

# 1 はじめに

球殻状あるいは円筒状のπ電子ネットワークを持つ かご状炭素ナノ物質(フラーレン・カーボンナノチュー ブ)の物理化学的性質を調べる基礎研究や、その実用化 を目指した応用研究が、ここ数年間で急激な展開を見せ ている。その背景として、これらの物質を大量かつ安価 に作製できる方法が急ピッチで開発されてきたことが挙 げられよう。例えば C60 を代表とするフラーレン類の作 製法は、1990年に Wolfgang Krätschmer 博士らにより 抵抗加熱法を用いた大量作製が報告されて以来<sup>1)2)</sup>,そ の開発が多くの研究者によって広範囲に進められてき た。最近では、燃焼法3)の効率が著しく上昇して大量作 製が可能になったことに伴い4),現在では C60 は有機化 学の原材料として普通に用いられるほど、そのコストが 低下した。その応用範囲は、電池や磁気共鳴画像 (MRI) 法で使用する増感剤(金属内包フラーレンの利 用) ばかりでなく, ボーリングの球やゴルフクラブの素 材に至るまで、広がりを見せている。

カーボンナノチューブについても,1991年に飯島澄 男博士により,アーク放電法によって生成した陰極堆積 物中に存在する多層カーボンナノチューブが発見されて 以来<sup>5)</sup>,高温レーザー蒸発法<sup>6)</sup>,Hipco法<sup>7)</sup>,アルコール 雰囲気中における触媒 CVD (ACCVD)法<sup>8)</sup>などの作製 法が次々と開発されていく過程で,実際に不純物の少な いカーボンナノチューブを目で見える量として得ること が可能になった。その結果,例えば非線形光学素子とし ての利用,走査型プローブ顕微鏡 (SPM)の探針とし ての利用,電子放出源やディスプレー装置への利用な ど,具体的な形で実用化を目指した研究が広範囲にわ たって展開されている (国内における最新の研究成果に ついて情報を得る場の一つとして,フラーレン・カーボ ンナノチューブ研究会が年2回総合シンポジウムを開 催している<sup>9)</sup>)。

これらのかご状炭素ナノ物質を大量に合成する方法 を、今後更に改良していくためには、その生成過程を十 分に理解した上で、その知見に基づいた生成制御を行う ことが必要ではないか、と筆者らは考えている。その立 場から本稿では、ここ数年間にわたって筆者を含む東京 都立大の研究グループによって開発されてきた、高速ビ デオカメラ及びイメージ増感型 CCD (ICCD)カメラを 利用したフラーレン・カーボンナノチューブ生成過程の その場観察実験手法について紹介したい。具体的には、 この実験手法を用いて現在までに得られた知見の紹介 と、それらの実験的知見が実際の大量作製方法の改良に どう関わっていくのかを展望していきたい。

## 2 高速ビデオカメラを利用した画像解析

#### 2.1 炭素微粒子による黒体輻射の観察

図1に、東京都立大に設置されている高速ビデオカ メラを利用した画像解析実験装置の概略を示す<sup>10)</sup>。フ ラーレンや単層カーボンナノチューブの生成過程を調べ るために筆者らが通常利用している装置は、4本のシリ コニット発熱体で囲まれた開閉可能な長さ30 cmの高 温管状電気炉(アサヒ理化製)を利用した、高温レーザー 蒸発装置を基本構成とする。アルゴンなどの希ガス雰囲 気下、直径6 mm¢の試料(フラーレンを作製する場合 にはグラファイトロッド、単層カーボンナノチューブを 作製する場合には金属-炭素混合ロッド)を回転させな がら、Nd:YAGナノ秒パルスレーザー(Spectra Physics GCR-290)を用いて試料をレーザー蒸発させること により、フラーレンや単層カーボンナノチューブを作製 する。希ガス雰囲気下条件を保つため、試料部分はあら かじめ石英管(外径 20 mm¢~30 mm¢)中に置かれて

In Situ Observation of the Formation Process of Fullerens and Carbon Nanotubes: Image Analysis by Using a High Speed Video Camera.



