

ゼオライトを用いた単層カーボンナノチューブの合成

丸山 茂夫

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¹⁾やアーク放電法²⁾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³⁾(Catalytic chemical vapor deposition, CCVD) によって、より大量で安価な合成が実現しつつある。従来は困難であった SWNT の CVD 合成は、アルミナ、シリカやゼオライトなどの多孔質の粉末に Fe, Co, Ni, Mo などの金属微粒子を担持することで可能となった。炭素源としては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)法^{4,5)}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)法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^{6,7)}。HiPco 法はすでにパイロットプラントレベルの大量合成を実現しているが、CO の危険性ととも、生成直後のサンプルに 40 重量%程度の鉄微粒子を含むという問題がある。この章では、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 法に関して、ゼオライトを触媒金属担持に用いる場合に注目して検討する。触媒としては、ゼオライト粉末に Fe/Co などの金属微粒子を担持したものが極めて使いやすく、低温で高純度の SWNT 合成が可能である。さらに、共鳴ラマン散乱や近赤外蛍光分光から観察される直径分布とカイラリティ分布(螺旋度の分布)は低温の CVD 反応を用いると極めて狭くなる。この結果をふまえて、分子動力学法によるナノチューブ生成過程のシミュレーションと合わせてナノチューブのキャップ構造がカイラリティ分布を決める要因となることも示す。

2. 触媒担持と CVD 合成方法

CVD 合成の触媒には、名大で開発された触媒担持法⁸⁾に従い、耐熱性の USY ゼオライトに Fe/Co を担持したものをを用いる。炭素源としてアルコールを用いると、高純度の SWNT が低温でしかも簡単な実験装置で実現できる^{6,7)}。具体的には、Fe/Co 触媒金属(担体に対する金属重量比各 2.5%)を耐熱性の USY ゼオライト(HSZ-390HUA)上に微粒子として分散させるため、酢酸鉄() $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}$ 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 ℃ の乾燥器中で 1 時間乾燥し, 再び 10 分間超音波分散し, 80 ℃ の乾燥器中で 24 時間以上乾燥させる。

アルコールを用いた CCVD 法実験装置の概略を図 1 に示す。もともとはレーザーオープン法の装置のレーザー導入部にアルコール蒸気導入部を取り付けただけの極めて簡単なものである。アルコールを用いた CVD は, 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る⁹⁾。

3. 電子顕微鏡観察とラマン散乱

炭素供給源としてエタノールを用い, 電気炉温度 850 ℃, CVD 反応 1 時間の条件で作成した試料の SEM 写真および TEM 写真を図 2 および図 3 に示す。直径およそ 1 nm の SWNT がバンドルになった状態で存在しており, アモルファスカーボン, MWNT やナノパーティクルなどの副生成物が存在しないことがわかる。低倍率の TEM や SEM によって全体を見渡した観察でも, 約 300 nm 程度のゼオライト粒子を蜘蛛の巣状に取り囲むように太さ約 10 nm 程度の SWNT バンドルが形成され, それ以外の副生成物が存在しない。比較のために図 3(b)に示したのは未精製の HiPco サンプルであり, 数ナノメートルの鉄微粒子が大量に存在することがわかる。従来知られているいずれの方法においても精製過程なしで ACCVD 法のように純粋な SWNT を生成することはできておらず, アルコールを炭素源とする CCVD が極めて有用な方法であることがわかる。

図 4 はエタノールを用いて電気炉温度を 600-900 ℃ に変えて生成した試料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たものである⁶⁾。G バンドと D バンドの強度比, G/D 比から試料中のアモルファスカーボンに対する SWNT のおよその収率が予測できる。600 ℃ の生成試料は相当 G/D 比が低い, それ以外の 700-900 ℃ での生成試料は高い G/D 比を示し, 良質な SWNT であることが分かる。図 4A の RBM(Radial Breathing Mode)より, 600 ℃ から 900 ℃ と温度が高くなるにつれて全体のピークの分布が低いラマンシフト側に移行しており, 直径の太い SWNT が生成されていることがわかる。なお, これらの測定にはマクロラマンを用いており測定位置の依存性はないと考えられる。図 4A において, Kataura plot との比較より 150 ~ 220 cm^{-1} の RBM ピークは半導体 SWNT, 230 ~ 300 cm^{-1} のピークは金属 SWNT の共鳴と対応している⁶⁾。低温とするほどより細い金属 SWNT による共鳴ピークが優勢となっており, これと同期して図 4B に BWF ピークが観察される。

