

機関番号：14101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20510104

研究課題名（和文） カーボンと金属の一次元ナノ複合構造の触媒フリー形成

研究課題名（英文） Catalyst free fabrication of one dimensional nanostructures composed of carbon and metals

研究代表者

小海 文夫 (KOKAI FUMIO)

三重大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40345997

研究成果の概要（和文）：高圧 Ar ガス中での Cu とグラファイトのレーザー蒸発法により、一次元ナノ複合構造、Cu ナノワイヤーを完全に内包するカーボンナノチューブが触媒フリーで形成できることがわかった。また、Si とグラファイトのレーザー蒸発法でも、2 種類の一次元ナノ複合構造、SiC ナノワイヤーを完全に内包するカーボンナノチューブと SiC ナノワイヤーが形成された。高温・高密度の条件でカーボンと Cu または Si の溶融体が形成され、析出成長が起こることを示唆する。

研究成果の概要（英文）：One-dimensional nanostructures-carbon nanotubes filled completely with Cu nanowires-were synthesized by laser vaporization of Cu and graphite under high-pressure Ar gas atmosphere without the help of catalysts. Two types of one-dimensional nanostructures-carbon nanotubes filled completely with SiC nanowires and SiC nanowires-were also synthesized by laser vaporization of Si and graphite. We suggest that the one-dimensional nanostructures are grown from molten composite particles composed of carbon and Cu or Si under the condition of high temperature and pressure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：ナノカーボン，複合ナノ物質，レーザープロセッシング

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：カーボン，金属，ナノ複合構造，ケイ素，銅，触媒フリー，レーザー

## 1. 研究開始当初の背景

(1) ナノカーボン物質は様々な分野でのナノテクノロジーの基盤となり、将来の発展に貢献できる魅力的な材料である。1991年の多層カーボンナノチューブ(CNT)の発見以来、単層CNT、ナノオニオン、カーボンナノホーンなどが形成され、それらの特性や応用可能性が研

究されている。しかしながら、高度形成制御(例えば、CNTの直径やカイラリティ)、デバイスとしての応用の場合における金属などの他物質との境界の制御(例えば、接触抵抗の低減、ポリマー樹脂の高強度化における界面での相互作用の増大)など、克服すべき重要な課題が多々存在している。

(2) レーザー蒸発法はアーク放電法、熱化学気相成長法などと共に、CNTなどのナノカーボン物質形成に使用されてきた。レーザー蒸発法では、原料であるグラファイト固体(金属の触媒作用を利用する場合には、少量の金属を混合)に強いレーザー光を照射する。カーボン原子や小さなサイズのクラスターの発生、凝集、グラファイト化(金属触媒または熱エネルギーの作用)を経て、ナノカーボン物質が形成される。

(3) 本研究代表者らは、異なった圧力のArガス中にレーザー蒸発により生成させたカーボンクラスターなどを閉じ込めることからナノ構造の形成制御の研究を行ってきた。凝集や冷却過程を変化させ、構造の異なったナノカーボン物質を形成できることを明らかにした。例えば、0.1 MPaから0.8 MPaのArガス圧下で、グラファイトに500ミリ秒程度のパルスレーザー照射を行うことにより、カーボンナノホーン粒子、プレートレットグラファイト粒子および多面体グラファイト粒子が形成できる。これらの生成物の違いは、Arガス中に閉じ込められたカーボン種の存在密度、冷却される過程での温度勾配などに依存して、異なったグラファイト化作用(熱エネルギーによる $sp^2$ カーボンのネットワーク形成、層構造や多面体構造形成)が引き起こされるためと考えられる。特に、高圧ガス雰囲気では存在密度の影響は大きく、窒素または $CF_4$ ガス中では、窒素化またはフッ素化(表面にしわ構造が発生)される多面体グラファイトが生成することもわかった。

(4) さらに予備的な検討として、高圧ガス雰囲気下でのカーボンとCuの混合系での実験を試みた。Cuのような通常ではカーボンと相互作用しにくい金属の場合でも、雰囲気ガス圧を高くすることにより、単層または多層CNTとCuナノワイヤーの一次元ナノ複合構造を形成できた。また、Si混合系でも試みたが、SiCナノワイヤーの内包の達成が可能であった。以上のことから、高温・高密度状態でのカーボンの関与する相互作用(特に、金属との相互作用)に興味を持ち、本提案の応募に至った。

## 2. 研究の目的

(1) レーザー蒸発法を用いて、常圧からさらに10倍程度までの高圧下で、カーボン種とCuおよびSiの他、数種類の金属種との挙動の制御を試みた。高温状態を維持した状態で、強制的に存在密度を増加し相互作用させた。従来法とは異なる触媒フリーで、カーボンと金属の新規一次元ナノ複合構造を探索・形成し、

