

アルコールを使った単層カーボンナノチューブの合成技術

丸山 茂夫

東京大学 大学院 工学系研究科 機械工学専攻

〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

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

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

WWW: <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/index-j.html>

1. はじめに

1993年に NEC の飯島ら[1]によって発見された単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNTs)は、図1(a)のように炭素原子が筒状に配列した直径約1nm 長さは数 μm から数十 μm 以上の炭素材料である。このSWNTsに先立って同じく飯島[2]によって発見された多層カーボンナノチューブ(MWNTs)は、図1(c)に示すようにナノチューブが入れ子状となった構造である。MWNTsは、従来から工業材料として用いられてきた炭素繊維の究極の形であり、数百nm程度から数十nmまでの直径の材料が生成されている。図1(b)はSWNTsがファンデルワールス力によって束となった構造、図1(d)は、SWNTの内部にフラーレン C_{60} が詰まったピーポッドとよばれる構造である。

特に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、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、広範な応用が考えられている[3,4]。例えば、電界効果トランジスタ(FET)などの電子素子や究極の電気配線、平面型ディスプレイなどのための電界放出電子源、走査型プローブ顕微鏡の探針、高熱伝導素子、高強度複合材料、導電性複合材料や水素吸蔵材などとして利用するための応用研究が活発に行われている。

SWNTsは、従来、レーザーオープン法[5]やアーク放電法[6]によって生成されてきた。集光したレーザー光やアーク放電の高エネルギーで黒鉛とわずかに添加した触媒金属原子を蒸発させて、適当な冷却条件で炭素が再結合する際に、SWNTsが生成される。ところが、レーザーやアーク放電の生成装置は、どうしても高価となり、大量合成には向いていない。最近では、すでに工業レベルで大量生成されている炭素繊維や多層ナノチューブと同じように、触媒化学気相反応法(CVD法)や担持

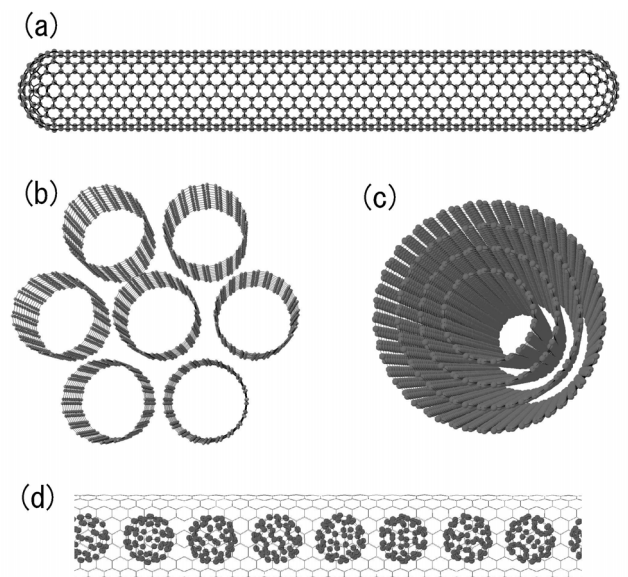


図1 カーボンナノチューブの分子構造
(a) 単層カーボンナノチューブ, (b) 単層カーボンナノチューブの束 (バンドル), (c) 多層カーボンナノチューブ, (d) ピーポッド

