

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月6日現在

機関番号：33919

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22310071

研究課題名（和文） アークジェットプラズマを用いたカーボンナノチューブの形成メカニズムの解明

研究課題名（英文） Clarification of growth mechanism of carbon nanotubes by arc plasma evaporation

研究代表者

平松 美根男 (HIRAMATSU MINEO)

名城大学・理工学部・教授

研究者番号：50199098

研究成果の概要（和文）：アークプラズマ法による単層カーボンナノチューブ合成に着目し、合成メカニズムに関する知見を得るために、単層カーボンナノチューブ合成中のプラズマを分光学的手法により計測した。プラズマの発光分光ならびに Mie 散乱分光によるプラズマの診断と、Raman 散乱分光ならびに透過型電子顕微鏡（TEM）によるカーボンナノチューブの結晶性の評価を合わせて、品質の良い単層カーボンナノチューブの合成パラメータの最適化を行うとともに、成長モデルを提案した。

研究成果の概要（英文）：High-crystalline single-walled carbon nanotubes were mass-produced using arc plasma evaporation of carbon electrodes including Ni and Y catalysts. Optical emission intensities corresponding to C<sub>2</sub>, Ni and Y species in the arc plasma were measured as a function of arc current. The behaviors of particles yielded by evaporation of carbon electrode were also investigated using Mie scattering spectroscopy. Crystallinity of synthesized carbon nanotubes was evaluation using Raman spectroscopy and transmission electron microscopy observation. On the basis of the information obtained using optical emission spectroscopy and Mie scattering spectroscopy combined with the evaluation of products, growth model of high-quality carbon nanotubes using arc plasma evaporation was proposed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	7,600,000	2,280,000	9,880,000
2011年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2012年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
年度			
年度			
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野：複合新領域

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：ナノ粒子・ナノチューブ

## 1. 研究開始当初の背景

(1) カーボンチューブは、超高アスペクト比（細い）、高電流密度耐性、高熱伝導特性、高機械強度（引っ張り強さ）などに代表されるその特殊な物性値の高さから、燃料電池や電気二重層キャパシタなどのエネルギー分野、

今までにない新規の電子デバイスの開発を目指す半導体ナノエレクトロニクス、ナノメディシン、機械的強度の向上や電気特性の改善をはかるための複合材としての利用など、その興味は多くの分野にわたり、さらなる利用価値を探して国内外で精力的に研究が行

われている。

カーボンナノチューブの作製法としては、アーク放電法やプラズマ化学気相成長法、レーザー蒸発法などが提案されている。それぞれ一長一短があり、応用目的に応じて適した作製法が選ばれている。例えば、基板に垂直に配向したナノチューブ膜はプラズマ化学気相成長法を用いて合成されている。一方、結晶性の良いカーボンナノチューブを大量に合成するためにはアーク放電法が適している。その中でも安藤らは、カーボンチューブの効率的な合成法としてアークプラズマジェット法を開発し、単層のカーボンナノチューブを3分間で20mg オーダという高速合成に世界で初めて成功した (Chem. Phys. Lett. **373** (2003) 226)。

ここで作製されたカーボンナノチューブは、30 cm以上の巨大ネット状に成長する。また、作製された巨大ネットを精製したカーボンナノチューブは、全て単層カーボンナノチューブであるという驚くべき結果が得られている。しかしながらこれらを産業に応用するには、なお1桁以上の高速大量生産が求められている。

単層あるいは2層のカーボンナノチューブを現在よりも1桁以上高速に大量生産するためには、アークプラズマジェット法によるカーボンナノチューブの高速合成メカニズムを解明し、この知見に基づいた大量合成に適したプラズマ生成装置のデザインの実現が必要不可欠である。しかしながら、アークプラズマジェット法のプラズマの気相診断の例はなく、高速合成のメカニズムは明らかとなっていない。

