

拡散プラズマ CVD による単層カーボンナノチューブの

カイラリティ制御合成

グラフェンシートが円筒状に丸まった構造をもつカーボンナノチューブは優れた電気伝導特性、光学特性、及び高い機械的強度を有することから次世代のエレクトロニクス分野における新素材として大きな注目を集めています。特に一層のグラフェンシートから構成される単層カーボンナノチューブは構造により半導体となり得るため、半導体デバイス分野において産業応用の観点から非常に大きな期待を集めています。一方で、ナノチューブの物性は、グラフェンシートを円筒状に丸める際の螺旋度に相当する“カイラリティ”と呼ばれる原子構造によっては決定され、さらに原子1個分のずれによって物性が金属から半導体へ変化してしまう特長をもつため、産業応用に向けナノチューブを原子レベルで構造制御合成する手法の確立が世界中で大きな課題となっていました。

これまでナノチューブのカイラリティ制御に関する研究は世界中で活発に行われており、ナノチューブ合成に必須な触媒金属のサイズや結晶方位を制御してカイラリティを制御する試みが報告されています。特に特定の結晶方位を持つ触媒を用いることで1種類のカイラリティのみを選択的に高純度合成する手法が近年報告され注目を集めています。一方で、触媒の結晶方位は触媒金属の種類で決定されるため、この手法で選択合成できるカイラリティの種類は数種類に限られています。これに対し本研究では、結晶方位に比べ自由度の高い表面状態に着目し、より多くのカイラリティ種に対して選択合成が可能な手法を開発すべく、触媒表面状態制御によるカイラリティ制御合成を目指し研究を行いました。

カーボンナノチューブの合成はこれまで我々が開発してきた拡散プラズマ化学気相堆積 (CVD) により行いました(図 1)。本研究では触媒の表面状態を制御する目的で、ナノチューブ合成を行う前段階において触媒を高真空下で加熱処理するプロセスを新たに導入しました。放射光を用いた精密な構造解析等を行った結果、この触媒前処理プロセスにおいて、微量の反応性ガスを導入することで、触媒表面の酸化度が精密に制御可能であることが判明しました。そこで、この手法を用いて触媒前処理により表面状態を制御した触媒を用いてナノチューブ合成を行ない、合成されるカイラリティと触媒表面状態との関係を明らかにする実験を行いました。酸化コバルトが支配的な前処理無し触媒と、前処理により 50%程度を還元したコバルト触媒を用い、それぞれの触媒に対して同条件

でナノチューブ合成を行ったところ、前処理無しの触媒では (6, 5) ナノチューブが支配的であったのに対し、前処理により 50%程度の還元を行うことで、(6, 4) ナノチューブの成長が著しく促進されることを見出しました (図 2)。この様に同じ種類の触媒を用いた場合でも、表面酸化状態により合成されるカイラリティの種類が変化することを明らかにしたのは世界で初めての結果です。さらに、触媒の表面酸化度とカイラリティ選択性発現の起源を明らかにするため、第一原理計算と理論モデルによる詳細な検討を行いました。その結果、表面酸化度を低下させることによりナノチューブと触媒との結合エネルギーが増加し、これにより最も効率よく合成されるナノチューブの直径 (d)、及びアームチェア端からのカイラル角 (α) がそれぞれ小直径側、及び高カイラル角側へ変化することが理論計算により明らかになりました。この直径とカイラル角のシフト方向は、実験的に得られた (6, 5) から (6, 4) へのシフト方向と非常に良い一致を示したことから、本研究において得られた前処理によるカイラリティ選択性が、触媒表面におけるナノチューブとの結合エネルギーの違いにより発現するものであることが明らかとなりました (図 3)。

触媒表面状態は結晶方位と比べ自由度が高いため、本手法を活用することで、選択合成が可能なカイラリティの種類を著しく増大できる可能性を秘めています。実際に本手法を活用することで (6, 4) ナノチューブという従来手法では選択合成が実現できなかったカイラリティの合成に成功しております。(6, 4) ナノチューブはこれまで選択合成が報告されている他のカイラリティに比べ最も直径が細く、バンドギャップが広い半導体特性を示します (図 4)。また最も高い量子効率を持つことが理論的に予測されている構造であるため、カイラリティ制御法の開発のみならず (6, 4) ナノチューブの優先合成に成功した結果自体も非常に重要な成果です [1]。