成長での新たな物理現象の関与の有無の解明にも挑戦することを目的とした。

(2) さらに、その特性評価、導材料等としての応用可能性の基礎検討を行うことも目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) 平成20年度では、ナノ複合構造形成用の連続レーザー照射可能なチェンバーの作製、金属材料の選択、複合体形成実験および生成物解析を行った。教員2名の他、当研究室に所属する大学院生2名、学部4年生2名で研究を進めた。

(2) 平成21および22年度では、カーボンと金属のナノ複合構造の形成条件の最適化や収率の改善、生成物の構造解析、成長機構解明、特性評価と応用可能性探索から研究を進めた。教員2名の他、大学院生4名、学部4年生4名が構成員であった。

## 4. 研究成果

(1) 平成20年度では、カーボンに対する溶解度が異なるCu, Si, B, Fe, Ni, Ag, Al, Gd, Yなどの金属を選択し、グラファイトにそれぞれの金属を混合したものを原料にして、ナノ複合構造形成と構造制御を試みた。走査型電子顕微鏡による生成物の全体像の把握や収率の評価、透過型電子顕微鏡(TEM)による生成物の微細構造の観察から検討した。

その結果として、CuおよびSiの場合のみ、一次元ナノ複合構造形成が起こることがわかった。図1に示すように、Cuの場合には、1層から5層程度のCNTがCuナノワイヤーを完全に内包した構造であった。平均外径は20 nmであり、狭い分布を示した。

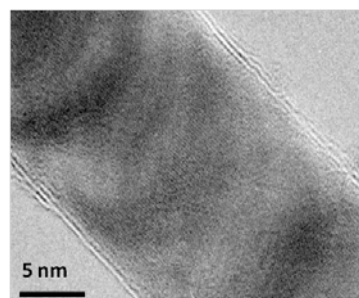


図1 Cuナノワイヤー内包CNTのTEM像の例

Siの場合には、図2に示すように、SiCナノワイヤーを内包したCNT(Cuの場合に比べて多い20から30の層数)が形成されることがわかった。これらCuおよびSiでの一次元ナノ複合構造形成は、グラファイトへの金属の混合量および雰囲気ガス圧に大きく依存していた。形成された一次元ナノ複合構造の

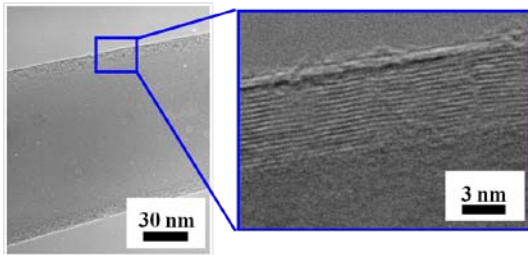


図2 SiCナノワイヤーを内包したCNTのTEM像の例

片方の先端には球または楕円状の構造体が付着している様子がTEM観察からわかり、高温状態での不安定な溶融体形成後、自己的な触媒作用から複合構造形成が起こることが示唆された。

他の金属の場合には、金属を内包したカーボンナノカプセルとナノホーン凝集構造、多面体やナノカプセルの内包構造、うに型と呼ばれる触媒金属から生え出したような構造を示す単層CNT、多層CNTなどの形成が起こることがわかった。

(2) 平成21年度では、昨年度の研究で明らかになった一次元ナノ複合構造形成について、CuおよびSiの二つの場合に集中して研究を進めた。TEMによる生成物の微細構造の観察から構造解析を進め、電子線回折パターン、ラマン散乱分光法などを併用し、グラファイト性や金属の含有状態、特性などの評価を行った。

Cuの場合では、1層から数層のCNTが銅ナノワイヤーを内包した構造(平均外径は約20 nm)が形成されたが、3層までのものが多いことが明らかになった。ラマンスペクトルから高温で形成されるほど、グラファイト性が向上することもわかった。電子線回折パターン(図3)の解析から銅ナノワイヤーは面心立方構造を示す多結晶であった。300本以上のCu

