

# 銅ナノワイヤー内包カーボンナノチューブの 分離・精製と熱処理による構造変化

平成 23 年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

レーザー光化学研究室

木村 芳親儀

## 目次

<b>第 1 章</b>	<b>序論</b>	<b>4</b>
I	アーク放電法とナノカーボン物質	4
1.1	アーク放電	4
1.2	アーク放電によるナノカーボン物質の生成	4
1.3	水素アーク放電	5
1.4	CNT	6
1.5	金属内包ナノカーボン物質	7
1.6	金属または金属化合物内包 CNT	7
1.7	銅内包 CNT	9
1.8	銅ナノワイヤー内包 CNT(CuNW@CNT)の高効率形成	10
II	CNT の精製法と分離法	11
III	熱処理によるナノカーボン物質の構造変化	12
3.1	グラファイト化	12
3.2	CNT 関連物質の構造変化	15
IV	本研究の目的・概要	18
<b>第 2 章</b>	<b>CuNW@CNT の分離・精製</b>	<b>19</b>
I	はじめに	19
II	実験	20
2.1	CuNW@CNT の生成	20
2.1.1	銅含有炭素陽極の作製	
2.1.2	水素アーク放電法による CuNW@CNT の生成	
2.2	遠心分離による CuNW@CNT 試料の分離・精製	22
2.2.1	エタノールを用いた場合	
2.2.2	DMF を用いた場合	
2.2.3	界面活性剤の塩化ベンザルコニウムを含む水を用いた場合	
2.2.4	CuNW@CNT 試料の量を 1/10 にした場合	
2.3	水熱法による CuNW@CNT 試料の精製	23
2.4	密度勾配剤による CuNW@CNT 試料の精製	23
2.5	評価方法	24
III	遠心分離による試料の分離・精製結果	25

3.1	エタノールを用いた場合	25
3.2	DMF を用いた場合	26
3.3	界面活性剤の塩化ベンザルコニウムを含む水を用いた場合	27
3.4	CuNW@CNT 試料の量を 1/10 にした場合	29
IV	考察	30
4.1	エタノールを用いた場合	30
4.2	DMF を用いた場合	30
4.3	界面活性剤の塩化ベンザルコニウムを含む水を用いた場合	30
4.4	遠心力の理論的考察	31
4.5	CuNW@CNT 試料の量を 1/10 にした場合	32
V	結論	33

## 第 3 章 CuNW@CNT の熱処理による構造変化 34

I	はじめに	34
II	実験	35
2.1	CuNW@CNT の作製	35
2.2	CuNW@CNT 試料の加熱処理	35
2.2.1	酸素雰囲気下での加熱処理	
2.2.2	高真空中での加熱処理	
2.2.3	窒素雰囲気下での加熱処理	
2.3	評価方法	37
III	結果	38
3.1	酸素雰囲気下での加熱処理	38
3.2	高真空中での加熱処理	39
3.3	窒素雰囲気下での加熱処理	41
3.4	高真空中で加熱処理を行った試料の XPS 測定	43
3.5	熱重量測定	47
IV	考察	50
4.1	酸素雰囲気下での加熱処理	50
4.2	高真空中での加熱処理	50
4.3	窒素雰囲気下での加熱処理	51
4.4	高真空中で加熱処理を行った試料の XPS 測定	52
4.5	熱重量測定	53
4.5.1	as-grown の試料	

4.5.2	高真空中 500℃で 5 時間加熱処理した試料	
4.5.3	高真空中 1100℃で 5 時間加熱処理した試料	
V	結論	55

## Supporting Information 53

SI①	CuNW@CNT のナノデバイスへの応用	57
SI②	遠心分離による分離・精製の下処理	59
SI③	水熱法を用いた CuNW@CNT 試料の精製の試み	61
SI④	密度勾配剤を用いた CuNW@CNT 試料の精製の試み	63
SI⑤	硫化銅ナノワイヤー内包 CNT(CuSNW@CNT)の分離・精製の試み	64
SI⑥	CuNW@CNT 試料に直接火を点け燃やした場合	67
SI⑦	真空封じ切り加熱処理	68
SI⑧	CuNW@CNT 試料の含浸処理	70

## 参考文献 78

## 謝辞 81

# 第1章 序論

## I アーク放電法とナノカーボン物質

### 1.1 アーク放電

アーク放電は持続放電の一種で、グロー放電の電流をさらに増加させたとき、遷移領域を経て生じる放電の最終形態である(図 1.1)。放電の中心部で数 1000℃以上、その周囲においても数 100℃以上の高温であるため、その熱を金属の溶接、溶断など様々な用途で利用してきた[1]。

グロー放電とは、密閉された空気圧の低い管の中に一對の電極を置き、直流電流を流し込んでいくと、一定の電圧を超えたところで放電現象が発生する性質、現象のことである。真空状態における二つの電極で電子と気体を衝突させると、励起し発光する。グロー放電は高い電圧および小さな電流で、気体分子の温度が低い放電であるのに対し、アーク放電は低い電圧および大きな電流で、気体分子の温度が高い放電である。異常グローで電流密度が増加するにつれて、電圧降下による陰極暗部の厚さが減少し、正イオンに与えられるエネルギーは増加する。したがって、このイオンによる衝突で陰極の温度は上昇する。炭素やタングステンのように融点の高い物質では熱電子放射を行い、電圧降下中に生じる正イオンが増加するため、さらに陰極を熱する[2]。

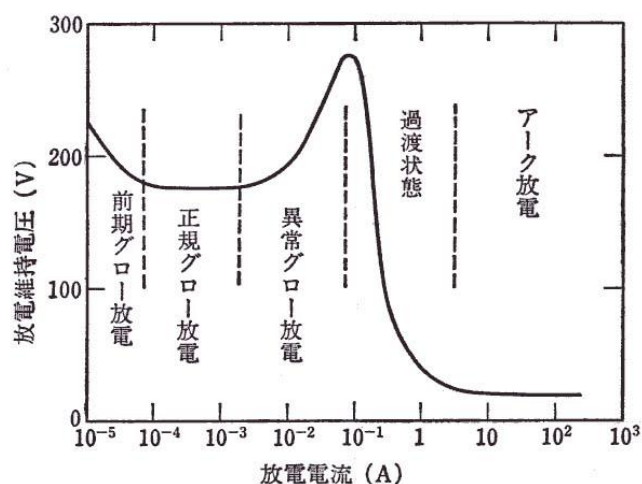


図 1.1 低気圧放電管の電流と電圧関係

### 1.2 アーク放電によるナノカーボン物質の生成

現在アーク放電法は、ナノカーボン物質を生成する有力な方法の一つとして知られているが、以前から、超微粒子(粒径 0.1  $\mu\text{m}$ 以下)や、ナノ粒子の研究に用いられている。超微粒子やナノ粒子は、高温場での物質の蒸発によって生成されるのであるが、アーク放電はその高温場を発生させるために利用されている。上田らは、アルゴン雰囲気下で酸化物、もしくは炭化物を用いたアーク放電によって、鉄、シリコン、シリコンカーバイド、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ などの超微粒子を作

製できることを報告している[3]。また、Zhong らは、ヘリウム雰囲気下(500 Torr)で直流のアーカ放電によって、Ni もしくは Co を蒸発させて 5–70 nm のナノ粒子を形成したと報告している[4]。その後、アーカ放電はナノカーボン物質の生成法としても有効であることが分かってきた。

ナノカーボン物質の形成における一般的なアーカ放電法は、二つのグラファイト電極を軽く接触させ、電極間に大電流を流し、通電加熱させた後 1–2 mm 程度離すことでアーカプラズマを発生させ、高温になる陽極側の炭素電極を蒸発させる方法である。この熱を利用して、陽極に含有させた金属なども同時に蒸発させることができる。蒸発したグラファイト電極は、気相中で凝集し煤を形成してチャンバー内壁に付着する煤(チャンバー煤)や、陰極に付着する煤(カソード煤)、陰極先端に凝縮して堆積するスラグになる。

1990 年に Krätschmer と Huffman のグループによって、He ガス雰囲気下でグラファイトロッドを抵抗加熱することで、初めてフラーレンの多量合成が報告され[5]、その後フラーレン関連の研究が盛んに行われるようになった(図 1.2)。また、1991 年に飯島は多層カーボンナノチューブ(MWNT)を発見した。Ar ガス雰囲気下(100 Torr)で、グラファイトロッドを用いたアーカ放電を行ったところ、得られた陰極堆積物であるスラグから直径 5–20 nm の MWNT を見つけたと報告し

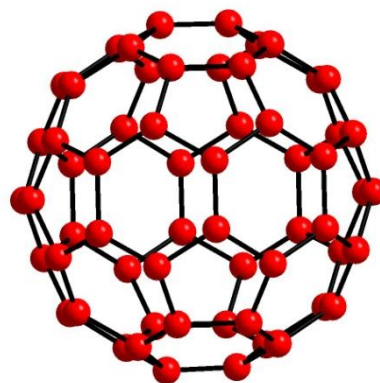


図 1.2 フラーレン C<sub>60</sub> 模型図

ている[6]。さらにその 2 年後の 1993 年に、飯島・市橋と Bethune ら 2 つのグループによって同時に単層カーボンナノチューブ(SWNT)が形成できることが報告された[7, 8]。触媒として 2 at.% の Fe、あるいは Co をグラファイトロッドに混合した陽極を用いて、He ガス雰囲気下(100–500 Torr)でアーカ放電を行い、放電後チャンバー内壁に付着したクモの巣状の煤から SWNT を発見したと報告している。その後すぐに齊藤らは Ni を用いても SWNT が形成されることを報告した[9]。

### 1.3 水素アーカ放電

従来のアーカ放電では連続合成が困難であり、不純物を多く生成してしまうなどの問題があるために、様々な改良を施したアーカ放電法が研究されてきた。例えば液体中のアーカ放電[10]や、直流電源の代わりに交流電源を用いたアーカ放電[11]、るつぼを用いたアーカ放電[12]など様々なアーカ放電法が現在までに

報告されている。その中の一つに水素アーク放電法がある。水素ガス中で放電を行うとアモルファスカーボン、カーボン粒子などの副生成物の生成が抑えられることが報告されている[13]。また、副生成物の生成を抑制する他、安藤らが生成した密な構造の MWNT [14]や、Qiu らが触媒として硫化鉄と塩化カリウムを混合したグラファイトロッドを用いて生成した二層カーボンナノチューブ [15]など、様々な特徴的な構造を持つカーボンナノチューブ(CNT)の生成が報告されている。

#### 1.4 CNT

1991 年に飯島によって発見された MWNT は、2 から数十層のグラフェンシートが同心円状に積み重なった円筒状の構造を持っている[6]。さらに MWNT の先端は側面と連続的につながるグラファイト層によりできているため、同じ数の層が多面的に閉じている。チューブの先端を閉じるためには、6 個の五員環の存在が必要である。先端部が多面的形態を示すのは、六員環ネットに導入された五員環の周りにひずみが集中するためで、そこが頂点のように尖る。五員環の配置のされ方によっては先端の形態は変化する。MWNT のグラファイト層間の距離は、理想的なグラファイト結晶における面間隔(0.3354 nm)より 2,3 %伸びている。この広がった面間隔は乱層構造の炭素に特有のものである。CNT を構成する円筒の曲率がそれぞれ異なること、およびカイラル角が一本のチューブの中でも複数の種類存在することにより、必然的に上下の層の間で原子の相対的位置のずれと方位のずれが生じる。そのため、理想的なグラファイトにおける六方晶積層構造を保つことができずに、乱層構造炭素と同じように層間の距離が広がる[16]。

さらに、1993 年には飯島と市橋、Bethune らの二つの研究グループによって発見された SWNT は、一枚のグラフェンシートが円筒状に閉じた構造を持っている[7, 8]。SWNT は、アーク放電以外にもレーザー蒸発法や化学気相成長法(CVD 法)でも生成することができる。レーザー蒸発法では、触媒として Co や Ni などを含んだ炭素ターゲットにレーザーを照射することで、質の良い SWNT を生成することができる。CVD 法では、触媒として Fe、Mo などを用いて炭化水素ガスを熱分解することで多量に SWNT を生成することができる。いずれの方法でも SWNT を成長させるためには、金触媒が必ず必要である。

このような CNT は、電氣的、力学的、機械的等の様々な優れた特性を兼ね備えている。これらの優れた特性から、複合体材料・電子材料等の材料分野やエネルギー分野、バイオテクノロジーなど幅広い分野への応用が期待されている[16]。

### 1.5 金属内包ナノカーボン物質

ナノカーボン物質を応用した高機能材料の開発に向けて、ナノカーボン物質と単体金属や金属化合物の複合化に関する研究が盛んに行われている。単体金属や金属化合物には金属元素ごとに固有の電気伝導性や熱伝導性、磁性を有している半面、大気中で酸化されたり加水分解したりしてしまうことで、その特性を低下させたり、失ってしまう物質が多い。しかしナノカーボン物質で覆うこと

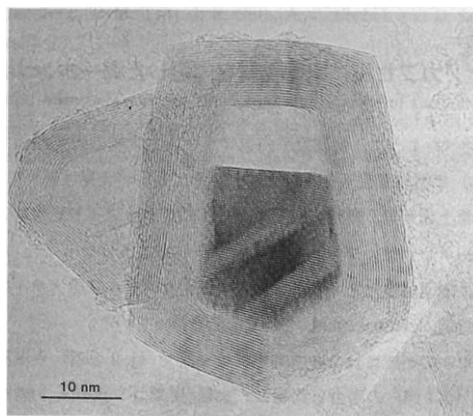


図 1.3  $\text{LaC}_2$  を内包した CNC[16]

によって、それらの物質を保護することができる。例えば、Ruoff らおよび富田らは、炭化ランタン( $\text{LaC}_2$ )を内包するグラファイトの多面体カプセル(CNC)の形成を報告した[17,18]。 $\text{LaC}_2$ は大気中の水と反応し、容易に加水分解されるが、多面体カプセルの中の  $\text{LaC}_2$  は全く変質しなかった(図 1.3)。これは、グラファイトの炭素六角網面構造の気密性が優れており、内部物質を化学的变化から保護するからであると考えられている。 $\text{LaC}_2$ 以外にも様々な元素を内包するナノカーボン物質の研究が行われている。結果として、希土類元素(イットリウム[19]、ガドリニウム[19, 20]など)、アクチノイド元素(トリウム[21]など)、4 族元素(チタン[22]、ジルコニウム[23]など)、5 族元素(バナジウム[23]など)、6 族元素(クロム[24]、モリブデン[24]など)は、炭化物を形成し CNC に内包され、鉄族金属元素(鉄[20,25]、コバルト[20,22]、ニッケル[20,22])および貨幣金属元素(銅[22,24,26,27]、金[28])は、金属のまま内包されると報告されている。金属をグラファイトで被覆することは、ナノ粒子の酸化保護のみならず、磁性金属ナノ粒子同士の交換相互作用を阻害することも分かった。このように、ナノカーボン物質と金属の複合体の合成によりその物理的特異性を有効に活用した材料の開発への展開が見込める。

### 1.6 金属または金属化合物内包 CNT

CNT と金属ナノワイヤーの両方の機能を合わせ持つような複合体の形成を目指し、金属内包 CNT の形成が試みられている。金属内包 CNT の形成には、主に次の二つの方法がある。一つは、あらかじめ作製した中空の CNT に金属を吸いこませる方法である。CNT の先端を、熱処理等によって破り、金属もしくは金属塩を毛細管現象により吸い込ませる。もう一つは、アーク放電法や化学気相法などによるワンステップでの形成である。



前者のあらかじめ作製しておいた CNT に吸い込ませる研究として、Ajayan らは次のように報告している。低融点の Pb を MWNT の表面に蒸着させ、それを空气中で加熱(400 °C、30 min)することで Pb 内包ナノチューブを形成した(乾式法)(図 1.4(a))[29]。同様な方法を用いて、Bi 内包ナノチューブの形成例も報告されている(図 1.4(b))[30]。

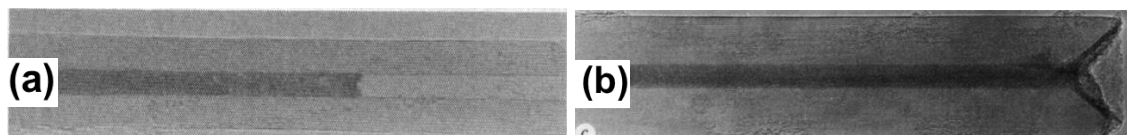


図 1.4 乾式法によって形成した金属内包 CNT  
(a)Pb [29],(b)Bi[30]

また、Tsang らは、硝酸ニッケルを含む硝酸溶液の中で CNT の熱処理(140 °C のオイルバス中で 4.5 h 還流)を行った[31]。熱処理によって CNT の先端が開き、Ni 酸化物が流れ込むことにより、Ni 酸化物を内包した CNT の形成に成功した(湿式法)(図 1.5)。また同様な方法を用いて、Co、Fe、Sn の酸化物を内包するナノチューブの形成例も報告されている[31,32]。

後者のワンステップでの形成の研究として、これまでに希土類元素のイットリウム[33]やガドリニウム[34]、3d 遷移金属の鉄[35]、コバルト[36]、ニッケル[37]、マンガン[38]、クロム[39]、及び銅[40,41]、半金属元素のゲルマニウム及びアンチモン[42]が MWNT の中に内包されている(図 1.6)。また、これらの元素で希土類元素やマンガンのような安定な炭化物を作るものは、炭化物となって内包される。

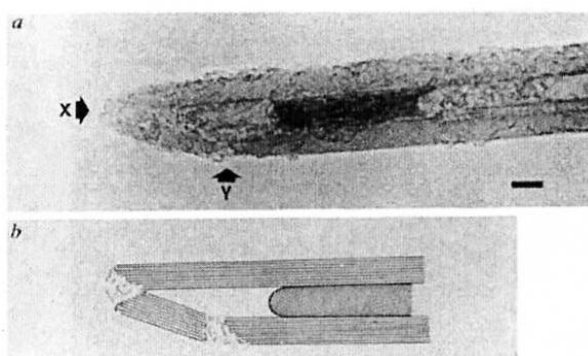


図 1.5 湿式法によって形成した  
Ni 酸化物内包 CNT[31]

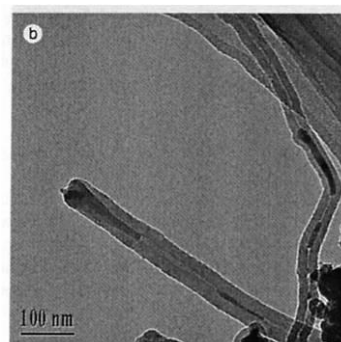


図 1.6 ワンステップで形成した  
(CVD 法)Ni 内包 CNT[37]

## 1.7 銅内包 CNT

ナノカーボン物質の内部に様々な物質を挿入する研究が非常に多く行われるようになり、ナノカーボン物質の可能性が広がってきている。ナノカーボン物質に挿入する物質の一つとして銅が注目されている。銅は、様々な金属の中でも高い電気伝導性や高い熱伝導性などの優れた性質を持っているため、電気器具の配線、回路、ケーブルなどあらゆる用途に広く用いられている。また、コストが安いことも大きな要因の一つである。したがって、銅とナノカーボン物質の複合化は、次世代のナノデバイスを開発する上で重要な課題であるといえる。

しかし、銅とカーボンは反応性が低いことが知られている。例えば、銅は d 殻を完全に満たした電子構造をもつため、安定な炭化物を形成しない[43]。また、Bever らは、銅に対するカーボンの溶解性が極めて低い(1100 °Cで 0.0001 w.%) ことを報告している[44]。グラファイト化における銅の触媒作用が乏しいこともわかっている。スクロースを酸化銅の存在下で加熱しても、わずかしかなグラファイト化しない。加熱することでグラファイト化したカーボンを生成できるコールタールピッチも、銅化合物を添加するとグラファイト化の促進は観察されない[45]。

一方、銅が SWNT の触媒として働くという報告もある。2006 年、Zhou らは、銅のナノ粒子を触媒とし、エタンやエタノールを炭素源として用いた CVD 法によって SWNT の形成を報告した[46]。銅を SWNT 成長の効果的な触媒として用いるためには触媒粒子のサイズや反応温度を厳密に制御する必要があった。このように銅が最適化された条件においてナノチューブ成長の触媒として働くという報告は存在するが、一般的には銅とカーボンは相互作用しにくく、複合体形成における問題点の一つであると考えられている。

銅とカーボンの複合体に関して、様々な銅内包カーボンナノ物質の形成が試みられている。その中で、一次元構造を持つ銅内包 CNT の形成についていくつか報告されている。Dai らは、水素アーク放電法(500 Torr)により、銅内包カーボンナノチューブを形成した[47]。この銅内包 CNT は、多結晶の銅が結晶性の低いグラファイト層に覆われている構造を持っている。しかし、図 1.7 のように銅が断続的に内包されていたり、銅が充填されていない中空の CNT も存在し、銅内包 CNT は、全体の 20~30 %しか形成されていない。また、比較実験として雰囲気ガスを水素からヘリウムにかえて行ったが、ヘリウム雰囲気下では銅内包 CNT は形成されなかった[40]。Wang らは、陽極に酸化銅とコールを詰めたグラファイトロッドを用い、アルゴン雰囲気下でのアーク放電によって銅内包 CNT を形成した[48]。単結晶の銅が 20 層程度のグラファイト層に覆われた構造を持っている。銅内包 CNT は、図 1.8 より全体の 40-50 %形成していた。また、

比較実験としてコールを用いないで実験を行ったが、銅内包 CNT は形成されなかった。G.Y.Zhang らは、高周波プラズマ支援 CVD 法により、銅内包 CNT を形成した[41]。単結晶の銅を内包し、十数層のグラファイト層で覆われているが、中空の CNT が多量に存在し、銅内包 CNT は全体の 10 % しか形成されなかった(図 1.9)。Q.Zhang らは、銅の供給源としてマイクログリッドを用い、水素、メタン、アルゴンの混合ガスを導入しながら石英管内で加熱することによって銅内包 CNT を形成した[49]。銅内包 CNT は末端まですき間なく充填しているが、全体の 50 % 程度の形成効率であった。

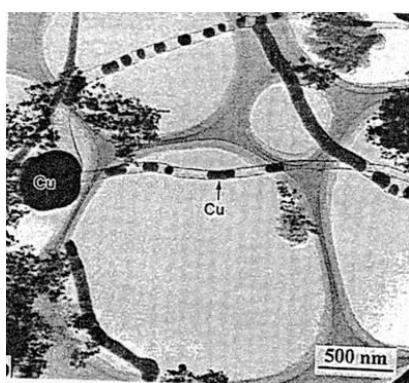


図 1.7 断続的に内包した銅内包 CNT (アーク放電法)[47]

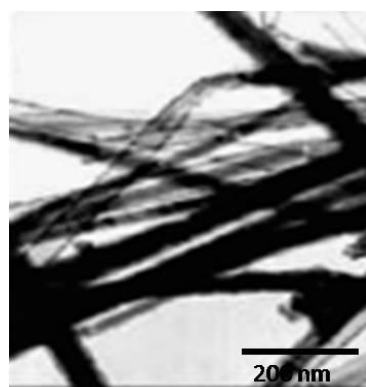


図 1.8 充填率が 40-50 % の銅内包 CNT (アーク放電法)[48]

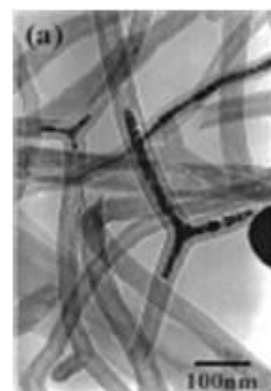


図 1.9 充填率の低い銅内包 CNT (CVD 法)[41]

以上の生成法では、いずれも生成物の収率、充填率が低く、また銅が内包されていない中空の CNT が生成されてしまうという問題点がある。さらに共通することとして、形成の際、雰囲気ガスもしくは原料として水素が必要不可欠である。Setlur らや Wang らの比較実験からも、水素を含んでいないと銅内包 CNT が形成されないことが確認されており、銅内包 CNT の形成において水素は何らかの形で反応に関与していると考えられる[40,48]。

### 1.8 銅ナノワイヤー内包 CNT(CuNW@CNT)の高効率形成

当研究室では、多くの水素を利用する水素アーク放電法を用いることで、従来よりも優れた銅ナノワイヤー内包 CNT(CuNW@CNT)の高効率形成に成功した[50]。形成した CuNW@CNT の SEM、TEM 像を図 1.10-13 に示す。これらより、CuNW@CNT は全体の約 90 % と非常に高い割合で形成されており、末端まですき間なく銅が充填していることが確認できた。また、グラファイト層が十層未満と比較的薄いことも大きな特徴である。副生成物として、同様なグラ

ファイト層に覆われた銅ナノ粒子も存在する。

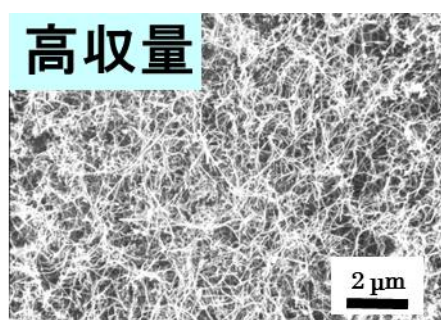


図 1.10 CuNW@CNT の SEM 像

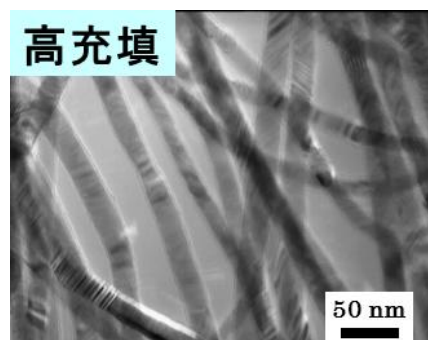


図 1.11 CuNW@CNT の TEM 像

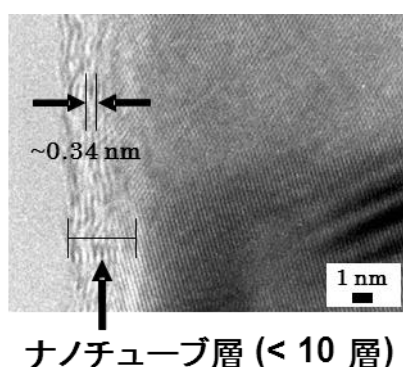


図 1.12 CuNW@CNT のナノチューブ層

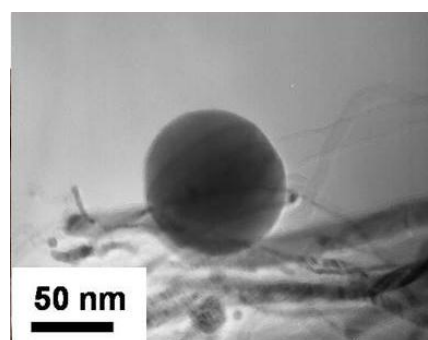


図 1.13 副生成物の銅ナノ粒子

## II CNT の精製法と分離法

アーク放電法、レーザー蒸発法を用いて SWNT が得られるが、同時にアモルファスカーボンナノ粒子、フラーレン類、および金属ナノ粒子なども副生成物として混入する。フラーレン類などは、トルエン、二硫化炭素、ベンゼン、クロロベンゼンなどの有機溶媒に可溶なためソックスレー抽出が可能であり、比較的容易に取り除くことができる。金属ナノ粒子は、酸処理により簡単に取り除くことができそうであるが、実際にはナノ粒子表面がカーボン膜で覆われているため、このままの状態では処理できない。さらにアモルファスカーボンナノ粒子は各種溶媒に不溶、化学的に安定であるため、取り除くには工夫が必要である。CNT の分離・精製法として水熱法、遠心分離法、限外ろ過法などがある。水熱法はアモルファスカーボンナノ粒子やカーボンナノ多面体粒子が、SWNT に比べ格子欠陥、グラファイト端の露出などの構造的乱れを多く含むことを利用した方法である。遠心分離法は SWNT がグラファイトよりも密度が小