4. ACCVD 法による SWNT の収率

単層カーボンナノチューブの生成量を見積もるには, 熱質量分析(TGA, Thermogravimetric

Analysis)が有用である。図 5(a)には、ACCVD 法によって生成した試料および HiPco サンプルを、大気雰囲気中で 5 /min のレートで温度上昇させた場合の重量変化(TG)を示す⁷⁾。なお、あらかじめ 100 で 2 時間保持することによって水などの吸着物質を取り除いてからの測定としている。ACCVD の実験条件としては、SWNT の収率向上のために電気炉の昇温時に水素を 3%含むアルゴンを流し、金属触媒の還元を促進している⁷⁾。また、電気炉の温度を 850 としたものである。とくに HiPco サンプルで顕著に表れる 200~300 における重量増加は、金属微粒子の酸化によるものであり、その後の 300~400 の重量減少がアモルファスカーボンの燃焼によるものと考えられる。図 5(a)に示したように HiPco サンプルでは、多量に含まれる直径数 nm の鉄微粒子のために、金属酸化による重量増加が 10%以上であるが、ACCVD サンプルの場合にはこの重量増加はわずかに認められる程度である。その後、HiPco サンプルでは 400 程度、ACCVD サンプルでは、500 から 650 の間に急峻な質量減少が見られ、これが SWNT の燃焼に対応すると考えられる。一般に MWNT が共存すると SWNT よりも高温での燃焼が観察されるが、これらの試料の場合には TEM 観察より MWNT はほとんど混入していないことがわかっている。一方、SWNT の燃焼温度は、金属微粒子の混入や SWNT の壁面の欠陥によって強く影響を受け、HiPco サンプルでは、400 前後で燃焼してしまうが、精製済みのレーザーオープン試料や HiPco 試料を精製・高温アニールをしたものでは、SWNT の燃焼温度が 500 ~700 となる。このほか、SWNT の直径が太くなるほど、バンドルが太くなるほどわずかに燃焼温度が高くなる。これらのことから、生成直後の段階で高い燃焼温度を示す ACCVD 法による SWNT は極めて高品質であることが再確認できる。また、およそ 800 以上までの TG の残留物は、HiPco サンプルでは酸化鉄、ACCVD サンプルではゼオライトと酸化金属と考えられる。

TG より ACCVD サンプルの 500 ~700 における質量減少はおおよそ SWNT によると考え、この質量をゼオライトと金属の触媒の質量で除して触媒あたりの収率としたのが、図 5(b)である。電気炉の昇温時にアルゴンだけを流す方法⁶⁾とアルゴンに 3%の水素を加えたもの⁷⁾を比較しており、明らかに昇温時の水素による還元作用で収率が向上することがわかる。極めて短時間(10 min 程度)の間は速やかな収率上昇が観察されるが、この部分を除くと CVD の反応時間に比例して、収率が増加している。この傾向は、その場ラマン散乱によるラマン強度の増加の傾向ともよく一致する⁹⁾。TEM やラマン分光によって、反応時間が 2 時間を超えると、わずかながら MWNT やオニオンのような副生成物が生成されることがわかり⁷⁾、これらの生成を抑制しないとより長時間の反応は好ましくない。ACCVD 法では、現実的な 2 時間の CVD によって、触媒担持体あたりの収率は 40%以上となる。これは、触媒金属あたりとすると 800%を超えることに相当し、従来の CCVD による SWNT 生成収率を遙かに上回る。

