

アルコール CCVD 法による単層カーボンナノチューブの低温高純度生成*

丸山 茂夫^{*1}, 宮内 雄平^{*2}, 千足 昇平^{*2}, 河野 正道^{*3}

Low-Temperature Generation of High-Purity Single-Walled Carbon Nanotubes by Alcohol CCVD Technique

Shigeo Maruyama^{*4}, Yuhei Miyauchi^{*4}, Shohei Chiashi^{*4} and Masamichi Kohno^{*5}

^{*4} Dept of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

^{*5} National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
Namiki 1-2-1, Tsukuba, Ibaraki 305-8564, Japan

By using alcohol such as ethanol and methanol as the carbon source, a new simple catalytic chemical vapor deposition technique to generate high-purity single-walled carbon nanotubes at low temperature is demonstrated. Vapor phase alcohol was supplied over Fe/Co catalyst supported with Zeolite in an electric furnace. The blackened sample was analyzed by resonant Raman spectroscopy, transmission electron microscopy and scanning electron microscopy. Because of the etching effect of decomposed OH radical attacking carbon atoms with a dangling bond, impurities such as amorphous carbon, multi-walled carbon nanotubes, metal particles and carbon nanoparticles are completely suppressed even at relatively low reaction temperature such as 700 – 800 °C.

Key Words: Chemical Reaction, Carbon Nanotube, Catalytic CVD, Alcohol, TEM

1. はじめに

1993 年の単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotubes, SWNTs) の発見⁽¹⁾によって、ナノ炭素材料というべき新しい研究分野が切り開かれた。その後、レーザーオープン法⁽²⁾やアーク放電法⁽³⁾といった SWNTs の選択的合成法が開発されたことで、数多くの研究者がこの分野に参入し、現在世界中で活発に研究が進められている。特にここ数年、従来の合成方法に加えて SWNTs の低コスト大量合成⁽⁴⁻¹⁷⁾や、半導体基板上への直接合成⁽¹⁸⁻²¹⁾を目指して、触媒 CVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition, CCVD) 法の開発が盛んに試みられている。CCVD 法による SWNTs 生成では、CO⁽⁴⁾やベンゼン⁽¹¹⁾を原料ガスとした最初の生成報告に続いて、CO^(4,6,15,16)、メタン^(5,7-10,14,18-21)、エチレン^(6,19)、アセチレン⁽¹²⁾、ベンゼン⁽¹¹⁾などの炭素含有ガスを、Al₂O₃、SiO₂、MgO⁽⁷⁻⁹⁾などの様々な担体に担持させた Fe, Ni, Co, Mo 等の触媒金属微粒子と組み合わせる多くの試みが行われてきた。

さらに、流動気相中で、フェロセン^(11,13)や Fe(CO)₅^(12,15,16)などの触媒金属含有分子を炭素源のガスとともに高温の反応領域に流し込んで微粒子化させることで、SWNTs 生成を連続的に行うことが出来る連続気相成長法⁽²²⁾の開発も同時に行われてきた。特に、Fe(CO)₅を触媒金属源とし、高温高压の CO の不均衡化反応を利用した HiPco 法⁽¹⁵⁻¹⁷⁾においては、アモルファスカーボンの生成を伴わない SWNTs 生成が可能であり、大量生産の準備が進められている。HiPco 法の残る問題は、除去の難しい強固なグラファイト層⁽¹⁷⁾で覆われた触媒金属微粒子と、高温高压 CO を使用する危険性である。一方、多孔質 Si 上への向きのそろった SWNTs の生成なども報告されているが⁽²¹⁾、半導体デバイス上への SWNTs 生成においては、生成温度が 900°C と高いことが問題点となる。

本研究では、SWNTs 生成におけるまったく新しい炭素源として、エタノール、メタノールといったアルコールを用いて高純度な SWNTs をこれまでになく低温で生成した。炭素源以外については、USY ゼオライトに担持した Fe/Co 金属触媒^(23,24)を用いた通常の CCVD 法を用いた。アルコールの燃焼においては、炭化水素の燃焼の場合に比べて煤の生成が少ないことが良く知られており⁽²⁵⁾、SWNTs の生成にアルコールを使用した場合にも、アモルファスカーボンの生成が抑制されるという結果が得られた。このア

*原稿受付 2002 年 6 月 24 日

^{*1} 正員, 東京大学大学院工学系研究科 (〒113-8656 文京区本郷 7-3-1)

