アーク放電法によるカーボンナノチューブの生成について

Synthesis of carbon nanotubes by arc discharge

吉田宏道, 篠原久典*

Hiromichi Yoshida and Hisanori Shinohara*

Carbon nanotubes are one of the most promising materials because of their unique structure and electric properties. To apply them, it is important to produce nanotubes in high quantity and high purity. Various synthesizing methods have been established and they are now in progress. In this article, we focus on an arc discharge, which is traditional and is good method to produce in high quantity. We review from a history of the arc discharge to novel methods to produce nanotubes.

KEYWORDS : Carbon nanotube, Arc discharge

1. はじめに

カーボンナノチューブ (Fig.1) はグラフェンシートが円筒状に閉じた物質であり、ナノスケールの直径とマイクロ～ミリメートルの長さをもつ物質である。その電気的特性は、ナノチューブ全体の2/3が半導体的な性質を、残りが金属的(ゼロギャップ半導体を含む)性質をもつというようにバラエティ豊かであり、これらの使い分けによってシリコン半導体に替わる新たな物質として期待されている。また、物理的な強度は鉄より強く、しなやかであり、非常に軽い。そのため、単独で、もしくはさまざまなものと組み合わせてのカーボンナノチューブの応用も期待できる。軌道エレベーターに用いられたカーボンナノチューブの絵を見たことがある人も多いのではないかな。さらには、カーボンナノチューブの内部空間を利用する研究も行われている。フラーレンを内包したカーボンナノチューブ(ピーポッド: さやえんどう)は、内部を利用した例として有名である。現在ではほかのさまざまな有機分子、金属錯体などが内包され、その単分子や金属1原子の直接観察、一次元分子の物性測定などが積極的に行われている。

これらの応用への利用のためにも、カーボンナノチューブの生成法の確立と、その高純度、高収量化は、この分野の最も重要な研究の1つである。カーボンナノチューブは炭素が一度原子レベルまでバラバラになり、それら自身が互いに、もしくは触媒を核として集まる過程でできる。そのバラバラな炭素の作り方は大きく2つに分類できる。1つはグラファイトを蒸発させる方法であり、アーク放電法、レーザーアブレーション法などがある。もう1つは炭化水素ガスを高温で分解する方法で、化学気相成長法(CVD法)などがある。今回は初期から存在するアーク放電法を中心にカーボンナノチューブの生成について述べる。

Fig.1 Images of fullerene (left) and carbon nanotube (right).

2. アーク放電とは

読者の皆さんはアーク放電と聞いて最初に何を思い浮かべるだろうか。真っ先にフラーレンの合成法と答える人もいるかもしれないし、アーク灯やアーク溶接を思い浮かべる人もいるであろう。アーク放電の歴史は1800年のVoltaによる電池の発明の時代まで遡る。ボルタ電池は発明された当初すでに、電極間に火花が飛ぶ現象が認識されていた。この発光現象を研究していたHumphrey Davyは1807年、ボルタ電池を2000個繋げたものを電源とし、水銀に浸した木炭を電極とすることで、放電を安定して継続させることに成功した。これがアーク放電を利用したアーク灯の始まりであり、当時は照明としての研究がされていた。またアーク溶接についてはそれからやや遅れ、1865年に英国のWeldeがアーク溶接についての特許を取得、1885年には炭素アーク溶接の特許が英国で認可されたところから普及していった。

アーク放電は気体放電において大電流が維持された際に起こる現象である。大気圧において電極間に高電圧をかけると、最初は雷のような火花放電が起こる。これにより電極が加熱され、電

* Corresponding Author, E-mail: noris@cc.nagoya-u.ac.jp

名古屋大学大学院理学研究科, 高等研究院: 〒464-8602 名古屋市千種区不老町

Department of Chemistry Nagoya University: Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8602, Japan

(平成 18 年 9 月 14 日受理, 平成 18 年 10 月 2 日採択)

Fig.2 Schematic image of arc discharge for ultrafine particle in 1980s.

極間にプラズマが起こり、陰極では多量の熱電子の放出が、陽極では電子の衝突による陽極自体の蒸発が起こるようになる。両極間は電子とイオンのプラズマからなる光に覆われ、高い電流密度が維持された状態になる。この光が熱対流などによって円弧を描いたことからこの状態をアーク放電と呼ぶ。温度は数千Kに達し、強く輝くが、両極間の電位差は非常に低くなることが特徴である。この明かりを用いるのがアーク灯、高温を用いるのがアーク溶接である。

