

単層カーボンナノチューブのアルコール・気相触媒 CVD 法による生成

Floated Catalytic CVD Generation of SWNTs from Alcohol

伝正 丸山 茂夫 (東大院) *千足 昇平 (東大院学)
機正 村上 陽一 (東大院学) 宮内 雄平 (東大院学)

Shigeo MARUYAMA, Shohei CHIASHI, Yoichi MURAKAMI, Yuhei MIYAUCHI
Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

We have reported the new supported catalytic CVD generation of high-quality SWNTs from alcohol at relatively low temperature (550-900 °C). In order to further increase the productivity, a floated catalyst type generation of SWNTs from alcohol was investigated. Ferrocene-ethanol solution was injected as mist into a quartz tube at about 900 °C. Ferrocene molecules decomposed into iron clusters at above 400 °C, which catalyzed ethanol decomposition and SWNT growth. Keeping the pressure of ethanol gas above 100 Torr, black soot was collected at the trap. Raman scattering, SEM images and TEM images showed that the soot was made of tangling bundles of SWNTs.

Key Words: Single-Walled Carbon Nanotubes, Floated Catalytic CVD, Alcohol

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotube, SWNT) ⁽¹⁾はデバイスへの応用や工学的応用に向け盛んに研究されており、今後、単層カーボンナノチューブをより高度に制御 (直径, 構造, パターニングなど) した生成方法や高純度大量合成法の必要性が一層高まってくると考えられる。これらの生成技術により、例えば軸方向に高い熱伝導率を持つと予想される単層カーボンナノチューブの熱伝導特性についての実験的研究も可能になっていくと考えられる。

本研究ではスケールアップの可能な単層カーボンナノチューブの高純度大量合成法を目指し、気相触媒 CVD 生成の可能性を探ることを目的とする。特に、多層カーボンナノチューブに関しては、気相触媒 CVD 法は大量合成を目的としてこれまでも広く研究されてきた。従来のナノチューブの炭素源としては、炭化水素ガスや一酸化炭素ガス⁽²⁾が用いられてきたが、本研究では低温度で高純度な単層カーボンナノチューブを生成できるアルコールを使用する⁽³⁾。また単層カーボンナノチューブ生成には欠かすことの出来ない触媒金属としてフェロセンの熱分解で生じる鉄クラスターを採用した。

2. 実験方法

実験装置概要を Fig. 1 に示す。ロータリーポンプで真空排気した石英ガラス管 (内径 25 mm) 中央部を二つの電気オーブン (反応用: 750~1000 °C, 蒸発用: 200~300 °C) で加熱する。ガラス管内に Ar ガスをバッファーとして流し (流速 30 cm/s, 圧力 100~300 Torr 程度), フェロセン-エタノール溶液 (0.1 %程度) を噴霧する。噴霧は 1 回 5 秒間程度で 1 分間に 2 回の頻度で行った。噴霧されたエタノール溶液はすぐに蒸発しフェロセン蒸気及びエタノールの蒸気となり電気オーブン内に流れ込む。そこでフェロセン蒸気は熱分

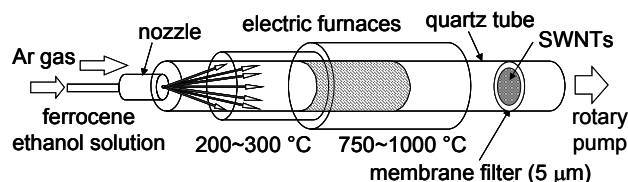


Fig.1 Experimental apparatus.

