

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24710115

研究課題名(和文)ヘテロ化2層カーボンナノチューブの合成と新機能創出に関する研究

研究課題名(英文)Synthesis and characterization of hetero double walled carbon nanotubes through doping treatment

研究代表者

村松 寛之(Hiroyuki, MURAMATSU)

信州大学・学術研究院工学系・助教

研究者番号：70509984

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は2層カーボンナノチューブ(DWNTs)への異元素ドーピングによるヘテロ化DWNTsの合成を目的とし、その物性解明を目的とした。本研究により得られた主な知見は以下のとおりである。(1)窒素プラズマ処理によるDWNTsの外層に窒素ドーピングされたヘテロDWNTsの合成、(2)高温熱処理によるDWNTsへの外層へのホウ素ドーピングによるヘテロ化DWNTの合成、(3)3層カーボンナノチューブへのホウ素ドーピング処理による融合現象の発現、などである。

研究成果の概要(英文)：This research project aims to synthesize and characterize novel hetero double walled carbon nanotubes (DWNTs) through doping such as boron and nitrogen into carbon lattices of inner and outer tubes. Following accomplishments through this project were mainly obtained. (1)Synthesis and characterization of the nitrogen doped in outer tubes of DWNTs by nitrogen plasma treatment. (2)Synthesis and characterization of the boron doped in outer tubes of DWNTs through high temperature treatment with boron. (3)Formation of new types of bicable nanotubes through coalescence process between triple walled carbon nanotubes using high temperature treatment with boron.

研究分野：材料工学

キーワード：カーボンナノチューブ ドーピング 電子顕微鏡

## 1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ(SWNTs)は半導体的または金属的な電気特性を有することが知られ、また同時に優れた熱伝導特性、力学特性といった他の材料にはない独特の物理化学特性を示す。一方、2層カーボンナノチューブ(DWNTs)はSWNTsが2層同軸構造を有しており、SWNTsでは発現しないような特異的な物性が同軸構造により起こると期待されている。またDWNTsはSWNTsと比較して、優れた電気特性や熱伝導特性、または機械的強度を有するとともに予期されており、広範な分野の研究者らに注目されている。今後、DWNTsの導電性薄膜や太陽電池、そしてトランジスタといった電子デバイスへの応用展開、またはDWNTsから発現することが期待される良電気伝導特性改善などを考えた場合、異元素ドーピングなどによる電子状態やキャリアの調整が今後重要な課題になり、更なる研究が必要であった。

## 2. 研究の目的

DWNTsの新物性や工学的有用性などが明らかになりつつあり、今後、更なるDWNTsの物性解析や新機能の発現に関する研究、そして電子デバイス分野への応用展開も期待される。しかし問題点はDWNTsの電子特性の制御が難しいことである。その解決方法として異元素ドーピングがある。従来、カーボン材料への異ドーピングはキャリア導入による電気伝導性の向上の他、思いもよぬ新機能が発現することで知られている。DWNTsなどの機能性炭素材料のドーピングに関する材料学的研究は工学的または学術的な観点から非常に重要である。

またDWNTsは同軸2層構造により内外層に各層にホウ素や窒素などといった異元素ドーピングできれば、層間相互作用などが大きく影響を受け、今までと異なった独特な電気特性や光学特性を有したヘテロDWNTsの創成が期待できる。そこで本研究ではDWNTsに異元素ドーピングを施すことでヘテロ化させた新規材料を合成し、その構造や新規物性発現を目指す。

## 3. 研究の方法

本研究ではDWNTsに異元素ドーピングを行うことで、当該材料の材料学的評価を行った。異元素ドーピングにはホウ素、窒素、または窒化ホウ素のドーピングを試みた。異元素ドーブDWNTsの合成方法としては、DWNTsの合成段階にドーパントとなる異元素を混入させる方法、また合成し精製処理を施したDWNTsに後処理として窒素プラズマ処理やホウ素とともに高温熱処理を施すことで、ドーパントと反応させる方法により異元素ドー

