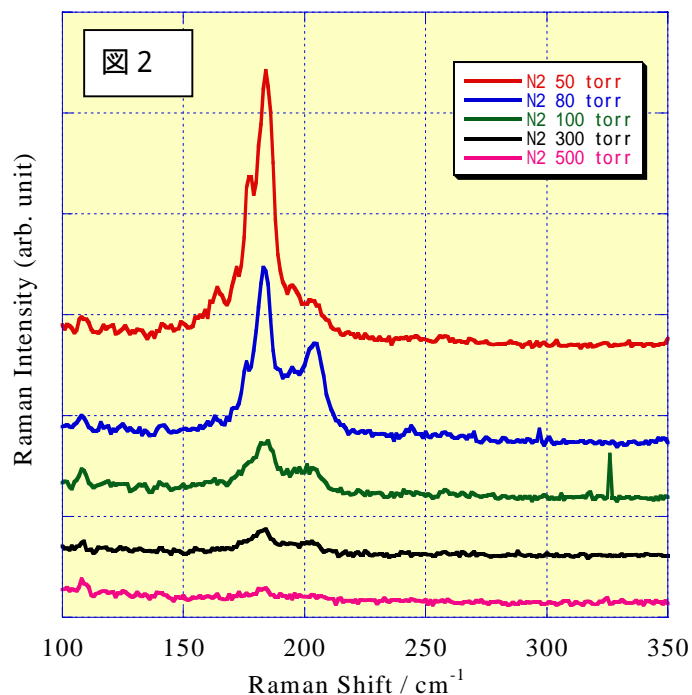
**【結果と考察】**(1)アーク放電法：アーク放電法によるSWNT作製は、C<sub>60</sub>などに代表されるフラレン類の作製とは異なり、得られたススからのSWNTの抽出が難しいことや、レーザー蒸発法などに比べてその純度が低いことなどから、g単位で生成物が得られる魅力があるにもかかわらず、これまであまり積極的に利用されてこなかった。昨年度の本討論会その他で発表したように、同じ雰囲気温度で比べた場合には、窒素雰囲気中では炭素微粒子の冷却速度が緩やかであることが、高速ビデオカメラと高温レーザー蒸発装置の組み合わせにより明らかにされている[1]。アーク放電法においても、従来のHeなどの希ガス雰囲気下で行われたSWNT生成とは異なる挙動が期待される。そこで様々な窒素ガス圧力下でアーク放電を行い、そのスス中に含まれるSWNTの純度について検討した[2]。

図1に典型的な条件(窒素ガス圧力：左50 Torr; 右1000 Torr)について得られたススの写真を示す。一見して分かるように得られるススの形態は最初の窒素ガス圧力に非常に大きく依存しており、50 Torrではアーク放電法でも膜状のススが生成することが分かる。図2に圧力を変化させた場合のスス中に含まれるSWNTの低波数側のラマンスペクトル(励起波長：488 nm)分布(直径分布を反映したもの)を示す。圧力が低いほどラマン散乱強度が強く、またそのスペクトル分布がSWNTとしては比較的太い直径分布の領域に集まっていくことが確認された。



この結果は、He中の高圧力側でアーク放電を行った時に得られる直径分布と良く似ている。生成効率が上がっている原因としては、レーザー蒸発法との比較で考えると、SWNTが伸長していくのに必要な時間スケール(ミリ秒~秒程度)の間にある程度的高温(1200程度)を保つ必要があるためではないかと考えている。その検証のために、現在さらに装置の改良を行っている。

(2) レーザーCVD法その他の作製法：SWNTの作製には金属微粒子の存在が必要であることがよく知られている。通常の高圧雰囲気下におけるレーザー蒸発法では、金属と炭素（グラファイト試料）を混合したロッド状の試料を、パルスレーザーを用いて同時に蒸発してSWNTが作製される。一方アルコールCCVD法の場合には、金属微粒子はあらかじめゼオライトなどの担持体の表面（あるいは内部）に存在する状態で、比較的低温の雰囲気中でアルコールを流して反応させる。金属微粒子が、SWNTの成長のどの時点で関わっているのか、或いは炭素源をアルコールとグラファイト試料とで比較した場合に、得られるSWNTに違いが見られるかどうかは、興味がある。



最近、Ni/Co合金やRh/Pd合金をレーザー蒸発して、電気炉で設定した雰囲気温度でアルコールと反応させる事により、SWNTの作製が可能である事が示された[3,4]。この作製法を現在我々はレーザーCVD法と称している。レーザーCVD法を用いてもSWNTが生成することや、また二重レーザー蒸発法（金属と炭素源を、別々のレーザーで蒸発させて高温雰囲気下で混合させる方法）の結果との比較から[5]、SWNTの最終的な直径分布に与える影響は炭素源の違いに大きく依存する事、また金属微粒子のSWNT作製に関する役割は、（特にレーザー蒸発法の場合に）作製の初めの時点ではなく、ある程度（ミリ秒以上）時間がたったところで必要とされていることが示唆されている。またアルコールCCVD法において、ゼオライトの代わりに多孔質ガラスを利用しても、アルコールCCVD法によりSWNTを作製できる事が分かってきた。現在その作製条件依存性について検討中である[6]。

【謝辞】本研究の一部は、平成16年度産業技術研究助成事業（NEDO）及び日本学術振興会科学研究費の補助を受けて行われた。

#### 【参考文献】

- [1] 鈴木他、2003 分子構造総合討論会要旨集、4Pp093；鈴木、ぶんせき、4, 193(2004).
- [2] Y. Makita et al., *Abstract of the 26<sup>th</sup> Fullerene-Nanotube General Symposium*, 1P-38(2004).
- [3] D. Nishide et al., *Chem. Phys. Lett.*, **392**, 309(2004).
- [4] N. Asai, et al. *Abstract of the 27<sup>th</sup> Fullerene-Nanotube General Symposium*, 2P-25(2004).
- [5] S. Suzuki et al., *Eur. J. Phys. D.*, **24**, 401(2003).
- [6] Y. Aoki et al., *Abstract of the 2<sup>nd</sup> Annual Meeting of Society of Nano Science and Technology*, 3PS-43(2004); Y. Aoki et al., *Abstract of the 27<sup>th</sup> Fullerene-Nanotube General Symposium*, 2P-23(2004).