

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：13601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24655008

研究課題名(和文) 磁場によるカーボンナノチューブのキラリティー制御

研究課題名(英文) Chirality control of carbon nanotubes due to magnetic fields

研究代表者

尾関 寿美男(OZEKI, Sumio)

信州大学・学術研究院理学系・教授

研究者番号：60152493

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：形状磁気異方性の単層カーボンナノチューブの生成過程に10Tまでの強磁場を印加して、磁場によるカイラリティー制御の可能性を検討した。そのため、化学蒸気分解法(CVD法)と液層分解法のための磁場中高温加熱炉を製作した。アルコールの種類、温度、触媒金属などを変えて、磁場の影響を調べた。液相分解法とCVD法ともに、磁場による230cm⁻¹の付近のラマン線の選択的成長が観測された。また、CNTが単層か多層かによらず、磁場効果は4T以上で現れた。ラマン散乱と紫外可視吸収スペクトルの結果によると、カイラル指数や金属性・半導体性が磁場によって制御できる兆候があり、磁場による不斉誘導の可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：Single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) show various electrical properties, depending on their chiral structure. Therefore, chirality control of SWCNTs should be necessary for their application. In this study, we investigated magnetic field effects on structures of SWCNTs at various synthetic conditions, using the chemical vapor deposition and liquid decomposition methods under a superconducting magnet. Diameters, chiral indexes, and crystallinity of SWCNTs prepared by CVD and LD methods of ethanol at 1073 K were examined with Raman spectroscopy. Over 4 T magnetic field effects were detected; i.e., appearance of the 230 cm⁻¹ Raman band. Diameter of SWCNTs prepared at 10 T tended to decrease and metallic SWCNTs grew more preferentially than semiconducting one. The distributions of diameter and crystallinity of SWCNTs were narrowed by magnetic fields. Using a small amount of catalyst or poor condition for growth of SWCNTs such magnetic field effects on SWCNTs were enhanced very much.

研究分野：化学

キーワード：磁場 磁場配向 カーボンナノチューブ シングルウォールカーボンナノチューブ キラリティー ラマン散乱 CVD法

1. 研究開始当初の背景

静磁場の作用には、磁気異方性による配向、ローレンツ力による輸送・回転・渦、スピン効果による反応経路制御といった理論的に解明されているものから、現在の理論の枠組みからは未知の作用まであり、磁場のかかわる現象が科学的観点から大きな注目を集めている。反磁性物質を対象にする「磁場を利用した新しい科学」(磁気科学)は世界的な広がりを見せている。反磁性物質の磁場制御は熱力学的には不可能とされていたが、共同的にドメインが磁場応答する場合には驚くほど大きな構造変化を引き起こした。たとえば、10Tの磁場を印加すると体積相転移ゲルは可逆的に大きく収縮・膨張し、脂質ベシクルは磁場分裂・融合によって粒径分布を変化させた。シリカの八ニカム状ナノ細孔を膜面にほぼ完全に垂直配向させることにも世界で初めて成功した。炭素系においても、多層カーボンナノチューブ(MWCNT)の磁場による屈曲は理論的に共同配向で説明されることがわかった。炭素原子数の少ない単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は磁場によって配向しなかったが、基板との相互作用を通してサイクロトロン運動などの左右性のある動的効果が期待される。しかし、多くの磁場制御の成功例にもかかわらず、これまで磁場は、分子レベルは勿論、コロイドレベルでのキラリティーの制御に成功していない。

2. 研究の目的

カーボンナノチューブの生成過程の化学種(ラジカル, イオン, フラグメント)とチューブの磁氣的相互作用を利用して核生成から成長までの構造形成の全過程に磁場を有効に働かせて、磁気異方性の大きいベンゼン環の集積体である形状磁気異方性ナノチューブのグラフェン網面内のキラリティー(左右性)を磁場制御し、一方のみを選択的に生成できるかを検証する。また、物性の観点からはカイラル指数(チューブの太さや電導性)の磁場制御も目指す。そのため、化学気相成長法(CVD法)や新規液相分解法(LD法)による生成過程の化学種とCNT自身との磁氣的相互作用を利用して、SWCNTの直径の選択的合成やカイラル指数の磁場制御を目的とする。

コロイド次元での磁場不斉誘導を実証す

ることによって磁場が左右性を支配しうることを示すと同時に、やがては分子レベルでの不斉誘起へと展開する。

3. 研究の方法

超伝導マグネットの強磁場(<10T)中高温電気炉(<1500K)を改良して、化学気相成長法(CVD法)による生成過程の化学種とCNT自身との磁氣的相互作用を利用した磁場制御を試みた。また、炭素源に有機溶媒を使用して、通電加熱した炭素基板上にSWCNTを生成させるLD分解法装置を製作して、磁場中でパルス過熱した。LD法はCNTの成長速度がきわめて速いと考えられる他、電場が基盤に存在するために電場の効果も磁場に縦走されると期待でき、CVD法とは異なる磁場効果が期待できる。一方、両効果を比較して共通の磁場効果を抽出し、キラリティーへの普遍的磁場効果を抽出する。

4. 研究成果

強磁場中で、触媒の種類と量、温度、圧力、炭素源としてのアルコールの種類と状態(気体と液体)を変えて生成物を得、それらをラマンスペクトル、紫外可視吸収スペクトル、元素分析などによって検討した。

SWCNTをエタノール蒸気を用いたCVD法で磁場中合成した。Co/Mo触媒の方がNi/Cu触媒よりも磁場による生成物選択性高く、4T以上の磁場の印加によって高ラマン波数(230 cm^{-1})にピークが出現し、磁場による直径の減少を示した。金属性のみならず、半導体性SWCNTの磁場生成が示唆された。また、触媒量は少ない方がこの磁場選択性は強く表れた。結晶性は、Co/Mo触媒を用いると磁場によって低温側で改善されるが、Ni/Cu触媒を用いるとどの温度でも改善された。

