カーボンナノチューブのオゾンによる損傷の評価

石川 諒^{1,2}・中野堯雄^{1,3}・島 龍之介⁴・清水麻希⁴・本間芳和^{1,4,*}

¹ 東京理科大学 グローバルサイエンスキャンパス ☎ 162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3
² 青山学院高等部 ☎ 150-8366 東京都渋谷区渋谷 4-4-25
³ 横浜サイエンスフロンティア高校 ☎ 230-0046 神奈川県横浜市鶴見区小野町 6
⁴ 東京理科大学 理学部 物理学科 ☎ 162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

(2018 年 7 月 3 日受付；2018 年 10 月 15 日掲載決定)

Evaluation of Ozone Damage of Carbon Nanotubes

Ryo ISHIKAWA^{1,2}, Akio NAKANO^{1,3}, Ryunosuke SHIMA⁴, Maki SHIMIZU⁴ and Yoshikazu HOMMA^{1,4,*}

¹Global Science Campus, Tokyo University of Science, 1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601
²Aoyama Gakuin Senior High School, 4-4-25 Shibuya, Shibuya-ku, Tokyo 150-8366
³Yokohama Science Frontier High School, 6 Ono-cho, Turumi-ku, Yokohama-shi, kanagawa 230-0046
⁴Department of Physics, Tokyo University of Science, 1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601

(Received July 3, 2018 ; Accepted October 15, 2018)

Single-walled carbon nanotubes (CNTs) are light and highly tensile, which makes them a candidate material for space elevator. However, CNTs are not resistant to oxidant. We studied the damage of CNTs caused by exposure to ozone using several kinds of single-walled CNTs with varying crystallinity and morphology. We found a correlation between the initial crystallinity and resistance to ozone : high-crystallinity CNTs with a small number of defects were lightly damaged by ozone exposure, while highly-defective CNTs were further damaged. The thickness of bundling also affected the resistance to ozone. High-crystallinity CNTs forming a thick bundle were most resistant to ozone.

KEYWORDS : carbon nanotube, ozone exposure, defect, Raman spectroscopy

1. は じ め に

将来宇宙エレベーターを建設する構想があるが、そのケーブルとして最も有力視されているものはカーボンナノチューブ (carbon nanotube : CNT) である¹⁾。CNT はグラフェンを筒状にした構造をもち、細長く、非常に軽く、引っ張り方向への強度が非常に強いいためケーブルとして適した機械特性を持っている²⁾。しかし、ケーブルとして宇宙空間と地上をつなぐ際には、ケーブルは必ずオゾン層を通過する。オゾンは強い酸化剤として働く性質があるため³⁾、それによって CNT が損傷を受ける可能性がある。オゾン処理は CNT 壁の機能化の観点から研究されてきた³⁻⁵⁾。オゾン処理により、欠陥の多い多層 CNT では外壁に損傷を受けること⁵⁾、また、単層 CNT

と炭素微粒子が共存している場合、炭素微粒子はオゾン処理によりエッチングされるが、単層 CNT はエッチングされないことが報告されている⁴⁾。したがって、CNT のオゾン耐性は CNT の品質 (欠陥の量) と関係すると考えられる。しかし、損傷と CNT の品質との関係はこれまで明確には調べられていない。そこで、我々は、様々な製法の単層 CNT をオゾンに暴露したときの損傷をラマン分光法により評価し、CNT の結晶性や形態と損傷の大きさとの関係を調べた。

2. 実 験 方 法

2.1 試料

単層 CNT には様々な合成方法がある⁶⁾。この中から本研究では 4 種類の単層 CNT の試料を用意した。それらは、異なる金属触媒を用いて化学気相成長法 (chemical vapor deposition : CVD) で成長した垂直配向 CNT^{7,8)}