^{*2} 学生員, 東京大学大学院工学系研究科

^{*3} 正員, 産業技術総合研究所 (〒305-8564 つくば市並木 1-2-1)

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

アルコール CCVD 法は、低い生成温度と高純度生成という相反する 2 つの要求を満たすことができることから、低コストでの SWNTs の大量合成への道を開く技術であると考えられる。また、600°C を下回る生成温度は、予めアルミニウムでパターニングされた半導体基板上への SWNT の直接生成を可能とするものである。さらに、この方法は非常に容易であるとともに安全であり、様々な分野の多くの研究者にとって、容易に高純度な SWNTs を生成することを可能とすると考えられる。

2. 実験装置と実験方法

金属触媒及び触媒の担持法については、Shinohara らの方法^(23,24)を用いた。具体的には、触媒金属 (Fe/Co 担体重量比各 2.5%) を多孔質材料である 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) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}$ 及び酢酸コバルト 4 水和物 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 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。

図 1 に、実験装置の概略を示す。触媒金属を分散させた USY ゼオライトを石英ボートにのせた状態で石英管 (直径 27 mm) の中に入れ、電気炉の中央部に挿入した。次に、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上昇させ、温度上昇完了後、アルゴンガスの供給を止め、油回転真空ポンプで石英管内を真空にし、真空ポンプをそのまま稼働させた状態で 10 分間、アルコール蒸気を石英管内に流した。アルコールの流量については、加熱もしくは冷却によりアルコール蒸気圧を変化させることで制御した。また、室温での実験におけるアルコール流量は、典型的には約 300 sccm であった。反応後の試料は、透過型電子顕微鏡

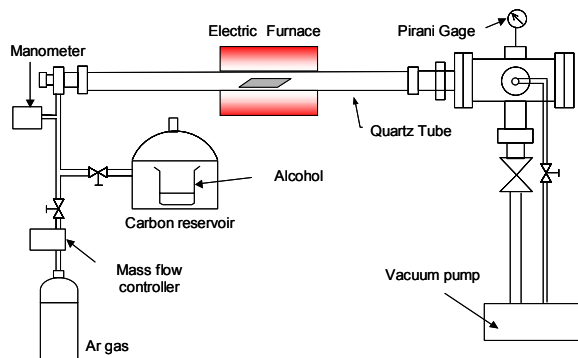


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for alcohol CCVD technique

(TEM, JEM2000FX II), 走査型電子顕微鏡 (SEM, HITACHI S-900) 及び自作のラマン分光器 (分光器: Chromex 500is2-0419, CCD 検出器: Andor DV401-FI) によって分析した。

3. 結果と考察

図 2 にエタノールを原料ガスとして、電気炉温度 800°C で生成した直後の試料を、“精製処理なしで”そのまま観察した TEM 写真を示す。生成された試料は、TEM 観察のためにメタノール中に分散して、マイクログリッド上に滴下、乾燥させた。直径およそ 1 nm の SWNT がバンドル状で存在しており、アモルファスカーボン、多層カーボンナノチューブ (MWNTs)、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た。通常 CCVD 法によって生成された SWNTs の表面には、アモルファスカーボンや金属ナノパーティクルなどの副生成物が存在していることが多く、図 2 は、現在までに報告された“生成直後”の TEM 像の中で最も高純度な SWNTs の TEM 像である。650°C といったより低い温度でエタノールを原料ガスとして生成された試料についても、TEM 観察により図 2 に見られるような SWNTs の TEM 像を得る事が出来た。しかし、650°C の試料では、SWNTs の他に、端部に金属微粒子を内包している短い多層カーボンナノチューブ (MWNTs) や、アモルファスカーボンなどの副生成物も確認された。このことから、低温の場合には、触媒の状態もしくはアルコールガス流の条件が SWNTs 生成にとって最適条件ではなかったと考えられる。従って、低温条件でのより高純度な SWNTs