ピングを試みた。

## 4. 研究成果

合成したDWNTsに対し、窒素プラズマ処理を施すことで窒素ドーブDWNTsの合成を試みた。透過型電子顕微鏡観察(図1)においては窒素ドーピング後においてもDWNTsの同軸構造は保たれていることが分かった。一方、Raman分光分析結果においては構造欠陥に起因するD-bandが大きくなることが分かった。これは窒素原子がドーブされたことによるチューブ構造への歪、または構造欠陥が導入された可能性がある。XPS分析結果においてDWNTs内へPyrroleタイプ、PyridineタイプまたはQuaternaryタイプが存在していた。また得られたサンプルの蛍光分析を行った。結果、窒素ドーピング後においてもDWNTsの内層から起因すると考えられる蛍光特性が得られた。これよりDWNTsの内層は窒素プラズマ処理において外層に守られているために、内層チューブの物性は保たれていると考えられる。つまり、外層のみに窒素ドーピングが行われた可能性を示唆する結果が得られた。外層のみ窒素ドーブされたDWNTsは窒素ドーピングサイトの化学活性の向上が期待でき、一方内層の電気特性は保持されていることが期待できる。また窒素プラズマ処理を施したDWNTsサンプルに対し透明薄膜をスプレーコーティングにより試作し、光学的または電気特性評価を行った。結果、透過率は80%程度であり、シート抵抗が約 $4k\ \Omega/\text{sq}$ であった。導電率は窒素ドーブ前と比較し悪くなった。これは過剰な窒素ドーブによりキャリアの散乱が増大したことに起因すると考えられる。更なる窒素ドーブによるDWNTsの電気伝導率向上のためにはコーティング手法の検討や、ドーブ手法の更なる検討やまたドーブ後の後処理による脱ドーブ処理の検討、さらには溶液中への窒素ドーブDWNTsの高濃度孤立分散手法の開発も必要であることが分かった。

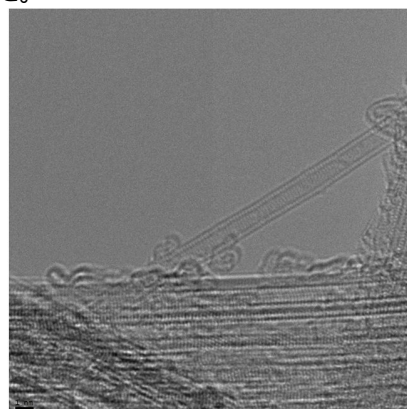


図1 窒素プラズマ処理を施したDWNTsのTEM像

DWNTsの合成時において窒素ドーブを試みた実験においてはDWNTs合成時にArとCH<sub>4</sub>の混合ガスからN<sub>2</sub>とCH<sub>4</sub>の混合ガスに切り替

えて実験を行ったが DWNTs の成長は確認されなかった。ここから DWNTs 成長段階に過剰な窒素原子が混入されることにより DWNTs の成長条件が変化し、さらなる詳細な実験条件を模索する必要があることが分かった。今後は他の窒素源を導入することで DWNTs 成長時における窒素原子の導入を検討している。

ホウ素ドーピング処理を DWNTs において高温加熱処理により施した。DWNTs を炭化ホウ素とともに 1400 度から 1600 度で Ar 雰囲気中で熱処理を施すことでサンプルの調整を行った。得られたホウ素ドーピング DWNTs は XPS 分析結果においては全サンプルともに約 1atm%以下と極微量のホウ素置換が確認された。一方、Raman 分光分析結果においては 1400 度のドーピングにおいて DWNTs の内層に起因する RBM が明らかに確認され、また蛍光分光分析においては内層に起因する蛍光特性が確認できた。1500 度のホウ素ドーピング温度においては内層に起因する蛍光特性が消失していることが分かった。ここから、1400 度のホウ素ドーピング温度においては外層へのホウ素がドーピングが支配的であるハイブリッド DWNTs の合成の可能性が示唆された。同サンプルの膜状サンプルの電気伝導特性を測定した結果、1500 度でのドーピングで導電率の向上が確認された一方、1600 度では導電率が低下した。これは高温ドーピング処理で DWNTs が融合などの構造変化が大きく起こったことに起因すると考えられる。現在までの問題点として、ドーピングされるホウ素濃度は極微量であり、また高温熱処理によるホウ素ドーピングは 1500 度以上の加熱処理温度になると DWNTs 間における融合現象が加速してしまう問題点があり、さらに低温で高濃度のホウ素ドーピング手法の開発が必要である。今後は DWNTs に欠陥を導入し、活性化することでホウ素のドーピング温度の低下やドーパント濃度の向上を図る。DWNTs への構造欠陥導入の予備実験として DWNTs へのフッ素化処理を行い脱フッ素化することにより外層への効率的な構造欠陥導入の手法の知見を得ることができた。

