

レーザー蒸発 CCVD 法による単層カーボンナノチューブ生成において 触媒金属種がおよぼす影響

Effects of catalyst difference in production of single-walled carbon nanotubes
by laser vaporized CCVD technique

大仲 泰憲	(九大工)	谷 啓太	(九大工)
山本 蒼馬	(九大工)	伝正 高田 保之	(九大工)
鈴木 信三	(京産大)	伝正 渋谷 靖	(東大工)
伝正 丸山 茂夫	(東大工)	伝正 河野 正道	(九大工)

Yasunori ONAKA¹, Keita TANI¹, Soma YAMAMOTO¹, Yasuyuki TAKATA¹
Shinzo SUZUKI², Yasushi SHIBUTA³, Shigeo MARUYAMA⁴, Masamichi KOHNO¹

¹Department of Mechanical Engineering Science, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

²Faculty of Science, Kyoto Sangyo University, Kyoto 603-8555

³Department of Materials Engineering, The university of Tokyo, Tokyo 113-8656

⁴Department of Mechanical Engineering, The university of Tokyo, Tokyo 113-8656

Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) were synthesized by laser vaporized catalytic chemical vapor deposition, which is a combination of laser vaporization and alcohol-CCVD technique. Catalyst particles were prepared by pulsed laser vaporization of a metal rod and ethanol vapor were employed as carbon source. The diameter distributions of the synthesized SWNTs were investigated by Raman spectroscopy. The diameter distributions of SWNTs synthesized by laser vaporized catalyst CVD technique was similar to the SWNTs synthesized on Fe/Co catalyst by alcohol CCVD method Ni, Co and Fe played a catalytic role though Ag and Cu were less effective in our experiment condition.

Key Words : Single-walled carbon nanotubes, CVD, Laser vaporization

1. 緒言

カーボンナノチューブ(CNT)を生成する手法として、アーク放電法、レーザーオープン法、CCVD法、燃焼法など様々な手法がこれまでに開発されており、それぞれが特徴を持っている。その中でも CCVD 法⁽¹⁾の一種であるアルコール CCVD 法⁽²⁾は、アモルファスカーボン等の不純物の混入が少なく、高純度で単層カーボンナノチューブ(SWNTs)を生成できる手法である。また原料がアルコールであり従来の炭素源と比較して安全・簡便なことも特長として挙げられる。

今回は SWNTs を生成するために必要な触媒微粒子をレーザー蒸発によって発生するレーザー蒸発 CCVD 法⁽³⁾で SWNTs を生成し、触媒や反応温度の違いが SWNTs に及ぼす影響を調べた。この手法は大量合成には不向きだが、炭素源のアルコールの圧力や流量に加え、触媒金属の種類、電気炉温度等を個別に制御することが可能であり、生成機構の探究には適した手法である。

2. 実験装置

実験装置を Fig.1 に示す。上流チャンバーにはガス導入部、マンメーターを接続しており、下流チャンバーには真空ポンプ、ピラニゲージ圧力計が接続されている。石英管は内径 18.5 mm、長さ 1000 mm である。

真空ポンプで石英管内を真空にした後、電気炉温度を設定温度にし、上流部チャンバーのバルブを開き、炭素源のエタノールを流した。エタノールの圧力は 40Torr とした。エタノールの圧力を一定にした後に、ナノ秒パルス YAG レーザー(発振周波数: 10Hz, 基本波 1064nm と第二高調波 532nm の混合波)を金属ロッド(Ni や Co など、金属ロッドはモリブデンロッドで固定され回転している)に照射することによって触媒微粒子を発生させた。レーザーの照射時間は 30 分、ビーム強度は 200mJ/pulse とした。レーザー照射面は電気炉

