

単層カーボンナノチューブのアルコールCVD合成 — 純度・配向・長さ・カイラリティの制御を目指して —

(東大院工) 丸山茂夫

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ(Single-walled carbon nanotubes, SWNTs)は、その直径と巻き方によって金属や半導体になるなどの電気的特性、非線形光学特性や、極めて強靱な機械的特性、ダイヤモンドを超える熱伝導特性などが期待され、ナノテクノロジーの代表的な新素材として注目を浴びている[1]。その合成法として、従来のレーザーオープン法やアーク放電法にかわって、触媒 CVD 法 (Catalytic chemical vapor deposition, CCVD) が注目されている。炭素源としては炭化水素を用いるのが一般的であったが、HiPco (High Pressure CO)法[2]のように CO の不均質化反応を用いた場合と、アルコールを用いた ACCVD (Alcohol CCVD)法[3]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。本報では、低温での高純度合成が可能となる ACCVD 法に関して、SWNT の純度、カイラリティ、配向や長さの制御の可能性について述べる。

2. ゼオライト担持金属触媒を用いた大量合成

名大篠原研で開発された触媒担持法[4]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ことで、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 に示す合成直後の透過型電子顕微鏡像(TEM)のように不純物はほとんど含まない。実際には、ゼオライト粒子の周りに蜘蛛の巣のようにバンドル構造で成長する。このゼオライトを除去するには、HF やアルカリによる溶解が有効である[6]。エタノールを炭素源とした場合の最適 CVD 温度は 750°C 程度であるが、メタノールを炭素源として 550°C においても SWNT が合

成でき[1]、従来の CVD 法よりも格段に低温の合成が実現できる。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である[7]。

3. カイラリティ分布と生成機構

最近提案された近赤外蛍光分光法[8]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 2 に示す[9, 10]。ACCVD 法による SWNTs のピークは明らかに HiPco と比べて少なく、(6,5)、(7,5)ナノチューブが卓越している。また、直径が細いナノチューブほどアームチェアに偏ること[10]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、アームチェア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られる。図 3 に示すように、分子動力学法シミュレーション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[10]。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。ACCVD 法によって選択的なカイラリティ分布の SWNT 合成が実現できるが、このようなメカニズムをふまえて、フラーレンを炭素源とし CVD でさらに直径分布の狭い SWNT の合成が可能である[12]。

近赤外蛍光分光は、共鳴

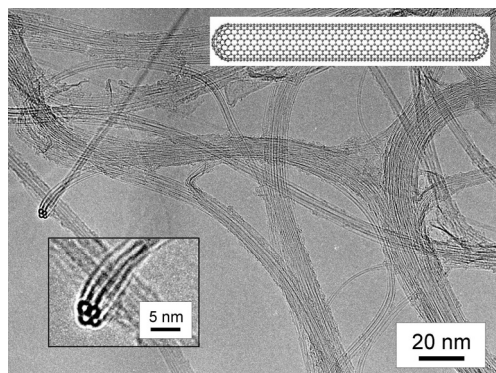


Fig. 1 TEM image of SWNTs grown by alcohol catalytic CVD (ACCVD).

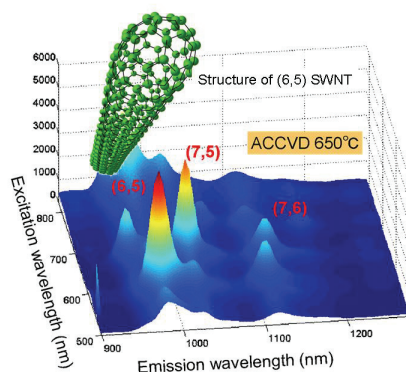


Fig. 2 Near infrared fluorescence of SWNTs and structure of (6,5) nanotube

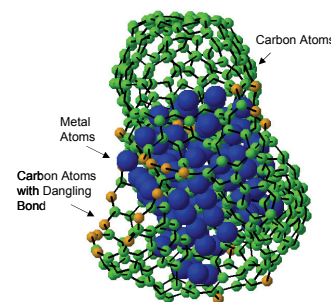


Fig. 3 Molecular dynamics simulation of nucleation of SWNTs

ラマン分光と並んで極めて有効な分光法であり、一本のSWNTからの発光の測定によって様々な性質が明らかとなってきている[13]。ただし、ナノチューブの孤立化が必須であり従来の SDS や NaDDBS などの界面活性剤に加えてコール酸や CMC などが用いられたり、有機溶媒中での分散[14]などの新たな手法が試みられている。

