<u>卒業論文</u>

<u>SWNT の新規生成方法の探索</u>

<u>1 - 100 ページ完</u>

<u>平成14年2月8日 提出</u>

指導教官 丸山茂夫助教授

00254 宮内 雄平

目次

第1章 序論

1.1 ナノテクノロジーとカーボンナノチューブ1.2 カーボンナノチューブとは?

1.3 単層カーボンナノチューブ (SWNT)

1.3.1 カイラルベクトル

1.3.2 格子ベクトル

1.4 SWNT の生成機構

1.5SWNT の工学的応用への課題

1.6 研究の目的

第2章 実験方法

- 2.1 SWNT の生成方法
 - 2.1.1 アーク放電法
 - 2.1.2 レーザーオーブン法
 - 2.1.3 触媒 CVD (Catalytic Chemical Vapour Deposition)法
- 2.2 触媒 CVD 法による SWNT の生成
 - 2.2.1 原料ガス
 - 2.2.2 触媒担体
 - 2.2.3 触媒金属と担体への担持方法
- 2.3 観察方法

2.3.1 透過型電子顕微鏡(TEM)

2.3.2 走查型電子顕微鏡(SEM)

2.4 分析方法

2.4.1 ラマン分光法による分析

- () ラマン分光法の原理
- () ラマン分光法による SWNT の分析

2.4.2 TGA による分析

第3章 実験装置

3.1 触媒 CVD 装置

3.1.1 CVD 装置 A

3.1.2 CVD 装置 B

3.1.3 CVD 装置 C

- 3.2 観察装置
 - 3.2.1 透過型電子顕微鏡(TEM)
 - 3.2.2 走查型電子顕微鏡 (SEM)
- 3.3 熱重量分析装置(TGA)
- 3.4 ラマン分光装置
 - 3.4.1 レーザー発信機
 - 3.4.2 光学系
 - 3.4.3 試料台
 - 3.4.4 分光器
 - 3.4.5 検出器

第4章 実験

- 4.1 実験 (エタノールからの SWNT 最適生成条件の探索)
- 4.2 実験 (メタノールからの SWNT 最適生成条件の探索)
- 4.3 実験 (流量、圧力依存性)
- 4.4 実験 (触媒の温度履歴の SWNT 直径分布への影響)

第5章 結果

5.1 実験 (エタノールからの SWNT 最適生成条件の探索)

5.1.1 実験条件

- ()エタノールの圧力
- ()エタノールの流量
- 5.1.2 TEM、SEM による観察
 - ()電気炉温度 800、反応時間 10 分の試料
 - ()電気炉温度 650、反応時間 10 分の試料
- 5.1.3 ラマン分光法による分析
 - () SWNT の同定と最適生成温度
 - () 直径分布の温度依存性
 - () ラマンブリージングモードの理論計算との照合
 - ()反応時間の影響
- 5.1.4 TGA (thermogravimetric analyzer)による分析
- 5.1.5 実験 のまとめ
- 5.2 実験 (メタノールからの SWNT 最適生成条件の探索)

5.2.1 実験条件

- ()メタノールの圧力
- ()メタノールの流量
- 5.2.2 TEM による観察
 - ()電気炉温度 800、反応温度 10 分の試料
 - ()電気炉温度 650、反応温度 10 分の試料
- 5.2.3 ラマン分光法による分析
 - () SWNTの同定と最適生成温度
 - () 直径分布の温度依存性
- 5.2.4 実験 のまとめ
- 5.3 実験 (流量、圧力依存性)
 - 5.3.1 実験条件
 - ()エタノール圧力
 - ()エタノール流量
 - 5.3.2 TEM による観察
 - () 試料 3- (エタノール流量 1840sccm)
 - () 試料 3- (エタノール流量 60sccm)
 - 5.3.3 ラマン分光法による分析
 - () D バンドの比較
 - () 直径分布の流量による変化
 - 5.3.4 実験 のまとめ
- 5.4 実験 (触媒の温度履歴の SWNT 直径分布への影響)
 - 5.4.1 実験条件
 - ()エタノール圧力、流量
 - ()触媒に対する反応前の処理
 - 5.4.2 ラマン分光法による分析
 - 5.4.3 実験 のまとめ

第6章 考察

- 6.1 SWNT の品質と生成温度
- 6.2 高純度、低温生成のメカニズム
- 6.3 エタノールとメタノールの違い
- 6.4 エタノール流量、反応温度と SWNT 直径分布
- 6.5 低圧条件
- 6.6 簡易性

第7章 結論

7.1 結論

7.2 今後の課題

謝辞

参考文献

第一章 序論

現在、ナノメートル(10億分の1メートル)サイズの世界を操ることで、これまでにない素 材や機能を生み出す技術、ナノテクノロジーが注目を集めている。その研究開発は多岐にわたる が、その中でも最も注目されているものの1つが、カーボンナノチューブである.カーボンナノ チューブは、炭素原子が六角形の網目状に並んだシートを丸めて、ストローのように筒状にした 構造を持っていて、筒の直径は数ナノメートルと非常に小さい.そして、炭素シートの巻き方に よって、金属になったり半導体になったりするという特異な性質を持っている.このカーボンナ ノチューブを巡って、現在世界中の研究者が応用の可能性を探っているが、その応用分野は幅広 く、電子工学や機械工学、化学、バイオ、エネルギーなどの分野で、多様な応用の提案がなされ ており、それと同時に、カーボンナノチューブを大量に作る方法や、思い通りのカーボンナノチ ューブを作り出す方法の確立が求められている.

1.2 カーボンナノチューブとは?

1985 年、炭素第3の同素体としてサッカーボール型分子、フラーレン C60 が Smalley ら⁽¹⁾によ リ発見された.それまで、炭素の同素体は、炭素原子が sp³結合により三次元的に結びついたダ イヤモンドと sp²結合による二次元的構造をもつグラファイト(黒鉛)しか知られていなかったの で、C60の発見は世界中の研究者に衝撃を与え、1996 年のノーベル化学賞の対象にもなった.

C60 の大量合成は、He ガス中で直流アーク放電によって炭素電極を蒸発させることで実現され た.この方法では C60 は、炭素の蒸発で得られる煤の中に大量に含まれ、それ以外に陰極の先端 に堆積物が形成される.1990 年末から 1991 年にかけてはほとんどのフラーレン研究者が C60 の 生成に熱中していて、陰極先端の堆積物についてはほとんど無視されていたが、飯島(NEC 基礎 研究所)⁽²⁾はこの陰極先端の堆積物を電子顕微鏡で調べることにより、炭素原子が蜂の巣のよう な六角形の結合(六員環)をした炭素のシートを筒状に結合したものが、入れ子状に何重にも重なっ た構造の多層カーボンナノチューブ(Multi Wall carbon Nano Tube、MWNT)を発見した.さらに、 1993 年には一重の筒状構造を持つ単層カーボンナノチューブ(Single Wall carbon Nano Tube、 SWNT)が発見され⁽³⁾、その特異な物性が理論的に明らかにされたことで、カーボンナノチューブ の様々な分野での応用が考案され、現在非常に早いスピードで研究開発が進められている.



Fig.1-1 フラーレンとカーボンナノチューブ

1.3 単層カーボンナノチューブ (SWNT)

カーボンナノチューブは、グラファイトの一層(グラフェンシート)を円筒状に丸めた構造を している.特に、チューブの壁を構成するグラフェンシートが一枚のものを単層ナノチューブ (Single Wall carbon Nanotube 以下 SWNT)、それ以外のものを多層ナノチューブ(Multi Wall carbon Nanotube 以下 MWNT)という.SWNTとMWNTの物性は大きく異なり、MWNTの物性 はバルクのグラファイトの物性に近いのに対し、SWNTは、幾何学的構造(直径、螺旋構造)の 違いによって物性が変化するという、他の物質には見られない特異な性質を示す.SWNTの主な 特徴として、

- ・ 直径が典型的には 1nm から 3 nm であり、もっとも細いものは数 のものもある
- ・ 中心に空洞を持ち、その直径はチューブ外形の相当の割合を占める
- ・ ほぼ完全にグラファイト化し、原子配置の規則性、結晶性が高い
- ・ 幾何学的構造(直径、螺旋構造)により、異なる物性を持つ
- ・ 非常に高い弾性率、チューブ軸方向への引っ張り強さを持つ
- ・ 非常に高い熱伝導率を持つ
- 物質の吸着能力が高い

などが挙げられる.

現在、SWNTのこれらの性質を利用した、様々な工学的応用が考えられている.



Fig.1-2 SWNT (単層カーボンナノチューブ)

図 1-3 に SWNT(単層カーボンナノチューブ)の側面を切り開いた(グラフェン)六員環のネットワーク構造を示す。



Fig.1-3 六員環のネットワーク構造上のカイラルベクトル及び格子ベクトル

SWNT の構造は、直径、カイラル角(chiral angle:螺旋角度)及び螺旋方向(右巻きか左巻きか)の 3つのパラメータにより指定される。これらのうち SWNT の物理的性質にかかわるパラメータは, 直径とカイラル角の二つのパラメータであり,これらを表現するためにカイラルベクトル C_h を導 入する.カイラルベクトル C_h とはチューブの円筒軸(チューブ軸)に垂直に円筒面を一周するベ クトルのことで,すなわち,展開面を元のチューブ状に丸めたときに等価な(重なる)二点(O 点 と A 点)を結ぶベクトルである.

まず、六員環のネットワーク構造上に二つの二次元六角格子の基本並進ベクトル a_1, a_2 を考えると、カイラルベクトル C_h が、

 $\boldsymbol{C}_{h} = n \boldsymbol{a}_{1} + m \boldsymbol{a}_{2}$ (n, m)

と表現出来る.(ここで *n*, *m* は整数)この(*n*, *m*)を用いて SWNT の直径 *d*, 及びカイラル角 を表現すると,

$$d_t = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi}$$

$$\theta = \tan^{-1} \left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m} \right) \qquad \left(\left| \theta \right| \le \frac{\pi}{6} \right)$$

と表される .(ここで ac-c は炭素原子間の最近近接距離 (*a_{c-c}* =0.142[nm]))⁽¹⁾

例えば,n=m(= /6)の時を"アームチェア - 型(armchair)",m=0(=0)の時を"ジグ ザク型(zigzag)"と呼んでいる.これら二つの場合,螺旋構造は見られない.それに対し,n m 且 つ n,m 0の時,"カイラル型(chiral)"と呼ばれ螺旋構造を見ることが出来る.(図 1-4)

この(n, m)の組に依存する SWNT の性質の一つとして,その電気伝導性がある.電子構造の計算によると,n-m=3q(但し,q は整数)を満たすとき,金属的チューブになり,それ以外のときは半導体的チューブになる.このように,結晶構造の幾何学的違いにより金属または半導体になりうるという性質を持ち,これは他の物質には見られない SWNT 特有の性質である.



格子ベクトル(Lattice vector) Tとは, SWNTの軸方向の基本並進ベクトルである.このベクト ルは SWNT 自体の電子構造を決定するものではないが, SWNT を一次系としてとらえ, その物性 を議論する場合に重要である.格子ベクトルTは、

$$T = \frac{\{(2m+n)a_1 - (2n+m)a_2\}}{d_R}$$

で表される.ここで d_R は

$$d_{R} = - \begin{cases} d: n - m \text{isomega} 3d: n - m \text{iso$$

(但し、dはnとmの最大公約数)

で定義される整数である.

格子ベクトルTとカイラルベクトル C_h との関係は

$$|T| = \frac{\sqrt{3}|C_h|}{d_R} = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{d_R}$$

となる.

1.4 SWNT の生成機構

SWNT の生成機構⁽⁴⁾を解明することは、大量・高純度かつ直径やカイラリティを制御した SWNT 生成に向けて,非常に重要である.主にレーザーオーブン法やアーク放電法による SWNT 生成実 験によって(SWNT の生成法については第2章で解説),直径制御とメカニズム解明に向けた様々 な研究が行われている.たとえば,レーザーオーブン法による SWNT の直径分布は,触媒金属を Ni/Co から Rh/Pd にかえると 1.2nm から 0.8nm 程度に細くなる⁽⁵⁾.また,オーブン温度を高くする と太くなる⁽⁶⁾.さらに,レーザー蒸発のプルームの発光や散乱の高速ビデオ測定によって微粒子 の分布の時間発展などが測定されている⁽⁷⁻⁹⁾.これらの実験に基づいて様々な SWNT 成長機構モデ ルが提案されている.

レーザーオーブン法による SWNT 生成に関して最初に提案された, Smalley ら⁽¹⁰⁾の「スクータ ーモデル」は,1個あるいは数個の金属原子が SWNT の先端を閉じさせないように先端に化学吸 着した状態で先端を動き回り,炭素原子の付加とアニールを補助するというものである.

一方,Yudasaka ら⁽¹¹⁾によって提案された「金属粒子モデル」は,金属触媒と炭素が溶融した状態から冷却過程で金属微粒子結晶の核生成がおこり,それを核として炭素が析出する過程でSWNTが生成するというモデルである.

また,Kataura ら⁽⁵⁾は,フラーレンなどの成長条件とSWNTの生成条件がほぼ同じであることと 高次フラーレンのサイズ分布とSWNTの直径分布が強く相関することから,フラーレンの前駆体 が,金属微粒子に付着することで初期核を生成するとの「フラーレンキャップモデル」を提案し ている.