それでは、いわゆる超微粒子の分野でアーク放電が使われたのはいつごろであろうか。名古屋大学(当時)の上田良二らの研究グループは1970年代から、不活性ガス中やメタンガス中で金属やシリコン化合物を蒸発させ、超微粒子化させる研究を行った。その成果は1991年に「Study of Ultraparticle in Japan」というタイトルでまとめられており、金属などを蒸発させるさまざまな熱源の1つとしてアーク放電法を用いていた記述がある。Fig.2はその模式図である。この方法は1982年の安藤らの報告²⁾を基にしている。後述のフラーレン用のアーク放電装置と酷似しており、また実験条件もヘリウム圧100Torrと、フラーレン合成と同様である。このとき、ほかの金属とともに炭素を蒸発させていたら、ナノカーボンの歴史は大きく変わっていたかもしれない。研究の発端が赤外線感知のための純亜鉛微粒子の作製であり、カーボンブラックは赤外線感知に適さないという前提での研究であったことが残念である。また、この報告には同時に抵抗加熱法やレーザー蒸発法による超微粒子生成についても述べられている。

3. アーク放電法によるナノカーボン生成

1985年、Kroto, Curl, Smalleyらは、宇宙に存在する炭素鎖の研究の過程で、 C_{60} というカーボンクラスターの中で特に安定な物質を発見した³⁾。この物質はサッカーボール型で安定構造をとっていると考えられ、後にフラーレンと名づけられた。このときフラーレンはレーザーによって蒸発した煤の中に含まれており、非常に量が少なく、物性測定は困難であった。この5年後の1990年、KräetschmerとHuffmanらによって抵抗加熱法によるフラーレンの多量合成が報告された⁴⁾。彼らはガラス製の真空瓶の中で、互いに尖らせた黒鉛電極を接触させ、交流電流を流すことにより抵抗加熱を起こし(Fig.3)、炭素電極を昇華させた。このとき得られる煤の中に C_{60} が10%ほど含まれており、さまざまな測定に十

Fig.3 Schematic image of heat resistance.

Fig.4 Schematic image of arc discharging.

分な量が得られるようになった。その後Smalleyらは、軽く接触させた炭素電極を1~2mm程度放した状態で保持し、アーク放電を起こすことによって多量の煤を生成する方法を考案した⁵⁾。これにより直径数十mmのサイズのグラファイト棒を昇華できるようになり、グラム量の煤を生成できるようになった。この方法はコンタクトアーク法と名づけられ、現在でもフラーレンや金属内包フラーレンの合成法として用いられている。

現在用いられているアーク放電装置の概略図をFig.4に示す。Smalleyらの報告⁵⁾では交流電流を用いているが、現在はアーク放電を直流電流によって起こしており、炭素電極は陽極のみが昇華する。直径5mmの炭素電極では50A程度、直径20mmの炭素電極では500A以上の電流が必要である。電極間に印加される電圧は20~25V程度である。ただし、電流は電圧に比例せず、アークの大きさの影響を強く受ける。また、フラーレン生成には雰囲気ガスとしてヘリウムやアルゴン、窒素などの不活性ガスが数十~数百Torr必要であり、真空ではフラーレンは生成しない。昇華した煤の半分は雰囲気ガス中で凝集し、真空チャンバーの壁面に煤として付着する。残りの炭素は陰極側に非常に硬い物質として堆積する。実際にわれわれがアーク放電を行ったときの陰極堆

Fig.5 Carbon cathode (right) and piled carbon on anode (left).

積物の写真をFig.5に示す。アーク電源の正負を逆転させることにより、この堆積物を昇華させることも可能である。しかし、この堆積物が後の大発見に繋がることになる。

4. 多層カーボンナノチューブの発見

1991年、飯島はフラーレン生成における陰極堆積物に多層の同心円筒状の物質が含まれていることを発見⁶⁾し、カーボンナノチューブ(CNTs)と名づけた。それまで多くの研究者は煤に含まれているフラーレンに集中していたため、陰極堆積物(Fig.5参照)はフラーレンを含まない炭素の塊でしかなかった。しかし飯島はこの陰極堆積物、特に中心付近のさらさらした部分に着目し、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)で観察することにより、多層カーボンナノチューブ(MWNTs)を発見した。Fig.6にこの最初の報告につけられたTEM像を示す。この多層カーボンナノチューブは壁面がグラファイト化しており、先端はフラーレンのように5員環により丸く閉じていた。この多層カーボンナノチューブは、直径、層の数、そのカイラリティなどさまざまな種類のものが存在し、それぞれに異なる特性をもつことが知られている。

炭素ファイバーは、1976年に信州大学の遠藤らによって、VGCF法(Vapor Grown Carbon Fiber: VGCF CVD法の一つである)による炭素物質(ここではベンゼン)分解における一連の生成物の1つとして報告されている⁷⁾が、カーボンナノチューブとして電子線回折の実験を行い、フラーレンとともにナノカーボンのブームの火付け役となったのは飯島の報告が最初である。

カーボンナノチューブはフラーレンの合成と同じ装置で作ることができるが、これらを作るうえで最も大きく異なるのは、最適な雰囲気ガスの圧力である。雰囲気ガスとしてヘリウムを用いた例を示すと、カーボンナノチューブの収率が最大になるのは300~500Torr前後であり、100Torr以下ではカーボンナノチューブはほとんど生成しない。一方、フラーレンは100Torr以下の圧力で生成量が最大になる。雰囲気ガスの種類によって最適圧力は前後するが、圧力のみによって作り分けができるというのは非常に面白い。

5. 単層カーボンナノチューブの生成

カーボンナノチューブの中で最もシンプルな構造のものを考え

Fig.6 First reported "carbon nanotube"⁶⁾.

