

# 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

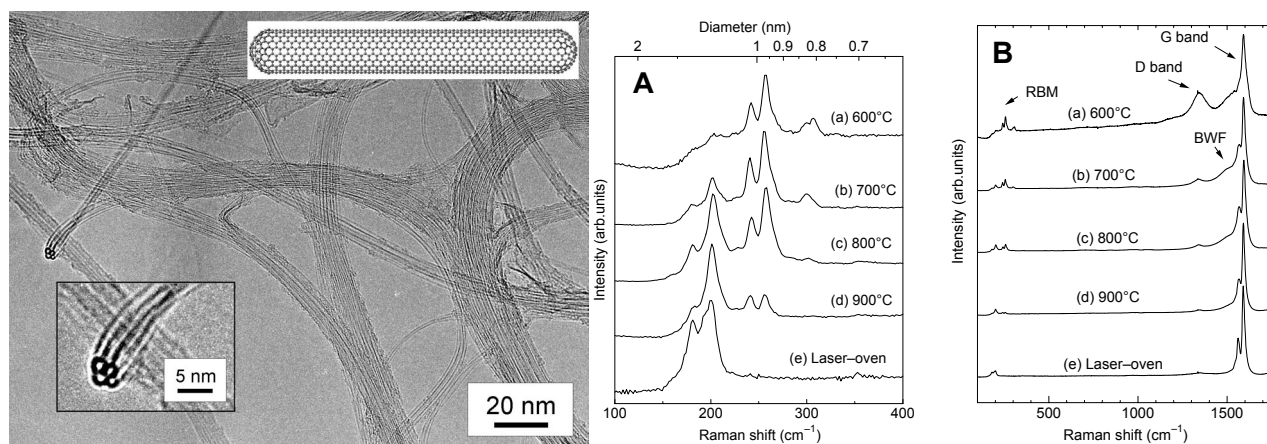
<http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/index-j.html>

## 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やアーク放電法に加えて、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 (Catalytic chemical vapor deposition, CCVD) によって、より大量で安価な合成が可能となりつつある。炭素源として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) 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)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。HiPco 法はすでにパイロットプラントレベルの大量合成ができていますが、CO の危険性ととも、直後のサンプルでは重量比で 40%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 法について述べ、大量合成の可能性と固体基板を用いた垂直配向合成などの最新の方法について述べる。

## 2. ゼオライト担持金属触媒を用いた大量合成

名大篠原研で開発した触媒担持法に従い、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て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**で実現できた[1]。例えば図 1 に合成直後の透過型電子顕微鏡像(TEM)を示すように不純物はほとんど含まない。また、図 1 のラマン散乱から 600°Cにおいても SWNT が合成できていることがわかる。さらに、図 2 の SEM 像からゼオライト粒子の周りに蜘蛛の巣のように発達したバンドルの構造と熱重量分析(TGA)における純度の分析結果がわかる[2]。HiPco においては、200~300°Cに金属微粒子の酸化による



(a) ACCVD サンプルの TEM 像

(b) ラマン散乱 488nm(RBM)

(c) ラマン散乱(全体)

図 1 アルコール CCVD 法で生成した単層カーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡像とラマン散乱[1]