これらのいずれのモデルにおいても,定常成長段階では SWNT の直径程度の金属・炭素混合微 粒子から析出(あるいは表面拡散)した炭素が SWNT の成長に使われるという点でおおよそ一致 しているが,この定常成長段階にいたるプロセスは相当に異なる.

なお,触媒 CVD 法における SWNT の生成に関しては, Smalley ら⁽¹²⁾が提案した,ヤムルカ(ユ ダヤ人がかぶる縁なしの小さな帽子)メカニズム(Fig.1-5)が有名である.ヤムルカメカニズム では,金属微粒子の表面での触媒反応で生成した炭素原子が微粒子の表面を覆うようにグラファ イト構造を作ると考える.金属微粒子が大きければヤムルカ構造の下に小さなヤムルカが形成さ れるが,ヤムルカが小さくなりその湾曲歪みエネルギーが大きくなるとヤムルカの縁に炭素が拡 散(表面あるいはバルク)してナノチューブとして成長するというものである.最初の微粒子が 小さければ SWNT となり、大きければ MWNT になる.



1.5 SWNT の工学的応用への課題

現在、SWNT の工学的応用として、電子素子、電界放出電子源、水素吸蔵、高強度材料、医療 用ナノカプセルなどの様々な分野での応用が提案されている.その実用化のためには、高効率な 大量生成法の確立、直径、カイラリティーの制御法の確立が必要不可欠である.しかし、現在の 主な SWNT 生成法であるアーク放電法やレーザーオーブン法は、スケールアップが難しく、生成 条件も非常に高温であり、スケールアップが比較的容易と思われる CCVD 法でも、SWNT を高純 度で合成することは難しい.そのため、これらの問題を解決し、高品質の単層カーボンナノチュ ーブを大量合成することができる新たな生成法が求められている.

1.6 研究の目的

SWNT の高純度大量合成ならびに直径、カイラリティーの制御を実現するための新規生成法の 確立と、その実現のための SWNT 生成機構の解明を本研究の目的とする.

第2章 実験方法

2.1 SWNT の生成方法

SWNT の生成方法として、現在、アーク放電法、レーザーオーブン法、触媒 CVD (Catalytic Chemical Vapour Deposition)法が用いられている.その中で、SWNT の工業的な大量合成を目指す場合、スケールアップの容易性を考慮すると、最も有望と考えられる方法は触媒 CVD 法であると言える.したがって、本研究では SWNT の生成法として触媒 CVD 法を採用し、SWNT の高効率大量合成法を探索した.以下に、アーク放電法、レーザーオーブン法、触媒 CVD 法それぞれの特徴を示す.

2.1.1 アーク放電法

アーク放電法では、真空ポンプにより空気をのぞいた真空チャンバーに数 10 から数 100Torr の He ガスを封入して,その不活性ガス雰囲気中で2 本の黒鉛電極を軽く接触させたり,あるいは1 ~2 mm程度離した状態でアーク放電を行うことで、カーボンナノチューブを生成する。電源とし ては,アーク溶接機の電源をそのまま用いることができ、交流あるいは直流のどちらのモードを 使用してもすすを得ることができるが,通常直流モードで使用される.直流の場合,高温になる 陽極側のグラファイトが蒸発する.アーク放電により蒸発した炭素のおよそ半分は気相で凝縮し, 真空チャンパー内壁にすすとなって付着する(チャンパー煤).そのすすの中には 10~15%程度フ ラーレンが含まれ、残りの炭素蒸気は陰極先端に凝縮して炭素質の固い堆積物(陰極煤)を形成する. この堆積物中にカーボンナノチューブが成長する。炭素のみの炭素棒を電極にした場合は MWNT が得られ、SWNT は生成されない。SWNT を得るためには,SWNT の成長を促す触媒金属を含ん だ炭素棒を電極(直流アークの場合,陽極)に使用しなければならない.アーク放電法では、レーザ ーオーブン法よりは多くの SWNT 収量が得られるものの、アーク放電を用いるという性質上、ス ケールアップは難しく、工業的大量合成には適さないと考えられる.アーク放電装置の例をFig.2-1 に示す.



Fig.2-1 アーク放電装置

2.1.2 レーザーオーブン法

レーザーオーブン法では、電気炉で熱せられた石英ガラス管中で、Ar ガスを流しながらカーボ ンロッドにレーザーを照射する.ロッド表面で蒸発した炭素は,しばらくは Ar ガスに逆らい上 流に飛んでいくが,しばらくすると Ar ガスによって押し戻され下流に流されていく.この間, 炭素は冷却されていき凝縮し,煤となってガラス壁面や Mo ロッド上に付着する.これらの煤中 に SWNT が含まれる.このレーザーオーブン法による生成効率は70%以上と高い.その理由は電 気炉で加熱されているため蒸発した炭素が長時間高温領域にいることが出来ること,もう一つは 炭素を均一に蒸発させることが出来ることと考えられている.レーザーオーブン法によって生成 された SWNT の特徴として、直径の分布が約1.3[nm]を中心として非常に狭いこと,SWNT は単 独で存在するのではなく何本かのSWNT 同士がファンデルワールス力で結合し束になっている状 態 (バンドル)で得られることが挙げられる.現時点では、レーザーオーブン法では最も高品質 な SWNT を生成することが出来る.しかし、レーザーを用いるという性質上、スケールアップは 難しく、工業的大量合成法としては適さない.レーザーオーブン装置の例を Fig.2-2 に示す.



Fig.2-2 レーザーオーブン装置

2.1.3 触媒 CVD (Catalytic Chemical Vapour Deposition)法

触媒 CVD法⁽¹³⁾では、鉄やコバルトなどの触媒金属微粒子を加熱した反応炉中(典型的には900~1000)に何らかの方法でとどめ、そこにメタンなどの原料ガスとAr などのキャリアガスの混合ガスを流すことで触媒と原料ガスを反応させ、カーボンナノチューブを生成する.特に SWNT は金属触媒を微粒子状にしないと生成できないため、金属を微粒子状にして保つために様々な方法が考案されているが、一般的には何らかの担体(ゼオライト、MgO、アルミナなど)上に触媒金属を微粒子状態で担持(担体上に金属微粒子をのせること)するという方法が用いられている. また、最近では、気化させた触媒金属化合物と原料ガス、キャリアガスを同時に反応炉に流し込むことで SWNT をするという方法も考案されている.この方法だと、触媒担体が必要なく、連続的な SWNT 生成が可能であるが、生成した SWNT には数多くの触媒金属微粒子がこびりついているので、それを精製によって除去する必要がある.

触媒 CVD 法の利点として、レーザーオーブン法やアーク放電法に比べて、比較的スケールアップしやすいと言う点が挙げられる.しかし現時点では、生成された SWNT の質の面ではまだ他の 生成法には及ばず、また未精製の状態では生成した煤の中には MWNT や触媒金属、アモルファス カーボンなども SWNT とともに存在する場合が多い本研究で用いた CVD 装置を Fig.2-3 に示す.



Fig.2-3 触媒 CVD 装置

2.2 触媒 CVD 法による SWNT の生成

触媒 CVD 法における実験パラメータとして、

- ・ 微粒子状触媒金属の種類 (Fe-Co、Ni-Co、など)
- ・ 触媒金属担体の種類(Zeolite、MgO、アルミナなど、もしくはキャリアガス中に流す)
- ・ 原料ガスの種類 (アセチレン、メタンなど)
- 反応炉温度
- ・ キャリアガス(原料ガスとともに流すガス)の種類
- ・ ガス流量
- ・ ガス圧力

などが挙げられる。その中でも、触媒金属と触媒金属担体については現時点で数多くの研究がな されているが、原料ガスの種類については未だ充分な調査研究が行われているとはいえない。し たがって、本研究では従来の原料ガスとは異なる原料ガスを用いることで、SWNTの高効率大量 合成法を探索した.

2.2.1 原料ガス

従来の触媒 CVD 法による SWNT 生成における主な原料ガスとして、

- ・ アセチレン(C_2H_2)
- ・ メタン (CH₄)
- エチレン(C₂H₄)
- ・ ベンゼン (C₆H₆)
- 一酸化炭素(CO)

が挙げられる⁽¹⁴⁾.一般的な傾向として、炭化水素を原料ガスとした場合、その反応温度(800 ~ 1200)における炭化水素自身の熱分解により、アモルファスカーボンが生成してしまう場合が多いのに対して、一酸化炭素を原料ガスとして使用した場合、アモルファスカーボンに覆われていない高純度な SWNT の生成ができることが報告されている.しかしながら、一酸化炭素を用いた SWNT の生成においては、一酸化炭素が極めて少量でも高い毒性を持つ物質であり、また大量の一酸化炭素流量(1000~2000scm)を必要とするため⁽¹²⁾、その危険性を充分に考慮した大掛かり な設備が必要となり、多くの SWNT 研究者にとってもその再現は容易ではない.そのため、扱い が容易で、しかも高純度生成が可能な原料ガスの必要性は大きい.

新たな原料ガスを選択するにあたって、現時点では SWNT の生成機構が完全に解明されてはいないため、理論的予測による選択は困難であるが、一酸化炭素による生成においてアモルファスカーボンが生成しないメカニズムには酸素原子が深くかかわっていると考えられる。そこで本研究では、

・ 入手が容易であること

- ・ ハンドリングが容易であること
- ・ 炭化水素と構造が類似しており、なおかつ一酸化炭素と同様に有酸素分子であること

・ 一般的に、洗浄などに広く用いられていて、比較的安全性が高いこと

を考慮し、アルコール(エタノール C_2H_5OH 、メタノール CH_3OH)を原料ガスとして選択し、 触媒 CVD 法による SWNT の生成を試みた。 一般的な触媒 CVD 法による SWNT 生成実験では、金属触媒を微粒子状に保つため、何らかの 触媒担体(触媒微粒子サポート物質)を用いる。本研究では名古屋大学篠原研究室において採用 された方法⁽¹³⁾を参考とし、USY ゼオライト(Fig.2-4)を触媒担体として採用した.以下に、実験 に使用したゼオライトの詳細を示す.

 物質名
 USY

 記号
 HSZ-390HUA

 内部空間径
 約 1.3nm

 細孔口径
 約 0.74nm

 化学組成
 SiO₂ (wt%) 99.6%

 Al_2O_3 (wt%) 0.4%

Na₂O (wt%) <0.01%

 $SiO_2 / Al_2 O_3$ ratio 390.0



Fig.2-4 USY ゼオライト

SWNT の生成には金属触媒微粒子が不可欠であり、触媒 CVD 法による SWNT の生成のために は、何らかの方法で金属触媒を微粒子状に保つ必要がある.本研究では、金属触媒として Fe-Co (担体重量に対してそれぞれ 2.5%)を採用し、USY ゼオライトに担持した.金属触媒の種類、 担持量、担持方法に関しては名古屋大学篠原研究室の研究⁽¹³⁾を参考にした.以下にその手順を示 す.

事前に乾燥させておいた USY ゼオライトを1g計りとる.

触媒金属の酢酸塩(本研究では酢酸鉄、酢酸コバルト等)を、金属酢酸塩中の金属成分の 重量が、計り取ったぜオライト重量1gに対して、それぞれ重量比が 2.5%になるように、 以下の計算式で計算し、計り取る.

<計算式>

計り取る金属酢酸塩量(X)× 金属酢酸塩分子量 = ゼオライト重量1g×0.025

ゼオライトと、金属酢酸塩をビーカーに入れ、ゼオライト 1g に対して 40ml の割合でエタ ノールを注ぎ、軽くかき混ぜる.

超音波分散器で10分間分散する.

80 に設定した乾燥機にいれて、1時間乾燥させる.

再び超音波分散器で10分間分散する.

再び80 の乾燥機にいれて、一晩中乾燥させる.

2.3 観察方法

2.3.1 透過型電子顕微鏡(TEM)

高速に加速された電子が固体物質に衝突すると、電子と物質との間で相互作用が起き、電磁波 及び二次電子が生じる.薄い場合、電子の大部分は何も変化を起こさないで通り抜けてしまう(透 過電子)が、その他にエネルギー不変のまま散乱される電子(弾性散乱電子)やエネルギーの一 部を失って散乱される電子(非弾性散乱電子)が存在する.過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)では電子と物質との相互作用の結果生じた透過電子、弾性散乱電子あるいは それらの干渉波を拡大して象を得ている.(Fig.2-5)

電子源からでた電子は収束レンズを通った後試料に衝突する。このとき生じた透過電子や弾性散 乱電子は対物レンズ、中間レンズそして投影レンズを通過し蛍光スクリーン上で像を結ぶ。電子 顕微鏡で言うレンズとは光学顕微鏡などに使われるガラスレンズではなく、磁界型電子レンズの ことであり、細い銅線をコイル状に巻いたものである.このコイル内の磁界を電子ビームが通過 すると、フレミングの左手の法則に従う力を受け、回転・屈折する。像の回転を除けば、光学凸 レンズと同じ屈折によるレンズ作用が起き、電子ビームは一点に収斂する.