さいことを利用した方法である。さらにアモルファスカーボンナノ粒子、カーボンナノ多面体粒子の密度はグラファイトと同程度であるため、密度の差を利用した沈降速度の違いによる SWNT の精製が可能である。限外ろ過法とは限外ろ過膜を用いて、チューブと粒子のサイズや構造の違いから分離する方法である。MWNT の分離・精製法でも SWNT と同様の方法を用いることができる。最近の研究ではアガロースゲルを充填したカラムを用いて、SWNT を金属型と半導体型に高純度で分離することができている[51]。

### III 熱処理によるナノカーボン物質の構造変化

#### 3.1 グラファイト化

一般に、実際のグラファイトは完全な単結晶ではなく、個々の結晶子に多くの不完全性が含まれている。その結晶性を改善するために有効な方法が熱処理である。炭素材料の熱処理においては、1200℃付近からグラファイトの乱層構造の形成が始まり、3000℃を超える温度ではグラファイト化(層間に欠陥が全く存在しない状態になること)が起こる[52]。さらに、鉄または鉄化合物とアモルファスカーボンを 800℃足らずの低温で加熱することでもグラファイト化が起こることが知られている[53,54]。これは、高温の金属と炭素が固溶体を形成し、冷却に伴う金属の炭素溶解度の低下によって、グラファイトとして過飽和析出することによると考えられている。

カーボンブラックは、天然ガス、炭化水素ガスの気相熱分解や不完全燃焼によって生成する微粉の球状あるいは鎖状の炭素である。主な用途としてゴム補強剤、黒色顔料、導電性付与剤が挙げられる。カーボンブラックは、同心円配向の構造を形成している(図 1.14(a))が、不活性ガス中で 2500-3000℃の温度で熱処理することにより、グラファイト化が起こり多面体構造を形成する(図 1.14(b)) [55]。

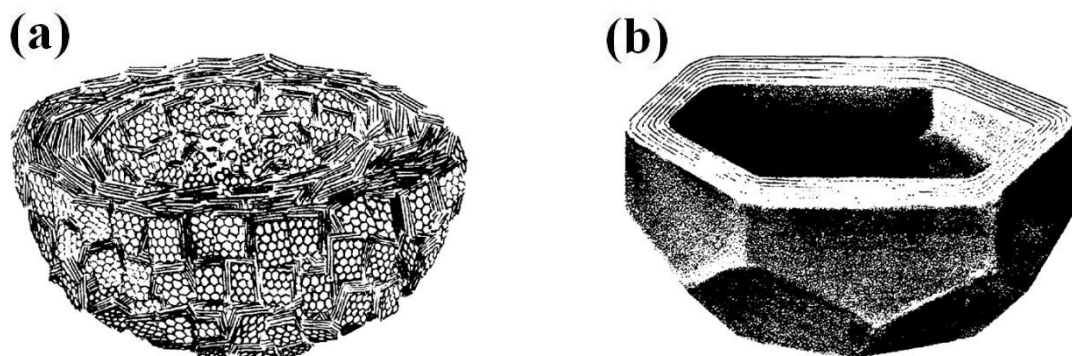


図 1.14 熱処理によるカーボンブラックの構造変化に関する模式図[55]  
(a)熱処理前,(b)熱処理後

その一方で、炭素材料の全てが熱処理によってグラファイト化を引き起こすというわけではなく、Franklin らは熱処理によってグラファイト化が進行する炭素材料としにくい炭素材料に分類することができることを提案している[56]。グラファイト化に至る易黒鉛化性炭素材料は機械的に軟らかいので **soft carbon**(図 1.15(a))、これに対してグラファイト化に至りにくい難黒鉛化性炭素材料を **hard carbon**(図 1.15(b))と呼び、両者の差は結晶子の配列の規則性に起因する。

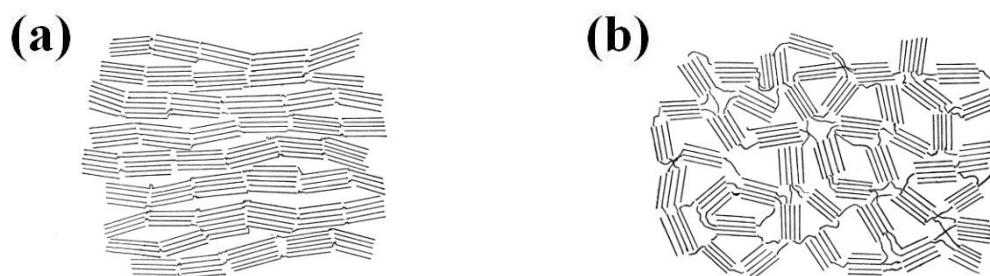


図 1.15 グラファイト化性による分類を基とした炭素材料の構造変化に関する模式図[56] (a)易黒鉛化性炭素材料,(b)難黒鉛化性炭素材料

使用する材料や熱処理の条件を選択すれば比較的低温でグラファイト化が進行することも報告されている。例えば、黒鉛とダイヤモンドの中間的構造で、アモルファス構造を成すガラス状カーボンでは  $3000^{\circ}\text{C}$  に達するまではグラファイト化は起こらないと考えられている。しかし、Nishikawa らは、フェノール樹脂から合成したガラス状カーボンに対して熱処理を実施すると、図 1.16(A)のプロセスを経て、体積の増加、密度ならびに  $d_{002}$  層間隔の減少が起こる(図 1.16 (B))ことを報告している[57]。これらの変化は他の処理条件でも起こることが報告さ

れている。Wang らは、5GPa の高圧条件下でガラス状カーボンに対して熱処理を実施すると温度の上昇に伴い  $d_{002}$  層間隔が減少し 1400°C の温度でグラファイト化が起こることを報告している[58]。Kawamura らは、乾燥させたガラス状カーボンをアルゴンガス雰囲気下で 1000°C の温度で予熱してから、同じくアルゴンガス雰囲気下でグラファイト抵抗炉を使用して 1500-2800°C の温度で熱処理を実施すると、温度の上昇に伴い密度が低下し、体積が増加する(予熱したばかりのサンプルと比較して温度 2800°C のサンプルは密度が 5 % 減少、体積が約 4 % 増加)ことを報告している[59]。これは乱れていた六角炭素網面の構造が熱処理によってその結晶性が改善され、秩序だったグラファイトの積層構造を形成するからである。

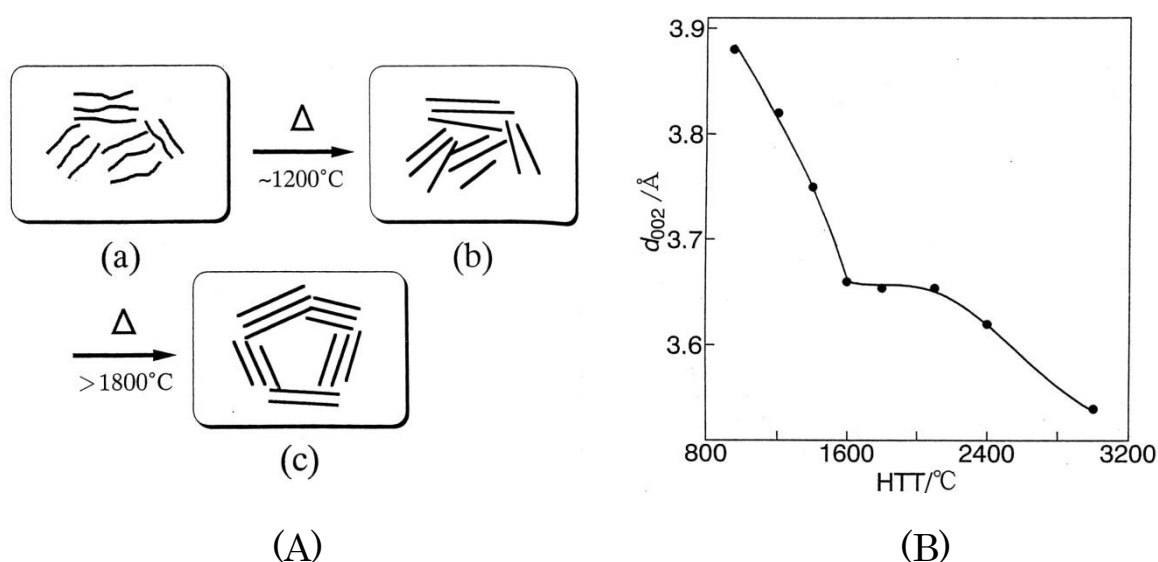


図 1.16 熱処理によるガラス状カーボンの構造変化[57] (A)ガラス状カーボンの構造変化,(B) $d_{002}$ 層間隔の温度依存性

グラファイト化することで化学的安定性が増加し、電気抵抗が減少して良導体となるメリットがある。

また、結晶組成の変化に着目して目的の物質を選択的に得る研究例も報告されている。Ugarte は、電極にグラファイトを使用したアーク放電法により合成した煤をヘリウムガス雰囲気下で熱処理を実施すると温度によって異なる物質に変化することを発見した[60]。1700°C ではガラス状カーボン、2000°C ではグラファイト層で構成される超微粒子が得られる。

### 3.2 CNT 関連物質の構造変化

CNT 関連物質に対して熱処理を実施することで CNT 層の結晶性が改善されることが知られている。また、熱処理を実施することによって引き起こされる CNT 関連物質の構造変化に関する研究も多く報告されている。SWNT は一般にバンドル構造を形成している。SWNT に対して熱処理を実施すると容易に構造が変化することが知られている。Nikolaev らは、アルゴンおよび水素ガス雰囲気下において 1400-1500°C の温度で SWNT に対して熱処理を行うと隣接する SWNT 同士の熱融合が始まり、その結果、2~3 倍の大きさの直径を有する SWNT を形成することを発見した[61]。このような SWNT の熱融合のプロセスに関しては Terrones らによって報告が行われている(図 1.17(A-F)) [62]。さらに、Méténier ら[63]の実験から 2200-2400°C で SWNT を加熱すると炭素原子の配置が変化して MWNT を形成することがわかっている。また、二層カーボンナノチューブ(DWNT)に対して熱処理を実施しても図 1.18 のように隣接する DWNT 同士が融合し合っバイケーブル状の物質を形成することが Endo らによって明らかにされている[64]。

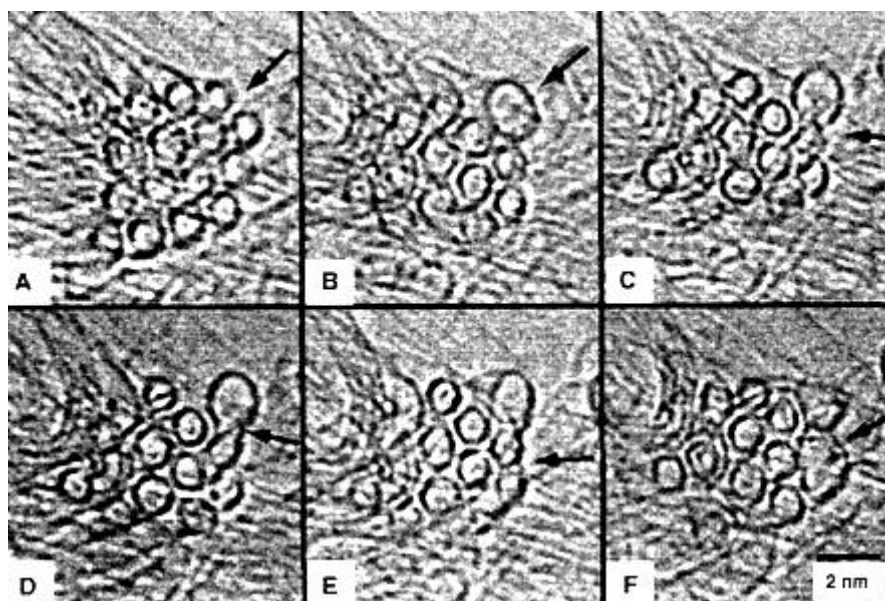


図 1.17 隣接する SWNT の熱融合プロセス[62] (A)SWNT のバンドルの断面像,(B)隣接する 2 本の SWNT が融合した結果形成した直径の大きい SWNT,(C)融合して形成した SWNT が隣接する SWNT と融合し始める様子,(D, E)ダンベル状物質内で架橋構造が構築される様子,(F)3 本の SWNT が融合した結果形成したさらに直径の大きい SWNT



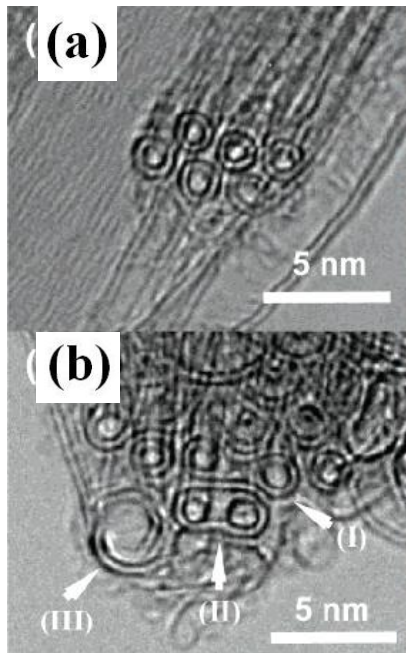


図 1.18 隣接する DWNT の熱融合プロセス[64]

(a)熱処理前,(b)熱処理後

(I)隣接する DWNT の外側のグラファイト層同士が融合し始める様子,(II)DWNT の熱融合により形成したバイケーブル状の物質,(III)直径の大きい DWNT を形成するとみられる様子

Bandow らによれば、 $C_{60}$  ナノピーポッド図 2.3(a)を真空中で  $1200^{\circ}\text{C}$  の温度で 14 時間加熱すると、隣接する  $C_{60}$  同士が融合しあって内側チューブに変化し、DWNT が形成する(図 1.19(b))[65]。

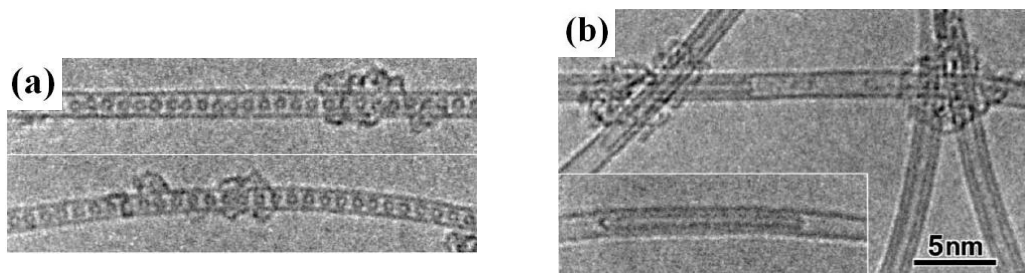


図 1.19 熱処理によるカーボンナノピーポッドの構造変化[65]

(a)熱処理前,(b)熱処理後

さらに、熱融合以外のメカニズムによる CNT の直径増加を示唆する研究例も報告されている。例えば、Yudasaka らは、HiPco 法により合成した SWNT を  $10^{-6}\text{Torr}$  で熱処理を実施すると直径が増加することを発見している[66]。この場合、系内の微量の酸素や残留する鉄粒子が触媒としてはたらき新しい CNT を構築したものと考えられている。

その他にも CNT 関連物質の熱処理に関する興味深い研究例がある。Koshio

らは、RF プラズマを利用して中心までグラファイト層がしっかり詰まって中心の空洞部分が無い MWNT の合成に成功したおり(図 1.20(a))、この方法で得られた MWNT をアルゴン 1 気圧中、2200℃以上の温度で 2 時間加熱すると、中心部分の数層の CNT 層が消失して中空の MWNT が生成することを発見した(図 1.20(b))[67]。

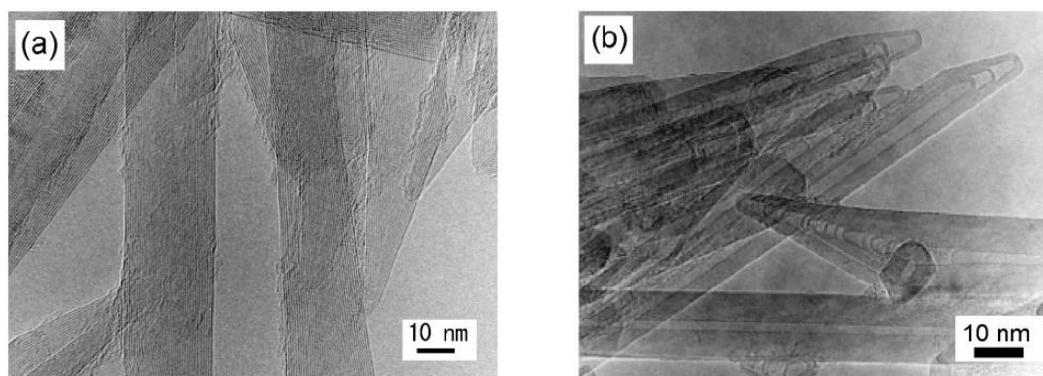


図 1.20 RF プラズマ中で成長した CNT の構造変化[67] (a)熱処理前, (b)熱処理後

また、これまで CNT の内部へ様々な物質を挿入させる成功例が数多く報告されてきており、このことは、CNT は触媒担持電極やガス吸蔵担体、ドラッグデリバリーシステムのキャリアーなどへの応用が可能であるというポテンシャルを有することを示唆する。CNT 内部へ物質を挿入させるには CNT を構成するグラファイト層の一部を開く必要がある。ここで熱処理のプロセスが必要不可欠となってくる。酸素、大気、オゾン、過酸化水素、二酸化炭素などの各雰囲気ガス中で熱処理をすることにより CNT 関連物質の先端を開けられることが知られている。例えば、カーボンナノホーン(SWNH)[67]は内部空間が完全に閉じた構造をしているが、酸化性ガス雰囲気下において熱処理を実施すると、SWNH の先端部分が開いた構造に変化し、先端以外の場所でもグラファイト層に 2 nm 程度の細孔が形成される[46]。細孔が形成されると SWNH は高い分子吸着能をもつことになる。さらに、先端の開いた SWNH を酸素およびアルゴンの混合ガス雰囲気下において温度 1200℃で熱処理を実施すると先端が閉じた構造になる(図 1.21(a, b))[68]。

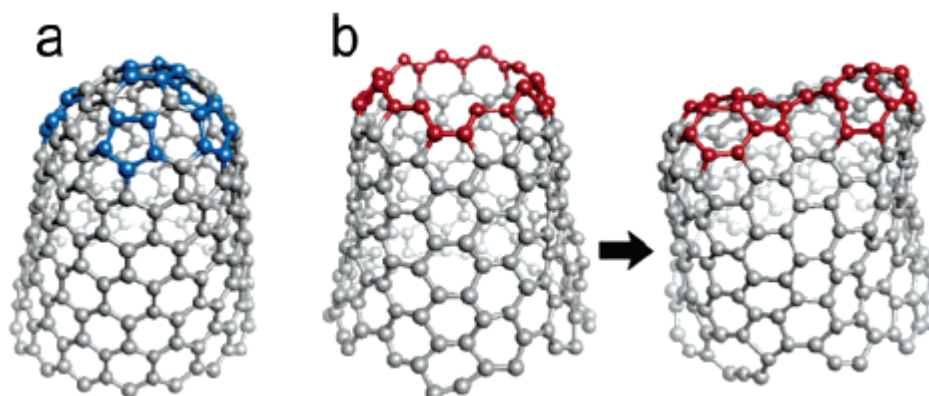


図 1.21 熱処理による SWNH の構造変化に関するモデル図[69] (a)未処理,(b)先端の開いた SWNH の熱処理(1200℃、酸素およびアルゴンの混合ガス雰囲気下)

グラファイト層の開閉を制御することでナノカーボン物質内部に金属などの物質を挿入することが可能になるので非常に重要である。実際に、熱処理を利用した CNT による物質のカプセル化の実験が行われている。Dai[70]らや Ugarte[71]らは銀内包カーボンナノケーブルを作製する際、予め CNT に対して熱処理を施して先端を開放してから、キャピラリー効果による溶解した銀の挿入を行っている。

熱処理を実施すると、ナノカーボン物質を構成するグラファイト層の構造を様々な形で変化させることができ、合成後のサンプルの結晶性の改善など品質向上を目的とする他、合成プロセスの段階で利用する上でも熱処理は有益な手段である。

#### IV 本研究の目的・概要

従来の方法では銅とカーボンの複合化において、生成物の収率が低く、また一本あたりの充填率も低いといった問題点があった。しかし、当研究室では水素を雰囲気ガスとして用いたアーク放電により、銅ナノワイヤーを CNT で被覆した CuNW@CNT を高充填率で形成できることを見出した。そこで本研究では、様々な材料やデバイスへの応用を視野に入れ、CuNW@CNT の更なる高純度化を目指し CuNW@CNT の分離・精製を行った。また、CuNW@CNT の熱処理による構造変化について検討している。

## 第 2 章 CuNW@CNT の分離・精製

### I はじめに

第 1 章で述べたように、当研究室では従来法よりも多くの水素を利用するアーク放電法を用いることで、銅の充填率が約 90 % と非常に高いカーボンナノチューブの形成に成功した。形成した CuNW@CNT は、従来のものより収率も充填率もよく、尚且つワンステップで多量に形成することができる。またこの CuNW@CNT は、次世代のナノデバイス材料や医学材料など様々な分野で活躍できる可能性を持っている(Supporting Information(SI①))。しかし、図 2.1 からわかるように as-grown の CuNW@CNT 試料には CuNW@CNT や中空の CNT、粒子が混在している。

そこで本研究では、CuNW@CNT の実用化に向けて、CuNW@CNT の分離・精製による更なる高純度化を試みた。CuNW@CNT の分離・精製は遠心分離を用いることで行った。後に述べる界面活性剤を用いた遠心分離は、板東らが行ったアーク放電(Ni-Fe 触媒)により作製した単層ナノチューブ含有煤(数重量%)を 0.1%の陽イオン界面活性剤(塩化ベンザルコニウム)水溶液に超音波を用いて均一に分散させ、遠心分離による単層ナノチューブの分離の試みを元に行った[16]。実際にはより簡易な方法でおこなっているため、詳細は Supporting Information(SI ②)に示す。また、簡単な分子モデルを用いることで CuNW@CNT の分離・精製メカニズムについて考察した。以下、詳細について述べる。

## II 実験

### 2.1 CuNW@CNT の生成

#### 2.1.1 銅含有炭素陽極の作製

直径 5 mm、長さ 300 mm のグラファイトロッド(純度：99.99 % 株式会社 Nilaco 社製)を長さ 50 mm に切断し、ボール盤(DPN-13 株式会社東芝)を用いて、ロッドの中心に直径 3 mm、深さ 30 mm の穴を開けた。この開けた穴に、銅粉末(純度：99.8 % 株式会社 Nilaco 社製)を充填した。

#### 2.1.2 水素アーク放電法による CuNW@CNT の生成

本実験は垂直型直流アーク放電法を用いて行った(図 2.1)。垂直型にする理由として、触媒として用いる金属の銅が溶けても、炭素電極からこぼれないためである。作製した銅含有炭素電極と、直径 20 mm、長さ 50 mm のグラファイトロッド(純度：99.99 % 株式会社 Nilaco 社製)を陰極として用いた。この 2 本の電極を陰極が上、陽極が下になるようにステンレス製アーク放電チャンバー内に垂直に配置した。その配置した電極を、自動電極送り装置を用いて接

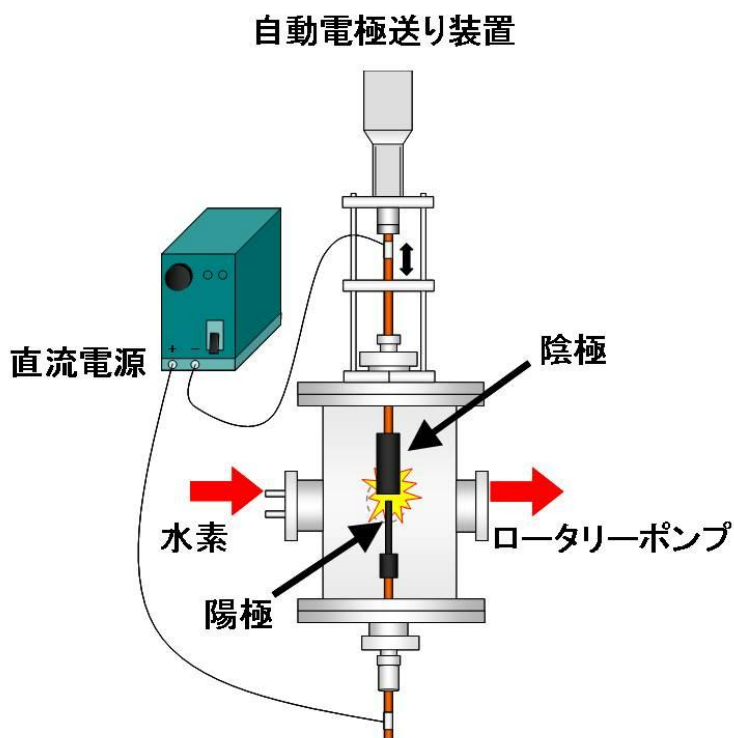


図 2.1 アーク放電装置の概略図

触させた。ロータリーポンプを用いて、チャンバー内を約 5 Pa まで排気後、チャンバー内に純粋な水素を大気圧(0.1 MPa)になるように満たし、その後、水素を 500 ml/min の流量で流した。電極間に 60 A の電流を流した。自動電極送り装置を用い、電極を 1-2 mm ほど離し、高温のアークプラズマを発生させ、陽

極そのものを蒸発させた(図 2.2)。電極間の距離を保ちながら、約 5 分間の放電を行った。放電終了後アルゴンを流し、空冷した。冷却後、チャンバー内に堆積した煤を回収した。

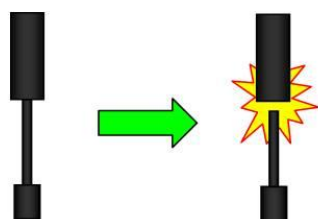


図 2.2 アークプラズマによる陽極の蒸発

## 2.2 遠心分離による CuNW@CNT 試料の分離・精製

分離・精製は高速大容量冷却遠心機(久保田製作所 7780 II)を用いて行った。溶媒にはエタノール、DMF(ジメチルホルムアミド)、界面活性剤の塩化ベンザルコニウムを含む水を用いた。遠心分離は回転数 2000 rpm から 5000 rpm で 5 分から 10 分を行った。遠心分離した後、上澄み液はデカンテーションにより取り出した。

### 2.2.1 エタノールを用いた場合

溶媒にエタノールを用いて as-grown の CuNW@CNT 試料を分散させた。分散させた試料を 2000 rpm で 5 分遠心分離したものの上澄み、沈殿をそれぞれ観察した。

### 2.2.2 DMF を用いた場合

溶媒に DMF を用いて as-grown の CuNW@CNT 試料を分散させた。分散させた試料を 2000 rpm で 5 分遠心分離したものの上澄み、沈殿をそれぞれ観察した。

### 2.2.3 界面活性剤の塩化ベンザルコニウムを含む水を用いた場合

溶媒に塩化ベンザルコニウムを含む水を用いて as-grown の CuNW@CNT 試料を分散させた。実験は塩化ベンザルコニウム 20 mg、CuNW@CNT 試料 20 mg、蒸留水 20 mL で行った。分散させた試料を 5000 rpm で 10 分遠心分離したものの上澄み、沈殿をそれぞれ観察した。

ここで得られた上澄み液を 10 倍に薄め、5000 rpm で 10 分遠心分離を行った上澄み液をさらに 5000 rpm で 10 分遠心分離したものの上澄み、沈殿をそれぞれ観察した。

