

修士論文

単層カーボンナノチューブの
超長尺合成に向けた触媒機能の最適化

1 - 75 ページ 完

平成19年2月9日提出

指導教員 丸山茂夫教授

56174 門脇 政幸

目次

第1章 序論

- 1.1 単層カーボンナノチューブ
- 1.2 単層カーボンナノチューブの構造
- 1.3 単層カーボンナノチューブの電子状態
- 1.4 単層カーボンナノチューブの生成法
 - 1.4.1 アーク放電法
 - 1.4.2 レーザーオープン法
 - 1.4.3 CVD 法
- 1.5 研究背景
 - 1.5.1 アルコール触媒 CVD 法
 - 1.5.2 垂直配向単層カーボンナノチューブ
- 1.6 研究目的

第2章 実験装置と実験方法

- 2.1 アルコール触媒 CVD 法による垂直配向単層カーボンナノチューブの合成
 - 2.1.1 触媒担持法
 - 2.1.2 ディップコート法
 - 2.1.3 CVD 実験法
- 2.2 レーザーによるリアルタイム成長曲線観察
 - 2.2.1 原理
 - 2.2.2 装置の問題点
 - 2.2.3 垂直配向単層カーボンナノチューブの成長モデル
- 2.3 ラマン分光法による測定
 - 2.3.1 原理
 - 2.3.2 共鳴ラマン散乱
 - 2.3.3 マイクロラマン分光装置
 - 2.3.4 単層カーボンナノチューブのラマンスペクトル
 - 2.3.5 Kataura プロット
- 2.4 吸収分光分析法
 - 2.4.1 原理
 - 2.4.2 吸光分光光度計
- 2.5 走査型電子顕微鏡 (SEM)による観察

第3章 実験結果と考察

3.1 垂直配向単層カーボンナノチューブ成長の圧力・温度依存性

3.1.1 750℃における生成反応の圧力依存性

3.1.2 775℃における生成反応の圧力依存性

3.1.3 800℃における生成反応の圧力依存性

3.1.4 825℃における生成反応の圧力依存性

3.1.5 生成反応と温度及び圧力の関係

3.2 低圧環境下における CVD 途中の圧力変更

3.3 高圧環境下における CVD 実験

3.4 低圧での失活と高圧での失活の相違

3.5 流量と膜生成反応の関係

3.6 考察

3.6.1 活性限界圧力以上での触媒失活のメカニズム

3.6.2 活性限界圧力以下での触媒失活のメカニズム

3.6.3 触媒活性に対して流量が及ぼす影響

第4章 結論

4.1 結論

4.2 今後の課題

謝辞

参考文献

第 1 章 序論

1. 1 単層カーボンナノチューブ

炭素の同素体として、古くから知られているものに sp^3 結合による三次元の立体構造をもつダイヤモンドと、 sp^2 結合による二次元構造のグラファイト（黒鉛）がある。1985 年、新たな炭素の同素体としてフラーレン C_{60} が発見されると、盛んにカーボンクラスターの研究が行われるようになり、 C_{70} 、 C_{82} といった高次のフラーレンや、フラーレン内部に金属原子を取り込んだ金属原子内包フラーレンといったものが次々に発見されていった。

そのような情勢の下、1991 年、飯島らはアーク放電法によりフラーレンを合成する研究の過程で、黒鉛をアーク放電で蒸発させた後の陰極の堆積物中から多層カーボンナノチューブ（Multi-walled carbon nanotube, MWNT）を発見した[1]。多層カーボンナノチューブはカーボンファイバーと比べて格段に細いチューブ状の物質で、グラフェンシートが円筒状に閉じた層が積層した入れ子状の構造をしており、先端部はフラーレンと同様に五員環を有することで閉じていた。その二年後、1993 年にはグラフェンシートが一層だけ円筒状に閉じた単層カーボンナノチューブ（Single-walled carbon nanotube, SWNT）が発見された[2]。単層カーボンナノチューブの直径はおよそ 1nm 程度で、ファンデルワールス力により通常バンドルと呼ばれる束の状態で存在している。また、軸方向の高い熱伝導率、化学結合の中で最強である炭素の sp^2 結合由来の高い機械的強度、グラフェンシートの巻き

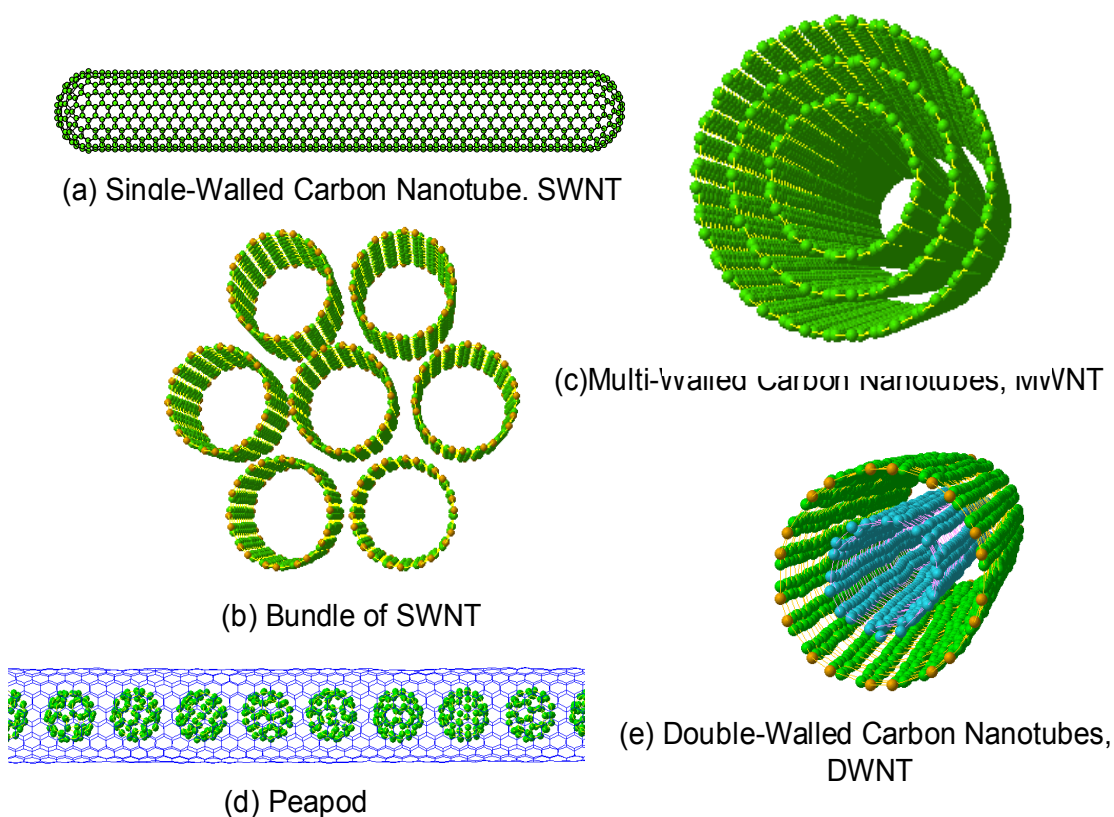


Fig.1.1 CG image of carbon nanotubes

方（カイラリティ）の違いによって電気伝導性が金属性および半導体性になるなどといった大変興味深い物理特性を示すものであるため、今日ナノテクノロジーの代表的存在として認知されており、様々な分野の研究者から注目を集め、盛んに研究がなされている。また、単層カーボンナノチューブはこのようにナノオーダーの直径であることに加えて、特異な物理的特性を有していたため、そのデバイスへの応用也多岐に渡っている。代表的な応用例としては、半導体性 SWNT のバンドギャップを利用したレーザーなどの光学素子、直径が 1nm 程度で半導体性という特徴を利用した FET (field emission transistor) などの電子素子、先端が鋭いことを利用した FED (field emission display) の電界放出型電子源、走査型プローブ顕微鏡(SPM)の探針などが考えられており、実用化に向けて世界中で盛んに研究が行われている。また、最近では、単層カーボンナノチューブの内部に C_{60} などのフラーレンを内包したピーポッド (peapod) や、単層カーボンナノチューブが二層だけ入れ子状に積層した二層カーボンナノチューブ(double-walled carbon nanotube, DWNT)、先端が円錐形をした単層カーボンナノホーン (single-walled carbon nanohorn, SWNH) などもののカーボンナノ物質も先端材料として注目を集めている。二層カーボンナノチューブは多層カーボンナノチューブと単層カーボンナノチューブの中間の性質を持ち、機械的強度に優れ長寿命であることなどから電子放出源としての応用が期待されている。単層カーボンナノホーンはその表面積の大きさにより、分子吸着剤や触媒としての応用が期待されている。Fig1.1 に単層カーボンナノチューブをはじめとするカーボンナノ物質のイメージを示す。これらのカーボンナノ物質は単層カーボンナノチューブとともに、これからのナノテクノロジーの発展に大いに寄与していくものと考えられる。

1. 2 単層カーボンナノチューブの構造

単層カーボンナノチューブは炭素原子が六員環構造をとって二次元的に sp^2 結合したグラフェンシートを一枚円筒状に継ぎ目なく巻いたものであり、その構造はチューブ軸に垂直に円筒面を一周するベクトル、すなわちカイラルベクトルにより一義的に決定できる (Fig.1. 2).

カイラルベクトルは 2 次元六角格子の基本並進ベクトル

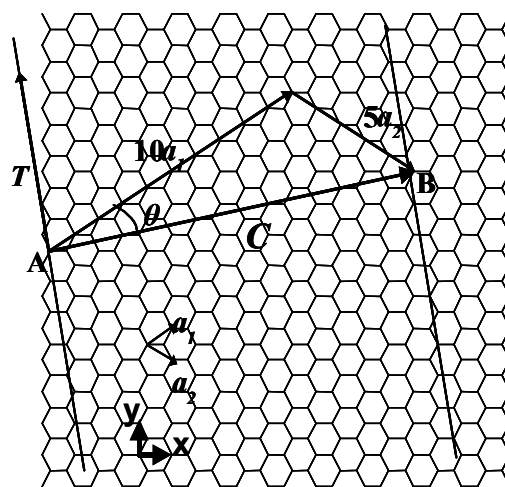


Fig.1.2 Unrolled hexagonal lattice of a SWNT(10, 5)

$$a_1 = \left(\frac{3}{2} a_{c-c}, \frac{\sqrt{3}}{2} a_{c-c} \right), \quad a_2 = \left(\frac{3}{2} a_{c-c}, \frac{\sqrt{3}}{2} a_{c-c} \right)$$

を用いて,

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m) \quad (1.1)$$

と表現できる.

ただし炭素間原子距離を a_{c-c} とした時, $a = |a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a_{c-c} = \sqrt{3} \times 1.42[\text{nm}]$ と定義する.

例えば, Fig1.2 の場合, チューブを展開したときに等価である点 A と点 B を結ぶベクトル (カイラルベクトル) は $(10, 5)$ と表現される.

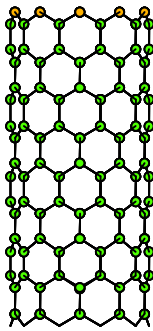
また, カイラルベクトルが $m=0(\theta=0^\circ)$ および $(n=m)(\theta=30^\circ)$ のとき螺旋構造が現れず, 特にジグザグ (zigzag) チューブ, アームチェア (armchair) チューブと呼ばれている. またジグザグチューブとアームチェアチューブ以外のものは螺旋対称性を持ち, カイラル (chiral) チューブと呼ばれている (Fig.1.3)

また, 単層カーボンナノチューブの直径 d_t , カイラル角 θ , 単層カーボンナノチューブの軸方向の基本並進ベクトルである格子ベクトル $\mathbf{T}$ はカイラルベクトル (n, m) を用いて

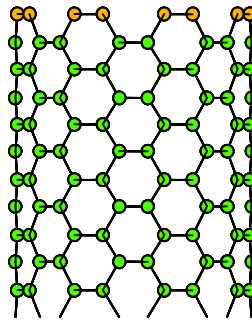
$$d_t = \frac{\sqrt{3}a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (1.2)$$

$$\theta = \tan^{-1} \left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m} \right) \quad (|\theta| \leq \frac{\pi}{6}) \quad (1.3)$$

(a) zigzag (n,0)
(10, 0)



(b) armchair (n,n)
(8, 8)



(c) chiral (n,m)
(10, 5)

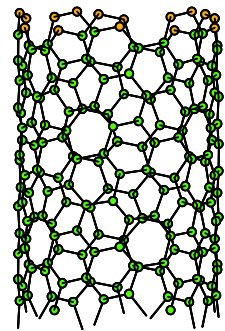


Fig.1.3 Three types of SWNTs. (a)zigzag(10, 0) (b)armchair(8, 8) (c)chiral(10, 5)

$$\mathbf{T} = \frac{\{(2m+n)\mathbf{a}_1 - (2n+m)\mathbf{a}_2\}}{d_R} \quad (1.4)$$

$$|\mathbf{T}| = \frac{\sqrt{3}}{d_R} |\mathbf{C}_h| \quad (1.5)$$

但し, d_R は n と m の最大公約数 d を用いて

$$d_R = \begin{cases} d & \text{if } (n-m) \text{ is mutiple of } 3d \\ 3d & \text{if } (n-m) \text{ is not mutiple of } 3d \end{cases} \quad (1.6)$$

と表現される.

また, カイラルベクトル $\mathbf{C}_h$ と格子ベクトル $\mathbf{T}$ で囲まれる単層カーボンナノチューブの 1 次元基本セル内に含まれる炭素原子数 $2N$ は

$$2N = 2 \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} \quad (1.7)$$

となる.

1. 3 単層カーボンナノチューブの電子状態

単層カーボンナノチューブの電子状態は光学素子などへの応用を考えたときに重要であるが, SWNT の共鳴ラマン分光, 吸収分光, 蛍光分光などの分光測定のスベクトルを正しく解釈する上でも重要なものとなってくる. 単層カーボンナノチューブは炭素原子の六員環ネットを基本としているため, その電子状態もグラフェンシートの電子状態の性質を反映するが, 円筒状に完全に閉じた構造をしているため, グラフェンシートの電子状態に円周方向の周期境界条件を課すことで得られる.