2.3.2 走查型電子顕微鏡 (SEM)

電子線を試料に照射すると、その電子のエネルギーの大半は熱として失われてしまうが、一部 は試料構成原子を励起こしたり電離したり、また散乱されて試料から飛び出す.走査型電子顕微 鏡(Scanning Electron Microscope)では、これらの発生信号のうち主に二次電子を用いる.(反 射電子を利用することもある)試料表面及び試料内部のごく浅い所で発生した二次電子のみが真 空中に飛び出し、検出器によって発生された電界によって集められ、像を作り出す.SEMの像の コントラストは、試料から発生する二次電子の量が主に試料表面の凸凹に依存することに依って いる.また試料表面が凸凹の激しい場合も、焦点を合わせることが出来、三次元的な像を得るこ とが出来る.Fig.2-6 に SEM の構造を示す.



2.4 分析方法

2.4.1 ラマン分光法による分析

()ラマン分光法の原理⁽¹⁵⁾

1928 年 Raman らによって、光が気体、液体及び固体によって散乱されるとき、その散乱光の中 に入射光の波長と異なる散乱光があることが発見された.これをラマン散乱と呼ぶ.入射光とラ マン散乱光との波長の差は散乱させた物質に固有のものであるため、ラマン散乱を用いて物質の 解析が可能である.

入射光と散乱光の波長が異なるということは、光と物質の間でエネルギーのやり取りが行われた ということになる.光の量子論では、振動数 を持つ光は、Einsteinの関係式

E = hv

で与えられるエネルギーEをもつフォトンと見なす事が出来る。つまり散乱現象は入射したフォトンと分子との衝突であると考えることが出来る.

今、入射光の振動数を A_{χ} 散乱光の振動数を B_{χ} 入射前の分子のエネルギー準位を E_{A} 、ラマン 散乱を起こした後のエネルギー準位を E_{B} とすると、散乱前後のエネルギー保存則から

 $E_A + h \nu_A = E_B + h \nu_B$

という関係が成立する.更にこの式を

 $E_{B} - E_{A} = h(v_{A} - v_{B}) = h v_{\exists \forall \forall} = hc \widetilde{v}_{\exists \forall \forall}$

と書き換えたとき、周波数の差(v_{pqv} または \tilde{v}_{pqv})をラマンシフトと呼ぶ.このシフトは分子のエネルギー準位の遷移が振動状態の変化に依るものであると、100~4000cm⁻¹範囲である。

実際、入射光(周波数₀)が物質に照射されると二種類の散乱が生じる。一つは周波数が入射光 と等しく₀であるレイリー散乱、もう一つは周波数が₀±_Rに変化するラマン散乱である。ラ マン散乱のうち周波数が₀-_Rの方をストークス散乱、周波数が₀+_Rの方を反ストークス散 乱と呼ぶ。ストークス散乱の場合、光は自らのエネルギーを分子に与え分子を励起するが、反ス トークス散乱の場合は、光は分子からエネルギーを奪い分子はより低い準位に下がり、光のもつ エネルギーは増加する。このことを Fig.2-7 にエネルギー準位図をかいて表した.

ラマン散乱は、光による電磁波の電気ベクトルによって生じた、散乱分子の誘導分極に基づく古



Fig.2-7 エネルギー準位図

典論に基づいてラマン散乱を考えてみる.

ある分子の位置に電場 E が発生しているとき、この分子に誘起される双極子モーメント P は $P = \alpha E$

と表される.このときαは分極テンソルという.この式を成分表示すると、

$$\begin{pmatrix} P_X \\ P_Y \\ P_Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{XX} & \alpha_{XY} & \alpha_{XZ} \\ \alpha_{YX} & \alpha_{YY} & \alpha_{YZ} \\ \alpha_{ZX} & \alpha_{ZY} & \alpha_{ZZ} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_X \\ E_Y \\ E_Z \end{pmatrix}$$

となる.

この分子が振動数 _Rの周期運動(回転、振動、電子の運動)をしているとすると、分極テンソルの各成分も振動数 _Rで変化することになる.つまり

 $\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha}_0 + \boldsymbol{\alpha}_1 \cos 2\pi \boldsymbol{v}_R t$

と書くことができる.ここで α_0 は時間に依存しない成分、 α_1 は振動数 $_{
m R}$ で時間変化する成分の振幅とする.

更に

 $\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_0 \cos 2\pi \boldsymbol{v}_0 t$

と電場 E が周波数 0 で時間変化しているとすると、双極子モーメント P は

 $\boldsymbol{P} = \boldsymbol{\alpha} \boldsymbol{E} = \boldsymbol{\alpha} \boldsymbol{E}_{0} \cos 2\pi v_{0} t = \boldsymbol{\alpha}_{0} \boldsymbol{E}_{0} \cos 2\pi v_{0} t + \frac{1}{2} \boldsymbol{\alpha}_{1} \boldsymbol{E}_{0} \cos 2\pi (v_{0} + v_{R}) t + \frac{1}{2} \boldsymbol{\alpha}_{1} \boldsymbol{E}_{0} \cos 2\pi (v_{0} - v_{R}) t$

となる.

この式は、Pが振動数。で変動する成分と振動数。± Rで変動する成分があることを示している.周期的に変動するモーメントを持つ電気双極子は、自らと等しい振動数の電磁波を放出する. (電気双極子放射)つまり物質に入射光(周波数。)が照射された時、入射光と同じ周波数。 の散乱光(レイリー散乱)と周波数の異なる散乱光(ラマン散乱)が生じる事がわかる.この式 において、第二項は反ストークス散乱(。+ R)第三項はストークス散乱(。- R)に対応す る.この式ではストークス散乱光と反ストークス散乱光の強度が同じであることを表しているが、 実際はストークス散乱光の方が強い強度を持つ.散乱光の強度は、入射光とエネルギーのやり取 りをするエネルギー準位にいる分子の存在確率に比例する.エネルギー準位Eに分子が存在する 確率は、ボルツマン分布に従うと考えると、より低いエネルギー準位にいる分子のほうが多い. よって、分子がエネルギーの低い状態から高い状態に遷移するストークス散乱の方が、分子がエ ネルギーの高い状態から低い状態に遷移する反ストークス散乱より、起きる確率が高く、その為 散乱強度も強くなる.

詳しくはラマン散乱の散乱強度 S は

 $S = K(v - v_{ab})^4 |\alpha|^2 I$

ここで、 _{ab}及び は、

$$v_{ab} = \frac{E_b - E_a}{h}, \qquad \alpha = \frac{e^2}{m} \sum \frac{f_{ij}}{v_{eij}^2 - v^2}$$

で与えられる.この時、

- K:比例定数
 - :励起光の振動数
- I: 励起光の強度
- *E_a*: 励起光入射前の分子のエネルギー準位
- *E*_b:入射後のエネルギー準位
- h:プランク定数
- *e*:電子の電荷
- *m*:電子の質量
- f_{ii} :エネルギー準位 Ea と E_b 間の電子遷移の振動強度
- _{eii}:エネルギー準位 Ea と *E_b* 間の電子遷移の振動数

である。この時*v* ≈ *v_{ab}* という励起光が入射されると、の分母が急激に大きくなる.この結果、ラマン散乱の強度が非常に大きくなる.この現象を共鳴ラマン散乱と呼ぶ.

()ラマン分光法による SWNT の分析

単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルには大きく分け二つの特徴がある。一つは 1590cm⁻¹付近に現れるストレッチングモードと呼ばれる大きなピーク、そして 200 c m⁻¹付近のブ リージングモードと呼ばれる小さなピークである.

まずストレッチングモードのスペクトルから見ていく.

理論計算による単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルの解析によると、一番大きな1592 cm⁻¹のピークはグラファイトに特徴的なフォノン分散に帰属するスペクトルで、Gバンドと呼ばれる。これは単層カーボンナノチューブの炭素が規則正しい六員環の構造を持っている事に対応する。1566 cm⁻¹のピークは単層カーボンナノチューブが円筒構造を持つ事から生じた新しい周期性によるゾーンホールディングによるものである。これら二つのピークが単層カーボンナノチューブの存在を表している。また、金属チューブが共鳴する場合には、1500 cm⁻¹付近に BWFとよばれるピークが現れる.

1350cm⁻¹ 付近のスペクトルの小さな盛り上がりは、グラファイト面内の乱れ及び欠陥の存在を示し、Dバンドと呼ばれる.

DバンドとGバンドとのスペクトルの強度の比から炭素カーボンナノチューブの収率をある程度 見積もることが出来る.

200cm⁻¹付近のブリージングモードは、単層カーボンナノチューブの直径方向の振動周波数に依存している。つまり、このスペクトルにより単層カーボンナノチューブの直径を知る事が出来る. 計算によると、単層カーボンナノチューブのブリージングモードのラマンシフトが rcm⁻¹であると、単層カーボンナノチューブの直径を*d* nm とすると、

 $d = 248/_{\rm r}$

で表されることが求められている.

またブリージングモードの振動数は基本的にカイラリティ(*n,m*)に依存しないことが知られている. またラマン分光で見ることの出来るブリージングモードはいずれも共鳴ラマン効果のスペクトル である.つまり、試料中の単層カーボンナノチューブの直径分布が同じであっても、励起光の波 長が異なればスペクトルは変化してしまう.よって、一つの波長の励起光でのラマンスペクトル のみで直径分布を議論することは完全ではない.

2.4.2 TGA (thermogravimetric analyzer) による分析

TGA(熱重量分析装置)は、分析したい試料を加熱し、温度を一定の割合で上昇させる際に生 じる重量変化を測定する装置である.空気中で試料を加熱すれば、それぞれの成分の熱酸化安定 性の違いにより、安定性の低い物質から順に燃焼していくので、試料の重量変化を連続的に測定 することで、もとの試料に含まれるそれぞれの成分の重量比を見積もることが出来る.本研究で は、生成した試料中の、ゼオライト及び触媒金属(Fe-Co) SWNT、非晶質(アモルファス)カ ーボンの割合から、SWNTの収率を見積もるために使用した.

第3章 実験装置

3.1 触媒 CVD 装置

原料ガスとしてメタンガス(CH₄)やアセチレン(C₂H₂)を用いる一般的な触媒 CVD 法と 異なり、本研究では、常温で液体であるアルコール(エタノール C₂H₅OH、メタノール CH₃OH) を原料ガスとして用いたため、実験装置には、アルコールの蒸発を促進する機能ならびに蒸気圧 の制御機能が求められた.そこで、アルコールの蒸発の促進、制御のため、

・実験装置内を真空状態にする

・アルコールを加熱(または冷却)する

という方法を採用し、その機能を実現するため、真空ポンプで強制排気し、また、必要に応じて アルコール供給方法(加熱、冷却、常温、キャリアガスとの混合など)を選択できるように、数 パターンのアルコール供給装置を製作した。実験装置の概要を以下に示す。なお、以下の実験装 置は、本研究室のレーザーオーブン装置を元に製作した。

3.1.1 CVD 装置 A



Fig.3-1 CVD 装置 A

CVD 装置 A (Fig.3-1)では、あらかじめ触媒を担持させておいたゼオライトを、石英ボートにのせて、石英管の中心部に配置し、ビーカーに入れたアルコールを真空デシケータのなかに入れて、真空ポンプにより装置全体を減圧することでアルコールを蒸発させ、電気炉で加熱された石英管内にアルコール蒸気を流すことで触媒とアルコールを反応させる.電気炉が十分に昇温するまでの間は Ar ガスを流しておき、混入物との触媒の反応を防ぐ.

電気炉:

製造元 アサヒ理化製作所

形式 セラミック電気管状炉 ARF-30K

温度調節器:

製造元 アサヒ理化製作所

形式 管状炉対応温度コントローラー AMF-C

デジタルマノメーター:

製造元 COPAL ELECTRONICS

形式 PG-100

真空チャンバー (大、小): 製造元 京和真空

石英管:

製造元 大成理化工業 形式 Q-26 内径 27.0±1.0[mm] 肉厚 1.8±0.4[mm] 長さ 1000[mm]

ピラニ真空計: 製造元 ULVAC

形式 GP-15

油回転ポンプ:

製造元 ULVAC 形式 GLD-200 吸引能力 200 [l/min]

真空デシケーター:

製造元 大成理化工業株式会社 形式 416-22-86-35

石英ボート:

製造元 大成理化工業株式会社

形式 176-16-33-02

3.1.2 CVD 装置 B



Fig.3-2 CVD 装置 B

CVD 装置 B では、アルコールの蒸気圧を制御するために、アルコールをフラスコに入れて、温度 計を見ながらマントルヒーターでアルコール温度を制御することが出来る.アルコールの供給以 外の部分は、CVD 装置 A と同様である.

フラスコ:

製造元	大成理化工業株式会社
形式	371-13-02-05

ヒーター:

製造元	大成理化工業株式会社
形式	774-60-91-27

赤液棒状温度計:

製造元	大成理化工業株式会社
形式	801-53-06-05

3.1.3 CVD 装置 C



Fig.3-3 CVD 装置 C

CVD 装置 C では、CVD 装置 B のマントルヒーターの替わりに、冷水と氷をビーカーに入れて、 アルコール温度を低温がわに制御した.アルコールの温度制御以外の部分は、CVD 装置 A と同様 である.

3.2 観察装置

3.2.1 透過型電子顕微鏡(TEM)

本研究においてTEMは東京大学工学部超高圧電子顕微鏡室のJEM2000FX、JEM2000EX を 使用する.試料はメタノール中で超音波分散器によって分散させ、上澄み液をマイクログリッド 上に落とし、真空デジケーターで乾燥させたものを用いる.