(2) 申請代表者らは、これまでにプラズマ気相堆積法を用いてダイヤモンドや配向カーボンナノチューブの気相合成を手掛け、同時にプラズマ中のラジカル計測を行ってきた。近年、プラズマ中のラジカル密度計測法をはじめとする多くのプラズマ診断法を駆使するとともに、これらの知見に基づいたラジカル制御により、数層のグラフェンシートが2次元に広がる構造を有するカーボンナノウォールの配向・間隔・高さの成長制御を実現してきた (Jpn. J. Appl. Phys. **45**(2006) 5522 および Diamond Relat. Mater. **17**(2008) 1513)。

これらプラズマ中のラジカル密度計測法は、アークプラズマジェット法の気相診断にも有効であると考えられる。これら診断技術を駆使し、アークプラズマ中におけるカーボンナノチューブの形成メカニズムを明らかにすることが、さらなる大量合成実現の近道になると考えられる。

## 2. 研究の目的

プラズマ中のラジカル密度計測法をはじめとするプラズマ診断法を、安藤らが開発したアークプラズマジェット法に適用することで、単層ならびに2層カーボンナノチューブの高速成長メカニズムを解明し、これらの知見からさらに大量作製する手法を確立することを目的とする。

## 3. 研究の方法

(1) カーボンナノチューブ合成用アークプラズマおよびその周辺での粒子密度と温度の計測

アークプラズマ中の気相診断を実現するために、図1に示すような計測用ポート付のチャンバを構築し、カーボンナノチューブ製造中の発光分光計測およびMie 散乱分光によるプラズマ (ラジカル、粒子) 診断と、ラマン散乱分光および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察による生成物の評価を組み合わせるプロセスの最適化をはかる。

(2) 粒子密度・温度計測による単層カーボンナノチューブ形成メカニズムの解明

前項の諸計測の知見をもとに、アークプラズマを用いた高品質単層カーボンナノチューブの成長モデルを提案する。

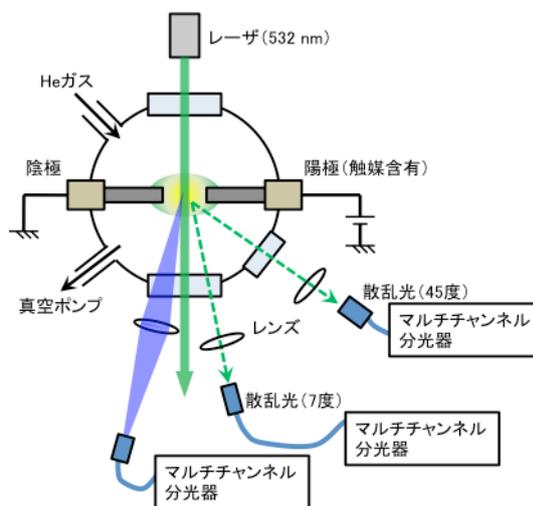


図1 単層カーボンナノチューブ合成およびアークプラズマ計測装置概略図

## 4. 研究成果

(1) アークプラズマを用いたカーボンナノチューブの合成

図2に、アーク電流 70A において形成された単層カーボンナノチューブのTEM像を示す。触媒粒子から成長した単層カーボンナノチューブのバンドル構造が確認できる。また触媒粒子は薄い炭素の膜で覆われている。図3は、電極の1分あたりの蒸発量を示しており、アーク電流の増加とともに、電極材料の蒸発量も増加している。