### 2.2.4 CuNW@CNT 試料の量を 1/10 にした場合

CuNW@CNT 試料の量を 1/10 にして塩化ベンザルコニウムを含む水に分散させ、5000 rpm, 10 分遠心分離を行ったものの上澄み、沈殿を観察した。

### 2.3 水熱法による CuNW@CNT 試料の精製

水熱法を用いることで CuNW@CNT の分離・精製を試みた。詳細は SI③に示す。

### 2.4 密度勾配剤による CuNW@CNT 試料の精製

密度勾配剤を用いることで CuNW@CNT の分離・精製を試みた。詳細は SI④に示す。



## 2.5 評価方法

本実験において、以下の装置を用いて CuNW@CNT 試料の評価を行った。

### (i) 走査型電子顕微鏡(SEM)観察

回収したそれぞれの試料を超音波洗浄機(アズワン UA-4A)により 5 分間分散させた後、SEM 用試料台に滴下した。チャージアップ現象を防ぐために、試料台に Au 蒸着を施した。走査型電子顕微鏡(SEM)(日立製作所 S-4000)を用いて、加速電圧 18 kV の下で観察を行った。

### (ii) 透過型電子顕微鏡(TEM)観察

回収したそれぞれの試料を超音波洗浄機(アズワン UA-4A)により 5 分間分散させた後、マイクログリッドに滴下した。透過型電子顕微鏡(TEM)(日立製作所 H-7000)を用いて、加速電圧 100 kV の下で観察を行った。

### Ⅲ 遠心分離による試料の分離・精製結果

#### 3.1 エタノールを用いた場合

溶媒にエタノールを用いて as-grown の CuNW@CNT 試料を分散させた SEM 像を図 2.3(a)に示す。分散させた試料を 2000 rpm で 5 分遠心分離したものの上澄み、沈殿の SEM 像を図 2.3(b)(c)に示す。図より遠心分離前と変わらず粒子、チューブが混在していることが分かる。

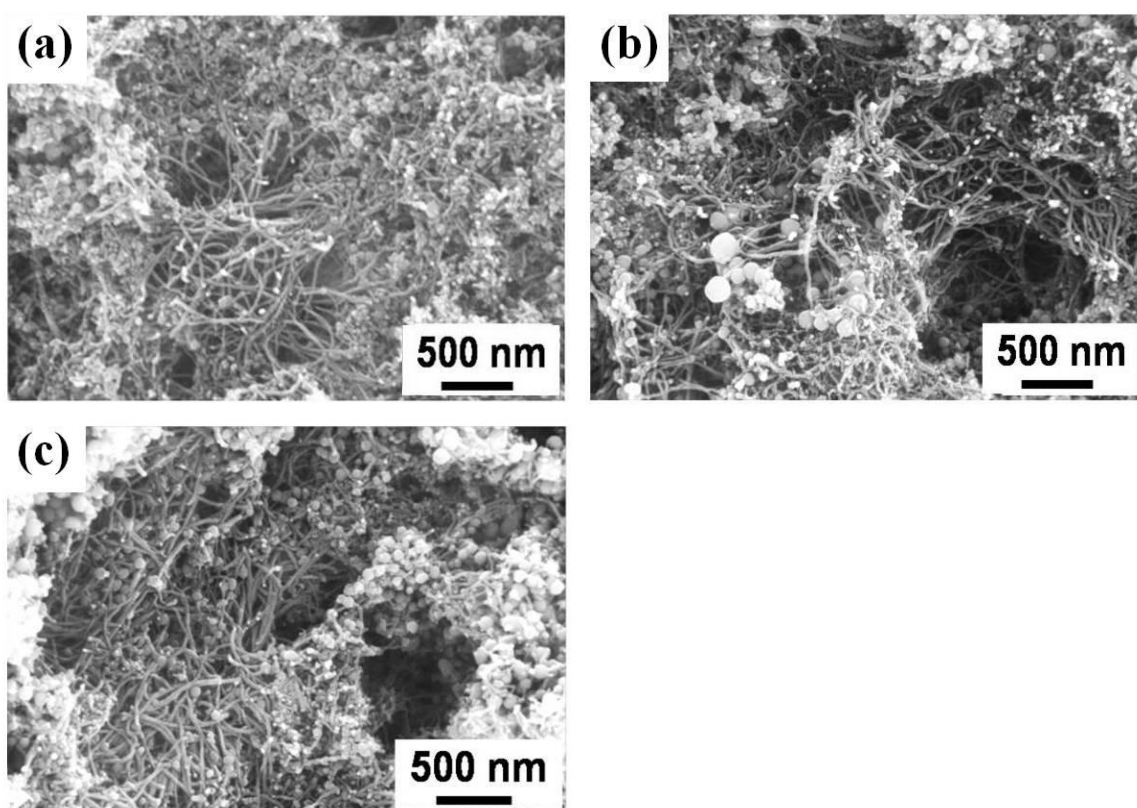


図 2.3 エタノールを用いて分散させた CuNW@CNT 試料の SEM 像  
(a)as-grown,(b)2000 rpm で 5 分遠心分離を行った後の上澄み,  
(c)2000 rpm で 5 分間遠心分離を行った後の沈殿

### 3.2 DMF を用いた場合

溶媒に DMF を用いて as-grown の CuNW@CNT 試料を分散させた SEM 像を図 2.4(a)に示す。分散させた試料を 4000 rpm で 5 分遠心分離したものの上澄み、沈殿の SEM 像を図 2.4(b)(c)に示す。図よりエタノールを用いた場合と同様に遠心分離前と変わらず粒子、チューブが混在していることが分かる。

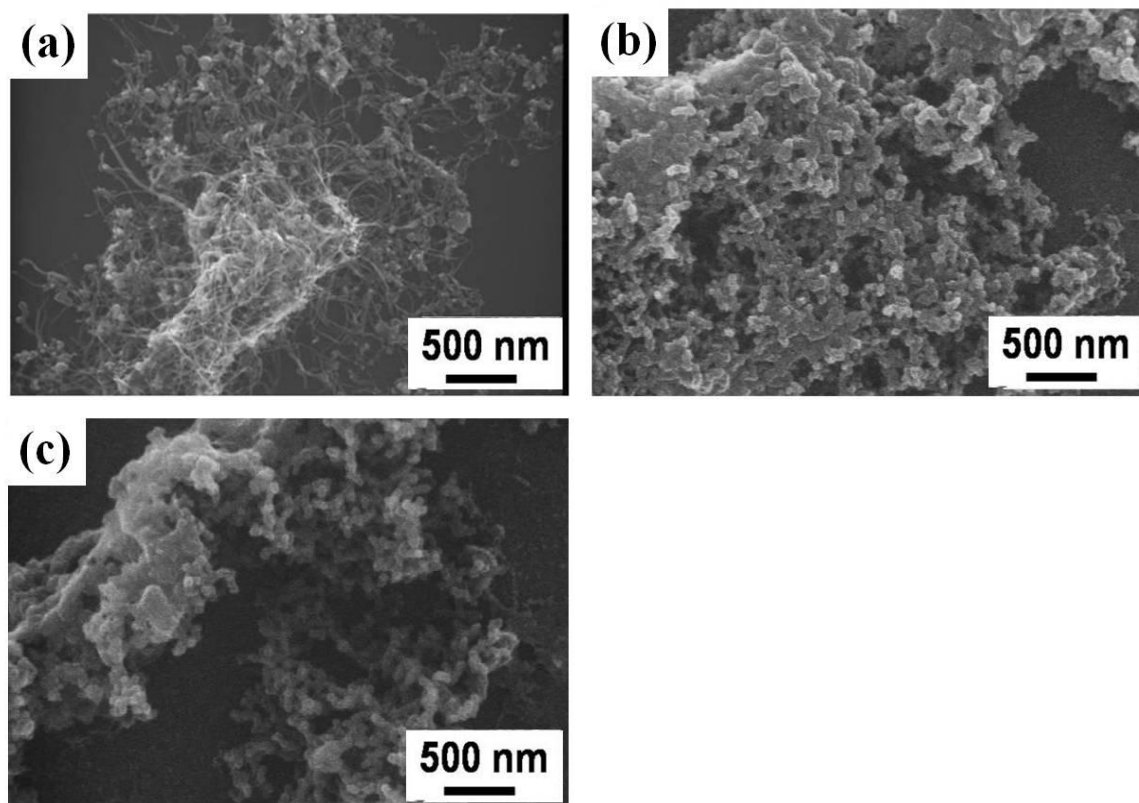
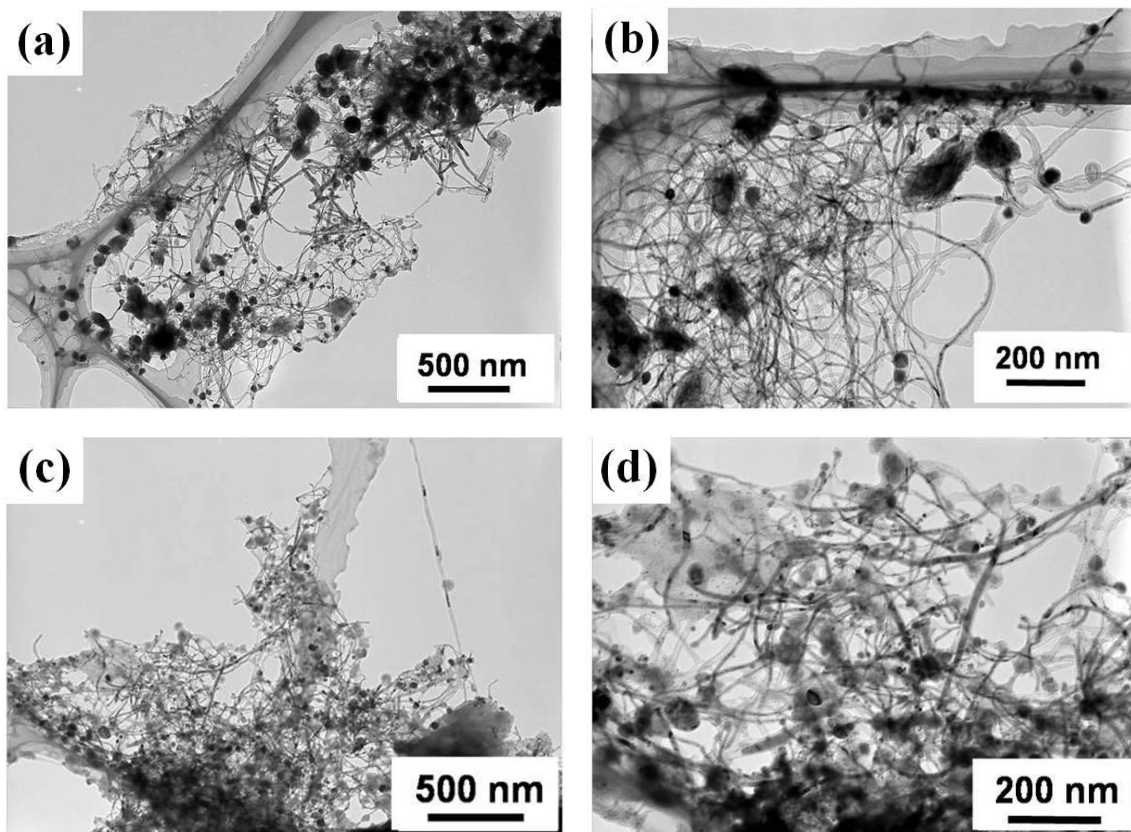


図 2.4 DMF を用いて分散させた CuNW@CNT 試料の SEM 像  
(a)as-grown,(b)4000 rpm で 5 分遠心分離を行った後の上澄み,  
(c) 4000 rpm で 5 分間遠心分離を行った後の沈殿

### 3.3 界面活性剤の塩化ベンザルコニウムを含む水を用いた場合

溶媒に塩化ベンザルコニウムを含む水を用いて as-grown の CuNW@CNT 試料を分散させた TEM 像を図 2.5(a)(b)に示す。分散させた試料を 5000 rpm で 10 分遠心分離したものの上澄みの TEM 像を図 2.5(c)(d)、沈殿の TEM 像を図 2.5(e)(f)に示す。図より上澄みからは小さな粒子、チューブが観察でき、沈殿では大きな粒子、チューブが観察できた。

ここで得られた上澄み液を 10 倍に薄め、5000 rpm で 10 分遠心分離を行った上澄み液をさらに 5000 rpm で 10 分遠心分離したものの上澄みの TEM 像を図 2.5(g)(h)、沈殿の TEM 像を図 2.5(i)(j)に示す。図より上澄みからは中空のチューブが多く観察でき、沈殿からは CuNW@CNT が多く観察できた。



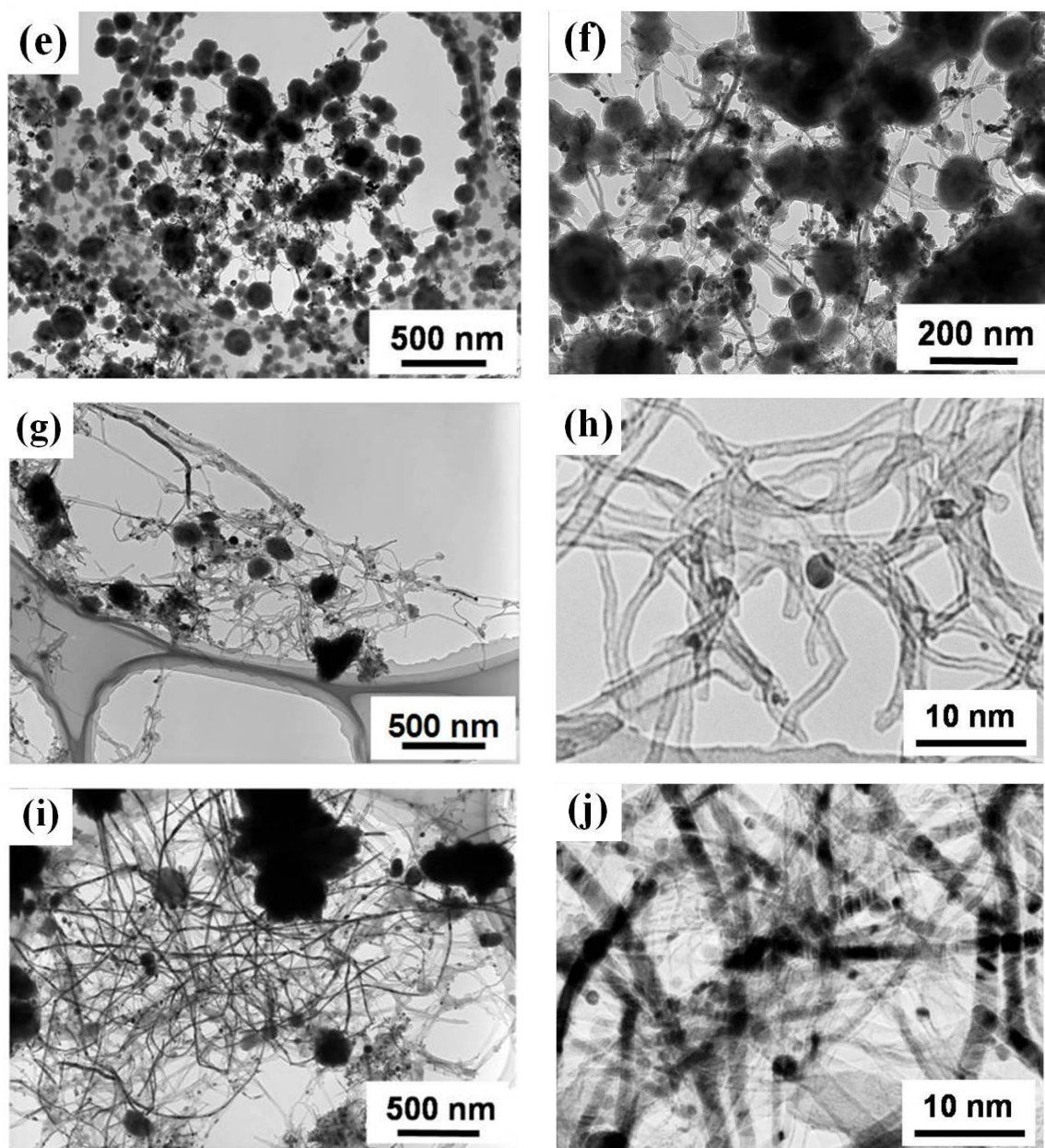


図 2.5 塩化ベンザルコニウムを含む水を用いて分散させた CuNW@CNT 試料の TEM 像 (a)(b)as-grown,(c)(d) 5000 rpm で 10 分遠心分離を行った上澄み,(e)(f) 5000 rpm で 10 分遠心分離を行った沈殿,(g)(h)上澄み液を 10 倍に薄め、5000 rpm で 10 分遠心分離を行った上澄み液をさらに 5000 rpm で 10 分遠心分離を行った上澄み,(i)(j) 上澄み液を 10 倍に薄め、5000 rpm で 10 分遠心分離を行った上澄み液をさらに 5000 rpm で 10 分遠心分離を行った沈殿

### 3.4 CuNW@CNT 試料の量を 1/10 にした場合

CuNW@CNT 試料の量を 1/10 にして塩化ベンザルコニウムを含む水に分散させ、5000 rpm, 10 分遠心分離を行ったものの上澄み、沈殿の TEM 像を図 2.6 に示す。図より上澄みからは細く短いチューブが多く観察でき、沈殿からは大きな粒子、チューブが観察できた。

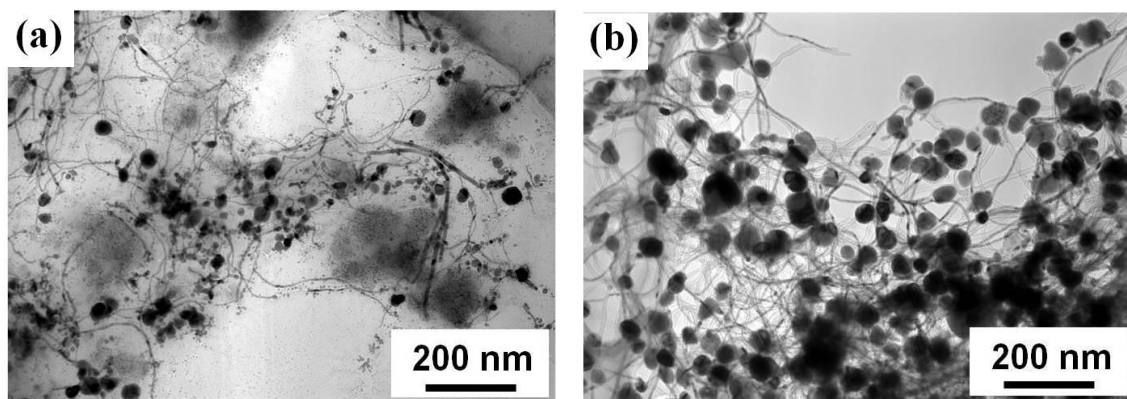


図 2.6 CuNW@CNT 試料の量を 1/10 にして塩化ベンザルコニウムを含む水に分散させ、5000 rpm, 10 分遠心分離を行ったものの上澄み(a)、沈殿(b)の TEM 像

## IV 考察

### 4.1 エタノールを用いた場合

溶媒にエタノールを用いて as-grown の CuNW@CNT 試料を分散させ、2000 rpm で 5 分遠心分離したものの上澄み、沈殿の SEM 像からわかるように、遠心分離前と変わらず粒子、チューブが混在していることが分かる。よってエタノールでは CuNW@CNT 試料を十分に分散することができず、チューブや粒子が絡まった状態で遠心分離を行ったことで、遠心分離前とチューブ、粒子の混在している様子に変化がなかったと考えられる。

### 4.2 DMF を用いた場合

溶媒に DMF を用いて as-grown の CuNW@CNT 試料を分散させ、2000 rpm で 5 分遠心分離したものの上澄み、沈殿の SEM 像よりエタノールを用いた場合と同様に遠心分離前と変わらず粒子、チューブが混在していることが分かる。よって DMF を用いた場合も、エタノールを用いたときと同様に CuNW@CNT 試料を十分に分散することができず、チューブや粒子が絡まった状態で遠心分離を行ったことで、遠心分離前とチューブ、粒子の混在している様子に変化がなかったと考えられる。

### 4.3 界面活性剤の塩化ベンザルコニウムを含む水を用いた場合

溶媒に塩化ベンザルコニウムを含む水を用いて as-grown の CuNW@CNT 試料を分散させ、5000 rpm で 10 分遠心分離したものの上澄みの TEM 像(図 2.5(c)(d))、沈殿の TEM 像(図 2.5(e)(f))から、上澄みからは小さな粒子、チューブが観察でき、沈殿では大きな粒子、チューブが観察できる。よってこの段階では大きな粒子を取り除くことができていると言える。これは界面活性剤の塩化ベンザルコニウムを含む水を用いることで、CuNW@CNT 試料を十分に分散することができ、チューブと大きな粒子の比重の違いによりチューブと大きな粒子を分離できたと考えられる。

また、得られた上澄み液を 10 倍に薄め、5000 rpm で 10 分遠心分離を行った上澄み液をさらに 5000 rpm で 10 分遠心分離したものの上澄みの TEM 像(図 2.5(g)(h))、沈殿の TEM 像(図 2.5(i)(j))より、上澄みからは中空のチューブが多く観察でき、沈殿からは CuNW@CNT が多く観察できる。これは界面活性剤の濃度が変化することで CuNW@CNT 試料分散溶液の粘性や CuNW@CNT 試料



の分散状態が変化することで、CuNW@CNT と中空 CNT それぞれに加わる力に変化が生じ、CuNW@CNT と中空 CNT の分離することができたと考える。以下に簡単な分子モデルを作製し、それぞれに加わる力を簡易に求めたものを示す。

#### 4.4 遠心力の理論的考察

中空のカーボンナノチューブや銅内包カーボンナノチューブが十分に分散している場合の、それぞれにかかる遠心力を求めた。

まず、図 4.1 のような簡単なモデルを考え、銅ナノワイヤーの半径を $r_0$ 、チューブの中心から一層目のカーボンナノチューブまでの半径を $r_1$ 、層間隔を $\Delta r$ 、層数を $n$ 、チューブの長さを $h$ として層数 10、長さ 1  $\mu\text{m}$  のチューブについて、炭素原子数、銅原子数を図 4.1 に示した式より求め(図 4.2 参照)、質量を導いた。中空のカーボンナノチューブと銅内包カーボンナノチューブの質量より、遠心分離を 5000 rpm で行ったときの遠心力をそれぞれ  $mr\omega^2$  を用いて求めた。

計算結果より、銅内包カーボンナノチューブには  $1.05 \times 10^{-14}$  N、中空のカーボンナノチューブには  $1.51 \times 10^{-13}$  N の力がかかっていることが分かり、銅内包カーボンナノチューブに中空のカーボンナノチューブの 15 倍の力がかかっていることが導かれた。これより銅内包カーボンナノチューブが遠心分離によって、優先的に沈殿すると考えられる。

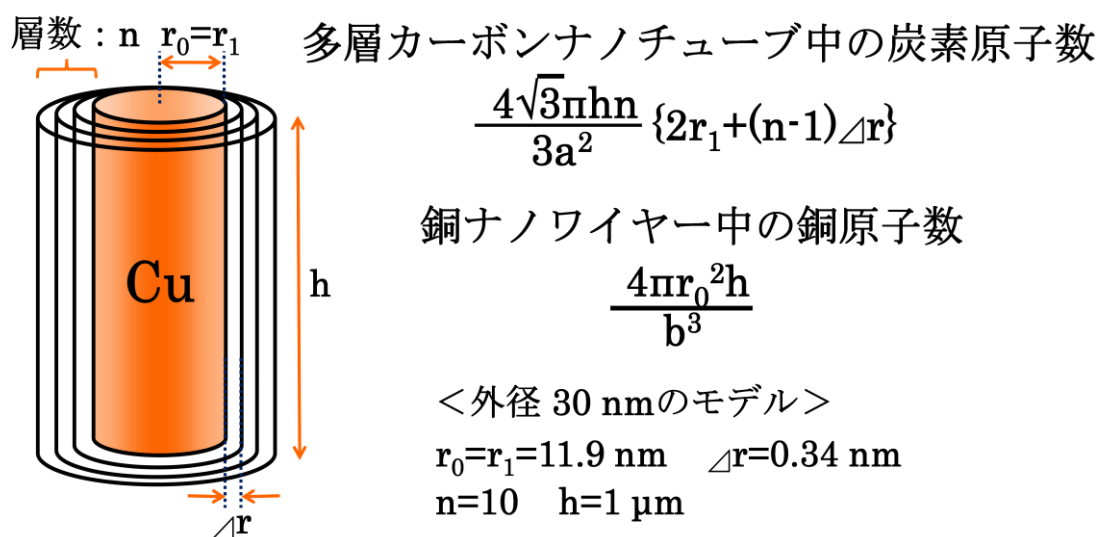
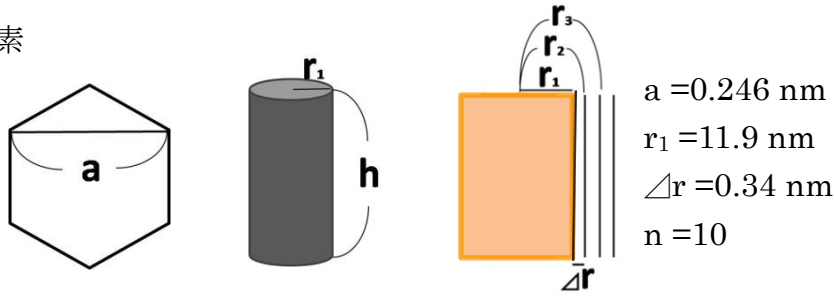


図 4.1 チューブモデル



① 炭素

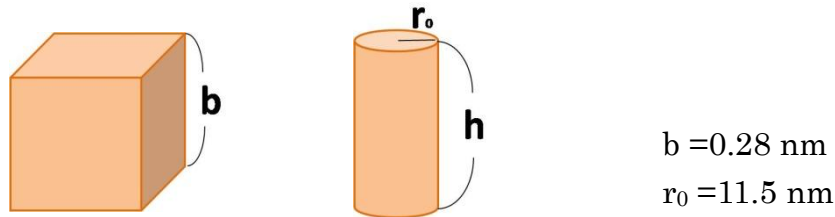


$$\text{六角形セルの面積} : \left( a \times \frac{a}{2} \tan \frac{\pi}{6} \times \frac{1}{2} \right) \times 2 + a \times \frac{\frac{a}{2}}{\cos \frac{\pi}{6}} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2$$

$$\text{グラフェンシート中の炭素原子の個数} : \frac{1}{3} \times 6 \times \frac{2\pi r_1 h}{\frac{\sqrt{3}}{2} a^2} = \frac{8\pi r_1 h}{\sqrt{3} a^2}$$

$$\text{全ての炭素原子の個数} : \sum_{i=1}^n \frac{8\pi r_i h}{\sqrt{3} a^2} = \frac{4\sqrt{3}\pi h n}{\sqrt{3} a^2} \{2r_1 + (n-1)\Delta r\}$$

② 銅



$$\text{銅ナノワイヤー中の銅原子の個数} : \frac{4\pi r_0^2 h}{b^3}$$

図 4.2 原子数の求め方

#### 4.5 CuNW@CNT 試料の量を 1/10 にした場合

CuNW@CNT 試料の量を 1/10 にして塩化ベンザルコニウムを含む水に分散させ、5000 rpm, 10 分遠心分離を行ったものの上澄み、沈殿の TEM 像(図 2.6)より上澄みからは細く短いチューブが多く観察でき、沈殿からは大きな粒子、チューブが観察できる。これは CuNW@CNT 試料の量を減らす前の結果(図 2.5(c)-(f))と変わらない。このことから CuNW@CNT 試料の量が分離することができる対象(チューブ、大きな粒子、CuNW@CNT、中空 CNT)を変化させるのではなく、界面活性剤の塩化ベンザルコニウムの濃度が大きく影響していると考えられる。