透過型電子顕微鏡:

東京大学工学部超高圧電子顕微鏡室 JEM2000FX 、JEM2000EX

超音波分散器:

製造元 ブランソン形式 3510J-DTH

マイクログリッド貼付メッシュ: 製造 日新 EM 株式会社

真空デジケーター: 製造元 大成理化工業株式会社 形式 416-22-86-35

3.2.2 走查型電子顕微鏡 (SEM)

S E Mは東京大学工学部産業機械工学科畑村・中尾研究室の SEM を使用した. 試料は導電性両面テープに貼り付け直接観察した.

3.3 熱重量分析装置(TGA)

製造元 セイコーインストルメンツ株式会社形式 TG/DTA6300



Fig.3-4 ラマン分光装置

3.4 ラマン分光装置

ラマン分光法に用いるレーザー発信機,光学機器及び分光器を Fig.3-4 に示す.

3.4.1 レーザー発信機

今日最もラマン分光用光源として多用されている Ar レーザーを採用した.ラマン分光において 光源としての必須条件である発振線幅が分解能に比べ小さいことが求められ, Ar レーザーはその 条件を満たしている.

ラマン散乱がレイリー散乱に比べ 10⁻⁶ 程度と非常に弱いため,レーザーパワーが強くなければ ならないが,あまり強すぎてしまうと試料である単層カーボンナノチューブが熱で変化する恐れ があるため,パワーの調節が必要である.

Ar レーザー発振器:

製造元	Uniphase
形式	2114-30 SLUW

3.4.2 光学系

ラマン分光法において最も重要なことが,いかにレイリー散乱光を排除し,ラマン散乱光を多 く分光器に導くかということである.

まず, Ar レーザー発振器から発振されたレーザー光をプラズマラインフィルターに通す.この プラズマラインフィルターは 488nm の波長の光は通すが, それ以外の波長の光は通さないフィル ターであるため,ここでレーザー光の波長は488nmのみとなる.その後,鏡を反射しレンズを通 じてレーザー光は試料に当たる.そこで,レイリー散乱及びラマン散乱が生じ,これらはレンズ 及び収束レンズを通じ,スリット上に集光される.スリットの直前で,ノッチフィルターを通る ことで488nmの光が取り除かれる.以上の光学系により,ラマン散乱だけが分光器入ることになる.

この光学系の F 値 (光の明るさの目安) F_0 は,

 $F_o = \frac{L}{D}$ (ここで*L*は収束レンズとスリットとの距離,*D*は収束レンズの直径) で得られる.

> プラズマラインフィルター(488+2-0[nm]): 製造元 Melles Griot

プリズム(大):

製造元 シグマ光機株式会社 形式 RPSQ-15-4M

プリズム(小):

製造元 シグマ光機株式会社 形式 RPB2-05-550

レンズ:

製造元 アサヒペンタックス 形式 SMC PENTAX-M f=50mm

収束レンズ(f=160 mm):

ノッチフィルター (Holographic Super Notch-Plus): 製造元 Kaiser Optical Systems 形式 HSPF-488.0-1.0

3.4.3 試料台

ラマン分光は,レイリー散乱に対し非常に弱いラマン散乱を捕らえる必要があり,光学系のセッ ティングは慎重に行う必要がある.そこで,試料台は XYZ の三方向の微調節が可能なものを用い た.
XYZ 軸ラックピニオンステージ (垂直):

製造元 シグマ光機

形式 TAR-34805L(-701)

ポ - ル:

製造元 シグマ光機 形式 PO-12-100 (-20-100)

L 型ブラケット

製造元 シグマ光機 形式 LBR-3440(-108-(7))

3.4.4 分光器

ラマン分光法において分光器の性能は,その分解能,明るさ及び迷光除去度で決まる.分解能 を厳密に定義するのは困難であるが,ラマン分光法のような発光スペクトルを観測する分光法で は,ある一定のスリット幅で無限に鋭いスペクトルをもつ入射光を観察したときに得られるであ ろうスペクトル形状(スリット関数)の半値全幅をそのスリット幅での分解能の実用的な目安と する.

このときスリット幅とは,機械的スリット幅(S_m)及び光学的スリット幅(S_p)の二つがある. この両者は

 $S_{v} = d_{\tilde{v}}S_{m}$ (ここで $d_{\tilde{v}}$ は分光器の線分散)

という関係を持つ.本研究で用いるラマン分光器 (ツェルニー・タナー型)において,線分散は $d_{\tilde{v}} \sim \frac{\tilde{v}^2}{f_2 Nm}$

(ここで \tilde{v} はスペクトル線の中心波数, f_2 はカメラ鏡の焦点距離,Nは回折格子の刻線数,mは使用する回折光の次数)

で表される.

明るさの目安は F 値で表される.分光器の F 値を Fs とすると,

$$F_s = \frac{f_1}{D}$$

(但しDは $\frac{1}{4}\pi D^2 = L^2$ で与えられる.ここで f_1 はコリメーター鏡の焦点距離,Lは回折 格子の一辺の長さ)

F 値は小さいほど分光器が明るいことを示す.しかし F 値を小さくしようと焦点距離を小さく すると,線分散が大きくなり分解能が低下してしまう. この分光器の F 値 (F_s) と集光光学系の F 値 (F_o) とが一致するとき,集光光学系と分光器全体としての光学的効率が最大となる.これを F マッチングと呼ぶ.

分光器:

製造元 Chromex 形式 500is 2-0419

3.4.5 検出器

本研究で検出器は電化結合素子(Charge Coupled Device, CCD)を用いた,マルチチャンネル型 である.CCD はその光感度を得る為,水冷により-65 程度まで冷却することで熱雑音を減らし, また長時間積算によって,検出効率を稼ぐ.

検出器:

製造元	Andor
形式	DV401-FI

第4章 実験

4.1 実験 (エタノールからの SWNT 最適生成条件の探索)



Fig.4-1 に実験 に用いた実験装置の概略図を示す。

Fig.4-1 CVD 装置 A

実験 では、電気炉温度を550 から900 までの間で50 もしくは100 刻みで変化させ、そ れぞれの温度で10分間エタノールを流し、SWNTの生成を試みた.電気炉温度を反応温度まで上 昇させる間は、Arガスを300torrの圧力で流した.また、このArガスを流しながら昇温するプ ロセスの影響を一定にするため、どの温度で反応させるときも、一度800 まで昇温させてから、 目的の温度に電気炉を再設定し、さらに電気炉の温度が反応温度で安定したのを確認した後、エ タノールを流して生成実験を行った.生成した試料は、SEM(scanning electron microscopy)、TEM (transmission electron microscopy)及びラマン分光器で分析した.また、最適と思われる温度条件 (800)について、反応時間を5分、10分、30分、120分と変化させ、反応時間のSWNTの直 径分布に与える影響についてラマン分光法で分析した.さらに、以上の実験により生成された試 料のうち、最適生成条件で生成されたと思われるものについて、SWNTの収率を見積もるために、 TGA(熱重量分析)により分析した.以下に生成実験の手順を示す.

(実験手順)

予め、触媒金属(Fe-Co)を含侵担持させ、乾燥機(80)に入れて乾燥させておいた USY ゼ オライト 30mg を計りとり、石英ボートにのせ、石英ガラス管の中央部に配置し、石英ガラス管 を2つの真空チャンバーに接続する。同時に、ビーカーに原料ガスとなるエタノールをいれ、そ れを真空容器 内に置き、ふたを閉め、コック を閉じる.次に、油回転ポンプで石英ガラス管 及び真空チャンバー内を真空にした後、コック を開き、真空容器 内部の空気を排気し、エタ ノール蒸気のみで満たされた状態にし、コック を閉じる.次に、微流量コック を全開にして、 アルゴンガスをコック で圧力約300torr に調整して流しながら、電気炉を800 まで昇温させ、 次に反応温度に再設定し、電気炉温度(石英管温度)が反応温度で十分に安定するまで待つ.温 度が安定したら、微流量コック を閉じ、コック を閉じてアルゴンガスを止め、大流量コック

を全開にして真空チャンバー及び石英管内を真空にした後、デジタルマノメータ及びピラニ真 空計により圧力を確認しながらコック をゆっくりと開き、エタノール蒸気を石英ガラス管に流 し、反応を開始する.反応が終了したら、直ちにコック を閉じ、電気炉のスイッチを切ったの ち、大流量コック を閉じて、その後直ちに電気炉を開き、小型扇風機で冷却する.

4.2 実験 (メタノールからの SWNT 最適生成条件の探索)

実験 と同様の装置、方法で、原料ガスをメタノール(CH₃OH)に変更して SWNT 生成実験 を行った.実験 では、反応時間を 10 分間に固定し、電気炉温度を 500 から 800 の範囲で変 化させて、それぞれの温度で SWNT の生成を試みた.生成した試料は、TEM(transmission electron microscopy)及びラマン分光器で分析した.

4.3 実験 (流量、圧力依存性)

実験 で用いた実験装置の概略を Fig.4-2、Fig.4-3 に示す。



Fig.4-2 CVD 装置 B



Fig.4-3 CVD 装置 C

実験 では、反応時のガス流量の影響を調べるため、原料ガスであるエタノールをフラスコに 入れて、マントルヒーターで加熱し、温度制御をすることで(45)エタノールの蒸気圧をピラ ニ-真空計目盛りで(注)で一定値(約15torr)にコントロールして、反応時の流量を制御しなが らSWNTの生成実験を行った(CVD装置B)(試料3-).また、マントルヒータでは、加熱はで きるが冷却はできないので、反応時の流量を低流量側に制御するために、氷水を満たしたビーカ ーの中にエタノールを入れたフラスコをつけるという方法でエタノール蒸気圧をピラニ-真空計 目盛り(注)で一定値(約1torr)に制御して実験を行った(CVD装置C)(試料3-).電気炉の 温度は800 に固定し、エタノールの供給方法以外は、すべて実験 と同様に行った.生成した 試料は、ラマン分光法で分析した.

注:ピラニ - 真空計に表示される圧力は乾燥空気の場合の圧力であるため、本来の値を知るには 校正が必要であるが、本研究では、ピラニ - 真空計を、エタノール蒸気圧を一定に保つために用 いているため、目盛りの値自体については問題とせず、その値の大小のみを問題とし、結果とし て計測される流量の数値で現象を判断する.

4.4 実験 (触媒の温度履歴の SWNT 直径分布への影響)

SWNT の直径分布には、一般的に反応温度を上げると太いチューブが多くなり、温度を下げる と細いチューブが多くなる傾向がある.その原因として、反応温度が高温になると、金属触媒微 粒子が焼結して大きくなり、その触媒金属微粒子の直径が、SWNT の直径に反映されているとい う仮説が有る.実験 では、SWNT の生成機構に関連して、触媒の焼結が SWNT の直径分布に与 える影響を調べるために、以下の実験を行った.また、本実験により、実験 、 において行っ た、原料ガスを流す前に、触媒に一度 800 を経験させるプロセスの影響についても考察できる と思われる.

実験 では、実験 と同様の装置を用いて、次の2通りの方法でSWNT生成を行った.一方の 試料(試料4-)は、まずは電気炉温度を900 に設定し、アルゴンガスを流しながら900 まで 昇温し、そのままアルゴンガスを流しながら1時間電気炉温度を900 に保ち、その後電気炉温 度を650 に再設定し、電気炉温度が650 まで下がるのを待って十分に温度が安定したのち、 Ar ガスを止め、エタノールを10分間流した。もう一方の試料(試料4-)は、実験 と同様の 方法で(ただし、温度は800 まで上げずに、初めから650 に設定)電気炉温度を650 に設定 してアルゴンガスを流しながら昇温し、Ar ガスを止めた後、直ちに650 でエタノールを10分間 流した。もう試料を回収後、それらの試料の直径分布をラマン分光法により比較した.

第5章 結果

5.1 実験 (エタノールからの SWNT 最適生成条件の探索)

実験 において、反応前の Fe-Co 触媒を担持した状態の USY ゼオライトは肌色をしているのに 対し、反応後の試料は、黒色もしくは灰色に変化していた.反応時間を10分として、電気炉温度 を900、800、700、650、600、550と変化させたとき、生成した試料の色は、900 と600 では灰色がかった黒、550 では灰色であり、他の温度では黒色であった.

5.1.1 実験条件

本実験では、実験装置の性質上、エタノールの圧力、流量などのパラメーターについては、エ タノールの初期温度(室温)や、実験装置固有の真空ポンプ能力、石英管直径、真空デシケータ 容積等により決まる特定の値となる.

()エタノールの圧力

実験 で用いた CVD 装置 A では、エタノール圧力を制御することは出来ない.したがって、 反応時間を 10 分間に固定して、電気炉温度 900 、800 、700 、650 、600 、550 の場合 についてそれぞれ実験をした場合に、各実験において多少のばらつきがあるものの、ピラニ真空 計圧力値の時間変化については一定の傾向を示した.なお、ピラニ - 真空計の示す圧力値は、ガ スが乾燥空気の場合の値であるため、ガスがエタノールの場合の真の値を知るためには校正が必 要である.

具体的な圧力変化の例として、電気炉温度 900 の場合の圧力変化を Fig.5-1 に示す(圧力値未 校正). 圧力変化の傾向は、他の温度でも、ほぼ 900 の場合と同様であった.