ると、ただ1つの層のみからなる単層カーボンナノチューブ(SWNTs)になる。多層カーボンナノチューブの発見の2年後の1993年、鉄、コバルトなどの遷移金属を含んだ炭素を用いてアーク放電をすることにより、単層のカーボンナノチューブが得られることを飯島ら⁸⁾とBethuneら⁹⁾のグループが独立に報告した。そのTEM像をFig.7に示す。当時はフラーレンの内部空間を利用する、金属内包フラーレンの生成についての研究が盛んな時期であり、Bethuneらもコバルト内包フラーレンを生成する試みの中で、偶然に単層カーボンナノチューブを合成した。コバルト原子はランタノイド系列の原子とは異なりフラーレンの内部に入ることではなく、微粒子をつくり単層カーボンナノチューブの触媒として働く。

単層カーボンナノチューブの生成には、多層カーボンナノチューブと違い触媒が必須である。そのため、原子数比で数%の金属を混合し、固めた炭素電極を用意し、アーク放電を行う。通常用いる金属は鉄、コバルト、ニッケルなどの鉄族、ロジウム、パラジウム、白金などの白金族である。また、イットリウムなどの3族金属も触媒効果を示すが、これらは単独ではなく、ニッケルなどと混ぜて用いた際に効率良くナノチューブを生成する¹⁰⁾。また、触媒金属はほかの条件とともに、直径分布にも大きく影響を与える。特に3族金属を混合した場合、鉄族単体よりも直径が太くなることが知られている。

このようにして生成したナノチューブは、チャンバー内の壁面に一様に、蜘蛛の巣状の煤として得られる。この点も、粉状に得られるフラーレン、あるいは陰極付近にしかできない多層カーボンナノチューブと大きく異なる点である。この煤は透過型電子顕微鏡で観察すると、まばらに存在する金属微粒子とともに、結晶性のよい単層カーボンナノチューブが数本から数百本、束(バンドル)になっている様子が観察できる。また、バンドル化のおかげで、走査型電子顕微鏡で数千倍程度の倍率からでもナノチューブを確認できる。この束の太さは、ナノチューブと一緒に生成するアモルファスカーボンや触媒金属の微粒子が少ないほど太く

Fig.7 TEM image of single wall carbon nanotubes⁹⁾ (a) Low resolution image : Web-like carbon nanotubes are observed (b) High resolution image : Diameter of the carbon nanotube is directly observed

なる傾向にあり、カーボンナノチューブの純度や生成効率のおおまかな指標として用いられている。

6. 2層カーボンナノチューブの生成

単層カーボンナノチューブの次に構造がシンプルなのは2層カーボンナノチューブ(DWNTs)である。最も層数の少ない多層カーボンナノチューブであり、各層自身の特性に対し、層間の相互作用が及ぼす影響を調べるのには最適な物質である。また、2層カーボンナノチューブは単層カーボンナノチューブに匹敵する、細い直径に起因するチューブ構造独特の特性を強く示すと同時に、多層カーボンナノチューブと同様の物理的・化学的安定性をもつ。この両者の利点を併せもつという性質は応用面で非常に有利である。例えば電界電子放出素子としての例では、単層カーボンナノチューブと同様の低い電圧しきい値と、より高い耐久性をもつ、最適な物質であることが示されている¹¹⁾。

カーボンナノチューブの合成において層数制御は大きな目標の1つである。その点で、2層カーボンナノチューブはある程度の層数制御が成功した最初の多層カーボンナノチューブであると言える。

Loutfyらは雰囲気ガスとしてアルゴンに水素を加え、触媒金属として鉄族のほかに硫黄を加えることにより、2層カーボンナノチューブを生成することに成功した¹²⁾。このときのTEM像をFig.8に示す。この方法で得られる2層カーボンナノチューブは直径が3～5nm程度であり、比較的高い収率で得られる。しかし、アモルファスカーボンなどの不純物も多く、表面のグラファイト

Fig.8 TEM image of double wall carbon nanotube¹²⁾ Interlayer distance on the line is revealed as 0.403 nm

