

アルコールからの単層カーボンナノチューブの合成

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

CVD Generation of Single-Walled Carbon Nanotubes from Alcohol

Shigeo MARUYAMA

Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo

7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

The CVD generation technique of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) from alcohol is discussed in terms of the use of metal catalysts. By using alcohols such as ethanol and methanol as the carbon sources in catalytic CVD, high-purity SWNTs without metal particles, amorphous carbon or MWNTs can be synthesized at relatively low reaction temperatures of 600 – 800 °C. For the bulk generation of SWNTs, Fe/Co bimetal catalysts supported on USY zeolite is employed. The diameter and chirality distributions, which are examined by resonant Raman scatterings and near infrared fluorescence spectroscopy, can be quite narrow at lower CVD temperatures. Combined with the molecular dynamics simulation of the nanotube growth process, the determination mechanism of chirality by the nanotube cap structure is demonstrated. In addition to the bulk generation by using zeolite, Fe/Co or Co/Mo nano-particles directly located on quartz or silicon substrate by dip-coating can be used as efficient catalysts. With this latter system, detailed characterization of catalysts and the growth of vertically aligned SWNTs mat on a quartz substrate are demonstrated.

アルコールを炭素源とした単層カーボンナノチューブの CVD 合成に関して、金属触媒に着目して議論する。エタノールやメタノールなどのアルコールを CVD の炭素源とすることで、600 – 800 °C の比較的低温で金属微粒子、アモルファスや多層ナノチューブを含まない高純度の単層カーボンナノチューブの合成が可能となる。大量合成のためには USY 型のゼオライト粉末に Fe/Co を担持した触媒を用いる。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は低温の CVD において極めて狭くなる。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を示す。さらに、デップコート法によって石英やシリコン基板に塗布した Fe/Co や Co/Mo のナノ微粒子も高効率の触媒として用いることができる。この場合には、直径 1-2 nm 程度の微粒子が観察でき、触媒微粒子と同程度の密度の単層カーボンナノチューブ合成によって、基板と垂直に配向した単層カーボンナノチューブ膜の合成が可能となる。

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ている^{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。ここでは、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、特に触媒金属に注目して検討する。大量合成に向けてはゼオライト粉末にFe/Coを担持した触媒を用いており、エタノールやメタノールを炭素源とすることで比較的低温でのCVD合成が可能である。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を示す。さらに、ディップコート法によって石英やシリコン基板に塗布したFe/CoやCo/Moのナノ微粒子も高効率の触媒として用いることができる。この場合には、直径1-2 nm程度の微粒子が観察でき、触媒微粒子と同程度の密度のSWNT合成によって、基板と垂直に配向したSWNT膜の合成が可能となる。

2. ゼオライト担持金属触媒を用いた大量合成

2.1 触媒担持と CVD 合成方法

大量合成をめざしたバルクCVD合成には、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を担持したものを触媒として用いる。炭素源としてアルコールを用いると、高純度のSWNTがより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(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1gに対して40ml)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Fig. 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⁾。

2.2 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Fig. 2およびFig. 3に示す。直径およそ1nm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このような純粋な 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。

Fig. 4 はエタノールを用いて電気炉温度を 600-900 °C 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のおおよその収率が予測できる。600 °Cの生成試料は相当G/D比が低いが、それ以外の 700-900 °C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。Fig. 4AのRBM(Radial Breathing Mode)より、600 °Cから 900 °C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。Fig. 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Fig. 4BにBWFピークが観察される。

2.3 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。Fig. 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 °C /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°C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°C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°C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°C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。Fig. 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°C程度、ACCVDサンプルでは、500°Cから 650°C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°C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°C~700°C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°C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°C~700°C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、Fig. 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。

3. カイラリティ分布と生成機構

カイラリティを制御したSWNT合成の第一歩として、ACCVD法によるSWNT（CVD温度 650°C）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Fig. 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。

Fig. 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Fig. 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。

Fig. 6(c), (d)は、直径とカイラル角でつくる平面にFig. 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、特にアームチェア側（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枝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。Fig. 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。

4. 固体基板上の触媒金属微粒子からのSWNT直接合成

アルコールを用いたCCVDによって低温でのSWNTの合成が可能となることから、様々なデバイスへの応用を見据えて、シリコン基板や石英基板への直接合成が望まれる。そこで、触媒金属の酢酸塩をエ