5 . カイラリティ分布と生成機構

SWNT の幾何学構造を表すカイラリティ (螺旋度) を制御した SWNT 合成の第一歩として, ACCVD 法による SWNT (CVD 温度 650) と HiPco 法による SWNT とに対して, 最近発表された近赤外蛍光分光法¹⁰⁾を適用して, カイラリティ分布の測定を行った結果を図 6 に示す. 生成直後のサンプルを強力な超音波分散で界面活性剤(SDS 1%)を加えた D₂O 溶液に分散させた後, 20,627g で 24 時間遠心分離して孤立の SWNT のみを分散させたものを近赤外蛍光分光 (Horiba JY SPEX Fluorolog-311) で分析した^{11,12)}. 近赤外蛍光分光においては, Xe ランプ光源の光を励起用モノクロメータで分光して単色励起光とし, これを 500nm から 900nm の範囲でスキャンした. 蛍光は検出用モノクロメータで分光して, 900nm から 1300nm の範囲を液体窒素冷却 InGaAs 検出器で計測した. 励起側・発光側ともにスリット幅を 10nm, 測定ステップを 5nm, 積分時間は 2 秒とした.

図 6(a), (b)は, 励起波長と発光波長の関数として蛍光強度をプロットした蛍光 3 次元マップで ACCVD と HiPco とを比較したものである^{11,12)}. 蛍光 3 次元マップにおけるピーク位置は Weisman らの報告¹⁰⁾とほぼ完全に一致し, 彼らのアサインによるカイラリティを図 6(a), (b)に加えている. ACCVD 法による SWNT のピークの数には明らかに 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, 特定のカイラリティが選択的に生成できていることがわかる.

図 6(c), (d)は, 直径とカイラル角でつくる平面に図 6(a), (b)における各ピーク強度に比例する面積の円をプロットしてカイラリティ分布を表現したものである. HiPco の分布はカイラル角に対して比較的一様で, 特別にアームチェアー側 (カイラル角が 30 度に近い側) に分布するようには見えないが, ACCVD の結果ではこの傾向が明瞭に現れている. また, 直径が細いナノチューブほどアームチェアー側に偏る¹²⁾. この理由として, 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, アームチェアーと対応するキャップ構造がより安定であるためと考えている. 図 7 に示すように, 分子動力学法シミュレーションにおいて, 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, その後で成長するようなモデルが予測されており¹³⁾, 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¹²⁾. 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)キャップのエネルギー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¹⁴⁾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示唆される.

さて, 図 7 のシミュレーションに示すように, およそ SWNT の直径程度の大きさの金属微粒子を準備することが極めて重要であることは明らかとなっている. さらに, ゼオライトがこのような金属担持のために有効であることもわかっている. ただし, ゼオライトの細孔に 1 nm の金属微粒子が載るといような簡単なモデルではなさそうであり, なぜゼオライトが最適に近い触媒担持能

力を持つかのメカニズムは依然として明確でない。いずれにしても、実用的には、合成後にフッ酸やアルカリを用いてゼオライトを除去する方法などの開発¹⁵⁾も進んでおり、SWNT や二層カーボンナノチューブ合成のための重要な素材となることは間違いない。

謝辞

ここで紹介した実験とシミュレーションは、東京大学の村上陽一氏、宮内雄平氏、千足昇平氏、洪田靖氏、九州大学の河野正道助教授によるものである。FE-SEM や TEM 観察で東京大学の菅原孝氏、綱川英男氏にお世話になった。また、HiPco 試料はライス大学の R. E. Smalley 教授より提供された。ここに深く感謝致します。