Fig.5-1 エタノール圧力の時間変化(圧力値未校正)

()エタノールの流量

実験 におけるエタノール流量は、実験開始時に装置内を真空にしたときに蒸発するエタノー ル重量を無視すると、各電気炉温度において多少のばらつきがあるものの、平均して、10分間で 約6gのエタノールがビーカーから減少していた.()で示したように、反応中にエタノール圧 力が変化しているため、各時間での流量を求めるのは難しいが、流量の平均値を10分間で6gの エタノールが流れたとして求めると、標準状態の体積に換算して、約290sccmとなる.

5.1.2 TEM、SEM による観察

()電気炉温度 800、反応時間 10 分の試料

 Fig.5-2、Fig.5-3、Fig.5-4 に、電気炉温度 800
 、反応時間 10 分の条件でエタノールを原料ガス

 として生成した試料の TEM 写真、Fig.5-5 に、同試料の SEM 写真を示す .

Fig.5-2 において、中央右よりに、対になった濃い2本の線として写っているのが SWNT であり、 上下左右方向に走る幾本もの線は、SWNT がバンドル(束)状になったものである.Fig.5-2 より、 エタノールを原料ガスとして、触媒 CVD 法により SWNT が生成されたことが分かる.

Fig.5-3 は、Fig.5-2 と同じ試料を低倍率で写した TEM 写真である.画面全体にわたって、帯状に、曲がりくねって重なりあっているものが、SWNT のバンドルであり、画面左上に黒く写っている物体は、担体として使用した USY ゼオライトである.Fig.5-3 により、電気炉温度 800 、反応時間 10 分の条件では、生成後の試料中に、SWNT とゼオライト以外の生成物はほとんど無く、また、ほとんどの SWNT はバンドル状になっていることが分かる.

Fig.5-4 の写真は、Fig.5-1 の写真をさらに拡大したものである Fig.5-4 により、電気炉温度 800 、 反応時間 10 分の条件で生成した SWNT の表面には、アモルファスカーボンなどの生成物はほと んど無いことが分かる.

Fig.5-5 は、電気炉温度 800 、反応時間 10 分の条件で生成した試料の SEM 写真である.TEM 観察により、この試料中にはゼオライトと SWNT 以外の生成物はほとんど無いことが分かってい るため、Fig.5-5 において、白く細長い糸くずのように見えるものは SWNT であり、大きな塊のよ うに見えるものが、触媒担体の USY ゼオライトであるといえる.また、SWNT の直径は1ナノメ ートル程度であるため、SWNT 一本では SEM による観察は不可能であることから、糸くずのよう に見えるのは SWNT のバンドル(束)であるといえる.SEM による観察は、TEM のように試料 を一度分散させる必要が無いため、生成した試料を直接観察することが出来る.したがって、 Fig.5-5 により、電気炉温度 800 、反応時間 10 分の条件で生成された SWNT は、生成した時点ですでにバンドル状になっている事が分かる.

()電気炉温度 650、反応時間 10 分の試料

 Fig.5-6、Fig.5-7 に、電気炉温度 650 、反応時間 10 分の条件でエタノールを原料ガスとして生

 成した試料の TEM 写真を示す .

Fig.5-6 において、画面左側に見えるのが、SWNT のバンドルである.電気炉温度 650 、反応 時間 10 分の条件では、上記の 800 の条件で生成された SWNT と比べて、SWNT の壁面の投影で ある対になった二本の線が、はっきりしていない.これは、SWNT の表面に、アモルファスカー ボンがこびりついているためだと考えられる.また、画面右側には、中心が空洞、もしくは黒く 見える物質を中心にもつ、炭素の粒子状の塊(ナノパーティクル)が存在している.Fig.5-6 から、 電気炉温度 650 、反応時間 10 分の条件では、SWNT の他に 800 の条件の時にはほとんど存在 しなかった、アモルファスカーボンと、ナノパーティクル生成したことがわかる.

Fig.5-7 は、Fig.5-6 と同じ電気炉温度 650 の試料の別の部分の TEM 写真である.Fig.5-7 にお いて、左下に見える黒く大きな物体は、触媒担体の USY ゼオライトである.Fig.5-7 には、Fig.5-6 に見られる SWNT はほとんど写っておらず、かわりに、直径 50nm 程度の、厚い壁面をもつ、中 空円筒構造の細長い物体と、ナノパーティクルが存在していることがわかる.中空円筒構造の細 長い物体は、多層カーボンナノチューブ(MWNT)である.Fig.5-7 から、電気炉温度 650 、反 応時間 10 分の条件では、800 の条件の時にはほとんど存在しなかった MWNT が生成した事がわ かる.



Fig.5-2 電気炉温度 800 反応時間 10min の試料(TEM 写真)



Fig.5-3 電気炉温度 800 反応時間 10min の試料(低倍率)(TEM 写真)



Fig.5-4 電気炉温度 800 反応時間 10min の試料(高倍率)(TEM 写真)



Fig.5-5 電気炉温度 800 反応時間 10min の試料(SEM 写真)



Fig.5-6 電気炉温度 650 反応時間 10min の試料(TEM 写真)



Fig.5-7 電気炉温度 650 反応時間 10min の試料(TEM 写真)

5.1.3 ラマン分光法による分析

() SWNT の同定と最適生成温度

Fig.5-8~Fig.5-13 に、実験 において、反応時間を 10 分として、電気炉温度を 900 、800 、
 700 、650 、600 、550 に設定した場合の、それぞれのラマンスペクトルを示す.各図において、左上の四角形のエリアには、200 cm⁻¹付近のブリージングモードのスペクトルを拡大して表示した.また、Fig.5-14、Fig.5-15 に、Gバンド付近の温度による比較を示す.

Fig.5-8~Fig.5-13 のすべてのラマンスペクトルで、1590 cm⁻¹付近に非常に鋭いピークが存在していることが分かる.このピークは、グラファイトに特徴的なピークである G バンド (graphite band)である.また、Fig.5-8~Fig.5-10 (電気炉温度 900 ~700)においては、1566 cm⁻¹付近に、SWNT が円筒構造をもつことから生じる新たな周期性による、ゾーンホールディングが生じたために現れるとされるピークがはっきりと確認できる.また、Fig.5-14、Fig.5-15 により G バンド付近のラマンスペクトルを詳細に見ると、温度が下がるにつれて、1550 cm⁻¹付近に幅の広い盛り上がりが生じていることが分かる.このピークは金属チューブが共鳴することにより生じるピーク (BWF)であると思われる.これらのピークと、Fig.5-8~Fig.5-12 のすべてのラマンスペクトルで確認できる、200 cm⁻¹付近のブリージングモードのスペクトルにより、電気炉温度 900 ~600 の範囲では、エタノールから触媒 CVD 法により SWNT を生成することが出来たことが確認できる.

以上のピーク以外に、1350 cm⁻¹付近に、温度が下がるにつれて増加しているピークが確認できる.このピークはDバンド(disorder band)と呼ばれ、グラファイト面内の乱れ、欠陥構造に起因しており、試料中の非晶質(アモルファス)カーボンや、グラファイトの格子欠陥に対応するピークである.温度が下がるにつれて D バンドが増加していることから、低温(700 以下)の状態で生成された試料では、非晶質カーボンやグラファイトの欠陥構造が増加していることが分かる.SWNTの最適生成温度を、非晶質カーボンや欠陥構造が最も少なく、かつ SWNT 収量が最も多くなる温度だと考えると、Dバンドが少ないという条件は、少なくともその温度が SWNT 最適生成温度であるために必要な条件であるといえる.したがって、ラマンスペクトルから判断される最適生成温度は、D バンドが最も少ない 900 であるといえる.しかし、900 で生成された試料の色が、灰色がかっていたことから、900 の試料は生成量が少ない可能性があることを考え、本実験における最適生成温度は 800 とした.

() 直径分布の温度依存性

Fig.5-16 に、電気炉温度 900 、800 、700 、650 、600 の条件で生成された試料及び、本研究室のレーザーオーブン装置によりレーザーオーブン法で生成された SWNT のブリージングモードのスペクトルを示す.なお、SWNT の直径を見積もるために、一般的に、簡易的にラマンシフトから SWNT 直径を計算するのに用いられている計算方法(248 をラマンシフト *cm*⁻¹で割っ

た値 d を SWNT 直径 d nm とするという方法)を用いて、図の上部横軸に SWNT の直径の目安を示した.

Fig.5-16 を見ると、まず、本実験により得られた SWNT の直径分布は、レーザーオーブン法に より生成された SWNT の直径分布と比較して、プリージングモードに現れたスペクトルのピーク のラマンシフトが大きいことから、細い傾向にあるということが分かる.また、本実験により得 られた SWNT については、電気炉温度が高くなるにつれて、ラマンシフトの小さい領域のピーク が相対的に大きくなっていることから、電気炉温度が高くなると、太い直径の SWNT が相対的に 多くなる傾向があることが分かる.

() ラマンブリージングモードの理論計算との照合

さらに詳しくブリージングモードのスペクトルを解析するため、斎藤理一郎の計算方法で理論 計算された「片浦プロット」(片浦らにより初めてプロットされたためこう呼ばれる)を Fig.5-17 に示す⁽¹⁶⁾.「片浦プロット」は、すべてのカイラリティーの SWNT について、そのバンドギャッ プエネルギーを理論計算によって求め、それぞれのカイラリティーの SWNT について、縦軸をバ ンドギャップエネルギー、横軸をそれに対応するラマンシフトとして、金属チューブか半導体チ ューブかで色分けをしてプロットしたものである.「片浦プロット」を使えば、励起光のエネルギ ーに対応するバンドギャップを持つような SWNT の(すなわちその励起光波長で共鳴する SWNT の)カイラリティー及びそのラマンシフトをひと目で確認することが出来る Fig.5-15 に示した「片 浦プロット」では、上部横軸にラマンシフトを、下部横軸にはラマンシフトの値から簡易的に SWNT 直径を計算するのに一般的に使用されている計算式(248 をラマンシフト cm⁻¹で割った 値 dを SWNT 直径 d nm とする)を用いて計算された、上部横軸のラマンシフトに対応する SWNT の直径が示されており、また、本研究で使用した励起光波長(488nm)に対応するバンドギャッ プエネルギー±0.1eV の範囲が、2.54eV 付近を中心に 3 本の直線(緑色)で示されている.この 直線の示す範囲の内側にある SWNT が、理論計算により、本研究に用いた励起光で共鳴すると予 測されるカイラリティーの SWNT である.

実際に、本研究で測定されたラマンブリージングモードのスペクトル(Fig.5-8~Fig.5-12の左上及びFig.5-16)を「片浦プロット」を使って分析すると、まず、測定された $250 \, cm^{-1}$ 付近のピーク及び $300 \, cm^{-1}$ 付近のピークについては、「片浦プロット」で $2.5 \, eV$ 付近の直線の内側の範囲を見ると、金属チューブのみが共鳴する領域であるため、金属チューブのピークであると推測される.また、 $200 \, cm^{-1}$ 付近のピークについては、「片浦プロット」では半導体チューブのみが共鳴する領域であるため、半導体チューブのピークであると考えられる.本研究では、SWNT 生成温度が下がるにつれて、半導体チューブと推測される $200 \, cm^{-1}$ 付近のピークが相対的に小さくなり、金属チューブと推測される $250 \, cm^{-1}$ 及び $300 \, cm^{-1}$ 付近のピークが相対的に小さくなっているが、金属チューブに対応するといわれる $1500 \, cm^{-1}$ 付近の幅の広いピーク(BWF)も温度が下がるにつれて大きくなっていることから、「片浦プロット」による推測は妥当であると思われる.

()反応時間の影響

Fig.5-18、 Fig.5-19 に、電気炉温度を 800 として、反応時間をそれぞれ 5 分、10 分、30 分、
 120 分として生成した試料の、G バンド付近のラマンスペクトル及び、ブリージングモードのスペクトルを示す .

Fig.5-18 を見ると、反応時間が 5 分の試料では、他の試料に比べて、1500 cm⁻¹付近の盛り上が りがかすかに大きいことが分かる.また、Fig.5-19 のブリージングモードを見ても、反応時間 5 分の試料では、他の試料に比べてわずかに 257 cm⁻¹付近のピークが相対的に大きくなっていると いえる.理論計算によると、257 cm⁻¹付近のピークは金属チューブの共鳴に対応するピークであ るため、反応時間 5 分間の試料では、257 cm⁻¹付近のピークが相対的に大きいことにより 1500 cm⁻¹ 付近の盛り上がりが大きくなったと考えられる.また、反応時間が 10 分以上の試料に関しては、 そのラマンスペクトルに有意な差は確認できないといえる.ラマン分光の結果だけで、本当に反 応時間 10 分の試料と 120 分の試料が大きく違わないとは判断できないが、本研究では、実験効率 についても考慮し、10 分間を最適条件として、以後の実験を行った.







Fig.5-15 レーザーオーブン試料との比較と温度による変化(900 ~800)











5.1.4 TGA (thermogravimetric analyzer) による分析

実験 において、SWNT 最適生成条件に近いと考えられる、電気炉温度 800 、反応時間 10 分の条件で、原料ガスをエタノール、触媒担体を USY ゼオライト、触媒金属を Fe-Co (それぞれゼ オライト重量の 2.5%)として、触媒 CVD 法により生成された試料(以下 エタノール 800 10 分の試料)の TGA (熱重量分析)の結果を Fig5-20 に示す.また、SWNT の同定のための参考資 料として、ライス大学で研究が進められている、一酸化炭素(CO)を原料ガスとした、「HiPco」 (広義の触媒 CVD 法の一種)により生成された SWNT の TGA を Fig.5-21⁽¹⁷⁾に示す.