タノールに溶解させ、様々な基板にディップコートすることによって、金属触媒を合成し、この基板に対してアルコールを用いたCCVD法を適用した。その結果、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⁾。また、最近では、石英基板に垂直配向するSWNT膜の合成も可能となった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た溶液に基板をディップコートし、酸化処理をすることによってFig. 8(a)に示すように、直径 1~2 nmの金属微粒子を均一に分散させることができる^{17,18)}。主にCoがSWNTの成長と関わり、Fig. 8(b)のようなイメージでSWNTが成長すると考えられる。平滑な石英基板に生成したSWNTのSEM写真をFig. 9に示す¹⁷⁾。この場合は、Co/Moそれぞれ 0.01 wt%のエタノール溶液にディップコートし、電気炉温度 800°C、10 Torrのエタノールを用いて 1 時間のCVDを行ったものである。大量のSWNTバンドルがマット状に生成していることがわかる。

シリコン基板へのSWNT合成においてCVD温度を変化させたときのラマン散乱をFig. 10に示す。数nmの自然酸化膜付きシリコン基板を用いて、10 Torrのエタノールを用いて 10 分間のCVDを行ったサンプルである。ラマン強度は 1590 cm⁻¹付近のGバンド強度で規格化しており、950 cm⁻¹付近のシリコンによる非共鳴のラマン強度と比較して、SWNTの生成量がわかる。CVD温度が 800°C程度でSWNTの生成量が最大となり、より高温の 850°Cでは、減少する。さらに高温とするとSWNTの生成量が激減することから、従来から指摘されているようにシリコン表面にSWNTの触媒となる金属微粒子を担持して高温での熱CVDを行うと、金属と基板とが反応してシリサイドを形成したり、金属微粒子同士がシンタリングをすることによってSWNTの合成は困難となるものと考えられる。逆に、反応温度を低く抑えることが可能なアルコールCVD法を用いることによって、このような簡単な系でのSWNT生成が可能となったと考えられる。また、Fig. 10より、CVD温度を 650°Cまで下げても、SWNTの生成量は減少するが、Gバンドに対するDバンド強度はほとんど変わらず、良質なSWNTが生成されていることがわかる。

CVD反応中に 3%水素を含むアルゴンを 7 Torr程度エタノールと同時に流す方法¹⁷⁾や反応管を極めて清浄に保つ方法によって触媒の活性度をさらに高めることができる。これによって、さらに高密度にSWNTを合成すると、Fig. 11に示すように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¹⁷⁾。現在のところ厚さが最大 4 μmのSWNT垂直配向膜が合成できており、傾けることで偏光子としての性質を示すなど、特異な光学物性を示すとともに、様々な応用の可能性がある。垂直配向膜が実現する場合には、Fig. 8(a)の触媒微粒子の面密度と同じオーダーである 10¹⁷ (1/m²)のSWNTが存在し、ほとんどの金属微粒子がSWNTの生成に寄与していると考えられる。また、ラマン散乱から見積もられるSWNTの直径分布は 1 nm~2 nmの範囲で広く分布しており、Fig. 8に示す金属微粒子の直径分布とおおよそ一致する。さらに、SWNT膜を穏やかに分散して観察したTEMによれば、SWNT膜の破片の基板側には 3 nm程度の金属（カーバイド）粒子が観察されるが、反対側ではこれらはほとんど観察されない。一般のSWNTのTEM観察と同様にキャップ部分を観察できる確率は低く、明確な結論には至っていないが、金属微粒子が存在しない閉じたキャップが観察されている。これらを総合すると、いわゆる“根元成長”モデルでFig. 8(b)のようなイメージで、それぞれの金属ナノ粒子からSWNTが成長することが推測される。

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、渋谷靖氏、大久保達也助教授、山北茂洋氏（現：ソニー）、産総研の河野正道博士（現：九州大学助教授）

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，Fig.11 の日立 S-5200 による FE-SEM 観察に関して日製サイエンスおよび日立ハイテクノロジーズの方々にお世話になった。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, 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. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley: *Science* 273, 483 (1996).
- 2) 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, 756 (1997).
- 3) H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley: *Chem. Phys. Lett.* 260, 471 (1996).
- 4) P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley: *Chem. Phys. Lett.* 313, 91 (1999).
- 5) M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley: *J. Vac. Sci. Technol. A* 19, 1800 (2001).
- 6) S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M. Kohno: *Chem. Phys. Lett.* 360, 229 (2002).
- 7) Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi and S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.* 374, 53 (2003).
- 8) K. Mukhopadhyay, A. Koshio, N. Tanaka, H. Shinohara, *Jpn. J. Appl. Phys.:* 37, L1257 (1998).
- 9) S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Miyauchi and S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.* 386, 89 (2004).
- 10) S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman: *Science* 298, 2361 (2002).
- 11) S. Maruyama, Y. Miyauchi, Y. Murakami and S. Chiashi: *New J. Phys.* 5, 149.1 (2003).
- 12) Y. Miyauchi, S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Hayashida and S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.* 387,198 (2004).
- 13) Y. Shibuta and S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.* 382, 381 (2003).
- 14) S. Maruyama, Y. Miyauchi, T. Edamura, Y. Igarashi, S. Chiashi, Y. Murakami: *Chem. Phys. Lett.* 375, 553 (2003).
- 15) Y. Murakami, S. Yamakita, T. Okubo and S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.* 375, 393 (2003).
- 16) Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi and S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.* 377, 49 (2003).
- 17) Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.* 385, 298 (2004).
- 18) M. Hu, Y. Murakami, M. Ogura, S. Maruyama and T. Okubo: *J. Catalysis*, (2004), in press.