参考文献

- 1) A. Thess et al., Science 273, 483 (1996).
- 2) C. Journet et al., Nature 388, 756 (1997).
- 3) H. Dai et al., Chem. Phys. Lett. 260, 471 (1996).
- 4) P. Nikolaev et al., Chem. Phys. Lett. 313, 91 (1999).
- 5) M. J. Bronikowski et al., J. Vac. Sci. Technol. A 19, 1800 (2001).
- 6) S. Maruyama et al., Chem. Phys. Lett. 360, 229 (2002).
- 7) Y. Murakami et al., Chem. Phys. Lett. 374, 53 (2003).
- 8) K. Mukhopadhyay et al., Jpn. J. Appl. Phys.: 37, L1257 (1998).
- 9) S. Chiashi et al., Chem. Phys. Lett. 386, 89 (2004).
- 10) S. M. Bachilo et al., Science 298, 2361 (2002).
- 11) S. Maruyama et al., New J. Phys. 5, 149.1 (2003).
- 12) Y. Miyauchi et al., Chem. Phys. Lett. 387, 198 (2004).
- 13) Y. Shibuta et al., Chem. Phys. Lett. 382, 381 (2003).
- 14) S. Maruyama et al., Chem. Phys. Lett. 375, 553 (2003).
- 15) H. Igarashi et al., Chem. Phys. Lett., 392, 529 (2004).