グラフェンシートの 2 次元エネルギー分散関係は, 次の永年方程式から求められる.

$$\det[H - ES] = 0 \quad (1.8)$$

但し,

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_{2p} & -\gamma_0 f(k) \\ -\gamma_0 f(k)^* & \varepsilon_{2p} \end{pmatrix} \quad (1.9)$$

$$S = \begin{pmatrix} 1 & sf(k) \\ sf(k)^* & 1 \end{pmatrix} \quad (1.10)$$

ここで, ε_{2p} は炭素原子のクーロン積分であり,

γ_0 は隣接炭素原子の π 電子軌道間の共

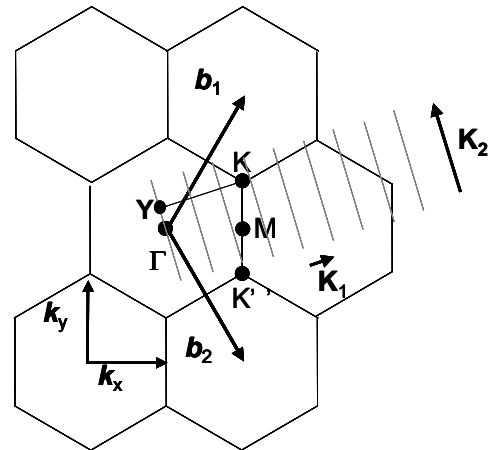


Fig. 1.4 SWNT のブリルアンゾーン

鳴積分である． $f(k)$ は,

$$f(k) = e^{ik_x a / \sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a / 2\sqrt{3}} \cos \frac{k_y a}{2} \quad (1.11)$$

であり, $a = |a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a_{C-C}$ である．これを解くと, グラファイトの π バンド及び π^* バ

ンドのエネルギー分散関係 $E_{graphite}^{\pm}(\mathbf{k})$ は

$$E_{graphite}^{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(\mathbf{k})}{1 \mp s \omega(\mathbf{k})} \quad (1.12)$$

と求まる．但し, $\omega(\mathbf{k})$ は

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{|f(\mathbf{k})|^2} = \sqrt{\left| \exp(ik_x a / \sqrt{3}) + 2 \exp(-ik_x a / 2\sqrt{3}) \cos(k_y a / 2) \right|^2} \quad (1.13)$$

である．ここで複号 (±) は + が π^* バンド, − が π バンドに対応する．

また, 単層カーボンナノチューブの電子状態においては, 円筒形をしていることから円周方向に周期境界条件が生じ, グラフェンシートのブリルアンゾーンに限られた波数ベクトルの波だけが存在を許されるようになる．どのような波数ベクトルが許されるのかは SWNT のカイラリティごとに異なり, 個々のカイラル指数 (n,m) の SWNT の電子状態を決定する．Fig.1.4 に, グラフェンシートのブリルアンゾーン (六角格子) と, SWNT のブリルアンゾーン (灰色の直線) を重ねて示す．Fig.1.4 に示したのは逆格子空間であり, $\mathbf{b}_1$ と $\mathbf{b}_2$ は

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right) \frac{2\pi}{a}, \mathbf{b}_2 = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right) \frac{2\pi}{a} \quad (1.14)$$

で, 定義される逆格子ベクトルである．SWNT 上の電子の波のとりうる波数ベクトルは, ベクトル $\mathbf{K}_1$ と $\mathbf{K}_2$ によって,

$$k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1, \text{ 但し, } \left(-\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T} \text{ かつ } \mu = 1, \dots, N \right) \quad (1.15)$$

で指定される灰色の直線で表されている N 本の直線上の波数ベクトルだけである．ここで T は (1.4) に示した SWNT の基本並進ベクトルであり, N はユニットセル中の六角形の数である． $\mathbf{K}_1$ と $\mathbf{K}_2$ は

$$\mathbf{K}_1 = \{(2n+m)\mathbf{b}_1 + (2m+n)\mathbf{b}_2\} / Nd_R \text{ 及び } \mathbf{K}_2 = (m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2) / N \quad (1.16)$$

であり, これらの値は, カイラル指数 (n, m) で一意に定まる．SWNT のエネルギー分散関係

$E_{\mu}^{\pm}(\mathbf{k})$ は, (1.15) の波数ベクトルをグラフェンシートの分散関係 $E_{graphite}^{\pm}(\mathbf{k})$ の $\mathbf{k}$ ベクトルに代入して,

$$E_{\mu}^{\pm}(\mathbf{k}) = E_{\text{graphite}}^{\pm} \left(k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1 \right) \quad (1.17)$$

となる.

(1.17)の結果得られる, 単層カーボンナノチューブの電子状態密度(Density of State, DOS)にはヴァン・ホープ特異点と呼ばれる状態密度が非常に高い点が現れる. 例として Fig.1.5 にカイラリティがそれぞれ(5, 5), (9, 0), (8, 0)の単層カーボンナノチューブの電子状態密度を示す. また, ベクトル $k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1$ が, K 点を通る場合(カイラリティ(n, m)において(n-m)が3の倍数の場合)フェルミ準位でのエネルギーギャップが無くなり金属的電気伝導性を示し, K 点を通らない場合((n-m)が3の倍数でない場合)は半導体的電気伝導性を示す. Fig.1.5 において, カイラリティ(5, 5)及び(9, 0)の電子状態はフェルミ準位で有限な電子状態密度を持つ金属になっており, (8, 0)の電子状態はフェルミ準位でバンドギャップを持つ半導体になっているのが分かる.

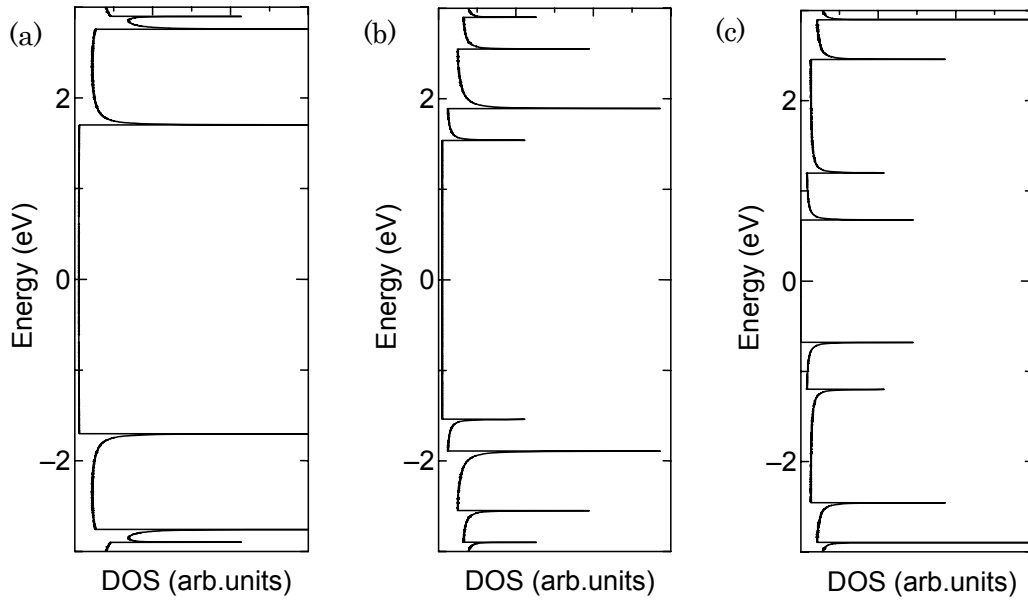


Fig.1.5 Electronic density of states for (a) armchair (5,5), (b) zigzag (9,0) (c) zigzag (8,0) SWNTs.

1. 4 単層カーボンナノチューブの生成法

1.4.1 アーク放電法

アーク放電法[3]は1990年に発表されたフラーレンの最初の多量合成法として知られている。アーク放電法を用いた炭層カーボンナノチューブの合成法の実験装置の概略を Fig.1.6 に示す。微量の触媒金属（Fe, Co, Ni, など）を含んだ炭素棒を電極として用い、不活性ガス中でアーク放電を発生させると、高温になる陽極側の炭素及び触媒金属が蒸発する。蒸発した炭素と触媒金属は気相中で凝縮するが、この過程で金属の触媒作用により単層カーボンナノチューブが生成され、チャンバー内壁と陰極表面に煤と混じって付着する。アーク放電法による単層カーボンナノチューブの合成は、生成量が比較的多い半面、単層カーボンナノチューブの純度が低いというデメリットがある。

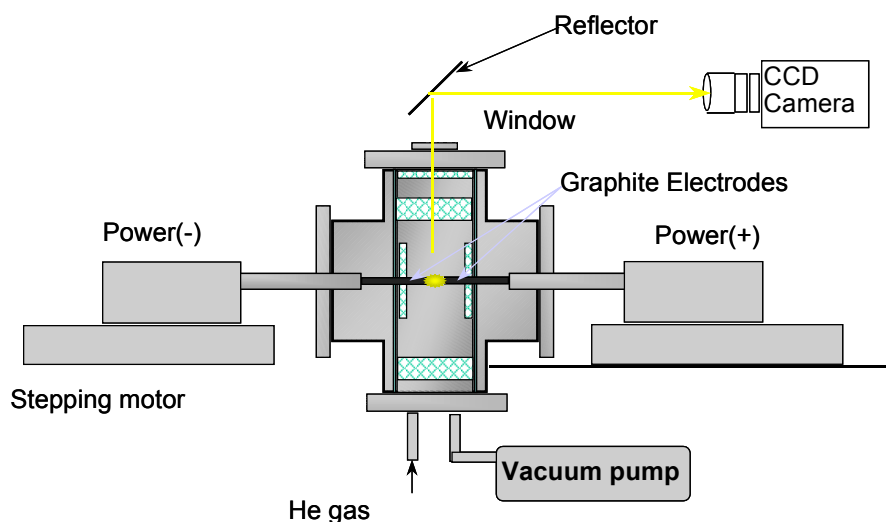


Fig.1.6 Experimental apparatus of arc-discharge technique.

1.4.2 レーザーオープン法

レーザーオープン法[4]の実験装置の概略を Fig.1.7 に示す。触媒金属（Co, Ni など）を微量含んだ炭素棒を電気炉で 1200℃程度に加熱し、アルゴンガスを流しながらレーザーを照射させると、炭素棒近傍は 3000℃程度にまで加熱され、瞬時に蒸発した炭素は同時に蒸発する触媒金属の作用を受け、単層カーボンナノチューブへ成長する。成長した単層カーボンナノチューブは Ar ガスの流れにより成長空間から運び出され、後方のロッド表面に煤とともに付着する。レーザーオープン法により生成された単層カーボンナノチューブは、

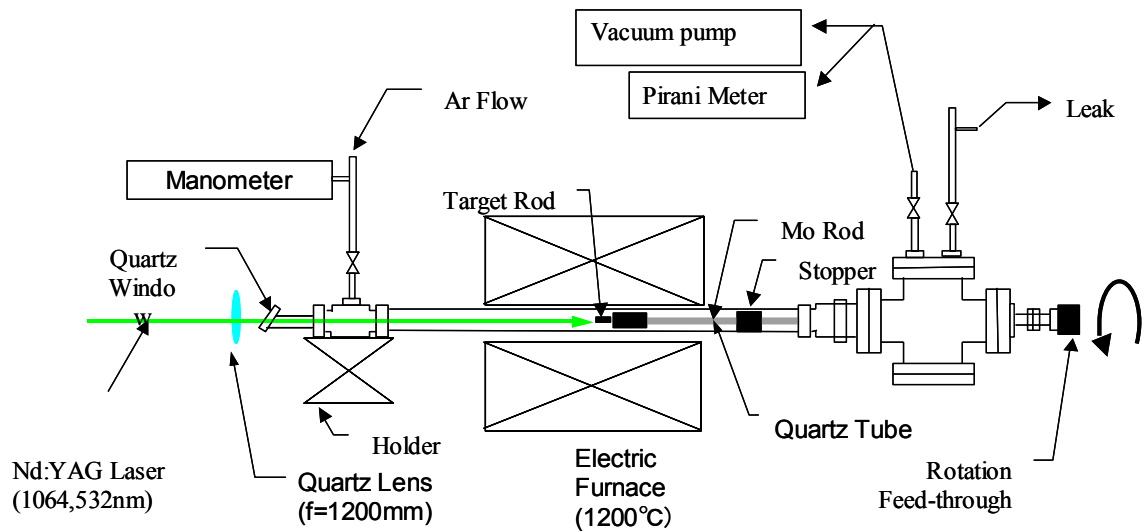


Fig1.7 Experimental apparatus of laser-oven technique.

直径分布が狭く、また純度も高い。生成量が極めて少ないためスケールアップは難しいが、生成の制御が可能であり、単層カーボンナノチューブの生成機構を探る上で非常に有用な方法である。

1.4.3 CVD (Chemical Vapor Deposition) 法

CVD 法とは一般に炭素源となる炭化水素ガスを触媒金属存在下で 800°C～1200°C程度の反応炉内で熱分解し、熱分解された炭素源と触媒金属を反応させるという方法で、カーボンファイバーの合成法として日本では 1970 年代から研究されてきた。1990 年代後半にはこの合成法を使って多層カーボンナノチューブが合成可能ということが分かり、CVD 法による多層カーボンナノチューブの合成の研究が盛んに行われるようになった。一方で単層カーボンナノチューブの合成は CVD 法では難しいと考えられてきたが、1998 になって単層カーボンナノチューブも CVD 法を用いて合成が可能ということが分かると、高純度で、しかも大量合成が可能であり、生産コストも安価という理由から単層カーボンナノチューブの合成方法はアーク放電法やレーザーオープン法といったカーボンナノチューブの研究の初期の段階から使われてきた方法から CVD 法が主流となってきた[5-11]。CVD 法の実験装置の一例を Fig.1.8 に示す。

単層カーボンナノチューブの CVD 合成の炭素源としては、メタン、アセチレンといった炭化水素ガス、低温で高純度の合成が可能なエタノールなどのアルコール、HiPco 法として有名な一酸化炭素などが挙げられる。触媒金属としては鉄、コバルト、ニッケルなどが比較的によく使われる。

また、CVD 法は炭素源と触媒金属をどう反応させるかによって大きく二つに分けられる。

一つ目は触媒を基板などに固定し炭素源と反応させる方法（触媒担持 CVD 法）である．一般には何らかの担体（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するという方法が用いられている．触媒担持 CVD 法は触媒金属クラスターの大きさと位置制御により，直径や生成位置を制御できるといったメリットがあり，単層カーボンナノチューブを用いたデバイスを設計する上で欠かすことはできない．また，触媒金属クラスターの大きさを更に大きくしていくことにより，二層カーボンナノチューブなどの合成が可能となる．

二つ目は炭素源を気相中に浮遊させた触媒と反応させる方法（気相触媒 CVD 法）である．気相触媒 CVD 法は炭素源と触媒金属を連続的に長時間投入することができるため，単層カーボンナノチューブの大量合成方法として優れているが，生成物への触媒金属及びアモルファスカーボンの混入が避けられなく純度が低いものが多い．しかし，炭素源と触媒金属との反応効率を上げていくことで，高純度大量合成の可能性が非常に高い方法と言える．気相触媒 CVD 法の一つに HiPco 法[5]と呼ばれる方法がある．この合成方法は一酸化炭素を高温高压中で鉄触媒に作用させることで，単層カーボンナノチューブを生成させるという方法で，現在，大量合成され広く販売されている．この方法を用いて単層カーボンナノチューブを合成するとアモルファスカーボンはほとんど生成されないが，触媒金属である鉄微粒子が生成物中に多く含まれてしまうという欠点があり，デバイスへの応用には向いていない．

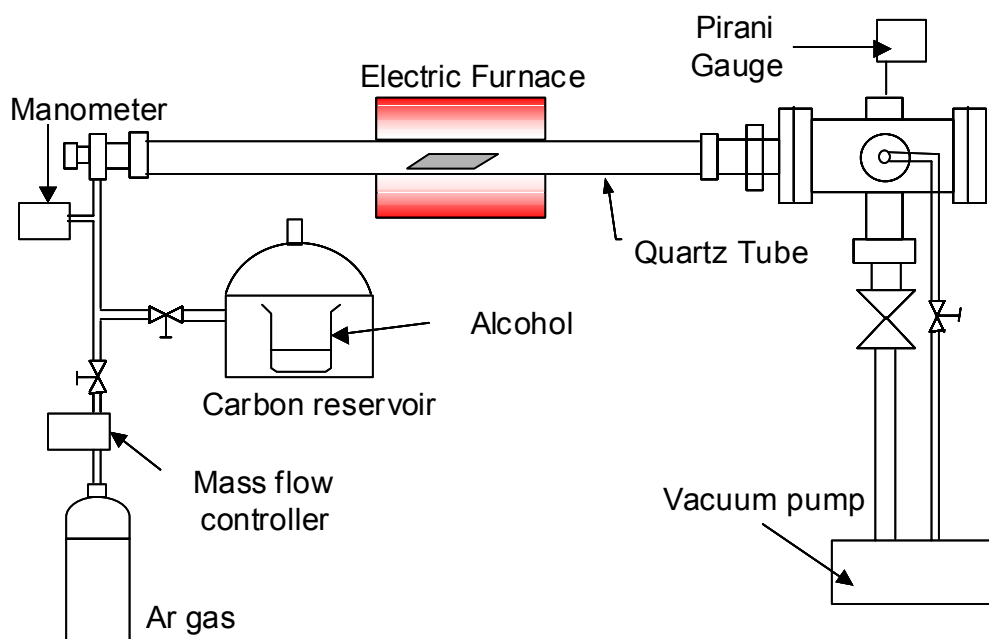


Fig.1.8 Experimental apparatus of ACCVD technique.