解を起こし(400 °C以上)鉄クラスターを形成, その鉄クラスターがエタノールに触媒として作用することで単層カーボンナノチューブが生成される。生成した単層カーボンナノチューブは, Ar ガスバッファーの流れに乗りメンブレンフィルター (孔径 5 μm) に黒い煤としてトラップされる。

生成した試料はエタノール中で超音波分散することでメンブレンフィルターから分離した後, ラマン分光法, 走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) によって分析, 観察を行った。

3. 結果と考察

反応用電気オーブン温度 900 °C, フェロセン-エタノール溶液濃度 0.1 wt %, Ar ガスバッファー圧力 300 Torr で生成し

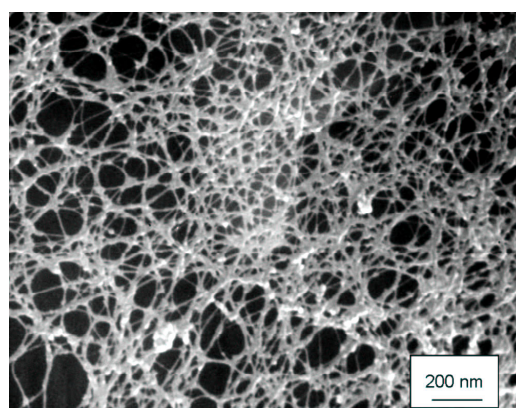


Fig. 2 SEM image of as grown SWNTs.

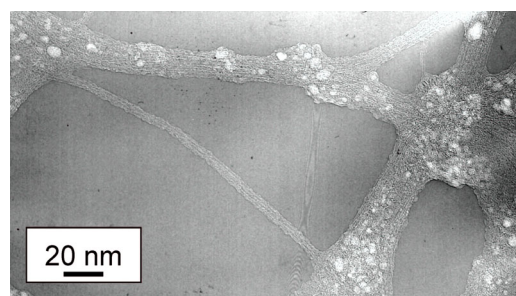


Fig. 3 TEM image of as grown SWNTs.

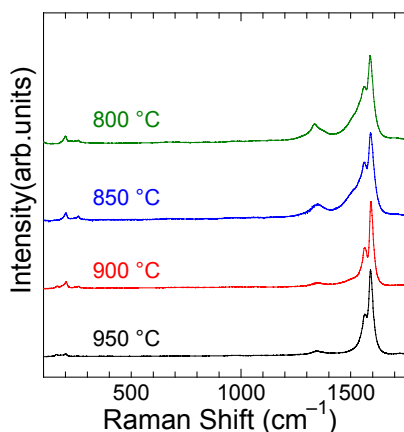


Fig. 4 Raman scattering (temperature dependence).

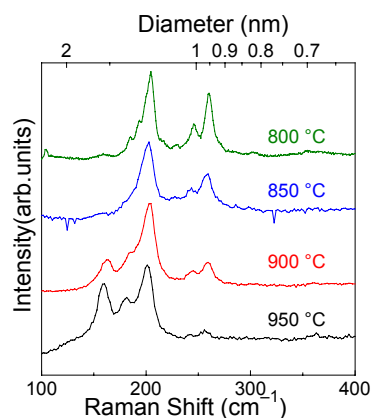


Fig. 5 Raman scattering (low frequency range).

た試料を SEM で観察した結果を Fig. 2 に示す。SEM 像を見ると単層カーボンナノチューブのバンドルが多数集まり、ネット状の構造を作っていることが分かる。バンドル表面や交差部分には副生成物質が塊となって付着している。更に Fig. 3 に示す TEM 像では、単層カーボンナノチューブのバンドル構造が明らかになり、また副生成物質はアモルファスカーボンや鉄微粒子であると分かる。バンドルは比較的細いものが多く、鉄微粒子は直径数 nm 程度のものが多い。

フェロセン-エタノール溶液濃度 0.1 wt %, Ar ガス圧 300 Torr で一定とし、反作用電気オープン温度を変化させ生成実験を行い、ラマン散乱^(4,5)を測定した結果を Fig. 4, Fig. 5 に示す。Fig. 4 において、単層カーボンナノチューブ特有の割れ目のある 1590 cm⁻¹ 付近の G-band のピークが 800~950 °C で現れており、単層カーボンナノチューブが生成されていることが分かる。750 °C 以下では生成中に単層カーボンナノチューブは含まれず、一方 1000 °C 以上では鉄クラスターが分解してしまうと考えられ⁽²⁾、フェロセン由来の黄色い物質がフィルターに付着し単層カーボンナノチューブは生成されなかった。また、1350 cm⁻¹ 付近の D-band と呼ばれるピークが低温になるに従い顕著になってきている。これは低温において、単層カーボンナノチューブにならずにアモルファスカーボンとなってしまう炭素が増加しているからであると考えられる。