の中心にくるように調節した。

レーザー照射後、石英管やモリブデンロッドに付着している煤を回収し、SWNTs の生成および直径分布をラマン分光(ラマン励起光 488nm)にて検討した。

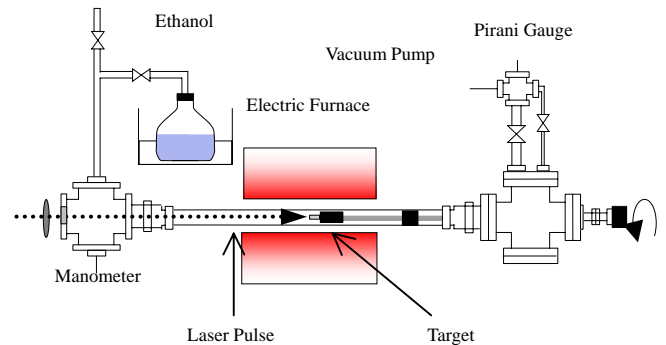


Fig.1 Schematic view of the apparatus

3. 結果と考察

Fig.2 に Ni を触媒としてレーザー蒸発 CCVD 法により生成された SWNTs のラマンスペクトル(高周波数域)を示す。電気炉温度はそれぞれ 800, 900, 1000°C である。1350cm⁻¹付近に観測されるピークは D-band と呼ばれ、SWNT の欠陥もしくはアモルファスカーボンに由来している。1590cm⁻¹付近にあるピークは G-band と呼ばれ、グラファイト構造に由来するものであり、この G-band が二つのピークに分かれていることより、SWNT が生成されていると判断できる。G-band と D-band の比(G/D 比)は純度の目安となり、この値が高いほど SWNTs の純度が良い傾向であることが知られている。また SWNTs にはその物性が、金属的なものと半導体的な二種類のものがあるが、1530cm⁻¹付近の膨らみは BWF

(Breit-Wigner-Fano) と呼ばれ、金属ナノチューブに由来するものである。Fig.2 では温度が上昇するにつれ、SWNTs の純度が向上する様子が観測されている。1100 での実験も行ったが、この場合では SWNTs はほとんど精製されなかった。首都大のグループでの報告⁽³⁾では 1000 での生成が確認されていないことから、今回の実験では生成場の温度を高めに見積もっている可能性がある。

Fig.3 は Ni を触媒として生成した SWNTs の低周波数域のラマンスペクトルである。この領域で観測されるピークは RBM (Radial Breathing Mode) とよばれ、 $\omega=248/d^2$ (ω : 周波数, d : 直径) の関係により SWNTs の直径を見積もることができる。上軸に、上記の関係より求めた直径の値を示している。Fig.3 では、温度が高いほど SWNTs の直径分布が太いほうにシフトしている。また、488nm 励起のラマンスペクトルで観測される直径 1nm 前後のピークは金属 SWNTs に由来しており、1.2 ~ 1.5nm 付近に観測されるピークは半導体 SWNTs に由来することが知られている。このことから、純度の低下を招くものの、生成場の温度を低くすることによって、生成される金属 SWNTs の割合を増やすことが可能であることが分かる。ただし今回は 488nm を励起光に用いたラマン測定しか行っていないため、他波長でのラマン測定や蛍光測定による検証も必要と考えている。

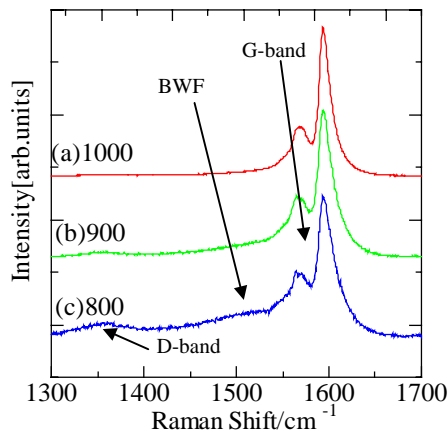


Fig.2 High frequency Raman spectra of SWNT (Catalyst: Ni, 488nm excitation)

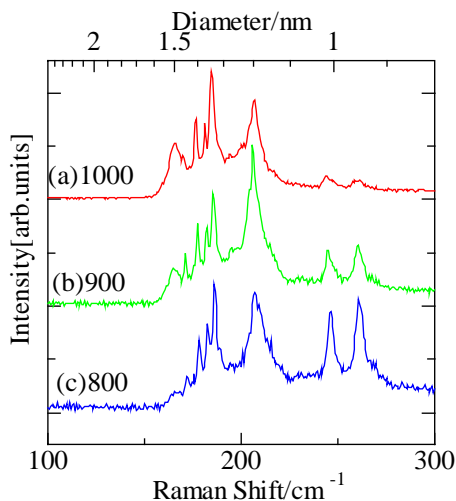


Fig.3 Low frequency Raman spectra of SWNT (Catalyst: Ni, 488nm excitation)