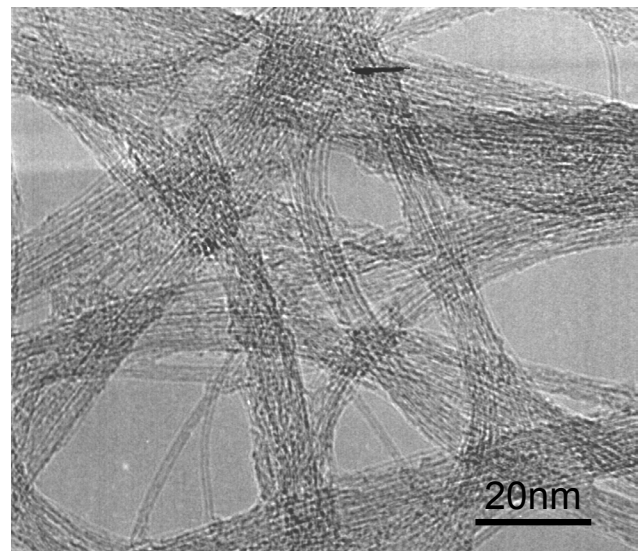


Fig. 2 Transmission electron microscopy (TEM) image of ‘as-grown’ sample from ethanol at 800°C

試料の生成のためには、触媒やアルコールガス流の条件についての更なる最適化が必要である。

図 3 に、図 2 と同様の条件で生成された試料を低倍率で観察した SEM 像及び TEM 像を示す。図 3(a) に示した SEM 像から、直径数百 nm 程度のゼオライト微粒子の表面に、SWNTs のバンドルがくもの巣状に生成していることが分かる。また、図 3(b) に示した TEM 像から、試料全体について図 2 にあるような高純度で SWNTs が生成されていることが分かる。SEM 観察、TEM 観察のどちらにおいても SWNTs 以外の副生成物はほとんど観察されなかった。

SWNTs の同定には、ラマン分光法⁽²⁶⁾が極めて有効であることから、生成した試料について、励起光として Ar レーザー (488nm) を用いてラマン分光分析を行った。図 4 に、エタノールを原料として、電気

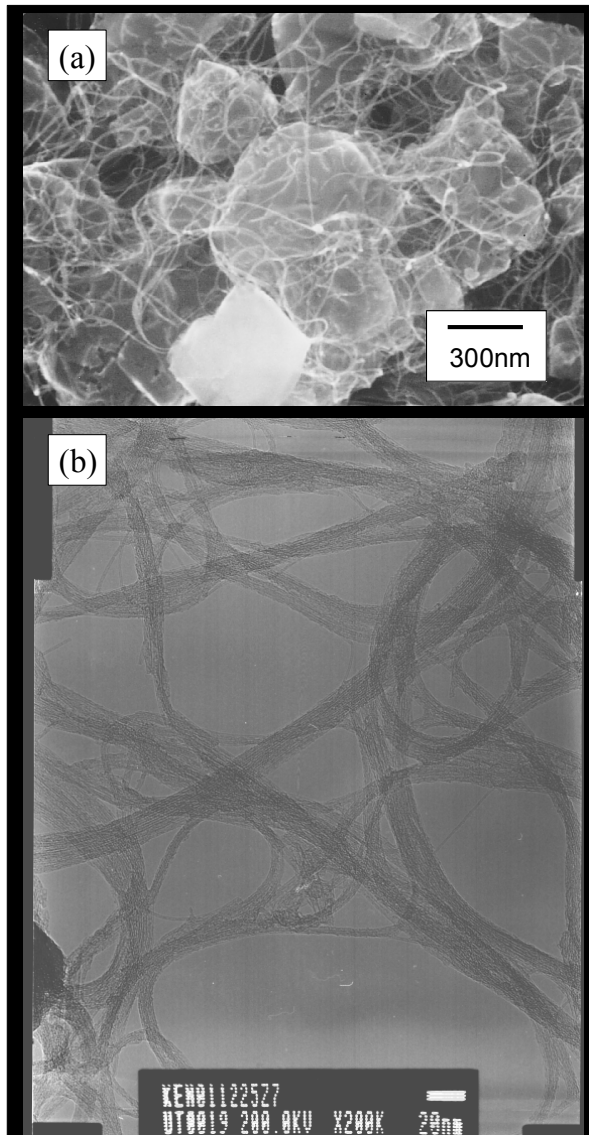


Fig. 3 Low magnification images of 'as-grown' sample from ethanol at 800°C. (a) SEM image, (b) TEM image.