200 cm⁻¹ 付近で単層カーボンナノチューブの直径対称伸縮振動に対応する Radial Breathing Mode (RBM) のピーク (Fig. 5) を見ると、温度が高いほど低波数側のピークの強度が強くなっていることが分かる。RBM のピークの波数は直径に反比例することから、高温の場合、太い単層カーボンナノチューブが生成されることが分かった。これは、高温とするほど触媒である鉄クラスターが成長しやすく、それに応じて大きい直径の単層カーボンナノチューブが増えた為と考え

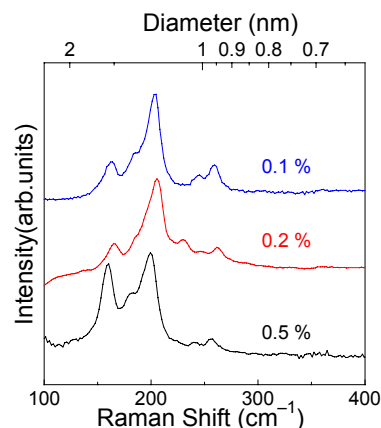


Fig. 6 Raman scattering (concentration dependence).

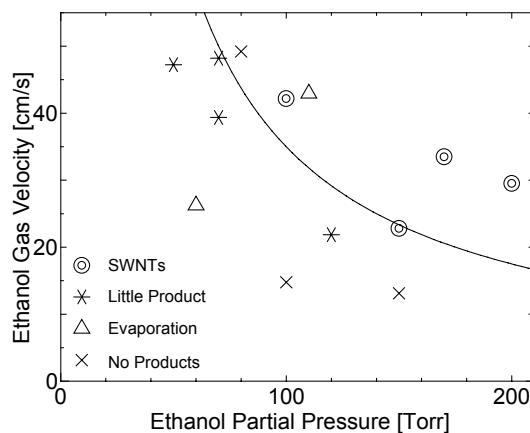


Fig. 7 Effect of ethanol gas velocity and partial pressure.

る。

更に、フェロセン-エタノール溶液濃度を 0.1, 0.2, 0.5 wt % と変化させ濃度依存性について調べた (反作用電気オープン温度 900 °C, Ar ガスバップアー圧 300 Torr)。Fig. 6 のラマンスペクトルによると濃度が濃いほど直径の大きな単層カーボンナノチューブが生成される傾向があった。これは、濃度が濃いほどフェロセンから生じる鉄クラスターが大きく成長しやすいからと考えられる。

様々な実験条件での生成結果を Fig. 7 に整理した。フェロセン-エタノール濃度 0.1 wt %, 反応温度 900 °C と一定とし、縦軸にエタノールガス速度を、横軸にエタノール分圧をとり、実験の結果を表したものである。実験回数が少なく厳密なことは言えないが、エタノールガス圧が 100~150 Torr 以上、流速が 20 cm/s 以上の時、単層カーボンナノチューブが生成されることが分かる。

4. 結論

フェロセンの熱分解から生じる鉄クラスターを触媒とし、エタノールを炭素源として単層カーボンナノチューブを極めて簡単な装置で生成できることを明らかとした。また、反応温度やフェロセン-エタノール溶液濃度への単層カーボンナノチューブの直径依存性が明らかになった。現状の実験装置では生成量は少ないが、この方法でより純度の高い生成が可能になれば工業的に高純度大量合成も可能となる。

参考文献

- (1) Iijima, S., & Ichihashi, T., *Nature*, **363** (1993) 603.
- (2) Nikolaev, P., et al., *Chem. Phys. Lett.*, **313** (1999) 91.
- (3) Maruyama, S., et al., *Chem. Phys. Lett.*, **360** (2002) 229.
- (4) Jorio, A., et al., *Phys. Rev. Lett.*, **86** (2001) 1118.
- (5) Rao, A. M., et al., *Science*, **275** (1997) 187.