構造も不十分である。またグラファイト層の間隔は、Fig.8の線で示した部分で0.403nmと、通常のグラファイトよりわずかに広いことがわかっており、グラファイトよりは弱いながらもそれに近い層間相互作用が期待される。この合成方法において重要なのは、水素と硫黄の両方が不可欠であり、どちらかでも欠けると単層しかできないということである。金属触媒に硫黄を加えると2～5nmの直径をもつ、ほかの方法に比べて非常に太いカーボンナノチューブができる。硫黄を含まない系ではおよそ1～1.5nm、3族金属により太い直径をもつものも直径が2nm付近であることから考えると、特別に太いことがわかる。また水素カスは、グラファイト表面で炭化水素ラジカルを形成し炭素の蒸発を促進させる効果があることがわかっている。この、太い直径のナノチューブを作ること、十分な炭素を供給することが2層カーボンナノチューブの選択合成において重要な因子であると考えられる。通常2層カーボンナノチューブの合成では、単層カーボンナノチューブも同時に生成する。より高度の作り分けには、ハノファーカスや触媒金属の選択、濃度などの細かな実験パラメータの調整などにより、合成条件を最適化していくことが必要である。

7. その他の一般的なナノチューブの合成法

7.1 レーザーアブレーション法

レーザーアブレーション法はフラーレン合成などに用いられた方法であるが、単層カーボンナノチューブの生成に使われるようになったのは1995年のSmalleyらの報告¹³⁾からである。

レーザーアブレーション法の模式図をFig.9に示す。1000～1200℃に加熱した電気炉の中に不活性カスを流し、その中心に触媒を混合した炭素ペレットを置く。ここに数Wという強力なレーザーを照射し炭素を蒸発させる。使われるレーザーは、可視領域であるNd:YAGの倍波(波長532nm)が一般的である。蒸発した炭素は暖められた不活性カス下で穏やかに冷却され、下流の石英管の壁面や水冷トラップに付着する。触媒にニッケル/コバルトを用いた場合、得られる試料は直径が1.2～1.4nmと非常に分布が狭く、結晶性が非常に高い。また、アモルファスなどもアーク放電に比べて少なく、非常に質がよいと言える。また、触媒を白金系にすると、結晶性はやや落ちるが1nm付近の細い直径のものを選択的に作ることもできる¹⁴⁾。またこの方法では、単層カ

Fig.9 Schematic image of laser ablation.

ーボンナノチューブしか生成しないことも特徴である。この方法の弱点は、レーザー発振装置が高価であり、出力を上げることも困難であるため、装置のスケールアップが難しいことである。そのため、実験室レベルで基礎研究のためなど、少量で評価できる目的のために用いられている。

7.2 CVD法

化学気相成長法(CVD法)の定義は広いが、ここでは有機分子を熱分解し、それを炭素源としてナノチューブを合成する方法について述べる。

CVD法には2種類あり、触媒微粒子を基板などに乗せてそこで成長させる触媒担持型と、触媒を有機分子と一緒に流すフローティング型がある。その模式図をFig.10に示す。まず、電気炉を500～900℃程度に加熱し、メタンやアルコール、アセチレンなどの有機分子をアルゴンなどの不活性ガスとともに流す。このとき、触媒担持型ではあらかじめ電気炉中に、ゼオライトや酸化マグネシウムなどとともに触媒金属が凝集しないようにして設置する。フローティング型では触媒金属も有機分子とともに流す。有機分子は熱によって気相中で、もしくは金属表面で分解し、できた炭素は金属に取り込まれる。この溶け込んだ炭素が飽和すると、ナノチューブとして析出し始める。フローティング法では電気炉の下流で、触媒担持型では基板上の触媒を乗せた部分にナノチューブを得られる。得られるナノチューブの直径は触媒をどのように調整するかによって決まる。触媒金属の大きさを制御しなかった場合は比較的広い直径分布をもつナノチューブができる。対し、小さく制御した場合は、その径のサイズ～やや小さめの直径をもつナノチューブができる。層の数はその直径に依存し、1.5nm以下では単層のみであるが、太い直径になると条件によってだんだん層数が増えてくる。

CVD法の利点として、装置がシンプルであり、スケールアップが容易であることが挙げられる。例えばフローティング型の代表としてHiPCO法¹⁵⁾が挙げられる。触媒にフェロセン、炭素源に一酸化炭素を用いるもので、現在市販されている。直径は0.7nmという非常に細いものから1.4nm程度まで広く存在し、容易に入手できることから、さまざまな評価の参考物質として用いられている。一方、触媒担持型では配向成長が可能であり、方向性が揃ったナノチューブを狙った領域にのみ作製することができる。また、触媒は基板に固定されているため、ナノチューブ部分には触媒はほ

Fig.10 Schematic images of CCVD (top) and floating CVD (bottom). Both of them are placed in the furnace as the laser ablation.