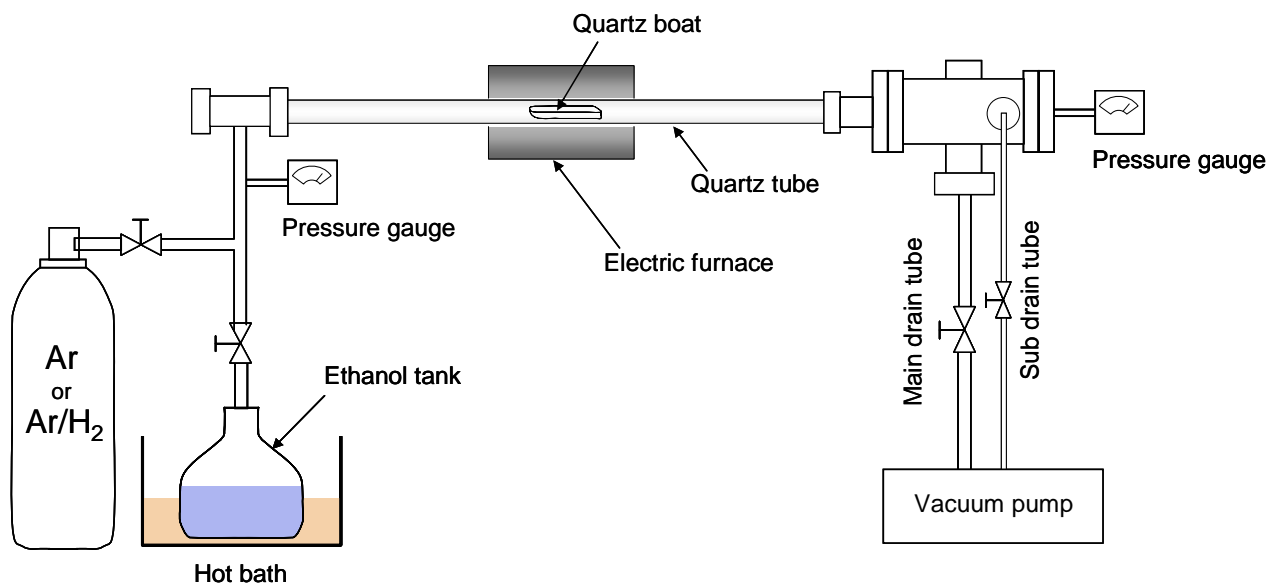


Fig. 1 CVD apparatus for SWNT generation using alcohol.