* E-mail : homma@rs.tus.ac.jp

2 種類、アーク放電法で合成した CNT (アーク放電 CNT)、および eDIPS (enhanced direct injection pyrolytic synthesis) 法⁹⁾による CNT (eDIPS-CNT) である。垂直配向 CNT は基板上に垂直に成長させたものであり、mm オーダの長さの CNT を高密度に成長することが可能であるが、結晶性は低い^{7, 10)}。eDIPS 法^{9, 11)}やアーク放電¹²⁾による CNT は結晶性が高いことが知られている。本研究では、eDIPS-CNT は名城ナノカーボン社製の平均直径 1.5 nm の製品を購入した。垂直配向 CNT は CVD 法によって合成を行った。合成に用いた金属触媒は Fe, Co の二種類で、以下ではそれぞれにより合成したものを Fe-CNT, Co-CNT と呼ぶ。また、アーク放電 CNT は炭素電極間のアーク放電により合成した。以下に詳細な合成条件を示す。

垂直配向 CNT⁸⁾：垂直配向成長が生じる高密度な触媒粒子を形成するため、熱酸化シリコン基板上に Al を真空蒸着し、その大気酸化により 10 nm の膜厚のアルミナとした。触媒は真空蒸着を用いて微量の Fe (均一な膜厚に換算して 0.64 nm 相当), Co (膜厚 0.32 nm 相当) をそれぞれ基板上に蒸着した。Fe-CNT の成長は 850°C において Ar 希釈 H₂ (3 vol.%) 80 sccm と Ar 希釈 C₂H₂ (0.5 vol.%) 120 sccm の混合ガスを 9.3×10^5 Pa, 30 分間供給して行った。一方、Co-CNT では 850°C において Ar 希釈 H₂ (3 vol.%) で液体 C₂H₅OH をバブリングして得たガス 50 sccm を 9.3×10^5 Pa, 30 分間供給した。それぞれ直径が 5 nm 程度の太めの単層 CNT が成長していた。垂直配向 CNT の平均的な高さは 200~500 μ m であった。

アーク放電 CNT：電極に黒鉛炭素棒、ベレットは炭素 2.00 g, ニッケル 0.0294 g と酸化イットリウム 0.2258 g を混ぜた物を使用し、純ヘリウム雰囲気中で圧力 2.3 Pa のもとで放電し合成した。

2.2 オゾン照射

用意した試料にオゾナイザ (ENALY 社製, 1000BT-12) を用いてオゾンを照射した。オゾナイザのオゾン生成量は酸素供給量 1.0 L/min のとき 20 mg/min であり、照射距離は 10 cm, 照射圧力は 0.2 MPa, 照射時間は 0 分から 15 分まで変化させた。なお、オゾン層のオゾンの濃度は最大でも 10^{-8} mol/L 台であるのに対し¹³⁾, オゾナイザで生成したものはおよそ 1.5×10^{-3} mol/min であり、CNT はオゾン層よりも高い濃度でオゾンに暴露されている。

2.3 損傷評価

ラマン分光法を用いることによって CNT 試料の結晶性を評価した。用いた装置はラマン顕微鏡 (ナノフoton 社製 RAMAN11i) で、波長 532 nm のレーザー光を使

用した。CNT のラマンスペクトルのうち、G バンド (1580 cm^{-1}) と D バンド (約 1350 cm^{-1}) のピーク強度の比 (D/G 比) に注目した。G バンドは炭素間の sp^2 結合に由来し、結晶性が高いほど G バンドのスペクトルの強度は大きく、また、D バンドは炭素間の sp^2 結合の欠陥が多いほどスペクトルの強度が大きくなる¹⁴⁾。これより、D/G 比が小さいほど結晶状態が高いといえる。オゾン照射時間毎に G および D バンドのピークの高さから D/G 比を求めて、オゾンによる損傷の受けやすさの指標として用いた。