Fig.5-20 に示した、本実験で得られた試料の TGA と、Fig.5-21 の「HiPco」の SWNT の TGA と を比較すると、本実験のエタノール 800 10 分の試料の TGA が、500 付近から減少を始めて、 800 付近で減少が終了する傾向は、「HiPco」の、精製後 1150 でアニ リング(真空中で加熱 したまま一定時間放置)処理された SWNT の TGA の傾向とほぼ同じであることが分かる.した がって、エタノール 800 10 分の試料中の SWNT の重量は、500 付近から 800 付近の急減少の 部分に対応していると考えられ、このことから、生成された試料全体の約 50 パーセントが SWNT であると見積もることが出来る.また、エタノール 800 10 分の試料の TGA では、800 以降、 残り約 25%を残して重量減少が見られなくなるが、これは、USY ゼオライト及び Fe-Co が燃焼せ ずに残っているためであると考えられ、生成試料全体の 25%が USY ゼオライト及び Fe-Co 触媒 であると見積もることが出来る.また、TGA での 0 から 300 までの加熱により、緩やかに減 少する成分が存在することが確認できるが、この成分については、試料中に存在する非晶質(ア モルファス)カーボンによるものなのか、ゼオライトが吸着した空気中の水分なのか、他の何か であるのかは不明である.以上の結果から、エタノール 800 10 分の試料の質量比は、

SWNT 約 50%

USY ゼオライト+FeCo 触媒約 25%その他(非晶質カーボン?)約 25%

と見積もられ、本実験条件における SWNT の収率は、生成試料基準で 50%、USY ゼオライト+Fe-Co 触媒基準で 200% であると考えられる.

5.1.5 実験 I のまとめ

実験 では、触媒担体を USY ゼオライト、触媒金属を Fe-Co(ゼオライトに対してそれぞれ重量比 2.5%) 原料ガスをエタノールとした触媒 CVD 法により、SWNT を生成した.SWNT の存在は、SEM、TEM、ラマン分光法により確認され、収率は TGA により分析された.SEM、TEM ラマン分光による分析により、本実験条件では、600 ~900 の温度範囲で SWNT の生成が確認され、電気炉温度 800 で生成された SWNT は、非常に高純度で生成されたことが確認された.また、650 で生成された試料中には、SWNT の他に、MWNT が生成されたことが確認された. 試料中の SWNT の直径分布はラマンブリージングモードの分析により、電気炉温度が高いほど太いチューブが多くなる傾向を示すことが分かった.反応時間については、ラマンスペクトルから判断して、必要な時間は 10 分間と見積られた.SWNT の収率は、TGA による分析により、SWNT の生成試料基準で 50%、ゼオライト+触媒金属基準で 200%であると見積られた.

5.2 実験 (メタノールからの SWNT 最適生成条件の探索)

実験 においても、実験 と同様に、反応後の試料は、黒色もしくは灰色に変化していた.反応時間を 10 分として、電気炉温度を 800 、700 、650 、600 、550 、500 と変化させた とき、反応後の試料の色は、550 では灰色がかった黒、500 では灰色であり、他の温度では黒 色であった.

5.2.1 実験条件

実験 でも、実験 同様、実験装置の性質上、メタノールの圧力、流量などのパラメーターに ついては、メタノールの初期温度(室温)や、実験装置固有の真空ポンプ能力、石英管直径、真 空デシケータ容積等により決まる特定の値をとる.

()メタノールの圧力

実験 で用いた CVD 装置 A では、メタノール圧力を制御することは出来ない.反応時間を 10 分間に固定して、電気炉温度 800 、650 、550 の場合についてそれぞれ実験をした場合には、 各実験において多少のばらつきがあるものの、ピラニ真空計目盛り圧力の時間変化については、 ほぼ一定の傾向を示した.なお、ピラニ - 真空計の目盛り圧力値は、乾燥空気の場合のものであ るから、ガスがメタノールの場合の真の値を知るためには校正が必要である.

具体的な圧力変化としては、電気炉温度 800 の場合、反応開始の時点でピラニ-真空計目盛り 圧力値が 30torr ~ 40torr の値を示し、5 分後に 4torr となり、7 分後 3torr 強となり、10 分後には圧 力 3torr になるという変化を示した.(圧力値未校正)

()メタノールの流量

実験 におけるメタノール流量は、実験開始時に装置内を真空にしたときに蒸発するエタノー ル重量を無視すると、電気炉温度が高いほうが、ビーカーに入れたメタノールの減少量が多少多 くなる傾向が見られたが、すべての場合が、10分間で7~7.5gの範囲で減少していた.()で 示したように、反応中にメタノール圧力が変化しているため、各時間での流量を求めるのは難し いが、流量の平均値を、10分間で7gのメタノールが流れたとして求めると、標準状態の流量に 換算して、約490scmとなる.

5.2.2 TEM による観察

()電気炉温度 800、反応時間 10 分の試料

 Fig.5-22 ~ Fig.5-26 に、電気炉温度 800 、反応時間 10 分の条件で、メタノールを原料ガスとして生成した試料の TEM 写真を示す .

Fig5-22 より、メタノールを原料ガスとして、触媒 CVD 法により SWNT を生成することが出来 たことが確認できる.Fig5-22 を見ると、一本の状態の SWNT や、数本がバンドルになった状態 のもの、そして太いバンドル状になったものなど、様々な形態の SWNT が存在することがわかる. これらの、SWNT の壁面の投影である対になった2本の線が、比較的はっきりと見えることから、 SWNT 表面には非晶質カーボンなどの生成物は少ないと考えられる.また、Fig5-22 の所々に、丸 く小さな黒いものが存在しているが、これは触媒微粒子の TEM 像であると考えられる.これらの 触媒微粒子の多くは、SWNT の端部とつながっているように見える.

Fig.5-23 は、同じ試料をさらに低倍率で撮影した TEM 写真である.画面の大部分に網目状に広がっているものが、SWNT のバンドルであり、画面上部にある大きな塊は触媒担体のゼオライトである.また、Fig.5-23 の所々に、黒い微粒子状のものが存在しているのが確認できるが、これは焼結した触媒金属微粒子だと思われる.

Fig5-24、Fig5-25 には、SWNT の先端部と思われる TEM 像が確認できる.Fig5-24、Fig5-25 により、本実験で生成された SWNT の中には、先端部が閉じた構造を持つものがあることが分かる. また、先端の開いた SWNT については見つけることは出来なかった.

Fig.5-26 には、画面中心部左上よりに、金属微粒子と思われる TEM 像が確認できる.この金属 微粒子の周りに見える一重の線は、グラファイト状の1枚の炭素シートの像である.また、この 金属微粒子の右側と左下側に、それぞれ間隔約 4nm と約 2.5nm の対になった濃い2本の線が出て いることがわかる.1本の SWNT の TEM 像では SWNT 壁面の投影はここまで濃くなるとは考え にくいことと、対になった線の間隔が、1本の SWNT の直径としてはかなり太いことから、これ らの TEM 像は、SWNT 数本のバンドルの TEM 像であると考えられる.また、この触媒微粒子を よく見ると、左下側の SWNT バンドルと接続している触媒微粒子と、右側の SWNT バンドルと接 続している触媒微粒子が、雪だるま状につながって、ひとつのより大きな触媒微粒子を形成して いることがわかる

()電気炉温度 650、反応時間 10 分の試料

Fig.5-27、Fig.5-28 に、電気炉温度 650 、反応時間 10 分の条件で、メタノールを原料ガスとし

て生成した試料の TEM 写真を示す.650 の試料の TEM 観察では、800 のときに見られたよう な、大規模な SWNT バンドルの集団は少なく、Fig.5-27、Fig.5-28 に見られるように、SWNT は小 規模な集団で存在しており、所々にアモルファスカーボンの塊のようなものも発見された.また、 Fig.5-27 を見ると、ゼオライトの表面にはアモルファスカーボンと思われるものが積もっているよ うに見える.また、画面左下の SWNT が生え出しているように見える部分については、アモルフ ァスカーボンが積もっていないように見えるが、この TEM 写真だけでは、SWNT がその部分から 本当に生え出しているのかは判断できない.



Fig.5-22 電気炉温度 800 反応時間 10min の試料(TEM 写真)



Fig.5-23 電気炉温度 800 反応時間 10min の試料(低倍率)(TEM 写真)



Fig.5-24 SWNT の先端 1

Fig.5-25 SWNT の先端 2



Fig.5-26 触媒微粒子と SWNT



Fig.5-27 電気炉温度 650 反応時間 10分の試料(TEM写真)



Fig.5-28 電気炉温度 650 反応時間 10 分の試料(TEM 写真)

5.2.3 ラマン分光法による分析

() SWNT の同定と最適生成温度

実験 において、反応時間を 10 分として、電気炉温度 800 、650 、550 でメタノールから 触媒 CVD 法により生成した試料のラマンスペクトル(G バンド付近及びブリージングモード付 近)及び、比較のために、本研究室においてレーザーオープン法を用いて生成された試料のラマ ンスペクトルを Fig.5-29、Fig.5-30 に示す.

Fig.5-29 において、すべてのスペクトルで、1590 cm⁻¹付近に、鋭いG バンドのピークが見られ、 電気炉温度 650 の試料と 800 の試料では、1566 cm⁻¹付近のゾーンホールディングによるピー クが見られること、また、Fig.5-30 のすべてのスペクトルで、ブリージングモードのピークが確認 できることから、実験 においても、メタノールを原料ガスとした触媒 CVD 法により、SWNT が生成できたことが確認できる.550 の試料については、1566 cm⁻¹付近のピークがはっきりと は確認できないが、ブリージングモードのピークが測定でき、他の温度で生成された試料のブリ ージングモードとの比較でも、他と同じラマンシフトのピークを持つことから判断して、550 に おいても SWNT が生成されたと考えられる.最適生成温度については、温度サンプル数が少ない ため、さらに実験を行う必要があるが、現時点で得られているラマンスペクトルの中で判断すれば、 D バンドの少なさから、800 付近がもっとも最適生成温度に近いと考えられる.しかし、実験 でエタノールから生成された試料ではほとんどブリージングモードの測定が出来なかった電気炉 温度 550 において、はっきりとしたブリージングモードの測定が可能であったことを考えると、 エタノールから SWNT を生成する場合に比べて、メタノールからの SWNT の最適生成温度は低い 温度である可能性がある.

() 直径分布の温度依存性

Fig.5-30 のブリージングモードの分析により、メタノールからの SWNT 生成においても、実験の場合と同様に、温度が高くなるにつれて、直径の太い SWNT が多く生成する傾向があることが分かる.また、同じ温度でエタノールを原料とした場合に比べると、メタノールのほうが、太いチューブが多く生成していることが分かる.



Fig.5-29 ラマンスペクトル (Gバンド付近)


Fig.5-30 ラマンスペクトル (ブリージングモード)

5.2.4 実験 のまとめ

実験 では、触媒担体を USY ゼオライト、触媒金属を Fe-Co (ゼオライトに対してそれぞれ重量比 2.5%) 原料ガスをメタノールとした触媒 CVD 法により、SWNT を生成した.SWNT の存在は、TEM、ラマン分光法により確認された.TEM、ラマン分光法による分析により、本実験条件では、550 ~800 の温度範囲で SWNT の生成が確認され、電気炉温度 800 で生成された SWNT は、比較的高純度で生成されたことが確認された.また、650 で生成された試料中には、SWNT の他に、アモルファスカーボンが生成されたことが確認されたが、エタノールからの SWNT 生成とは異なり MWNT (多層ナノチューブ)についてはあまり存在しなかった.試料中の SWNT の直径分布は、実験 同様、ラマンブリージングモードの分析により、電気炉温度が高いほど太いチューブが多くなる傾向を示すことが分かった.同じ温度条件におけるエタノールからの SWNT 生成と比較すると、メタノールから生成したチューブの直径分布のほうが太いチューブが 多い傾向を示した.

5.3 実験 (流量、圧力依存性)

実験 では、電気炉温度を 800 に固定し、一方の試料は流量約 1840sccm で 5 分間(試料 3-) もう一方の試料は流量約 60sccm で 30 分間(試料 3-) エタノールを流すことで SWNT 生 成を行った.反応後の試料の色は、試料 3- は黒色、試料 3- は灰色がかった黒色であった.

5.3.1 実験条件

- ()エタノール圧力
 - 試料 3- : ピラニ-真空計の値 15torr (未校正)
 - 試料 3- : ピラニ-真空計の値 1.4torr (未校正)
 - 注:ピラニ-真空計の値は乾燥空気に対するものであるため、真の値を求めるには校正が必要 である.しかし、大まかな大小関係のみを考えるには十分である.
- ()エタノール流量
 - 試料 3- :5 分間で 18.9gのエタノールがフラスコから減少した.この値から標準状態での 一分間当たりの流量を求めると、約 1840sccm となる.
 - 試料 3- :30 分間で 3.78gのエタノールがフラスコから減少した.この値から標準状態での一分間当たりの流量を求めると、約 60sccm となる

5.3.2 TEM による観察

() 試料 3- (エタノール流量 1840sccm)

Fig5-31、Fig5-32 に試料 3- の TEM 写真を示す.