磁場中で、アルコールの種類、パルス加熱の出力を変えて液相分解法によるSWCNTの合成を行った。液相分解法はアーク放電法、CVD法、レーザーアブレーション法などの代表的生成法ではないが、簡便な大量合成や修飾の多様性の観点から興味深い。電極に固定されたカーボンペーパー(基板でもある)上に電力を変えながら通電したところSWCNTが生成した。基板として、シリコンウエハー、セラミックなどを試したが、カーボンペーパーが

SWCNT 生成に適していることがわかった。SWCNT 生成の触媒としては、コバルトを含有することが必須であることがわかった。磁場中では直径が太い SWCNT の成長が抑制され直径が細い SWCNT の成長が促進された。この結果は磁場中で CVD 法により生成した SWCNT の特徴と一致した。15T のパルス磁場の連続照射による構造制御は成功しなかった。

液相分解法による結果と CVD 法による結果には、磁場による 230cm^{-1} のラマン線の成長などの共通点がある。また、CNT が単層か多層かによらず、磁場効果の観点からは共通点がある。つまり、SWCNT への磁場効果は 4T 以上で現れたが、多層 CNT の磁場配向も同様に 4T 以上で現れた。これらを手がかりに、CNT 生成への磁場影響の機構解明に向けた取り組みがさらに必要である。

ラマン散乱と紫外可視吸収スペクトルの結果から、SWCNT のカイラル指数や金属性・半導体性を決定した。磁場による不斉誘導の兆候が得られ、磁場による分子不斉誘導への端緒となった。

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 1 件)

A. Sakaguchi, A. Hamasaki, S. Ozeki, *Chem. Lett.*, **2013**, 42, 304-306. 査読あり

[学会発表](計 12 件)

浜崎亜富, 内村仁, 坂口あゆみ, 高嶋泰正, 尾関寿美男, 「強磁場下で合成した単層カーボンナノチューブの構造」, 日本化学会 第 95 春季年会 (2015), 2015 年 3 月 26-29 日, 東京・日本大学 理工学部船橋キャンパス/薬学部

内村仁, 浜崎亜富, 坂口あゆみ, 尾関寿美男, 「金属触媒と炭素源の違いによる単層カーボンナノチューブの液相分解合成とそれらへの磁場効果」, 第 9 回日本磁気科学学会年会 (2014) 2014 年 11 月 13-14 日, 岐阜・高山市民文化会館

内村仁, 浜崎亜富, 坂口あゆみ, 尾関寿美男, 「液相分解法による単層カーボンナノチューブの磁場中合成」, 第 4 回 CSJ 化

学フェスタ (2014), 2014 年 10 月 14-16 日, 東京・タワーホール船橋 展示ホール

浜崎亜富, 内村仁, 関沼佑哉, 坂口あゆみ, 尾関寿美男, 「炭素物質における構造と機能の磁場による変化」, 第 65 回コロイドおよび界面化学討論会 (2014), 2014 年 9 月 3-5 日, 東京・東京理科大

J. Uchimura, A. Hamasaki, A. Sakaguchi, S. Ozeki, "Synthesis of single-wall carbon nanotubes with a liquid decomposition method under magnetic fields" 6th International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Fields, July 8th-11th, 2014, Okinawa, Japan

A. Hamasaki, A. Sakaguchi, Y. Sekinuma, J. Uchimura, S. Ozeki, "Magnetic control of structure and function of carbon materials" 6th International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Fields, July 8th-11th, 2014, Okinawa, Japan

内村仁, 浜崎亜富, 坂口あゆみ, 尾関寿美男, 「磁場による単層カーボンナノチューブ生成における直径変化」, 日本化学会第 94 春季年会 (2014), 2014 年 3 月 27-30 日, 名古屋・名古屋大

内村仁, 浜崎亜富, 尾関寿美男, 「液相分解法による単層カーボンナノチューブの合成とそれへの磁場効果」, 第 8 回日本磁気科学学会年会 (2013), 2013 年 11 月 20-22 日, 宮城・東北大

Atom Hamasaki, Ayumi Sakaguchi, Yuya Sekinuma and Sumio Ozeki, "Magnetic contribution to fabrication of carbon materials", 5th International Conference on Magneto-Science, October 13th-17th, 2013, Bordeaux, France

坂口あゆみ, 浜崎亜富, 尾関寿美男, 「磁場中で合成したカーボンナノチューブの配向と構造の変化」, 第 7 回日本磁気科学学会年会 (7th MSSJ), 2012.11.20-22, 京都

Atom Hamasaki, Ayumi Sakaguchi,

Yuya Sekinuma, Shou Yamamoto,
Yoshitaka Nishihara, Toyonari Sadatou,
Sumio Ozeki, "Magnetic field effects of
carbon crystallite of activated carbon
precursor and adsorption properties of
activated carbon from the precursors",
14th International Association of Colloid
and Interface Scientists, Conference,
May 13th-18th, 2012, Sendai, Japan

Ayumi Sakaguchi, Atom Hamasaki,
Sumio Ozeki, "Magnetic Orientation of
carbon nanotubes in growth process at
high temperature", 14th International
Association of Colloid and Interface
Scientists, Conference, May 13th-18th,
2012, Sendai, Japan

6 . 研究組織

(1)研究代表者

尾関 寿美男 (OZEKI, Sumio)

信州大学・学術研究院理学系・教授

研究者番号 : 60152493