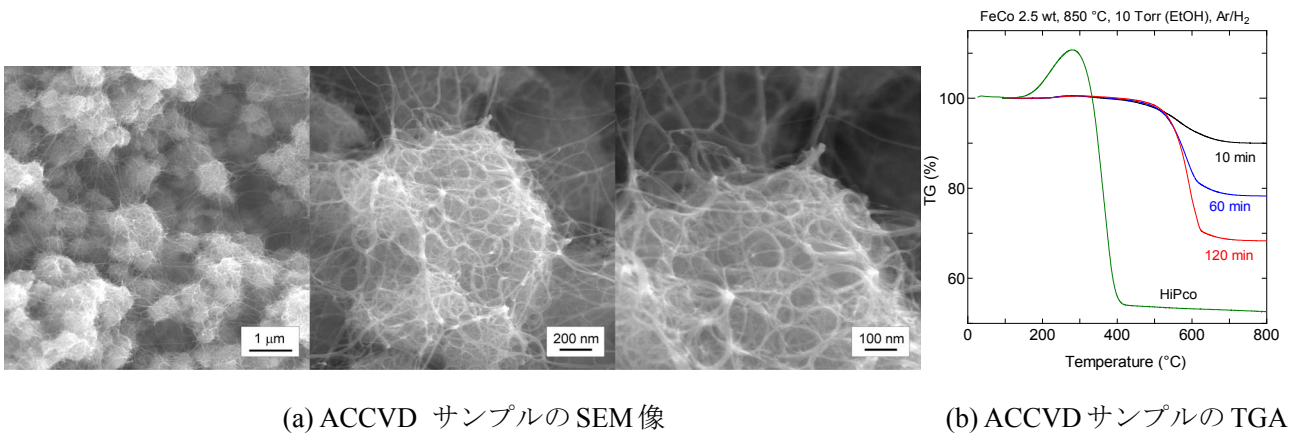


図2 ACCVDで合成したサンプルのSEM像とTGA結果[2]

質量増加が見られるが ACCVD サンプルではこれは極めて小さい。また、HiPco サンプルは 400°C までに燃え尽きるが ACCVD サンプルは 500~600°C で燃える。高い酸化温度は金属微粒子が少ないことと同時に SWNT が高品質であることを表す。なお、SWNT の収量を増やすためには、触媒の昇温中に 3% の水素を含むアルゴンを流して、触媒金属を還元する方法が有効で、ゼオライトに対して 40 wt %、金属量に対しては 800 wt % の SWNT の合成ができる[2]。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った[3]。

### 3. カイラリティ分布と生成機構

最近発表された近赤外蛍光分光法によって、SWNT のカイラリティ分布の測定が可能となった。生成直後のサンプルをカップ・ホーン型の超音波分散で界面活性剤 (SDS 1%) を加えた D<sub>2</sub>O 溶液に分散させ、遠心分離の上澄みの孤立した SWNTs が多いサンプルを近赤外蛍光分光の結果を図3に示す (650°C で合成したもの)[4,5]。ACCVD 法による SWNTs のピークは明らかに 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、カイラリティが選択的に生成できている。また、直径が細いナ