## V 結論

本研究において、溶媒にエタノール、DMF、界面活性剤の塩化ベンザルコニウムを含む水を用いた遠心分離による CuNW@CNT の分離・精製を検討した。

溶媒にエタノール、DMF を用いた場合、遠心分離前と変わらず粒子、チューブが混在していることが SEM 観察より分かった。溶媒に界面活性剤の塩化ベンザルコニウムを含む水を用いた場合、塩化ベンザルコニウムの濃度を調製することで大きな粒子の分離、CuNW@CNT と中空 CNT への分離ができることが TEM 観察より確認できた。また塩化ベンザルコニウムを含む水を用いて、CuNW@CNT 試料の量を 1/10 にした場合の結果は 1/10 にする前と変わらなかった。以上の結果より、溶媒にエタノール、DMF を用いた場合 CuNW@CNT 試料を十分に分散することができず、チューブや粒子が絡まった状態で遠心分離が行われ、遠心分離前とチューブ、粒子の混在している様子に変化がなかったと考えられる。溶媒に塩化ベンザルコニウムを用いた場合は CuNW@CNT 試料を十分に分散することができ、比重の違いから大きな粒子の分離ができ、塩化ベンザルコニウムの濃度を変えることで溶液の粘性や CuNW@CNT 試料の分散状態が変化し CuNW@CNT と中空 CNT それぞれに加わる力に変化が生じ、CuNW@CNT と中空 CNT を分離することができたと考えられる。また簡単な分子モデルを用いて CuNW@CNT と中空 CN それぞれにかかる遠心力を求めた結果、CuNW@CNT に中空 CNT の約 15 倍の力が加わっていることが導かれ、CuNW@CNT が優先的に沈殿することが確認できた。さらに塩化ベンザルコニウムを含む水を用いて、CuNW@CNT 試料の量を 1/10 にした場合の結果から試料の量よりも塩化ベンザルコニウムの濃度が重要であると考えられる。

## 第 3 章 CuNW@CNT の熱処理による構造変化

### I はじめに

第 1 章で述べたように、当研究室で作製された CuNW@CNT は従来になく高充填・高収率の一次元銅内包ナノカーボン物質であるという特色を有する。熱の影響によりどのような違いが現れるかについて調査することは、新規ナノデバイスへの応用するための布石となる可能性がある(SI①)。これまでに銅内包 CNT の熱処理について、当研究室では *as-grown* ではきっちり充填している銅ナノワイヤーが、加熱処理の温度を上げることで溶出し始め、500℃を超えると銅内包 CNT は空洞になることが確認されている[72]。

これは銅結晶の融点 1083 °C に比べ、極めて低い温度で溶出していることになる。本実験では酸素雰囲気下で 200-500℃の温度範囲での加熱処理、高真空中で 200-1100℃の温度範囲での加熱処理、窒素雰囲気下で 200-1100℃の温度範囲での加熱処理を実施することにより、CuNW@CNT の構造変化(銅の異常な溶出挙動)を明らかにすることを目的とした。

## II 実験

### 2.1 CuNW@CNT の作製

加熱処理を行う CuNW@CNT 試料は第 2 章での生成方法と同様の水素アーク放電法によって形成した。

### 2.2 CuNW@CNT 試料の加熱処理

#### 2.2.1 酸素雰囲気下での加熱処理

図 3.1 に酸素雰囲気下での加熱処理の概略図を示す。作製した CuNW@CNT 試料を石英ボートに入れ、直径 27 mm、長さ 60 cm の石英管の中央に配置した。その石英管を電気炉に設置した。その後電気炉を使用して昇温した。電気炉が目的の温度に達するまではアルゴンを流し、目的の温度に達した後酸素を流量 100 ml/min で流し 20 分間熱処理を行った。20 分後、電気炉が冷めるまで再びアルゴンを流した。このように実験することで再現性を高めた。200、300、400、500°C の温度で加熱処理を行った。

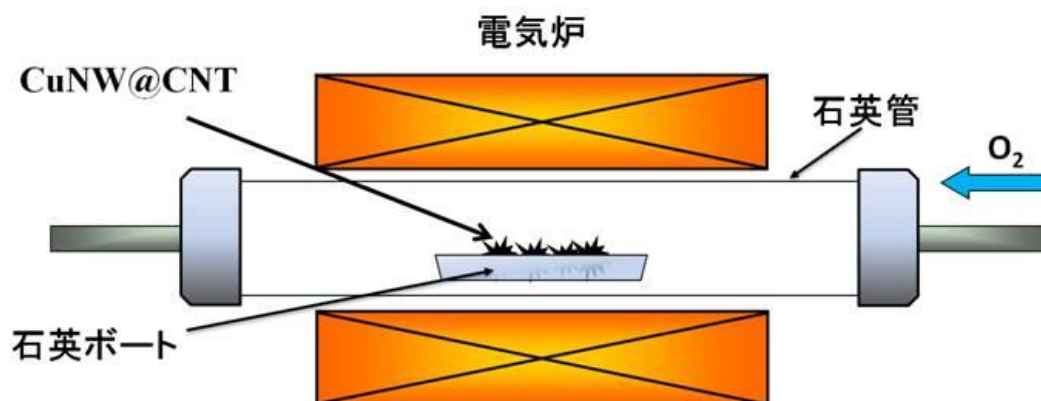


図 3.1 酸素雰囲気下での加熱処理の概略図

### 2.2.2 高真空中での加熱処理

図 3.2 に高真空中での加熱処理の概略図を示す。作製した CuNW@CNT 試料を石英ボートに入れ、直径 27 mm、長さ 60 cm の石英管の中央に配置した。その石英管を電気炉に設置した。石英管をターボ分子ポンプおよびロータリーポンプから構成される排気系により約  $10^{-6}$  Torr に保った。その後電気炉を使用して昇温し、200、300、400、500、600、700、800、900、1000、1100℃の温度で 5 時間の加熱処理を行った。

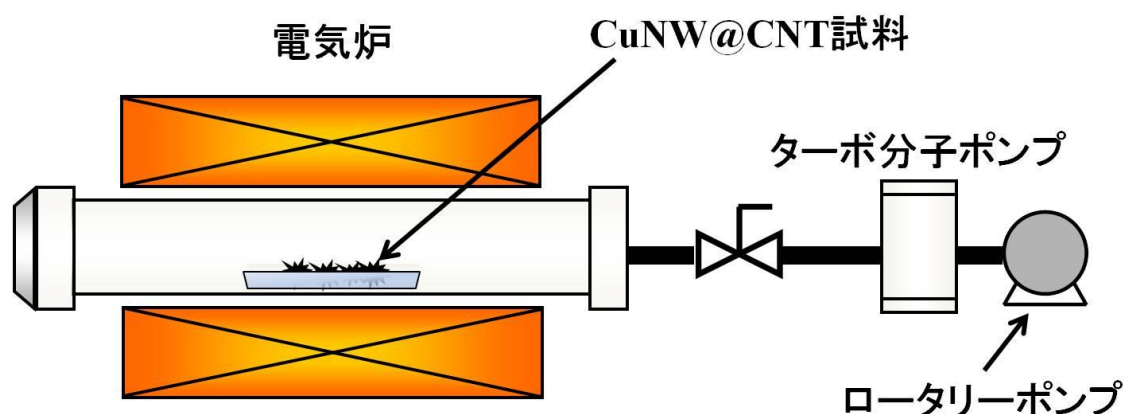


図 3.2 高真空中での CuNW@CNT 試料の加熱処理の概略図

### 2.2.3 窒素雰囲気下での加熱処理

図 3.1 と同様の装置で加熱処理を行った。作製した CuNW@CNT 試料を石英ボートに入れ、直径 27 mm、長さ 60 cm の石英管の中央に配置した。その石英管を電気炉に設置した。昇温 5 分前から窒素を流量 100 ml/min で流し石英管を窒素で満たしておいた。その後電気炉を使用して昇温し、200、300、400、500、600、700、800、900、1000、1100℃の温度で 5 時間の加熱処理を行った。

## 2.3 評価方法

本実験において、以下の装置を用いて CuNW@CNT 試料の評価を行った。

### (i) 透過型電子顕微鏡(TEM)観察

回収したそれぞれの試料を超音波洗浄機(アズワン UA-4A)により 5 分間分散させた後、マイクログリッドに滴下した。透過型電子顕微鏡(TEM, 日立製作所 H-7000)を用いて、加速電圧 100 kV の下で観察を行った。

### (ii) X 線光電子分光(XPS)測定

上記と同様にして分散させた試料を銀板上に滴下し、堆積させた後乾燥させ、X 線光電子分光装置(島津製作所 ESCA3400 を X 線源に Al K $\alpha$ を用い、電流 20 mA、電圧 10 kV)を用いて測定を行った。

### (iii) 熱重量測定

直流の水素アーク放電法により作製した as-grown の CuNW@CNT 試料と高真空中で 500°C、1100°C の温度で 5 時間加熱処理を行った試料を熱重量測定装置 SDT(TA Instruments 600 型、熱量計測定装置(TGA)と示差走査熱量計(DSC)での同時測定が可能)を用いて、室温から 1100°C までの温度範囲で昇温速度 2°C/min もしくは 5°C/min で熱重量測定を行った。このとき雰囲気ガスとしてアルゴンを 100 mL/min で流して測定を行った。

### III 結果

#### 3.1 酸素雰囲気下での加熱処理

酸素雰囲気下で 200℃から 500℃の温度範囲で 20 分 CuNW@CNT 試料の加熱処理を行った。TEM 観察の結果を図 3.3 に示す。図 3.3(a)より 200℃で CNT 先端が液だまり状になり銅が溶出しだしていることが分かる。図 3.3(b)-(d)より 300℃までは CNT の形が残っているが 400℃、500℃ではチューブが燃えてしまっていることが分かる。また図 3.3 (b)の挿入図から、300℃で銅が溶出してくる場合、CNT の側面が膨らんでいるものも観察できる。

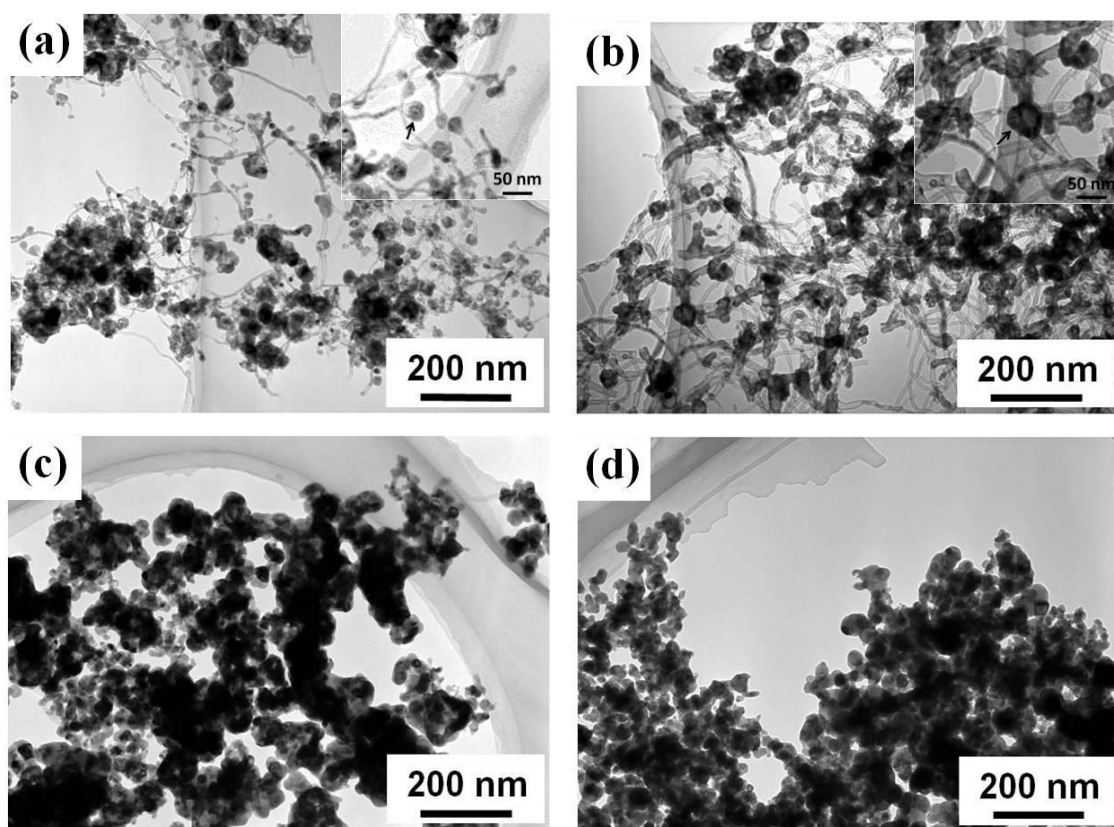
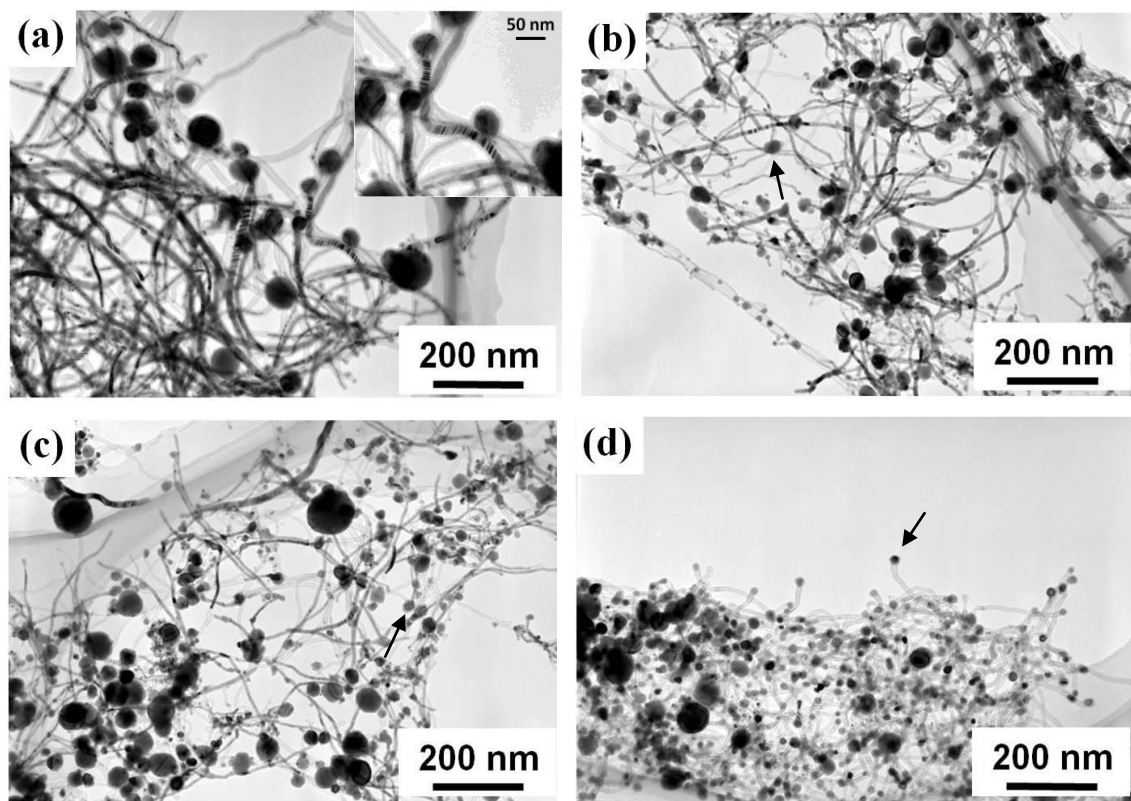


図 3.3 酸素雰囲気下での加熱処理を行った後の TEM 像。  
それぞれ(a)200℃(b)300℃(c)400℃(d)500℃で熱処理を 20 分行った。

### 3.2 高真空中での加熱処理

真空条件下で 200℃から 1100℃までの温度範囲で 5 時間 CuNW@CNT 試料の加熱処理を行った。結果を図 3.4 に示す。図 3.4(a)-(c)より 200℃から 400℃の温度範囲での加熱処理後の CNT の先端に注目すると、CNT に内包された銅が若干先端に寄り始めていることが分かる。図 3.4(d)-(f)より 500℃から 700℃の温度範囲では CNT から銅は完全に抜け出し、先端に粒子状に銅が残っている CNT も観察できる。図 3.4(g)-(i)より 800℃から 1100℃では CNT の先端からも銅が抜け出し、中空 CNT になっていることが分かる。また中空 CNT の先端がバルーン状になっているものが、中空 CNT の 4 割程度観察できる。バルーンの大きさは 900℃から 1100℃の温度範囲で加熱処理した場合は直径 60 nm 程度であり、あまり変化がみられないが、800℃で加熱処理した CNT の先端は直径 20 nm 程度と 900℃から 1100℃に比べ小さいことが分かる。





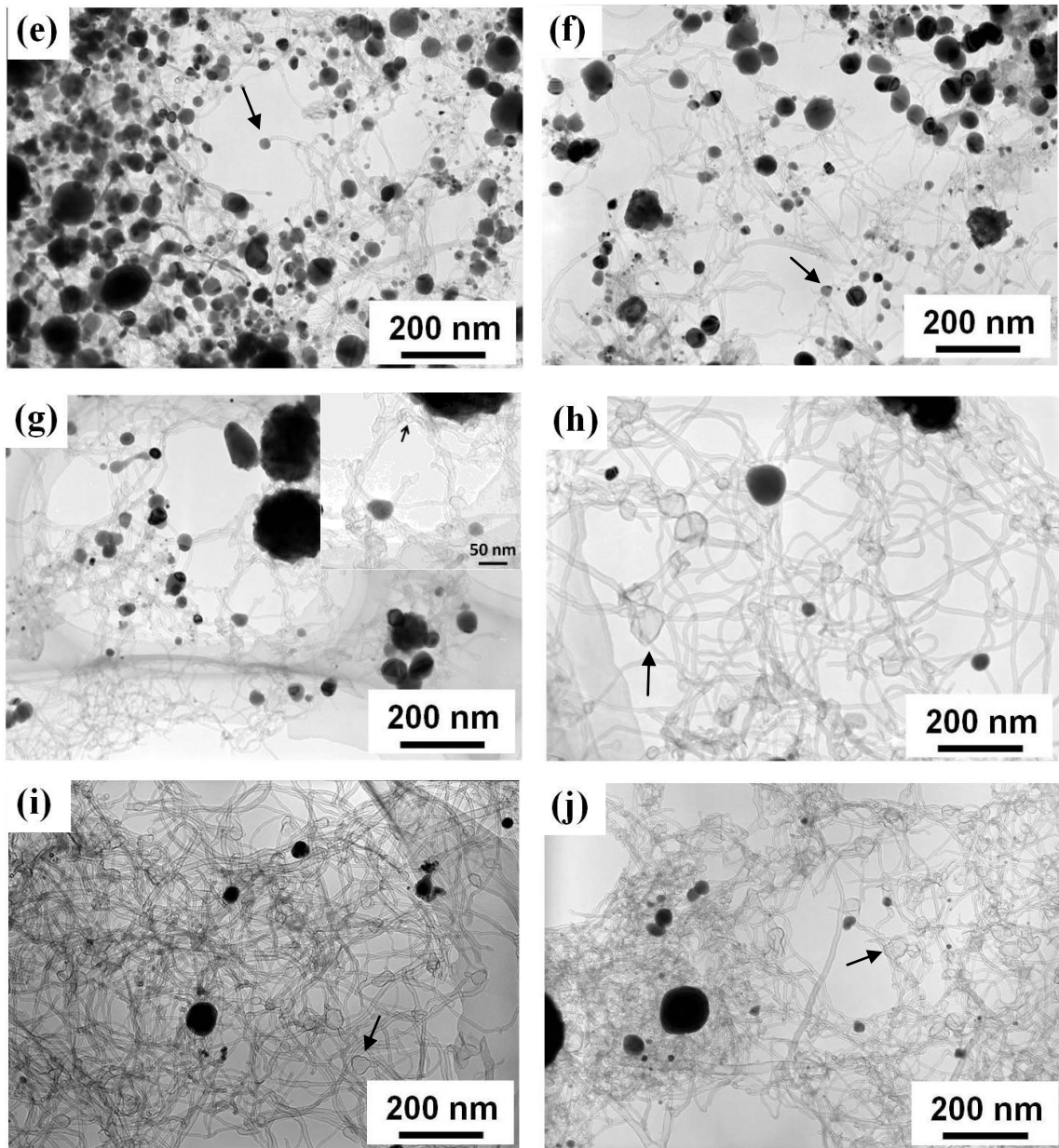
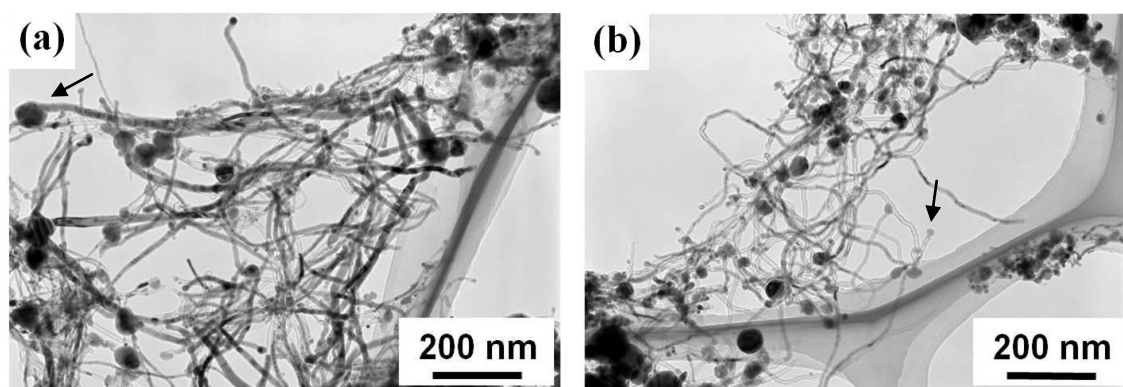


図 3.4 高真空中での加熱処理後の TEM 像  
 (a)200℃,(b)300℃,(c)400℃,(d)500℃,(e)600℃,(f)700℃,  
 (g)800℃,(h)900℃,(i)1000℃,(j)1100℃

### 3.3 窒素雰囲気下での加熱処理

窒素雰囲気下で 200℃から 1100℃の温度範囲で 5 時間 CuNW@CNT 試料の加熱処理を行った。結果を図 3.5 に示す。図 3.5(a)より 200℃で内包されている銅が CNT の先端に寄り始め、先端が膨らんでいる様子が確認できる。図 3.5(b)より、300℃では CNT 内部からは銅が溶出し、先端にのみ粒子状に銅が残っているチューブが観察できる。図 3.5(c, d)より as-grown の試料では 2 割程度であった銅粒子が 400℃、500℃では 5 割程度に増えていることが分かる。図 3.5(e)より、600℃では直径 100 nm 程度のナノホーン構造を持った粒子が観察できる。図 3.5(f)から 700℃では直径 100 nm 程度のアモルファス状粒子が観察でき、CNT はすべて中空になっていることが分かる。アモルファス状粒子の直径が 600℃で加熱処理したときに観察できたナノホーン構造を持った粒子の直径に近いことから、アモルファス状粒子はナノホーン構造を持った粒子が崩れてできたと考えられる。図 3.5(g)より、800℃では再びナノホーン構造が観察できる。800℃で観察できるナノホーン構造を持った粒子は 200 nm 程度であり、600℃のときよりも大きくなっている。図 3.5(h)より 900℃ではナノホーン構造を持った粒子がほぼ観察できなくなり、粒子自体が直径 40 nm 程度に小さくなっていることが分かる。図 3.5(i)(j)より 1000℃、1100℃では粒子の数が試料全体の 1 割未満に減っている。また 600℃から CNT 先端がバルーン状になっているものが観察でき、温度が高くなるにつれバルーンの大きさが 20-40 nm 程度に大きくなっていることが分かる。



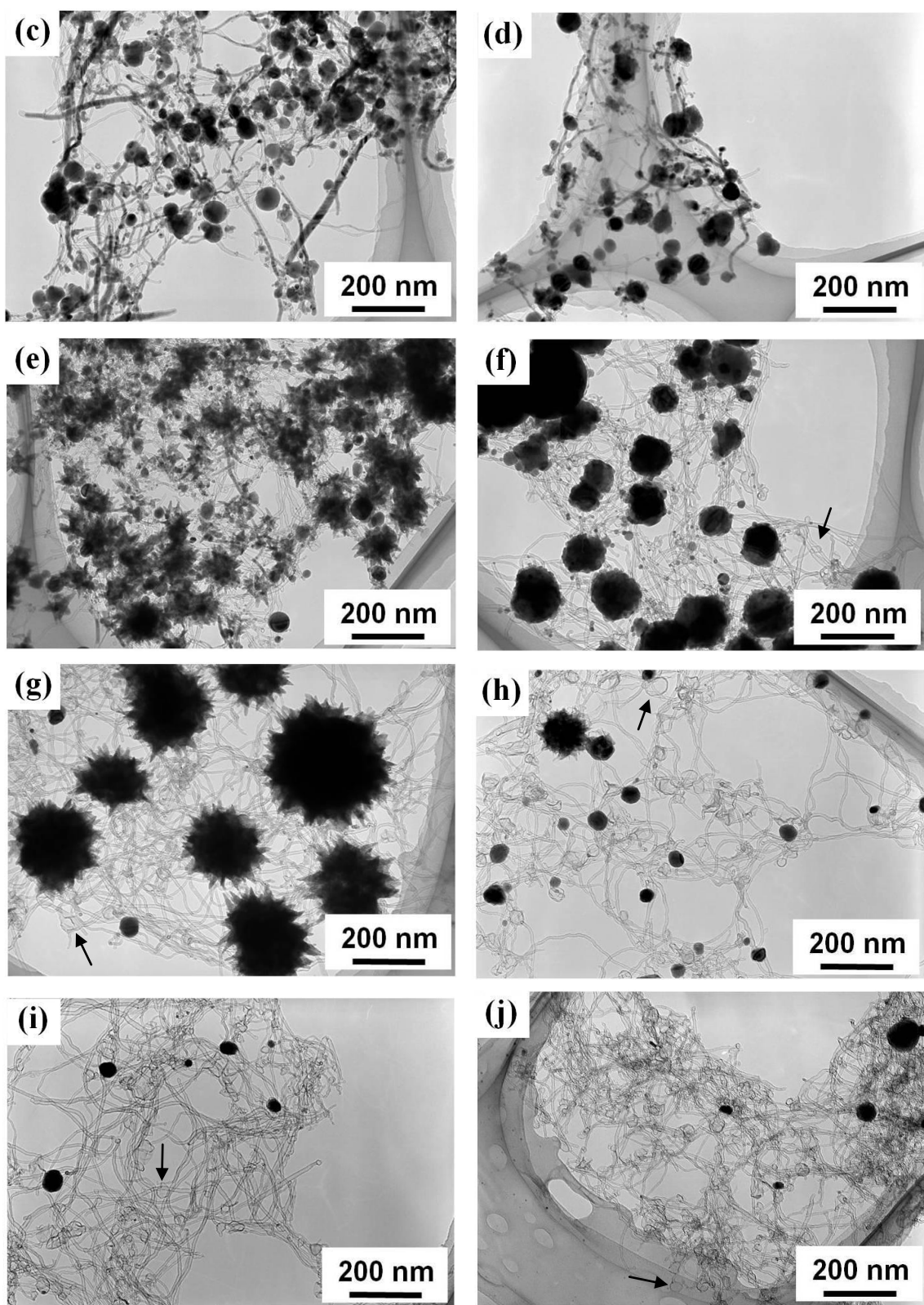


図 3.5 窒素雰囲気下での加熱処理後の TEM 像 (a)200℃,(b)300℃,(c)400℃, (d)500℃,(e)600℃,(f)700℃,(g)800℃,(h)900℃,(i)1000℃,(j)1100℃

### 3.4 高真空中で加熱処理を行った試料の XPS 測定

直流の水素アーク放電法によって得られた CuNW@CNT 試料と、得られた CuNW@CNT 試料を 200°C-1100°C の温度範囲で 5 時間高真空中での加熱処理を行った試料を XPS 測定した。結果を図 3.6-8 に示す。