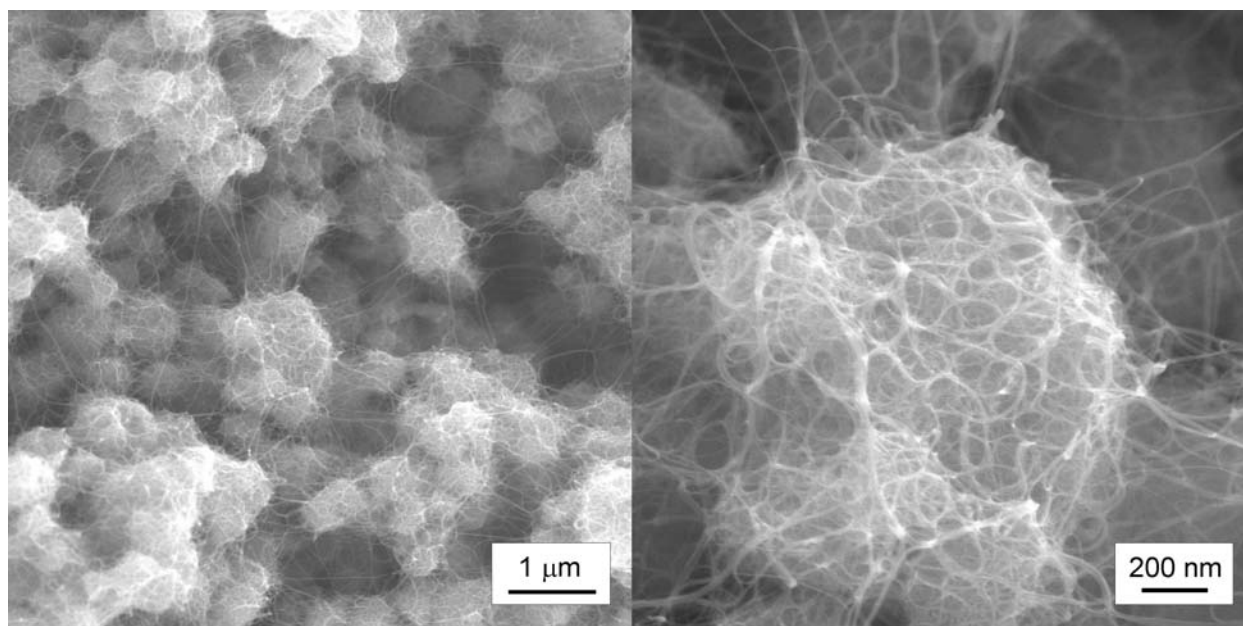


Fig.2 SEM images of ACCVD products. SWNT bundles are seen as web-like structures around zeolite particles with diameters about 300 nm.

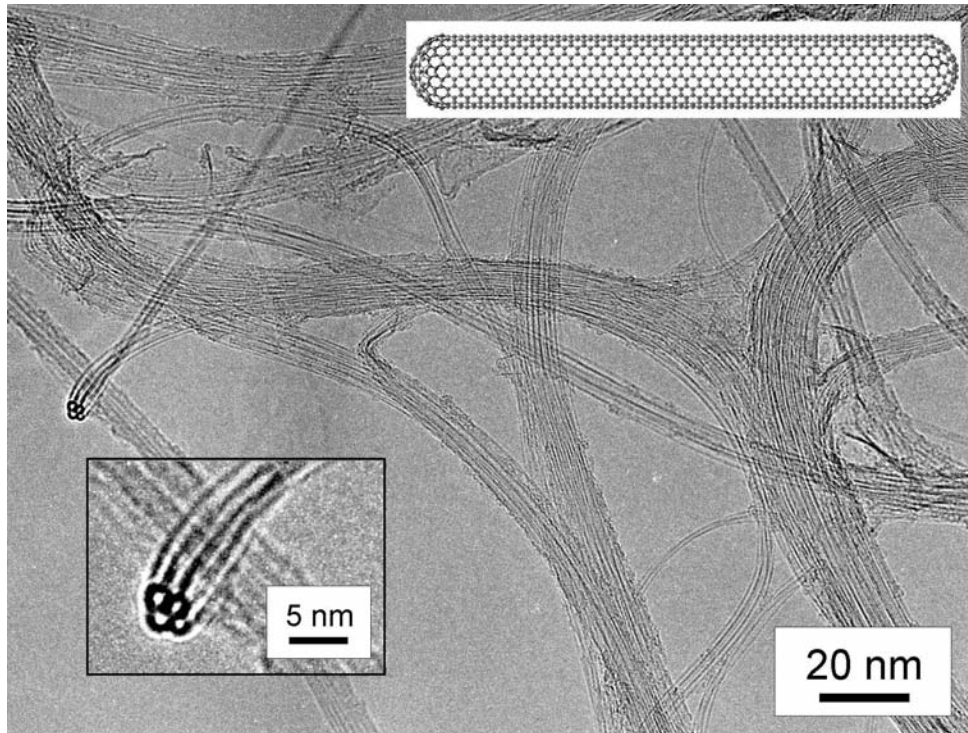


Fig 3. TEM image of ‘as-grown’ SWNTs generated by alcohol catalytic chemical vapor deposition (ACCVD).