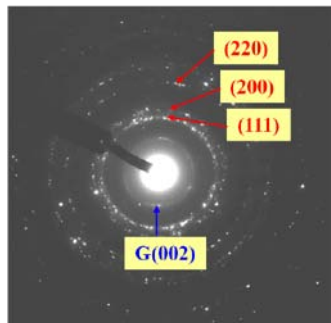


図3 Cu内包CNTの電子線回折パターン

ナノワイヤー内包CNTをTEMにより観察したが、空のCNTはまったく存在しなかった。空

のCNTが多く存在する従来の金属内包CNT形成とは異なった非常に興味深い結果である。また、熱に対する挙動(ナノサイズ化による融点の低下や内包されているナノワイヤーの動的な挙動)を検討した。600°C程度の低い温度でも、Cuナノワイヤーに動きがみられ、CNTの外に流失することが明らかになった。Cuナノワイヤー内包CNTの導電性の評価を行ったところ、バルクのCuと同じ程度の値を示した。

Siの場合にも形成された300本以上のSiCナノワイヤー内包CNT(20から30層のグラファイト層)についても、TEMにより観察した。Cuの場合と同様に、空のCNTは存在しないことがわかった。また、反応条件の違いより、三角形や六角形として観察されるプレートレット状のSiC(図4)、異なった一次元ナノ構造であるSiを多く含むアモルファスSiCナノワイヤー(図5)などが形成されることもわかった。カーボンやSiの存在密度、雰囲気Arガスとの衝突による冷却速度、温度勾配などが、異なったナノ構造形成に多大な影響を及ぼすと推測された。

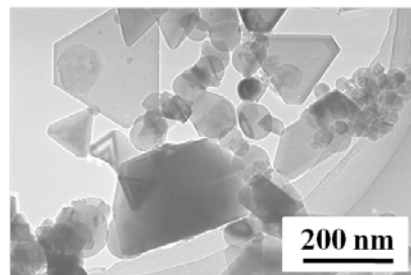


図4 SiCプレートレットのTEM像

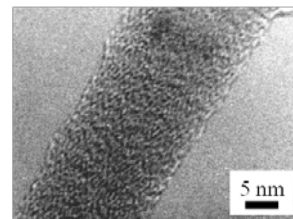


図5 アモルファスSiCナノワイヤーのTEM像

(3) 平成22年度では、グラファイトにCuおよびSiを添加した材料をレーザー蒸発用のターゲットとして、カーボンとの相対的な存在密度、雰囲気Arガスとの衝突による冷却速度、温度勾配などから、さらなる選択的形成制御へと発展させた。Cuの場合では、1層から5層のCNTがCuナノワイヤーを完全に内包する構造に加えて、雰囲気Arガス圧をさらに制御することによりCuを内包するカーボンナノカプセル(直径50から150 nm、形態の異なる導電性材料として期待)を効率良く形成できる

こともわかった。

Siの場合には、アモルファスSiCナノワイヤー、SiCナノプレートレット、および結晶性SiCナノワイヤーを内包したカーボンナノチューブの構造解析をさらに進めた。図6に示すように、SiCナノプレートレットでは結晶性SiC(111)面に対応する0.25 nmの格子間隔や電子線回折パターンが観測された。

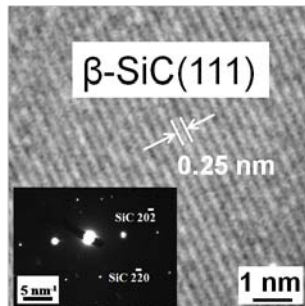


図6 SiCプレートレットのTEM像と回折パターン

また、1から2%程度の微量のSiの存在により、Siを含むグラファイト性多面体粒子の形成が促進されることがわかった。Si量と雰囲気Arガス圧がナノ構造や層数の制御、結晶性の制御などに重要であることを明らかにした。また、副生成物として、直径20 nm程度の純粋なSiのナノワイヤー(高分解TEM観察からアモルファスおよび結晶性構造)が得られ、Si単独での触媒フリーの形成機構(溶解Si粒子へのSiの供給、拡散および析出)が示唆された。さらに、Cuナノワイヤー内包CNTの導電性についても研究を進め、良好なCu内包の効果があることがわかった。様々な温度での加熱による内包Cuナノワイヤーの移動挙動との相関性などから、Cuナノワイヤーの存在状態や結晶性が関与していると推定した。

(4) 本研究で明らかになった触媒フリーでの一次元ナノ複合構造形成には、従来の結晶相形成とは異なり、高温・高密度において、ひずみが発生するような金属への過剰なカーボンの溶解から冷却に伴う安定相の析出等の過程が関与することが示唆される。また、サイズに依存した相変化などの新たな物理現象の関与も示唆され、国内外における従来の研究にはまったく見られない研究である。ナノデバイスなどの構築には、しばしば触媒が不純物になる問題があるが、本研究での触媒フリー成長は不純物のない成長プロセスとして、波及効果は大きい。