1. 5 研究背景

1.5.1 アルコール触媒 CVD 法

1. 4. 3 で述べた触媒 CVD 法では一般的に炭素源として炭化水素，一酸化炭素，アルコール等が用いられる．炭化水素を原材料とする方法では，比較的高温(800℃～1200℃)での反応が必要で，その際に起こ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されやすく高品質を目指すのは難しい．また，炭素源として一酸化炭素を用いた HiPco 法で単層カーボンナノチューブを生成すると，鉄などの触媒金属が生成物中に含まれるので，単層カーボンナノチューブのみを取り出すには後で精製する必要がある．しかも，一酸化炭素は極めて毒性が強く，さらに，この手法においては高温・高圧(1000℃，30atm 程度)が要求されるため，実験装置は非常に大掛かりなものとなるという欠点もある．その一方で，炭素源としてアルコールを用いると従来法と比較して比較的低温(600℃-900℃程度)で，高純度・高品質の単層カーボンナノチューブを合成できる[17]．アルコールを用いることにより低温で高純度の単層カーボンナノチューブが合成可能となっているのは，炭素源が有酸素分子であるため，触媒反応で放出される酸素原子がナノチューブ生成の妨げとなるアモルファスカーボン等のダングリングボンドを有する炭素原子を効率的に除去するためと考えられている．このように比較的低温での高純度・高品質単層カーボンナノチューブ合成が可能となれば，プリント済み基板上に直接生成させることも可能となり高機能半導体デバイス応用も俄かに現実味を帯びてくる．

1. 5. 2 垂直配向単層カーボンナノチューブ

本研究室では基板上に直接単層カーボンナノチューブを合成する研究を行ってきたが，近年，アルコールを炭素源とした触媒 CVD 法を用いて垂直配向した状態での合成に成功した[11]．当時，配向の揃ったバルク状の単層カーボンナノチューブを合成させた例は殆ど無く，大きな衝撃であった．合成された垂直配向単層カーボンナノチューブは，高純度・高品質であり，また，基板から水を使って容易に剥離できることも大きな特徴で，この性質を利用して垂直配向膜の転写も可能である[12]．このような垂直配向単層カーボンナノチューブであるが，応用方法として，現在提案されているものとしては，電界放出ディスプレイ[13]やモードロックレーザのフィルタ[15]，また，過飽和吸収特性を利用した光スイッチ[16]などが挙げられる．Fig.1.9 に垂直単層カーボンナノチューブの SEM 写真を示す．

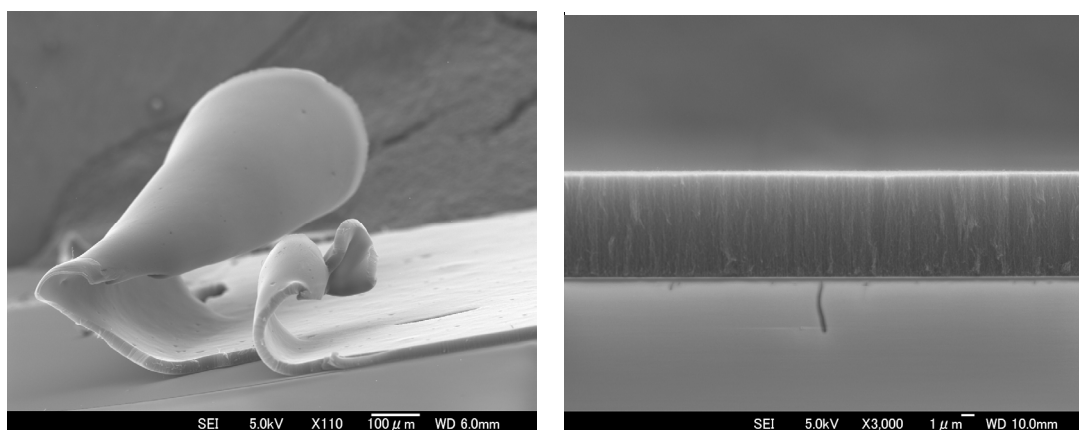


Fig.1.9 SEM images of VA-SWNT films.

1. 6 研究目的

様々な用途が期待される垂直配向単層カーボンナノチューブではあるが，生成した単層カーボンナノチューブの長さ・直径・カイラリティの制御は殆ど出来ていない．将来的に期待される高機能デバイス応用を目指すためには，今後このような困難を克服していかなければならない．そのためにはまず生成メカニズムの理解は必須である．本研究では，特に長さ，すなわち垂直配向膜の膜厚と触媒活性の關係に注目し，垂直配向単層カーボンナノチューブの生成メカニズムの解明を目指すと共に，生成条件の最適点を求める事を目標とした．

第二章 実験装置と実験方法

2.1 アルコール触媒 CVD 法による垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の合成

触媒 CVD 法の長所として、高純度・低コストでの合成が可能である点が挙げられる。その一方で、生成されるナノチューブの直径に関しては、その分布が広くなりやすく、制御しにくいという短所も持つ。しかしながら、スケールアップの容易さから大量合成法としては非常に優れており、将来的な工業化も視野に入れると極めて現実的な手法と言える。さらに炭素源としてアルコールを用いることで、ナノチューブ生成時に副産物として生成するアモルファスカーボン等のダングリングボンドを燃焼させる効果が期待でき、欠陥の極めて少ない高品質なナノチューブ合成が可能となる。また、アルコールの持つメリットとしては、安全かつ低コストで比較的入手が用である事も挙げられる。

2.1.1 触媒担持法

単層カーボンナノチューブ生成のためには触媒金属が必要である。一般的には、Fe, Ni, Co などの遷移金属系ナノパーティクルを触媒として用いる。また、触媒金属の担持方法としては、蒸着やスパッタリングなどのドライプロセス、またはスピncコート法などもあるが、本研究においてはディップコート法[17, 18]を採用した。理由は以下の通りである。

1. ドライプロセスでは触媒自体が熱凝集しやすく、ナノパーティクルの状態を保つ事が困難である。
2. スピncコート法では触媒を担持するために別の担体(アルミナ, シリカ等)を用意する必要があるため、基板表面を汚染する可能性がある。
3. ディップコート法ならば触媒が基板表面に化学結合し、堅固なパーティクルを形成できる。また装置自体が簡易で、取り扱いも容易である。

2.1.2 ディップコート法

ディップコート法は以下に示す手順で行った。

- 1) 酢酸モリブデン(II)89mg と酢酸コバルト(II)四水和物 169mg を量り取る。この重量は溶媒 40g に対して重量パーセントが 0.01wt%となるように設定してある。
- 2) 二つのビーカーに 40g のエタノールを量りとり、1) で量り取った酢酸モリブデンと酢酸コバルトをそれぞれのビーカーに移し、約二時間程度の超音波拡散を行う。
- 3) 次に、500℃で約 5 分間焼結することで表面吸着物をクリーニングした石英基板を用意する。

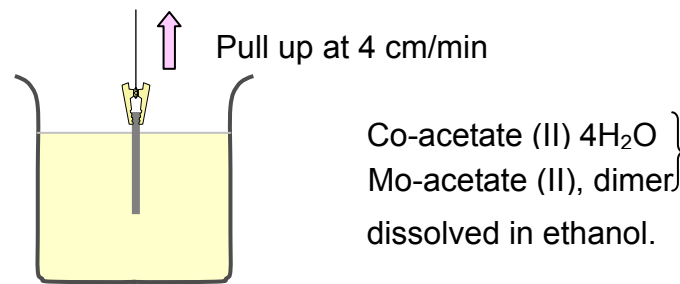


Fig.2.1 Dip-coat process

- 4) 3) の基板が十分冷めたことを確認したら、基板の 2) で作成した酢酸モリブデン(II) 溶液中に 10 分程度浸し、4cm/s で引き上げる。(Fig.2.1).
- 5) 引き上げた基板を 400℃で五分間酸化焼結させる。
- 6) 5) の後、基板が十分に冷えた事を確認したら、次は酢酸コバルト(II)溶液中に 10 分程度浸し、4cm/s で引き上げる。
- 7) 引き上げた基板を 400℃で五分間酸化焼結させる。
- 8) CVD チャンバ内で CVD 目標温度まで上昇させる際に、40kPa の Ar / H_2 (3% H_2)で還元させる。

このプロセスにより、基板上に満遍なく触媒が形成される(Fig.2.2)。また、一般的に一元系触媒よりも二元系触媒が良いと言われているが、今回用いたディップコートによる Mo-Co 触媒のナノパーティクル形成については XPS を用いた詳細な表面分析により[19]次のようなメカニズムが提案されている(Fig.2.3)。

まず、7) の過程が終了した時点で酢酸コバルト、酢酸モリブデンは CoO 、 CoMoO_x 、 MoO_3 に分解される。そして、8) のプロセスにおいて真空中で Ar/ H_2 を流しながら還元

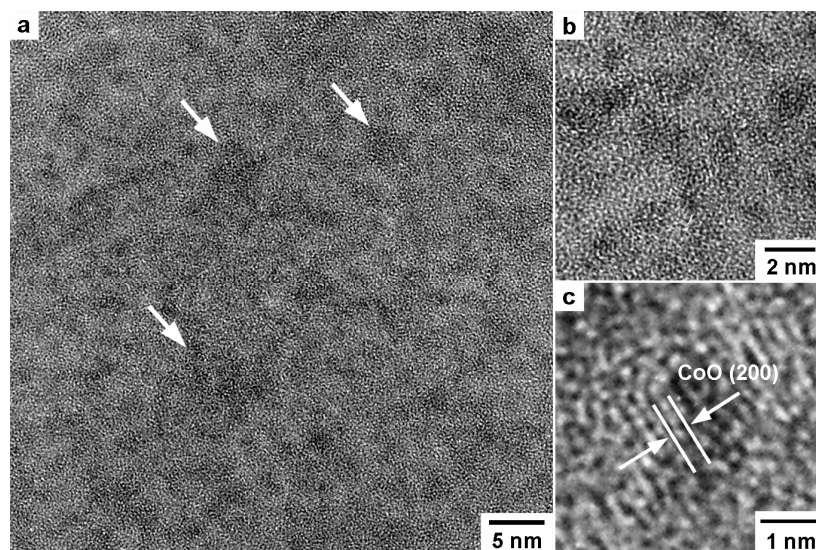


Fig.2.2 HR-TEM image of Co-Mo catalyst.

すると、 CoMoO_x はそのまま、 CoO 、 MoO_3 がそれぞれ Co 、 MoO_y ($y \leq 2$) に還元する。
 0.01wt%の濃度で混ぜた場合、 Co と Mo の原子数の比はおよそ 2:1 あり、 Co の方が過剰にあるので、余った Co が表面に析出して SWNT を生成させる触媒金属として働く。一方、 Mo は、 Co の下層に CoMoO_x 、 MoO_y を形成する。 Co と CoMoO_x は相互作用が強いので、表面にある Co は基板上の定位置に固定され、凝集から守られる。その結果、よく分散された触媒微粒子を形成することができる。つまり、 Mo は、触媒としての Co が微粒子状態で高密度に配置出来るために重要な役割を果たしていると言える。

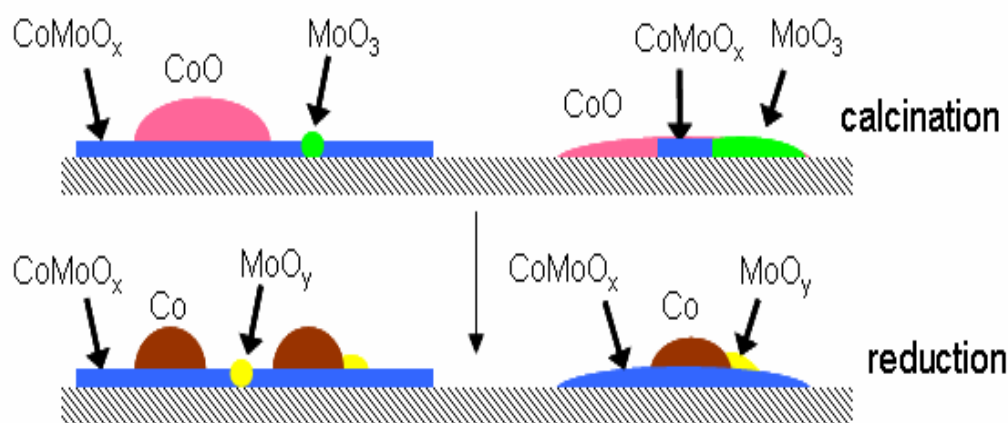


Fig.2.3 Morphology of Co-Mo catalysts

Table 2.1

部品名および薬品名	形式	製造元
電子天秤	GR-202	エー・アンド・ディー
バスソニケーター	3510J-DTH	大和科学
ビーカー	46×61 mm(50ml)	SIBATA
セラミクス電气管状炉	ARF-30KC	アサヒ理化製作所
温度コントローラ	AMF-C	アサヒ理化製作所
合成石英基板（光学研磨）	25×25×0.5 (mm)	フジトク
エタノール（脱水）	99.5% 有機合成用	和光純薬工業
酢酸モリブデン（Ⅱ）ダイマー	$\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	和光純薬工業
酢酸コバルト（Ⅱ）四水和物	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	和光純薬工業

2.1.3 CVD 実験法

Fig. 2.4 に CVD の実験装置の図を示す．内径 26 mm，長さ 1 m の石英製ガラス管の中央部に電気オープン（幅 30 cm×2 ゾーン）を置き，石英ガラス管を固定する．チャンバーはオイルフリーポンプと接続され，上流には，Ar/H₂ (3% H₂) を混合したガスボンベ及びエタノールの入った容器に接続されている．エタノール容器の温度はホットバスにより，およそ 80℃ に保たれており，Ar/H₂ ガス及びエタノールはマスフローコントローラで流量を制御できる．石英ガラス管内の上流側に取り付けたマノメータにより管内圧力をモニタリングする．石英ガラス管の下流側は，微流量調整用のバルブ（小バルブ）と大バルブに接続していて，さらにオイルフリーポンプへと接続するが，大バルブ手前にはバタフライバルブが装着されており，管内圧力を制御する事が可能である．電気炉の温度に関してはデジタルプログラム調整計で制御する．この調整計により，プログラムパターンを設定することができ，反応温度までの昇温時間を決めることができる．Ar レーザについては，2.2 で触れることにする．

次に実験方法について説明する．まず，2.1.2 で述べたディップコート済みの基板を，石英ガラス管内に置く．続いて，チャンバ内を真空ポンプで真空に引き，50sccm の Ar/H₂ ガスを 10 分間流す．これは，CVD チャンバ内に付着した空気中の水分などの不純物を十分に洗浄するためのプロセスである．この際，バタフライバルブを目的の流量抵抗値となるように調整しておく．その後，メインバルブを閉め，Ar/H₂ を 300sccm 流す．この際，管内圧力が 40kPa となるようにサブドレインチューブのニードルバルブを調節する．この状態で，目標 CVD 温度まで昇温しながら，触媒金属を Ar/H₂ によって還元する．デジタルプ