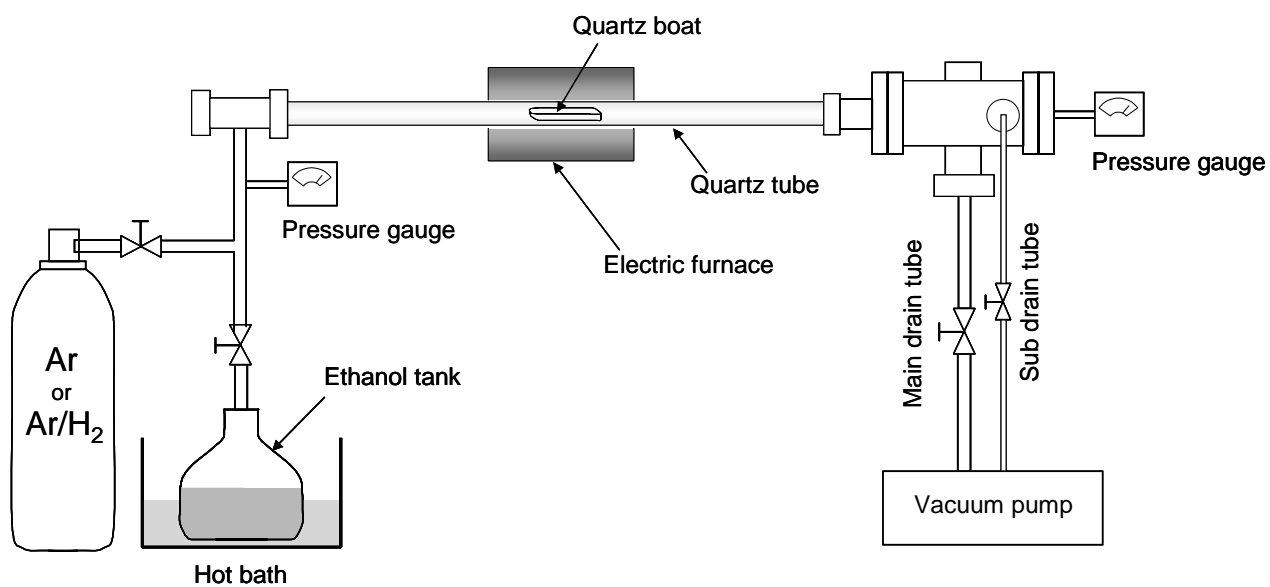


図1 単層カーボンナノチューブ合成のアルコールCVD装置

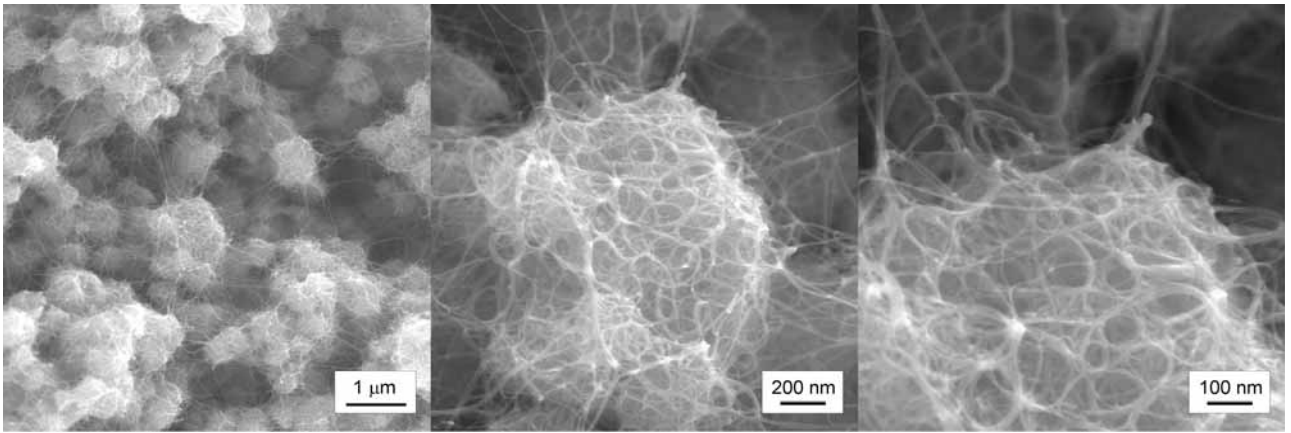
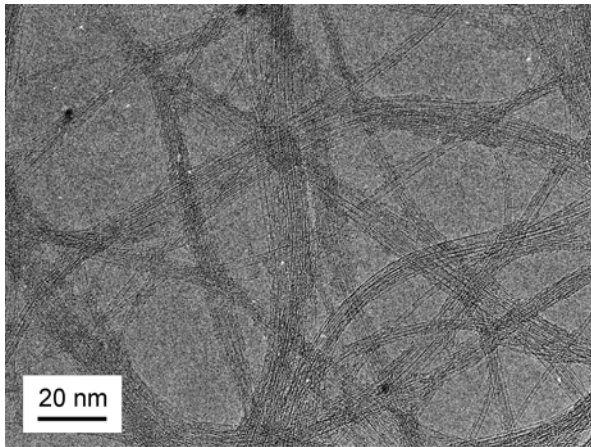
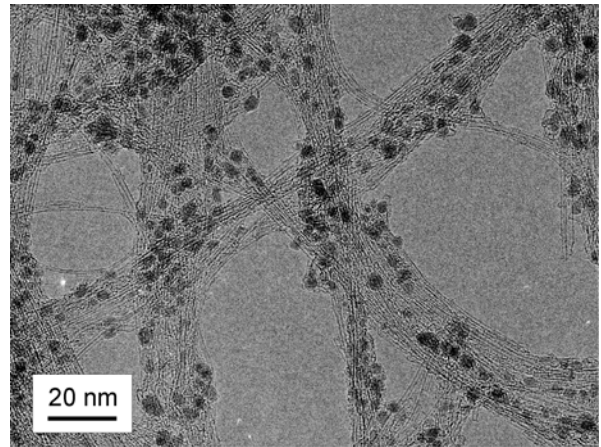


図2 粒子径およそ 300 nm のゼオライトに蜘蛛の巣状に生成した単層カーボンナノチューブバンドルの走査型電子顕微鏡像 (SEM 像)



(a)



(b)

図3 単層カーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡像 (TEM像) (a) ゼオライト担持の ACCVD 法, (b) HiPco

