

はじめにお読みください

この文章は、研究室に所属する学生が研究活動の一環として作成してくれたものです。研究室セミナーの時間に輪番で発表してもらい、研究に関連した事項の基礎知識の向上をはかりました。内容・文章ともに未だ不完全なものもありますが、2018 年度に調査してくれたものを公開いたします。

※学生の作成してくれたファイルをそのまま公開しております。ところどころ誤った記述もあるため、内容については保証いたしかねます。ご注意ください。
(2019 年度以降、少しずつ改訂していく予定です。)

2018 年 3 月 名古屋工業大学 川崎・石井研究室
<http://kawasaki.web.nitech.ac.jp/jp/tips/index.shtml>

【執筆者一覧】

・ 卒研究生

伊達 怜実、堀之内 理紗、山田 えみり、吉谷 駿、渡邊 裕介

・ M1

浅井 七海、亀岡 真祐子、近藤 航平、長谷川 毅、横井 和真、高橋 実夏子

・ M2

石亀 弘基、久野 潤也、中村 元海、林 遼治、松下 一樹、眞鍋 駿

・ D3

李 蒼昊

【炭素材料】

SWCNT 生成のメカニズムは？

作成日： 2018 年 10 月 26 日

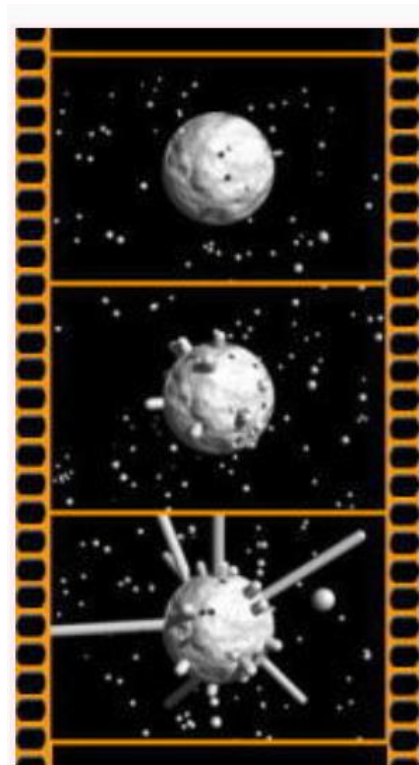
担当者： 堀之内 理紗

SWCNT の合成法には、アーク放電法、レーザーアブレーション法、CVD 法などがある。各合成方法によって SWCNT 成長のメカニズムは異なる。

(1) アーク放電法

真空容器内を 100～200Torr のヘリウムガスで満たして、その中で対向する炭素電極によるアーク放電をさせる。この場合、純粋な炭素ではフラーレンが合成され、Ni/Y などの金属を数 at. %加えると SWNT が生成される。

アーク放電法での SWCNT 生成メカニズムはフラーレンキャップモデルと考えられている。アーク放電によって成長した金属触媒と炭素は単独の場合の融点より低い温度で互いに溶け合い、共融した状態で温度を下げると、金属と炭素からなる微粒子をつくる。(上図) この際、主に炭素が触媒中に溶けきれず、微粒子の表面に析出し、キャップと呼ばれるフラーレンの半球ができる。(中図) このあと、金属の触媒作用によって、キャップを出発点として、周辺の炭素または金属と炭素の混合物粒子の炭素がナノチューブに変化し、SWCNT が生成する。このとき、金属触媒の種類などによって、いくつかの SWCNT が束になって成長し(高速道路のように)枝分かれしていく「高速道路型」と、短い SWCNT が放射状に成長する「ウニ型」などに分けられるとされている。

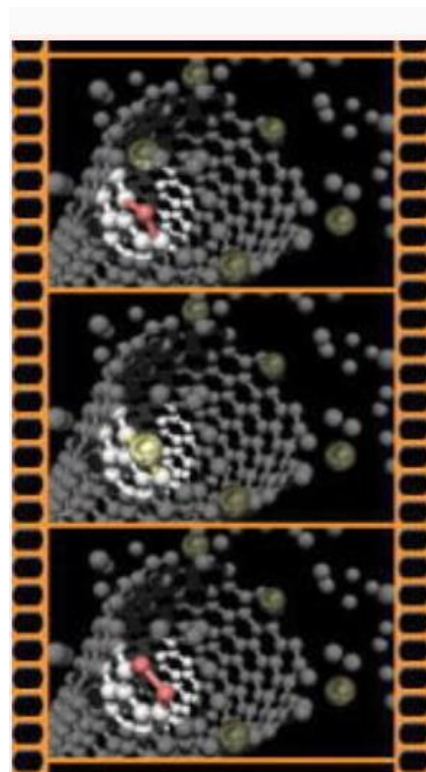


ウニ型フラーレンキャップのイメージ図

(2) レーザーアブレーション法

電気炉を貫く石英管のなかに金属触媒を添加した黒鉛材料をおき、1200℃程度に加熱し、500 Torr 程度のアルゴンガスをゆっくりと流しながら、パルスレーザーを集光させて炭素材料を蒸発させる。この際 1 at. % 程度の金属触媒が加えられる。純粋な黒鉛材料を用いればフラーレンが生成され、La や Sc などの遷移金属を加えれば金属内包フラーレンが相当量生成され、Ni/Co などの金属を加えると SWNT が生成される。

レーザーアブレーション法での SWCNT 生成メカニズムはスクーターモデルと考えられている。ナノチューブは開いたチューブのままだと、その端は炭素原子の結合手が余っているのが不安定である。そのため、個々に次々と炭素原子が結合をつくり、ナノチューブが成長していくとされており、ここに金属触媒がはまりこみ、エネルギー的に安定になる。チューブの端の炭素原子が五員環をつくると(上図)、チューブの端は閉じてしまい、ナノチューブの成長は止まってしまうが、このとき金属触媒がエネルギー的に不安定な五員環を安定な六員環に焼戻してしまうので(中図、下図)、成長が止まることなく続くと考えられている。



(3) 化学気相蒸着 (CVD 法)

Ni や Co などの触媒金属を金属電極に蒸着させ、炭素が含まれるガスを入れて温度を上げることによって炭素のみが触媒金属上に成長し SWCNT が生成される。

CVD 法での SWCNT 生成メカニズムはヤムルカメカニズムと考えられている。温度を上げると C-H 結合が切れ炭素が触媒中に溶け込み、この触媒の温度を下げることによって触媒からナノチューブの成長が起きる。金属微粒子の表面で生成した炭素原子は、微粒子の表面を覆うようにグラファイト構造(ヤムルカ)を作ると考えられており、金属微粒子が大きければヤムルカ構造の下に小さなヤムルカが形成されるが、ヤムルカが小さくなりその湾曲歪みエネルギーが大きくなるとヤムルカの縁に炭素が表面拡散してナノチューブとして成長する。最初の微粒子が小さければ SWCNT となり、1~2 nm の触媒金属が SWCNT の合成に適しているとされている。

参考文献

- ・ フラーレン・ナノチューブ・グラフェンの科学 齋藤理一郎 共立出版
- ・ www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/papers/02/SWNT_gen.pdf
- ・ <http://www.s-graphics.co.jp/nanoelectronics/kaitai/nanotube/mechanism.htm>