

平成22年5月24日現在

研究種目：若手研究 (A)  
 研究期間：2006～2009  
 課題番号：19686018  
 研究課題名 (和文) レーザー蒸発を利用した単層カーボンナノチューブ生成機構の解明と構造制御  
 研究課題名 (英文) Study on growth mechanism and controlling the structure of single walled carbon nanotubes by laser ablation technique.  
 研究代表者  
 河野 正道 (KOHNO MASAMICHI)  
 研究者番号：50311634

研究成果の概要 (和文):本研究では、触媒ナノ粒子をレーザーアブレーション法にて発生させ、DMA を用いてのサイズ選別を試みた。またこのサイズ選別されたナノ粒子を用いての単層カーボンナノチューブ (SWNT) および多層カーボンナノチューブ (MWNT) 生成を行った。粒子のサイズ選別では 3nm 程度の粒子まで良好にサイズ選別を行うことが可能となった。また粒径が比較的大きな (5nm 以上) 粒子からは MWNT が生成される一方で、3nm 程度の粒子からは SWNT が生成され、粒子のサイズを制御することによって生成されるナノチューブの構造も制御することを可能とした。

研究成果の概要 (英文): Size classification of the nano particles was performed by using DMA (Differential Mobility Analyzer). Nano particles were prepared by pulsed laser ablation of a metal rod in an atmosphere of He gas. Nano particles 5-15 nm in diameter were selectively classified. The particle diameter distributions of the nano-particles were observed by FESEM and TEM. With decreasing voltage to be applied in DMA, the particle diameter distribution shifted toward small diameter. CNTynthesis with these nano particles also studied. Effects of carbon source and hydrogen on CNTynthesis were examined and it was found that by changing the nano particle diameter it is possible to control the structure of CNT.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
19年度	10,000,000	3,000,000	13,000,000
20年度	5,200,000	1,560,000	6,760,000
21年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
総計	19,000,000	5,700,000	24,700,000

研究分野：機械工学

科研費の分科・細目：熱工学

キーワード：レーザーアブレーション、ナノチューブ、ナノ粒子

## 1. 研究開始当初の背景

円筒状のナノカーボン物質である単層カーボンナノチューブ (以下 SWNT) はその特異な物性 (カイラリティ (巻き方) によって半導体的または金属的な電子物性になる、

高い熱伝導率を有するなど) から、新奇機能性材料として、広範な産業分野での応用 (電子機器や電子デバイスの性能向上・新規複合材料の開発) が期待されている。SWNT の工学的応用にとって重要な課題として、1. 高純

度の SWNT を大量に得ること、2. SWNT の構造を制御することが挙げられ、生成法の開発を中心としてこれまで研究がなされてきた。最近の研究により高純度生成に関する技術には進展が見られるが、構造制御に関しては多くの課題が残っている。最近話題の垂直配向 SWNT 膜の生成に関しても、膜厚の制御は生成時間を調整することによってある程度可能となっているが、それを構成する SWNT の密度や構造を制御することは困難である。

SWNT の主な生成法としては「レーザー蒸発法」「アーク放電法」「触媒 CVD 法」等が挙げられるが、いずれの生成法においても、生成場が高温雰囲気 (500 °C~1200 °C) であることが不可欠であり、生成場の温度が SWNT の純度や構造に多大な影響を及ぼす。これに加えて生成する際に用いるバッファガスの種類や圧力、また流動状態も SWNT の純度や構造を大きく左右する要因となるため、熱流体技術が SWNT 生成における純度や構造制御の精度を大きく左右する。一方、SWNT 生成には上述した高温雰囲気に加えて触媒となる金属ナノ粒子の存在も不可欠となっている。触媒ナノ粒子の組成やサイズが生成物の純度・構造と相関を持つことから、ナノ粒子サイズ選別技術も SWNT 生成において重要となる。SWNT を生成できる諸条件が狭い範囲に限られているのに加え、SWNT 生成機構の理解が不十分なため、同じ生成手法であっても各装置で時間をかけて生成条件を検討し、生成条件と生成物の純度・構造を検討せねばならないのが現状となっている。SWNT の構造がどのようなメカニズムで自己組織的に生成するかという問題は基礎科学のみならず工学的にも重要な問題となっている。