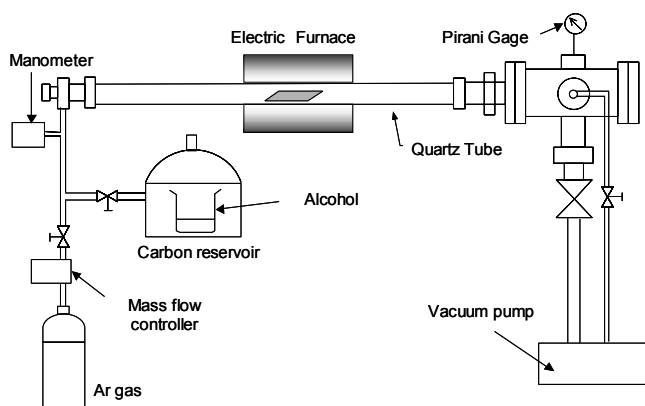


図2 アルコールを用いた触媒CVD装置

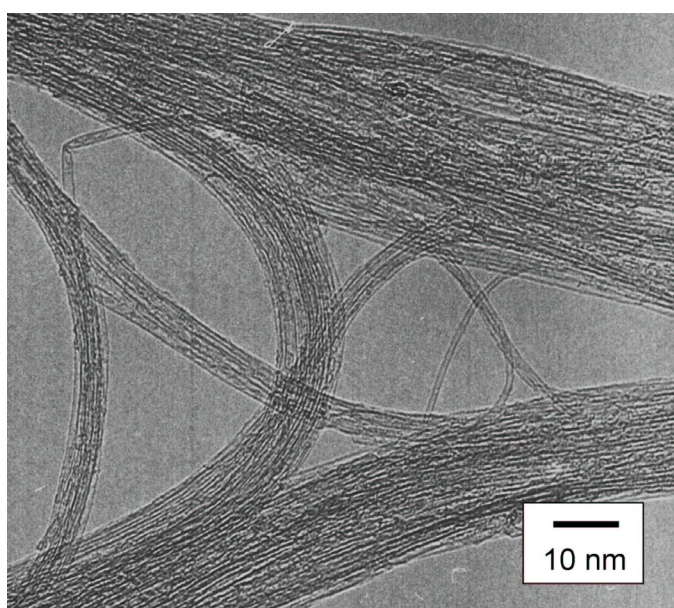
触媒 CVD 法による生成する方法がいろいろ試みられている[7, 8]. 単層ナノチューブを生成するキーとなるのは数ナノメートルの金属微粒子を触媒として活用することにあると考えられており、鉄・コバルト・モリブデンなどの金属微粒子をアルミナ、シリカ、マグネシアやゼオライトなどに担持して、炭化水素を高温で反応させる方法が一般的である[7]が、高純度の単層ナノチューブの生成は容易でない。Smalley らは、高温(約 1000°C)・高圧(数十気圧)の一酸化炭素を炭素源とする HiPco と呼ばれる方法で[8]、アモルファスカーボンが混入しない単層ナノチューブの生成を実現し、本格的な大量生産を進めているが、多量の金属微粒子が含まれることと、高温・高圧の一酸化炭素

の取り扱いが容易でない点が問題となっている。著者らは、最近、今まで用いられてきた炭素供給源の炭化水素をアルコールにかえると高純度の SWNTs を比較的低温でかつ極めて簡単な装置で生成できることを明らかとした[9]. 本報では、この新しい SWNTs 生成方法の概要について述べる。

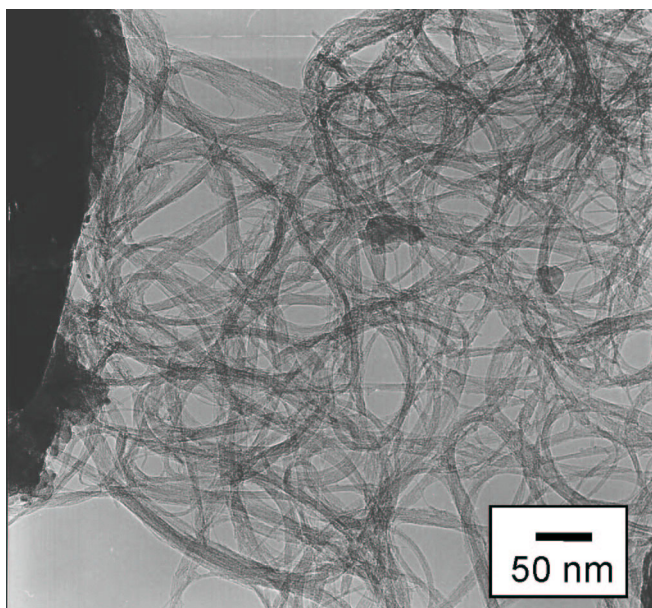
2. 生成装置と生成方法

生成装置の概要を図 2 に示す。触媒としては、Shinohara らの方法[10]に従い、鉄とコバルトをゼオライトに担持して用いた。具体的には、触媒金属 (Fe/Co 担体重量比各 2.5%) を耐熱性の USY ゼオライト (HSZ-390HUA) 上に微粒子状に分散させるため、酢酸鉄 (II) (CH_3COO)₂Fe 及び酢酸コバルト 4 水和物(CH_3COO)₂Co·4H₂O を USY ゼオライトとともにエタノール (ゼオライト 1 g に対して 40 ml) 中で 10 分間超音波分散させたのち、80 °C の乾燥器中で 1 時間乾燥し、再び 10 分間超音波分散し、80 °C の乾燥器中で 24 時間以上乾燥させた。