3. 実験結果

Fig. 1 に各試料のオゾン照射 (15 分) 前後のラマンスペクトルを比較して示す。試料によってラマン散乱の強度比が大きく異なっているが (垂直配向 CNT は剣山のような構造のため散乱光が少ない¹⁴⁾), ここでは G ピークと D ピークの強度関係に着目する。垂直配向 CNT である Fe-CNT および Co-CNT ではオゾン照射によって G ピークが大きく減少し、D ピークが増加した。Co-CNT のほうが D ピークの増加が顕著であるが、照射前には Co-CNT のほうが D ピークが小さいので、D/G 比でみると大きな差はない。また、G ピークの形状も変化し、 1620 cm^{-1} 付近 (図中の $\uparrow$) に欠陥に起因する D' バンドと呼ばれるショルダが表れている¹⁵⁾。両者とも D/G 比が大きく増加した。一方、アーク放電 CNT および eDIPS-CNT では、オゾン照射による D ピークの増加は Fe-CNT や Co-CNT に比較して小さい。しかし、G ピークは両方とも減少しており、特にアーク放電 CNT は照射前の 1/10 程度まで減少した。なお、両者とも G ピークには低波数側 (約 1560 cm^{-1}) にショルダがみられる。これは G バンドの格子振動のうちチューブの円周方向の成分 (G^-) に起因するものである¹⁴⁾。Fe-CNT および Co-CNT では結晶性が低いため、 G^- に起因するショルダは明瞭ではない。

各試料に対して、D/G 比のオゾン照射時間依存性を Fig. 2 にまとめて示す。走査電子顕微鏡 (scanning electron microscope : SEM) により観察した各試料の形態も一緒に示した。オゾン照射による D/G 比の増加の様子は試料によって差があるが、オゾン照射初期に D/G 比が線形に増加している領域に対して線形フィッティングを行い、傾きを求めた。この傾きは、オゾンによる損傷の増加率を表している。Table 1 に照射前 D/G 比と増加率および 15 分のオゾン照射後の D/G 比をまとめる。照射前の D/G 比は、Fe-CNT と Co-CNT は比較的大きく、アーク放電 CNT と eDIPS-CNT では小さい。D/G 比の増加率は Fe-CNT, Co-CNT は大きく、eDIPS-CNT は

Fig. 1. (color online). Raman spectra of (a) Fe-CNT, (b) Co-CNT, (c) Arc-CNT, and (d) eDIPS-CNT before and after 15 min ozone exposure. The arrows in (a) and (b) indicate G' band.

非常に小さい。これより、両者に相関があることがわかる。また D/G 比の変化の仕方も異なっており、アーク放電 CNT では D/G 比が増加し続けているのに対して、Fe-CNT, Co-CNT, eDIPS-CNT では 5~10 min のオゾン照射で D/G 比がほぼ一定となった。ただし、Fe-CNT と Co-CNT の場合は D/G 比が 2 に近く、損傷が極めて大

Fig. 2. (color online). Ozone-exposure-time dependence of D/G ratio and SEM images for (a) Fe-CNT, (b) Co-CNT, (c) Arc-CNT, and (d) eDIPS-CNT. The data multiplied by 10 ($\times 10$) are also shown for (d). Scale bar in SEM images corresponds to 100 nm.

Table 1. D/G ratio and increasing rate.

	Fe-CNT	Co-CNT	Arc-CNT	eDIPS-CNT
Initial D/G	0.29	0.14	0.051	0.016
Increasing rate	0.13	0.18	0.031	0.009
Final D/G	1.56	1.6	0.6 $\uparrow$	0.065

$\uparrow$: Not saturated in 15 min.