## 2. 研究の目的

レーザーアブレーションによって触媒ナノ粒子発生させるレーザー蒸発 CCVD 法は炭素源のアルコールの圧力や流量、触媒金属の種類、電気炉温度等を個別に制御することができ、ナノ粒子を保持する基板も必要ないため CNT の生成機構探究に適した方法であると考えられる。しかし、この方法では様々なサイズのナノ粒子が同時に生成されるため、ナノ粒子のサイズが CNT に及ぼす影響をみることはできない。さらに、触媒として働かない大きなサイズの粒子が不純物として CNT に残留する問題がある。その解決策として、レーザーアブレーションによって発生させた粒子を電気移動度測定装置 (DMA) を用いてサイズ選別し、その粒子を触媒として CNT を生成する方法が挙げられる。この方法では、多くの残留ナノ粒子を除去できるのに加えて、触媒金属の種類・サイズが CNT

の純度や直径分布に及ぼす影響をみることができる。DMA を用いてサイズ選別したナノ粒子から CNT を生成した研究としては、Zachariah らのグループがナノ粒子の粒径分布と多層カーボンナノチューブ (MWNT) の直径分布がほぼ等しいと報告していることから、数 nm のナノ粒子を用意することで SWNT の構造を選択的に合成できることが期待される。本研究では、触媒ナノ粒子をレーザーアブレーションにより発生させ、DMA を用いてのサイズ選別を試みた。またこのサイズ選別されたナノ粒子を用いての SWNT および MWNT 生成を行ったので報告する。

## 3. 研究の方法

### (1) 実験装置

実験装置は主に 3 つのチャンバーとチャンバー間の 2 つの電気炉、そして中央チャンバーの前にある DMA から構成されている。まず、真空ポンプで石英管内を真空にした後、上流チャンバー内に設置した金属ロッド (Ni) にナノ秒パルス Nd:YAG レーザー (発信周波数: 10Hz, 第二高調波: 532nm) を照射することにより触媒ナノ粒子を発生させた。ビーム強度は 120mJ/pulse であった。そして、1 つ目の電気炉で加熱することにより触媒ナノ粒子を球状化させた後、電気移動度の違いを利用した装置 DMA の印加電圧を 50V, 30V, 20V, 10V, 7V, 5V に変えてサイズ選別を行った。選別後のナノ粒子を触媒として 2 つ目の電気炉内でアルコールと反応させ CNT を生成する装置構成となっているが、今回の実験ではサイズ選別後のナノ粒子を中央チャンバーの下の採取装置において Si 基板または TEM グリッドに採取し、それぞれ FESEM と TEM によって観察を行った。ガスは He を使い、流量 0.40l/min, シースガス流量 2.00l/min, 電気炉温度 800°C とした。また、チャンバー内の圧力は 2.67kPa であった。

### (2) DMA の原理

DMA はサイズに分布のあるナノ粒子を電気



図 1. 実験装置の写真。レーザーアブレーションで生成したナノ粒子をサイズ選別する DMA と CVD 装置の組み合わせとなっている。

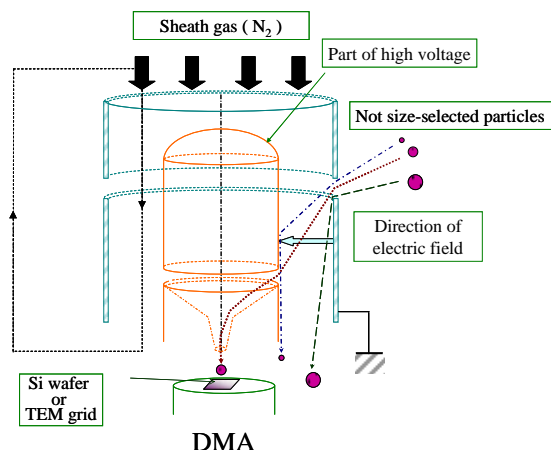


図2. DMAの原理. 帯電した粒子の電気移動度の違いを利用して粒子のサイズ選別を行う. 電圧を変化させることによって, 収集する粒子のサイズを変化させることが可能となっている.

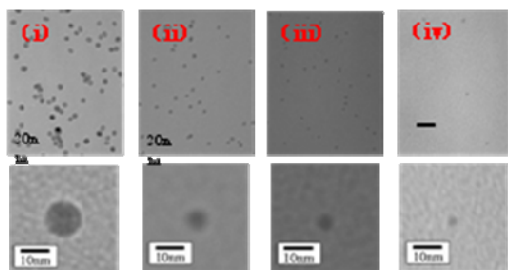


図3. DMAによりサイズ選別されたNiナノ粒子の電子顕微鏡写真. DMAに印加した電圧は(i) 50V, (ii) 20V, (iii) 10V, (iv) 5Vである.

移動度(単位電界あたりの粒子の移動速度)の差によって分級する装置である. DMAの作動原理を図2に示す. DMAの構造は二重円筒状となっており, あらかじめ放射線などによって荷電させた粒子を外側のスリットから導入し, 鉛直方向のシースガス(He)の流れ(速度)と, 水平方向の静電気力による粒子の移動速度(速度)とのバランスによって粒子を輸送し, 特定のサイズの粒子のみを下部に設けたスリットから取り出し分級する. 分級されたナノ粒子はシリコン基板やTEMグリッド状に採取される.