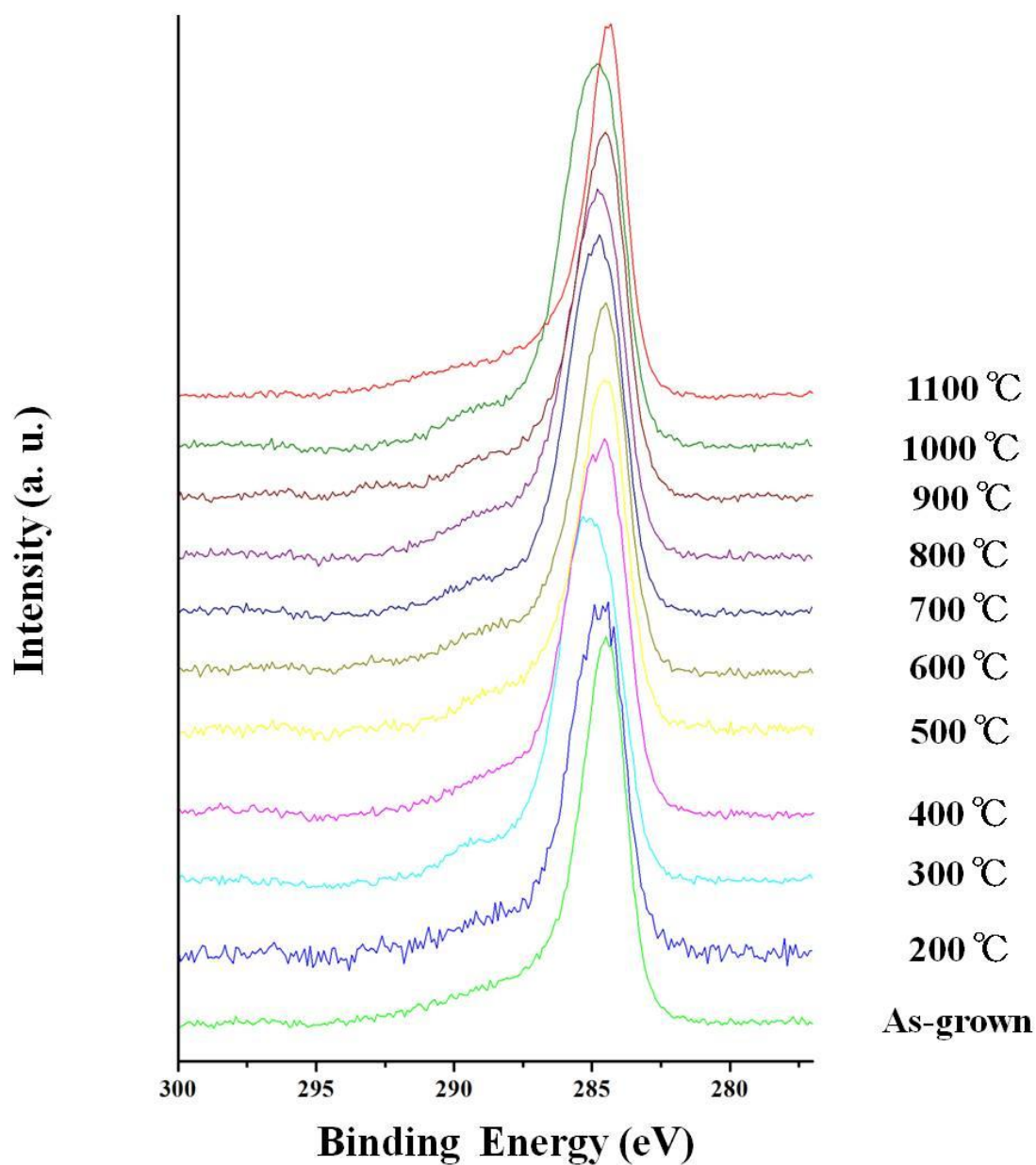


図 3.6 as-grown 試料と各温度で加熱処理を行った試料の C 1s XPS 測定結果

図 3.6 より観察できるピークはグラファイトに由来する 284.6 eV 付近に現れるピークである。C1s ピークで観察できる高束縛エネルギーの肩は、C-O に由来する 286.0 eV や C=O に由来する 287.8 eV、O-C=O に由来する 289.0 eV に現れるピークからできていると考えられる。284.6 eV 付近に現れるピークがわずかにシフトしているのは加熱処理や保存している過程でグラファイトが酸化もしくは酸素が吸着したためであると考えられる。

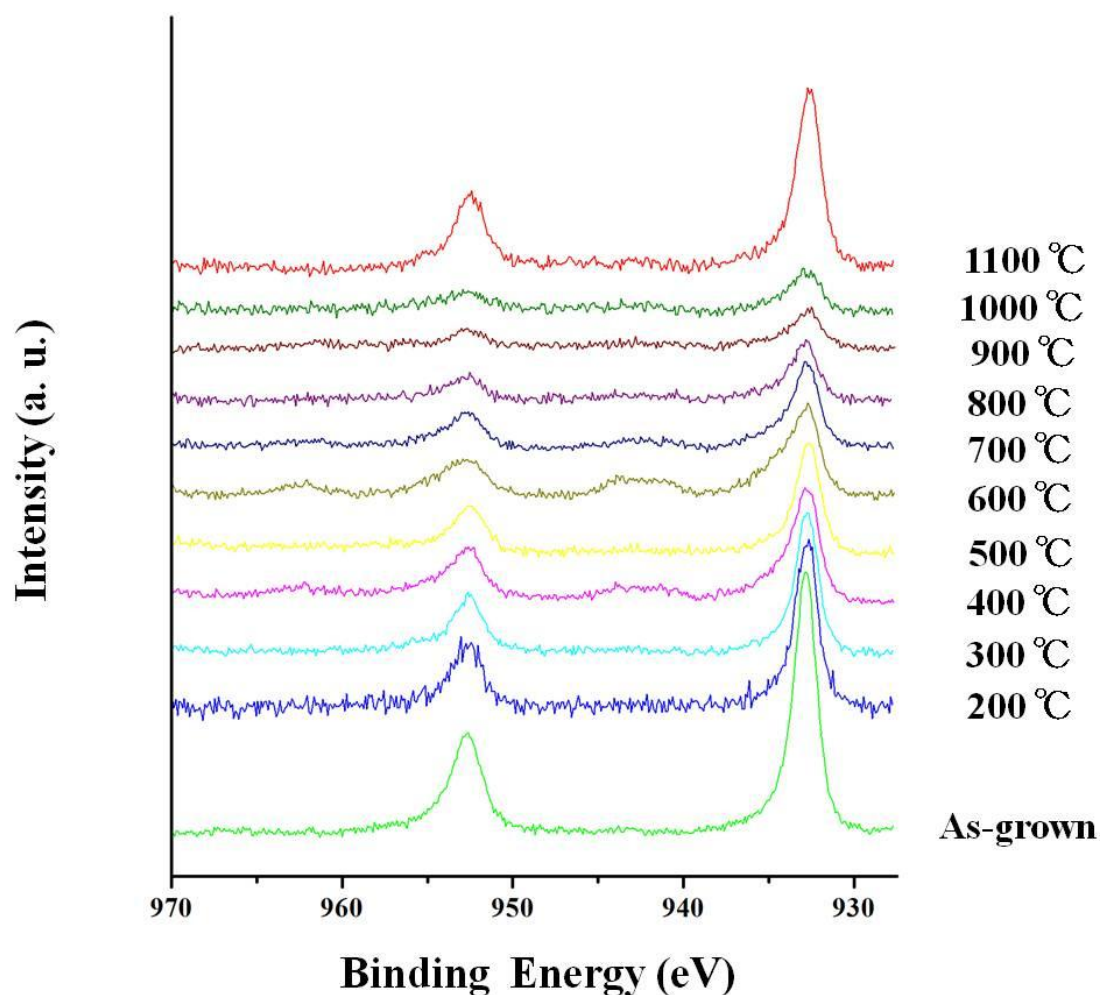


図 3.7 as-grown 試料と各温度で加熱処理を行った試料の Cu 2p XPS 測定結果



図 3.7 より観察できるピークは  $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 、 $\text{CuO } 2p_{3/2}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O } 2p_{3/2}$  などに由来する 932.6 eV 付近や  $\text{Cu } 2p_{1/2}$ 、 $\text{CuO } 2p_{1/2}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O } 2p_{1/2}$  などに由来する 953.0 eV 付近に現れるピークである。またサテライトピークが観察できることから  $\text{CuO}$  と  $\text{Cu}_2\text{O}$  が混在していると考えられる。このスペクトルからは銅のより詳しい状態を知ることができないため、銅のオーজেピークの測定を行った。

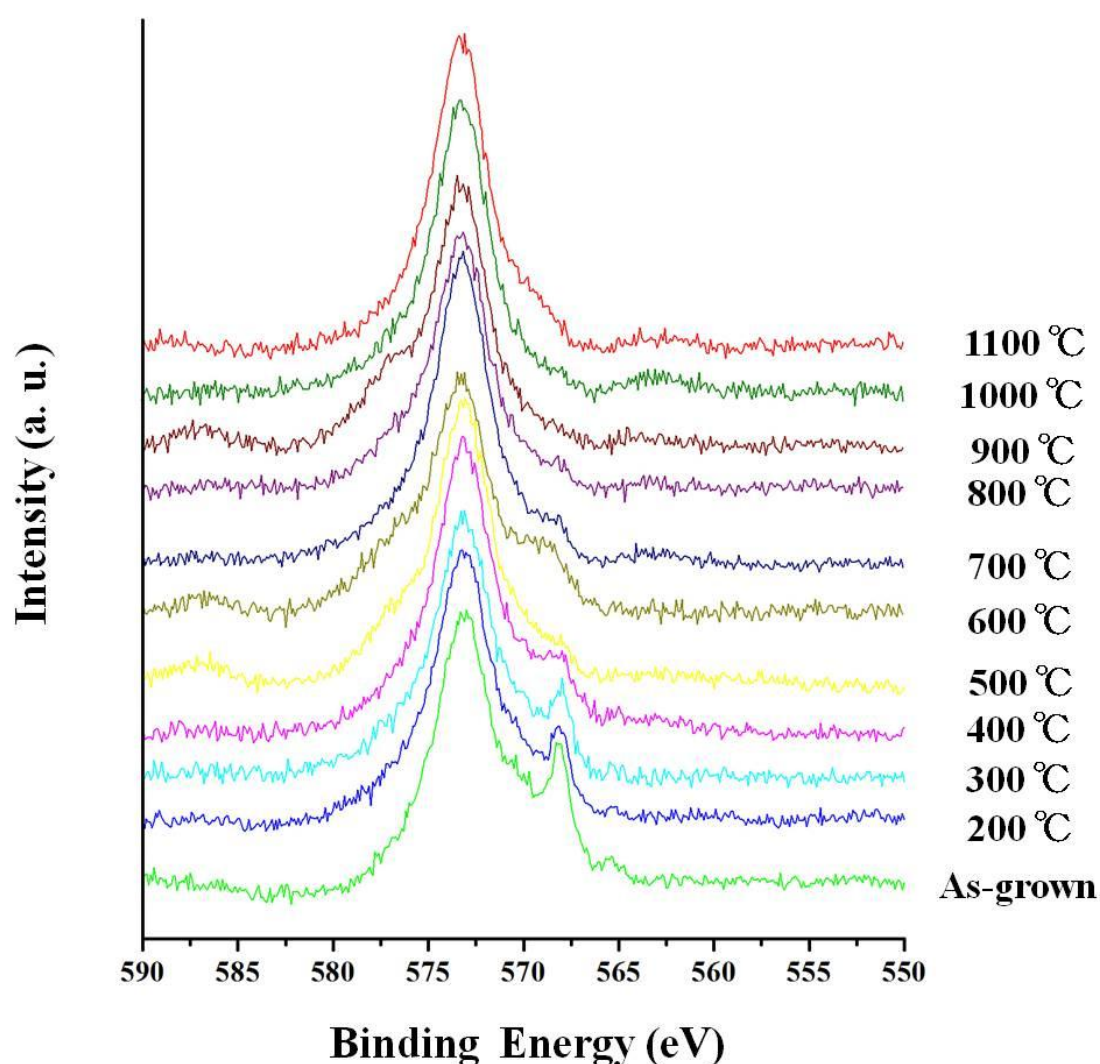


図 3.8 as-grown 試料と各温度で加熱処理を行った試料の Cu Auger XPS 測定結果

図 3.8 より観察できるピークは  $\text{Cu}_2\text{O}$  や  $\text{Ag } 3p_{3/2}$  などに由来する 573.2 eV 付近に現れるピークと、Cu LMM に由来する 568.0 eV 付近に現れるオージェピークである。加熱処理の温度が上がるにつれ 568.0 eV 付近のピークが弱くなっていることがわかる。これは As-grown の CuNW@CNT には純粋な銅が CNT に内包されているが、加熱処理を行うことで銅が溶出し酸化されるため、純粋な銅が減少しピークが弱くなったと考えられる。

### 3.5 熱重量測定

直流の水素アーク放電法により作製した as-grown の CuNW@CNT 試料を熱重量測定装置 SDT を用いて、昇温速度  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で室温から  $1100^{\circ}\text{C}$  の温度範囲でアルゴンガスを  $100\text{ mL}/\text{min}$  で流しながら測定した。結果を図 3.9 に示す。また高真空中、 $500^{\circ}\text{C}$  で 5 時間加熱処理を行った試料(銅が CNT から溶出し、試料中に中空 CNT と粒子が多い試料)を昇温速度  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で室温から  $1100^{\circ}\text{C}$  の温度範囲でアルゴンガスを  $100\text{ mL}/\text{min}$  で流しながら測定した。結果を図 3.10 に示す。さらに高真空中、 $1100^{\circ}\text{C}$  で 5 時間加熱処理を行った試料(CNT から銅が溶出した後蒸発していて、試料中に中空 CNT が多い試料)を昇温速度  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で室温から  $1100^{\circ}\text{C}$  の温度範囲でアルゴンガスを  $100\text{ mL}/\text{min}$  で流しながら測定した。結果を図 3.11 に示す。

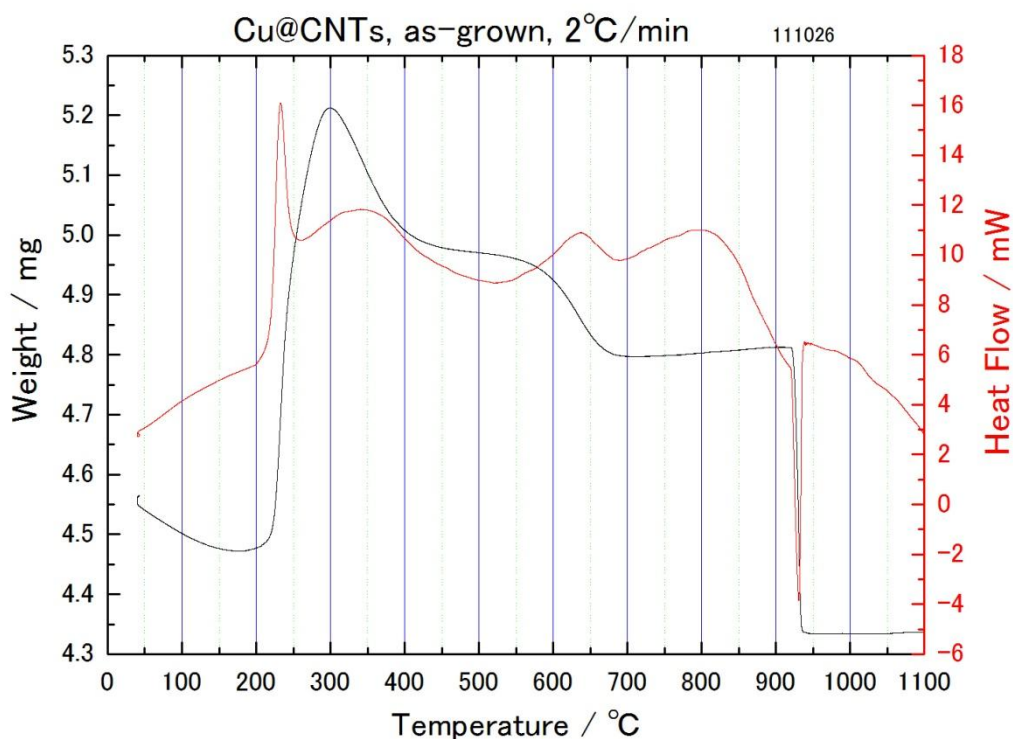


図 3.9 as-grown の試料を昇温速度  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で熱重量測定した結果

図 3.9 より DSC の結果から  $250^{\circ}\text{C}$  付近、 $350^{\circ}\text{C}$  付近、 $650^{\circ}\text{C}$  付近、 $800^{\circ}\text{C}$  付近で発熱のピークが観察でき、 $940^{\circ}\text{C}$  付近で吸熱のピークが観察できる。また TGA の結果から  $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$  にかけて重量増加が観察でき、 $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$ 、 $500\text{--}700^{\circ}\text{C}$ 、 $920\text{--}940^{\circ}\text{C}$  にかけて重量減少が観察できる。



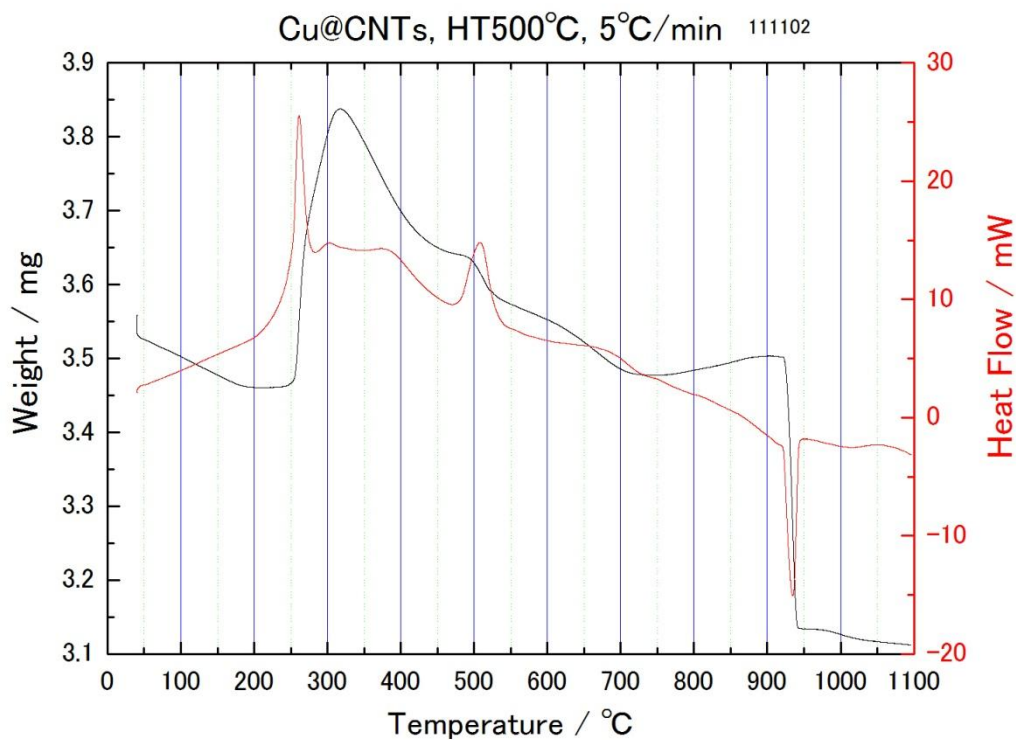


図 3.10 高真空中 500°C で 5 時間加熱処理した試料を  
昇温速度 5°C/min で熱重量測定した結果

図 3.10 より DSC の結果から 250°C 付近、300°C 付近、380°C 付近、500°C 付近、700°C 付近で発熱のピークが観察でき、940°C 付近で吸熱のピークが観察できる。また TGA の結果から 200-330°C にかけて重量増加が観察でき、330-500°C、500-700°C、920-940°C にかけて重量減少が観察できる。

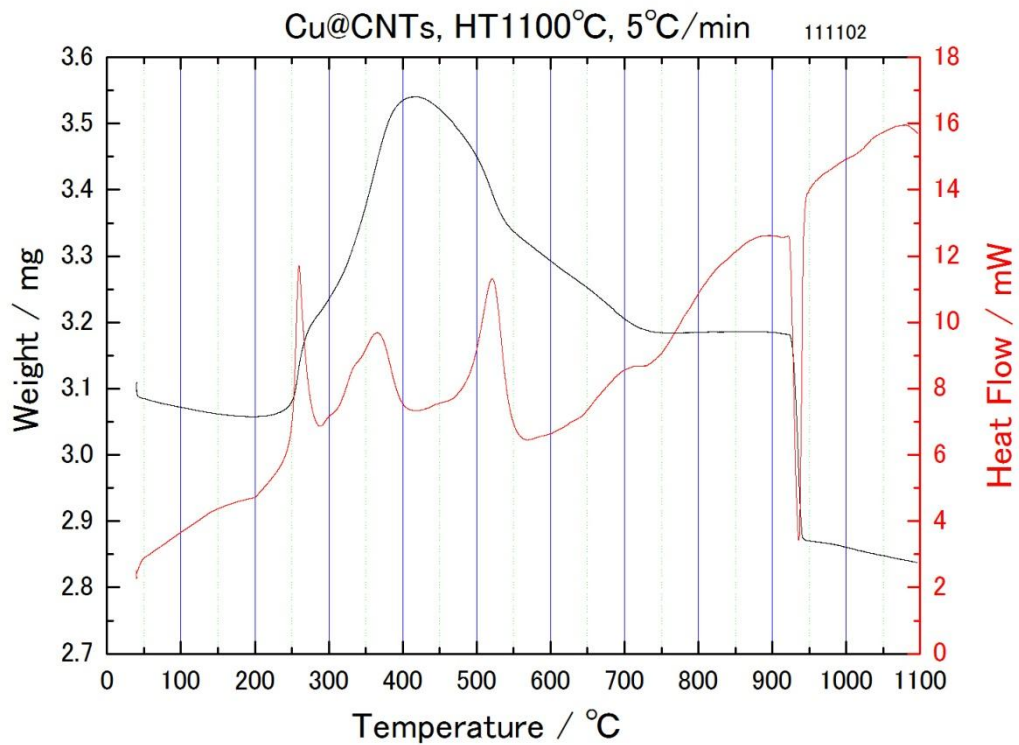


図 3.11 高真空中 1100°C で 5 時間加熱処理した試料を昇温速度 5°C/min で熱重量測定した結果

図 3.11 より DSC の結果から 260°C 付近、370°C 付近、520°C 付近で発熱のピークが観察でき、940°C 付近で吸熱のピークが観察できる。また TGA の結果から 250-300°C、300-400°C にかけて重量増加が観察でき、400-530°C、530-720°C、920-940°C にかけて重量減少が観察できる。

## IV 考察

### 4.1 酸素雰囲気下での加熱処理

酸素雰囲気下で 200℃から 500℃の温度範囲で 20 分 CuNW@CNT 試料の加熱処理を行った結果(図 3.3)より、200℃で銅が溶出しだしていることが分かる。この結果より、酸素雰囲気下での加熱処理では 200℃で銅の溶出が始まっていると考えられる。また 300℃までは CNT の形が残っているが 400℃、500℃ではチューブが燃えてしまっていること、200℃、300℃で銅が溶出してくる場合、CNT の側面が膨らんでいるものも観察できることから、酸素雰囲気下で加熱処理をすることで、銅ナノワイヤーを覆っている CNT の欠陥がある場所から優先的に燃えてしまい、CNT 自体が構造変化を起こし結果的に内包されている銅が出てきてしまうと考えられる。さらに加熱温度が 400℃を越えると CNT そのものが燃えてしまう。

### 4.2 高真空中での加熱処理

真空条件下で 200℃から 1100℃までの温度範囲で 5 時間 CuNW@CNT 試料の加熱処理を行った結果(図 3.4)より、200℃から 400℃の温度範囲での加熱処理後の CNT の先端に注目すると、CNT に内包された銅が若干先端に寄り始めていることが分かる。よって高真空中の加熱処理では 200℃で CNT 中の銅の溶出が始まっていると考えられる。このとき CNT の先端が液だまりのようになっている為、銅は先端から溶出すると考えられる。

500℃から 700℃の温度範囲では CNT から銅は完全に抜け出しているが、先端に粒子状に銅が残っている CNT も観察できた。この結果からも銅が CNT 先端から抜け出していると考えられる。

800℃から 1100℃では CNT の先端からも銅が抜け出し、中空 CNT になっていることが分かる。また中空 CNT の先端がバルーン状になっているものも多く観察できた。バルーンの大きさは 900℃から 1100℃の温度範囲で加熱処理した場合は直径 60 nm 程度とあまり変化がみられないが、800℃で加熱処理した CNT の先端は直径 20 nm 程度で 900℃から 1100℃に比べ小さいことが分かる。以上のことから高真空中での加熱処理で、銅は構造的に弱い 5 員環のある CNT 先端から CNT 先端の構造自体を変化させながら溶出し、800℃で完全に溶出してしまうと考えられる。また中空 CNT 先端のバルーンの大きさが、温度が高くなるのに伴い大きくなっていることから、温度が高い程銅の溶出速度が速くなると考える。そのため先端にかかる負荷が大きくなり、バルーンが大きくなっ

ていると予想できる。

#### 4.3 窒素雰囲気下での加熱処理

窒素雰囲気下で 200℃から 1100℃の温度範囲で 5 時間 CuNW@CNT 試料の加熱処理を行った結果(図 3.5)より、200℃で内包されている銅が CNT の先端に寄り始め、先端が膨らんでいる様子が確認できる。よって窒素雰囲気下での加熱処理でも 200℃で CNT 中の銅の溶出が始まっていると考えられる。このとき CNT の先端が液だまりのようになっている為、銅は先端から溶出すると考えられる。

300℃では CNT 内部からは銅が溶出し、先端にのみ粒子状に銅が残っているチューブが観察できることから、高真空中での加熱処理の結果と同様に銅が CNT 先端から溶出していると考えられる。

400℃、500℃では銅粒子が増えていることが分かることから、CNT から溶出した銅が 400℃より 500℃の方が増え、粒子状にとどまっていると考えられる。

600℃ではナノホーン構造を持った粒子が観察できることから、溶出した銅と、もともと存在していたカーボン、もしくは加熱処理により CNT が壊されてできたカーボンとが何らかの反応をし、新しくナノホーン構造を持った粒子を生成したと考えられる。

700℃ではナノホーン構造が崩れたような粒子が観察でき、CNT はすべて中空になっている。CNT から銅がすべて抜け出ることで反応することができ銅が増え、銅粒子の安定状態が 600℃のときと変わったと考えられる。

800℃では再びナノホーン構造が観察できる。800℃で観察できるナノホーン構造は 600℃のときよりも大きくなっており、700℃のときに観察されたアモルファス状粒子が、隣接した粒子同士で凝集し、より安定な構造になることで直径 200 nm 程度のナノホーン構造を持った粒子が生成されたと考えられる。

900℃ではナノホーン構造を持った粒子が少なくなり、粒子自体が直径 30 nm 程度に小さくなっていることが分かる。これは銅の蒸発が始まることで、ナノホーン構造を持った粒子がなくなっていたためであると考えられる。

1000℃、1100℃では粒子の数が試料全体の 1 割未満に減っている。また 600℃から CNT 先端が直径 20-40 nm のバルーン状になっているものが観察でき、温度が高くなるにつれバルーンの大きさが大きくなっていることが分かる。以上のことから銅結晶の融点である 1084℃に近くなるにつれ粒子が減っているので、銅の蒸発が起こっていると考えられ、高真空中での加熱処理と同様に温度が高くなると銅の溶出速度が速くなると考えられる。

#### 4.4 高真空中で加熱処理を行った試料の XPS 測定

C1s ピークで観察できる高束縛エネルギーの肩は、C-O に由来する 286.0 eV や C=O に由来する 287.8 eV、O-C=O に由来する 289.0 eV に現れるピークからできていると考えられる。284.6 eV 付近に現れるピークがわずかにシフトしているのは加熱処理や保存している過程でグラファイトが酸化もしくは吸着したためであると考えられる。Cu 2p ピークでサテライトピークが観察できることから CuO と Cu<sub>2</sub>O が混在していると考えられる。Cu Auger ピークで加熱処理の温度が上がるにつれ 568.0 eV 付近のピークが弱くなっていることから、as-grown の CuNW@CNT には純粋な銅が CNT に内包されているが、加熱処理を行うことで銅が溶出し酸化されるため、純粋な銅が減少しピークが弱くなったと考えられる。