触媒を石英ボートにのせて石英管 (直径 27 mm) に入れ、電気炉の中央部に挿入し、アルゴンガスを流量 200 sccm 以上に保って流しながら、電気炉温度を設定反応温度まで昇温し、上昇させ、



(a)



(b)

図3 エタノールを用いた触媒 CVD 法によって生成したままの単層ナノチューブの透過型電子顕微鏡像 (反応温度 800°C) (a) 高倍率, (b) 低倍率.

その後、いったん真空にして、10分程度アルコール蒸気を導入するだけの簡単な方法である。

3. 生成された単層カーボンナノチューブ

図3にエタノールを原料ガスとして、電気炉温度800°Cで生成した試料を、“精製処理なしで”そのまま観察した透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。図3(a)の中央付近には直径およそ1 nmのSWNTsが一本だけの像が見え、それ以外は図1(b)に示すような束 (バンドル) になっている。より低倍率の図3(b)より、バンドル状のSWNT以外には、アモルファスカーボン、MWNTs、金属微粒子、炭素ナノパーティクルなどの副生成物はほとんど存在しないことが確認される。なお、図3(b)の左側にはゼオライト粒子壁面が見える。図3(a)は、現在までに報告された“生成直後”のTEM像の中で最も高品質なSWNTsのTEM像であると考えられる。

SWNTsの同定には、ラマン分光法[11]が極めて有効であることから、エタノールを原料として、電気炉温度600°C~900°Cの各条件で生成された試料の“生成直後”のラマンスペクトルを図4に示す。全てのスペクトルにおいて、150~300cm⁻¹付近のラジアルブリージングモード (RBM) と、炭素原子の六員環ネットワーク内の格子振動に起因する1590cm⁻¹付近のGバンドのピークが存在し、生成された試料がSWNTsであることが分かる。1350 cm⁻¹付近のピークは炭素の格子欠陥に起因するDバンドと呼ばれるピークである。反応温度を600°Cとした場合には、Dバンドのピークが比較的大きくなっており、TEM観察でも短いMWNTsやアモルファスカーボンが観察されており、高純度の生成とは言い難い。

SWNTsの直径の算出には、直径 d (nm)とRBMのラマンシフト ν (cm⁻¹) の間の関係式： $d = 248 / \nu$ を用いた[12]。但し、得られたラマンスペクトルは共鳴ラマンによるものであり、SWNTsの電子状態密度がvan-Hove特異性による鋭いピークを持つことから、カイラリティに依存した一部のSWNTsのみを観察していることに注意する必要

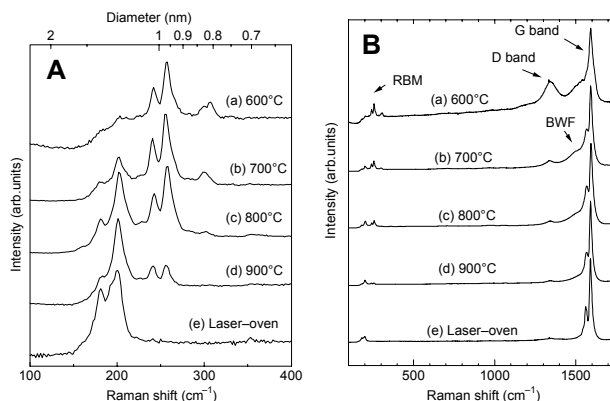


図4 エタノールから生成した試料のラマン散乱スペクトル (励起波長488nm) (A) ラジアルブリージングモード (RBM), (B) 全体像

がある[13]。レーザーオープン法で生成された試料と比較すると、エタノールから作られたチューブの直径は細く、反応温度が高くなるにつれて、直径は太くなる傾向がわかる。従来の炭化水素を用いた触媒CVD法によっては、900°C以下の温度ではほとんど単層ナノチューブが生成できないのに対して、600°C程度までの低温でも純度はともかく生成が可能であることが明らかとなった。