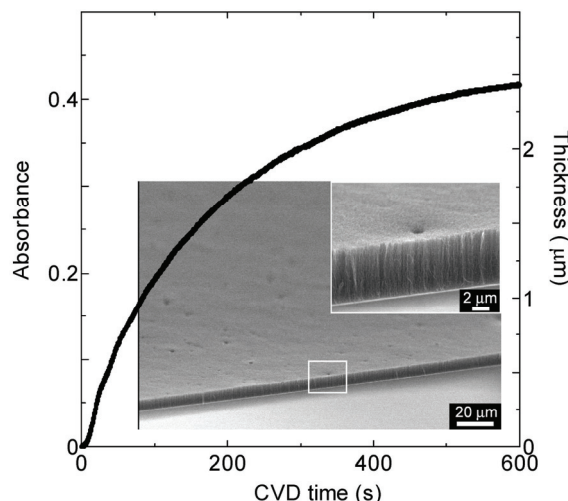


Fig. 4 Growth process of vertically aligned SWNTs

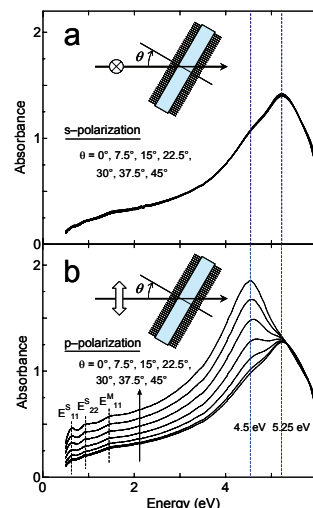


Fig. 5 Anisotropic absorption of vertically aligned SWNT mat.

4. 固体基板上的触媒金属微粒子からのSWNT直接合成

最近では、メゾポーラスシリカ膜[15]、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[16, 17]。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、直径1.5 nm程度の金属微粒子を均一に分散させることができる[18]。Mo/Co合金の酸化物が基板表面上に付着しその上でCoの微粒子が参加されにくい状態で存在してSWNTの成長のテンプレートとなると考えられる[18]。この触媒によって石英基板上に合成したSWNTの膜は極めて高純度であり、モードロックファイバーレーザーの可飽和吸収素子などに直接用いることができる[19]。また、基板上に多量のフラーレン内包ナノチューブ(ピーポッド)を合成するためなどにも有効である[20]。触媒金属の微粒子径のサイズをDMA法や[21]、膜厚を分布させたスパッター膜を用いたコンビの手法[22]で制御した基板を用いたACCVDによって、SWNT生成機構が明らかとなりつつある。

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[23]。また、膜厚と吸光度が比例することから、レーザー光の吸収を測定することでCVD中にリアルタイムでの膜厚測定が可能となり、膜の厚さを1 μmから10 μmの範囲で制御できる[24]。

このSWNT垂直配向膜は、そのまま偏光子となっているとともに、ほぼ理想的な配向SWNTであり、図5に示すように紫外光の吸収測定から特異な非等方性が明らかとなるとともに、ナノチューブ軸方向に電場の変動する偏光を強く吸収するローレンツ吸収が4.5eVに、ナノチューブ軸垂直方向の変動電場の偏光を強く吸収するプラズモン吸収が、5.25eVに観察

されている[25]。また、共鳴ラマン分光においても極めて特異な現象が観察されている[26]。

参考文献

- [1] 齋藤・篠原編, カーボンナノチューブの基礎と応用(2004), 培風館.
- [2] P. Nikolaev et al., Chem. Phys. Lett. 313 (1999) 91.
- [3] S. Maruyama et al., Chem. Phys. Lett., 360 (2002) 229.
- [4] K. Mukhopadhyay et al., Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) L1257.
- [5] Y. Murakami et al., Chem. Phys. Lett. 374 (2003) 53.
- [6] H. Igarashi et al., Chem. Phys. Lett. 392 (2004) 529.
- [7] S. Chiashi et al., Chem. Phys. Lett. 386 (2004) 89.
- [8] S.M. Bachilo et al., Science 298 (2002) 2361.
- [9] S. Maruyama et al., New J. Phys. 5 (2003) 149.1.
- [10] Y. Miyauchi et al., Chem. Phys. Lett. 387 (2004) 198.
- [11] Y. Shibuta et al., Chem. Phys. Lett. 382 (2003) 381.
- [12] S. Maruyama et al., Chem. Phys. Lett. 375 (2003) 553.
- [13] K. Matsuda et al., Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 123116.
- [14] Y. Maeda et al., J. Phys. Chem. B 108 (2004) 18395.
- [15] Y. Murakami et al., Chem. Phys. Lett. 375 (2003) 393.
- [16] Y. Murakami et al., Chem. Phys. Lett. 377 (2003) 49.
- [17] Y. Murakami et al., Jpn. J. Appl. Phys. 43 (2004) 1221.
- [18] M. Hu et al., J. Catal. 225 (2004) 230.
- [19] S. Yamashita et al., Opt. Lett. 29 (2004) 1581.
- [20] Y. Ohno et al., Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 023109.
- [21] M. Kohno et al., Appl. Phys. A 79 (2004) 787.
- [22] S. Noda, et al., Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 173106.
- [23] Y. Murakami et al., Chem. Phys. Lett. 385 (2004) 298.
- [24] S. Maruyama et al, Chem. Phys. Lett. 403 (2005) 320.
- [25] Y. Murakami et al., Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 087402.
- [26] Y. Murakami et al., Phys. Rev. B 71 (2005) 085403.

*TEL: 03-5841-6421 FAX: 03-5800-6983

E-mail: maruyama@photon.t.u-tokyo.ac.jp