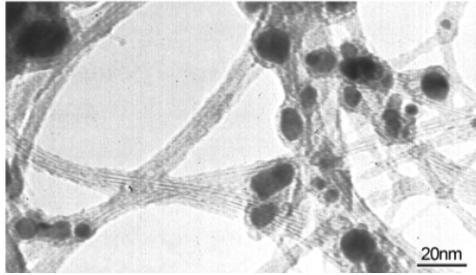


図2 合成した単層カーボンナノチューブのTEM像

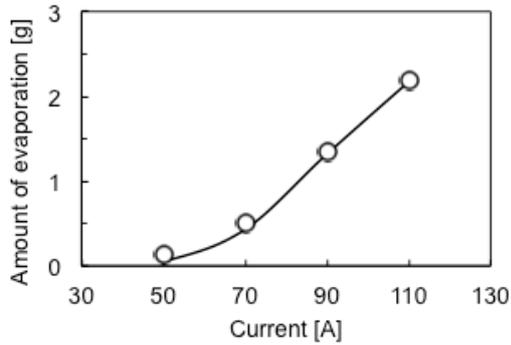


図3 炭素電極の蒸発量

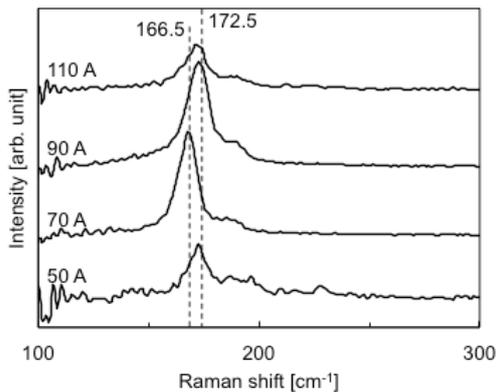


図4 合成した単層カーボンナノチューブのラマンスペクトル (ラジアルブリージングモード)

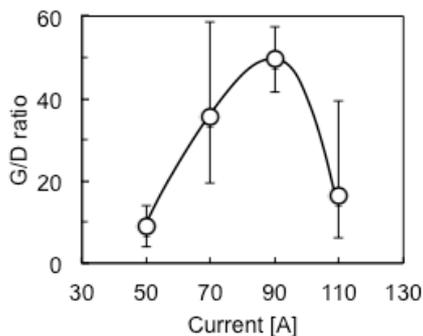


図5 ラマンスペクトルのG/D比

図4のラマンスペクトル (ラジアルブリージングモード) に示されるように、アーク電流を変化させた場合でも単層カーボンナノチューブが合成される。図5はラマンスペクトルのG/D比のアーク電流依存性を示しており、アーク電流の増加とともにG/D比が大きくなり、90A付近で最も結晶性の良い単層カーボンナノチューブが得られる。一方、これ以上のアーク電流の増加は、炭素源供給過多による結晶性の悪化につながる。

## (2) カーボンナノチューブ合成用アークプラズマおよびその周辺での粒子密度と温度の計測

図6は、アークプラズマからの発光スペクトルを示している。結晶性の良い単層カーボンナノチューブが得られるアーク電流90Aのときの様子を示しており、 $C_2$ ラジカルの振動回転スペクトルや触媒金属であるNiおよびYからの発光も観測されている。 $C_2$ ラジカルの振動回転スペクトルから算出された $C_2$ ラジカルの振動温度は4200K程度と見積もられた。

図7は $C_2$ ラジカルの振動温度のアーク電流依存性を示している。アーク電流50Aのときの振動温度は5300K程度であったが、アーク電流の増加とともに振動温度は減少し、70A以上ではほぼ一定となった。アーク電流の増加により炭素源の供給量は増え、衝突緩和により温度が下がったと考えられる。

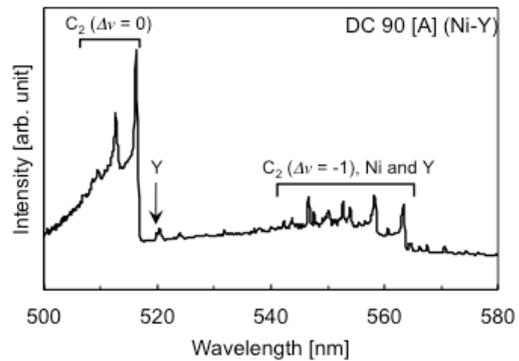


図6 アークプラズマの発光スペクトル

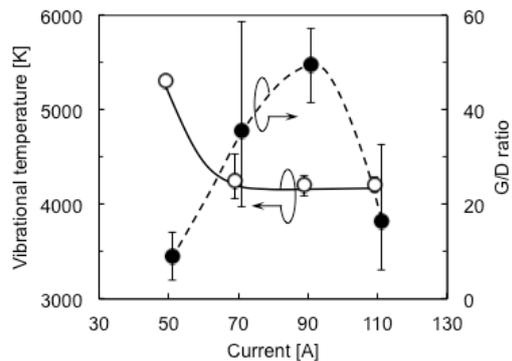


図7  $C_2$ ラジカルの振動温度のアーク電流依存性

図 8 は、アーク電流を変化させたときの、触媒金属 (Ni および Y) からの発光と C<sub>2</sub> ラジカルの発光強度の比の変化の様子を表している。アーク電流が 110A のとき、電極の蒸発によって生成される触媒金属の原子あるいはクラスターに対して過度の炭素源が供給されるため、カーボンナノチューブの結晶性が急激に低下している。