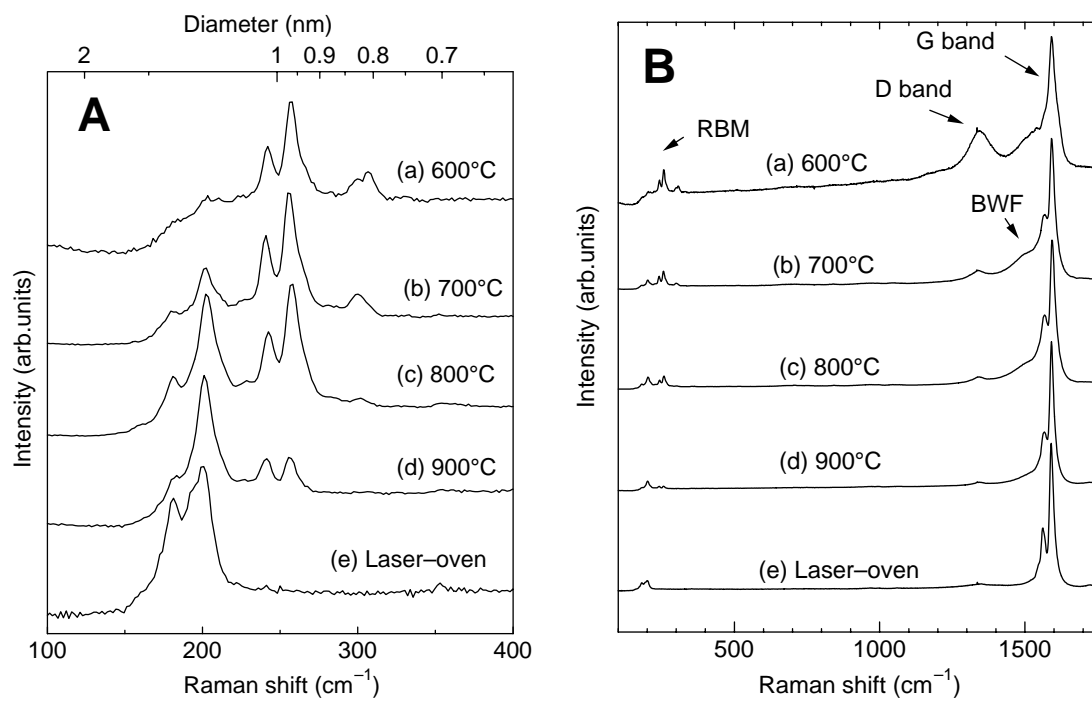


図4 様々なCVD温度で生成された単層カーボンナノチューブのラマン散乱(励起波長:488nm)