## 4.5 熱重量測定

### 4.5.1 as-grown の試料

熱重量測定はアルゴンガスを流しながらの測定であるため、窒素雰囲気下での加熱処理結果と照らし合わせ、考察を行った。as-grown の CuNW@CNT 試料中には銅粒子も観察できる。図 3.9 の DSC の結果から 250°C 付近で観察できる発熱ピークは、この銅粒子が酸化されることで生じると考えられる。窒素雰囲気下での加熱処理では 300°C で CNT から銅がほぼ溶出している。よって 350°C 付近で観察できる発熱ピークは CNT から溶出した銅が酸化されることで生じると考えられる。また図 3.9 の TGA の結果で観察できる 200-300°C にかけて重量増加は銅が酸化されることが原因であると考えられる。300-400°C における重量減少はアモルファスの燃焼が原因であると考えられる。窒素雰囲気下での加熱処理結果で、600°C でナノホーン構造を持った粒子が観察でき、700°C ではナノホーン構造が崩れたような粒子が観察でき、800°C では再びナノホーン構造が観察できる。このことから、650°C 付近、800°C 付近で観察できる DSC の発熱ピークは、ナノホーン構造が生成されることが原因であると考えられる。また TGA の結果で 500-700°C で観察できる重量減少は、窒素雰囲気下での加熱処理を行ったとき、600°C から CNT 先端がバルーン状になることから、CNT の燃焼のためであると考えられる。940°C 付近で観察できる DSC の吸熱ピークと 920-940°C で観察できる TGA の重量減少は、窒素雰囲気下での加熱処理の 900°C の結果から粒子が大きく減少することから、銅の蒸発によるためであると考えられる。

### 4.5.2 高真空中 500°C で 5 時間加熱処理した試料

高真空中 500°C で 5 時間加熱処理したサンプルは、中空 CNT が多く、銅が溶出することで粒子も多く含まれている試料である。このことを考慮し、窒素雰囲気下での加熱処理の結果と照らし合わせ考察を行った。図 3.10 の DSC の結果で観察できる 250°C 付近の発熱ピークは、as-grown の CuNW@CNT 試料の結果と同様に、銅が酸化されることが原因であると考えられる。300°C 付近、380°C 付近にも発熱ピークが観察できるが as-grown 試料の熱重量測定結果と比較すると、極めて小さなピークである。これは熱重量測定前から、CNT から銅がほぼ溶出している状態であったためであると考えられる。図 3.10 の TGA の結果で観察できる 200-330°C にかけての重量増加は銅の酸化によるためであると考えられる。500°C 付近、700°C 付近で観察できる DSC の発熱ピークと TGA の結果から観察できる 500-700°C、920-940°C にかけて重量減少は CNT の燃焼

のよるためであると考えられる。940℃付近で観察できる DSC の吸熱ピークと TGA の結果から観察できる 920-940℃にかけての重量減少は、as-grown 試料と同様に銅の蒸発が原因であると考えられる。

#### 4.5.3 高真空中 1100℃で 5 時間加熱処理した試料

高真空中 1100℃で 5 時間加熱処理した試料はほぼ中空 CNT であり、粒子が 1 割未満と少ない。このことを考慮し、窒素雰囲気下での加熱処理結果と照らし合わせ考察を行った。図 3.11 の DSC の結果で観察できる 260℃付近の発熱ピークはわずかに残っていた銅の酸化による為であると考えられる。370℃付近で観察できる発熱ピークはグラファイトを被覆した銅がグラファイトから溶出し、酸化するためであると考えられる。高真空中 500℃で加熱処理を行った試料の CNT より、1100℃で加熱処理をした試料の CNTの方がよりダメージを受けており、ピークが 500℃で加熱処理を行った試料の DSC よりもはっきりと出たと考えられる。また DSC は酸素を完全に排除しきれていないため、酸素が存在し、ダメージのある CNT を優先的に燃やし、銅が溶出しやすくなったと考えられる。520℃付近で発熱ピークが観察できるのは、CNT 先端がバルーン状になっているところが構造的に壊れているため、優先的に燃えるためであると考えられる。940℃付近で吸熱ピークは銅の蒸発が原因であると考えられる。また TGA の結果で観察できる 250-300℃、300-400℃にかけて重量増加は銅の酸化、400-530℃、530-720℃での重量減少はカーボンの燃焼、920-940℃での重量減少は銅の蒸発のためであると考えられる。

## V 結論

CuNW@CNT 試料の酸素雰囲気下、高真空中、窒素雰囲気下での加熱処理を行い、TEM 観察、XPS 測定、熱重量測定によって熱処理による CuNW@CNT の構造変化について検討した。TEM 観察より、酸素雰囲気下で加熱処理をした場合、200℃では先端が膨らんだ CNT、300℃では側面が膨らんだ CNT が観察できた。この結果から、銅ナノワイヤーを覆っている CNT の欠陥がある場所から優先的に燃えてしまい、CNT 自体が構造変化を起こし結果的に内包されている銅が出てきてしまうと考えられる。さらに加熱温度が 400℃を越えると CNT そのものが燃えてしまうことが分かった。

高真空中で加熱処理をした場合、200℃で CNT に内包された銅が先端に寄り始め、500℃から 700℃の温度範囲では CNT から銅は完全に抜け出し、CNT 先端に粒子状に銅が残っていた。800℃から CNT の先端からも銅が抜け出し、中空 CNT になっていた。また中空 CNT の先端がバルーン状になっているものが中空 CNT の 4 割程度観察できた。バルーンの大きさは 900℃から 1100℃の温度範囲で加熱処理した場合はいずれも直径 60 nm 程度で、あまり変化が見られないが、800℃で熱処理した CNT の先端のバルーンは直径 20 nm 程度と小さい。以上の結果から高真空中の加熱処理では 200℃で CNT 中の銅の溶出が始まり、CNT 先端から銅が溶出すると考えられる。また中空 CNT 先端のバルーンの大きさが、温度が高くなるのに伴い大きくなっていることから、温度が高い程銅の溶出速度が速くなると考える。そのため先端にかかる負荷が大きくなり、バルーンが大きくなっていると予想できる。

窒素雰囲気下での加熱処理では 200℃で内包されている銅が CNT の先端に寄り始め、300℃では CNT 内部からは銅が溶出し、先端にのみ粒子状に銅が残っていた。400℃、500℃では銅粒子が増えていることが分かり、600℃ではナノホーン構造を持った粒子が観察できた。700℃ではナノホーン構造が崩れたような粒子が観察でき、800℃では再びナノホーン構造が観察できた。900℃ではナノホーン構造を持った粒子が少なくなり、粒子自体が直径 30 nm 程度に小さくなっていることが分かった。1000℃、1100℃では粒子の数が試料全体の 1 割未満に減っていた。また 600℃から CNT 先端が直径 20-40 nm のバルーン状になっているものが観察でき、温度が高くなるにつれバルーンの大きさが大きくなっていることが分かった。700℃から CNT はすべて中空になっていた。以上の結果から高真空中での加熱処理の結果と同様に銅が CNT 先端から溶出していると考えられる。600℃で溶出した銅と、もともと存在していたカーボン、もしくは加熱処理により CNT が壊されてできたカーボンとが何らかの反応をし、新しくナノホーン構造を持った粒子を生成したと考えられる。700℃ではナノホー



ン構造の安定状態が変わりアモルファス状粒子になったと考えられる。また銅結晶の融点である 1084℃に近くなるにつれ粒子が減っているので、銅の蒸発が起こっていると考えられ、高真空中での加熱処理と同様に温度が高くなると銅の溶出速度が速くなると考えられる。

XPS 測定の Cu ピークでサテライトピークが観察できることから CuO と Cu<sub>2</sub>O が混在していると考えられ、Cu Auger ピークから純粋な銅のピークが加熱処理温度が高くなるにつれ弱くなっていることから銅が溶出していることが確認できた。

熱重量測定から as-grown の CuNW@CNT 試料、高真空中 500℃、1100℃で加熱処理した CuNW@CNT 試料の 3 つのサンプル共に 250℃、350℃付近で銅の酸化によると考えられる発熱ピークが観察できた。350℃の発熱ピークは CuNW@CNT やグラファイト膜で覆われた銅粒子の銅が溶出したものが酸化されたと考えられる。また銅の酸化に伴うと考えられる重量増加が同温度範囲で観察できた。940℃付近で観察できた吸熱ピークと重量減少はいずれも銅の蒸発によるためであると考えられる。as-grown 試料で観察できた 650℃、800℃付近の発熱ピークはナノホーン構造を持った粒子が生成されるためであると考えられる。また 600℃からの重量減少はカーボンの燃焼によると考えられる。加熱処理を行った 2 つの試料の場合に観察できた 500℃、700℃付近の発熱ピークと重量減少が観察できたことから、ここでカーボンが燃焼していると考えられる。

## Supporting Information

### SI① CuNW@CNT のナノデバイスへの応用

CNT は、グラフェンシートを筒状に丸めたチューブ形状をもち、直径はナノメートルオーダー、長さは通常マイクロメートルオーダーのまったく新しい炭素の構造体である。そのような CNT の物性をまとめると次のように整理することができる。

- (1) 軽量：炭素は結合の多様性を有する元素の中で一番軽い。
- (2) 高弾性力物質：ケージ物質であるため、弾力性・復元性に富む。
- (3) 高強度素材：グラファイトのネットワークを基本構造としているため、チューブの軸方向に関する強度が著しく大きい。
- (4) ケージ構造：特異形状及び包接現象を基本とした触媒機能をもつ。
- (5) 多様な電子物性：幾何学構造に依存して、金属、半導体、絶縁体と多様な電子物性を示す。

CNT が持つこのようなユニークな構造と特性は、次世代のナノテクノロジーを支える代表的な素材として注目され、実用化に向けた研究がなされている。

例えばナノチューブピンセットがある[73]。このピンセットは静電気力を利用しており、電圧を高くすることで静電気力が大きくなり曲げが大きくなる。また、曲げが大きくなると静電気力はさらに大きくなる。したがって、ある程度の曲げ量になると突然閉じてしまうといったプルインが起きる。図 4.1(a)のように 2 本の平行に並んだ CNT に印加する電圧を増大することで CNT は閉じていき、図 4.1(d)のように 4.5 V 以上の電圧で全閉する。また電圧を取り除くと開くといった特性を持つ CNT ピンセットが報告されている。

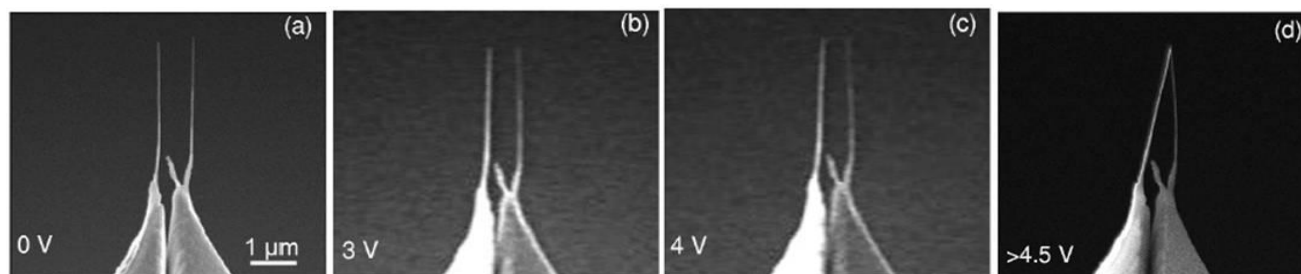


図 4.1 異なる印加電圧下でのナノチューブピンセットの SEM 像

また CNT に金属を内包した複合材料の開発例として、カーボンナノ温度計がある[74]。Gao らは、窒素ガス雰囲気下で非晶質カーボン粒子と酸化ガリウムの粉末を用いた CVD 法(1360 °C、約 1 時間)で、ガリウムを内包した CNT の合成に成功した。このガリウムを内包した CNT を加熱すると図 4.2 のように、ガリウムが CNT の内部で伸縮する現象を見出した。この現象は水銀温度計の水銀の挙動と全く同じであるため、Gao らは「カーボンナノ温度計」と命名している。このカーボンナノ温度計の開発によって微小空間での高温測定への応用が可能になると期待されている。

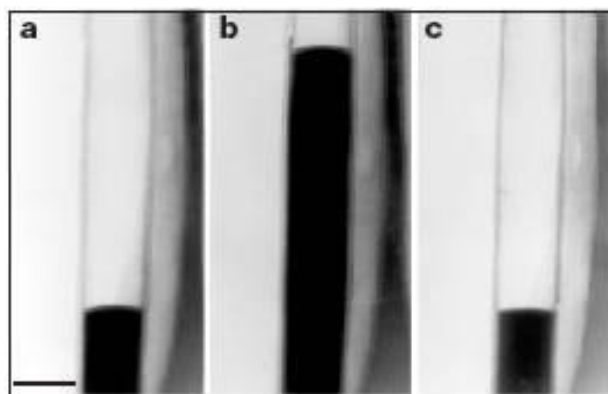


図 4.2 カーボンナノ温度計の位置の変化  
(a)58 °C,(b)490 °C,(c)45 °C  
スケールバー ; 75 nm

また鬼頭は本研究室で作製した CuNW@CNT の実用化に向けて、ポリビニルアルコールを用い複合フィルムの作製を行った(図 4.3)[74]。

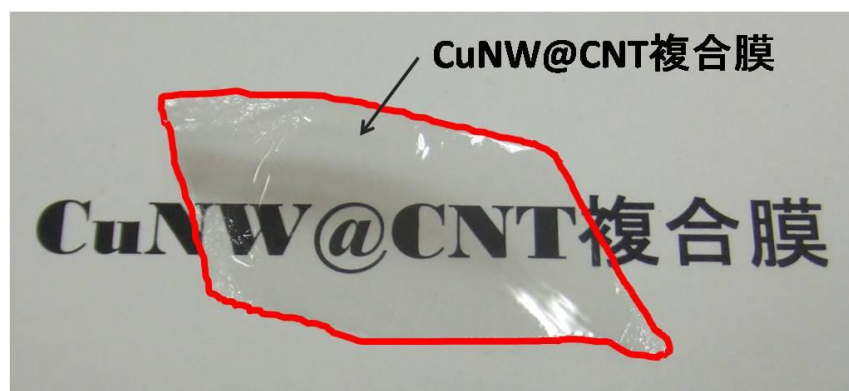


図 4.3 CuNW@CNT 複合膜

## SI② 遠心分離による分離・精製の下処理

板東らが行った、アーク放電(Ni-Fe 触媒)により作製した単層ナノチューブ含有煤(数重量%)からの遠心分離による単層ナノチューブの分離の試みを元に作成した実験フローチャートを図 4.4 に示す。

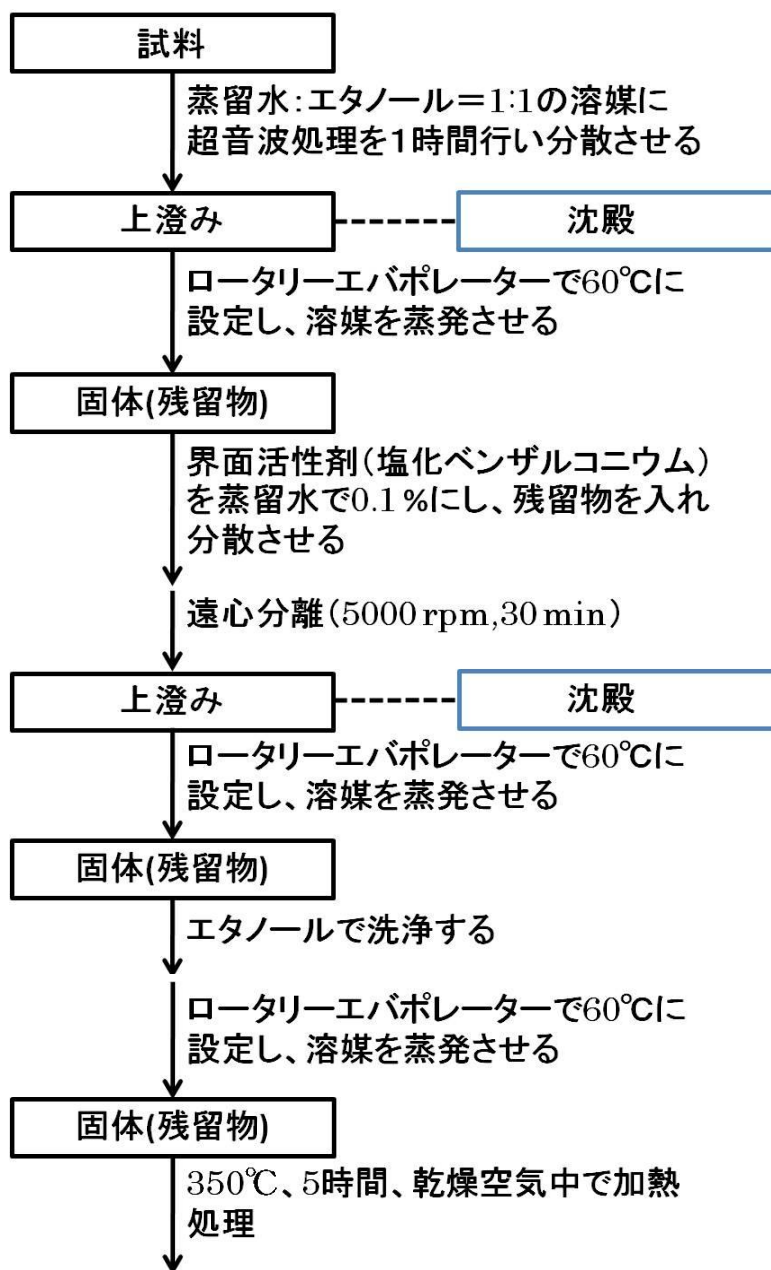


図 4.4 遠心分離フローチャート

図 4.4 からわかるようにロータリーエバポレーターでの処理が多く試料のロスが多くなり、最終的に得られる試料が極めて少量になる。また蒸留水とエタノールを 1:1 で調製した溶媒に CuNW@CNT 試料を入れ、超音波洗浄機(アズワン UA-4A)で 30 分超音波処理した結果を図 4.5 に示す。図より始めから界面活性剤のベンザルコニウムを含む水を用いて遠心分離を行った結果と変わらず、大きな粒子とチューブを分離できているため、この過程を行わなくても分離が可能であると言える。以上のことから第 2 章で記述したように、実験を簡略化している。

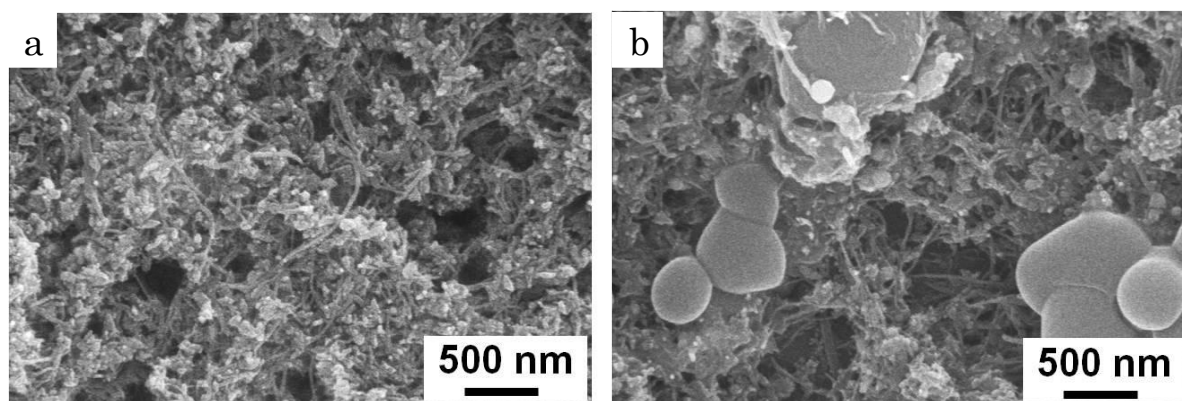
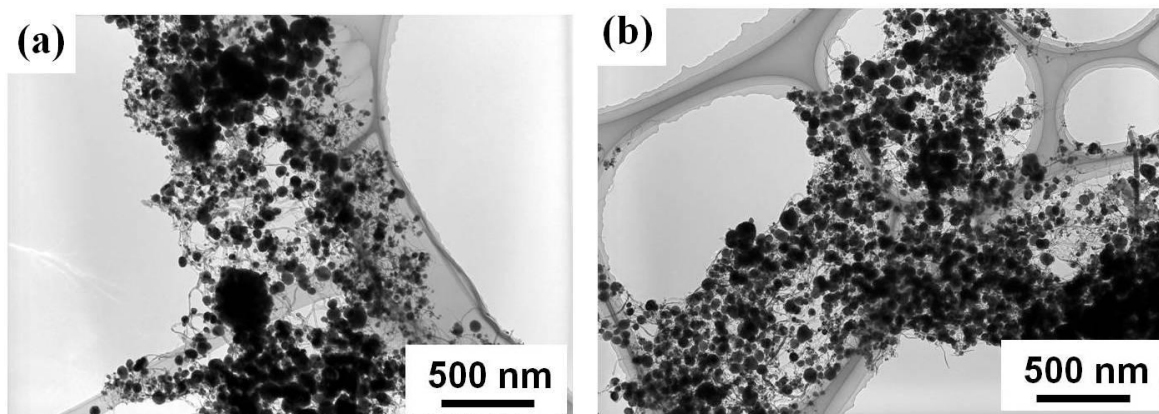


図 4.5 蒸留水とエタノールを調製した溶媒で遠心分離を行った上澄み(a)、沈殿(b)

### SI③ 水熱法を用いた CuNW@CNT 試料の精製の試み

田路らにより報告された、アーク放電法(Fe-Ni 触媒)作製された単層ナノチューブ含有煤からカーボン粒子を取り除く水熱法を CuNW@CNT 試料に用い、試料の精製、特に粒子の除去を試みた[75]。CuNW@CNT 試料を超音波洗浄機(アズワン UA-4A)により蒸留水に分散させ、100℃で4時間と6時間煮沸した。この処理でカーボンネットワークの乱れたところに水酸基(-OH)などが形成され、アモルファスカーボンナノ粒子のネットワークが破壊されていくものと考えられる。水熱法を6時間行った試料は酸素雰囲気下で470℃、20分加熱処理した。加熱処理に用いた実験装置は第3章での酸素雰囲気下での熱処理のときと同様である。またこの実験では始めから酸素を流量100mL/minで流している。結果を図4.6に示す。図4.6(a)(b)の水熱法を4時間、6時間行った試料のTEM像より、粒子が若干増えていることが分かる。これは水素アーク放電法を用いて作製したCuNW@CNTには構造欠陥が多く、水酸基などの形成によりネットワークが破壊され、内包された銅がCNTから出てきてしまい、粒子になったと考えられる。よって粒子の除去はこの時点ではできていないことが分かる。図4.6(c)(d)の水熱法を6時間行った試料を加熱処理したTEM像からチューブ自体が燃焼してしまっていることが分かる。これは加熱処理温度が高かったことが原因であると考えられる。



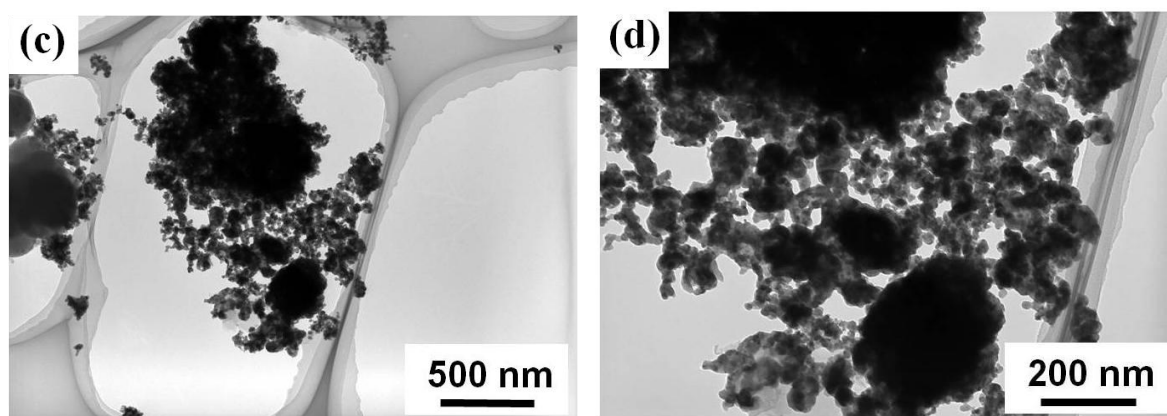


図 4.6 水熱法を行った後の CuNW@CNT 試料の TEM 像  
(a)水熱法を 4 時間行った試料,(b)水熱法を 6 時間行った試料,  
(c)(d)水熱法を 6 時間行った後、加熱処理した試料

#### SI④ 密度勾配剤を用いた CuNW@CNT 試料の精製の試み

密度勾配剤のイオジキサノールを蒸留水で 60,45,30,15%に調製し、15%の調製溶液から 30,45,60%と順に遠心管の底に入れていき密度勾配のある溶液をつくった(図 4.7(a))。1 mg/mL に調製した PL-PEG 溶液に CuNW@CNT 試料を超音波洗浄機(アズワン UA-4A)を用いて分散させた後、密度勾配溶液の上に滴下した。これを高速大容量冷却遠心機(久保田製作所 7780 II)を用いて遠心分離した結果を図 4.7(b)に示す。図 4.7(b)より CuNW@CNT 試料が遠心管の壁に張り付いてしまっていることが分かる。この状態ではイオジキサノールのそれぞれの濃度を特定して試料を取り出すことができなかった。そこで密度勾配溶液をカラムとして使うことができると考え、PL-PEG 溶液に分散させた CuNW@CNT 試料を密度勾配溶液に滴下し、5 分静置しておいた(図 4.7(c))。この場合、試料をイオジキサノールが 60%と 45%の二層から試料を回収することができた。しかし、回収できた試料が少量であり密度勾配溶液の粘性が非常に高いことから希薄処理が必要で、試料のロスが多く電子顕微鏡観察が不可能であった。よってこの方法を用いる場合、更なる最適化が必要である。

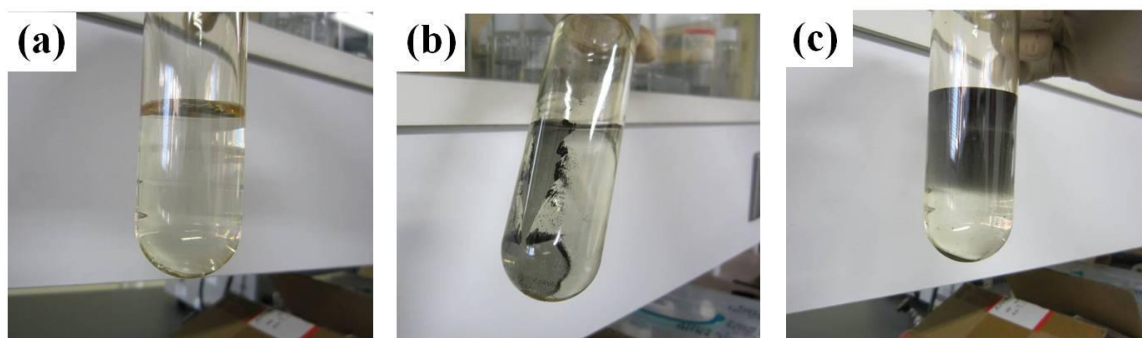


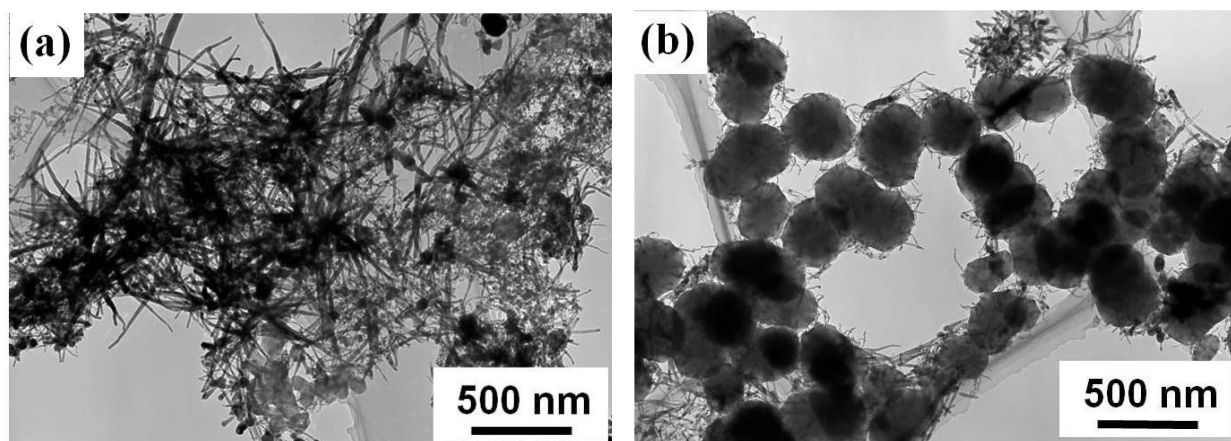
図 4.7 (a)密度勾配溶液の写真,(b)密度勾配溶液に PL-PEG 溶液に分散させた CuNW@CNT 試料を滴下し、遠心分離を行った後の写真,(c) 密度勾配溶液に PL-PEG 溶液に分散させた CuNW@CNT 試料を滴下し、5 分静置した写真