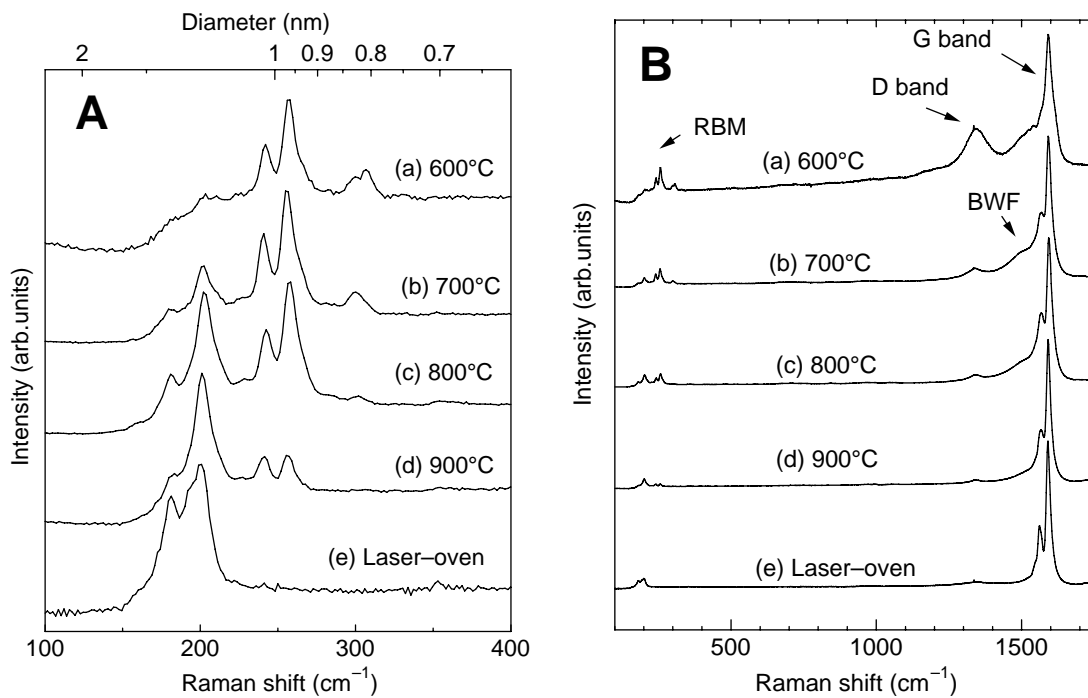


Fig. 4 Raman scatterings of ‘as-grown’ SWNTs generated by ACCVD at various CVD temperatures. Excitation at 488 nm.

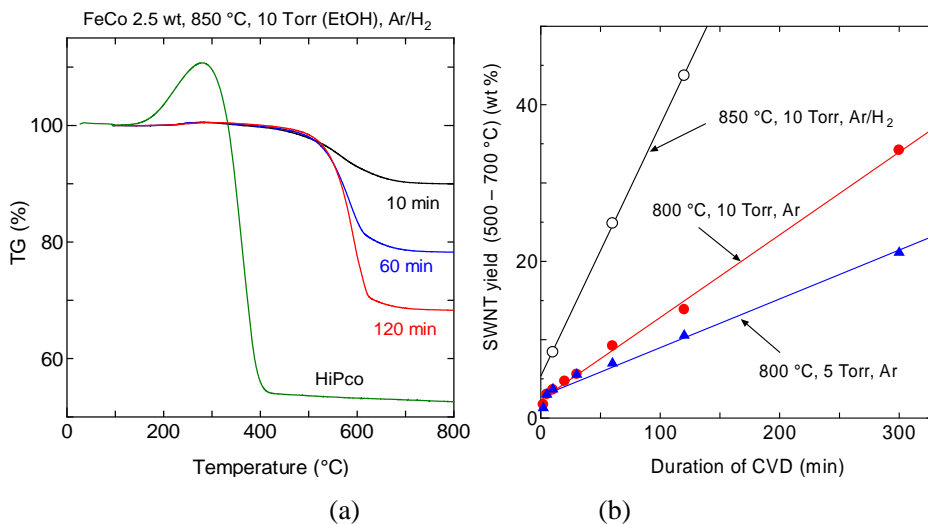


Fig. 5 TGA results of ACCVD sample compared with HiPco sample. (a) TG results, (b) Yield of SWNTs depending on CVD time.