図1 高速ビデオカメラを用いた画像解析装置の概略図

いる。また,高温管状電気炉部分にすき間を開けて覗き 窓を取り付け,レーザーの照射の向きに対して垂直方向 から高速ビデオカメラ(Kodak EKTAPRO H4540)を 用いて撮影することにより,石英管内部で蒸発した炭素 微粒子生成の様子や,その発光の時間的空間的履歴を記 録する,という構成を取ることができるようになってい る。

現在用いている高速ビデオカメラの性能では,1回の 撮影で約25µsごとの画像を連続的に記録することが可 能であり,繰り返しが10Hzの場合には,1回の撮影で 約4現象分を記録することができる。この"連続的に 記録できる"点が,通常行われているICCDカメラを 使用した装置と比べて,東京都立大の装置の特色となっ ており,実際にレーザー光を試料ロッドに当てる実時間 を短くできるため,石英管が汚れて撮影ができなくなる までの時間を比較的長くとることができる。また,この カメラの前に適当な干渉フィルターを置くことにより, ある特定の波長領域の発光だけからなる像を撮影するこ とも可能であり,筆者らはその結果を後で述べる炭素微 粒子の内部温度の評価に用いている。

図2に、このカメラを用いて得られた典型的な炭素 微粒子生成時における発光像の時間変化を示す。この図 から分かるように、炭素微粒子の見かけの発光寿命は、 その生成条件(図2の場合には電気炉によって規定さ れる雰囲気温度)に大きく影響される。特にフラーレ ン類が生成しやすい高温雰囲気下(800°〜1200°C)で は、見かけの発光寿命が電気炉の雰囲気温度を上げると 著しく増加することが分かった<sup>11)</sup>。この発光の波長分 布は、蒸発直後から 400  $\mu$ s 後にかけて見られる  $C_2$ 発光 を別にすれば、微粒子の大きさが十分小さく、放射率 (emissivity)が波長  $\lambda$ の逆数に比例すると考えられる 場合に適用される黒体輻射の式<sup>12)</sup>



Ar267 hPa, 雰囲気温度を室温(RT)から1150℃まで変化 させ、蒸発後の時間経過とともに、炭素微粒子の発光がど う変化していくかを、高速ビデオカメラにより撮影したもの。

図2 炭素微粒子生成時における発光像の時間変化

 $I(\lambda, T) \propto \lambda^{-6} [\exp(hc/\lambda kT) - 1]^{-1} \cdots (1)$ 

で表すことができる。ここで*I*は内部温度*T*,波長 λ に おける発光強度の相対強度を表している。干渉フィル ターを通して撮影した発光像からそれぞれの波長におけ る炭素微粒子の発光強度を求めて、その分布を上述の式 に当てはめることにより、炭素微粒子の内部温度がレー ザー蒸発後の時間経過とともに、どのように変化してい くのかを調べることができる。

この方法を用いて,炭素微粒子の内部温度がどう経時 変化するかを種々の雰囲気ガス中で調べた結果を図3





に示す。フラーレン類が生成しやすい Ar, Ne, Kr と いった希ガス中では,炭素微粒子の内部温度変化は約 400 µs 以降でその減少傾向がゆるやかになる。一方, He 中におけるレーザー蒸発の場合には,高温雰囲気下 においてもフラーレンや単層カーボンナノチューブは生 成しないことがよく知られている。高速ビデオカメラを 用いた炭素微粒子の温度変化の様子から,炭素微粒子の 内部温度が極めて速く電気炉雰囲気温度にまで低下する こと,すなわち冷却効果が大きいことが分かった。従っ て,雰囲気ガスの種類を変化させて冷却速度を変化させ ることが,フラーレン類の生成過程に大きな影響を与え ていることが分かる。