本研究ではカーボンナノチューブの原子構造を制御する新たな手法を開発しました。本成果は自由度の高い触媒表面状態によりカイラリティ制御が可能であることを示したものであり、本手法を活用することでこれまで実現されていない他のカイラリティ種に関しても、選択合成の実現が大いに期待できます。ナノチューブの発見から 26 年が経過した現在においても未解決である”カイラリティ制御合成”という究極の課題に関して、その解決につながる重要な貢献が期待できます。ナノチューブのカイラリティが自在に制御可能となることで、既に優れた物性を持つことが実証されているナノチューブを活用した様々な次世代超高性能電子デバイスの実用化が大いに期待できます。

参考文献

- [1] B. Xu, T. Kaneko, Y. Shibuta, T. Kato*,

“Preferential synthesis of (6,4) single-walled carbon nanotubes by controlling oxidation degree of Co catalyst”,
 Scientific Reports 7, 11149-1- 9 (2017).

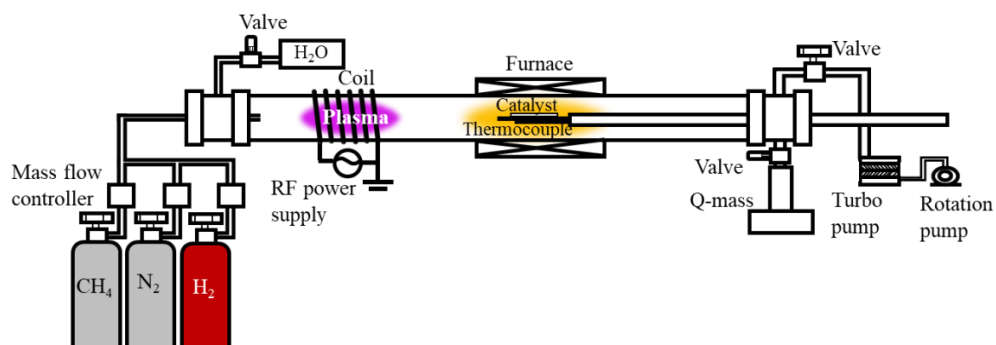


図 1 : 実験装置

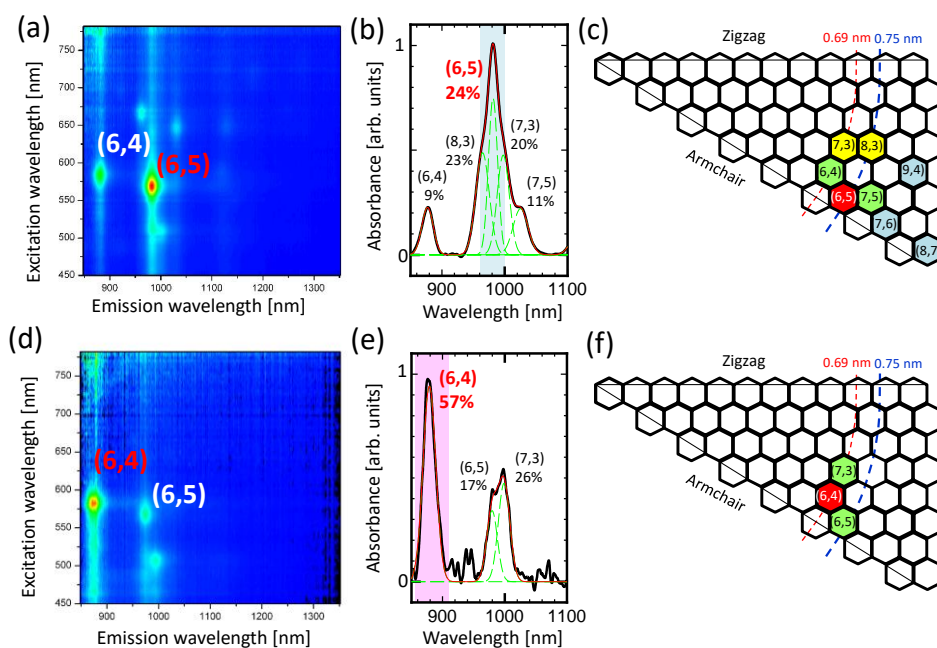


図 2: 表面の酸化度が (a-c) 高い場合と (d-f) 低い場合の触媒を用いて合成されたナノチューブの (a,d) 蛍光-励起マッピング、(b,e) 紫外可視近赤外吸収スペクトル, 及び (c,f) カイラリティマップ。