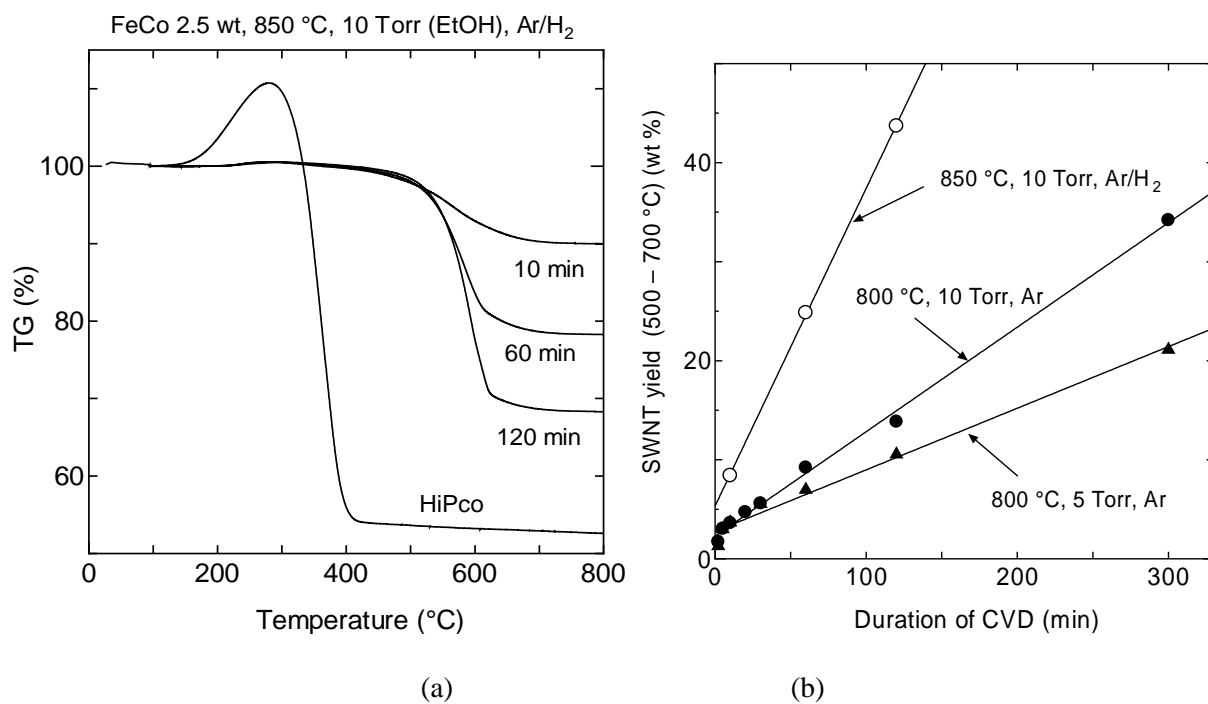


図5 単層カーボンナノチューブの熱重量分析(TGA) (a)ACCVD法による単層カーボンナノチューブとHiPcoのTGAによる比較。(b)単層カーボンナノチューブ収率の時間依存