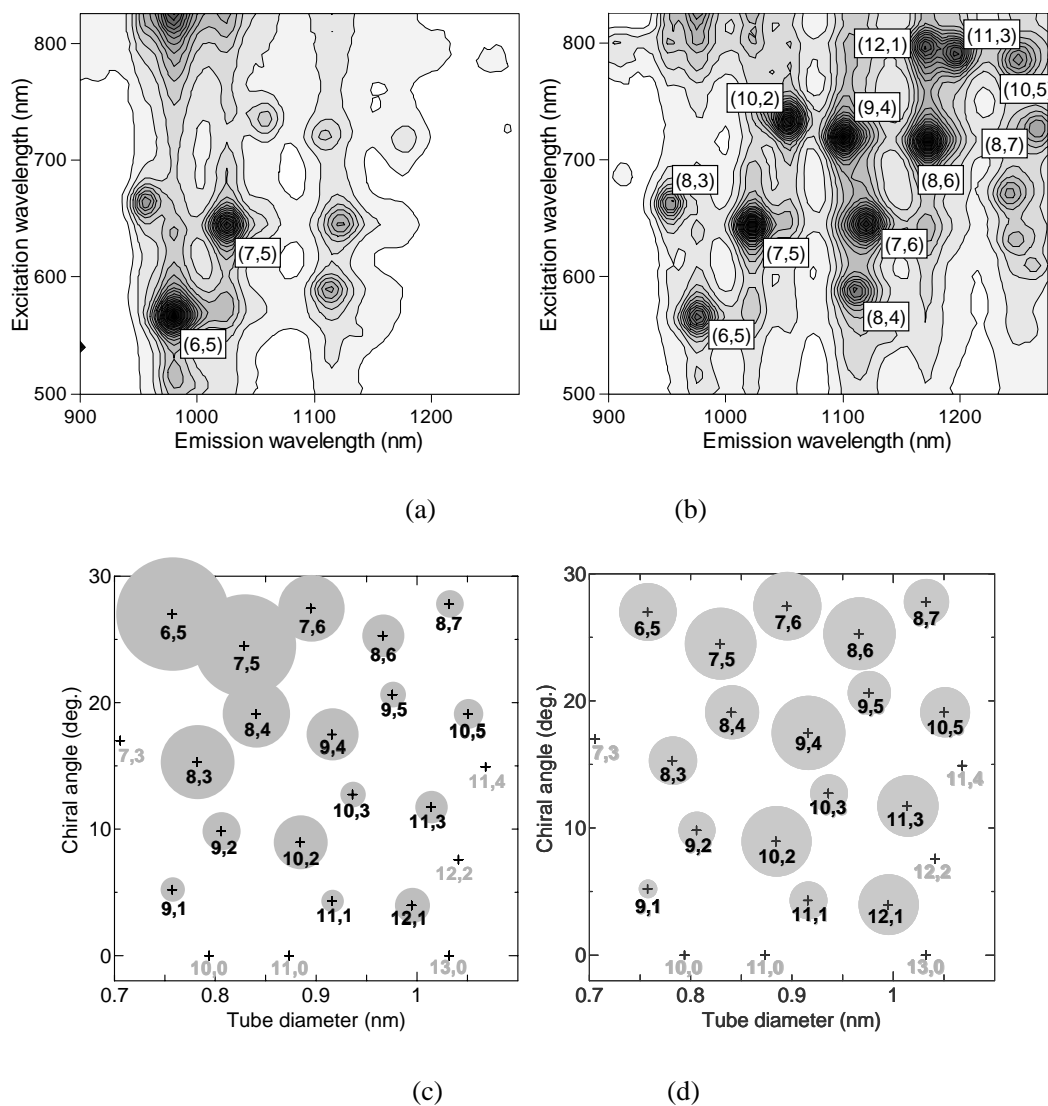


Fig. 6 Near IR fluorescence spectra with scanning excitation. Fluorescence map for (a) ACCVD 650°C and (b) HiPco. Chirality distributions for (c) CCVD 650°C and (d) HiPco.

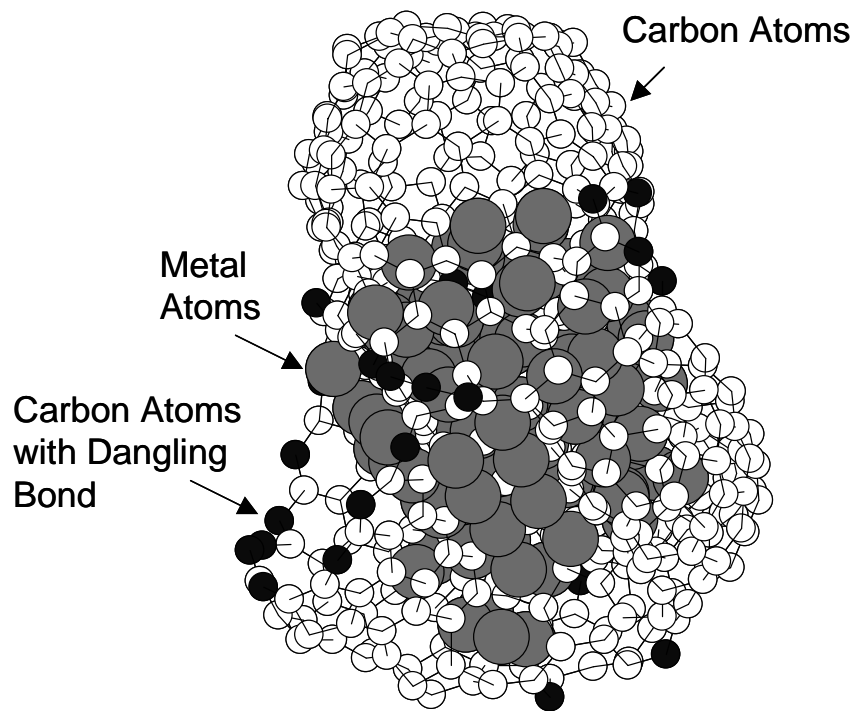


Fig. 7 Image of nanotube cap formation simulated by molecular dynamics.

