



# Formation and Physical Properties of Novel Carbonaceous Nano-Materials

富田, 知志

---

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2002-03-31

(Date of Publication)

2008-05-30

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲2563

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1002563>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



【263】

氏名・(本籍) 富田 知志 (兵庫県)

博士の専攻分野の名称 博士 (理学)

学位記番号 博い第180号

学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当

学位授与の日付 平成14年3月31日

【学位論文題目】

**Formation and Physical Properties of Novel Carbonaceous  
Nano-Materials**

(新規な炭素系ナノ物質の形成と物性に関する研究)

審査委員

主査 教授 林 真至

教授 向井 正

教授 大前 伸夫

1985年にC<sub>60</sub>(フラーレン)が発見されて以来、フラーレン、ナノチューブなど炭素系ナノ物質の研究が精力的に行われてきた。炭素系ナノ物質は理学・工学、両方の観点から大変興味深い。なぜなら、このような系では、ナノメートルオーダーの構造・原子配列が物質の性質に直接反映され、新たな物性の発現が期待されるためである。このようにして発現した新規な物性を持ちいて、ナノメートルオーダーの次世代微小デバイスの実現が期待される。即ち、炭素系ナノ物質は、ナノサイエンスの探求、及びナノエレクトロニクスの実現において、近い将来、重要なカギを握ると考えられている。本論文では、炭素系ナノ物質の中でも比較的新しく、物性に未解明の部分の多い、カーボンオニオン、カーボンナノカプセルについて研究した。

第1章では、新規な炭素系ナノ物質に関する研究の歴史およびその意義について記述した。まず、ダイヤモンド、グラファイト等、古典的炭素物質の構造、物性をまとめることから始めた。特に、グラファイトに関しては構造、電子状態、光物性等を詳しく述べた。また、フラーレン、ナノチューブなど、これまで行われてきた炭素系ナノ物質の研究の歴史とその重要性について触れた。以上を基に、本研究の対象であるカーボンオニオン、カーボンナノカプセル等、新規な炭素系ナノ物質の研究の歴史を述べ、その問題点を明確にし、本研究の意義について記述した。その後、本論文の目的、ならびに本論文の構成を述べた。

第2章では、平均粒径5nmのダイヤモンドナノ粒子を熱処理して作製したカーボンオニオンの構造と電子状態について述べた。高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)観察より、ナノダイヤモンドが外側から内側に向かってグラファイト化することで、1700°Cの熱処理で球状カーボンオニオンが、1900°C以上の熱処理で多面体状カーボンオニオンが形成されることが明らかになった。電子エネルギー損失分光(EELS)と電子スピン共鳴(ESR)測定より、球状オニオンは完全なグラファイトシェルを持つのではなく、むしろダングリングボンド等の欠陥を多く含むdefectiveな構造であることが明らかになった。これに対して、多面体状オニオンは、球状オニオンが更にグラファイト化することで形成されることが明らかになった。

第3章では、ダイヤモンドナノ粒子からカーボンオニオンへの構造転移の過程を、シンクロトロンX線回折実験を基に調べた。その結果は、ダイヤモンドナノ粒子の表面から中心に向かってグラファイト化が進行することでオニオンが形成される構造転移のメカニズムを用いて、うまく説明できた。また、カーボンオニオンのグラファイト(002)面の面間隔は、バルクグラファイトのそれよりも大きな値を示すことが明らかになった。このことは、カーボンオニオン

においてはグラファイト(002)面間の相互作用が小さいことを示唆し、前章で明らかになったカーボンオニオンのdefectiveな構造と矛盾しなかった。

第4章では、カーボンオニオンの紫外・可視光吸収特性について、実験、理論計算の両方の側面からのアプローチを試みた。カーボンオニオンは、星間減光曲線の217.5nm(4.6 $\mu\text{m}^{-1}$ )吸収ピークの候補物質として考えられており、その光吸収特性は、天文学、宇宙物理学の分野でも興味を持たれている。純水に分散したオニオンの光吸収測定の結果、球状オニオンは3.9 $\mu\text{m}^{-1}$ に吸収ピークを示した。また、多面体状オニオンは3.9 $\mu\text{m}^{-1}$ と4.6 $\mu\text{m}^{-1}$ に吸収ピークを示した。理論計算の結果、球状オニオンの吸収スペクトルは、水に分散したdefective球状オニオンの凝集体によりうまく説明できた。一方、多面体状オニオンの2ピークを持つ吸収スペクトルは、水に分散した回転楕円体状グラファイトナノ粒子の凝集体を仮定することで、再現できた。また、defectiveオニオンモデルに基づいた理論計算より、星間空間で孤立したdefective球状オニオンが、星間減光曲線での217.5nm吸収ピークの起源である可能性が高いことを見出した。