Fig5-31 を見ると、試料 3- 中の SWNT は、非常に多くのアモルファスカーボンがこびりつい ていることが分かる.画面の所々に見られる、直径 5nm ~ 10nm の微粒子は、触媒金属微粒子であ ると思われる.実験 で観察された触媒微粒子径は、ここで観察された触媒微粒子径よりも小さ かったことから、試料 3- 中の触媒微粒子は、焼結しているものと思われる.上下に見える大き な塊は、黒い影として写っている塊の周りを、薄い影のようなものが取り囲んでいるように見え る.これは、USY ゼオライトの周りを、アモルファスカーボンの厚い層が覆っているものである と考えられる.また、右下に、アモルファスカーボンが途切れている部分があり、そこから SWNT のバンドルが生え出しているように見えるが、この TEM 写真だけでは判断できない.

Fig.5-32 には、MWNT(多層ナノチューブ)の存在が確認できる. 試料 3- 中には、たまにこのような MWNT が存在していた.

() 試料 3- (エタノール流量 60sccm)

Fig5-33、Fig5-34 に試料 3- TEM 写真を示す.

Fig.5-33 を見ると、実験 で 800 で生成した SWNT に比べると、少々SWNT 壁面にアモルファスカーボンが存在しているように見えるが、SWNT の壁面のラインは比較的はっきり見えることが分かる.このことから、試料 3- 中の SWNT の表面のアモルファスカーボン堆積は多くはないことが分かる.また、試料 3- と異なり、SWNT のバンドルの近くには、触媒微粒子は存在しないことが確認できる.

Fig.5-34 は、試料 3- の観察で発見されたナノパーティクルの TEM 写真である. 試料 3- 中に は、このようなナノパーティクルはごくたまに存在したが、その数は少なかった.



Fig.5-31 試料 3- (流量 1840sccm)の TEM 写真



Fig.5-32 試料 3- (流量 1840sccm)の TEM 写







Fig.5-34 試料 3- (流量 60sccm)のTEM 写真

5.3.3 ラマン分光法による分析

() D バンドの比較

Fig.5-35 に試料 3- (エタノール流量 1840sccm), Fig.5-36 に試料 3- (エタノール流量 60sccm) のラマンスペクトルを示す.それぞれのラマンスペクトルの 1350 cm⁻¹付近の D バンドのピーク を比較すると、明らかに、試料 3- のスペクトルの D バンドのほうが、試料 3- のものより大き いことが分かる.D バンドは、グラファイトの欠陥構造やアモルファスカーボンに由来すること から、このことは、TEM 観察において、試料 3- 中にたくさんのアモルファスカーボンが観察さ れたことと対応していると考えられる.

() 直径分布の流量による変化

Fig.5-37 に、試料 3- 、試料 3- それぞれのラマンブリージングモードのスペクトルを示す. 2 つの試料のブリージングモードの比較から、明らかに、試料 3- のスペクトルのほうが、ラマ ンシフトが大きいほうのピーク(257 cm⁻¹付近)が大きく、ラマンシフトが小さい側のピーク (200 cm⁻¹付近)が小さい傾向があることが分かる.ラマンシフトが大きいほど、チューブ直径 は細くなるので、試料 3- の SWNT のほうが、試料 3- の SWNT に比べて、直径分布が細いと いえる.すなわち、同じ温度条件(800)での反応でも、圧力が高く、流量が大きい場合にはチ ューブ直径は細くなり、圧力が低く流量が少ない場合にはチューブ直径は太くなる傾向があると 考えられる.ただし、本実験では、試料 3- の反応時間(5分)と試料 3- の反応時間(30分) が異なるため、その影響についても考慮する必要があると思われる.



Fig.5-35 ラマンスペクトル(試料 3- 1840sccm)







5.3.4 実験 のまとめ

実験 では、エタノールを原料ガスとした触媒 CVD 法により、電気炉温度を 800 に固定して、 エタノール蒸気圧を一定に制御して、流量約 1840sccm 及び約 60sccm の条件でそれぞれ SWNT 生 成を行った.TEM 観察から、エタノール流量が約 1840sccm で生成された試料には、SWNT とと もに、MWNT や、多くのアモルファスカーボンや、5nm から 10nm の大きな触媒微粒子が存在し た.また、エタノール流量が約 60sccm で生成された試料中には、アモルファスカーボンは少なく、 ごくたまに触媒微粒子を中心にもつナノパーティクルが発見された.SWNT の直径分布に関して は、ラマン分光法による分析により、流量が大きいと直径分布は細くなり、流量が少ないと直径 分布は太くなる傾向が見られた.

5.4. 実験 (触媒の温度履歴の SWNT 直径分布への影響)

実験 では、Ar ガスを 300torr で流しながら、エタノールを流す前に、一度 900 まで電気炉温 度をあげて、そのまま 1 時間保ち、その後、電気炉温度を 650 に再設定して、温度が安定する のを待ってから、実験 と同様に 10 分間エタノールを流して生成した試料(試料 4-)と、初め から、電気炉温度を 650 に設定して Ar ガスを流しながら昇温し、温度が 650 になったら即エ タノールを 10 分間流すといった方法で生成された試料(試料 4-)について、ラマン分光法で分 析、比較した.

5.4.1 実験条件

()エタノール圧力、流量

実験 を参照.

- ()触媒に対する反応前の処理
 - 試料 4- : Ar ガス流中(300torr)900 で1時間保持したのち、電気炉温度を650 に再設定し、650 で安定するまで待った後、エタノールを流す(10分)
 - 試料 4- : 電気炉温度が 650 まで上昇している間、Ar ガス(300torr)を流し、650 に上 昇したら、エタノールを流す(10分)

なお、以後の処理は実験と同様とした.

Fig.5-38 に試料 4- の、Fig.5-39 に試料 4- の、ラマンスペクトルの全体像を示す .また、Fig.5-40 に、それぞれの試料の G バンドの比較、Fig.5-41 にラマンブリージングモードの比較を示す .

Fig.5-40 により、それぞれの試料の D バンドを比較すると、かすかに試料 4-の方が D バンド が大きいようにも見えるが、有意な差異があるとはいいがたい.また、Fig.5-41 のブリージングモ ードの比較では、直径分布の傾向は、900の温度を1時間経験した試料 4-よりも、むしろ 650 でそのまま生成した試料 4-のほうが、200 cm⁻¹付近のピークが大きくなっているように見える が、生成試料の不均一さによる誤差を考えると、有意な差とはいいがたい.したがって、ラマン分 光法による分析では、2つの試料には大きな違いは発見できなかったといえる.この結果から、 エタノールを流す前の試料の温度履歴はSWNT 直径分布にはほとんど影響が無いことが分かった. しかし、この結果だけでは、触媒が焼結をしていないため SWNT 直径分布が変化しないのか、焼 結が起こったが直径分布には関係ないのか、そもそも焼結が起ころうと起こるまいと SWNT の直 径分布は変化しないのかについては判断できない.また、TEM による観察を行っていないため、 2つの試料が同等のものであるのか、違いがあるのかについても判断できない.

5.4.3 実験 のまとめ

触媒の温度履歴の SWNT 直径分布への影響を調べるために、エタノールを原料とした触媒 CVD 法により、Ar 流 (300torr) 中で、触媒担持済みのゼオライトに 900 の温度を 1 時間経験させた 後、実験 と同様に 650 でエタノールを流して SWNT を生成した試料と、Ar 流 (300torr) 中で 650 まで温度を上げた後、そのまま実験 と同様に (ただし 650 のままで) SWNT を生成した 試料を生成し、ラマン分光法で比較した.その結果、ラマンスペクトルからは、2 つの試料の有 意な差は確認できなかった.





Fig.5-41 ブリージングモードの比較

第6章 考察

6.1 SWNT の品質と生成温度

実験 でエタノールから得られた SWNT は、他の触媒 CVD 法で得られた SWNT と異なり、バ ンドル中にアモルファスカーボンも触媒微粒子もほとんど含んでおらず、SWNT バンドルが帯状 に広範囲にわたって存在している部分の TEM 写真は、まるですでに精製済みの SWNT のように 見える.未精製の状態でバンドル中に金属触媒微粒子が数多く存在している SWNT 試料では、金 属触媒の SWNT 側面への作用により、SWNT の壁面が傷つき、触媒金属精製後もその欠陥構造が 残ってしまうため、SWNT の安定性が損なわれてしまうと考えられるが、それに対して、本実験 で生成された SWNT 試料は、SWNT の近くには SWNT 以外何も無いため、欠陥構造がより少な い SWNT が生成されていると考えられる.このことは、Fig.5-20 に示した TGA において、本研究 で生成された SWNT が比較的高い熱安定性を持つことからも分かる.

また、本研究での SWNT 生成温度(550 ~900)は、他の触媒 CVD 法による SWNT 生成に 比べると、比較的低い温度であるといえる.例えば、これまでの触媒 CVD 法で、比較的低い温度 で生成されたと思われる、アセチレンの熱分解による SWNT 生成⁽¹⁴⁾においても、その温度範囲は 750 ~1200 である.低い温度条件で SWNT 生成が可能になることは、SWNT の工業的大量生 産をする上でも、エネルギーコストを低く抑えるために非常に有効であると考えられ、また、Si 基板上に SWNT を直接生成して電子回路を作り出すといったような SWNT の応用にとっても、基 板の耐熱温度を考えると非常に重要であるといえる.本実験では、非常に限られた条件のみにつ いて温度パラメーターを振って SWNT 生成を行ったが、さらに様々なパラメーターについての実 験を行うことで、さらに低い温度で SWNT 高純度生成が出来る可能性があると思われる.

このように低い温度条件での SWNT 生成を可能にしている要因としては、アルコール分子中に 含まれる酸素が深くかかわっていると考えられる.以下に、本研究の結果と、本研究において使 用したものと同様の USY ゼオライト及び Fe-Co 触媒を用いて、原料ガスとしてアセチレン(C2H2) を用いて行われた実験⁽¹⁸⁻¹⁹⁾との比較から、本研究における SWNT の高純度、低温生成のメカニズ ムについて考察する.

6.2 高純度、低温生成のメカニズム

本研究において使用したものと同様の USY ゼオライト及び Fe-Co 触媒を用いて、原料ガスとし てアセチレン(C₂H₂)を用いて行われた実験⁽¹⁸⁻¹⁹⁾によると、SWNT の最高収率は、900 (USY ゼオライトの耐熱温度)において生成物全体の 20%であり、残りの 80%は MWNT(多層ナノチ ューブ)が生成し、800 以下では SWNT は生成しない(すべて MWNT)ことが確かめられてい る.MWNT が存在していることから、大きな触媒微粒子が存在していると考えられるが、それに 対して、本研究において 800 でエタノールから SWNT を生成した試料の TEM 観察ではほとんど 大きな触媒金属は発見できず、650 における TEM 観察では MWNT と大きな触媒粒子が多数確 認できた(メタノールに関しては、650 でも MWNT はほとんど無かった).本研究における試料 の比較から、もともとゼオライトに触媒を担持させた状態では触媒金属は高分散されて、超微粒 子の状態である考えられることから、アセチレンを原料ガスとした実験では 800 で触媒焼結が 起こったが、エタノールを原料ガスとすると、800 でも触媒焼結は起こらないといえる.一般的 には温度が高いほうが微粒子の焼結は起こりやすいが、この結果は、ゼオライト上に担持された 触媒金属の焼結を左右しているのは、温度ではなく他の要因であることを示唆していると思われ、 本研究でも実験 の結果はそれを示唆していると考えられる.そこで、炭化水素とアルコールの 大きな違いである分子中の酸素に着目した、触媒焼結のメカニズム及び SWNT 高純度低温生成の メカニズムについての仮説を以下に示す.尚、触媒 CVD 法での SWNT 生成メカニズムに関して は、第1章で紹介したヤムルカメカニズム (Fig.1-5) に近いモデルを仮定して考察した.

Fig6-1 に、900 で原料ガスとしてアセチレン(C2H2)を使用した場合の、触媒焼結メカニズムの概念図を示す.

まず、本研究により、温度の低い650 でも SWNT が生成できることが確かめられたことから、 ガスを流した直後は、アセチレンを用いた900 での生成においても、SWNT 前駆体(ヤムルカ メカニズムでいうヤムルカ)は、生成されていると考えられる.しかし、アセチレンの場合、そ の分解温度が低いため、熱分解を起こして触媒微粒子及びゼオライト上にすぐにアモルファスカ ーボンが降り積もってしまう.それにより、ガスを流し始めた直後に生成された SWNT 前駆体の うち、わずかを残してほとんどはアモルファスカーボンに炭素の供給を阻害され、SWNT は少し しか生成されない.ゼオライト上に担持された触媒微粒子は、周りがクリーンな状態ならば、温 度が上がってもしっかりとゼオライト細孔にはまっているために焼結することは無いが、アモル ファスカーボンが降り積もってくると、そのアモルファスカーボンをいわゆる「足場」として表 面拡散し、近くにある触媒微粒子と焼結を始める.やがて、触媒微粒子が焼結して大きくなると、 あとはヤムルカメカニズムの仕組みで、根元からアモルファスカーボンやアセチレンを炭素源と して取り込みながら、MWNT が生成する.もし、ここで原料ガスがアルコールであると、状況は 一変する.Fig.6-2 にアルコールの反応の概念図を示す.