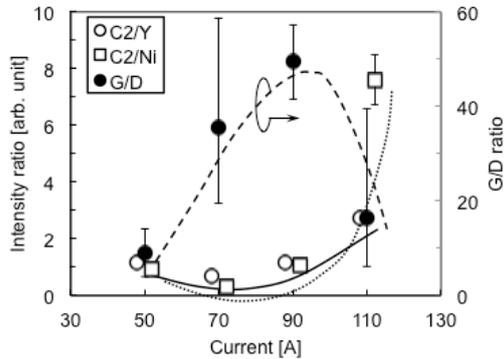


図 8 C<sub>2</sub> ラジカルと触媒金属 (Ni, Y) の発光強度比のアーク電流依存性

(3) ミー散乱分光法による時間分解粒子計測

図 9 は、波長 532 nm のレーザーを用いて、生成されるカーボンナノチューブのミー散乱計測を行い、前方 7 度と側方 45 度の方向から観測した散乱光の強度比の時間変化を、種々のアーク電流について表している。ミー散乱の場合、粒子のサイズが大きくなるにつれて前方への指向性が強くなり、側方および後方へはあまり散乱しなくなる。結晶性の良い単層カーボンナノチューブが得られる 70A および 90A では、側方に対する前方への散乱光強度比が増しており、成長し始めたカーボンナノチューブが凝集してクラスターを形成していることを示唆している。

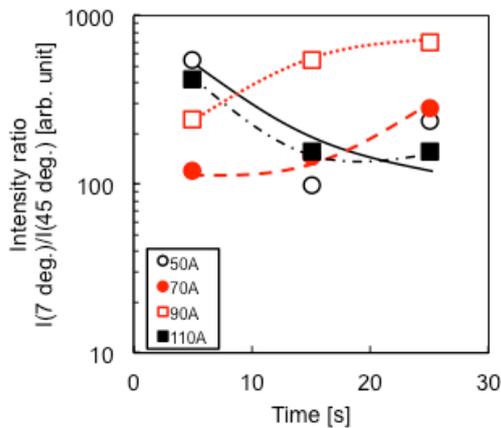


図 9 種々のアーク電流における Mie 散乱光強度比 (前方 7 度/側方 45 度) の時間変化

(4) アークプラズマを用いたカーボンナノチューブの成長モデル

本研究で得られた知見により、以下のようなカーボンナノチューブの成長モデルを提案する。

アークプラズマ中に電極の蒸発で生成された触媒金属クラスターに、炭素原子や C<sub>2</sub> ラジカルに代表される炭素源前駆体が付着し、内部に固溶する。熱対流によってプラズマの高温部から外に輸送された炭素含有金属クラスターから、温度低下に伴って炭素溶解度が低下して炭素が析出し単層カーボンナノチューブの成長が始まる。ここでは大きな触媒粒子から一度に多数の単層カーボンナノチューブが成長するのではなく、単層カーボンナノチューブの直径と同程度のサイズの触媒粒子から 1 本の単層カーボンナノチューブが成長する。輸送中に触媒粒子同士が結合し、単層カーボンナノチューブ同士もファンデルワールス力により互いに接近して、数 nm ~ 20nm 程度の触媒粒子粒子から数本の単層カーボンナノチューブの束が成長している形態となる。

触媒粒子から成長した単層カーボンナノチューブの束は、近くと同様に成長した束と絡み合い、ミー散乱で観測されるサイズのクラスターを形成する。これらが絡み合い、複雑に入り組んだ単層カーボンナノチューブの束がハイウェイジャンクションのような構造を作り出す、ネット状の構造物となってチャンバ壁に付着する。

