

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

○正 千足 昇平 (東大院学) 正 村上 陽一 (東大院学) 学 宮内 雄平 (東大院学)
学 枝村 理夫 (東大院学) 正 丸山 茂夫 (東大院)

Shohei CHIASHI, Yoichi MURAKAMI, Yuhei MIYAUCHI, Tadao EDAMURA and Shigeo MARUYAMA,
The University of Tokyo

We have proposed the new catalytic CVD generation technique of SWNTs from alcohol. By using alcohol as a carbon source, high-purity SWNTs were produced at relatively low temperature (550~900 °C). Here, using ferrocene as a precursor of floated iron catalyst clusters, high-purity SWNTs were generated from alcohol. Vapor of ferrocene ethanol solution was injected into a quartz tube, which was heated by an electronic furnace. Keeping the pressure of quartz tube at about 200-400 Torr, black soot was collected at a trap located at downstream of quartz tube. Raman scattering, TEM, SEM and TGA showed the generation of high-quality SWNTs, at low gas flow velocity (about 1 cm/s) and with Ar gas buffer. This simple technique is expected to be an efficient low-cost generation technique of bulk SWNTs.

Key Words: Single-Walled Carbon Nanotube, Nanotechnology, 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) は多くの分野で物性, 生成方法について研究されてきており, 今日では単層カーボンナノチューブを用いたデバイスの応用や大量合成法の開発といった工学的応用に向けた研究も盛んである. 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いくと考えられる.

本研究ではスケールアップ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. 多層カーボンナノチューブの大量合成に関しては, これまでも広く研究されてきており, その際, 炭化水素ガスや一酸化炭素ガスを炭素源とする気相触媒 CVD 法が用いられてきた. しかし, 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炭素源として使用する.^(1,2) 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で加熱 (反应用: 750~1000 °C, 蒸発用: 約 500 °C) する. ガラス管内にステンレス管 (内径 3 mm) を挿入し, フェロセン-エタノール溶液 (濃度: 0.1~0.5 wt%) をステンレス管に流し込む. ステンレス管先端部は電気オーブンによって加熱され高温になっているため, ステンレス管内でフェロセンガス及びエタノールガスが生じガラス管へと放出される. (ガス流速: 0.8~20 cm/s, エタノールガス圧: 200~600 Torr).

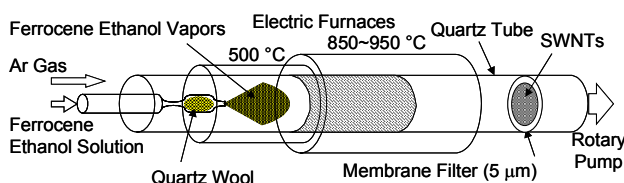


Fig. 1 Experimental apparatus.

フェロセンは電気オーブン内で熱分解 (約 400 °C) し鉄クラスターを形成, その鉄クラスターがエタノールガスに触媒として作用し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, ロータリーポンプによる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. また, バッファーガスとしてアルゴンガスを流すことによる影響についても調べた.

生成した試料はエタノール中で超音波分散により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), 透過型電子顕微鏡 (TEM) 及び熱質量分析 (TGA) 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 ガス圧 200 Torr, エタノール蒸気圧 360 Torr, エタノール-アルゴンガス流速 1.1 cm/s で生成した試料を 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おり, 又僅かではあるが多層カーボンナノチューブの存在も分かる. 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

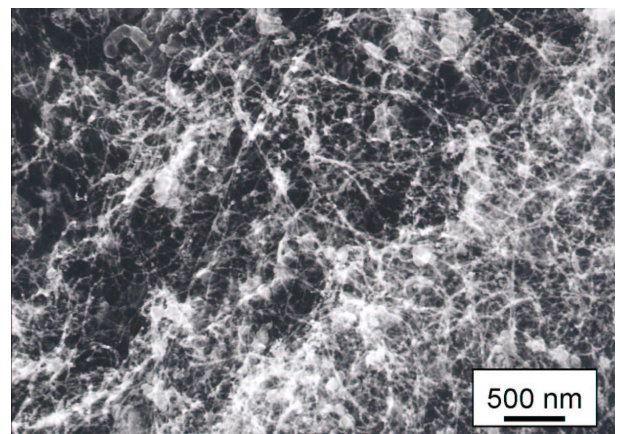


Fig. 2 SEM image of as grown SWNTs.

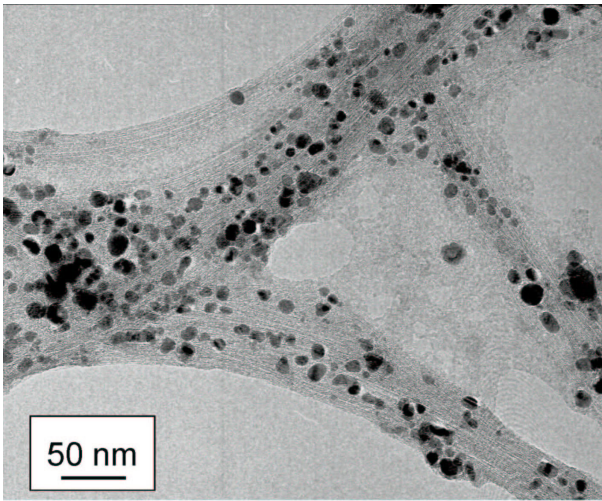


Fig. 3 TEM image of as grown SWNTs.

