

東大・工・機械

丸山 茂夫

Generation of High-Purity Carbon Nanotubes with Thermal CVD Method
The University of Tokyo

Shigeo Maruyama

[はじめに] 幾何学構造に起因する特異な物理的・化学的な特性のために注目される単層カーボンナノチューブ(SWNT)は、従来、レーザーオープン法やアーク放電法によって生成されてきたが、最近では、原理的にスケールアップの容易な触媒 CVD 法による生成が注目されている。多層ナノチューブ(MWNT)については、すでに触媒を用いた気相合成によって比較的均一に工業レベルでの生成が可能であるが、SWNT に関しては、鉄・コバルト・モリブデンなどの金属微粒子をアルミナ、MgO、ゼオライトなどに担持して、炭化水素や一酸化炭素を炭素源として高温で反応させる様々な試みがなされている。本報では、炭素源をアルコールとすることで、極めて高純度の SWNT を比較的低温でかつ簡単な装置で生成できることを報告する。

[方法] 触媒としては、名大・篠原らの方法で、Fe と Co をそれぞれ 2.5 wt% となるように熱安定性の Y 型ゼオライトに担持して用いた。これを石英ボートにのせて電気炉中で目標温度までアルゴン流中で加熱し、所定の電気炉の温度となったところで、いったんアルゴンを真空排気し、アルコール蒸気を導入した。一定時間の反応の後にサンプルを共鳴ラマン分光、TEM, SEM などで観察した。

[結果] 図 1 には、エタノールを炭素源とし、反応温度 800°C として生成された直後の TEM 像を示す。いっさいの精製を行わずに、アモルファスカーボン、MWNT や金属微粒子がほとんど存在しない高純度生成が実現していることがわかる。金属微粒子はゼオライト表面に担持され

