

報告番号	甲 第 12293 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 **Study on synthesis of
carbon-nanomaterials in high-density
media plasma processes**
(高密度プラズマプロセス中におけるカー
ボンナノ材料合成に関する研究)

氏 名 安藤 睦

論 文 内 容 の 要 旨

カーボンナノ材料は、優れた物性を示すことから幅広い分野への応用が期待されている。単層カーボンナノチューブ (SWNTs) は 1 枚のグラフェンシートを筒状に丸めた構造をしており、機械的・電気的特性に優れているほか、その独特の構造から特異な物性を示す。ナノグラフェンはグレインサイズが数～数十ナノメートルのグラフェン材料で、グラフェンと同様な性質を示し、高い電子輸送特性や高アスペクト比を活かした応用が期待されている。これらの材料を短時間かつ高い結晶性で合成する手法として、SWNTs を合成するアークプラズマ法、ナノグラフェンを合成するアルコール液中プラズマ法が存在する。しかし、これらの手法で合成されるカーボンナノ材料の結晶性を決定する要因は未解明であり、結晶性の制御には経験に頼る部分が多い。本研究では SWNTs とナノグラフェンの成長機構、特にプラズマ中での化学種の反応過程と合成された材料の結晶性に着目し、結晶性を決定する因子の解明を目的として研究を行った。

第 3 章では、炭素電極[Ni-Y(4.2-1.0%)混合触媒含有] を用いアークプラズマ法による SWNTs 合成中のプラズマを発光分光法 OES により計測し、プラズマ中の炭素種と触媒金属の状態を発光スペクトルから取得し、SWNTs の結晶性に与える影響について明らかにした点を述べた。印加直流電流と He 雰囲気ガスの圧力などの条件を変化させた時の C₂ ラジカルと触媒金属の発光強度比(Ni/C₂ 及び Y/C₂)には、Raman 散乱分光法で評価した SWNTs の結晶性(G/D 比)の間に相関が認められることを見いだした。G/D 比が高い高結晶性の SWNTs が合成された時は電流値が小さく、He 圧力が低く、Ni/C₂, Y/C₂ の値が大きい。

これは、電流値が大きく、圧力が高い場合には電極の蒸発量が増加するため、プラズマ中の粒子密度の増加が、触媒粒子を炭素で覆い、SWNTs 成長が阻害され、G/D 比の低下をもたらす。同時に、衝突が増すと金属原子のクエンチング（非発光性遷移）が増加して発光強度比が低下する。また、電極蒸発量増加に伴い C_2 振動温度は低下した。アーク電流は過剰な蒸発で生成した C_2 に分散したためと考えられる。一方、電流増加に伴い黒体放射は上昇したが、圧力ではほとんど変化がなかった。アーク電流によって投入されるエネルギーが電極温度を上昇させ、圧力増加による冷却効果は見られないと考えられた。むしろ高压状態でもプラズマ領域に蒸発した粒子が比較的長時間留まり、陽極の蒸発量が増加したと考えられる。これらの結果より、原子化された触媒金属が高い結晶性を持つ SWNTs 合成において重要な役割を担い、プラズマ中での原子化された触媒金属の C_2 に対する存在率を高くすればよく、OES から SWNTs の結晶性の制御を行うモニタリングシステム機能を実現できることを示した。