んど含まれないこと、触媒の粒子サイズを調節することによってある程度の直径制御が可能なのも特徴である。近年では、畠らによってSuperGrows法¹⁶⁾が報告され、生成量の問題も解決しつつある。

8. 得られた試料の“精製”

通常as grownで得られる試料は、フラーレン、アモルファスカーボン、触媒金属などが混ざったカーボンナノチューブである。特にアーク放電法の場合は、触媒金属と炭素を同時に蒸発させることから、金属などが多くなる傾向にある。そこからカーボンナノチューブのみを取り出すことを考える。ここではアーク放電法に限らない一般的なナノチューブの精製法について述べる。

まず、トルエンで洗浄し、フラーレンを取り除く。圧力条件や触媒金属にもよるが、未精製の試料には多くのフラーレンが含まれる。このフラーレンがピーポッド発見に繋がったのはまた別の話である。フラーレンはトルエンに溶け、赤褐色のC₆₀をメインとする溶液ができるのでこれをろ過、分離する。

次に、アモルファスカーボンを取り除くために酸化をする。これには過酸化水素で還流する方法と大気下で加熱する方法がある。過酸化水素で還流する場合、カーボンナノチューブ自体は疎水性なので、先のトルエンが完全に乾燥する前に、両親媒性の溶液を経由して水に置換すると効率良く反応する。還流温度が80℃前後のときはアモルファスカーボンが酸化され、100℃を超えると一部の単層も酸化されるようになる。大気下では300～400℃でアモルファスカーボンの酸化が起これ、単層は400℃から、ものによっては600℃以上の温度でようやく酸化される。参考に、電極の材料にするような純グラファイト粉末の酸化温度は600～700℃である。酸化温度はカーボンナノチューブの直径(細いものはその曲率による歪みから反応性が高い)、結晶性(欠陥が多いほどそこを起点に酸化される)、不純物の量などにも大きく影響を受ける。また、カーボンナノチューブの先端はフラー

レン状構造で閉じており、反応性が高い。そのため、熱分析により金属量、アモルファスカーボンの量だけでなくカーボンナノチューブの質をもおおまかに見積もることができる。しかし、一概に何度で精製できるというのは困難であり、実験者が目的に応じてその都度調節する必要がある。

続いて金属触媒を除去する。鉄族の金属は塩酸に溶けるので、基本的に塩酸処理で除去することができる。未精製の煤に含まれている金属は、剥き出しの金属の固まりのもの、アモルファスカーボンに覆われているもの、グラファイト状のシェルに覆われているもの(ナノカプセルと呼ぶ)などがある。ここで、アモルファスカーボンは先の酸化処理で除去されているので、前者2つは塩酸を加えてろ過するだけで除去することができる。それに対し、ナノカプセルは除去が困難である。シェルが不完全な場合、塩酸処理で金属だけ取り除くことはできるが、確実に、完全に除去することは難しい。そのため、生成の段階でカプセルを作らせないように工夫するか、残留金属が影響を与えない応用に用いる必要がある。

最後に残留溶媒の除去と結晶性の向上のために800～1000℃、ロータリーポンプ程度の真空中で加熱する。ここまでの精製処理でカーボンナノチューブにもわずかなダメージがあるが、その一部はここで回復させることができる。

以上の一連の操作でカーボンナノチューブ以外の諸成分の除去が完了する。これにより得られるナノチューブは、途中のろ過の過程で紙のような構造をとる。ナノチューブ折り紙で折られた鶴の写真を見たことがある人もいるだろう。折り紙としての強度・サイズによって、よりマクロなスケールでカーボンナノチューブの強度・量を示すことができる。

2層カーボンナノチューブと単層カーボンナノチューブが混ざった煤から、層数によってそれぞれ分離するのは困難であり、いまだ達成されていない。しかし、2層カーボンナノチューブのみを得る方法は比較的ではあるが簡単である。それは2層カーボンナノチューブと単層カーボンナノチューブの安定性の差を用いることで、単層カーボンナノチューブのみを酸化除去し2層カーボンナノチューブのみにすることができるからである¹⁷⁾。試料によって最適条件は変わるが、大気下で酸化する際に500～600℃で30分から1時間加熱すると、単層カーボンナノチューブの多くを酸化除去することができる。2層カーボンナノチューブのみの選択合成が理想ではあるが、生成コスト次第では後から精製するほうが高収率に得られるので、得られる試料の質、量を基に判断すべきである。

さらなるカーボンナノチューブの種類による分離を考えた場合、金属的・半導体的なカーボンナノチューブの分離、そしてカイラリティ分離である。近年、産業技術総合研究所の片浦らにより、金属的なカーボンナノチューブの分離手法が報告された¹⁸⁾。過酸化水素での酸化において温度・時間をより細かく制御することで、半導体的なカーボンナノチューブのみを酸化し、金属的なカーボンナノチューブを得ることができるというものである。また、DNAをはじめとするさまざまな高分子をカーボンナノチュ