##### 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10件)

①F. Kokai, I. Nozaki, T. Okada, A. Koshio, T. Kuzumaki, Efficient growth of multi-walled carbon nanotubes by continuous-wave laser vaporization of graphite containing B<sub>4</sub>C, Carbon, 49, 1173-1181, 2011, 査読有

②小海文夫, 内山訓宏, 亀田優人, 小塩明, レーザーアブレーションによるケイ素-炭素ナノ構造の形成, 電気学会資料, OQD-11-001~009, 7-12, 2011, 査読無

③F. Kokai, K. Uchiyama, T. Shimazu, A. Koshio, Fabrication of two types of one-dimensional Si-C nanostructures by laser ablation, Appl. Phys. A 10, 497-502, 2010, 査読有

④F. Kimura, K. Asaka, H. Nakahara, F. Kokai, Y. Saito, Electric and mass transport of a carbon nanotube encapsulation a copper nano-rod studied by in-situ transmission electron microscopy, J. Nanosci. Nanotech. 10, 3907-3909, 2010, 査読有

⑤F. Kokai, T. Shimazu, K. Adachi, A. Koshio, Y. Takahashi, Fabrication of completely filled carbon nanotubes with copper nanowires in a confined space, Appl. Phys. A 97, 55-62, 2009, 査読有

⑥F. Kokai, N. Tachi, K. Kobayashi, A. Koshio, Structural characterization of single-wall carbon nanohorn aggregates hybridized with carbon nanocapsules and their formation mechanism, Appl. Surf. Sci. 255, 9622-9625, 2009, 査読有

⑦小海文夫, ナノカーボンの修飾および金属等との複合構造形成, 表面技術協会第119回講演大会講演要旨集, 314-318, 2009, 査読無

⑧小海文夫, レーザー蒸発法によるカーボンナノチューブおよび金属内包構造の形成, 電気学会研究会資料, OQD-09-32~43, 27-30, 2009, 査読無

⑨小海文夫, レーザ蒸発法による多層カーボンナノチューブと銅内包構造の形成, ニューダイヤモンド, 92, 32-33, 2009, 査読無

⑩小海文夫, 球状グラファイトの形成とその特性ダイヤモンド, 89, 9-16, 2008, 査読無

[学会発表] (計25件)

①野口絵理子, 野崎伊織, 千種甫, 多野上 誉, 小塩明, 小海文夫, ケイ素またはホウ素を含むグラファイトのレーザー蒸発により成長したグラファイト性多面体の精製およびキャラクタリゼーション, 第40回記念フレーザーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2011年3月9日, 名城大学

②小海文夫, 野口絵理子, 多野上 誉, 小塩明, レーザー蒸発法によるグラファイト性多面体の形成, 電気学会, 光・量子デバイス研究会, 2011年3月4日, 富山県立大学

③内山訓宏, 亀田優人, 千種甫, 野口絵理子, 小塩明, 小海文夫, レーザー蒸発による4種類の炭素/ケイ素ナノ構造形成, 第24回ダイヤモンドシンポジウム, 2010年11月18日, 東京工業大学

④山崎貴之, 小塩明, 小海文夫, アルコールCVD法による硫化ニッケルナノワイヤー内包カーボンナノチューブの成長, 2010年秋季第71回応用物理学会学術講演会, 2010年9月16日, 長崎大学

⑤小塩明, 山本誠, 小海文夫, アルコールアーク放電法による硫化銅ナノワイヤー内包カーボンナノチューブおよび多面体グラファイト粒子の高効率形成, 2010年秋季第71回応用物理学会学術講演会, 2010年9月16日, 長崎大学

⑥亀田優人, 内山訓宏, 小塩明, 小海文夫, グラファイト/シリコンのレーザー蒸発によるSiCプレーレットの形成, 2010年秋季第71回応用物理学会学術講演会, 2010年9月15日, 長崎大学

⑦F. Kokai, K. Uchiyama, H. Chigusa, I. Nozaki, E. Noguchi, Y. Kameda, A. Koshio, Growth of graphitic polyhedra, SiC platelets, and carbon nanotubes filled with SiC nanowires by laser ablation, The International High-Power Laser Ablation (HPLA 2010) Conference, 2010年4月19日, Eldrado Hotel & Spa, Santa Fe, USA

⑧小塩明, 木村芳親儀, 山本誠, 鬼頭大信, 小海文夫, 銅内包カーボンナノチューブの分離・精製とアルコールアーク放電法による高効率生成, 第57回応用物理学会関係連合講演会, 2010年3月18日, 東海大学

