

## 3B13

### フラーレンキャップ構造の発現と選択的カーボンナノチューブの成長

(首都大院理工\*、京産大理\*\*)      ○阿知波 洋次\*、鶴岡 泰広\*、浦田 圭輔\*、  
鈴木 信三\*\*

#### 1. はじめに

カーボンナノチューブはグラファイトシートを円筒状に巻いた構造をもつ。円筒に構造欠陥を残さないための巻き方は連続的ではなく、カイラル指数(n,m)によって決定される。一方、このようにシームレスで閉じた円筒断面は、5員環が6個と6員環からなる半球構造のフラーレンキャップでうまく閉じることが可能である。フラーレンキャップ構造は、6員環の数と配置しだいで直径変化はもちろんのこと、円筒端面に生成するカイラル指数に合わせた構造が可能となる。実際に種々の方法で作製したカーボンナノチューブをTEM像により観察すると、きわめて多くの場合、チューブ構造の先端はこうしたフラーレンキャップ様の構造でうまく閉じられていることが多い。本研究ではこうしたフラーレンキャップ構造の特徴と、その生成条件、カーボンナノチューブ構造発現までのシナリオを最近の実験結果をベースに報告する。なお、本研究を通して、カーボンナノチューブの成長モデルのシナリオは、反応初期に5/6員環からなるフラーレンキャップが生成し、その後、そのキャップ構造で決定されるカイラル指数をベースに円筒部分が成長し、ナノチューブ構造が完成することを議論の基本としている。

#### 2. 実験

これまで、フラーレン生成機構やカーボンナノチューブ生成機構の解明のため、アーク放電法、レーザー蒸発法、CVD法などを用いて、種々の条件や分光学的手法をもちいてフラーレンやカーボンナノチューブの生成過程の研究を進めてきている。フラーレンの生成条件の変化と構造については、レーザー蒸発法と主に高速液体クロマトグラフィー法、NMRの分析手段を用い、また、カーボンナノチューブの研究にはレーザー蒸発法とTEM観測、ラマン分光法、2次元蛍光マッピング法などを主に用いた。また、反応場の温度変化や炭素蒸気集団の時間、空間的動向については、黒体放射の分光やレーザー散乱光の解析等を用いた。フラーレンキャップ構造発現の関連として、金属内包フラーレンについても、類似の実験を行った。

#### 3. 結果と考察

本報告では、主にレーザー蒸発法を用いたカーボンナノチューブの直径およびカイラル指数制御の結果について議論する。カーボンナノチューブは大別すると、そのカイラル指数にしたがって、金属的物性を示すチューブと半導体的物性を示す2つのタイプに分類される。さらに、半導体的性質を有するチューブの場合、その直径とともに（正確にはカイラル指数にしたがって）半導体ギャップ値が変化するので、カイラル指数制御はとりわけ

重要な課題となっている。カイラル指数(n,m)で決定されるチューブ構造の特徴は、n+mの数の増大により生成可能な半導体チューブ構造の種類は多数になることである。したがって、実験的にカイラル制御を目指す際は、生成するナノチューブの直径ができるだけ小さな径に分布させるとともに、狭い直径分布を与えるチューブ作成法の開発が第一歩となる。フラーレンキャップの生成によりナノチューブの構造が決定されるという成長モデルの前提では、直径の小さなナノチューブの作成はフラーレン生成に置き換えると、サイズの小さなフラーレン生成の選択的制御に相当する。本研究グループでは、レーザー蒸発法によりこれまでフラーレンサイズ分布は反応場の温度制御により可能であることを示してきた。具体的には、反応場の温度を1000℃以下の低温に保ち、雰囲気ガスによる冷却時間を早めることによりアニリング時間を短くし、高次フラーレンの成長を抑え、C<sub>60</sub>やC<sub>70</sub>の小型フラーレンの生成を主成分にすることができた。反応場の温度制御には加熱炉の低温化以外にも雰囲気ガスの適切な選択によっても可能である（図1参照）。

C<sub>60</sub>やC<sub>70</sub>のサイズをもったフラーレンキャップからナノチューブ構造を作ると、直径が0.7-0.8nm、カイラル指数で表すとn+m=9-11程度のカーボンナノチューブになる。雰囲気ガスにN<sub>2</sub>を使用し、加熱炉温度を1100℃に保ってレーザー蒸発法によりカーボンナノチューブを作成した結果、図2に示すようにC<sub>60</sub>のフラーレンキャップサイズに相当する(6,5)指数のナノチューブを選択的に作成することができた。

図2中において488nmレーザー光によるラマンスペクトルでは(5,4)チューブの強度も強く観測されるが、これは(5,4)チューブ生成量の真の値ではなく、2次元蛍光マッピングの測定からは(6,5)チューブに対する(5,4)チューブの生成量はきわめて少ないことが明らかになった。参照のため図3にはArガス中1,100℃で作成したカーボンナノチューブのラマンスペクトルを示す。

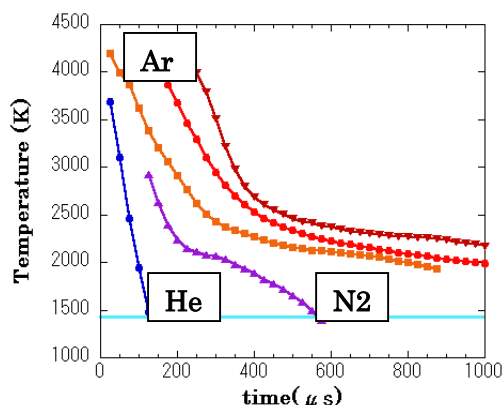


図1 雰囲気ガスによる炭素蒸気冷却曲

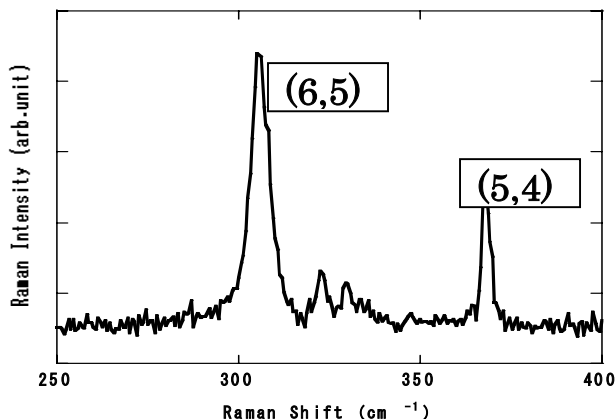


図2 488nm光励起によるラマンスペクトル

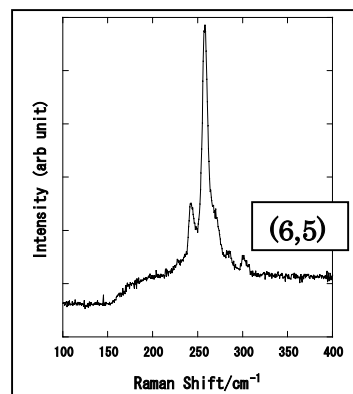


図3 Arガス中で作製したナノチューブのラマンスペクトル