#### 4. 研究成果

##### (1) Niナノ粒子のサイズ選別

DMA電圧を50V, 20V, 10V, 5Vとしてサイズ選別したNiナノ粒子のTEM画像を図3に示す. それぞれの画像で球状化され, 粒径がほぼそろったNiナノ粒子を確認できた. また, DMA電圧が小さくなるにつれて分級

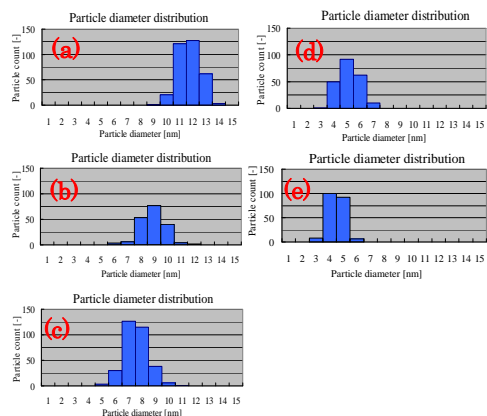


図4. DMA電圧を50V, 30V, 20V, 10V, 7Vと変化させてサイズ選別したナノ粒子の粒径分布. DMA印加電圧は(a) 50V, (b) 30V, (c) 20V, (d) 10V, (e) 7Vである.

される粒子のサイズが小さくなることが確認出来た. DMA電圧を50V, 30V, 20V, 10V, 7Vと変化させてしてサイズ選別したNiナノ粒子の粒径分布を図4に示す. TEM画像に写った粒子を円と仮定し, 円の面積の測定値から粒径を求めた. DMA印加電圧が小さくなるにつれて粒径分布は小さいほうにシフトした. 今回の実験では平均粒径3nmまでサイズ選別できた. 将来的には1-2nm程度のナノ粒子を高い精度で選別することが目標となる. ガスの圧力や流量, レーザーパワーなどを調整しながら実験条件の最適化を図ることが重要となる.

##### (2) 理論値と実験値の比較

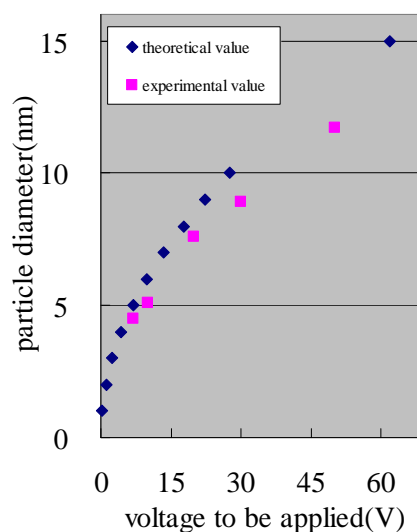


図5. DMA電圧と粒径の関係における理論値と実験値の比較. 理論値と実験値がほぼ同様であることが分かる.

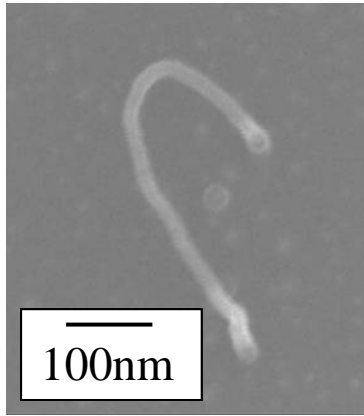


図 6. 約 7nm 程にサイズ選別されたナノ粒子から生成された CNT の FESEM (電界放出型走査電子顕微鏡) 写真. サイズ選別されたナノ粒子をシリコン基板に担持し, アセチレンを炭素源とした CVD 法にて CNT 生成を行った.

DMA 電圧と粒径の関係を理論値と実験値で比較し, その結果を図 5 に示す. 実験値の粒子の平均粒径は, いずれの場合においても同じ電圧の理論値より僅かに小さくなった. しかし, 実験値は理論値とほぼ同じ傾向を示しており, DMA 電圧を制御することで平均粒径を制御できることが確認できた.

(3) サイズ選別されたナノ粒子からの CNT 生成.