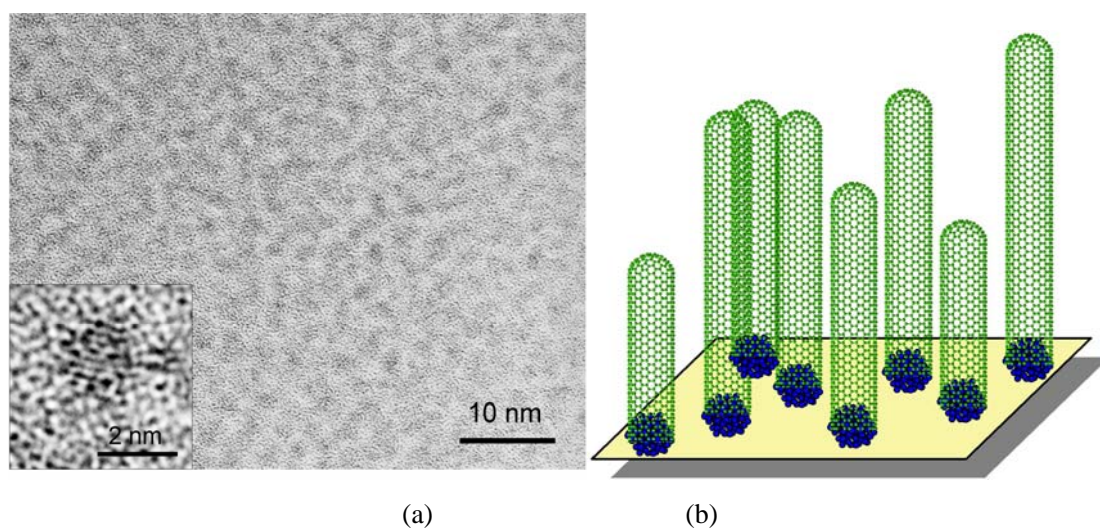


Fig. 8 (a) TEM image of metal nano-particles on a quartz surface. (b) Image of the growth of SWNTs from catalytic metal particles.

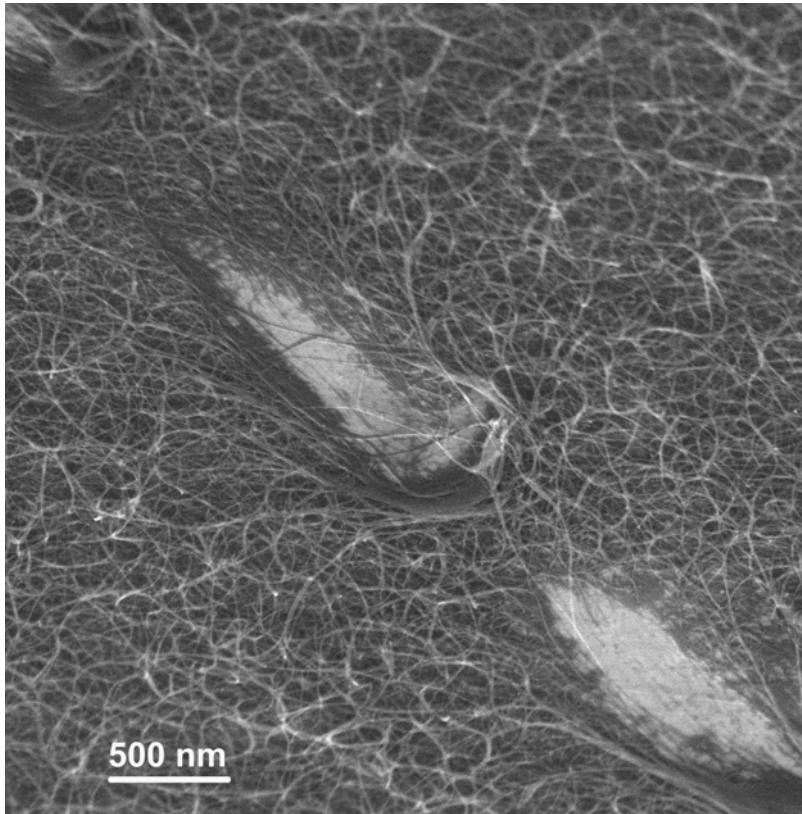


Fig. 9 SEM image of SWNTs directly grown on a quartz surface.