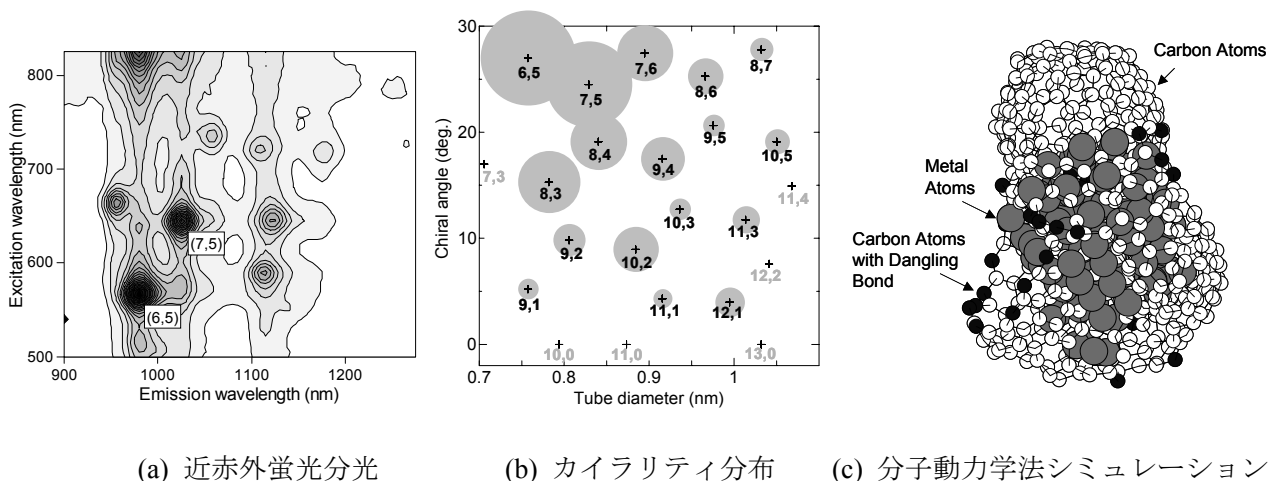
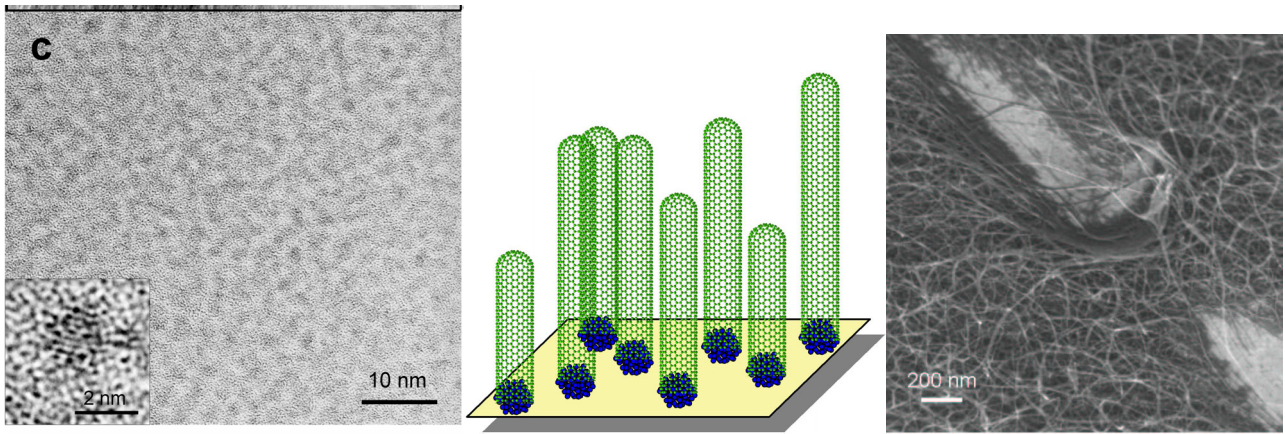


図3 近赤外蛍光分光によるカイラリティ分布計測[4,5]と分子動力学法によるキャップ構造形成[6]



(a)直径 1.5nm の金属微粒子 TEM 像 (b)微粒子からの SWNT 成長 (c)石英基板上ランダム配向 SWNT 膜

図 4 基板上への直接合成 [9-11]

ノチューブほどアームチェアーに偏ること[5]から、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、アームチェアーとなるキャップ構造がより安定であるためこのような結果となったと考えている。分子動力学法シミュレーションで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て、その後で成長するようなイメージが計算されており、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[6]。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)のエネルギー的な安定性とよく対応する。

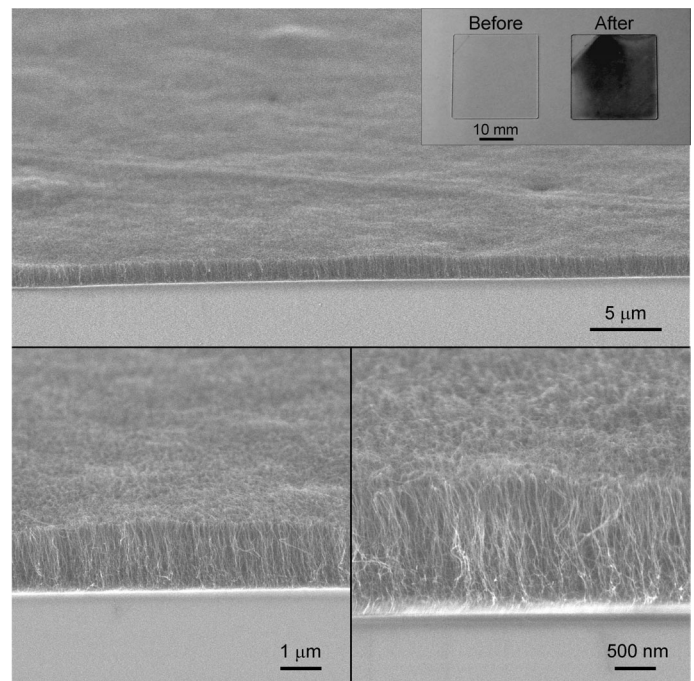


図 5 垂直配向 SWNT の SEM 像 [11]