第 4 章では、液中プラズマによるナノグラフェン合成の研究について述べた。メタノール(CH_3OH)、エタノール(C_2H_5OH)、1-ブタノール(C_4H_9OH)、1-ヘキサノール($C_6H_{13}OH$)を用いた合成中の OES による計測、合成したナノグラフェンの評価、プラズマ処理したアルコール中に含まれる成分分析の結果を示し、アルコール液中プラズマによるナノグラフェン合成機構を論じた。メタノールを用いた際には固体の生成物が得られなかったが、エタノールを用いた際には合成レートが 0.17 mg/min 、1-ブタノールが 0.49 mg/min 、1-ヘキサノールが 0.42 mg/min となり、炭素数が増えるほど合成レートが高くなった。結晶性では、ラマン散乱スペクトル上の G バンド成分のピーク半値全幅が、エタノールで 32.3 cm^{-1} と最も狭く、1-ブタノールで 44.1 cm^{-1} 、1-ヘキサノールで 48.8 cm^{-1} となることがわかり、分子中炭素原子数が少ないほど、高い結晶性が得られた。OES の結果より C_2 、 $H\alpha$ 、 Ar の発光と黒体放射からの幅広い発光が観察される。エタノール液中プラズマでは C_2 の振動温度、回転温度は 1770 K 、 1870 K であり、黒体放射温度が 4800 K であった。このように高温の反応場がカーボンナノ材料合成を促進し、結晶性が高くなる要因の一つと考えられた。プラズマで処理したアルコールに含有される物質をガスクロマトグラフィー質量分析 (GC-MS) で検出した。液中プラズマ処理後のメタノールからは、プラズマ処理後にメタノール以外の合成物質は含まれていなかった。エタノールでは、ベンゼン環を含む物質が検出され、1-ブタノールと 1-ヘキサノールからはベンゼン環を含む物質に加え、炭素鎖、炭素分枝を持つ物質が検出された。炭素鎖が短い方がベンゼン環を形成しやすいと考えたが、炭素鎖の β 開裂フラグメントを生じ、脱水素反応が進行させエチレンなどのアルケンが生じ、 C_2 の生成をもたらされる。これらの結果より、液中プラズマによるナノグラフェン合成には、最低 2 つの炭素原子を含むアルコールが必要であり、 C_2 が形成されやすいエタノールでは結晶性が高いことを明らかにした。

第 5 章では、 n -ヘキサン(C_6H_{14})とベンゼン(C_6H_6)を用いた液中プラズマによるナノグラフェン合成の研究について述べた。 n -ヘキサン(C_6H_{14})は 1-ヘキサノールと似た構造をし

ており、違いは炭素鎖末端が H か OH かである。ベンゼン(C₆H₆)はグラフェンの基本構造そのものである。合成レートはアルコールと比較して大幅に増加し、*n*-ヘキサンで 0.73 mg/min, ベンゼンは 6.98 mg/min となった。これら 2 種の液体を用いた場合、合成物は液中にとどまらずチャンバー内壁の気相部分、さらにはチャンバーと蓋の隙間からチャンバー外部に漏れ出てくる。このことから、気相中においても気化した液体がプラズマで分解されて合成反応が進行すると考えられる。結晶性はアルコールと比較して大きく低下し、*n*-ヘキサンの G バンド半値全幅は 53.3 cm⁻¹, ベンゼンは 61.3 cm⁻¹ となり、合成レートとは逆の関係となった。OES の結果より、*n*-ヘキサンにおいては非常に大きな黒体輻射と非常に弱い C₂ の発光のみが観測された。ベンゼンにおいては非常に大きな黒体輻射に加えて C₂ の発光, そして非常に弱い H α と Ar の発光が観測された。*n*-ヘキサンは蒸気圧が 17.6 kPa と今回用いた液体の中で最も高く、沸点は 68.8 °C と低いことから気化した *n*-ヘキサンが液面付近に充満して Ar の希薄な領域をつくりだしたと考えられる。加えて、この気化し易さは前述の気相中での合成反応とも関係がある。各液中プラズマの C₂ 振動温度, 回転温度, 黒体輻射の温度は、*n*-ヘキサンが 2480 K, 2270 K, 4620 K, ベンゼンが 2270 K, 2130 K, 4460 K であった。いずれもアルコールと比較して C₂ の振動回転温度は高く、黒体輻射温度は低く、このような条件では結晶性が低下すると考えられる。GC-MS による液体の分析では、*n*-ヘキサンは 1-ヘキサノールと比較して検出される炭素鎖, 炭素分枝の種類は少なく、ベンゼン環を含む物質が多く検出された。ベンゼンはベンゼン環を含む物質のみが検出された。*n*-ヘキサンはアルコールと比較して炭素鎖が切れにくく、これには OH の有無が関わっていると考えられる。アルコールから解離した OH が水素引き抜き反応を引き起こし、発生したダングリングボンドが β 開裂を誘起し、C₂ を発生させやすくなる。OH は、高い結晶性をもつナノグラフェン合成において重要な役割を担っている。