同じ雰囲気ガス中でも圧力を低くすると、この炭素微 粒子集団は拡散速度が大きくなり、発光強度も全体とし て低下する(図4参照)。特に、He中はこの傾向が顕 著であり、Ar 雰囲気でフラーレン生成が容易に起きる 267 hPa~666 hPa 程度の圧力でも、生成した炭素微粒 子は速やかに拡散してしまう。そのような状態では、フ ラーレンや単層カーボンナノチューブを生成するのに必 要な炭素原子密度が反応初期過程で不足していると考え られ、実際高温レーザー蒸発装置を用いた場合は、He 雰囲気中ではフラーレン類は生成しない。

一方,フラーレン類が生成するような実験条件では, 蒸発後400µs~1ms程度の時間領域で,更に興味深い 現象が観測される。それは,この時間領域で黒体輻射発 光強度が再び増加していること(図5参照),及びその 増加量とフラーレン類の生成量との間に良い相関関係が 見られることである<sup>13)</sup>。これらの実験事実は,蒸発後 400µs~1ms程度の間に,新たに黒体輻射を引き起こ す物質が生成していることを意味する。著者らは現在, フラーレンの生成過程は高温レーザー蒸発法の場合約1 ms以内で反応が終了して,そこでは数個~数十個の炭



Ar 雰囲気中,電気炉温度 1150℃で撮影。圧力が低く なると拡散速度が大きくなり、また全体の発光強度も 減少していることが分かる。

#### 図4 炭素微粒子発光像の時間変化に与える圧力効果



図 5 黒体輻射の発光強度(長波長側:694.3 nm の干渉フィ ルターを使用して得られたもの)の時間変化

素クラスターが集まって,かご状炭素ネットワーク構造 を形成する過程が起きており,その際に新たに黒体輻射 を引き起こしていると考えている。

ところで,アーク放電法を用いたフラーレン生成の場合には,室温 He 中で作製すると効率よくフラーレンが 生成することが経験的によく知られている。また,He 中のアーク放電で得られるフラーレン類のサイズ分布変 化を,高速液体クロマトグラフィーを用いた分離精製法 を用いて詳細に調べた実験から,He 圧力の増加ととも にサイズが C<sub>60</sub> や C<sub>70</sub> よりも大きな高次フラーレン類の 生成が効率よく起きることも分かっている<sup>14)</sup>。実はこ の実験事実と,高温レーザー電気炉実験装置によって, Ar 雰囲気中電気炉の雰囲気温度を変化させた場合のフ ラーレン類のサイズ分布変化が,構造異性体の分布変化 まで含めてよく対応している<sup>15)</sup>。従って,アーク放電 法において He 圧力を上げるということは,単に反応の 初期において炭素原子密度を高くするという働きだけで なく,反応が進行している場の雰囲気温度も同時に変化 していると考えられる。

### 2.2 二重レーザー蒸発法との組み合わせ

前節では,高温レーザー蒸発法を用いた場合に,フ ラーレン生成に要する時間が約1msで終了すると考え られること,またその生成には雰囲気ガスの種類と温度 が重要な実験条件として関与していることを述べた。そ れでは,炭素原子数にしてたかだか100個程度までし かないかご状フラーレンよりも,はるかにサイズの大き な単層カーボンナノチューブの生成過程はどのくらいの 時間スケールで,どのように起きているのだろうか?

フラーレン類の生成と異なる特徴として、単層カーボ ンナノチューブの生成には金属微粒子の助けが必要だと いう実験事実が挙げられる。飯島澄男博士が発見した多 層カーボンナノチューブの場合とは異なり、単層カーボ ンナノチューブはアーク放電法においても、高温レー ザー蒸発法においても、また最近活発に研究が進められ ているアルコール雰囲気中触媒 CVD (ACCVD) 法にお いても、必ず金属微粒子の存在が必要となる。それぞれ の作製法をもう少し細かく分類すると、ACCVD 法の場 合には、単層カーボンナノチューブ生成初期段階から金 属微粒子は存在しているが、アーク放電法や通常の高温 レーザー蒸発法の場合には、金属微粒子の生成は炭素が 供給される時とほぼ同じ時間スケールで起きている。

