

単層カーボンナノチューブのCVD生成と伝熱

丸山 茂夫

東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ (SWNT) の合成法としては、従来のレーザーオープン法やアーク放電法に加えて、炭化水素、一酸化炭素やアルコールを炭素原料とした触媒 CVD 法 (Catalytic chemical vapor deposition, CCVD) によって、より大量で安価な合成が可能となりつつある。炭素源としてメタンやアセチレンなどの炭化水素を用いるのが一般的であったが、Smalley らが開発した HiPco (High Pressure CO) のように一酸化炭素の不均質化反応 (Disproportional Reaction) を用いた場合と、アルコールを用いた ACCVD (Alcohol CCVD) によってアモルファスをほとんど含まない SWNT の生成が可能となった。HiPco 法はすでにパイロットプラントレベルの大量合成ができていますが、CO の危険性ととも、直後のサンプルでは重量比で 40% 程度の鉄微粒子を含むという問題がある。ここでは、金属微粒子、多層ナノチューブ、アモルファスカーボンなどを含まない高純度合成が可能な ACCVD 法について述べ、大量合成の可能性と固体基板を用いた垂直配向合成などの最新の方法について述べる。

最後に、ナノチューブが関連した伝熱の話題としてダイヤモンドを超えることが期待される熱伝導率やナノチューブ同士やナノチューブとほかの物質との熱抵抗の分子動力学法シミュレーションによる見積もりについて簡単に述べる。

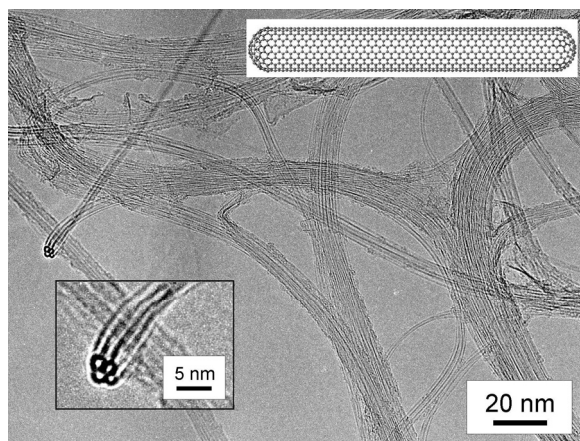
2. ゼオライト担持金属触媒を用いた大量合成

名大篠原研で開発した触媒担持法に従い、耐熱性の USY ゼオライトに Fe/Co を担持したものを触媒として用いて炭素源としてアルコールを用いると、高純度の SWNT がより低温でしかも簡単な実験装置で実現できた[1]。例えば図 1 に合成直後の透過型電子顕微鏡像 (TEM) を示すように不純物はほとんど含まない。また、図 1 のラマン散乱から 600°C においても SWNT が合成できていることがわかる。さらに、図 2 の SEM 像からゼオライト粒子の周りに蜘蛛の巣のように発達したバンドルの構造と熱重量分析 (TGA) における純度の分析結果がわかる[2]。HiPco においては、200~300°C に金属微粒子の酸化による質量増加が見られるが ACCVD サンプルではこれは極めて小さい。また、HiPco サンプルは 400°C までに燃え尽きるが ACCVD サンプルは 500~600°C で燃える。高い酸化温度は金属微粒子が少ないことと同時に SWNT が高品質であることを表す。なお、SWNT の収量を増やすためには、触媒の昇温中に 3% の水素を含むアルゴンを流して、触媒金属を還元する方法が有効で、ゼオライトに対して 40 wt %、金属量に対しては 800 wt % の SWNT の合成ができる[2]。簡単かつ安全な実験装置で実現が可能であるために、例えば環境制御型の AFM 用チャンバー内で SWNT の合成や合成時のラマン散乱の同時測定なども可能になった[3]。最後に、応用に向けては、フッ酸やアルカリを用いてゼオライトを除去する必要があるが、条件によっては SWNT へのダメージを小さく抑えつつ高収率の除去が可能である[4]。

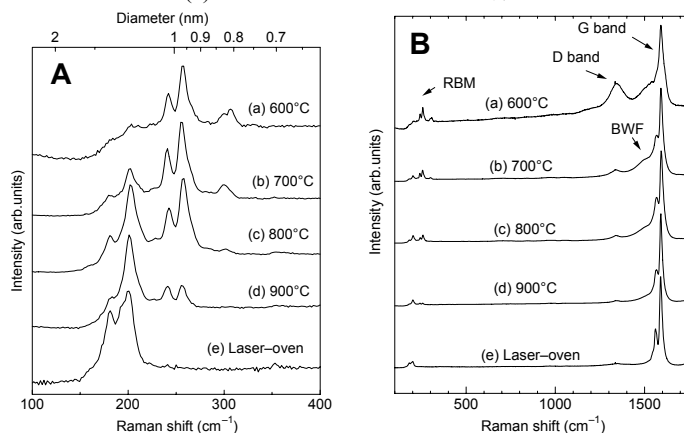
3. カイラリティ分布と生成機構

最近発表された近赤外蛍光分光法によって、SWNT のカイラリティ分布の測定が可能となった。生成直後のサンプルをカップ・ホーン型の超音波分散で界面活性剤 (SDS 1%) を加えた D₂O 溶液に分散させ、遠心分離の上澄みの孤立した SWNTs が多いサンプルを近赤外蛍光分光の結果を図 3 に示