エタノールを用いた典型的な実験に加えて、メタノールやプロパノールなどのアルコールを用いた実験や、ジエチルエーテルなどのエーテルを用いた実験を試みたところ、若干の特性の差異はあるものの、高純度なSWNTsが生成できた。また、触媒金属や担持を様々に変化させてみたが、マグネシアを担持とした場合や、CoのみやMo/Coを担持金属とした場合などにも良好な生成が可能であった。

4. 生成メカニズム

図5には、分子動力学法シミュレーションで直径約1nmの金属微粒子に反応して付着した炭素原子がSWNTsを生成する過程を計算した結果を示す[14]。高温の金属微粒子表面に衝突した炭化水素は、金属の触媒作用で分解し、炭素原子を表面に残すと考えられ、適当な条件下ではこれらの炭素原子がナノチューブとして析出する。図5では、ほぼ金属微粒子の直径と対応するSWNTsが成長

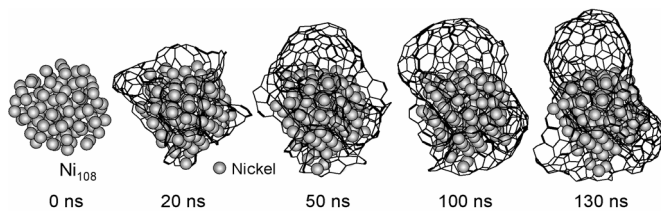


図5 分子動力学法シミュレーションによる金属微粒子からの単層ナノチューブ生成. 炭素原子は結合のみを示す.

し始めているが、このようなシミュレーションを様々な微粒子サイズ、温度、炭素源濃度について行くと、炭素の構造のアニーリングよりも早く炭素源が供給される場合は、アモルファス的に成長してしまったり、金属微粒子が完全に炭素に囲まれてしまってそれ以上の炭素供給が不能となってしまう。

ここで、炭化水素に変わってアルコールやエーテル分子が炭素源であると考え、金属表面で解離したOHあるいはOラジカルが、ダングリングボンドをもつ炭素原子と高温で反応しCOとなって脱離すると考えられる。適当なレートでこの反応が起こると考えると、アモルファスカーボンの成長を抑制して、SWNTsのみが成長すると考えられる。このように、アルコールやエーテルを用いることで、低温領域でのSWNTs生成の阻害要因であるアモルファスカーボンがその初期段階において除去され、高純度生成が低温条件で可能になったものと考えられる。

5. おわりに

アルコールを炭素源とすることで、高純度のSWNTsが比較的低温で生成可能になったことで、安価な大量合成の道が開けるとともに、単層ナノチューブの生成温度が600°C以下となり、アルミ配線されたシリコン基板への直接合成も可能となりつつある。

参考文献

[1] S. Iijima and T. Ichihara, *Nature* 363 (1993) 603.
 [2] S. Iijima, *Nature*, 354 (1991), 56.

[3] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, New York, (1996).
 [4] R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, (1998).
 [5] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science* 273 (1996) 483.
 [6] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fisher, *Nature* 388 (1997) 756.
 [7] J.-F. Colomer, C. Stephan, S. Lefrant, G. V. Tendeloo, I. Willems, Z. Konya, A. Fonseca, Ch. Laurent, J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.* 317 (2000) 83.
 [8] M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *J. Vac. Sci. Technol. A* 19 (2001) 1800.
 [9] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.*, 360 (2002), 229.
 [10] K. Mukhopadhyay, A. Koshio, N. Tanaka, H. Shinohara, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) L1257.
 [11] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Science* 275 (1997) 187.
 [12] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 1118.
 [13] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umez, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, *Synth. Met.* 103 (1999) 2555.
 [14] Y. Shibuta and S. Maruyama, in preparation.