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、レーザーオープン法によって生成した試料と比較して示す。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 G バンドのピークが存在することから、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

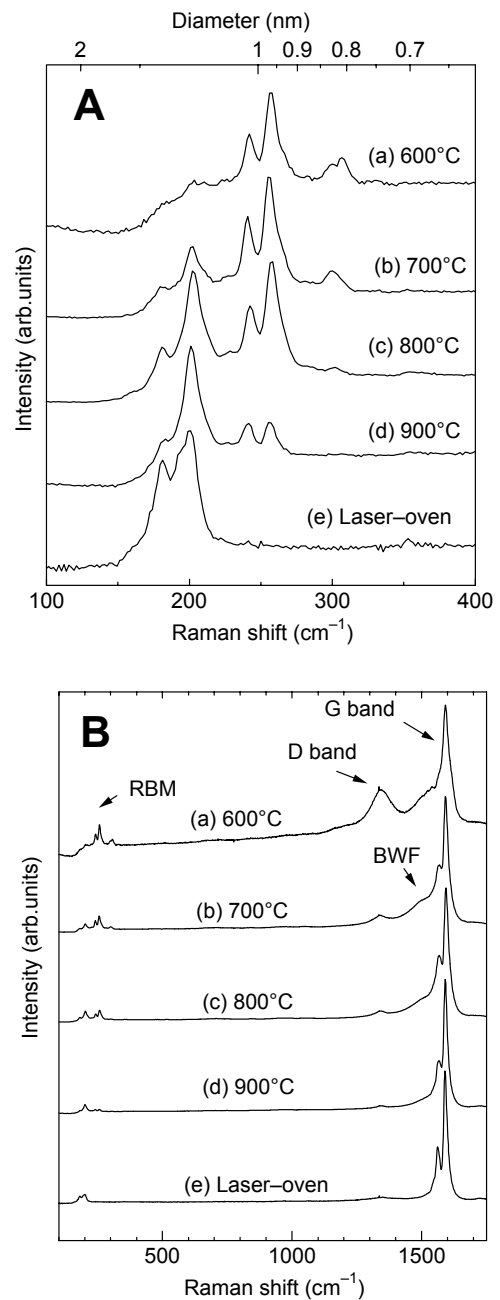


Fig. 4 Raman spectra of 'as-grown' samples from ethanol at various temperatures. A: Radial breathing mode (RBM), B: Full range. (a)-(d): CCVD from ethanol. (e): Laser-oven technique with Ni/Co-doped graphite at 1130°C.

ークである。D バンドのピークは 700°C~900°Cでの生成試料では小さく、600°Cでは、比較的大きくなっている。600°Cでの D バンドの増加は、TEM 観察でも確認された短い多層カーボンナノチューブやアモルファスカーボンに起因すると考えられる。図 4A に示した RBM のスペクトルから、SWNTs の直径は 0.8~1.2nm と見積もることができる。

直径の算出には、直径 d (nm) とラマンシフト ν (cm^{-1}) の間の関係式： $d = 248/\nu$ を用いた^(27,28)。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がある⁽²⁹⁾。Ni/Co 触媒を用いてレーザーオープン法で生成された試料の RBM(図 4A(e))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、直径分布は広い。また、反応温度が高くなるにつれて、直径は太くなる傾向があり、低温で生成された試料では金属 SWNTs に起因する BWF と呼ばれるピークが存在する。Kataura Plot⁽²⁹⁾との比較により、150~220 cm^{-1} の RBM のピークは半導体 SWNTs, 230~300 cm^{-1} のピークは金属 SWNTs に対応していることが分かる⁽³⁰⁾。直径分布の温度依

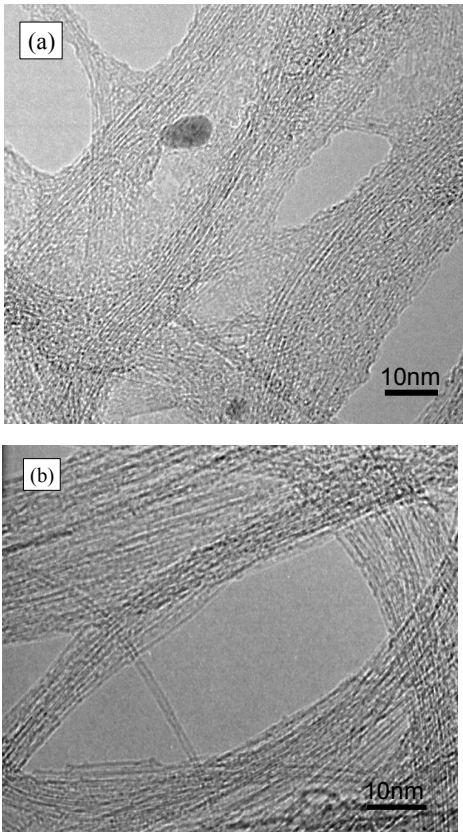


Fig. 5 TEM images of 'as-grown' SWNTs from ethanol at 800°C. Flow rate is (a) 1840 sccm, (b) 60 sccm.