す (650°C で合成したもの) [5,6]。ACCVD 法による SWNTs のピークは明らかに HiPco の場合と比べて少なく、(6,5)、(7,5) に対応するピークが卓越しており、カイラリティが選択的に生成できている。また、直径が細いナノチューブほどアームチューブに偏ること[6]から、ナノチューブのキャップ構造の選択肢が直径の減少とともに急激に少なくなり、アームチューブとなるキャップ構造がより安定であるためこのような結果となったと考えている。分子動力学法シミュレーション

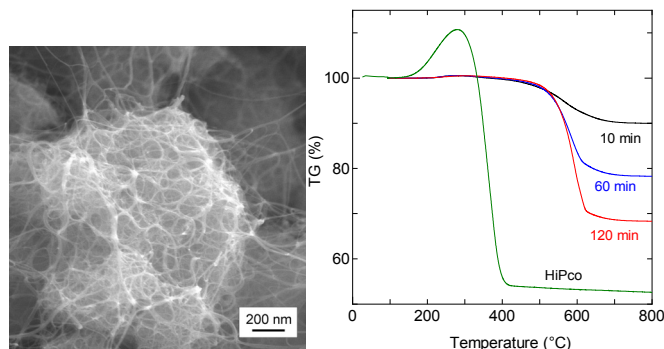


(a) ACCVD サンプルの TEM 像



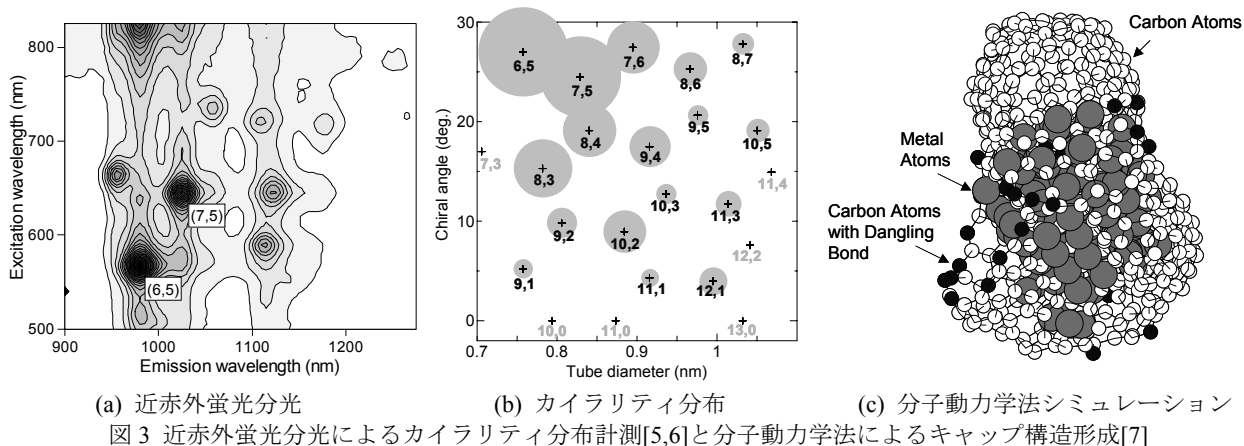
(b) ラマン散乱 488nm(RBM) (c) ラマン散乱 (全体)

図 1 アルコール CCVD 法で生成した単層カーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡像とラマン散乱[1]



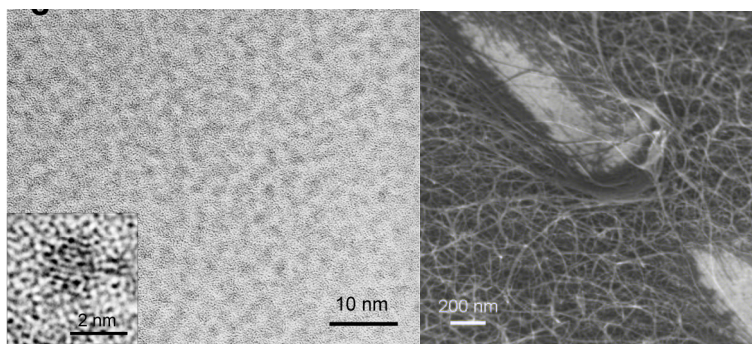
(a) ACCVD サンプルの SEM 像 (b) ACCVD サンプルの TGA

図 2 ACCVD で合成したサンプルの SEM 像と TGA 結果[2]



(a) 近赤外蛍光分光 (b) カイラリティ分布 (c) 分子動力学法シミュレーション
 図3 近赤外蛍光分光によるカイラリティ分布計測[5,6]と分子動力学法によるキャップ構造形成[7]