エタノールが金属触媒表面にくると、金属触媒の作用により、エタノールの C - O 結合が切断 され、ホモリシスにより、反応性の高い OH ラジカルが放出される.初めの瞬間に、まず高分散 された触媒微粒子上に SWNT 前駆体 (ヤムルカ)が生成され、そこで、きちんとしたグラファイ ト構造を作れた前駆体のみが生き残り、それ以外の中途半端な炭素構造(アモルファスカーボン) は OH ラジカルによって分解される.その後、SWNT が成長すればするほど OH ラジカルはたく さん放出され、SWNT に組み込まれなかった周辺のアモルファスカーボンを分解し、触媒金属表 面から取り除く.その結果、SWNT 生成触媒上は常にクリーンな状態に保たれ、SWNT 生成中に は生成された SWNT 表面にはほとんど何も付着しない.また、OH ラジカル の作用により、触媒 表面及びその付近にはアモルファスカーボンが降り積もることが無いため、触媒焼結が起こらず、 MWNT も生成されないし、触媒微粒子はゼオライト上にしっかりと保たれているため、SWNT バ ンドルに触媒金属が紛れ込んで SWNT 壁面を傷つけることもない.その結果、生成直後の状態で、 まるで精製後のような SWNT 高純度生成が行われる.つまり、アルコールは SWNT の生成と精製 を同時に行っていると考えられる.また、650 において MWNT が生じるのは、低温では反応性 が低く、触媒表面を十分クリーンに保てないからであると思われる.









6.3 エタノールとメタノールの違い

本研究では、原料ガスとしてエタノールとメタノールをそれぞれ用いたが、同じ温度条件で SWNT を生成しても、エタノールとメタノールでは微妙に異なる傾向を示した.まず、共通の温 度で行った実験のすべてで、エタノールより、メタノールのほうが SWNT 直径分布が太い傾向に あることが分かった.また、800 の TEM 写真を比較すると、メタノールの試料中にはゼオライ トから外れたと思われる触媒微粒子が所々に見られるが、エタノールの試料ではそのようなこと は無く、また、エタノールの試料のほうがバンドルが太かった.さらに、650 の試料の TEM 写 真を比較すると、エタノールの試料中には MWNT が生成していたのに、メタノールの試料中には ほとんど存在していなかった.また、エタノールは 600 が最低生成温度なのに対し、メタノー ルでは 550 においてもラマンスペクトルが得られる量の SWNT が生成された.これらの結果に ついては、メタノールとエタノールでは蒸気圧が異なり、流れた流量も異なるため単純な比較は 出来ないが、エタノールの場合には、C - C - OH(炭素鎖の水素は省略)という構造をしていて、 酸素原子と結合している炭素の他に、もうひとつ、炭素原子を持っているのに対し、メタノール の場合には、C - OH という構造であるから、炭素原子数対酸素原子数の比が、エタノールは 2 対 1、メタノールは 1 対 1 である.したがって、双方の試料について、炭素原子数に対する - OH の量が異なるため、そのことが様々な違いに関わっているのだと思われる.

6.4 エタノール流量、反応温度と直径分布

実験 、 、 の結果から、SWNT 直径分布に関して、アルコール流量が大きいと SWNT 直径 分布は細くなり、流量が少ないと直径分布は狭くなる傾向 と、生成温度が高いと直径分布が太く なり、低いと直径分布が細くなる傾向が確認された.温度や流量などの、原料ガスの状態を大き く左右するパラメータを変えることで、SWNT の直径分布が変化することから、SWNT の生成機 構には、触媒の直径以上に、原料ガス側の分子動力学的要因が深く関わっている可能性があると いえる.

6.5 低圧条件

実験 における TEM 観察から、圧力が高い(流量が多い)とアモルファスカーボンや MWNT が増加し、圧力が低い(流量が少ない)と比較的きれいな SWNT が生成されることが分かった. 低い流量で圧力を高くする実験は行われていないので、単純な考察は出来ないが、高圧にすると アモルファスカーボンが増加する傾向から、本実験の SWNT 高純度低温生成では、アルコールを 流すという要請から採用された、いわば低圧 CVD 法とでもいえるような低圧条件が、重要なカギ を握っている可能性がある.そこで、ある温度で、圧力が高い場合と低い場合について、触媒微 粒子上の様子について考察する.

ある温度で、触媒微粒子がその表面上に訪れた炭素を SWNT 構造に変化させる能力には当然限

界があると考えられる.ガス圧力を非常に低圧にすれば、表面上にやってくる炭素の数は触媒が それを一定時間に SWNT に変化させることが出来る炭素数を下回ることになる.そういった状態 では、触媒表面上に到達した炭素は SWNT に組み込まれるほうが、アモルファスカーボンになる より安定であると思われる.それに対して、圧力を上げていけば、ある圧力で、触媒の処理能力 を超える数の炭素が触媒表面上に到達するようになるはずである.触媒の処理能力を超えた炭素 は、分解はされるものの SWNT に組み入れられることができず、アモルファスカーボンになると 考えられる.また、6.2 で示したアルコールの OH 基の効果は、そこで生成するアモルファスカー ボンによる阻害効果を緩和して、低温度領域での生成を可能にしていると考えられる.

次に、実験 で確認されたような、圧力が高いと SWNT 直径が細くなるという現象について、 エネルギーの安定性の面から考察する.前述したように、圧力が高いと触媒の SWNT 生成能力を こえて炭素が集まってしまい、アモルファスカーボンが生成されてしまうと考えると、系として は、アモルファスカーボンが生成すればするほどエネルギーが高く不安定になってしまうので、 グラフェンシート(SWNT)を多く生成しようとする方向に反応は進むはずである.触媒微粒子 の表面積が限られるならば、太い SWNT を1本作るより、細い SWNT を何本か作り出した方が、 総グラフェンシート面積は大きくなるため、グラフェンシートのひずみエネルギーが大きくなり すぎない直径の範囲ならば、エネルギー的には安定となる.したがって、SWNT 生成反応は、高 圧にすると細いチューブが増える方向に進むと考えられる.

6.6 簡易性

新しく SWNT に関する研究に参入しようとする多くの研究者にとって、SWNT サンプルを手に 入れるために、自分で SWNT を作ることは大変な作業となる.研究するためには高品質の SWNT が必要だが、現在最も質がよいチューブを生成できるレーザーオーブン装置を自作するためには、 年単位の時間が必要となるだろうし、装置も非常に高価にならざるを得ない.現在市販されてい る SWNT を購入するという方法もあるが、自分で作れない状態は、非常に不便であるし、研究自 体も限られてしまう.

そのような、簡単に、安い装置で高純度の SWNT をつくりたいというニーズに対して、本研究 で発見された、アルコールを用いた SWNT 生成法は、非常に有効であると思われる.まず、基本 的に原料ガスは、酒の成分でもあるエタノールであり、多少飲んでも酔う程度であるし、必要な 装置は、800 程度まで加熱できる装置と、高温真空に耐えうる石英管と、真空デシケータのよう なエタノールを入れておく容器と、真空ポンプとそれらをつなぐ部分だけであり、装置のほとん どの部分は安く簡単に買える市販品でよい.アルコール触媒 CVD 用の装置を小型化し量産すれば、 安い値段で、誰でも SWNT 生成装置を購入できるようになるだろう. 第7章 結論

7.1 結論

- 本研究では、触媒 CVD 法を用いた SWNT 生成において、低圧条件下で、アルコールを原料ガスとして用いることで、比較的低温(800)で、高純度な SWNT 生成が可能であることを見出した.SWNT 生成可能な温度の下限は、エタノールで 600、メタノールで 550 であった. また、TGA による分析により、エタノールを原料ガスとした試料の 800 における SWNT の収率は、生成試料中の 50%であることが分かった.
- ・ 反応時間5分では、生成反応は終了していないことがわかった.
- ・ 反応温度を低くするほど、SWNT 直径分布は細くなることがわかった.
- ・ エタノール流量を大きくするほど、SWNT 直径分布は細くなることが分かった.
- ・ 反応時の温度以外の要因が、触媒の焼結を大きく左右していることが分かった.

7.2 今後の課題

本研究では、圧力、流量についてのごく限られた条件のみについて、温度パラメータを変化さ せて実験を行ったが、アルコール流量、圧力、アルコールの種類、触媒担体、触媒金属などの各 パラメータごとにその影響を調べることは出来なかったので、今後さらに実験を行い、実験デー タを蓄積することが必要である.また、本研究ではゼオライトを取り除く処理については行わな かったので、実際にゼオライトを取り除いた場合に試料がどのようになっているのかなどは調べ られなかった.今後そういった実験も必要であると考えられる.また、反応ガスの流れによって、 石英ボートからゼオライトが飛んでしまうという現象が生じたが、これについては未だ改善され ていない.今後の改善が期待される.また、今後大量合成に向けてスケールアップを考える場合、 スケールアップの影響についての調査研究が必要である.

この卒業論文を書き上げるまでに、本当にたくさんの方々にお世話になりました.3 年生でな んとなく丸山研のゼミに配属されるまでまったく何も知らなかった「カーボンナノチューブ」で したが、4 年生で本格的に研究を始めて以来、研究室の皆さんに助けられ続けて、カーボンナノチ ューブについての卒業論文を書き上げるところまで、何とかたどり着きました.カーボンナノチ ューブの研究の面白さと、難しさを教えていただき、要所要所で適切な指導をしてくださった丸 山助教授に心から感謝します.河野さんには、とても短い間でしたが、実験装置自体になじみも 無かった自分に、実験のこつを教えていただき、ありがとうございました.作った試料を扇風機 で吹き飛ばしたり、ビーカーを割ったり、巨大なしゃもじを購入したり、鋸を折ったり、ラマン を狂わせたりする私を見捨てずに、ここまで一緒に研究し、指導して下さった小島さん、もし小 島さんのような上司でなかったら、研究が嫌いになっていたかもしれません.ここまで毎日、楽 しく研究をやってこられたのは、小島さんのおかげです.本当にありがとうございました.毎日 早くから研究室で研究をされている千足さん、千足さんから常にしっかりと研究に立ち向かう姿 勢を学びました.また、いつもジョーク交じりの(時にはブラック)楽しいトークで楽しませて いただき、装置の図や、SEM 写真や、この卒業論文自体も、千足さんの力なくしては存在してい ません、とても感謝しています.手島さんには大学院試や私の苦手のコンピュータのこと、それ に人生のアドバイスをいただき、そして、井上修平さんには実験や実験装置のことでアドバイス をいただき、コンピュータのことから研究のことまで、山口さん、木村さん、崔さん、渋田さん、 吉野さんからたくさんのアドバイスをいただきました.ありがとうございました.また、四年の 谷口君、広川君、山本君にはいつもパソコンの前で固まっているところを助けてもらってばかり で、とても感謝しています.また、薬品や装置の購入のたびにお世話になった井上満さん、渡辺 |誠さん、庄司研究室の皆さん、どうもありがとうございました.そして安井さん、研究に疲れた 体になべは最高でした.ありがとうございました.

最後に、TEM 写真をとるたびに手順を忘れてしまう物覚えの悪い私を毎回毎回丁寧に指導して くださった超高圧電子顕微鏡室の綱川さん、岩本さん、SEM を使わせていただいた中尾研究室の 土屋さん、ありがとうございました .名古屋大学の川久保さん、平岡さん、篠原先生には触媒 CVD 法について 1 から親切に、秘伝のコツまで教えていただきました . この研究が出来たのも、皆さ んのおかげです . 本当にありがとうございました .

参考文献

(1)H.W.Kroto, et al., Nature, **318**-6042 (1985), 162.

- (2)S.Iijima, Nature, 354(1991), 56.
- (3)S.Iijima and T.Ichihashi, *Nature*, **363**(1993), 603.
- (4)丸山茂夫,放射線化学,73(2002)
- (5) H. Kataura, et al, Carbon, 38, (2000), 1691.
- (6) S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A.M. Rao, L. Grigorian, E., Richter, P.C. Eklund, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, (1998),3779.
- (7) F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, and S. Iijima, J. Phys. Chem. B, 104, (2000)6777.
- (8) R. Sen, Y. Ohtsuka, T. Ishigaki, D. Kasuya, S. Suzuki, H. Kataura, and Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **332**, (2000),467.
- (9) C. D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev and R. E. Smalley, Appl. Phys. A, 72, (2001),573.
- (10) J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **296**, (1998),195.
- (11) M. Yudasaka, R. Yamada, N. Sensui, T. Wilkins, T. Ichihashi, and S. Iijima, J. Phys. Chem. B, 103, (1999),6224.
- (12) H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett., 260, (1996)471.
- (13)K.Mukhopadhyay,A.Koshio,T.Sugai,N.tanaka,H.Shinohara,Zkonya,J.B.Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, **303**, (1999)117.
- (14)L.Ci,S.Xie, et al., Chem. Phys. Lett., 349, (2001)191.
- (15)濱口宏夫,平川暁子 編/ラマン分光法(学会出版センター)
- (16)丸山茂夫, <u>URL:http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/index-j.html</u>
- (17)W. Zhou, et al., Chemical Physics Letters 350 (1-2) (2001) pp. 6-14
- (18)A.Okamoto, T.Kawakubo, T, Okazaki, T.Sugai and H.Shinohara, *Abstracts of the21th Fullerene General Symposium*, (2001)75.
- (19)H.Shinohara, private communication.

<u>1 - 100 ページ完</u>

<u>卒業論文</u>

<u> 平成 14 年 2 月 8 日 提出</u>

00254 宮内 雄平