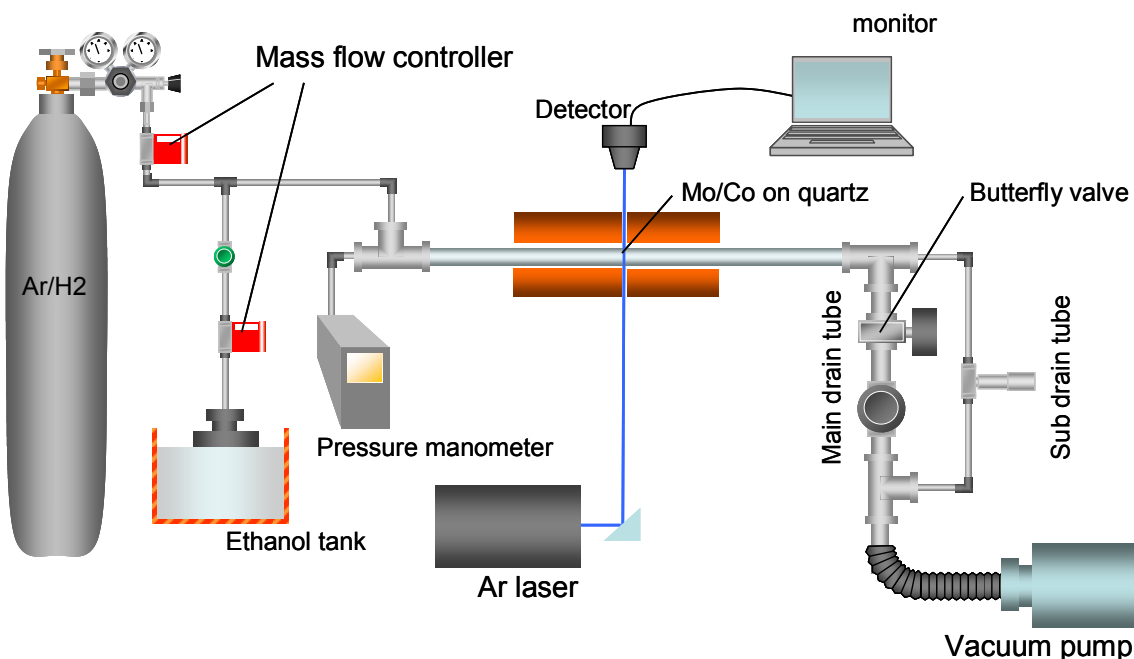


Fig.2.4 CVD experimental apparatus.

ログラム温度計の温度表示時が目標温度に到達してから 10 分間待つ。これは、2.2.2 で後述するが、レーザー用に空けた小孔の影響によりレーザー通過地点付近の温度が周囲に比べて若干低く、十分に上がるまで待つ必要があることが分かったからである。基板周辺の管壁温度が十分に昇温されたことを確認したら、真空ポンプで管内を真空に引く。管内が十分真空になったら(10Pa 程度)、エタノールを流し、CVD 合成を開始する。CVD 合成が終了したら、電気炉の電源を切り、50sccm の Ar/H₂を流しながら冷却する。以上が CVD 実験の一連の流れである。

Table 2.2

部品名および薬品名	形式	製造元
石英ガラス管	φ 30(外径)×1000 (mm)	東芝セラミックス
セラミクス電気管状炉	ARF-30KC-W	アサヒ理化製作所
電気炉用熱電対	TYPE K Class 2	アサヒ理化製作所
デジタルプログラム調整計	ARF-30KC	チノー
サイリスタレギュレータ	JB-2020	チノー
マスフローコントローラ	SEC-E40	HORIBA STEC
マスフローコントローラ	SEC-8440LS	HORIBA STEC
制御ユニット	PAC-D2	HORIBA STEC
オイルフリー真空ポンプ	DVS-321 (CE 仕様)	ULVAC
フォアライントップ (粉塵トラップ)	OFI-200V	ULVAC
小型圧力ゲージ	PG-200-102AP-S	ULVAC
エタノール (99.5%)	99.5% 有機合成用	和光純薬工業
Ar H ₂ 標準ガス (H ₂ 3%)	H ₂ 3% (balance Ar)	高千穂化学工業

2. 2 レーザによるリアルタイム成長曲線観察

2.2.1 原理

膜厚と吸光度の関係を図2.5に示す[14]。横軸は垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の488nm光に対する吸光度、縦軸はSEM観察により得られた膜厚のデータである。このグラフから、垂直配向炭層カーボンナノチューブの膜厚 l と488nm光に対する吸光度 A の間にはほぼ線形関係があることが分かり、その関係は凡そ式(2.1)のように表す事が出来る。

$$A = 6.7811l \quad (2.1)$$

この関係を用いて、成長中の垂直配向単層カーボンナノチューブの吸光度をリアルタイムに測定することで、成長曲線を得ることが出来る。吸光度測定の結果得られた成長曲線の例を図2.6に示す。

次に吸光度測定装置とその周辺装置の概略を図2.7に示す。電気炉の上下には微小な穴が開いている。そこを通してレーザー光を導入する。その際、レーザー光は触媒を担持した基板を通過するようにする。レーザー光はそのまま電気炉を通過し、ディテクタでその強度が検出される。実際にナノチューブが成長している場合には、基板に入射する光と、ディテクタで検出される光には強度の差が生じる。この強度を吸光度として処理すれば、成長中の垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の膜厚を測定する事が可能である。

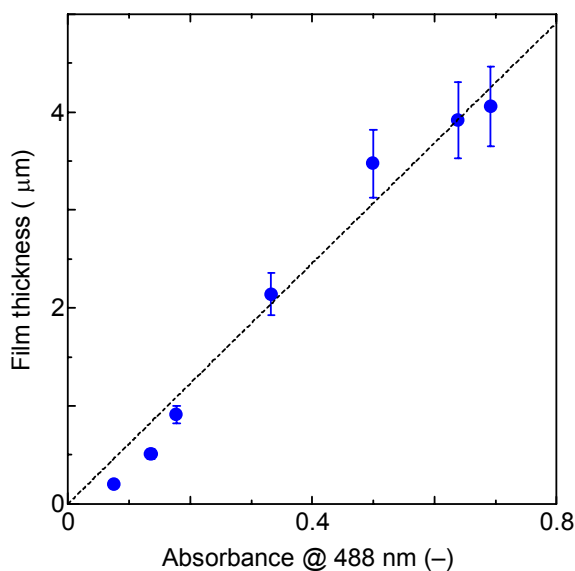


Fig.2.5 Absorbance vs. Film thickness curve.

estimated by SEM

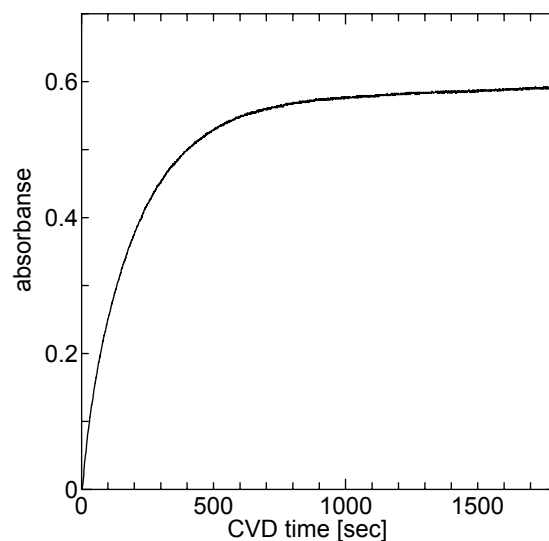


Fig.2.6 Example of growth

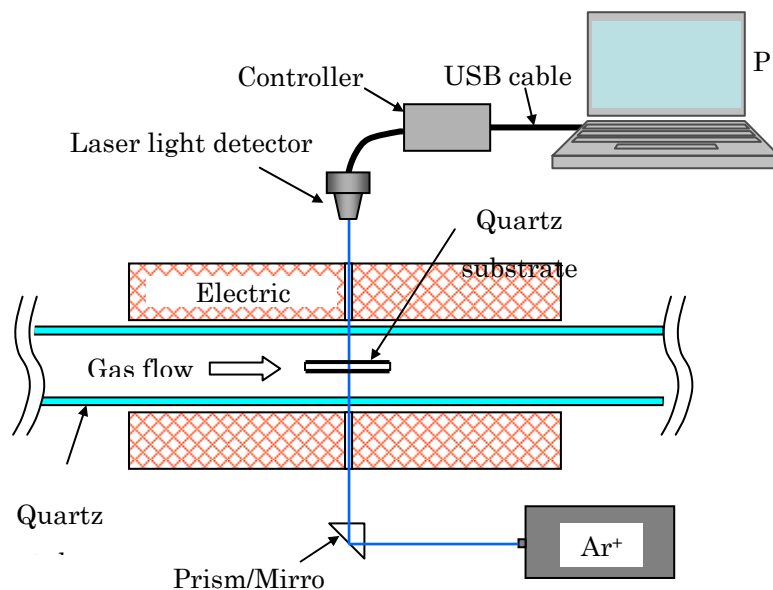


Fig.2.7 Absorbance detector and its peripherals.

2.2.2 装置の問題点

現行の装置の問題点として、電気炉中の触媒担持基板周辺にレーザー導入用の小孔が開いているために、電熱線がその付近で切れている点が挙げられる。ガラスの昇温は熱放射による部分が多いので、十分な熱放射を受ける事の出来ない基板付近の壁面は温度が十分に上がっていない可能性がある。従って、この付近の温度挙動を詳細に調べておく必要があると考えた。測定装置は Fig.2.8 のようなものを用意した。

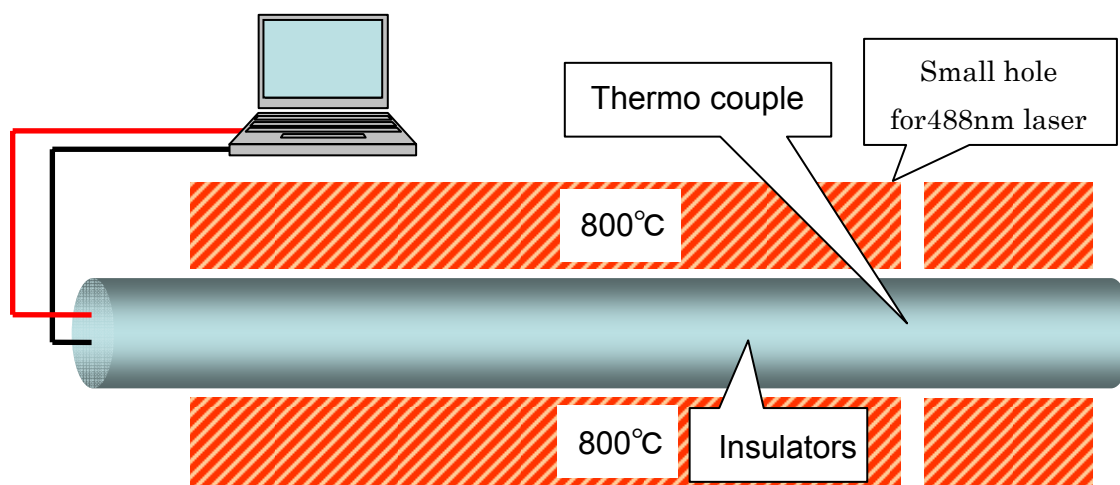


Fig.2.8 Experimental equipment for real time temperature measurement.

触媒担持用に用いている石英基板に、高温用接着剤を用いて熱電対を付着した。また、熱電対の導線部分はセラミックス管で被覆、絶縁してある。この熱電対付き基板を CVD チャンバ内に封入し、40kPa の Ar/H₂ を流しながら 800℃まで昇温する（このプロセスは通常の CVD 実験時の還元のプロセスに対応する）。コントローラの温度表示が 800℃となると同時に 500sccm のエタノールを流しながら管内に封入した熱電対付き基板の温度変化を測定する。なお、温度測定を行った箇所はコントローラに接続された熱電対の真下、及びレーザー用の小孔の真下の二箇所である。また、同時に、レーザー用の小孔付近の外壁の温度も熱電対で測定した。その結果を Fig.2.9 に示す。測定は 20 分間行ったが、管内温度は、小孔集周辺の壁温と基盤温度は凡そ 10 分でデジタル温度計の指示値より 10 度低い程度で安定する事が分かった。従って、本研究では、デジタル温度計の指示値が目標温度に到達してから、10 分程度待つという操作を付け加える事にした。

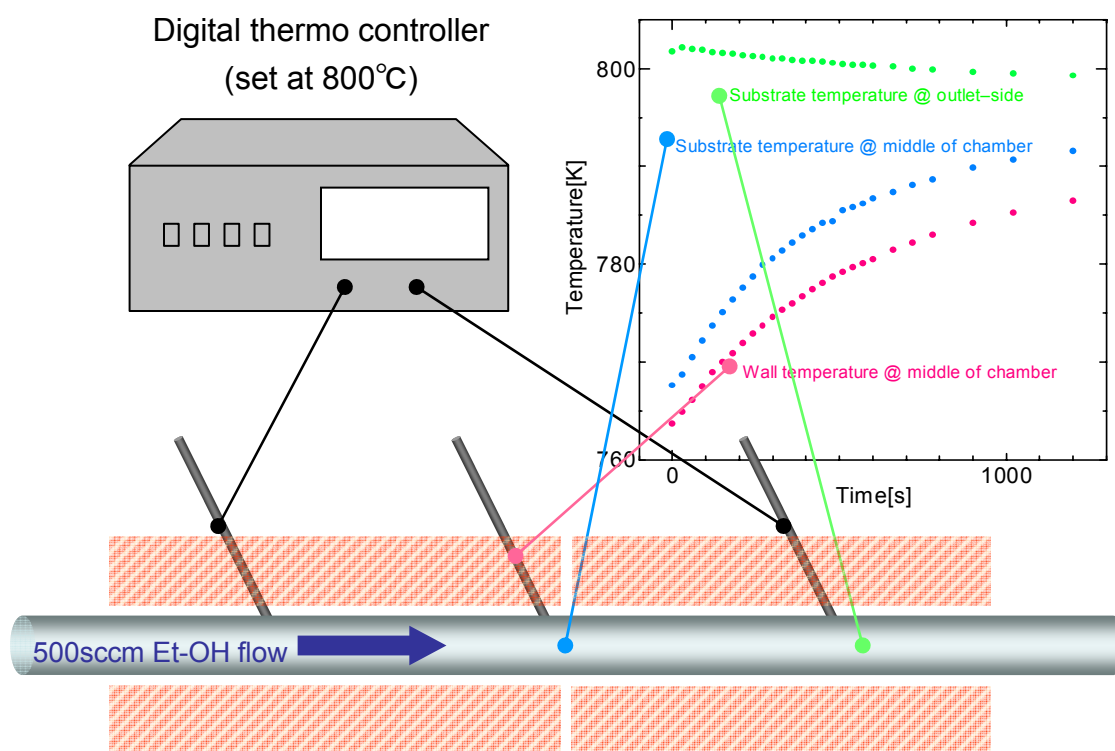


Fig.2.9 Experimental result of temperature distribution in/around CVD chamber.