存性については、SWNTs の生成温度範囲は異なるものの、レーザーオープン法における場合^(31,32)とよく似た結果となった。

図 2~図 4 の場合には、常温のエタノールを用いることで流量は 300 sccm 程度であったが、エタノールの蒸気圧を変化させることで流量をそれぞれ 1840 sccm 及び 60 sccm に変化させて、それぞれ電気炉温度 800°C で生成した試料の TEM 像とラマンスペクトルを、それぞれ図 5, 図 6 に示す。TEM 観察により、流量が 1840 sccm と多い場合には、流量が少ない場合に比べて SWNTs 側面にアモルファスカーボンが若干多く生成していることが確認できる。図 6 のラマンスペクトルの D バンドの比較でも、流量が多い場合の方が D バンドのピークが多少大きくなってい

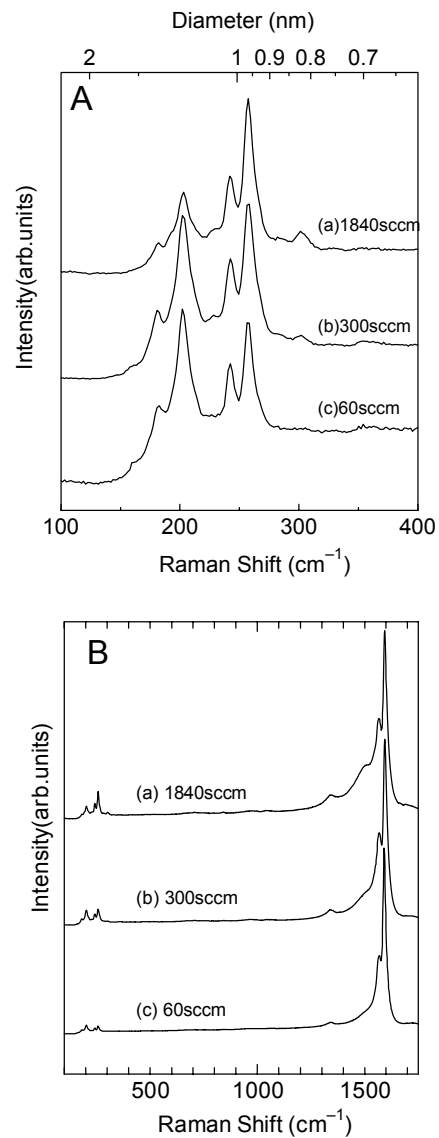


Fig. 6 Effects of ethanol flow rate in Raman spectra. A: Radial breathing mode, B: Full range. Flow rate is (a) 1840 sccm, (b) 300 sccm., (c) 60 sccm.

る。また、RBM についての比較により、流量が少ない場合に比べて、流量が多い場合には SWNT の直径分布が細めにシフトしていることが分かる。

図 7 に、アルコールの種類をエタノールからメタノールに変えて、エタノールと同様に 800°C で生成された試料の TEM 像を示す。また、図 8 には、メタノールを用いて 550°C、650°C、800°C の温度で生成された試料のラマンスペクトルを示す。800°C の試料の TEM 観察により、メタノールから生成した試料では、SWNTs のバンドルがエタノールの場合と比べて細く、また所々に端部に直径 1~2nm 程度の触媒金属微粒子を内包している SWNT が観察された。650°C で生成された試料の TEM 観察では、SWNTs の他にアモルファスカーボンが副生成物として観察されたが、エタノールを原料ガスとした場合と異なり、低温の生成条件でも MWNTs はほとんど存在しなかった。それぞれの温度での生成試料についてのラマン分光分析では、エタノールから生成された試料とほぼ同様のスペクトルが得られたが、同一反応温度でのエタノールの場合の RBM と比較すると、メタノールの場合の方が若干直径分布が太めになっていることが分かる。メタノールの場合には、550°C という従来に例のない低い温度においても、D バンドのピークは比較的大きいものの、十分なラマンスペクトルが得られる量の SWNTs 生成が可能であった。

図 9 に、電気炉温度を 800°C として、原料ガスとしてそれぞれエタノール、メタノールを用いて生成した SWNT の先端部分の TEM 像を比較して示す。TEM 観察により、メタノールから生成された SWNT の先端部には、しばしば触媒金属と思われる微粒子が存