ーブに巻きつかせることにより、カーボンナノチューブの直径・電子状態選択的に可溶化させる研究も進んでいる¹⁹⁾。いかに効率良く、特定のカイラリティを抽出し得るかというのはこの分野の重要な、永遠のテーマであると言える。

9. 生成機構について

それではカーボンナノチューブはどのように成長しているのか。カーボンナノチューブの生成機構については、丸山らをはじめとするコンピューターシミュレーションや、湯田坂らによる金属触媒のグラファイト化作用について研究を通じて調べられ²⁰⁾、また、レーザーアブレーション法での蒸発した炭素温度のその場観察の研究も行われている。

アーク放電法とレーザーアブレーション法は同じ生成機構でチューブを成長させると考えられる。ここではより制御が容易なレーザーアブレーション法で行われた実験をはじめとするさまざまな実験事実から、アーク放電法やレーザー蒸発法での生成機構について述べる。

アーク放電法、レーザーアブレーション法において、生成効率を決める因子は非常にたくさん存在する。先に述べた金属触媒の種類や量のほかに、雰囲気ガスの種類、温度、圧力、流量、さらに装置の構造によっても大きく変わる。アーク放電やレーザーの出力にも単純には比例しないであろう。これらがどのように関連しているのかを考える。

直接観察法により現在考えられている生成メカニズムをFig.11に示す。レーザーによって加熱された炭素と金属の原子はターゲットの表面から飛び出すが、雰囲気ガスと衝突し狭い空間に閉じ込められる。この状態をプルームと呼ぶ。プルームは最初数千度という炭素が容易に昇華する温度になっており、金属と炭素が完全に混ざり合った状態である。このプルームがどの程度狭い空間に閉じ込められるか、どれぐらいの速さで冷却されるかというところで、雰囲気ガスの種類や圧力、流量が影響を与えていると考えられる。プルームは続いて徐々に拡散しながら冷却され、1200℃程度まで冷却されたところで炭素—金属の熔融状態の

Fig.11 Schematic image of synthesizing mechanism²⁰⁾.

相図に従って炭素を析出する。初期に析出する炭素がフラーレン状のキャップ構造をとると、以後チューブとして成長する。カーボンナノチューブが成長する雰囲気ガスの温度に上限と下限が存在し、その間でも生成効率やカーボンナノチューブの直径に影響を与えるのは、キャップ状構造の成長する時間に影響するためである。

ここで触媒金属の影響を考える。鉄族の金属、もしくはその合金はほぼ同程度のグラファイト化触媒能、グラファイト化温度をもつ。これに対し、白金族は鉄族より触媒能は劣り、グラファイト化温度は高いことがわかっている。このため、白金族を触媒に用いたカーボンナノチューブ合成では、より温度が高く勾配が急な領域、つまり、急速に冷やされている領域でカーボンナノチューブが成長すると考えられ、カーボンナノチューブの成長が不十分なために、細くてやや結晶性の劣ったカーボンナノチューブができやすいと言える。

では鉄族ではどうか。アーク放電法、レーザーアブレーション法、ともにニッケルは非常によくカーボンナノチューブを生成するが、コバルト、鉄は単独ではあまりカーボンナノチューブを生成しない。その違いも湯田坂らの研究によって考察されている。まずコバルトはニッケルに対して析出したグラファイトの配向性が少ない。そのため、ニッケルは結晶方向にあわせて特定の方向にグラファイトが成長するためカーボンナノチューブになりやすいが、コバルトでは特定の構造をとりにくいと考えられる。また鉄は、炭素との共融が起こりやすいという特徴をもつ。そのため、同条件で実験を行ってもニッケル、コバルトに比べて炭素の析出が遅く、炭素が析出する温度ではカーボンナノチューブ構造をとるのに十分な活性をもてないからであると考えられる。CCVD法やHiPCO法、後述のFHアーク法など、鉄を触媒としてカーボンナノチューブを生成している方法は多くあるが、これらは高温でも鉄から析出するだけの十分な炭素供給がなされているのではないかと推測できる。

以上のように、さまざまな要因がカーボンナノチューブの生成に影響を与えている。特に、装置の構造によっても温度分布は変化するのので一概に「この条件が最適である」というのは難しい。だが、それぞれの条件を1つずつ検証していき、より詳細に制御することで、望みの太さの直径で分布の狭いカーボンナノチューブが合成できるであろう。

10. 新しいアーク放電法について

ここで、アーク放電から派生した合成法として、当研究室独自の手法である高温パルスアーク放電法と、名城大学で開発された新しいアーク放電法について紹介する。

高温パルスアーク放電法²⁰⁾はその名のとおおり、パルス電源を用いることによって1ms以下の短い時間だけアーク放電を起こす方法である。その装置図をFig.12に示す。短い時間だけ放電をするため、熱対流などの影響を極力抑えられること、レーザー蒸発法やCVD法のように高温の電気炉の中で炭素を蒸発、ナノチューブを成長させることが特徴である。雰囲気条件、炭素の蒸発

Fig.12 Schematic image of high temperature pulsed arc discharge.