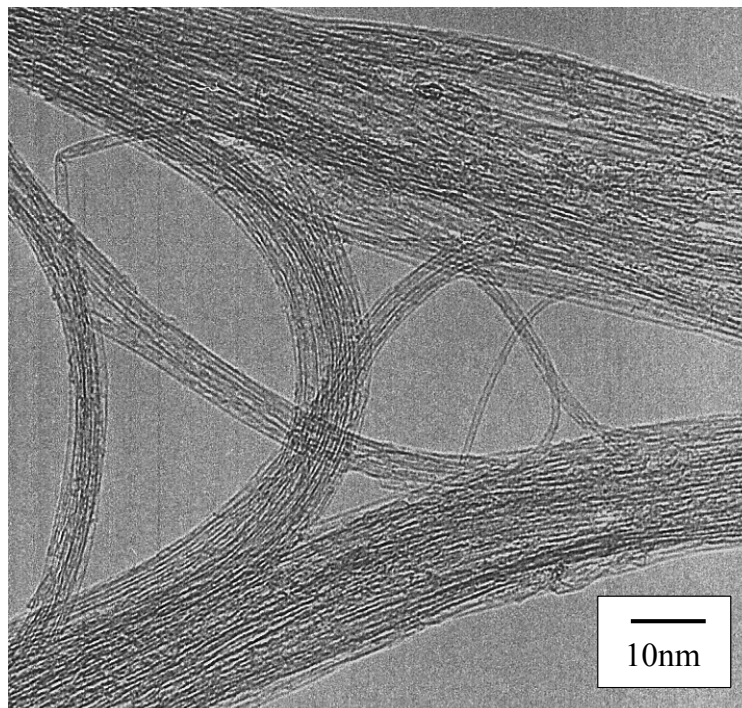


図 1. エタノールによる SWNTs の TEM 像

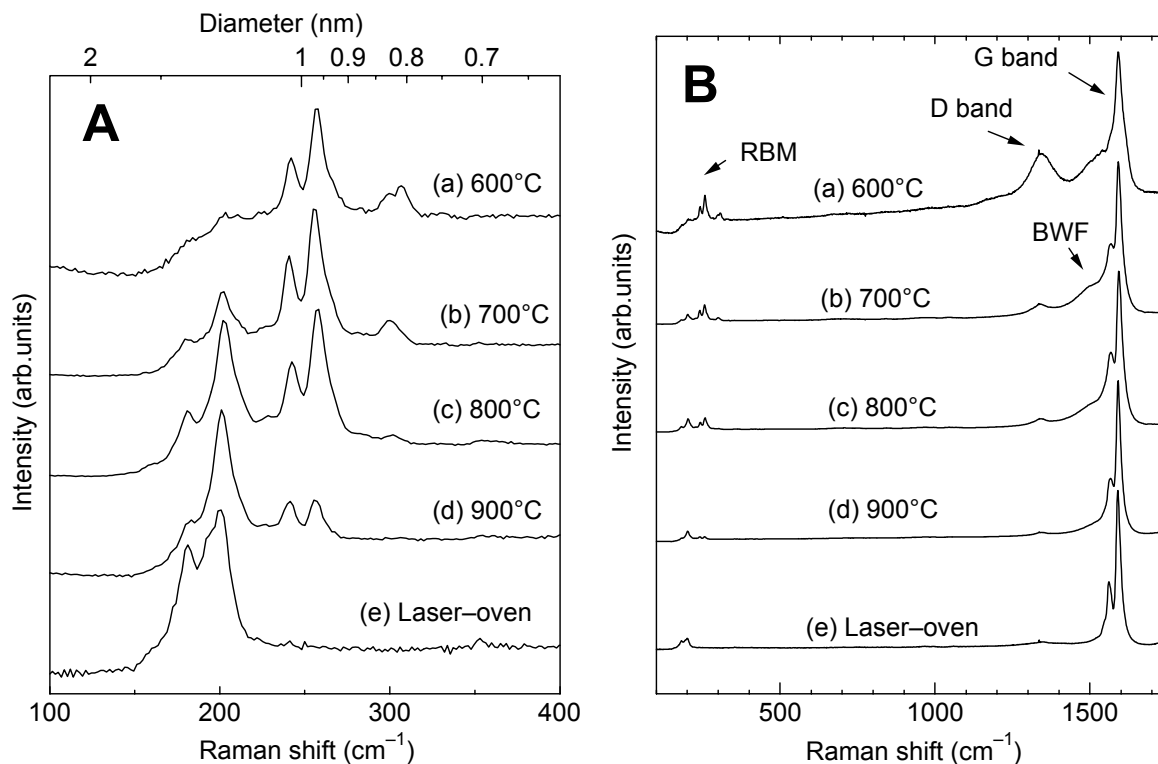


図 2. 共鳴ラマン分光によるナノチューブ生成の温度依存性(励起 488nm)

たままとなっている．図 2 には，共鳴ラマン分光によってエタノールを炭素源として生成された SWNT の温度依存性を示す．図 2 A のラジアルブリージングモード(RBM)より，反応温度を下げるほど細かい SWNT が生成されることがわかる．また，図 2 B の全体図より，反応温度を 600°C 程度まで下げると，欠陥構造由来の D バンドが大きくなり，高純度とはいえないが，一定量の SWNT が生成されていることがわかる．また，反応温度 700°C 程度までは比較的高純度の生成が可能であることがわかる．なお，488nm のアルゴンイオンレーザーで励起しているために，比較的低温の場合は，金属ナノチューブが共鳴して，G バンド近傍に BWF が観察される．炭素源として，メタノールを用いるとわずかながらより低温での SWNT の生成が可能となる．また，触媒として，MgO に担持した Fe/Co などを用いても同様に SWNT の生成が確認された．

このように，炭素源としてアルコールを用いることで低温度における高純度 SWNT 生成が可能となる原因は，アルコール分子が触媒金属によって分解して生成される OH ラジカルがダングリングボンドを持つ炭素原子と選択的に反応し，アモルファスカーボンや MWNT となる前駆体構造を反応初期段階で除去するためと考えられる．