きいのに対し、eDIPS-CNT では D/G 比は 0.1 以下である。なお、Fig. 1 の結果からわかるように、アーク放電 CNT と eDIPS-CNT の D/G 比の増加は主に G ピークの減少によるものである。

Fig. 2 の SEM 像では Fe-CNT, Co-CNT, アーク放電 CNT の CNT は細く、eDIPS-CNT の CNT は太く観察された。これは CNT が互いの分子間力により束（バンドル）を形成するためで、個々の CNT の直径を考慮すると、細いバンドルは CNT が数本、太いバンドルは約 10~20 本程度の CNT の集まりと見積られる。一般に、直径が均一で直線的な CNT は断面が最密構造の太いバン

ドルを形成する¹⁶⁾。また、アーク放電 CNT の SEM 像では、粒状の堆積物が付着しているのが観察される。これはアーク放電では CNT と同時に生成されやすい煤であると考えられる⁶⁾。

4. 考 察

まず、D/G 比の増加率が大きい Fe-CNT と Co-CNT に着目する。これらは、オゾン照射前の D/G 比が大きく、結晶性が低い CNT である。実際、これらの試料の透過電子顕微鏡 (transmission electron microscope : TEM) 像を Fig. 3 に示すように、これらは直径が 5 nm と太めの単層 CNT で、曲がりくねった構造をしている。CNT の TEM 像は電子線と平行な CNT の円筒側面の格子像を示すもので¹⁹⁾、曲がりくねった形状は明らかに CNT の結晶性の低さを表す。Co-CNT では比較的直線性の高い部分がみられるものの、同様に屈曲部が多く結晶性が低い。これらの試料で D/G 比が 2 程度で飽和する理由は、オゾンが吸着するのはオゾンに直接曝される垂直配向 CNT の上面だけであるのに対し、ラマン散乱は、光が垂直配向 CNT に吸収され尽くされずに透過できる 1~2 μm の厚み¹⁷⁾から検出されるためである。すなわち、ラマン分光では試料表面の CNT が破壊しつくされても、深い領域のオゾン損傷がない CNT からの G ピークも検出されるため、D/G 比が飽和したように見えると考えられる。

次に、D/G 比が増加し続けたアーク放電 CNT について考察する。アーク放電 CNT は高温で生成するため、CNT 自体の結晶性は極めて高いものの、煤などの炭素不純物が多く含まれており、これらが D バンドの原因となっている。オゾン処理によって、炭素粒子がエッチングされることが報告されているが⁴⁾、本試料では D ピーク強度はあまり変化していないので、CNT そのものがエッチングされている可能性もある。CNT の生成量が少ないためバンドルが細いこと、また、残留している触媒金属によるオゾン酸化の触媒作用によりエッチングが進むのではないかと推察される。

Fig. 3. TEM images of (a) Fe-CNT and (b) Co-CNT.

最後に、D/G 比が小さい値のままで飽和した e-DIPS-CNT について考える。この試料では、オゾン損傷が垂直配向 CNT である Fe-CNT と Co-CNT に比べて極めて小さい。CNT 本来の結晶性が高い場合には、オゾンによる損傷を受けにくいことを意味する。垂直配向 CNT の場合と併せて考えると、オゾンはもともと CNT にある欠陥部に吸着し sp^2 結合を減少させる (G ピークを減少させる) ように作用するのに対し、オゾン照射によって新たに試料に欠陥が生成される (D ピークを増加させる) レートはこれより小さいといえる。これは、オゾン分子が CNT 壁の欠陥である Stone-Wales に化学吸着するのに対し、欠陥のない理想的な CNT 壁には物理吸着しないという計算結果と一致する¹⁹⁾。

バンドルの太さもオゾン損傷の多少に関係していることが考えられる。バンドルの内側にある CNT は外側にある CNT に覆われることによってオゾンに曝される度合いが低い。したがって、太くバンドルした eDIPS-CNT では内側にある CNT の割合が増えることからオゾンによる損傷を受ける割合が減ったため、D/G 比の変化が小さかったと見ることもできる。