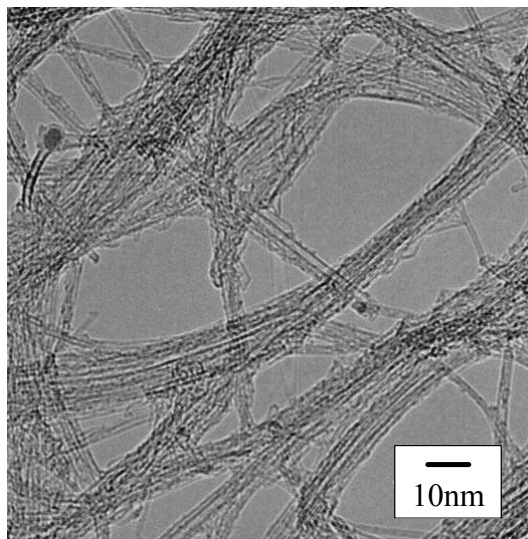


Fig. 7 TEM image of SWNTs from methanol at 800 °C.

在する場合があることが確認された(図 9 (a) - (c)). 触媒金属微粒子の直径は 2~4nm 程度のもが多く、表面はグラファイト層に覆われているものが多かった。エタノールから生成した SWNT については、おそらくチューブが長いために先端部を観察するのは極めて困難であった。ごくまれに観察された先端部については、上述のような微粒子はほとんど存在しなかった(図 9 (f) - (h)).

他の炭化水素に比べてアルコールが SWNTs 生成の炭素源として適している理由として、アルコールが分解して生じる OH ラジカルの働きが挙げられる。H₂O₂ による SWNTs の精製法⁽³³⁾において OH ラジカルの働きによりアモルファスカーボンが効果的に除去されることはよく知られており、燃焼化学において、OH ラジカルの存在が煤の生成を阻害することもよく知られた事実である⁽²⁵⁾。触媒金属微粒子の表面上でアルコール分子から分解された OH ラジカルは、

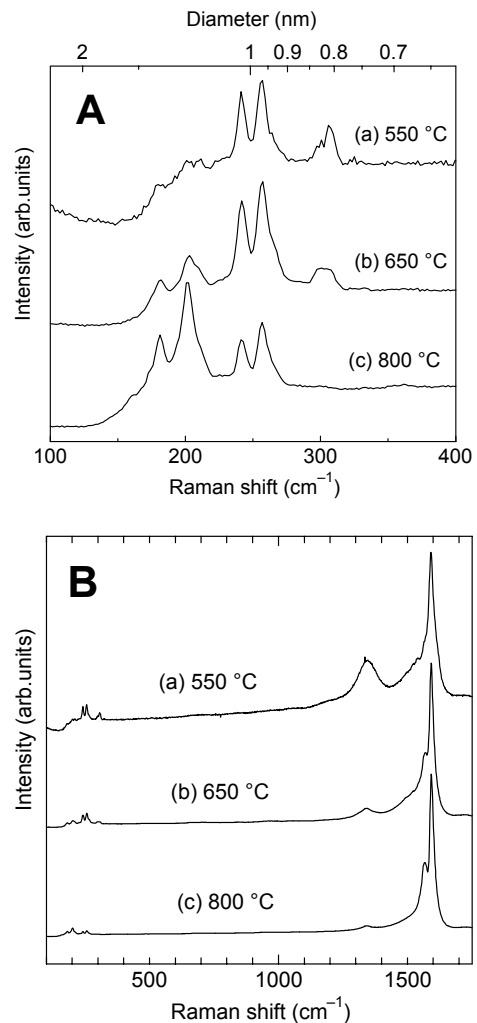


Fig. 8 Raman spectra of 'as-grown' samples from methanol at various temperatures. A: Radial breathing mode, B: Full range.