そこで,金属と炭素源を別々にレーザー蒸発させて, 高温希ガス雰囲気下で時間差を置いて混合させて、実際 に単層カーボンナノチューブが生成するかどうかを、高 速ビデオカメラを用いた画像撮影と生成物分析(電子顕 微鏡観察及び共鳴ラマン散乱測定)により検証した16)。 図6には、あらかじめ単層カーボンナノチューブ生成 が生成物として確認できるような条件で、炭素源と金属 源の蒸発時間を少しずつ変化させた時の炭素微粒子の黒 体輻射及び金属微粒子が発光している様子を示してい る。この図から、実際に単層カーボンナノチューブが生 成するような条件では、両者が混合するまでには ms 以 上の時間がかかること,そして金属微粒子は,生成後比 較的短い時間(1ms以内)に, 電気炉雰囲気温度近く まで冷却されてしまうことが分かる。つまり、前節の実 験結果から示唆されている、フラーレン類の生成に要す る時間(レーザー蒸発後1ms以内)に比べて、単層カー ボンナノチューブが生成及び成長していくには、少なく



にして、金属試料をレーザー蒸発させた時間 ( $t_2$ ) との時 間差 ( $\Delta t$ ) ごとに撮影した。

## 図 6 二重レーザー蒸発法の概念図と、高速ビデオカメラを用 いて撮影された各々の微粒子発光の時間変化

ともそれ以上の時間を必要としていること,また金属微 粒子の役割は反応の初期というよりは,後の方で(1 ms以上経過した後で)必要になると考えられる。光散 乱を利用して炭素微粒子が移動する様子を捉えた実験か らも,このことは裏付けられた<sup>17)</sup>。また,あらかじめ 低温(550℃~700℃)でレーザー蒸発させて生成した すすを,そのまま1200℃にアニーリングすると,低温 でレーザー蒸発させたすすには単層カーボンナノチュー ブの生成が認められないにもかかわらず,アニーリング 後の試料には単層カーボンナノチューブの生成が確認で きることから,単層カーボンナノチューブの生成には, 成長の核となる部分の生成と,ナノチューブがそこから 伸びていく生成過程に分けて考えると理解しやすいこと が分かった<sup>18)</sup>。

興味深いことに、この成長の核ができはじめるしきい 温度(550℃付近)は、C<sub>60</sub>などの球殻状の構造を持っ たフラーレン類が生成し始めるしきい温度とほぼ一致し ている。そのため、現在筆者らはフラーレン様の球殻状 の構造を持った前駆体生成と、金属微粒子の存在の両方 が、単層カーボンナノチューブの生成には必要だと考え ている。この前駆体のサイズは通常の溶媒可溶なフラー レン類(炭素数にして100個程度まで)に比べるとそ のサイズが大きいと考えられる。今のところその前駆体 だけをすす中から取り出す試みや、電子顕微鏡下で温度 を上げて単層カーボンナノチューブの成長を実時間で観 察する試みが行われつつあるが、明確な結論はまだ得ら れていない。

# 3 ICCD カメラを利用した LIF イメージング

フラーレンの生成過程について,高速ビデオカメラを 用いた画像解析の実験により明らかになったことは,反 応の初期過程で発熱過程が起きていることと,それに伴 う黒体輻射が発生することだった。黒体輻射は,反応に よって生成した熱を反応系外部へ逃がす手段の一つであ ると考えられるが,このほかにも周辺の雰囲気ガスとの 衝突による冷却過程や,反応途中での解離反応(C<sub>2</sub>分 子の生成など)により,反応系は冷却されていくと考え られる。

この項では、レーザー誘起蛍光(LIF)法とICCDカ メラの組み合わせによって、フラーレン生成と同じ時間 スケールで、 $C_2$ 分子を検出した実験結果について紹介 する<sup>19)</sup>。実験装置の基本構成は本稿の最初に述べたも のとほぼ同じであるが、違う点は、レーザー蒸発後に  $C_2$ 励起用のレーザー光(波長:514.5 nm)を用いて $C_2$ 分子だけを発光させていることと、その発光像を高感度 のICCDカメラにより撮影していることである。