5. ま と め

本研究では、様々な種類の単層 CNT 試料を用い、結晶性によるオゾン照射損傷の違いを調べた。損傷の大きさはラマンスペクトルにおける D バンドと G バンドの強度比 (D/G 比) を用いて評価した。この結果、結晶性の低い垂直配向 CNT では D/G 比が数倍から一桁増加したのに対し、結晶性の高い CNT ではオゾン照射による D/G 比の増加率は小さく、かつ一定値で飽和する傾向がみられた。また、結晶性が高く直線性の良い CNT では太いバンドルが形成されており、バンドル内部の CNT がオゾン損傷を受けにくいことも D/G 比の増加が抑えられることに寄与していると考えられる。今回の研究から、欠陥の少ない CNT はオゾンによって傷つきにくいこと、またバンドルが太いなど、内部の CNT がオゾンに曝されにくい構造を持っているものは損傷の増加率が小さいということが分かった。

謝 辞

本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構「グローバルサイエンスキャンパス」委託事業の支援を受けて、2017 年度に石川 諒 (当時高校 2 年生) が東京理科大学理学部第一部物理学科本間研究室において実施してものである。中野 亮雄 (当時高校 2 年生) はアーク放電 CNT の合成を行った。本委託事業より研究の機会と研究経費の補助をいただいた。

文 献

- 1) 一般社団法人宇宙エレベーター協会：“宇宙エレベーターとは” <http://www.jsea.jp/about-se/>
- 2) 齋藤理一郎：“フラーレン・ナノチューブ・グラフェンの科学” (共立出版, 2015).
- 3) J.M. Simmons, B.M. Nichols, S.E. Baker, M.S. Marcus, O.M. Castellini, C.-S. Lee, R.J. Hamers and M.A. Eriksson : *J. Phys. Chem. B* **110**, 7113 (2006).
- 4) P.P. Pal, T. Larionova, I.V. Anoshkin, H. Jiang, M. Nisula, A.A. Goryunkov, O.V. Tolochko, M. Karppinen, E.I. Kauppinen and A.G. Nasibulin : *J. Phys. Chem. C* **119**, 27821 (2015).
- 5) J. Luo, Y. Liu, H. Wei, B. Wang, K.-H. Wu, B. Zhang and D.S. Su : *Green Chem.* **19**, 1052 (2017).
- 6) フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会編：“カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック” (コロナ社, 2011) pp. 1-55.
- 7) H. Ohno, D. Takagi, K. Yamada, S. Chiashi, A. Tokura and Y. Homma : *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 1956 (2008).
- 8) A. Kaneko, K. Yamada, R. Kumahara, H. Kato and Y. Homma : *J. Phys. Chem. C* **116**, 26060 (2012).
- 9) T. Saito, S. Ohshima, T. Okazaki, S. Ohmori, M. Yumura and S. Iijima : *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 6153 (2008).
- 10) S. Yasuda, D.N. Futaba, T. Yamada, J. Satou, A. Shibuya, H. Takai, K. Arakawa, M. Yumura and K. Hata : *ACS Nano* **3**, 4164 (2009).
- 11) L. Shi, P. Rohringer, P. Ayala, T. Saito and T. Pichler : *Phys. Status Solidi B* **250**, 2611 (2013).
- 12) H. Li, L. Guan, Z. Shi and Z. Gu : *J. Phys. Chem. B* **108**, 4573 (2004).
- 13) American Meteorological Society : Glossary of Meteorology, “ozonosphere” <http://web.archive.org/web/20070214133231/http://amsglossary.allenpress.com:80/glossary/search?id=ozonosphere1>
- 14) K. Mizuno, J. Ishii, H. Kishida, Y. Hayamizu, S. Yasuda, D.N. Futaba, M. Yumura and K. Hata : *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **106**, 6044 (2009).
- 15) R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio and M.S. Dresselhaus : *Adv. Phys.* **60**, 413 (2011).
- 16) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer and R.E. Smalley : *Science* **273**, 483 (1996).
- 17) S. Iijima : *Nature* **354**, 56 (1991).
- 18) S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami and T. Edamura : *Chem. Phys. Lett.* **403**, 320 (2005).
- 19) S. Picozzi, S. Santucci, L. Lozzi, L. Valentini and B. Delley : *J. Chem. Phys.* **120**, 7147 (2004).