## SI⑤ 硫化銅ナノワイヤー内包カーボンナノチューブ(CuSNW@CNT)の分離・精製の試み

CuNW@CNT 作製と同様の装置を用い、アルコールアーク放電法により CuSNW@CNT を作製した。電極は CuNW@CNT 作製と同様に、陰極に炭素電極、陽極に銅含有炭素電極を用いた。雰囲気ガスとしてアルゴンをガス圧 0.1 MPa で満たし、恒温槽により 50°C に保ったびん内にエタノール:二硫化炭素が体積比で 9:1 になるように混合し、流量 500 ml/min のアルゴンによってバブリングを行い、チャンバー内に導入した。電極に電流を 60A 流し、通電加熱を行った後、自動電極送り装置を用いて電極を 1-2 mm ほど離し、高温のアークプラズマを発生させた。電極間の距離を保ちながら、約 5 分間の放電を行った。放電終了後にアルゴンを流し、空冷した後、チャンバー内に堆積した煤を回収した。CNT に内包された物質のほとんどが硫化銅であることは、山本が電子顕微鏡観察や XPS 測定の結果から確認している[76]。as-grown の CuSNW@CNT 試料の TEM 像を図 4.8(a)(b)に示す。as-grown の試料には図 4.8(a)(b)から分かるように、粒子状物質が含まれているため CuSNW@CNT の分離・精製を試みた。

CuSNW@CNT の分離・精製は界面活性剤の塩化ベンザルコニウムを含む水を用いた遠心分離によって行った。遠心分離は高速大容量冷却遠心機(久保田製作所 7780 II)を用いた。塩化ベンザルコニウムを蒸留水で 0.1%、0.05%に調製し、CuSNW@CNT 試料を入れ超音波洗浄機(アズワン UA-4A)により分散させ、それぞれ 5000 rpm で 10 分遠心分離を行った。結果を図 4.8(c)-(f)に示す。また 0.1%の塩化ベンザルコニウム水溶液に CuSNW@CNT 試料を入れ、直浸型超音波ホモジナイザー(Sonic&Materials 130 W model)で出力を 20 W に設定し、30 分激しく分散させた。その後 6000 rpm で 10 分遠心分離を行った結果を図 4.8(g)(h)に示す。



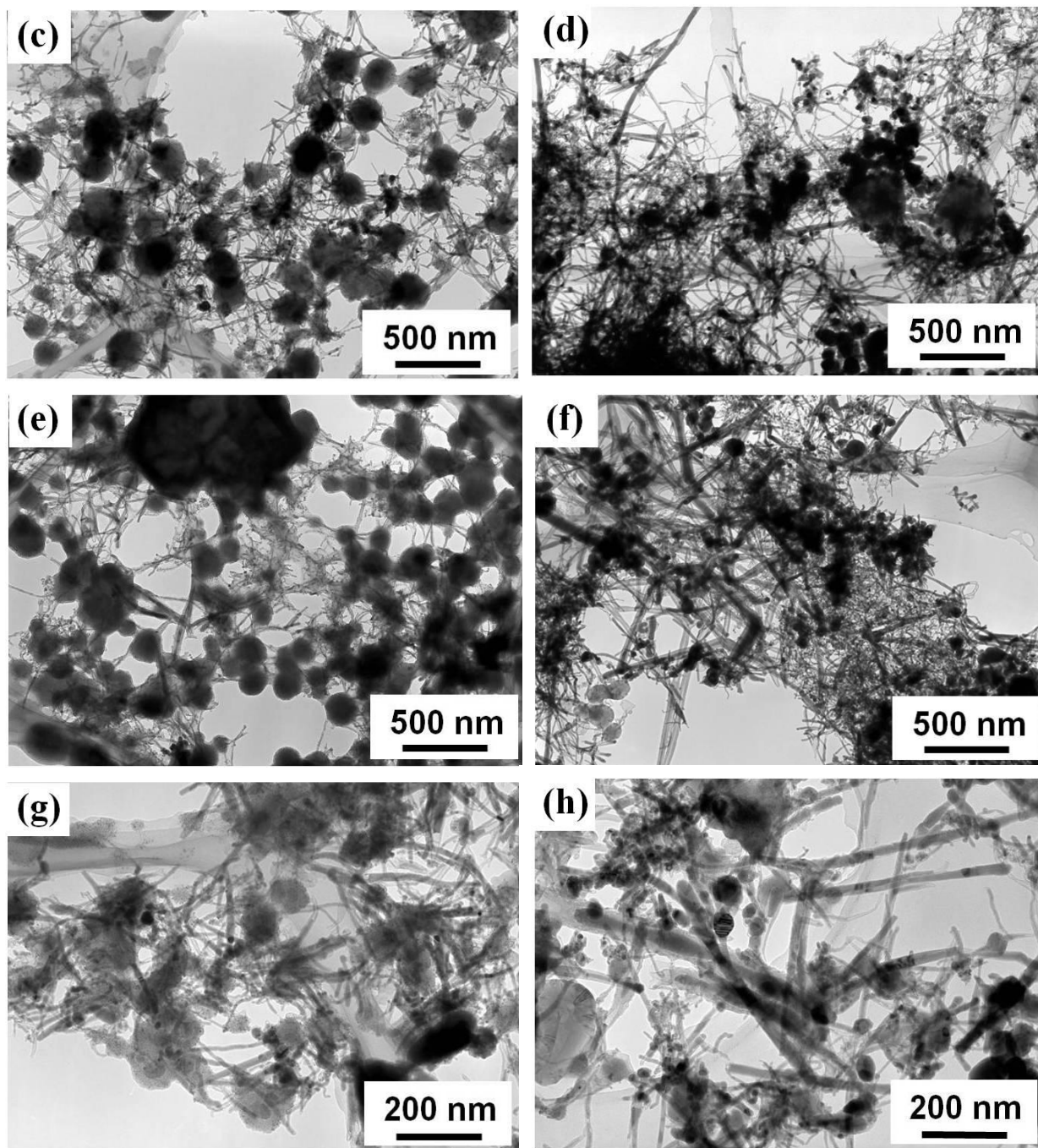


図 4.8 (a)(b)as-grown の CuSNW@CNT 試料の TEM 像, 0.1%の塩化ベンザルコニウム水溶液を用いて遠心分離を行った上澄み(c)、沈殿(d)の TEM 像, 0.05%の塩化ベンザルコニウム水溶液を用いて遠心分離を行った上澄み(e)、沈殿(f)の TEM 像,直浸型超音波ホモジナイザーを用いて分散させ、遠心分離を行った上澄み(g)、沈殿(h)の TEM 像

図 4.8(c)-(f)から、塩化ベンザルコニウムの濃度に関わらず、上澄みでは粒径 200 nm 以上の粒子とチューブ、沈殿からは粒径 100 nm 以下の粒子とチューブが観察できた。このことから遠心分離により粒径 200 nm 以上の大きな粒子を分離できたと言える。この結果より図 4.8(a)で観察できる粒径 100 nm 以下の小さな粒子は比重の大きな銅粒子で、図 4.8(b)で観察できる粒径 200 nm 以上の大きさの粒子状物質は比重の小さなカーボン粒子であると考えられる。また図 4.8(g)(h)より、直浸型超音波ホモジナイザーを用いて激しく分散させ、遠心分離を行った場合、上澄みからは粒子と直径 20 nm 程度のチューブが観察でき、沈殿からは粒子と直径 40 nm 程度のチューブが観察できた。よってここではチューブの直径によって CuSNW@CNT を分離できたと言える。直浸型超音波ホモジナイザーを用いることで、CuSNW@CNT 試料を十分に分散させることができ、直径の違いにより生じる比重の違いによって分離することができたと考えられる。

#### SI⑥ CuNW@CNT 試料に直接火を点け燃やした場合

CuNW@CNT 試料をライターで直接火を点け燃やした結果を図 4.9 に示す。図 4.9 より CuNW@CNT が中空になり粒子が多いことが分かる。よって直接火を点けて燃やした場合、CNT 自体は燃えず内包された銅が溶出すると考えられる。

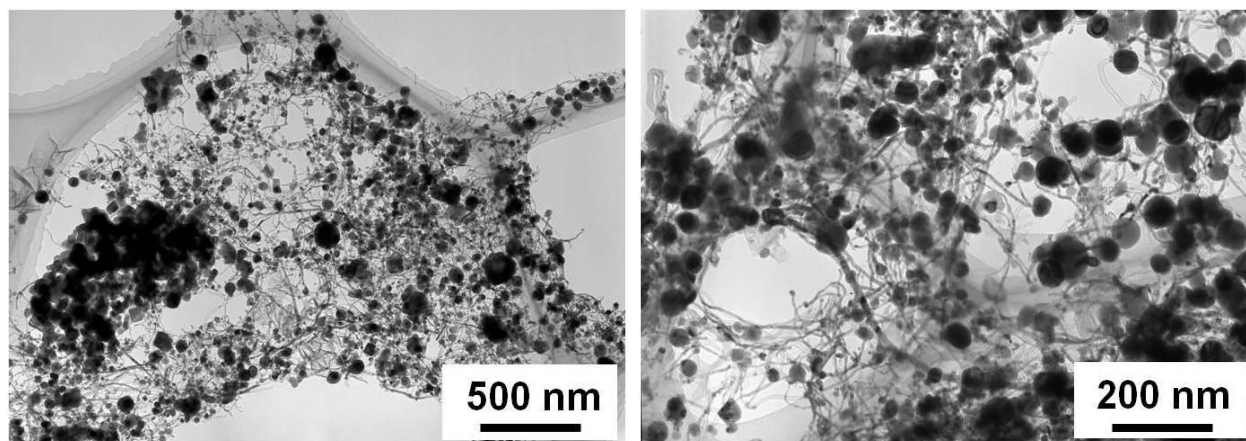


図 4.9 CuNW@CNT 試料に直接火を点けた試料の TEM 像

## SI⑦ 真空封じ切り加熱処理

石英管中に CuNW@CNT 試料を入れ、石英管をターボ分子ポンプおよびロータリーポンプから構成される排気系により高真空に保った状態で石英管をバーナーで焼き切り、真空状態にした石英管中に CuNW@CNT 試料を封じ切った。これを電気炉を用いて 1100℃、5 時間加熱処理を行った。結果を図 4.18 に示す。

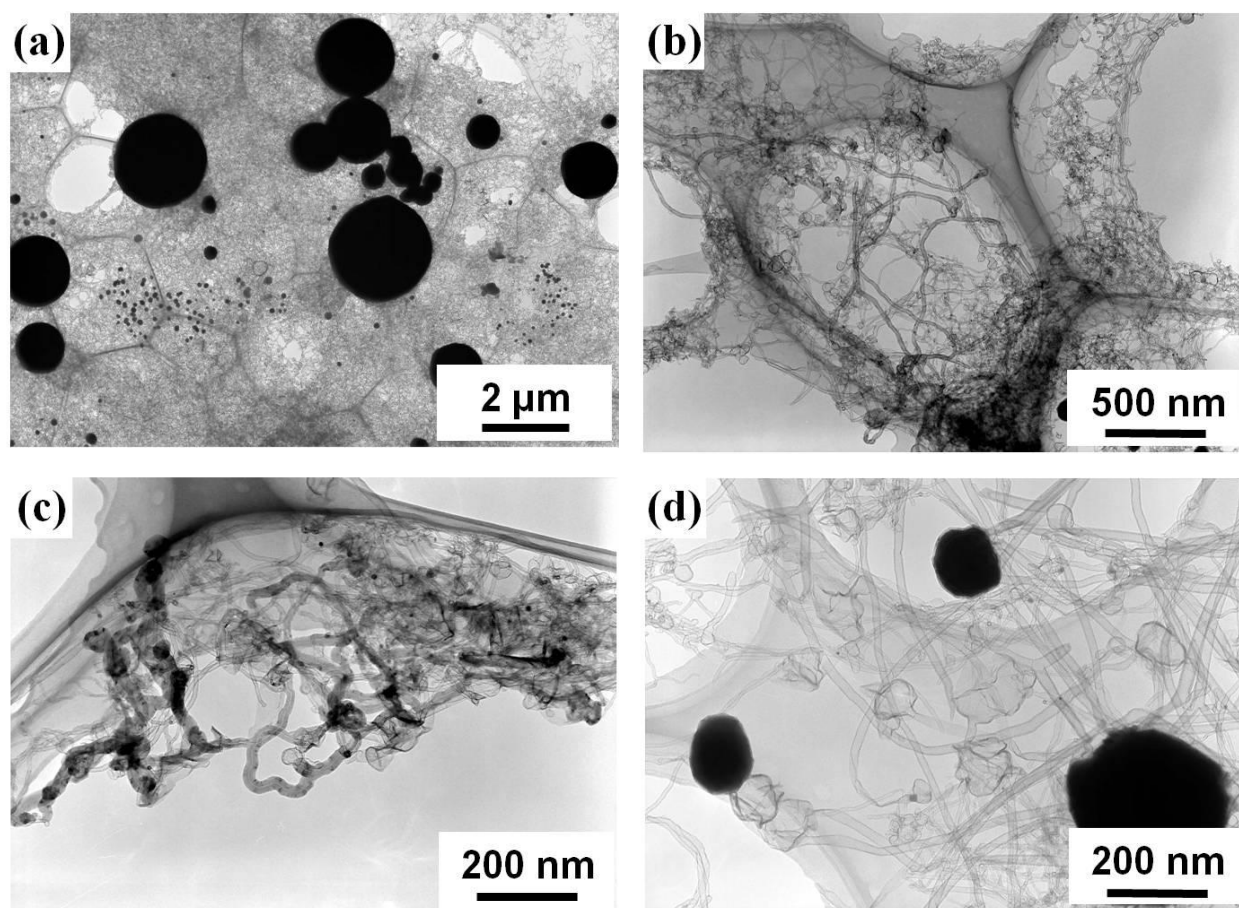


図 4.10 CuNW@CNT 試料を真空封じ切り加熱処理した試料の TEM 像

図 4.10(a)より直径 2  $\mu\text{m}$  程度の銅粒子が観察できる。閉じた系での加熱処理であるため、蒸発した銅が逃げていかず粒子となったと考えられる。図 4.10(b, c)より CNT 外壁が片側だけで 15 nm 程度ある中空 CNT が観察できた。銅が逃げていかず粒子として多量に存在していたため、溶けた銅にカーボンが溶け込み新しく外壁の厚い CNT が生成されたと考えられる。また通常の CNT の 8 割は先端がバルーン状に膨らんだ中空 CNT であることが図 4.10(d)から分かる。真空に封じ切った場合も、銅は CNT 先端から溶出すると考えられる。すべての CNT

は中空であった。第 3 章で行った真空条件下での加熱処理との大きな違いは、直径 2  $\mu\text{m}$  程度の銅粒子が観察でき、CNT 外壁が片側だけで 15 nm 程度ある中空 CNT が観察できたことである。いずれも閉じた系で実験を行ったため、加熱処理中に銅が常に多量に存在していたことが原因であると考えられる。

## SI⑧ CuNW@CNT 試料の含浸処理

金や銀を含む水溶液に CuNW@CNT 試料を含浸させることで、イオン化傾向の違いにより CNT に内包されている銅を金や銀に置き換えることができるのではないかと考え、塩化金酸水溶液と硝酸銀水溶液に含浸させた。

### 8.1 塩化金酸水溶液を用いた含浸処理

塩化金酸は蒸留水を用いて 0.01 M と 0.2 M に調製し、1 週間 CuNW@CNT 試料の含浸処理を行った。サンプル瓶の様子を図 4.11,12 に示す。また TEM 観察の結果を図 4.13,14 に示す。

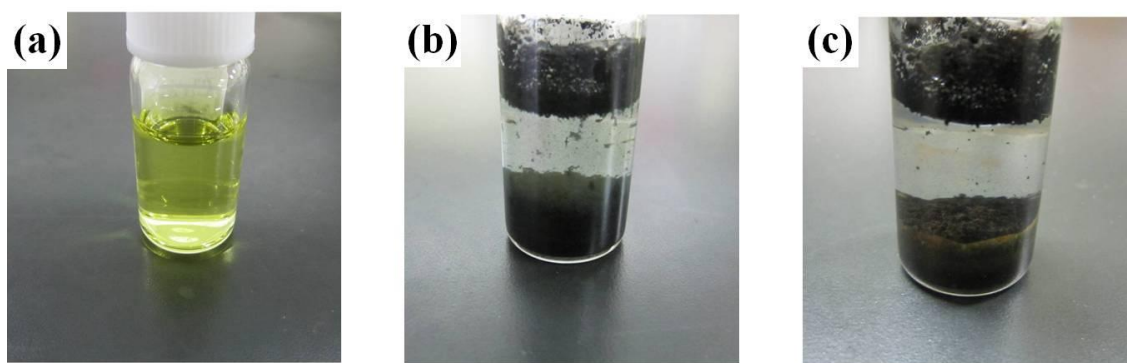


図 4.11 0.01 M の塩化金酸水溶液を用いた場合のサンプル瓶の様子 (a)0.01 M の塩化金酸水溶液, (b)0.01 M の塩化金酸水溶液に CuNW@CNT 試料を分散させ 5 分程静置したサンプル瓶の様子, (c)0.01 M の塩化金酸水溶液に 1 週間含浸させたサンプル瓶の様子

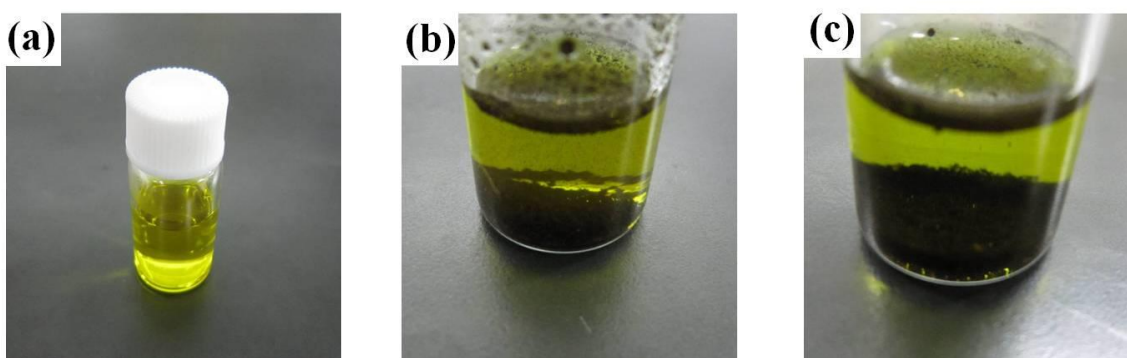
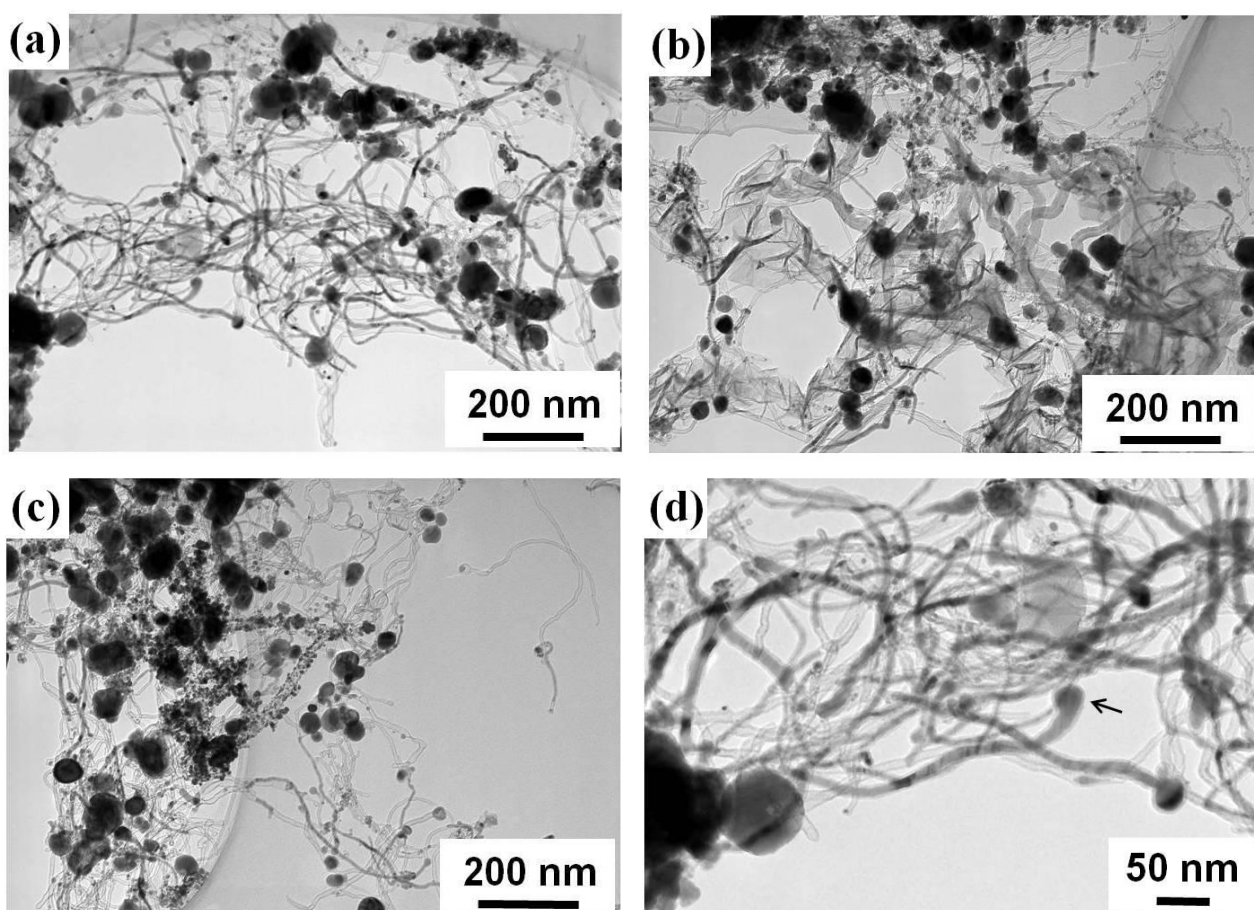


図 4.12 0.2 M の塩化金酸水溶液を用いた場合のサンプル瓶の様子 (a)0.2 M の塩化金酸水溶液, (b)0.2 M の塩化金酸水溶液に CuNW@CNT 試料を分散させ 5 分程静置したサンプル瓶の様子, (c)0.2 M の塩化金酸水溶液に 1 週間含浸させたサンプル瓶の様子



図 4.11(a)(b)より CuNW@CNT 試料を分散させ 5 分静置した段階で塩化金酸水溶液の金イオンからなる黄色の透明溶液が無色透明になっていることが分かる。よってこの段階で金イオンは析出していると考えられる。また図 4.11(c)より 1 週間後のサンプル瓶の側面に黄色い固形物が堆積していることが観察できる。

図 4.12(a)(b)より分散 CuNW@CNT 試料を分散させ 5 分静置した段階で塩化金酸水溶液の金イオンからなる黄色の透明溶液は若干緑色の透明溶液になっていることが分かる。図 4.12(c)の 1 週間後の溶液は図 4.12(b)よりも少し緑が濃くなっている。塩化金酸を 0.2 M で用いた場合十分に金が存在しているため、イオン化傾向によって金イオンが析出し、銅が銅イオンになった後も金イオンが残存し、銅イオンの青色と金イオンの黄色が混ざり緑色の透明溶液になったと考えられる。





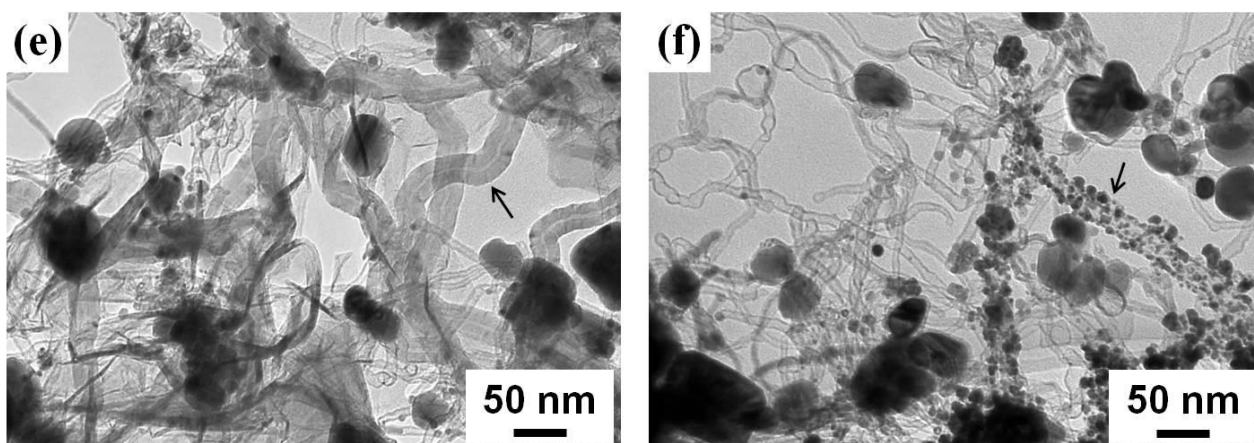
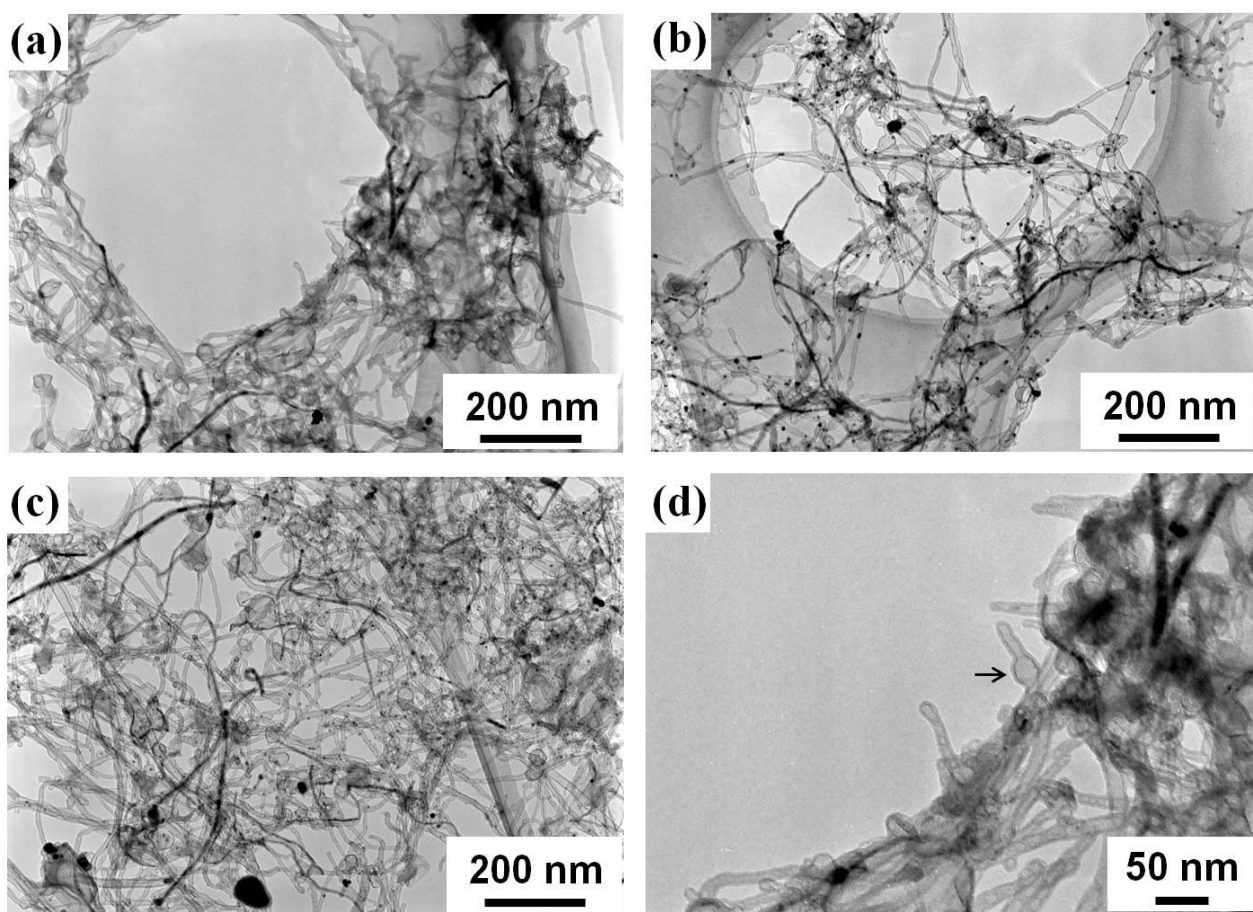