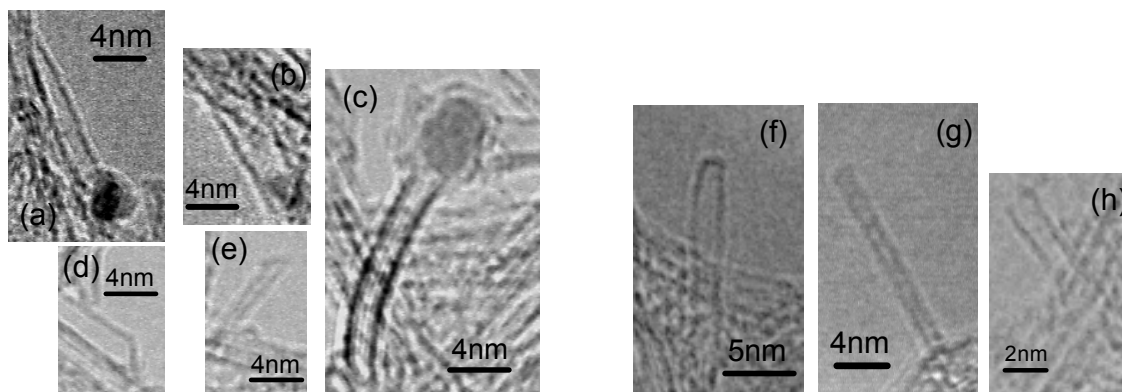


Fig. 9 TEM images of the tips of SWNTs from (a)-(e) methanol and (f)-(h) ethanol at 800°C.

近くにダングリングボンドを持った炭素原子が存在すれば、その炭素原子と結合して CO を生成すると考えられる。その結果、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は SWNTs 前駆体生成の初期段階において除去され、高純度な SWNTs 生成が低温条件で可能になったものと考えられる。

原料ガスとしてエタノールを使用した場合とメタノールを使用した場合では、生成温度が 650°C と低温の場合に MWNTs の生成の有無といった違いが生じたが、その原因は、主に炭素原子数に対する OH の割合の違いに起因するものと考えられる。MWNTs が生成されなかったメタノールの場合には、炭素原子数に対する OH の割合がエタノールよりも多いため、OH ラジカルによるアモルファスカーボン除去作用がより強く働く。従って、MWNTs の初期核生成にはアモルファスカーボンの存在が深くかかわっており、アモルファスカーボンの生成を抑えることが、SWNTs のみの選択的生成を可能にしていると考えられる。また、エタノールとメタノールそれぞれから生成された SWNT の先端部分について、触媒金属ナノパーティクルの存在の有無といった違いが見られたが、これについても同様のメカニズムに起因していると考えられる。基板上でのカーボンナノファイバー(CNFs)の CVD 法による生成においては、触媒金属が基板を離れ、触媒金属微粒子を先端にして CNFs が成長する‘先端成長モード’と、触媒金属は基板上に残った状態で、根元から CNFs が成長する‘基部成長モード’が存在し、炭素除去作用を持つエッチングガスと炭素源ガスの混合比率により、どちらのモードで成長するかが決まるとい報告がなされている⁽³⁴⁾。CNFs の場合には、エッチングガス比率が低い場合には基部成長モード、エッチングガス比率が高い場合には先端成長モードで CNFs が成長

する。本研究における SWNTs の生成においても、エタノールやメタノールといったアルコールを原料ガスとした場合、エッチングガスと同様の役割をアルコール分子内の OH が果たしていると考えられる。エタノールの場合に比べてメタノールの場合のほうが OH/炭素原子比が大きいことを考えると、メタノールの場合のほうが OH ラジカルによるエッチング効果が高いため、メタノールの場合でのみ、チューブ先端部において担体から外れた触媒金属微粒子を先頭にして SWNTs が成長する‘先端成長’が行われたと考えられる。SWNTs の生成に関して、CNFs の生成に関して見られる現象と非常によく似た現象が観察されたことは、SWNTs の生成機構と CNFs の生成機構の間に深い関連性があることを示唆している。

4. おわりに

本研究では、SWNTs 生成におけるまったく新しい炭素源として、エタノール、メタノールといったアルコールを用いて高純度な SWNTs をこれまでになく低温で生成した。エタノールから 800°C で生成した試料の SEM 及び TEM 観察により、MWNTs やアモルファスカーボンといった副生成物がほとんど生成されていないことを確認した。生成された試料のラマン分光分析により、いずれのアルコールを用いた場合でも、生成した SWNTs の直径分布には反応温度が高くなるほど太くなる温度依存性があることが分かった。また、アルコールガス流量を多くした場合には、直径分布が細くなる傾向が確認された。原料アルコールをメタノールとしても、SWNTs 生成は可能であり、エタノールの場合より低い 550°C においても SWNTs 生成が可能であった。エタノールの場合に比べて、メタノールから生成された SWNTs のバンドルは細く、同じ反応温度での比較では、SWNTs の直