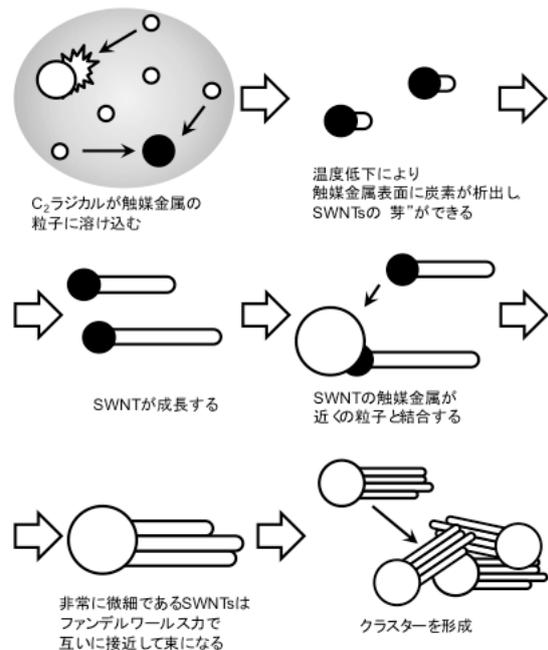


図 10 アークプラズマによるカーボンナノチューブの成長モデル

## 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 10 件)

- ① 安藤 睦, 太田貴之, 竹田圭吾, 伊藤昌文, 平松美根男, 鈴木智子, 井上 栄, 安藤義則, 堀 勝, 「Ni-Y 含有炭素電極を用いたアークプラズマ中の微粒子の挙動」, 2013 年春季 第 60 回応用物理学会学術講演会, 神奈川工科大学 (2013 年 3 月 29 日)
- ② A. Ando, K. Takeda, T. Ohta, M. Ito, M. Hiramatsu, T. Suzuki, S. Inoue, Y. Ando, and M. Hori, “Diagnostics of particles in arc plasma for synthesizing single-wall carbon nanotubes”, 5th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, Nagoya University (2013 年 1 月 30 日)
- ③ A. Ando, K. Takeda, T. Ohta, M. Ito, M. Hiramatsu, T. Suzuki, S. Inoue, Y. Ando, M. Hori, “Measurement of particles in arc plasma for synthesizing single-wall carbon nanotubes using light scattering spectroscopy”, 30th Symposium of Plasma Processing, Hamamatsu (2013 年 1 月 22 日)
- ④ 安藤 睦, 竹田圭吾, 太田貴之, 伊藤昌文, 平松美根男, 鈴木智子, 井上 栄, 安藤義則, 堀 勝, 「Ni-Y 触媒を用いたカーボンナノチューブ合成アークプラズマ中の微粒子の挙動」, 2012 年秋季 第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛大学・松山大学 (2012 年 9 月 11 日)
- ⑤ 安藤 睦, 太田貴之, 伊藤昌文, 平松美根男, 鈴木智子, 井上 栄, 安藤義則, 堀 勝, 「単層カーボンナノチューブ高速合成のためのアークプラズマの分光診断」, 2012 年春季 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学 (2012 年 3 月 17 日)
- ⑥ A. Ando, T. Ohta, M. Ito, M. Hiramatsu, T. Suzuki, S. Inoue, Y. Ando, M. Hori, “Optical emission characteristics of arc plasma for synthesizing carbon nanotubes”, The 5th International Conference on Plasma-Nanotechnology & Science, Inuyama (2012 年 3 月 9 日)
- ⑦ A. Ando, T. Suzuki, S. Inoue, T. Ohta, M. Hiramatsu, Y. Ando, M. Ito, M. Hori, “Optical emission spectroscopy of arc plasma for synthesizing carbon nanotubes”, 4th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, Chubu University (2012 年 3 月 7 日)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

平松 美根男 (HIRAMATSU MINEO)  
名城大学・理工学部・教授  
研究者番号：50199098

### (2) 研究分担者

安藤 義則 (ANDO YOSHINORI)  
名城大学・理工学部・教授  
研究者番号：30076591

### (3) 連携研究者

伊藤 昌文 (ITO MASAFUMI)  
研究者番号：10232472  
堀 勝 (HORI MASARU)  
研究者番号：80242824