Fig.13 TEM image of double wall carbon nanotube produced by pulsed arc discharge.

条件などがレーザー蒸発法に近い場合、生成するナノチューブもレーザー蒸発法のように細く直径1.2~1.5nmで、グラファイト性のよいものができる。しかし、レーザー蒸発法と異なり、3族金属を補助触媒として用いることで2層カーボンナノチューブが生成する(Fig.13)¹⁷⁾。これは、硫黄を加えて生成した通常のアーク放電によるDWNTsと違い、2nm以下という一般の単層カーボンナノチューブと同様に細い2層カーボンナノチューブであること、雰囲気ガスなどの実験条件は単層カーボンナノチューブの生成法とまったく同じでも生成することが特徴である。パルスアーク放電法による単層カーボンナノチューブは、3族金属を含まない系では1.3~1.5nmという狭い直径分布をもつ。3族金属を含む系ではこの分布が1.3~2.0nmと広がる。ここまではレーザーアブレーション法やアーク放電法と同じである。しかし、1.8nmを超えた直径をもつナノチューブはそのほとんどが2層カーボンナノチューブになる。1.8nmより小さい外径をもつ2層カーボンナノチューブは存在せず、2nm以上の直径をもつ単層カーボンナノチューブも単層全体の1%程度である。この1.8nmというしきい値が2層カーボンナノチューブの生成機構の大きなヒントとなる。また、ここでいう3族金属とは一般にイットリウムが用いられているが、ランタンやほかのランタノイド系列の金属でもその効率

Fig.14 Schematic image of APJ method (left) and FH-arc method (right).

の良し悪しはあるが2層カーボンナノチューブが生成する。このことから金属内包フラーレンとの相関も期待されるが、詳細は検討中の段階である。もう1つの特徴は、ニッケルではよくナノチューブを合成するが、鉄ではほとんどナノチューブを作らないことである。これは、生成時の温度分布や実際に蒸発している炭素量にも影響しているが、レーザー蒸発法などとも近い結果である。

名城大学の安藤らはアーク放電を改良してカーボンナノチューブの高収量化を達成し、そのナノチューブを販売するベンチャーを起業した。それが(株)名城ナノカーボンである。用いられている生成法は2種類あり、1つはアークプラズマジェット (APJ) 法²²⁾、もう1つはFHアーク法²³⁾である。それぞれの概略図をFig.14に示す。

APJ法では、陰極堆積物を生成しないように、陰極と陽極を鋭角にしていることが特徴である。この方法により、ニッケル/イットリウムを触媒として用いることで、日産100gの煤を生成できる。この煤には 1.4 ± 0.1 nm程度の狭い直径分布の単層カーボンナノチューブとともに、金属と多くのアモルファスが含まれる。APJ法による煤は熱重量分析 (TGA) により、金属が25wt.%程度であり、ほかの方法によるカーボンナノチューブに比べ、比較的低い温度で酸化することがわかっている。これは、触媒金属の影響によりアモルファスカarbonが多いためと、金属が酸化にも影響を与えているためであり、ナノチューブそのものの結晶性としてそのまま評価することは早計である。この煤から不純物を取り除くには酸処理などを施すことになるが、金属が分厚いアモルファス、グラファイトに囲まれた状態で存在していることがわかっており、単層カーボンナノチューブにダメージを与えずに精製することは困難である。

この精製の困難さを解決するのがFHアーク法である。FHアーク法は、鉄 ("F"e) を触媒として用い、雰囲気ガスにアルゴン/水素 ("H"₂) 混合ガスを用いてアーク放電を行うことから名づけられた。この方法では、0.8~2.5nmという広い直径分布をもつ、

Fig.15 Carbon nanotubes produced by the FH-arc method. (a) Low resolution and (b) high resolution TEM images of as-grown soot. (c) Scanning electron microscope and (d) TEM images of purified soot.

Fig.16 1g of as grown nanotubes produced by the FH-arc method.