2.2.3 垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の成長モデル

垂直配向単層カーボンナノチューブの成長曲線から，時間の経過と共に成長速度が急速に低下していくことが分かる．これは，ナノチューブ生成過程において，何らかの原因で触媒活性が低下していくためであると考えられる．この成長曲線を評価するにあたって，以下のような触媒失活モデルを用いる事とした．

時刻 t における成長速度を $\gamma(t)$ [$\mu\text{m}/\text{s}$] で表し， $\gamma(0)=\gamma_0$ とする．時刻 t において成長速度は，生成した膜の厚さ l を用いて

$$\gamma = \frac{dl}{dt} \quad (2.1)$$

と表せる．また単位時間当たりの γ の低下が，その時点での膜厚に比例するとして，その係数を失速定数 $\kappa[\text{s}^{-1}]$ (κ の逆数は時定数 τ) とすると

$$-\frac{d\gamma}{dt} = \kappa \frac{dl}{dt} = \kappa \gamma \quad (2.2)$$

と表せる．これを解くと

$$l = \gamma_0 \tau \{1 - \exp(-\frac{t}{\tau})\} \quad (2.3)$$

となる．

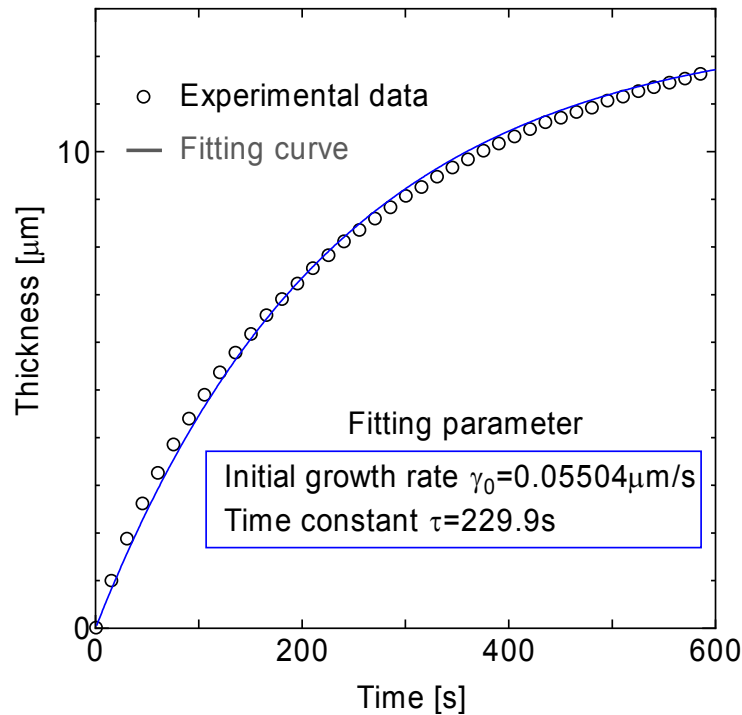


Fig.2.10 Growth curve and fitting curve

Fig.2.10 で用いた実際の成長曲線と本モデルとの比較を Fig.2.9 に示す．成長曲線と本モデルによるフィッティングがよく一致していることが分かる．このフィッティングによれば， γ_0 の大きさは 5.504×10^{-2} であり， τ の大きさは $229.0[s]$ である．以上のことから，実験条件（温度，圧力など）を変化させて，この二つのパラメータの変化を検証する実験を行なった．

2. 3 ラマン分光法による測定

固体物質に光が入射した時の応答は、入射光により固体内で生じた各種素励起の誘導で説明され、素励起の結果発生する散乱光を計測することによって、その固体の物性を知ることができる。ラマン散乱光は分子の種類や形状に特有なものであり、試料内での目的の分子の存在を知ることができる。またラマン散乱光の周波数の成分から形状について情報が得られる場合あり、分子形状特定には有効である[20-22].

2.3.1 原理

ラマン散乱とは振動運動している分子と光が相互作用して生じる現象である。入射光を物質に照射すると、入射光のエネルギーによって分子はエネルギーを得る。分子は始状態から高エネルギー状態(仮想準位)へ励起され、すぐにエネルギーを光として放出し低エネルギー準位(終状態)に戻る。多くの場合、この始状態と終状態は同じ準位で、その時に放出する光をレイリー光と呼ぶ。一方、終状態が始状態よりエネルギー準位が高いもしくは低い場合がある。この際に散乱される光がストークスラマン光及びアンチストークスラマン光である。

次にこの現象を古典的に解釈すると以下ようになる。ラマン効果は入射光によって分子の誘起分極が起こることに基づいている。電場 E によって分子に誘起される双極子モーメントは

$$\mu = \alpha E \quad (2.4)$$

のように表せる。等方的な分子では、分極率 α はスカラー量であるが、振動している分子では分極率 α は一定量ではなく分子内振動に起因し、以下のように変動する。

$$\alpha = \alpha_0 + (\Delta\alpha)\cos 2\pi\nu_k t \quad (2.5)$$

また、入射する電磁波は時間に関しての変化を伴っているので

$$\mu = \alpha E^\circ \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2.6)$$

と表される。よって双極子モーメントは

$$\mu = [\alpha_0 + (\Delta\alpha)\cos 2\pi\nu_k t] E^\circ \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2.7)$$

$$= \alpha_0 E^\circ \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} (\Delta\alpha) E^\circ [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_k)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_k)t] \quad (2.8)$$

と、表現される。

この式は、 μ が振動数 ν_0 で変動する成分と振動数 $\nu_0 \pm \nu_k$ 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 ν_0)が照射された時、入射光

と同じ周波数 ν_0 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）が放出される。この式において、第二項は反ストークス散乱（ $\nu_0 + \nu_R$ ）、第三項はストークス散乱（ $\nu_0 - \nu_R$ ）に対応し、ラマン散乱の成分を表している。ただし、この式ではストークス散乱光とアンチストークス散乱光の強度が同じになるが、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始状態にいる分子数に比例する。あるエネルギー準位に分子が存在する確率は、ボルツマン分布に従うと考えられると、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アンチ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。ラマン測定ではストークス散乱光を測定し、励起光との振動数差をラマンシフト (cm^{-1}) と呼び、x 軸にラマンシフトを、y 軸に信号強度を取ったものをラマンスペクトルと言う。

2.3.2 共鳴ラマン散乱

ラマン散乱の散乱強度 S は励起光源の強度 I 、およびその振動数 ν_0 を用いて

$$S = K(\nu_0 - \nu_{ab})^4 |\alpha|^2 I \quad (2.9)$$

K : 比例定数

ν_0 : 励起光の振動数

I : 励起光の強度

と表すことが出来る。ここで、 ν_{ab} 及び α は、

$$\nu_{01} = \frac{E_1 - E_0}{h} \quad (2.10)$$

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \sum \frac{f_{ij}}{\nu_{eij}^2 - \nu_0^2} \quad (2.11)$$

E_0 : 励起光入射前の分子のエネルギー準位

E_1 : 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_{ij} : エネルギー準位 E_i と E_j 間の電子遷移の振動子強度

ν_{eij} : エネルギー準位 E_i と E_j 間の電子遷移の振動数

で与えられる。共鳴ラマン効果とは、入射光の振動数が電子遷移の振動数に近い場合、 α の分母が 0 に近づき、 α の値は非常に大きな値となることで、ラマン散乱強度が非常に強くな

る現象である（通常のラマン強度の約 10^6 倍）．よって共鳴ラマン効果において，用いるレーザー波長に依存しスペクトルが変化することに注意する必要がある．

2.3.3 マイクロラマン分光装置

マイクロラマン分光装置の概要を Fig.2.11 に示す．Ar レーザー及び He-Ne レーザー光をカプラーで光ファイバーに導き，顕微鏡の対物レンズを通過させサンプルステージ上のサンプルに入射する．サンプル上で生じた後方散乱光は光ファイバーで分光器の入射スリットまで導かれる．励起レーザーはバンドパスフィルターでレーザーの自然放出線を，散乱光はノッチフィルターでレイリー光を除去される．また，ダイクロイックミラーによりレイリー光を十分反射し，ラマン散乱光を十分よく透過させ，ラマン分光測定効率を上げている．マイクロラマン分光装置では励起レーザー光はレンズで集光されているため，そのスポットサイズは $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度と大変小さく，また，顕微鏡または CCD カメラ像で観察しながら位置合わせもできるため，非常に小さなサンプルでもラマン分光測定が可能となる．

また，分解能を厳密に定義することは難しいが，ここでは無限に鋭いスペクトルの入射光に対して得られるスペクトルの半値幅を目安とする．機械的スリット幅 S_m mm と光学的

スリット幅 S_p cm^{-1} は分光器の線分散 $d_{\tilde{\nu}}$ $\text{cm}^{-1}\text{mm}^{-1}$ で

$$S_p = d_{\tilde{\nu}} S_m \quad (2.12)$$

と表現できる．更に線分散は，スペクトル中心波数 $\tilde{\nu}$ cm^{-1} と分光器の波長線分散 d_{λ} nm mm^{-1} で，

$$d_{\tilde{\nu}} = \tilde{\nu}^2 d_{\lambda} \times 10^{-7} \quad (2.13)$$

と，表される．ツェルニー - ターナー型回折格子分光器の場合，波長線分散は，分光器のカメラ鏡焦点距離 f mm，回折格子の刻線数 N mm^{-1} ，回折光次数 m で，

$$d_{\lambda} \sim \frac{10^6}{fNm} \quad (2.14)$$

と近似的に求まる．これらから，計算される光学的スリット幅 S_p cm^{-1} を分解能の目安とする．

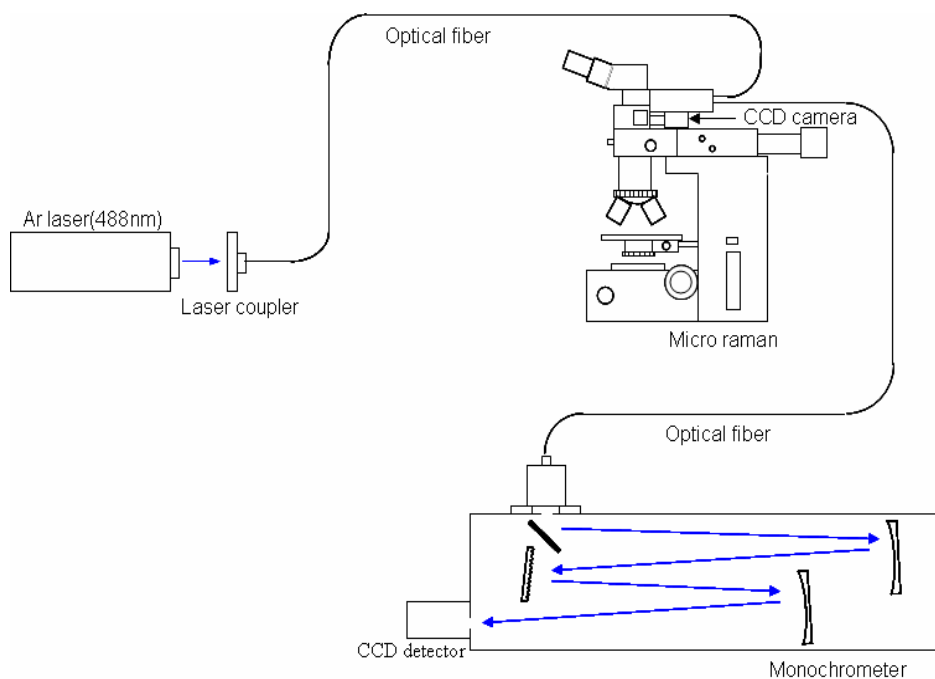


Fig. 2.11 Micro-Raman spectroscope

Table 2.4

部品名	形式	製造元
システム生物顕微鏡	BX51	OLYMPUS
中間鏡筒	U-AN360P	OLYMPUS
COLOR CCD CAMERA	MS-330SCC	Moswell Co
落射明・暗視野投光管	BX-RLA2	OLYMPUS
バンドパスフィルター	D448/3	Chroma Technology
Dichroic Beamsplitter	DCLP	Chroma Technology
Holographic Supernotch Plus Filter	HSPF-488.0-1.0	Kaiser Optical Systems
光ファイバー	ST200D-FV	三菱電線

2.3.4 単層カーボンナノチューブのラマンスペクトル

アルコール触媒 CVD(ACCVD)法によって合成した単層カーボンナノチューブの典型的なラマンスペクトルを Fig2.12 に示す. 単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルの特徴は大きく分けて三つある. 一つ目は 1593 cm^{-1} と円筒構造をしていることに起因するその低波数側に観測される複数のピークによって構成される振動モードで, 炭素の六員環の面内の振動に由来する. 二つ目は 1350 cm^{-1} 付近の D-band と呼ばれる緩やかなピークで, グラフェンシート内の格子欠陥由来の振動モードである. 結晶性の低いアモルファスカーボンなどにおいて強い強度で観測される. G-band と D-band の強度から単層カーボンナノチューブの絶対量を見積もることはできないが, その強度比(GD 比)により, 単層カーボンナノチューブの質を検討することができる. ただし, 1593 cm^{-1} のピークは半導体性単層カーボンナノチューブの振動モードであり, 金属性単層カーボンナノチューブが選択的に共鳴すると, 金属の連続的な電子状態とフォノンの不連続な状態が結合して次式で表らされるようないわゆる Fano 型のスペクトルに変化するので GD 比で質を検討するときには注意を要する.

$$I(w) = \frac{[1 + (\omega - \omega_{BWF})/q\Gamma]^2}{1 + [(\omega - \omega_{BWF})/\Gamma]^2} \quad (2.15)$$

三つ目は $150\text{ cm}^{-1} \sim 300\text{ cm}^{-1}$ の領域に現れる RBM と呼ばれるピークで直径方向に全対称的に伸縮する振動に由来する振動モードである. RBM は共鳴ラマン散乱による単層カーボンナノチューブに特有のピークであり, その波数はカイラリティに依存せず, チューブ径に反比例する.

すなわち, ラマンシフト $w\text{ cm}^{-1}$ と直径 $d\text{ nm}$ の関係式

$$w(\text{cm}^{-1}) = 248/d(\text{nm}) \quad (2.16)$$

を用いることにより, 単層カーボンナノチューブの直径を見積もることができる.