Ni, Co, Fe を触媒として生成した SWNTs の高周波数域のラマンスペクトルを Fig.4 に低周波数域のラマンスペクトル Fig.5 に示す。温度は各触媒で収率が一番高かったものを用いた。Ni, Co を触媒にして生成された SWNTs の純度や直径

分布がほぼ同様であるのに対して、Fe を触媒にして用いた際は、純度が若干低く、触媒作用が比較して弱いことが示唆されるが、Fe の触媒作用が Ni, Co と比べて低いことは、MD シミュレーションからも予測されている⁽⁵⁾。

Fig.5 から、Ni, Co では生成された SWNT の直径分布は 1.2nm ~ 1.5nm の範囲であるのに対して、Fe を触媒に用いた場合には、それに加えて 1nm 前後にも大きなピークが観測され、より細かい SWNT が生成されていることが分かる。

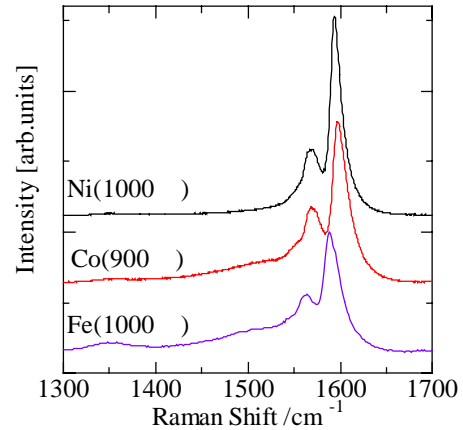


Fig.4 High frequency Raman spectra of SWNT (Catalyst: Ni, Co, Fe, 488nm excitation)

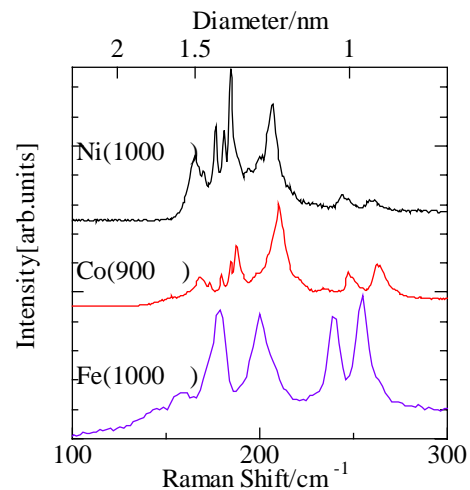


Fig.5 Low frequency Raman spectra of SWNT (Catalyst: Ni, Co, Fe, 488nm excitation)

4. まとめ

異なる金属触媒を用いたレーザー蒸発 CCVD 法において SWNTs を生成し、488nm 励起のラマン分光にて純度や直径分布を検討した Ni, Co を触媒にして生成された SWNT の純度や直径分布がほぼ同様であるのに対して、Fe を触媒にして用いた際は、純度が若干低く、直径分布も異なる傾向であることが分かった。今後、他波長でのラマン測定や蛍光測定により詳細を検討したいと考えている。

参考文献

- (1) H.Dai, A.G.Rinzler, P.Nikolaev, A.Thess, D.T.Colbert and R.E.Smalley, Chem.Phys.Lett.260,471(1996)
- (2) S.Maruyama, R.Kojima, Y.Miyauchi, S.Chiasi, M.Kohno, Chem.Phys.Lett.360(2002)229.
- (3) D.Nishide, H.Kataura, S.Suzuki, S.Okubo, Y.Achiba, Chem.Phys.Lett.392(2004)309-313.
- (4) Jorio, A.; Saito, R.; Hafner, J. H.; Lieber, C. M.; Hunter, M.; McClure, T.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 1118-1121.
- (5) Y.Shibuta, S.Maruyama, Journal of the Japan Society of Mechanical Engineers B, 72 (2006) 2513