第 6 章では、ここまでの液中プラズマによるナノグラフェン合成結果を基に、OH の供給源となるメタノールを添加剤として、ナノグラフェンの結晶性の制御を試みた。メタノールだけではナノグラフェンは合成されず、メタノールは有機溶剤でもあるため、液体中の OH 基割合を調整できる。そこで、ナノグラフェンの原料として 1-ブタノール、*n*-ヘキサンを用いて、任意の量のメタノールの添加により OH 供給を調整した。メタノール添加量が増えるほど合成レートは減少し、1-ブタノールの混合液の場合には著しい減少となった、*n*-ヘキサンとの混合液の場合に C と O の比が 1 より大きい場合では減少は緩やかであったが、1 以下になると急激に減少した。メタノール添加量は、結晶性の向上にも寄与し、1-ブタノール:123 ml+メタノール:27 ml を混ぜた液体の合成ナノグラフェンの G バンド半値全幅が 29.7 cm⁻¹ と、純エタノールを用いた場合よりもさらに結晶性が高くなった。この試料からは幅数百ナノメートルに及ぶ薄膜状の構造が透過型電子顕微鏡像で確認された。OES の観測結果から、メタノールの添加によって、C₂ の発光がはっきりと現れる、H α , Ar の発光も変化が見られた。メタノールが混合されて発生する OH による水素引き抜き反応から β 開裂フラグメントの促進が C₂ を生成される。GC-MS による液体の分析からも、1-

ブタノール混合液の場合でも、ベンゼン環を含む物質の減少が著しくみられた。すなわち OH の存在により、環状構造を分子基で終端する中間生成物の形成が抑制され、代わりに純粋なナノグラフェンを構成する欠陥の少ない結晶構造を持つようになった。一方、*n*-ヘキサンとの混合液は炭素鎖で構成される物質の検出が減少した。OH が液体中に加わったことで *n*-ヘキサンの脱水素と β 開裂が促進されて、直鎖の炭化物の分解が進んだ結果、環状構造の形成を促されたとわかる。OH 量を変化させることで、液中プラズマにより合成されるナノグラフェンの結晶性が制御できた。アルコールを用いた場合に、大幅な結晶性の向上が望める一方で合成量は著しく低下するトレードオフの関係は解決できていない。

本研究の結論は、Ni-Y を触媒として用いるアークプラズマ法により SWNTs を合成する場合、 C_2 と原子化された触媒金属の存在比が結晶性の目安となり、高い結晶性を持つ SWNTs を合成する場合、Ni/ C_2 、Y/ C_2 を高い値になるように合成条件を調整する方法を示した。プラズマ中における C_2 と触媒金属原子の反応が SWNTs 成長において重要な要素であり、OES による C_2 と触媒金属原子の発光強度比のモニタリングにより結晶性の制御を初めて実現できることである。

さらに、液中プラズマによるナノグラフェン合成において、液体中の OH 基は結晶構造性を向上させ、同時に成長を抑制する因子ともなることを明らかにした。この原理から、OH 基を含まない炭化水素は合成レートが非常に大きい、著しく結晶性の低いナノグラフェンが合成されることを説明し、合成されるナノグラフェンの結晶性の制御は原料液体中の OH 基をメタノール添加によって実現できることを初めて示すことができた。