⑨小海文夫, 内山訓宏, 亀田優人, 小塩明, レーザーアブレーションによるケイ素-炭素ナノ構造の形成, 電気学会, 光・量子デバイス研究会, 2010年3月5日, 尾道商業会議所記念館

⑩小塩明, 山本誠, 祇園和輝, 小海文夫, アルコール放電法による銅内包カーボンナノチューブと多面体グラファイト粒子の形成,

第38回フレーザーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2010年3月2日, 名城大学

⑪F. Kokai, K. Uchiyama, T. Shimazu, A. Koshio, Fabrication of completely filled carbon nanotubes with copper or silicon carbide nanowires by laser vaporization, 10th International Conference on Laser Ablation, 2009年11月26日, Furama Riverfront Hotel, Singapore

⑫F. Kokai, I. Nozaki, T. Okada, A. Koshio, Efficient growth of multi-wall carbon nanotubes by room temperature laser vaporization, 10th International Conference on Laser Ablation, 2009年11月26日, Furama Riverfront Hotel, Singapore

⑬小海文夫, 野崎伊織, 小塩明, レーザー蒸発法により形成される多層カーボンナノチューブの直径および層数, 第23回ダイヤモンドシンポジウム, 2009年11月19日, 千葉工業大学

⑭千種甫, 野崎伊織, 小塩明, 小海文夫, レーザー蒸発法による多面体グラファイト形成のSiまたはB添加による促進, 第70回応用物理学会学術講演会, 2009年9月9日, 富山大学

⑮内山訓宏, 小塩明, 小海文夫, グラファイト/シリコンのレーザー蒸発による一次元構造の形成, 第70回応用物理学会学術講演会, 2009年9月9日, 富山大学

⑯野崎伊織, 岡田貴司, 小塩明, 小海文夫, レーザー蒸発により形成される多層カーボンナノチューブの外径と内径, 第70回応用物理学会学術講演会, 2009年9月9日, 富山大学

⑰市古晴久, 小塩明, 井上剛, 鈴木健太郎, 小海文夫, メタルフリー熱CVD法によるカーボンナノチューブ/ナノファイバーの成長条件の検討, 第70回応用物理学会学術講演会, 2009年9月9日, 富山大学

⑱千種甫, 野崎伊織, 小塩明, 小海文夫, レーザー蒸発法による多面体グラファイト成長のケイ素またはホウ素添加による促進, 第37回フレーザーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2009年9月2日, つくば国際会議場

⑲F. Kokai, T. Okada, I. Nozaki, A. Koshio, T. Kuzumaki, Born-catalyzed growth of multi-wall carbon nanotubes and their mechanical properties, American Physical Society, 2009 March Meeting, 2009年3月18日, D. L. Lawrence Convention Center, Pittsburgh, USA

⑳小海文夫, ナノカーボンの修飾および金属等との複合構造形成(依頼講演), 表面技術協会第119回講演大会, 2009年3

月16日, 山梨大学

㉑ 小海 文夫, レーザー蒸発法によるカーボンナノチューブおよび金属内包構造の形成, 電気学会, 光・量子デバイス研究会, 2009年3月6日, 九州大学

㉒ 小塩 明, 鬼頭大信, 小海 文夫, 高充填・長尺銅ナノワイヤー内包カーボンナノチューブ, 第35回炭素材料学会年会, 2008年12月5日, 筑波大学

㉓ 小海 文夫, 島津智行, 足立一磨, 高橋裕, 小塩 明, 銅または炭化ケイ素をナノワイヤーを完全内包したカーボンナノチューブ形成, 第22回ダイヤモンドシンポジウム, 2008年10月21日, 早稲田大学

㉔ F. Kokai, N. Tachi, K. Kobayashi, A. Koshio, Structural characterization of single-wall carbon nanohorn aggregates hybridized with carbon nanocapsules and their formation mechanism, 6th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications, 2008年9月10日, ホテルロイトン札幌

㉕ 小海 文夫, 島津智行, 足立一磨, 高橋裕, 小塩 明, ナノワイヤー完全内包カーボンナノチューブのレーザー蒸発による簡単な形成, 第35回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2008年8月29日, 東京工業大学

[図書] (計1件)

㉖ Fumio Kokai (第16章執筆), Advances in Composite Materials for Medicine and Nanotechnology, InTech - Open Access Publisher, 2011, 445-476

[その他]

ホームページ等

<http://www.nano.chem.mie-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小海 文夫 (KOKAI FUMIO)  
三重大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 40345997

### (2) 研究分担者

小塩 明 (KOSHIO AKIRA)  
三重大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 70362358