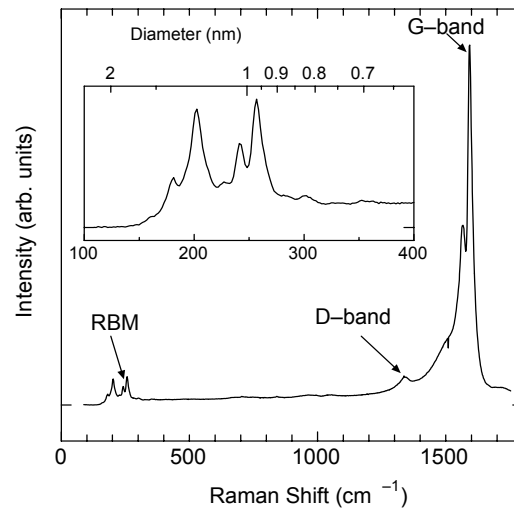


Fig2.12 Raman spectra of SWNTs synthesized by ACCVD technique

2.3.5 Kataura プロット

RBM のピークは共鳴ラマン散乱によるものなので、現れるピークが励起光波長によって変化する。斎藤理一郎氏は各カイラリティのチューブごとにどの励起光エネルギーで共鳴ラマン散乱を起こすかを理論計算により求め、縦軸に励起光エネルギー、横軸にラマンシフトをとりプロットした。これは Kataura プロット[23]と呼ばれており、一つのプロットが一つのカイラリティに対応している。Kataura プロットを Fig.2.13

に示す。白丸は金属性単層カーボンナノチューブ

ブ、黒丸は半導体性単層カーボンナノチューブを表している。Kataura プロットにより、RBM のピークがどのカイラリティ依存のものなのかある程度見積もることができる。参考として本実験で用いた 488nm のレーザー光のエネルギーを青線で示した。

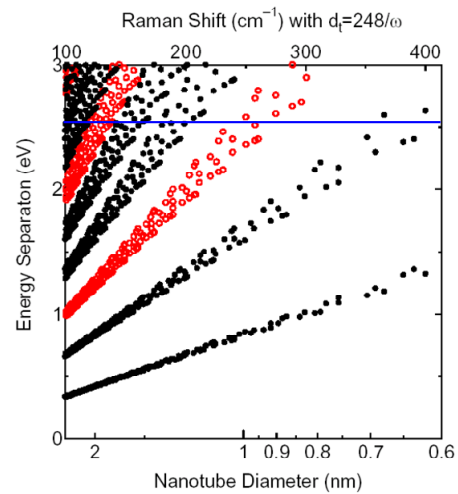


Fig. 2.13 kataura plot

2. 4 吸収分光分析法による測定

2.4.1 原理

原子や分子はそれぞれの構造に応じた電子のエネルギー準位構造をもっている。固体はたくさんの原子が集まって出来ているが、特に結晶の場合には原子が規則正しく配置する。その結果、それぞれの原子のエネルギー準位に加えて周期的に配置しているという事情からバンド状に幅を持ったエネルギー準位の価電子帯、エネルギーバンドを生じる。それらのエネルギー準位構造は原子、分子、結晶の種類ごとにはっきりと決まっていて、原子や分子、結晶が光を吸収するのはそれぞれのエネルギーの状態が変化することに起因している。すなわち、ある 2 つのエネルギー状態間のエネルギー差に光のエネルギーが一致したとき、物質の状態はその光を吸収してある状態から次の状態に遷移する。これが光の吸収の基本的な仕組みである。従って、特定の波長の光を物質が吸収、放出することから、ある物質はその物質に固有の色や吸収スペクトルを持つことになる。更に、上記の理由に加えて、物質固有のスペクトルを決めるもう一つの要因がある。実際には電子はエネルギー準位間ならどこからどこへでも遷移できるわけではなく、特定の規則を満たす準位間のみ遷移が起こる。この規則のことを遷移則と呼ぶ。これらをまとめると、構造と電子配置でエネルギー準位が決まり、遷移則がエネルギー準位間の可能な遷移を決め、スペクトルが決まる、ということになる。これらの仕組みにより物質が固有の光吸収スペクトルを持つことから物質に関する情報を得るのが光吸収分光法である。

2.4.2 吸光分光光度計

光吸収分光における定量分析は、ランベルト＝ベール（Lambert＝Beer）の法則を基礎として行われる。ランベルト＝ベールの法則によれば、濃度 C (mol / l), 厚さ b (cm) の均一な吸収層を単色光が通過するとき、入射光の強度 I_0 と透過光の強度 I の間には

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon C b \quad (2.15)$$

の関係がある。 I/I_0 を透過率 (transmittance), A を吸光度 (absorbance) という。 ε (mol⁻¹/cm⁻¹) は物質に固有な定数でモル吸収係数 (molar absorption coefficient) と呼ばれる。光吸収スペクトルは、通常この吸光度 A を縦軸にとり、入射光波長もしくは入射光のエネルギーを横軸にとってプロットされる。

Fig.2.14 に本研究で用いる紫外、可視、近赤外吸収スペクトル測定用分光光度計の光学系を示す。光源からの光はダブルモノクロメータによって単色光に分光され、分光された光はチョップミラーによって 2 つの光路に分けられた後それぞれ偏光板を通り、一方は試料を、他方はリファレンスを通過して検出器に入射する。2 つのセルを透過した光の強度比が上記の I/I_0 であるからこれを計測しながらモノクロメータを走査して光の波長に対して検出器からの信号を記録し吸収スペクトルを得る。

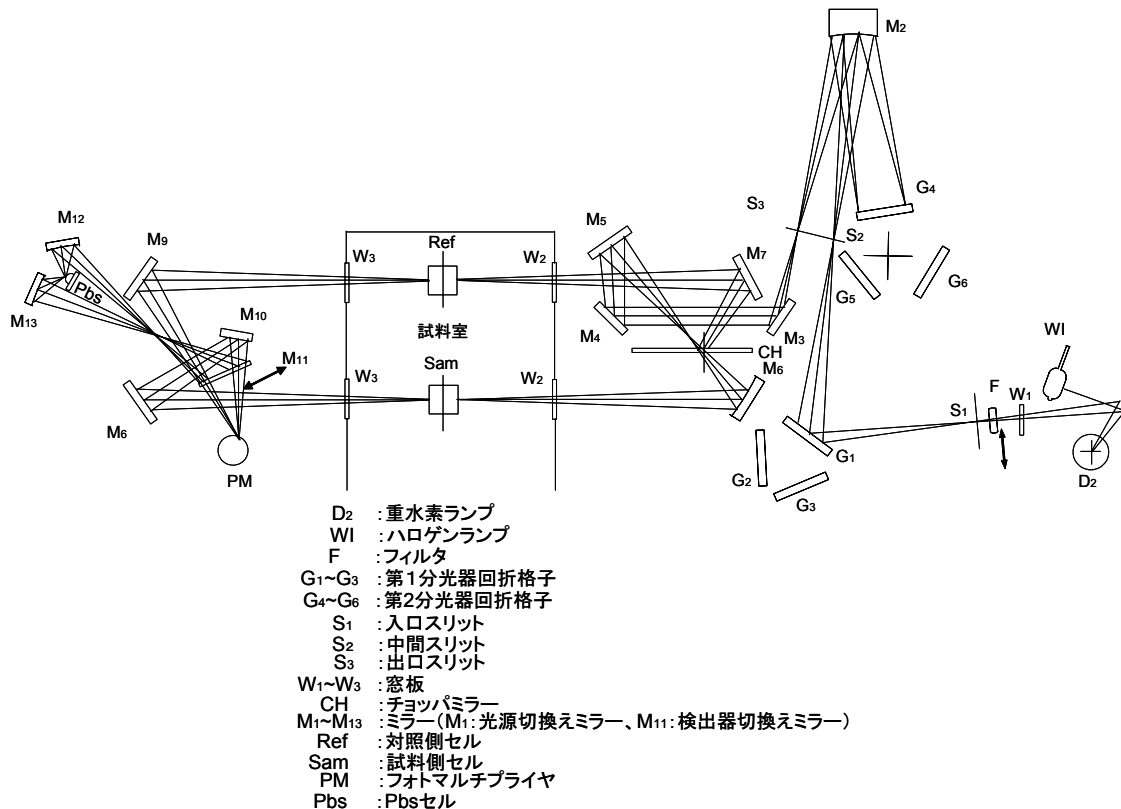


Fig.2.14 Schematic of absorption spectrophotometer

Table 2.5

部品名	形式	製造元
自記分光光度計	UV-3150	島津製作所

2. 5 走査型電子顕微鏡 (SEM)による観察

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サンプル表面付近(～10 nm)で発生した二次電子(通常 50 eV 以下程度)を用いる[24]。二次電子の特徴としては、

- 低加速電圧、低照射電流でも発生効率が高い。(サンプルへのダメージを抑えられる)
- 焦点深度が深い。(立体的な構造の観察が可能)
- 空間分解能が高い。(高倍率を得ることが出来る)

Fig. 2.15 に SEM の原理を示す。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、つまり二次電子の発生量は、入射電子の入射角、表面形状(凹凸)及び構成原子の平均原子番号の違いによって決まる。一般に平たい表面より、傾斜を持ち尖った凸部分の方が発生量が大きく、また原子番号の大きい原子の方が二次電子を発生しやすい。

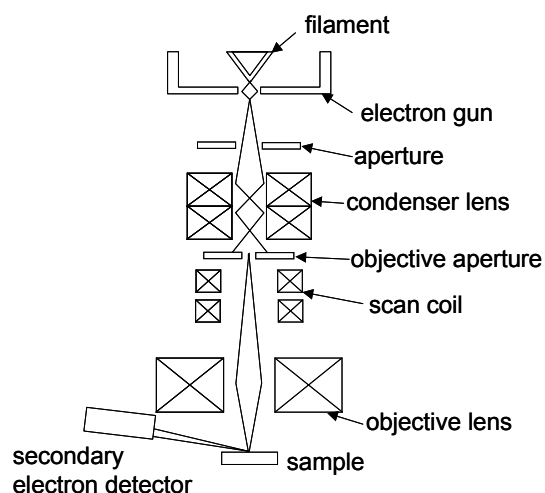


Fig. 2.15 SEM principle.

加速電圧を上げていくと二次電子発生量は単調に増加していく。しかし、入射電子の進入深度が深くなり、表面で検出される二次電子量が減り極大値を持つことがあり、更にサンプルへのダメージも大きくなる。また、サンプルへのダメージを減らす方法としては、チャージアップしやすいサンプルに対しては真空度を悪くしてチャージアップを防いだり、熱伝達率が低く昇温によってダメージを受けるサンプルに対しては照射電流量を下げたりする必要がある。

SEM 観察は物質の表面散乱した電子を検出しているため 3 次元構造が観察できる。また作成した導電性のある試料であれば処理を施さなくても直接試料を観察できるので、作成直後の状態を維持したまま物質構造が観察できるところが特徴である。

第3章 実験結果と考察

3. 1 垂直配向単層カーボンナノチューブ成長の圧力・温度依存性

現在までの研究で、垂直配向単層カーボンナノチューブ膜生成反応は、圧力及び温度に強く依存性を持つ事が明らかとなった。以降は流量 500sccm, 10 分間の CVD 合成に関して反応温度 750℃, 775℃, 800℃, 825℃のそれぞれにおける圧力依存性を示す。

3.1.1 750℃における生成反応の圧力依存性

750℃における実験条件を Table3.1 に、得られた成長曲線と、その成長曲線に対応するフィッティング曲線を Fig.3.1 に示す。

Table3.1

CVD temperature[℃]	Mass flow rate[sccm]	EtOH pressure[Pa]	Reaction time[s]
750	500	420	600
750	500	520	600
750	500	610	600
750	500	720	600

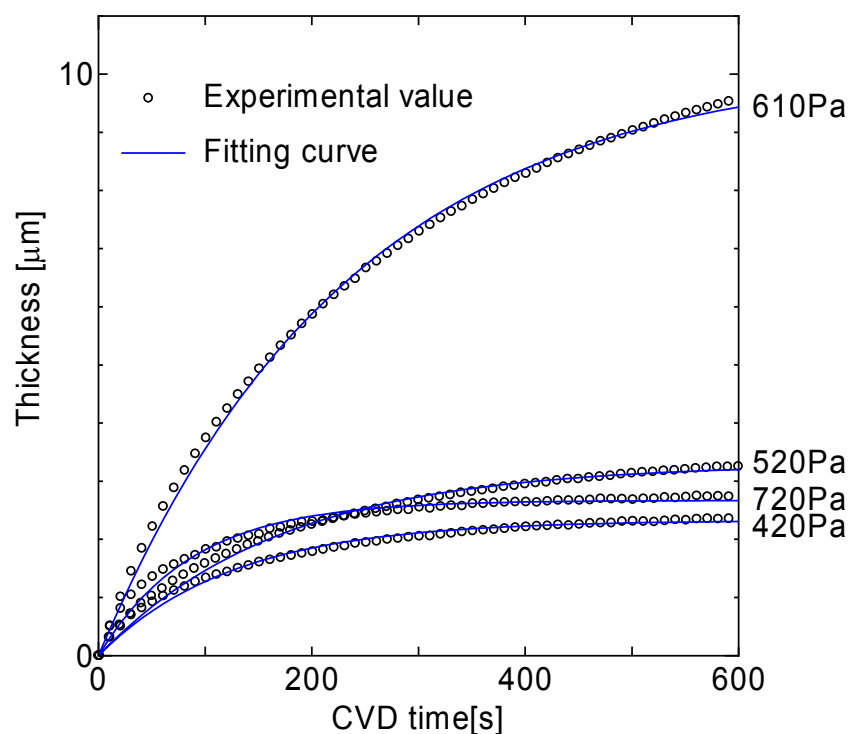


Fig.3.1 Growth curve and fitting curve of VA-SWNTs synthesized at 750℃, 500sccm.

また、フィッティング時に得られたパラメータ、初期成長速度 γ_0 [$\mu\text{m/s}$]及び τ [s]、1分間のCVD で得られた膜厚 d を Table3.2 および Fig.3.2, Fig3.3, Fig3.4 に示す.

Table 3.2

EtOH pressure[Pa]	γ_0 [$\mu\text{m/s}$]	τ [s]	d [μm]
420	0.01847	126	2.39
520	0.01936	170.3	3.33
610	0.04374	233.6	9.67
720	0.03060	87.24	2.73

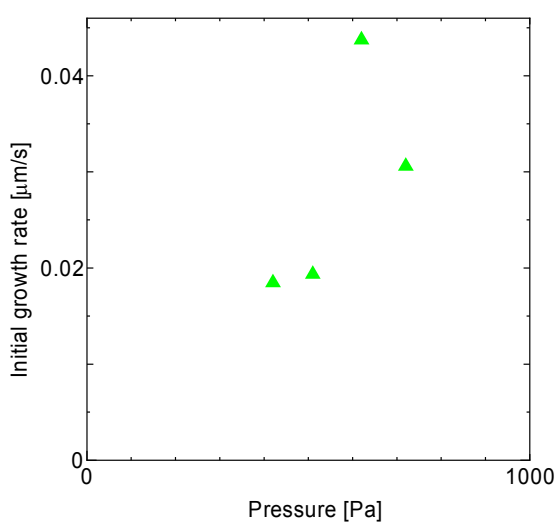


Fig.3.2 Initial growth rate.

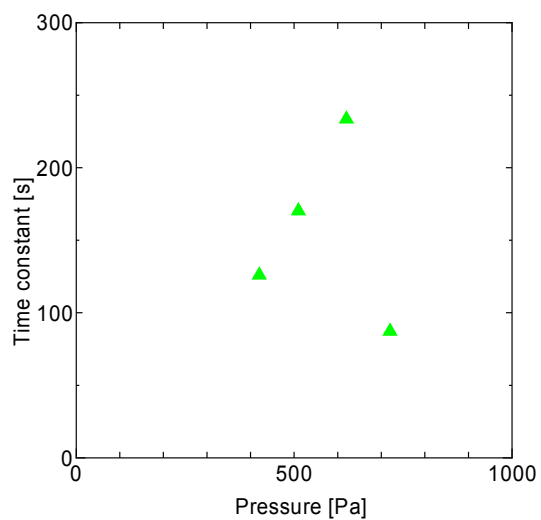


Fig.3.3 Time constant.

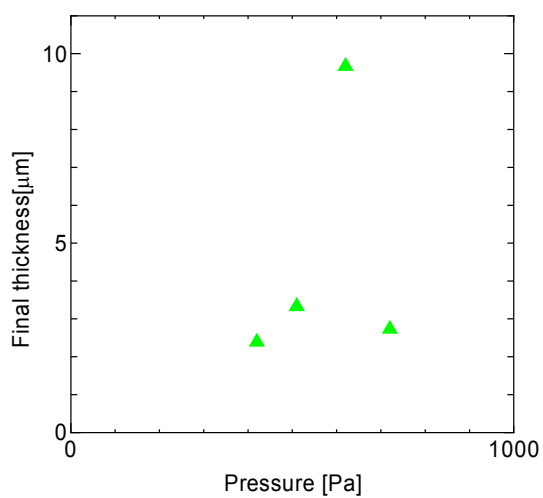


Fig.3.4 Final thickness.

3.1.2 775°Cにおける生成反応の圧力依存性

775°Cにおける実験条件を Table3.3 に、得られた成長曲線と、その成長曲線に対応するフィッティング曲線を Fig.3.5 に示す.