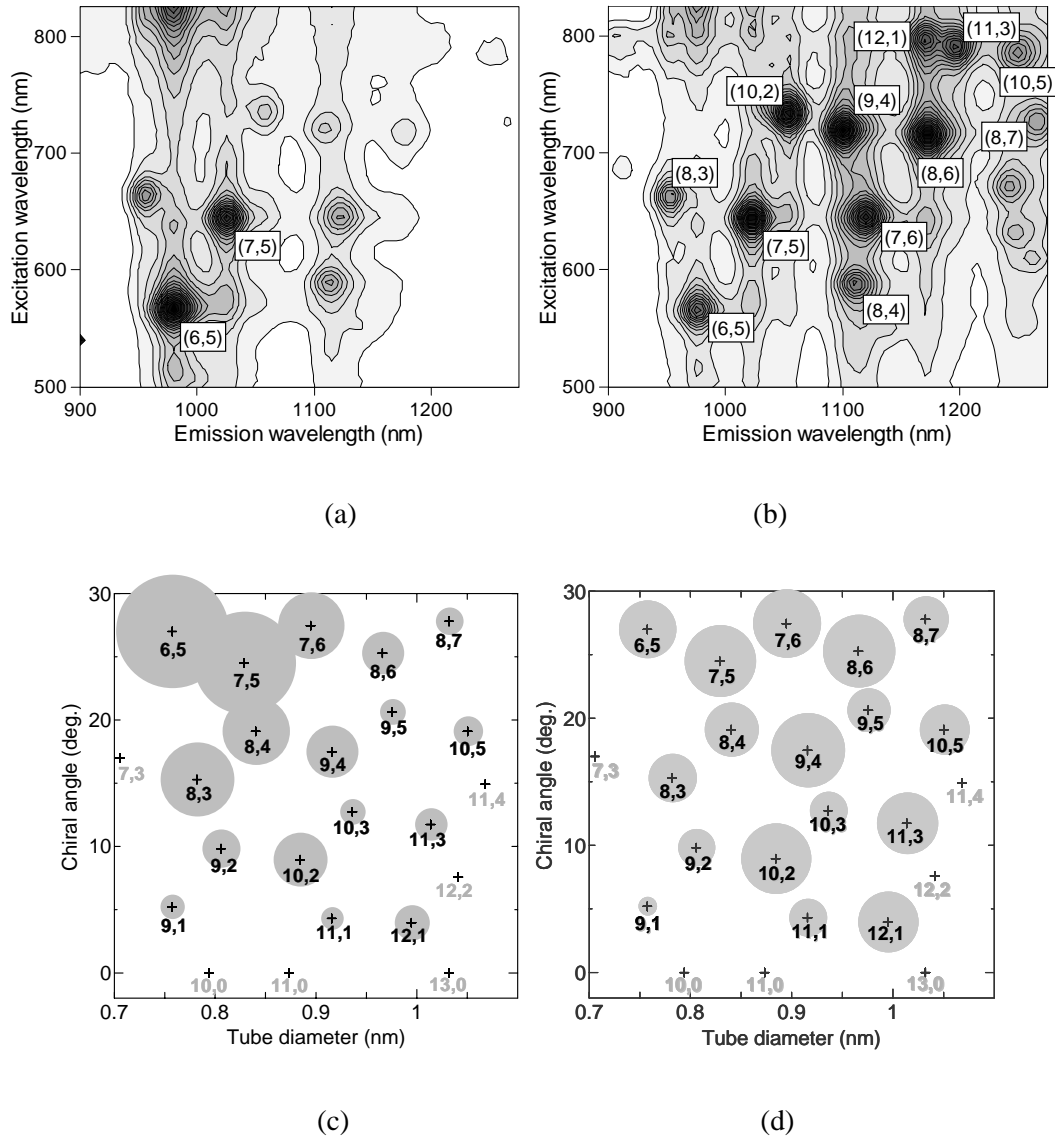


図6 単層カーボンナノチューブの近赤外蛍光分光 (a) ACCVD 650°C と (b) HiPco. カイラリティの分布(c) CCVD 650°C and (d) HiPco.

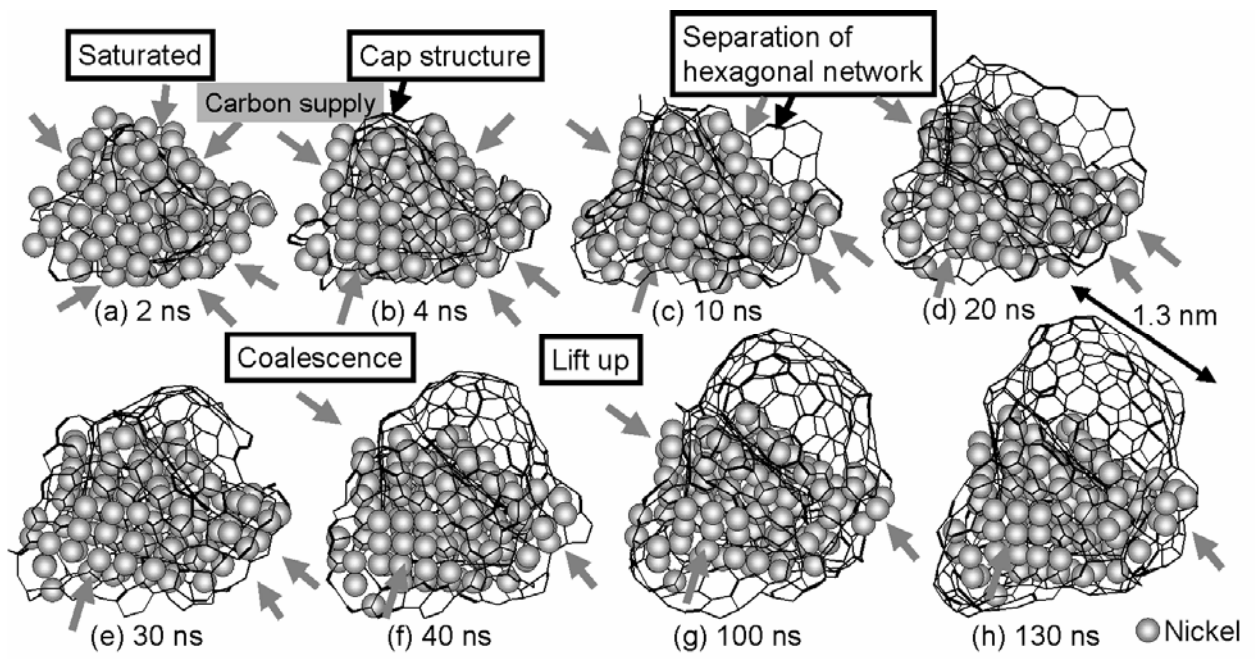


図7 分子動力学法で計算されたナノチューブのキャップ構造形成プロセス