第5章では、ダイヤモンドナノ粒子と磁性金属微粒子の混合物を熱処理して作製された、カーボンナノカプセルの構造と形成メカニズムについて述べた。ダイヤモンドナノ粒子と、Co、Fe、Ni等の磁性金属微粒子を混合し、熱処理すると、厚さ数nmのグラファイト層に覆われた粒径30nm程度の磁性金属内包カーボンナノカプセルが形成された。薄く、均一性の高いグラファイト層は、ダイヤモンドナノ粒子が5nmと大変小さなことに起因すると考えられた。このナノカプセルの形成メカニズムを、in-situ TEMによるその場観察で明らかにすることを試みた。その結果、本作製法における形成メカニズムは、従来考えられてきた、炭素原子が磁性金属に溶け込んだ後、析出するという"dissolution-precipitation mechanism"ではなく、ダイヤモンドナノ粒子が金属表面で直接グラファイト層に構造変化する"template mechanism"であることが明らかになった。

第6章では、同時スパッタリング法で作製した磁性体内包カーボンナノカプセル薄膜の磁気特性について記述した。Ni、Co、Cを同時スパッタリングし、その後熱アニールをすることで、Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>合金内包カーボンナノカプセル薄膜の作製に成功した。薄膜中では、粒径6-8nm程度の磁性合金内包カーボンナノカプセルが高密度に集積されていることが、TEM観察により明らかになった。合金比xの異なる薄膜の磁気特性を調べたところ、保磁力、飽和磁化共に、xに依存することが明らかになった。また、保磁力に関しては、x=0.83で最適化されることを見出した。

最後に、第7章で本論文の結論を記した。

氏名	富田 知志		
論文 題目	Formation and Physical Properties of Novel Carbonaceous Nano-Materials (新規な炭素系ナノ物質の形成と物性に関する研究)		
審査 委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教 授	林 真至
	副 査	教 授	向井 正
	副 査	教 授	大前 伸夫
	副 査		
			印
			印
要 旨			
<p>近年、フラーレン、ナノチューブなど炭素系ナノ物質の研究が精力的に行われている。炭素系ナノ物質は、理学及び工学の両面から大変興味深い。なぜなら、このような物質系では、ナノメートルオーダーの構造や原子配列が、物理的性質に直接反映され、新たな機能の発現が期待され、また、発現した新規な機能を用いると、次世代極微小デバイスの実現が期待されるからである。本論文は、炭素系ナノ物質の中でも比較的新しく、物性に関しても未解明の部分が多い、カーボンオニオン、カーボンナノカプセルについて得られた研究成果を述べたものである。</p> <p>第1章は序章であり、新規な炭素系ナノ物質に関する研究の歴史及び意義について記述している。まず、ダイヤモンド、グラファイト等、古典的炭素質の構造、物性をまとめることから始め、フラーレン、ナノチューブ等、これまで行われてきた炭素系ナノ物質の研究の歴史とその重要性について触れている。さらに、本研究の対象であるカーボンオニオン、カーボンナノカプセル等、新規な炭素系ナノ物質の研究の歴史について述べ、未解決の問題点を明確にし、本研究の意義について記述している。</p> <p>第2章では、平均粒径5nmのダイヤモンドナノ粒子を熱処理して大量合成したカーボンオニオンの構造と電子状態について述べている。高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)観察から、熱処理によりナノダイヤモンドが外側から内側に向かってグラファイト化し、1700°Cで球状カーボンオニオンが、1900°C以上で多面体状カーボンオニオンが形成されることを明らかにしている。電子エネルギー損失分光(EELS)及び電子スピン共鳴(ESR)測定より、球状オニオンは完全なグラファイトシェルから成るのではなく、むしろダングリングボンド等の欠陥を多く含むdefectiveな構造であることを示している。これに対して、多面体状オニオンは、球状オニオンがよりグラファイト化することで欠陥が解消され、より発達した平面的なグラファイト層により形成されることを明らかにした。</p> <p>第3章では、ダイヤモンドナノ粒子からカーボンオニオンへの構造変化の過程を、シンクロトロンX線回折を用いて調べた結果について述べている。回折実験の結果は、ダイヤモンドナノ粒子の表面から中心に向かってグラファイト化が進行する構造変化のメカニズムで、うまく説明できる。また、カーボンオニオンのグラファイト(002)面の面間隔は、バルクグラファイトのそれよりも大きな値を示すことを明らかにした。このことは、カーボンオニオンにおいては、グラファイト(002)面間の相互作用が小さいことを示唆し、前章で明らかになったカーボンオニオンのdefectiveな構造と矛盾していない。</p>			