図7に、生成した $C_2$ 分子による発光像の時間変化 を、もともとの背景として得られる黒体放射の時間変化 (レーザー光を導入しない場合)と参照光( $C_2$ 分子を励 起しない波長)を導入した場合に得られる時間変化とと もに示す。この図から、レーザー蒸発後ある程度時間が 経過してから、 $C_2$ 分子の生成量が増加していることが 分かる。この $C_2$ 分子生成量の増加は、先に述べた黒体 輻射量の時間変化とよく対応していることも確かめられ ており、フラーレン類が生成するような条件では、黒体 輻射による冷却と周辺の希ガスとの衝突による冷却に加 えて、 $C_2$ 分子を脱離することによって冷却される過程 も存在すると考えられる。

# 4 今後の展望一合成方法の探索への指針として

これまでに述べてきたことから,高速ビデオカメラや ICCD カメラを用いたその場観察が,フラーレン生成過 程や単層カーボンナノチューブ生成過程を理解する上 で,多少とも役立っていることが分かっていただけたの ではないかと思う。ここで紹介した高温レーザー蒸発法 を利用して得られた単層カーボンナノチューブは,現在 筆者が知る限り,最も純度の高い単層カーボンナノ チューブを得られる方法であり,更に精製を重ねること



ここで(a)は発光像のみ,(b)はそれぞれの経過時間で生成していると考えられる C<sub>2</sub>分子を励起して得られた発光を含む像,(c)は参照として 532 nm の光で励起を行った像,をそれぞれ示す。明らかに(b) で C<sub>2</sub>分子の生成による発光が増加していることが分かる。

図7 514.5 nm の干渉フィルターを用いて得られた、炭素微粒子の発光イメージの時間変化

によって不純物を徹底的に取り除くと、単層カーボンナ ノチューブの"紙"を作ることができる(実際にこの紙 から折鶴を作った写真が最近の新聞紙面で紹介され た<sup>20)</sup>)。

高純度かご状炭素ナノ構造体の大量合成法を開発する 観点からも、これらの実験的知見は有効に働くと考えら れる。例えば、単層カーボンナノチューブは高温レー ザー電気炉装置を用いた場合には、窒素雰囲気中比較的 高い圧力で作製したほうが不純物の混ざりの少ないもの が生成することが最近明らかになった21)。一方,これ まで単層カーボンナノチューブの生成に関しては、アー ク放電法はあまり収率の高い作製方法だとは考えられて いない。その理由は、従来は室温 He 雰囲気中でしか アーク放電を行わなかったことや、生成に使用する金 属-炭素混合ロッド中に占める金属の割合が高く作製後 の精製が面倒であることによると考えられる。前項まで の実験的知見に基づけば、フラーレン作製に最適な条件 である室温 He 雰囲気中でのアーク放電が、必ずしも単 層カーボンナノチューブ作製にとって最適であるとは限 らないだろう。そこで、窒素雰囲気中アーク放電法によ る単層カーボンナノチューブの作製について生成条件を 詳細に検討したところ、従来の生成条件を少し変更する だけで、比較的純度の高い単層カーボンナノチューブを 含む膜状の生成物が得られることが、現在までに再現良 く確かめられるようになりつつある<sup>22)</sup>。

このように、フラーレン類や単層カーボンナノチュー ブの生成過程を調べるための実験手法は、単に生成過程 を理解するという基礎研究の側面ばかりでなく、様々な 作製法の間に見られる共通点を明らかにすることによ り、その作製効率を高めていくことが可能になる。その 結果は、より実際的な大量作製法の探索にも十分に役立 っことが期待されることを最後に強調しておきたい。

本稿で紹介した実験は、すべて東京都立大学大学院理学研究 科で行われたものであり、数多くの学生諸氏や共同研究者の努 力によって得られた成果である。特に高速ビデオカメラから画 像を取り出して解析するプログラムを作るにあたって多大な貢 献をした石垣敏信博士,LIFイメージングの画像を撮影してく れた山口浩史君,二重レーザー蒸発法による単層カーボン チューブの生成過程を調べた Rahul Sen 博士,生成過程に関す る議論で有益なコメントをいただいた片浦弘道博士に感謝の意 を表したい。また,本研究を続けるにあたり様々な面で助言を いただいた Wolfgang Krätschmer 教授,阿知波洋次教授にも 感謝したい。