サイズ選別されたナノ粒子を用いた CNT 生成を行い, ラマン分光および電子顕微鏡観察を行った. サイズ選別されたナノ粒子をシリコン基板に担持し, アルコールもしくはアセチレンを炭素源とした CVD 法にて CNT 生

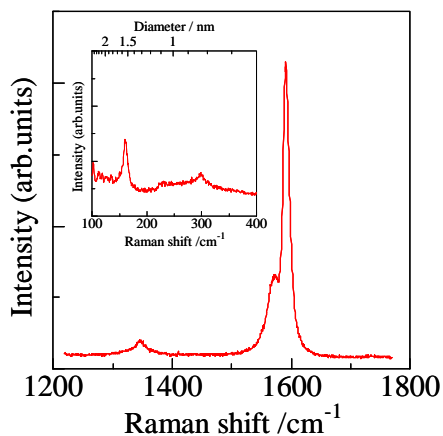


図 7. 約 3nm 程にサイズ選別されたナノ粒子から生成された CNT のラマンスペクトル. アルコールを炭素源とした CVD 法にて CNT 生成を行った. SWNT が生成されていることが分かる.

成を行った. 図 6 に約 7nm 程にサイズ選別したナノ粒子から生成された CNT の FESEM (電界放出型走査電子顕微鏡) 写真を示す. ラマン分光の結果および写真から MWNT が生成しているものと考えられる. ラマン分光では SWNT に由来するシグナルが観測されなかったが, ナノ粒子の大きさが 7nm 程度と SWNT を生成する粒子としてはサイズが大きかったためと考えられる.

図 7 に約 3 nm 程度にサイズ選別したナノ粒子から生成された CNT のラマンスペクトルを示す (488nm 励起). ラマンスペクトルは SWNT に由来していることから, 触媒とするナノ粒子のサイズを小さくすることによって SWNT の生成することを可能とした.

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

① Jiraporn Klanwan, Masamichi KOHNO et al., Generation and size classification of single-walled carbon nanotube aerosol using atmospheric pressure pulsed laser ablation (AP-PLA), Journal of Nanoparticle Research, 査読有, 印刷中.

② Masamichi KOHNO et al., LASER MICRO GROOVING OF ALUMINUM NITRIDE, Proceeding of the 20th International Symposium on Transport Phenomena, 査読有, 2009, CD-ROM.

③ Souma YAMAMOTO, Masamichi KOHNO et al., SYNTHESIS OF SINGLE WALLED CARBON NANOTUBES BY LASER VAPORIZED CATALYTIC CHEMICAL VAPOR DEPOSITION TECHNIQUE, 査読有, Proceedings of ASME-JSME Thermal Engineering and Summer Heat Transfer Conference, 2007, CD-ROM.

[学会発表] (計 15 件)

① 川原鉄平ら, 電気移動度の違いを利用したナノ粒子のサイズ選別, 第 46 回日本伝熱シンポジウム, 2009 年 6 月 2 日, 京都.

② 田崎 陽平ら, DMA によりサイズ選別されたナノ粒子による SWNT 生成の試み, 日本機械学会九州支部第 4 1 回学生員卒業研究発表講演会, 2010 年 3 月 9 日, 宮崎.

③ Masamichi Kohno et al., Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes by Laser Vaporized Catalytic CVD Technique, JOINT INTERNATIONAL SYMPOSIA ON 3rd MICRO & NANOTECHNOLOGY and MICRO/NANOSCALE ENERGY CONVERSION & TRANSPORT-2010, 2010 年 3

月 22 日, ソウル (韓国).

④ 平 憲作ら, レーザー蒸発 CCVD 法による単層カーボンナノチューブの生成, ナノ学会, 2008 年 5 月 7 日, 福岡.

⑤ 平 憲作ら, レーザーアブレーションを用いた SWNT 生成において触媒金属種がおよぼす影響, 2008 年度日本機械学会年次大会, 2008 年 8 月 6 日, 横浜.

⑥ 平 憲作ら, サイズ選別した金属粒子を用いた CNT 生成の試みエアロゾル科学・技術研究討論会国際シンポジウム 2008, 2008 年 8 月 22 日, 金沢.

⑦ Masamichi KOHNO et al., Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes by Laser Vaporized Catalytic CVD Technique, KAIST Kyushu University Joint Seminar 2008, 2008 年 9 月 20 日, Dejoan Korea

⑧ 大仲泰憲ら, レーザー蒸発 CCVD 法による単層カーボンナノチューブ生成において触媒金属種がおよぼす影響第 44 回日本伝熱シンポジウム, 2007 年 05 月, 長崎.

⑨ Yasunori ONAKA et al., SYNTHESIS OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES BY LASER VAPORIZED CATALYTIC CVD TECHNIQUE, Conference on Laser Ablation 2007, 2007 年 9 月, テネリフェ・スペイン.  
他 6 件

[その他]

ホームページ等

<http://gibbs.mech.kyushu-u.ac.jp/index-j.html>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

河野 正道 (KOHNO MASAMICHI)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号 : 50311634