較的細いものが多い、鉄微粒子は直径数 nm 程度のものが多かった。

フェロセン-エタノール溶液濃度 0.1 wt%, エタノールガス圧 460 Torr, 電気オープン温度 900 °C で一定とし、エタノールガス流速を変化させた生成実験を行い、ラマン散乱を測定した結果を Fig. 4 に示す。この結果、ガス流速を減少させていくに従い (スペクトル(a)-(c)), 割れ目のある 1590 cm^{-1} の単層カーボンナノチューブの存在を示すピーク (G-band) に対して、副生成物であるアモルファスカarbonや多層カーボンナノチューブの存在を示す 1350 cm^{-1} 付近のピーク (D-band) が小さくなっており、サンプル中の副生成物の割合が減少していることが分かる。Fig. 5 に示す 200 cm^{-1} 付近の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) のピークによると、低流速の場合ほど太い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。

更に生成物の TGA による分析を行った。大気中において 5 °C/min の速度でサンプルを加熱 (到達最高温度 1100 °C) し、サンプルの質量変化の割合を測定したものが Fig. 6 である。300 °C 付近の質量増加は鉄微粒子の酸化に対応し、500 °C 付近での質量減少は単層カーボンナノチューブの燃焼に対応する。ガス流速が下がるにつれ ((a)-(c)) 僅かではあるがサンプル中の単層カーボンナノチューブの割合が増加していることが分かる。更にアルゴンガスをバッファとして用いると (d), およそ質量当たり 50 % が単層カーボンナノチューブであり、バッファガスがサンプルの純度を向上させる効果があることが分かった。

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出来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まだ少ないが、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) Maruyama, S. et al., Chem. Phys. Lett., **360**(2002) 229-234.
- (2) Murakami, Y. et al., Chem. Phys. Lett., **374**(2003) 53-58.

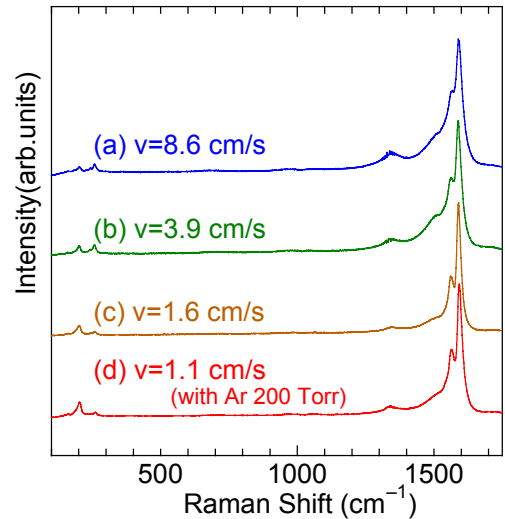


Fig. 4 Raman scattering (gas velocity dependence).

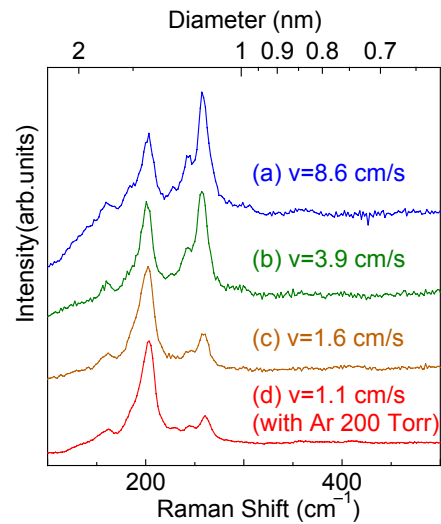


Fig. 5 Raman scattering (low frequency).

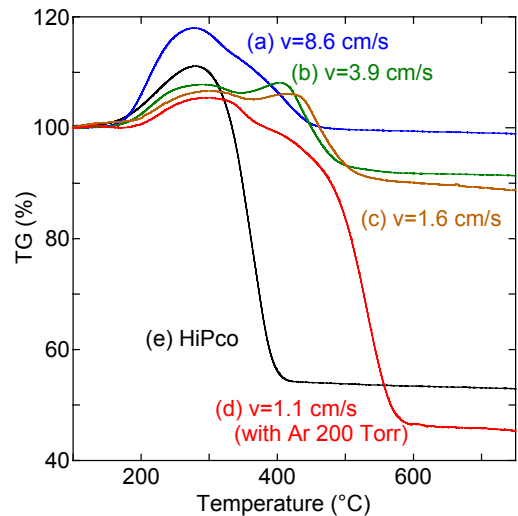


Fig. 6 TGA profile of SWNTs samples.