氏名	富田 知志
<p>第4章では、カーボンオニオンの紫外・可視光吸収特性について、実験結果を示し理論的な解釈を試みている。カーボンオニオンは、星間減光曲線の217.5nm (<math>4.6\mu\text{m}^{-1}</math>)でのピークを与える候補物質であると考えられており、天文学、宇宙物理学の分野でも興味を持たれている。純水に分散したオニオンの光吸収測定の結果、球状オニオンは<math>3.9\mu\text{m}^{-1}</math>に吸収ピークを示すことが明らかになった。また、多面体状オニオンは<math>3.9\mu\text{m}^{-1}</math>と<math>4.6\mu\text{m}^{-1}</math>に二つの吸収ピークを示すことが明らかになった。理論計算の結果、球状オニオンの吸収スペクトルは、水に分散したdefective球状オニオンの凝集体を仮定することにより、うまく説明できる。一方、多面体状オニオンの二つのピークを持つ吸収スペクトルは、水に分散した回転楕円体状グラファイトナノ粒子の凝集体を仮定することで、再現できる。さらに、真空中に孤立したdefective球状オニオンを仮定した理論計算の結果は、星間減光曲線における217.5nmピークの位置、幅ともうまく再現しており、defective球状オニオンが減光の起源であることを強く示唆している。</p> <p>第5章では、ダイヤモンドナノ粒子と磁性金属微粒子の混合物を熱処理して作製されたカーボンナノカプセルの構造と形成メカニズムについて述べている。ダイヤモンドナノ粒子と、Co、Fe、Ni等の磁性金属微粒子を混合し、熱処理すると、厚さ数nmのグラファイト層に覆われた粒径30nm程度の磁性金属内包カーボンナノカプセルが形成された。薄く、均一性の高いグラファイト層が形成されるのは、ダイヤモンドナノ粒子が5nmと大変小さなことに起因する。さらに、ナノカプセルの形成メカニズムを、in-situ TEMによるその場観察で明らかにすることを試みている。その結果から、本作製法においては、従来考えられてきた、炭素原子が磁性金属に溶け込んで後析出する”dissolution-precipitation mechanism”とは異なる、ダイヤモンドナノ粒子が金属表面で直接グラファイト層に構造変化する”template mechanism”という新しい形成メカニズムを提案している。</p> <p>第6章では、同時スバツタリング法で作製した磁性体内包カーボンナノカプセル薄膜の磁気特性について記述している。Ni、Co、Cを同時スバツタリングし、その後熱アニールをすることで、<math>\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x</math>合金内包カーボンナノカプセル薄膜の作製に成功している。薄膜中では、粒径6-8nm程度の磁性合金内包カーボンナノカプセルが高密度に集積されていることを、TEM観察により明らかにしている。また、組成xの異なる薄膜の磁気特性を調べ、保磁力、飽和磁化共に、xに強く依存することを明らかにし、保磁力がx=0.83で最適化されることを見出している。</p> <p>最後に第7章で、本論文の結論を述べている。</p> <p>本研究は、カーボンオニオン、カーボンナノカプセルといった、新規な炭素系ナノ物質の形成と物性について系統的に研究したものであり、炭素系ナノ物質について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。</p> <p>よって、学位申請者の富田知志は、博士(理学)の学位を得る資格があると認める。</p>	