単層と2層が混ざったカーボンナノチューブが得られる。細い直径をもつカーボンナノチューブは単層であり、精製操作で多く失われてしまうため、精製後の試料としては1.5~2.0nmを中心とする直径分布になる。このTEM像をFig.15に示す。この方法では金属は薄いアモルファスに覆われる程度であり、熱処理と塩酸処理で容易に金属を取り除くことができ、その様子が走査型電子顕微鏡 (SEM)、TEMによって確認されている (Fig.15右)。実際にTEMによる電子散乱スペクトル測定において、未精製では10at.% (35wt.%) 程度存在する鉄が、大気下420℃、30分の加熱と塩酸処理で0.05at.%まで減少することが確認されている。FHアーク法による煤は未精製で日産10g程度であり、APJ法に比べると劣るが、レーザー蒸発法などと比べると2桁ほど多い。ちなみに、1gの煤で1Lの容器が一杯になる (Fig.16)。

今までで多量合成し、販売されたカーボンナノチューブとしてはHiPCO法¹⁴⁾によるものが有名であるが、名城カーボンはより結晶性がよく、安定であり、太めの直径をカバーする物質として応用へ期待できる。

11. まとめ

ここではアーク放電法を中心に、カーボンナノチューブの合成法について述べた。アーク放電法はほかの方法に比べバルク量の生成に向いているというように、生成方法によってその利点は異なり、どれか1つだけが特別に優れているということはない。各自がどのようなナノチューブを欲しているのかを考え、さまざまな生成法の中から最も目的に合うものを選んで生成する必要がある。

カーボンナノチューブの発見から15年が経過した。その生成法は日々進歩しており、初期からは比較にならないほどの、直径・長さの均一な、不純物の少ないカーボンナノチューブの多量生成・精製法が確立されている。しかし、直径を $1.5 \pm 0.05\text{nm}$ に絞ってもなお10以上のカイラリティが存在し、カーボンナノチューブの物性、例えば金属的／半導体的などもランダムなままである。今後は、さらなる多量合成によるコスト低下と応用化への研究とともに、金属・半導体の作り分け、ひいてはカイラリティレベルでの制御が必要になる。その点で、カーボンナノチューブの合成研究はまだ発展途上であると言える。

文 献

- 1) R. Uyeda, *Prog. Mater. Sci.* **35** (1991) 1-91.
- 2) Y. Ando and M. Ohkohchi, *J. Cryst. Growth* **60** (1982) 147-149.
- 3) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature* **318** (1985) 162-163.
- 4) W. Krätschmer, K. Fostirpoulus and D. R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.* **170** (1990) 167-170.
- 5) R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. H. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl and R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 8634-8636.
- 6) S. Iijima, *Nature* **354** (1991) 56-58.
- 7) A. Oberlin, M. Endo and T. Koyama, *Journal of Crystal Growth* **32** (1976) 335.
- 8) S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* **363** (1993) 603-605.
- 9) D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, *Nature* **363** (1993) 605-607.
- 10) C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee and J. E. Fischer, *Nature* **388** (1997) 756-758.
- 11) H. Kurachi, S. Uemura, J. Yotani, T. Nagasako, H. Yamada, T. Ezaki, T. Maesoba, R. O. Loutfy, A. P. Moravsky, T. Nakazawa, S. Katagiri and Y. Saito, IDW '01 1237 (2001).
- 12) J. L. Hutchison, N. A. Kiselev, E. P. Krinichnaya, A. V. Krestinin, R. O. Loutfy, A. P. Morawsky, V. E. Muradyan, E. D. Obratsova, J. Sloan, S. V. Terekhov and D. N. Zakharov, *Carbon* **39** (2001) 761-770.
- 13) T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **243** (1995) 49-54.
- 14) H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki and Y. Achiba, *Carbon* **38** (2000) 1691-1697.
- 15) H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **260** (1996) 471-475.
- 16) K. Hata, Don N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura and S. Iijima, *Science* **306** (2004) 1362-1365.
- 17) T. Sugai, H. Yoshida, T. Shimada, T. Okazaki, S. Bandow and H. Shinohara, *Nano Lett.* **3** (2003) 769-773.
- 18) Y. Miyata, Y. Maniwa and H. Kataura, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 25-29.
- 19) M. Zheng, A. Jagota, E. D. Semke, B. A. Diner, R. S. Mclean, S. R. Lustig, R. E. Richardson and N. G. Tassi, *Nature Materials* **2** (2003) 338-342.
- 20) M. Yudasaka, Y. Kasuya, F. Kokai, K. Takahashi, M. Takizawa, S. Bandow and S. Iijima, *Appl. Phys. A* **74** (2002) 377-386.
- 21) T. Sugai, H. Omote and H. Shinohara, *Eur. J. Phys. D* **9** (1999) 369-372.
- 22) Y. Ando, X. Zhao, K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow and S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **323** (2000) 580-585.
- 23) X. Zhao, S. Inoue, M. Jinno, T. Suzuki and Y. Ando, *Chem. Phys. Lett.* **373** (2003) 266-271.