Table 3.3

CVD temperature[°C]	Mass flow rate[sccm]	EtOH pressure[Pa]	Reaction time[s]
775	500	340	600
775	500	450	600
775	500	540	600
775	500	650	600
775	500	770	600
775	500	850	600
775	500	930	600

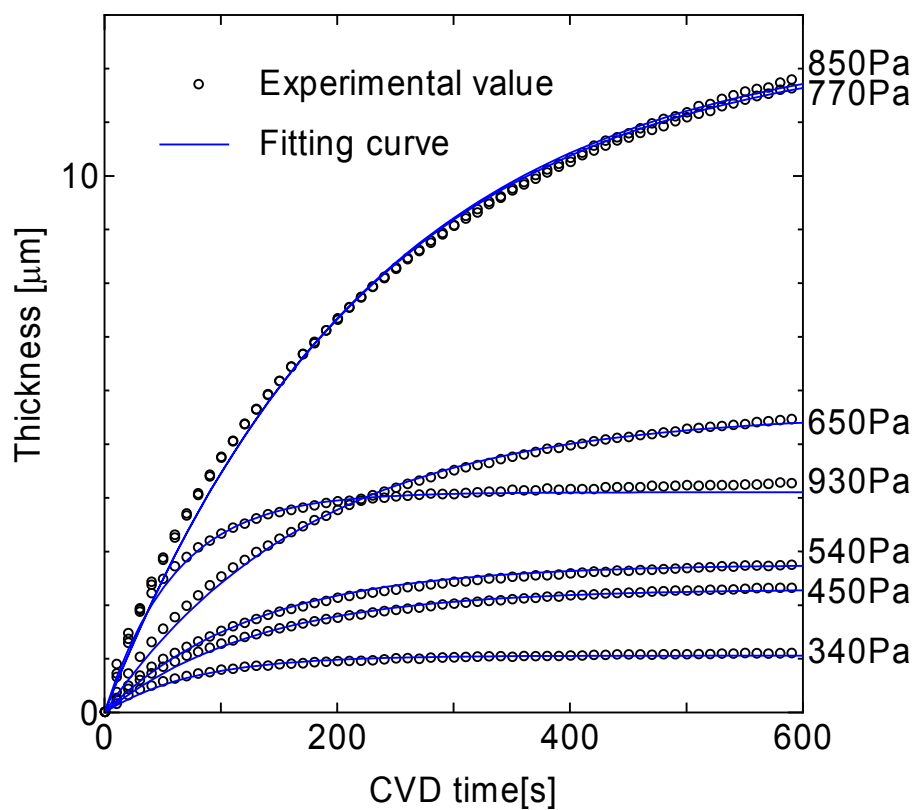


Fig.3.5 Growth curve and fitting curve of VA-SWNTs synthesized at 775°C, 500sccm.

また、フィッティング時に得られたパラメータ、初期成長速度 γ_0 [$\mu\text{m/s}$]及び τ [s]、10分間の CVD で得られた膜厚 d を table3.4 および Fig.3.6, Fig3.7, Fig3.8 に示す.

Table 3.4

EtOH pressure[Pa]	γ_0 [$\mu\text{m/s}$]	τ [s]	d [μm]
340	0.0139	76.29	600
450	0.0174	132.2	600
540	0.0215	128.3	600
650	0.0315	177.5	600
770	0.0551	227.5	600
850	0.0550	229.9	600
930	0.0679	60.43	600

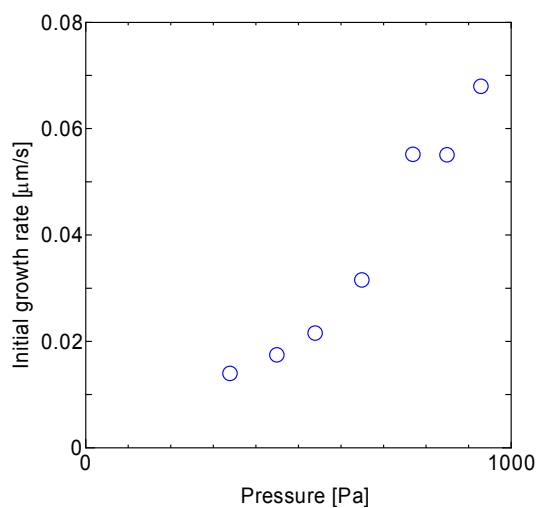


Fig.3.6 Initial growth rate.

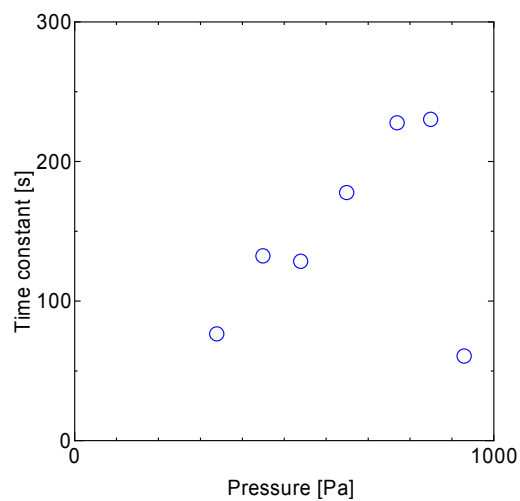


Fig.3.7 Time constant.

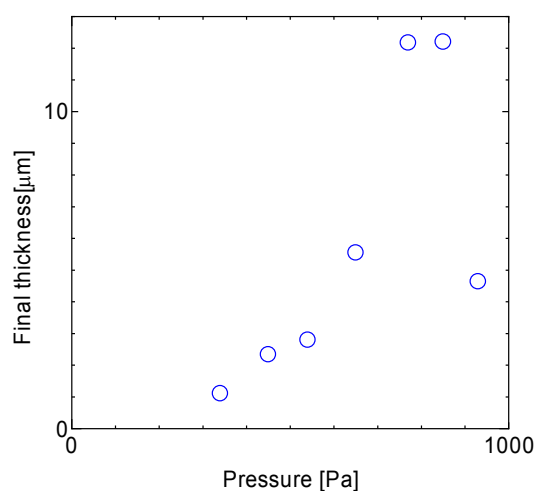


Fig.3.8 Final thickness

3.1.3 800℃における生成反応の圧力依存性

800℃における実験条件を Table3.5 に、得られた成長曲線と、その成長曲線に対応するフィッティング曲線を Fig.3.9 に示す.

Table3.5

CVD temperature[℃]	Mass flow rate[sccm]	EtOH pressure[Pa]	Reaction time[s]
800	500	370	600
800	500	620	600
800	500	1000	600
800	500	1400	600
800	500	1800	600
800	500	2500	600
800	500	2900	600
800	500	2900	600

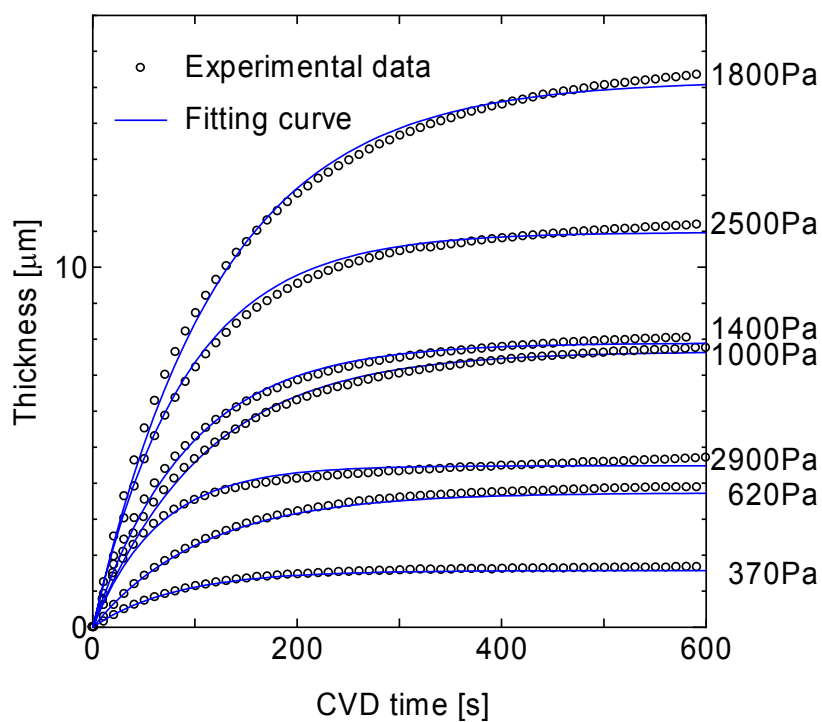


Fig.3.9 Growth curve and fitting curve of VA-SWNTs synthesized at 800℃, 500sccm.

また、フィッティング時に得られたパラメータ、初期成長速度 γ_0 [mm/s]及び τ [s]、また10分間の CVD で得られた膜厚 d を Table3.6 および Fig.3.10, Fig3.11, Fig3.12 に示す.

Table3.6

EtOH pressure[Pa]	γ_0 [$\mu\text{m/s}$]	τ [s]	d [μm]
370	0.01927	81.74	1.67
620	0.03494	106.9	3.91
1000	0.06991	109.6	7.85
1400	0.08496	92.95	8.05
1800	0.1233	123.2	15.39
2500	0.12180	90.08	11.20
2900	0.07009	64.02	4.71

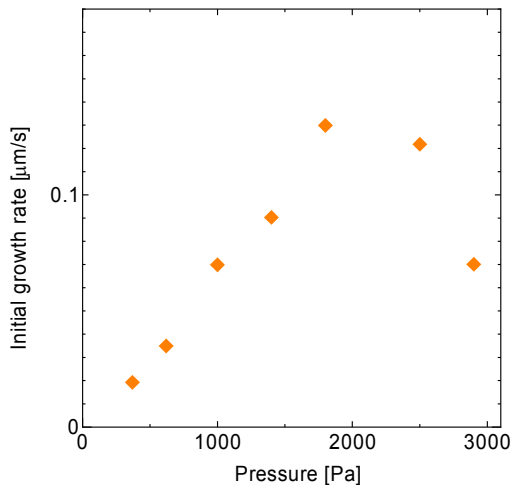


Fig.3.10 Initial growth rate

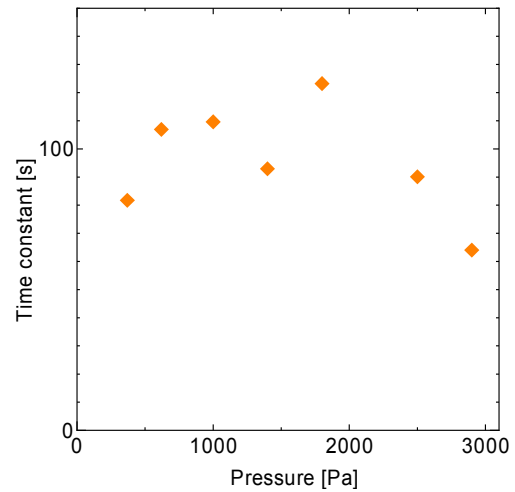


Fig.3.11 Time constant

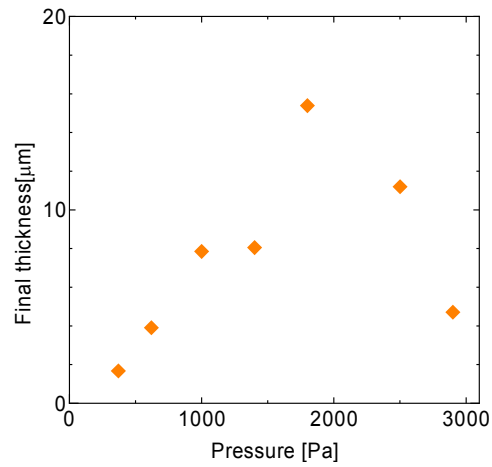


Fig.3.12 Final thickness

3.1.4 825℃における生成反応の圧力依存性

825℃における実験条件を Table3.7 に、得られた成長曲線の一部と、その成長曲線に対応するフィッティング曲線を Fig.3.13 に示す.

Table 3.7

CVD temperature[℃]	Mass flow rate[sccm]	EtOH pressure[Pa]	Reaction time[s]
825	500	340	600
825	500	470	600
825	500	570	600
825	500	770	600
825	500	860	600
825	500	980	600
825	500	1300	600
825	500	1400	600
825	500	1500	600
825	500	1700	600
825	500	2100	600
825	500	2300	600
825	500	2900	600

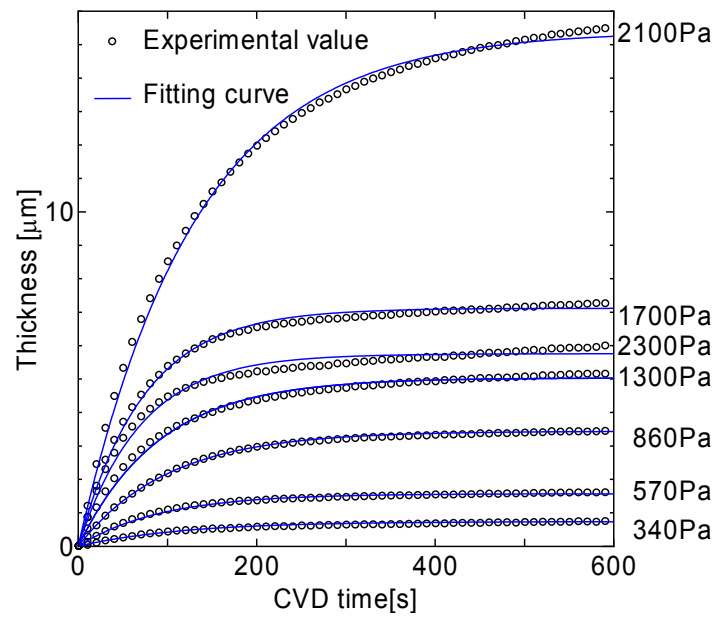


Fig.3.13 Growth curve and fitting curve of VA-SWNTs synthesized at 825℃, 500sccm.

また、フィッティング時に得られたパラメータ、初期成長速度 γ_0 [mm/s]及び τ [s]、また

10 分間の CVD で得られた膜厚 d を Table3.8 および Fig.3.14, Fig3.15, Fig3.16 に示す.