図 4.13 0.01 M の塩化金酸水溶液で 1 週間含浸処理を行った CuNW@CNT 試料の TEM 像 (a)CNT 先端に液だまりができてしている様子,(b)側壁が厚くなっている CNT,(c)CNT のまわりに粒子が付いている様子,(d)a の拡大写真,(e)b の拡大写真,(f)c の拡大写真



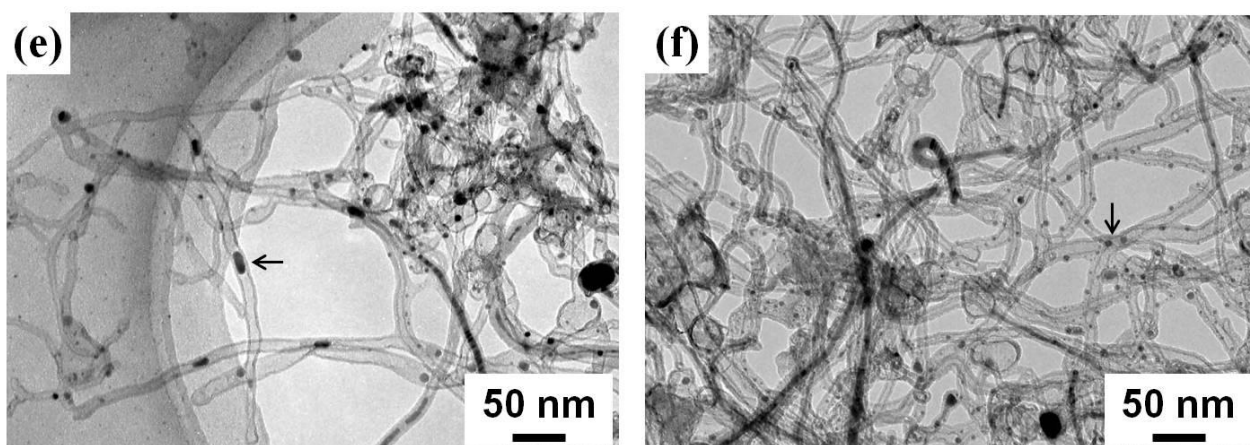


図 4.14 0.2 M の塩化金酸水溶液で 1 週間含浸処理を行った CuNW@CNT 試料の TEM 像 (a)CNT が膨らんでいる様子,(b)CNT にところどころ金属が内包されている様子,(c)CNT のまわりに粒子が付いている様子,(d)a の拡大写真,(e)b の拡大写真,(f)c の拡大写真

as-grown では 7 割程度であった CuNW@CNT が 0.01 M の塩化金酸水溶液で 1 週間含浸処理した試料では 5 割程度に減り、粒子が増えていた。図 4.13(a)(d)で CNT 先端に銅が寄り液だまり状になっていることが観察できることから、5 員環が含まれる構造の弱いところから銅が抜け出していると考えられる。また粒子が増えたのはイオン化傾向によって金が析出したためであると考えられる。図 4.13(b)(e)では CNT 側壁がかなり厚くなっているものが観察できた。これは as-grown の CuNW@CNT 試料では観察できないものであるため、塩化金酸の酸によって反応が起こり生成されたと考えられる。図 4.13(c)(f)では CNT のまわりに粒子が付いている様子が観察できる。これはイオン化傾向によって銅がイオン化し、金が析出し CNT に担持したためであると考えられる。

as-grown では 7 割程度であった CuNW@CNT が 0.2 M の塩化金酸水溶液で 1 週間含浸処理した試料では 2 割程度に減り、粒子からも銅が抜け出しバルーン状粒子になっているものが観察できた。図 4.14(a)(d)から CNT の中腹が膨らんでいるものやバルーン状粒子が観察できる。0.2 M の塩化金酸水溶液を用いた場合、銅は欠陥のある CNT 中腹や 5 員環が含まれる先端などの構造の弱いところから優先的に抜け出すと考えられる。また窒素雰囲気下 800°C で加熱処理を行っても存在していた銅内包カーボン粒子からも銅が抜け出していることから、構造が弱いところがなくても銅は抜け出すと考えられる。図 4.14(b)(e)から CNT のところどころで金属が内包されている様子が観察できる。これは銅が残っている、もしくは金イオンが CNT の欠陥部分から侵入し、CNT 内部に析出したものであると考えられる。図 4.14(c)(f)では CNT のまわりの粒子が付いている

様子が観察できる。これは 0.01 M の塩化金酸水溶液を用いた場合と同様に、イオン化傾向によって銅がイオン化し、金が析出し CNT に担持したためであると考えられる。しかし、0.01 M のときと比較すると 0.2 M の塩化金酸水溶液を用いた場合、金粒子は粒径が 5 nm 程度と均一であった。よって粒径は塩化金酸濃度に依存していると考えられる。

塩化金酸水溶液を用いた場合、酸による影響があると考えられ様々な反応が起こっていると予想できる。そこで酸・塩基の影響がない硝酸銀水溶液を用いて同様の実験を行った。

## 8.2 硝酸銀水溶液を用いた含浸処理

硝酸銀を蒸留水を用いて 0.02 M と 0.2 M に調製し、7.1 と同様に 1 週間 CuNW@CNT 試料の含浸処理を行った。サンプル瓶の様子を図 4.15,16 に示す。また TEM 観察の結果を図 4.17,18 に示す。

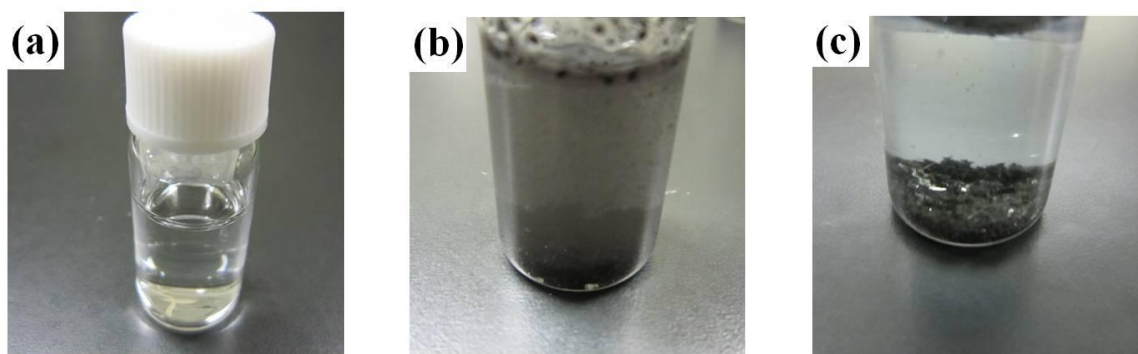


図 4.15 0.02 M の硝酸銀水溶液を用いた場合のサンプル瓶の様子 (a)0.02 M の硝酸銀水溶液,(b)0.02 M の硝酸銀水溶液に CuNW@CNT 試料を分散させ 5 分程静置したサンプル瓶の様子,(c)0.02 M の硝酸銀水溶液に 1 週間含浸させたサンプル瓶の様子

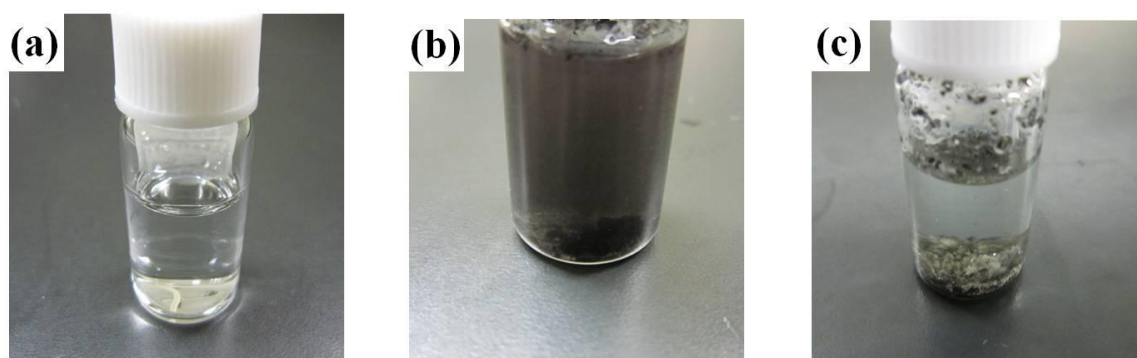
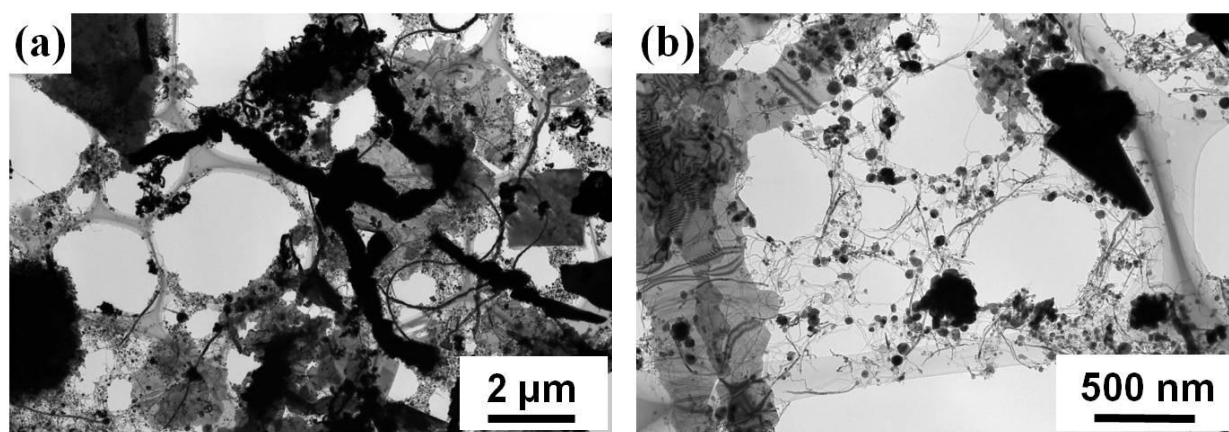


図 4.16 0.2 M の硝酸銀水溶液を用いた場合のサンプル瓶の様子 (a)0.2 M の硝酸銀水溶液,(b)0.2 M の硝酸銀水溶液に CuNW@CNT 試料を分散させ 5 分程静置したサンプル瓶の様子,(c)0.2 M の硝酸銀水溶液に 1 週間含浸させたサンプル瓶の様子

図 4.15,16 より 0.2 M と 0.02 M の硝酸銀水溶液は無色透明であり、両濃度の 1 週間後の溶液からはっきりと分かる変化はなかった。図 4.15(c),16(c)より 1 週間後のサンプル瓶には銀が析出している様子が観察できる。塩化金酸水溶液を用いた場合と同様に、イオン化傾向によって銀イオンが析出し、銅が銅イオンになったと考えられる。また 0.2 M の硝酸銀水溶液を用いた方が銀の析出が多かった。これは 0.02 M の硝酸銀水溶液中に含まれる銀が CuNW@CNT 試料に含まれる銅より少なかったためであると考えられる。





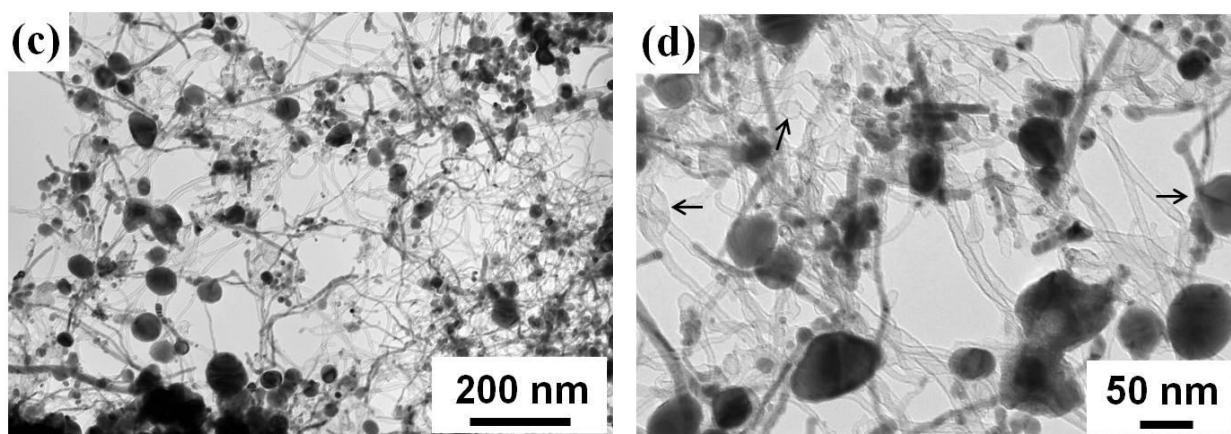


図 4.17 0.02 M の硝酸銀水溶液で 1 週間含浸処理を行った CuNW@CNT 試料の TEM 像

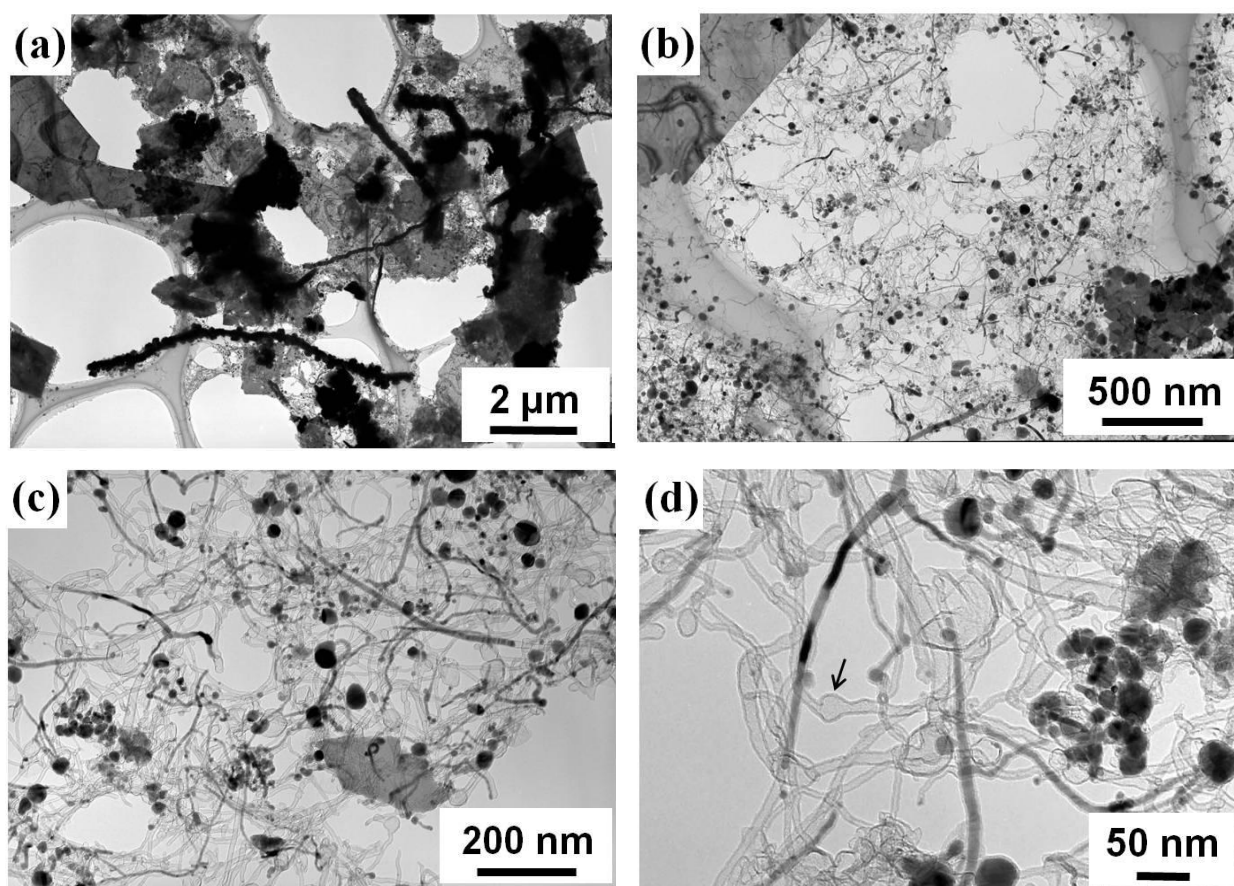


図 4.18 0.2 M の硝酸銀水溶液で 1 週間含浸処理を行った CuNW@CNT 試料の TEM 像

図 4.17(a)より直径 600 nm 程度の太いワイヤー状物質が観察できる。イオン化傾向によって銀が CNT 表面に析出したためであると考えられる。図 4.17(b)より結晶性の高い角ばった粒子やプレート状物質が観察できる。これらは析出した銅であると考えられる。図 4.17(c)(d)からは CNT 先端や中腹がバルーン状に膨らんでいるものや、内包チューブの先端に液だまりができているものが観察できる。これらから、銅は欠陥のある CNT 中腹や 5 員環が含まれる先端などの構造の弱いところから優先的に抜け出すと考えられる。

図 4.18(a)より 500 nm 程度のワイヤー状物質とプレート状物質が観察できる。プレート状物質は 0.02 M の硝酸銀水溶液を用いた場合より増えていた。これは 0.2 M の硝酸銀水溶液の方が銀の含まれている量が多く析出する量も増えたためであると考えられる。図 4.18(b)(c)よりチューブの 9 割が中空 CNT であることが分かる。イオン化傾向により、内包された銅がイオン化したためであると考えられる。図 4.18(d)より CNT の中腹や先端がバルーン状に膨らんでいるものが観察できる。これまでの結果と同様に、銅は構造の弱いところから優先的に抜け出すと考えられる。

以上の結果から、塩化金酸水溶液や硝酸銀水溶液を用いると、イオン化傾向により、銅が欠陥のある CNT 中腹や 5 員環が含まれる先端などの構造の弱いところから優先的に抜け出すと考えられる。また塩化金酸水溶液を用いた場合、析出した金は CNT に担持したり、粒子になり、硝酸銀水溶液を用いた場合、銀は CNT に析出し 500 nm 程度のワイヤー状物質になったり、プレート状物質になることが分かった。

## 参考文献

- [1] 気体エレクトロニクス、金田輝男、コロナ社 (2003)
- [2] 気体放電の基礎、武田進、東明社 (1972)
- [3] R. Uyeda, *Progress in Materials Science*, **35**, 1 (1991)
- [4] Z. Y. Zhong *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9507 (2002)
- [5] W. Kratshmer *et al.*, *Nature*, **347**, 354 (1990)
- [6] S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991)
- [7] S. Iijima *et al.*, *Nature*, **363**, 603 (1993)
- [8] D. S. Bethune *et al.*, *Nature*, **363**, 605 (1993)
- [9] Y. Saito *et al.*, *J. Phys. Chem. Solid.*, **54**, 1849 (1993)
- [10] M. Ishigami *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **319**, 457 (2000)
- [11] T. W. Ebbesen *et al.*, *Nature*, **358**, 220 (1992)
- [12] V. P. Dravid *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2430 (1995)
- [13] X. Zhao *et al.*, *Carbon*, **35**, 153 (1997)
- [14] Y. Ando *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **237**, 1926.(2002)
- [15] H. Qiu *et al.*, *Carbon*, **44**, 516 (2006)
- [16] 齋藤弥八、坂東俊治 共著、コロナ社 (1998)
- [17] R. S. Ruoff *et al.*, *Science*, **259**, 346 (1993)
- [18] M. Tomita *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L280 (1993)
- [19] Y. Saito *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **98**, 6696 (1994)
- [20] Y. Saito *et al.*, *J. Phys. Solids*, **54**, 1849 (1993)
- [21] H. Funasaka *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **78**, 5320 (1995)
- [22] J. Jiao and S. Seraphin, *J. Appl. Phys.*, **83**, 2442 (1998)
- [23] S. Bandow and Y. Saito, *J. Appl. Phys.*, **32**, L1677 (1993)
- [24] Y. Saito, *Carbon*, **33**, 979 (1995)
- [25] T. Hihara *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L24 (1994)
- [26] X. Lin *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 181 (1994)
- [27] E. K. Athanassiou *et al.*, *Nanotechnology*, **17**, 1668 (2006)
- [28] D. Ugarte, *Chem. Phys. Lett.*, **209**, 99 (1993)
- [29] P. M. Ajayan and S. Iijima, *Nature*, **361**, 33 (1993)
- [30] S. Seraphin and D. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2073 (1993)
- [31] S. C. Tsang *et al.*, *Nature*, **372**, 159 (1994)
- [32] J. Sloan *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **173**, 81 (1997)

- [33] S. Seraphin *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2073 (1993)
- [34] N. Grobert *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 3363 (1999)
- [35] A. Leonhardt *et al.*, *Diamond and Related Materials*, **12**, 790 (2003)
- [36] X. Ma *et al.*, *Materials Science and Engineering A*, **357**, 308 (2003)
- [37] X. P. Gao *et al.*, *Carbon*, **42**, 47 (2004)
- [38] P. M. Ajayan *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 1722 (1994)
- [39] C. Guerret-Piecourt *et al.*, *Nature*, **372**, 761 (1994)
- [40] A. A. Setlur *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 345 (1996)
- [41] G. Y. Zhang and E. G. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1926 (2003)
- [42] A. Loiseau and H. Pascard, *Chem. Phys. Lett.*, **256**, 246 (1996)
- [43] A. Oya and S. Otani, *Carbon*, **17**, 131 (1979)
- [44] M. B. Bever and C. F. Floe, *Trans. AIME*, **166**, 128 (1946)
- [45] H. Marsh and A. P. Warburton, *J. Appl. Chem.*, **20**, 133 (1970)
- [46] W. Zhou *et al.*, *Nano Letters*, **6**, 2987 (2006)
- [47] J. Y. Dai *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **258**, 547 (1996)
- [48] Z. Wang *et al.*, *Carbon*, **44**, 1845 (2006)
- [49] Q. Zhang *et al.*, *Appl. Phys. A*, **86**, 265 (2007)
- [50] 水野直樹、修士論文、三重大学 (2007)
- [51] Takeshi Tanaka *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **2**, 125002 (2009)
- [52] Thomas W. Ebbesen, CARBON NANOTUBES –Preparation and Properties, *CRC Press*
- [53] S. M. Irving and P. L. Walker, *Carbon*, **5**, 399 (1967)
- [54] F. J. Derbyshire *et al.*, *Carbon*, **13**, 111 (1975)
- [55] R.D. Heidenvich *et al.*, *J. Appl. Cyst.*, **1**, 1 (1968)
- [56] R.E. Franklin, *Proc. Roy. Soc.*, **A209**, 196 (1974)
- [57] K. Nishikawa *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 6486 (1998)
- [58] X. Wang *et al.*, *Carbon*, **41**, 188-191 (2003)
- [59] K. Kawamura *et al.*, *Carbon*, **41**, 191-194 (2003)
- [60] D. Ugarte, *Carbon*, **32**, 1245 (1994)
- [61] P. Nikolaev *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **266**, 422 (1997)
- [62] M. Terrones *et al.*, *Science*, **208**, 1226 (2000)
- [63] K. Méténier *et al.*, *Carbon*, **40**, 1765 (2002)
- [64] M. Endo *et al.*, *Nano Lett.*, **4**, 1451 (2004)
- [65] S. Bandow *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **337**, 48 (2001)
- [66] M. Yudasaka *et al.*, *Nano Lett.*, **1**, 487 (2001)
- [67] A. Koshio *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **111**, 10 (2007)



- [68] S.C.Tsang *et al.*, *Nature*, **362**, 520 (1993)
- [69] K.Murata *et al.*, *J. Phys. Chem. B.*, **105**, 10210 (2001)
- [70] J.Y.Dai *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **258**, 547 (1996)
- [71] D.Ugarte *et al.*, *Science*, **274**, 1897 (1996)
- [72] 中野寛之、修士論文、三重大大学 (2009)
- [73] S. Akita *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1691 (2001)
- [74] Y. H. Gao *et al.*, *Nature*, **415**, 599 (2002)
- [75] K.Tohji *et al.*, *Nature*, **383**, 679 (1996)
- [76] 山本誠、修士論文、三重大大学 (2011)

## 謝辞

本研究は、工学部分子素材工学科レーザー光化学研究室において実施したものです。本研究を遂行するにあたっては、多くの方々から懇切丁寧なご指導、ご鞭撻を頂きました。ここに、その方々のお名前を記し、感謝の意を表します。

本研究を進めるにあたり、終始多大なるご指導、適切な明言を賜った小海文夫教授、小塩明助教、ならびに修士論文作成にあたりご指導・ご明言を賜りました電気電子工学専攻の佐藤英樹准教授に謹んで感謝いたします。

透過型電子顕微鏡の使用に際してお世話になりました医学部電子顕微鏡センターの小川覚先生に感謝いたします。

熱重量測定装置の使用に際して、装置の取り扱いやデータ解析の助言を賜りました名城大学理工学部材料機能工学科の板東俊治教授に感謝いたします。

同 M2 生の亀田君、野口さん、日高君からは実験を進めるにあたり、貴重な時間を割いて多方面から助言をして頂きました。ここに、深く感謝の意を表します。

M1 生の井上君、上田君、宗林さん、古山君、Bach 君からも大変貴重な助言、ご協力を頂きました。ここに、感謝の意を申し上げます。

B4 生の後藤君、浅野君、片野君、木村君、白瀬君、富谷君、豊濱さん、野口君、宮林君の研究する姿は他の大学院生が見習うべきものでした。

本研究を遂行することができたのは何より皆様方のご協力の御蔭であるということと言うまでもありません。研究は独りの力だけでは前進しません。研究を進める上で皆様から頂いたアドバイスはひとしと身にしみるものばかりでした。社会生活においても是非役立たせていきたいと思いをします。

技術職員の平山かほるさんならびにレーザー光化学研究室の皆様方に心より御礼申し上げます。

平成 24 年 2 月 吉日

木村 芳親儀