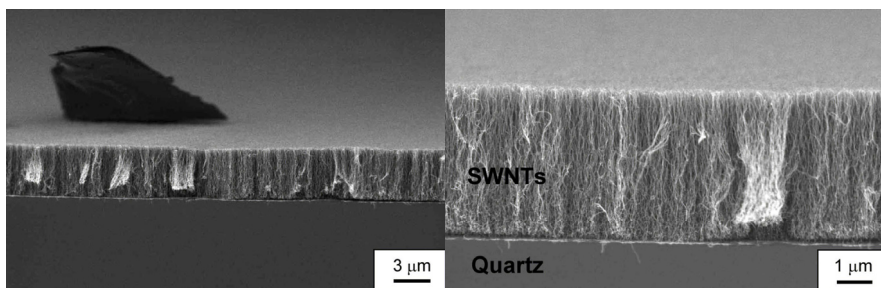
で金属微粒子からナノチューブのキャップ構造を有する炭素が析出して、その後で成長するようなイメージが計算されており、キャップの安定性がナノチューブの生成量と関係すると考えられる[7]. とくに直径が等しくなる(6,5)と(9,1)については、(6,5)が選択的に合成されることが、(6,5)のエネルギー的な安定性とよく対応する. このように考えると、フラーレンを用いた SWNT 合成[8]などのように、SWNT のキャップ構造を変化させることで、一定のカイラリティの SWNT が合成できる可能性が出てくる.



(a)直径 1.5nm の金属微粒子 TEM 像 (b)石英基板上ランダム配向 SWNT 膜
 図4 基板上への直接合成 [10-12]

4. 固体基板への触媒金属微粒子からの SWNT 直接合成

メゾポーラスシリカ膜[9], 石英基板や自然酸化膜つきシリコン基板の表面に直接、高純度 SWNT の合成が可能となった[10,11]. 典型的に用いる触媒である Co/Mo を酢酸金属としてエタノールに溶かし、基板をこの溶液にディップコートし、酸化処理をすることによって図 4(a)のように、直径 1.5 nm の金属微粒子を均一に分散させることができる[12]. 主に Co が SWNT の成長と関わり、それぞれの微粒子から SWNT が成長すると考えられる. 石英基板上に合成した SWNT の SEM 像を図 4(b)に示す. このような材料を用いた極短パルスファイバーレーザーの開発なども進んでいる[13].



(a) 石英基板上への垂直配向膜の FE-SEM 像
 (a) 左上の黒台形は画像の立体感のために選んだ付着ゴミ. (b)高倍率像

さらに、触媒の活性度を上げることに、高密度で SWNT を合成すると、基板から垂直に配向した SWNT の膜が生成されることがわかった[14]. 厚さが 1 ミクロンから数ミクロンとなるこの SWNT 垂直配向膜は、合成後そのまま、偏光子となっており、様々な応用が考えられる.

5. ナノチューブの伝熱

SWNT の軸方向の熱伝導率はダイヤモンド以上に高いと予測されるとともに、極めて得意な一次元物質の特徴で、熱伝導率がナノチューブの長さ依存するとのシミュレーション結果が得られている[15, 16]. 一方、伝熱の問題としては、ナノチューブ同士あるいは他物質との間の熱抵抗の見積もりが重要となる. 現在のところ、ナノチューブバンドル、ナノチューブと水、ナノチューブと Lennard-Jones 流体などとの間での界面熱抵抗を分子動力学法で検討している[17].

参考文献

[1] S. Maruyama et al., Chem. Phys. Lett., (2002), 360, 229-234.
 [2] Y. Murakami et al., Chem. Phys. Lett., (2003), 374, 53-58.

[3] S. Chiashi et al., Chem. Phys. Lett., (2004), 386, 89-94.
 [4] H. Igarashi et al, Chem. Phys. Lett., (2004), 392, 529-532.
 [5] S. Maruyama, et al., New Journal of Physics, (2003), 5, 149.1-149.12.
 [6] Y. Miyauchi et al., Chem. Phys. Lett., (2004), 387, 198-203.
 [7] Y. Shibuta & S. Maruyama, Chem. Phys. Lett., (2003), 382, 381-386.
 [8] S. Maruyama et al., Chem. Phys. Lett., (2003), 375, 553-559.
 [9] Y. Murakami et al., Chem. Phys. Lett., (2003), 375, 393-398.
 [10] Y. Murakami et al., Chem. Phys. Lett., (2003), 377, 49-54.
 [11] Y. Murakami et al., Jpn. J. Appl. Phys., (2004), 43, 1221-1226.
 [12] M. Hu et al., J. Catalysis, (2004), 225, 230-239.
 [13] S. Yamashita et al., Optics Letters, (2004), 29, 1581-1583.
 [14] Y. Murakami et al., Chem. Phys. Lett., (2004), 385, 298-303.
 [15] S. Maruyama, Physica B, (2002), 323, 193-195.
 [16] . Maruyama, Micro. Thermophys. Eng., (2003), 7, 41-50.
 [17] S. Maruyama et al., 1st Int. Symp. Micro. Nano. Technol., Honolulu, (2004).