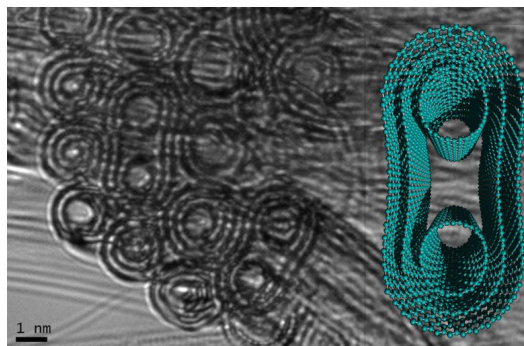


図 2 TWNTs 間で融合現象により発生した Bi-cable ナノチューブ。挿入図は構造モデル

本研究では DWNTs へのホウ素ドーピング処理と同様に 3 層カーボンナノチューブ (TWNTs) へのホウ素ドーピング処理を検討した。TWNTs への 1400 度のホウ素ドーピング処理温度において TWNTs 間での融合現象を介した新しいナノチューブ構造体である Bi-Cable が確認された(図 2)。これは再外層が最初に融合し、次に内層同士が融合し、構造が安定化したために発生したと考えられる。ホウ素ドーピング処理を施さない TWNTs においては 1400 度の熱処理では構造的に安定であり、融合現象は確認することができなかった。ホウ素が TWNTs バンドル間に存在した場合、融合の起点になることが考えられる。

## 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 6 件)

Thomas Ch Hirschmann, M.S.Dresselhaus, H. Muramatsu, M.Seifert, U. Wurstbauer, E. Parzinger, K. Nielsch, Y.A.Kim, P.T.Araujo G' band in double- and triple-walled carbon nanotubes: A Raman study, Physical Review B, 査読有, Vol.91, 2015, 075402

DOI:10.1103/PhysRevB.91.075402

Hiroyuki Muramatsu, Yoong Ahm Kim, Morinobu Endo, Takuya Hayashi, Molybdenum-encapsulation modified the optical property of single walled carbon nanotubes, RSC Advances, 査読有, Vol.4, 2014, 54747-54751

DOI:10.1039/c4ra07745h

Hiroyuki Muramatsu, Kazunori Fujisawa, Yong-II Ko, Kap-Seung Yang, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, Cheol-Min Yang, Yong Chae Jung, Yoong Ahm Kim, A selective way to create defects by the thermal treatment of fluorinated double walled carbon nanotubes, Chinese Journal of Catalysis, 査読有, Vol.35, 2014, 864-868

DOI:10.1016/S1872-2067(14)60107-8

村松寛之、林卓哉、金隆岩、森本信吾、鶴岡秀志、遠藤守信、三塩化ガドリニウムナノワイヤーを内包した 2 層カーボンナノチューブの合成と物性解析、炭素、査読有、2013 巻、2013、279-283

DOI

: <http://dx.doi.org/10.7209/tanso.2013.279>

Hiroyuki Muramatsu, Takuya Hayashi, Kazunori Fujisawa, Tomohiro Tojo, Yong-II Ko, Aaron Mrelos-Gomez, Kap-Seung Yang, Yoong Ahm Kim, Morinobu Endo, Mauricio Terrones, Mildred S. Dresselhaus, Boron-assisted coalescence of

parallel multi-walled carbon  
nanotubes, RSC Advances, 査読有、Vol.3,  
2013, 26266-26270  
DOI: 10.1039/C3RA45394D  
Thomas Ch.Hirschmann, Paulo T.Araujo,  
Hiroyuki Muramatsu, Xu Zhang,  
Kornelius Nielsch, Yoong Ahm Kim,  
Mildred S.Dresselhaus,  
Characterization of bundled and  
individual triple-walled carbon  
nanotubes by resonant raman  
spectroscopy, ACS NANO, 査読有, Vol.7,  
2013, 2381-2387  
DOI: 10.1021/nn3055708

[学会発表](計 1 件)

Hiroyuki Muramatsu, Yoong Ahm Kim,  
Morinobu Endo, Takuya Hayashi,  
Synthesis and structural  
characterization of double- and triple  
walled carbon nanotubes, 2014 MRS Fall  
Meeting and Exhibit, 2014 年 12 月,  
Boston, USA

6. 研究組織

(1)研究代表者

村松 寛之 (MURAMATSU, Hiroyuki)  
信州大学・学術研究院工学系・助教  
研究者番号: 70509984