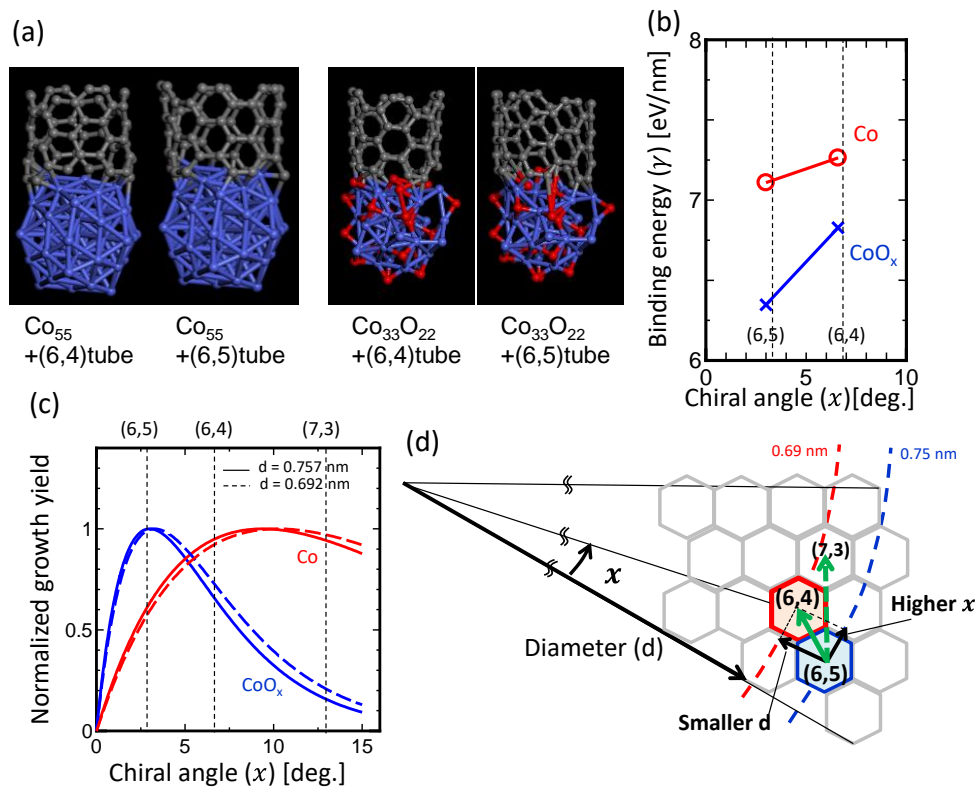


図 3: 触媒表面状態とカイラリティ選択性の発現機構。(a)第一原理計算に用いたナノチューブと触媒構造のモデル図。(b)計算により求めた(6,5)、及び(6,4)ナノチューブと酸化コバルト(CoO_x :前処理無し)、及び還元コバルト(Co :前処理有り)触媒との結合エネルギー(γ)。(c)理論式により算出したナノチューブ合成効率のカイラル角(x)依存性。(d)(6,5)から(6,4)ナノチューブへのカイラリティシフトに関する直径(d)と x の関係図。

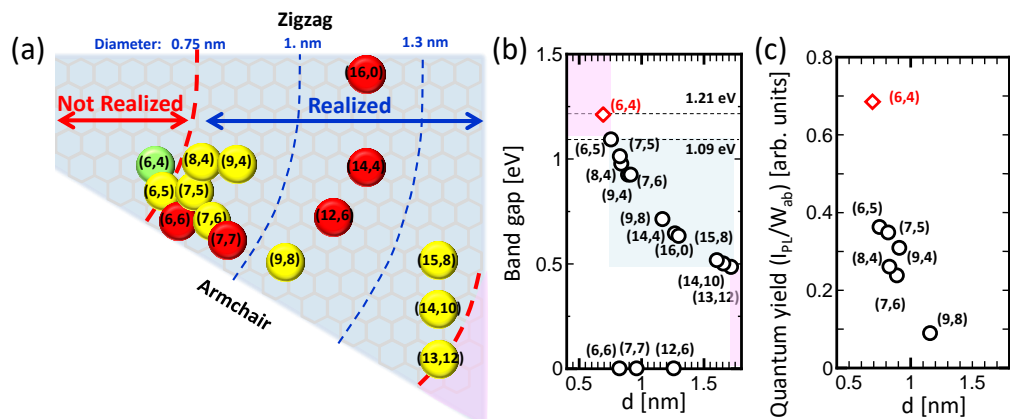


図 4: これまで優先合成が報告されているカイラリティ種と本研究で合成に成功した(6,4)ナノチューブの特性比較。(a)カイラリティーマップ、及び(b,c) (b)バンドギャップと(c)量子効率の直径依存性。