このように考えると、フラーレンを用いた

SWNT 合成[7]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出てくる。

#### 4. 固体基板上的触媒金属微粒子からの SWNT 直接合成

メゾポーラスシリカ膜[8]、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[9,10]。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、基板をこの溶液にディップコートし、酸化処理をすることによって図 4(a)のように、直径 1.5 nm の金属微粒子を均一に分散させることができる。主に Co が SWNT の成長と関わり、図 4(b)のようなイメージで SWNT が成長すると考えられる。石英基板上に合成した SWNT の SEM 像を図 4(c)に示す。さらに、

触媒の活性度を上げることに、高密度で SWNT を合成すると、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[11]. 厚さが 1 ミクロンから数ミクロンとなるこの SWNT 垂直配向膜は、合成語そのまま、偏光子となっており、様々な応用が考えられる。

## 参考文献

- [1] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M. Kohno, "Low-Temperature Synthesis of High-Purity Single-Walled Carbon Nanotubes from Alcohol," *Chem. Phys. Lett.*, (2002), vol. 360, no. 3-4, pp. 229-234.
- [2] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi and S. Maruyama, "Characterization of Single-Walled Carbon Nanotubes Catalytically Synthesized from Alcohol," *Chem. Phys. Lett.*, (2003), vol. 374, no. 1-2, pp. 53-58.
- [3] S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Miyauchi and S. Maruyama, "Cold wall CVD generation of single-walled carbon nanotubes and in situ Raman scattering measurements of the growth stage," *Chem. Phys. Lett.*, (2004), vol. 386, no. 1-3, pp. 89-94.
- [4] S. Maruyama, Y. Miyauchi, Y. Murakami and S. Chiashi, "Optical Characterization of Single-Walled Carbon Nanotubes Synthesized by Catalytic Decomposition of Alcohol," *New Journal of Physics*, (2003), vol. 5, pp. 149.1-149.12.
- [5] Y. Miyauchi, S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Hayashida and S. Maruyama, "Fluorescence spectroscopy of single-walled carbon nanotubes synthesized from alcohol," *Chem. Phys. Lett.*, (2004), vol. 387, no. 1-3, pp. 198-203.
- [6] Y. Shibuta and S. Maruyama, "Molecular dynamics simulation of formation process of single-walled carbon nanotubes by CCVD method," *Chem. Phys. Lett.*, (2003), vol. 382, pp. 381-386.
- [7] S. Maruyama, Y. Miyauchi, T. Edamura, Y. Igarashi, S. Chiashi, Y. Murakami, "Synthesis of single-walled carbon nanotubes with narrow diameter-distribution from fullerene," *Chem. Phys. Lett.*, (2003), vol. 375, no. 5-6, pp. 553-559.
- [8] Y. Murakami, S. Yamakita, T. Okubo and S. Maruyama, "Single-Walled Carbon Nanotubes Catalytically Grown from Mesoporous Silica Thin Film," *Chem. Phys. Lett.*, (2003), vol. 375, no. 3-4, pp. 393-398.
- [9] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi and S. Maruyama, "Direct synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz substrates," *Chem. Phys. Lett.*, (2003), vol. 377, pp. 49-54.
- [10] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi and S. Maruyama, "Direct Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes on Silicon and Quartz Based Systems," *Jpn. J. Appl. Phys.*, (2004), vol. 43, no. 3, pp. 1221-1226.
- [11] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama, "Growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube films on quartz substrates and their optical anisotropy," *Chem. Phys. Lett.*, (2004), vol. 385, no. 3-4, pp. 298-303.