また,本稿で使用した研究成果は,提案公募型研究費(平成 9~13年度),日本学術振興会科学研究費(平成12~13年度, 平成13~15年度),産業技術研究助成(平成14~16年度), 石川カーボン財団(平成15年度)の資金援助を受けて行われ たものである。

#### 文 献

- W. Krätschmer, K. Fostirpoulus, D. R. Huffman : *Chem. Phys. Lett.*, **170**, 167 (1990).
- W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostirpoulus, D. R. Huffman: *Nature*, 347, 354 (1990).
- J. B. Howard, J. T. McKinnon, Y. Markarovsky, A. L. Lafleur, M. E. Johnson: *Nature*, 352, 139 (1991).
- フロンティアカーボン株式会社のホームページ(http:// www.f-carbon.com/)を参照.
- 5) S. Iijima : Nature, 354, 56 (1991).
- A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, D. T. Colbert, G. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fisher, R.E. Smalley : *Science*, 273, 483 (1996).
- 7) P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley : *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 91 (1999).
- S. Maruyama, R. Kojima, T. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno: *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 229 (2002).
- フラーレン・カーボンナノチューブ研究会のホームページ (http://fullerene-jp.org/) を参照
- T. Ishigaki : *PhD Thesis*, Tokyo Metropolitan University, (2000).
- T. Ishigaki, S. Suzuki, H. Kataura, W. Krätschmer, Y. Achiba: *Appl. Phys. A*, **70**, 121 (2000).
- 12) R. Mitzner, E. E. B. Campbell: J. Chem. Phys., 103, 2445 (1995).
- 13) S. Suzuki, H. Yamaguchi, T. Ishigaki, R. Sen, H. Kataura,
  W. Krätschmer, Y. Achiba : *Eur. Phys. J. D*, 16, 369 (2001).
- 14) T. Wakabayashi, K. Kikuchi, S. Suzuki, H. Shiromaru, Y. Achiba : J. Phys. Chem., 98, 3090 (1994).
- 15) D. Kasuya, T. Ishigaki, T. Sugznuma, Y. Ohtsuka, S. Suzuki, H. Shiromaru, Y. Achiba : *Eur. Phys. J. D*, 9, 355 (1999).
- 16) S. Suzuki, R. Sen, T. Tamaki, H. Kataura, Y. Achiba : *Eur. Phys. J. D*, 24, 401 (2003).
- 17) R. Sen, Y. Ohtsuka, T. Ishigaki, D. Kasuya, S. Suzuki, H. Kataura, Y. Achiba : *Chem. Phys. Lett.*, **332**, 467 (2000).
- 18) R. Sen, S. Suzuki, H. Kataura, Y. Achiba: Chem. Phys. Lett., 349, 383 (2001).
- 19) S. Suzuki, Yamaguchi, R. Sen, H. Kataura, W. Krätschmer, Y. Achiba: Proceeding of ISNM2001, AIP Conference Proceedings 590, 51 (2001).
- 20) 朝日新聞, 2003年8月7日(夕刊) 付記事.
- D. Nishide, H. Kataura, S. Suzuki, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, Y. Achiba : Chem. Phys. Lett., 372, 45 (2003).
- 22) 日刊工業新聞, 2004年1月29日(朝刊)付記事.



鈴木信三(Shinzo Suzuki) 東京都立大学大学院理学研究科化学専攻 (〒192-0397 東京都八王子市南大沢1-1)。京都大学大学院理学研究科化学専攻 修士課程修了。理学博士(京都大学)。 ≪現在の研究テーマ≫フラーレン・カーボ ンナノチューブの生成過程。≪趣味≫街歩 き。

E-mail:suzuki-shinzo@c.metro-u.ac.jp