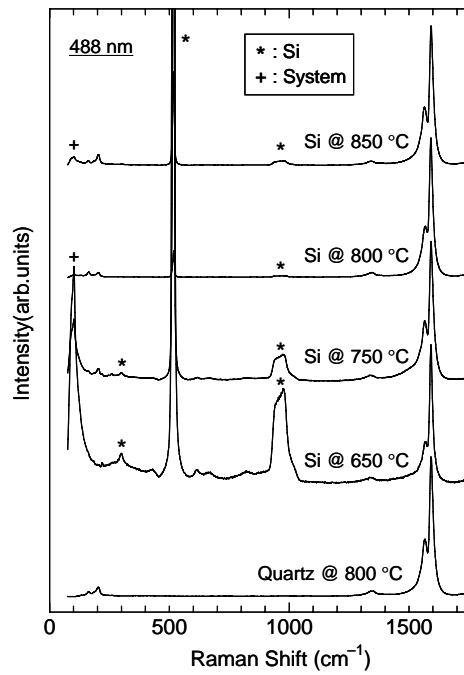


Fig. 10 Raman scattering from SWNTs directly grown on silicon and quartz substrate (Excitation: 488nm)

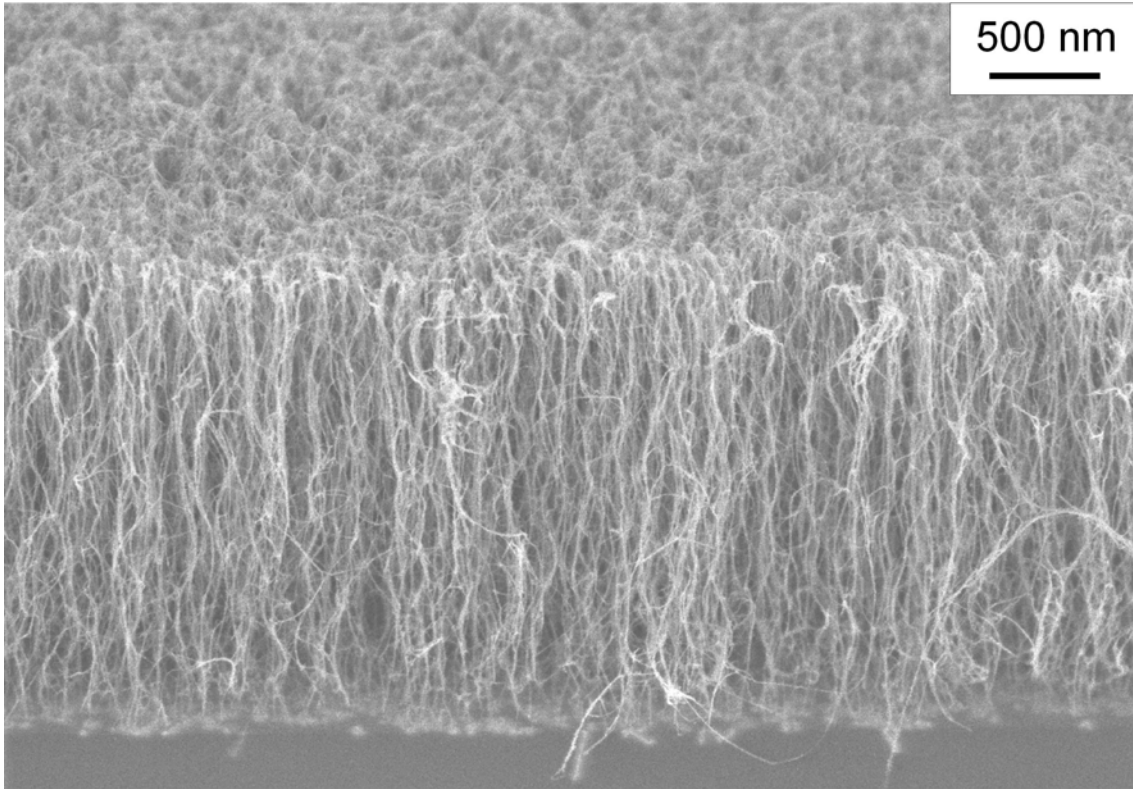


Fig. 11 Growth of vertically aligned SWNTs on a quartz substrate.