径分布は太くなることが分かった。また、メタノールから生成された SWNTs 先端には、しばしば触媒金属微粒子が存在していることが確認された。原料ガスとしてアルコールを用いることで、従来よりも低温で高純度な SWNTs 生成が可能となったのは、触媒反応で放出される OH ラジカルが、比較的低温においても SWNTs 高純度生成の妨げになるダングリングボンドを有するアモルファスカーボンなどの炭素を効率的に除去するためであると考察した。また、メタノールを原料ガスとした場合には、炭素原子に対する OH ラジカル比率がエタノールに比べて高いことに起因する高いエッチング効果により、触媒金属が担体から外れて SWNT 先端に位置した状態で SWNT の成長が行われる場合があると考察した。

最後に本研究の一部は、科学研究費補助金 (#12450082, #13555050, #13GS0019)によって行った。

文 献

- (1) Iijima, S. & Ichihara, T., *Nature*, **363**, (1993), 603-605.
- (2) Thess, A., ほか 14 名, *Science*, **273**, (1996), 483-487.
- (3) Journet, C., ほか 8 名, *Nature*, **388**, (1997), 756-758.
- (4) Dai, H., ほか 5 名, *Chem. Phys. Lett.*, **260**, (1996), 471-475.
- (5) Kong, J., ほか 2 名, *Chem. Phys. Lett.*, **292**, (1998), 567-574.
- (6) Hafner, J. H., ほか 7 名, *Chem. Phys. Lett.*, **296**, (1998), 195-202.
- (7) Colomer, J.-F., ほか 8 名, *Chem. Phys. Lett.*, **317**, (2000), 83-89.
- (8) Colomer, J.-F., ほか 5 名, *Chem. Phys. Lett.*, **345**, (2001), 11-17.
- (9) Tang, S., ほか 7 名, *Chem. Phys. Lett.*, **350**, (2001), 19-26.
- (10) Flahaut, E., ほか 5 名, *Chem. Phys. Lett.*, **300**, (1999), 236-242.
- (11) Cheng, H. M., ほか 7 名, *Chem. Phys. Lett.*, **289**, (1998), 602-610.
- (12) Satishkumar, B. C., ほか 3 名, *Chem. Phys. Lett.*, **293**, (1998), 47-52.
- (13) Ci, L., ほか 8 名, *Chem. Phys. Lett.*, **349**, (2001), 191-195.
- (14) Su, M., ほか 2 名, *Chem. Phys. Lett.*, **322**, (2000), 321-326.
- (15) Nikolaev, P., ほか 6 名, *Chem. Phys. Lett.*, **313**, (1999), 91-97.
- (16) Bronikowski, M. J., ほか 4 名, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, (2001), 1800-1805.
- (17) W. Zhou, ほか 8 名, *Chem. Phys. Lett.*, **350**, (2001), 6-14.
- (18) Kong, J., ほか 4 名, *Nature* **395**, (1998), 878-881.
- (19) Hafner, J. H., ほか 3 名, *J. Phys. Chem. B*, **105**, (2001), 743-746.
- (20) Li, Y., ほか 5 名, *J. Phys. Chem. B*, **105**, (2001), 11424-11431.
- (21) Zhang, Y., ほか 9 名, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, (2001), 3155-3157.
- (22) M. Endo, ほか 5 名, *Carbon*, **33**, (1995), 873-881.
- (23) Mukhopadhyay, K., ほか 3 名, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, (1998), L1257-L1259.
- (24) Mukhopadhyay, K., ほか 5 名, *Chem. Phys. Lett.*, **303**, (1999), 117-124.
- (25) Warnatz, J., ほか 2 名, *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*, Springer-Verlag, Berlin, ed 3, 2001, p. 257.
- (26) Rao, A. M., ほか 12 名, *Science*, **275**, (1997), 187-191.
- (27) Saito, R., ほか 2 名, *Phys. Rev. B*, **61**, (2000), 2981-2290.
- (28) Jorio, A., ほか 7 名, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, (2001), 1118-1121.
- (29) Kataura, H., ほか 6 名, *Synth. Met.*, **103**, (1999), 2555-2558.
- (30) 丸山茂夫, 単層カーボンナノチューブの生成と共鳴ラマンによる評価, 機論 (B 編), 投稿中.
- (31) Bandow, S., ほか 6 名, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, (1998), 3779-3782.
- (32) Kataura, H., ほか 6 名, *Carbon*, **38**, (2000), 1691-1697.
- (33) Kataura, H., ほか 9 名, *Synth. Met.*, **121**, (2001), 1195-1196.
- (34) Melechko, A. V., ほか 4 名, *Chem. Phys. Lett.*, **356**, (2002), 527-533.