Table 3.8

EtOH pressure[Pa]	γ_0 [$\mu\text{m/s}$]	τ [s]	d [μm]
340	0.006324	117.1	0.78
470	0.008417	111.2	0.98
570	0.01702	92.33	1.63
770	0.02500	101.1	2.58
860	0.03404	100.1	3.47
980	0.03967	100.6	4.05
1300	0.05518	91.21	5.22
1400	0.04820	73.68	6.32
1500	0.11580	76.64	9.10
1700	0.09729	73.14	7.44
2100	0.11770	130.9	15.70
2300	0.08208	70.12	6.15
2900	0.09777	79.92	8.15

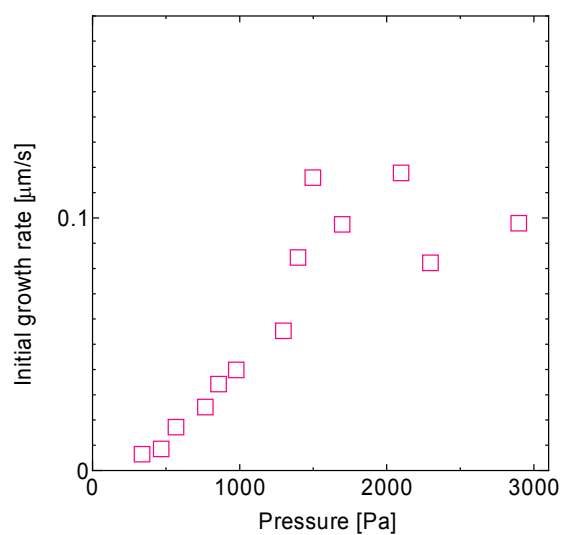


Fig.3.14 Initial growth rate

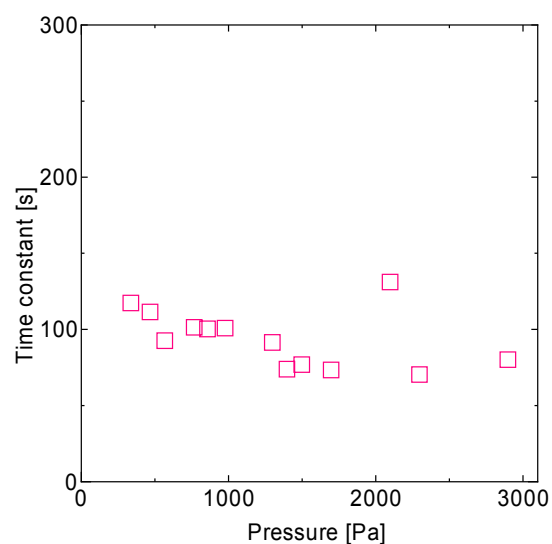


Fig.3.15 Time constant

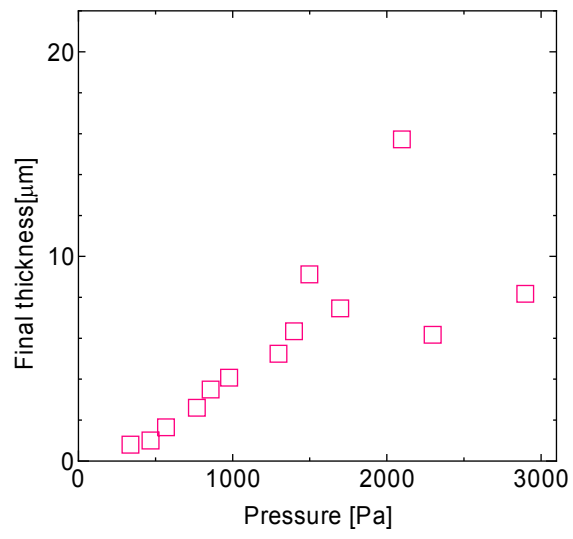


Fig.3.16 Final thickness

3.1.5 生成反応と温度及び圧力の関係

3.1.1～3.1.4 で得られた初期成長速度，時定数，10 分間の CVD で得られた膜厚の関係をあらためて Fig.3.17, Fig.3.18, Fig.3.19 に示す.

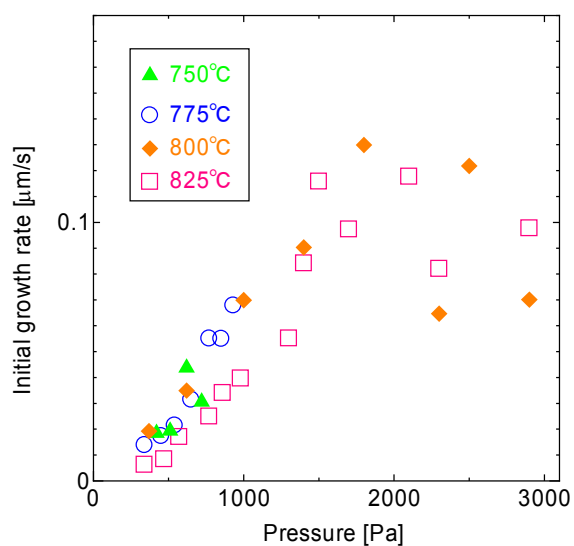


Fig.3.14 Initial growth rate

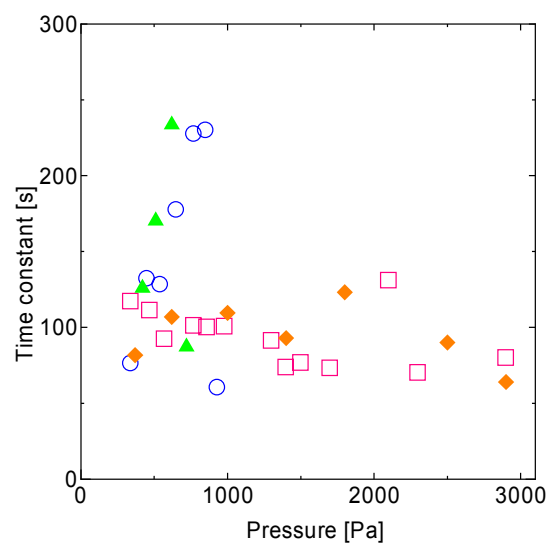


Fig.3.15 Time constant

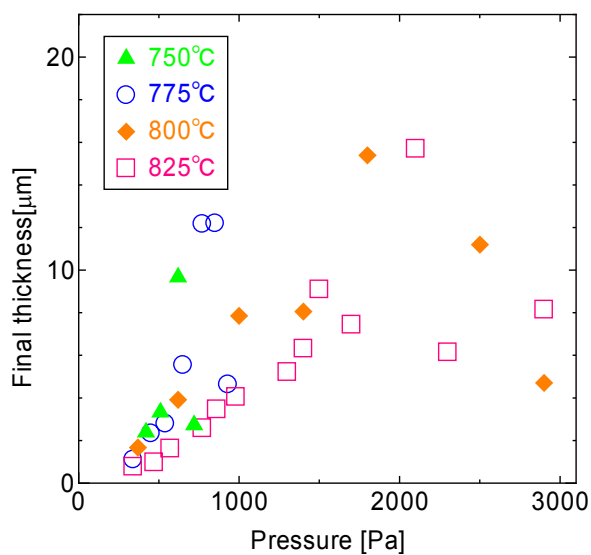


Fig.3.16 Final thickness

初期活性については、2000Pa 以下の低圧側ではほぼ圧力に対して線形の関係を示す。これは単位時間あたりにエタノール分子が触媒粒子に衝突する指標である衝突流束 Z_w (式(3.1))が、今回実験を行った CVD 反応温度(750℃～825℃程度)の温度に関しては、殆ど温度に無関係で、圧力のみに比例することから容易に理解できる。

$$Z_w = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (3.1)$$

一方で 2000Pa 以上の高圧側では比例関係を示していない。これは管内圧力が目標圧力まで上がるまでに若干時間がかかるため、目標圧力以下の圧力で反応を開始してしまっているためであると推測される。

一方の時定数に関しては、低温(750℃と 775℃)に関しては、ある圧力をピークに急激にその値が低下している事が分かる。これは、触媒はある圧力を超えると急激にその活性を失うことを示している。この活性限界圧力前後のサンプルに関して、ラマン分光法により RBM を調べた。RBM は直径方向の振動モードで、直径分布を大まかに見積もる事が出来る。結果を 750℃で生成したサンプルに関しては Fig.3.17 に、775℃で作成したサンプルに関しては Fig.3.18 に示す。

Fig.3.18 及び Fig.3.19 において、黒線及び赤線で示したものは活性限界圧力より低圧側で作成されたサンプルに関する RBM である。また、青線で示したものが活性限界圧力より高圧で作成されたサンプルに関する RBM である。Fig.3.17 において、低圧側で作成されたサ

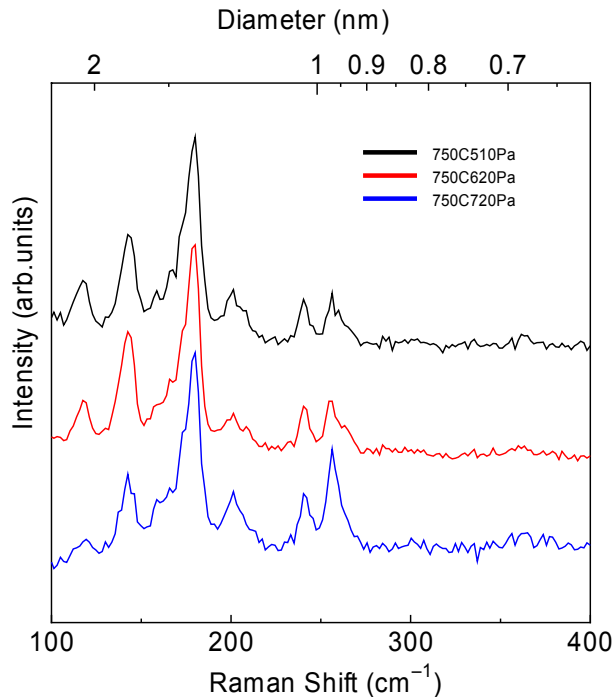


Fig.3.17 RBM of SWNTs synthesized at 750℃

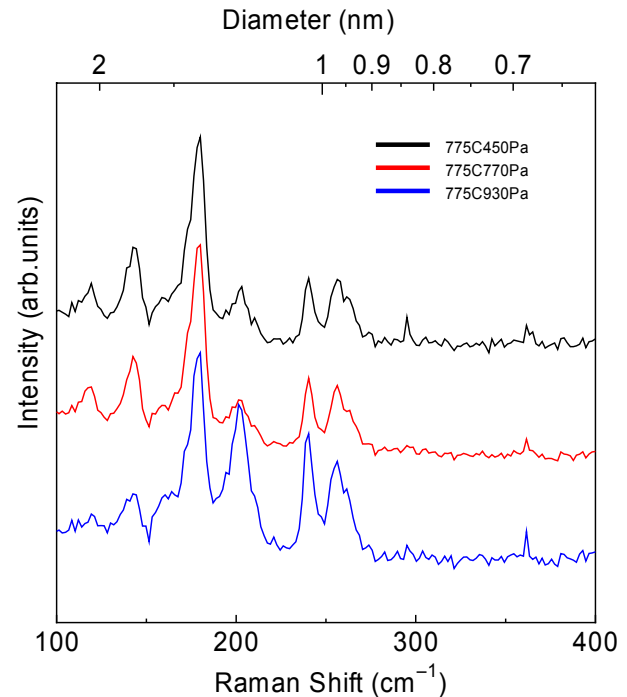


Fig.3.18 RBM of SWNTs synthesized at 775℃

サンプルに関してはほぼ同じ直径分布, Fig.3.18 中の低圧側で作成されたサンプルに関しても同様の傾向が見られる. すなわち, Fig.3.17 中の 510Pa, 620Pa 及び Fig3.18 中の 450Pa, 770Pa で得られたサンプルはそれぞれ生成されたナノチューブ膜の厚さは違うものの, 生成されたナノチューブの直径の存在比率はほぼ等しいと考えられる. そのため, 低圧側では圧力に関係なく, 全ての直径のナノチューブがほぼ同じ速さで成長していると解釈出来る. しかし, 高圧側で得られたサンプルの RBM は明らかに直径が小さいものが多く存在することが分かる. これは高圧時には何らかの原因で直径の大きな触媒が失活し, 直径の小さいものだけが成長していると解釈出来る.

この傾向は 800°C で作成されたサンプルに関しても同様の傾向が伺える. Fig.3.19 に 800°C で得られたサンプルの RBM を示す. Fig.3.15 からは明確な時定数の低下は伺えないが, Fig.3.19 からは 2500Pa 付近から直径分布が細くなる傾向が伺える. その一方で, 825°C で作成したサンプルに関しては, 高圧側で直径が細くなる傾向は見られない. 750°C~800°C の間では活性限界圧力が CVD 温度と共に高圧側にシフトしている事から, 825°C で直径が細くなる傾向が見られるためにはより高圧での実験が必要であると考えられる.

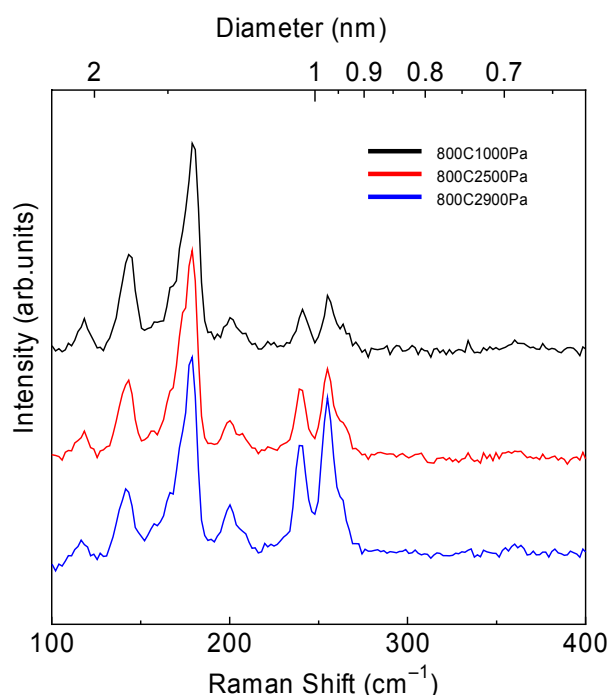


Fig.3.17 RBM of SWNTs synthesized at 800°C

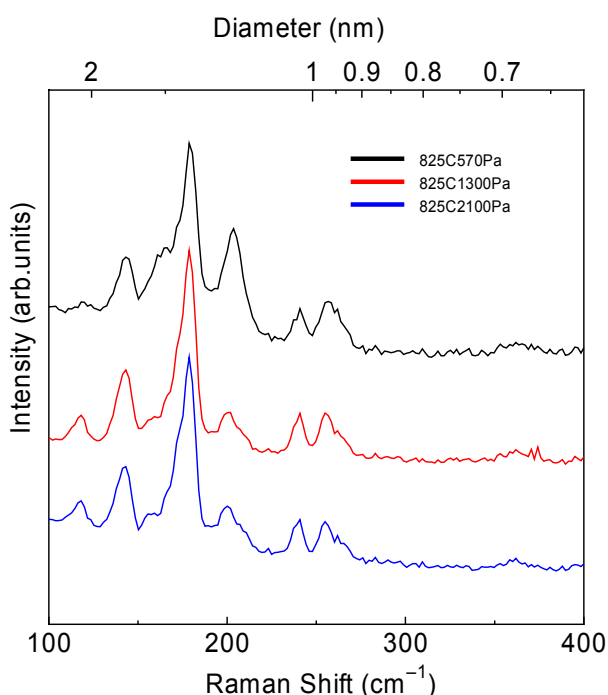


Fig.3.17 RBM of SWNTs synthesized at

825°C

3. 2 低圧環境下における CVD 途中の圧力変更

3. 1 節の実験から，活性限界圧力よりも高圧側での触媒失活と低圧側での触媒失活は異なる性質の失活反応である可能性が示された．そこで，本節では活性限界圧力よりも低圧側でのナノチューブ生成反応に関して，CVD 中の圧力を意図的に変えることで，触媒活性の変化を追う実験を試みた．実験条件は以下の通りである．

Table 3.8

Experiment No.	CVD temperature[°C]	Mass flow rate[sccm]	EtOH pressure[Pa]	Timing of changing pressure[s]
Ex.1	800	450	750→1800	30
Ex.2	800	450	750→1800	300
Ex.3	800	450	1800→750	30
Ex.4	800	450	1800→750	300

Fig.3.18 に Ex.1, Fig.3.19 に Ex.2, Fig.3.20 に Ex.3, Fig.3.21 に Ex.4 の結果を示す．Ex.1 及び Ex.2 で生成された単層カーボンナノチューブ膜の無限時間経過後の最終膜厚は，成長曲線から凡そ 12～15 μm 程度と見積もられる．これは 3. 1 節で行った圧力一定の実験で 1800Pa とした場合と最終的にはほぼ同程度の膜厚が得られると考えられる．特に Ex.2 は 750Pa 時の反応がほぼ終わりかけており，従来であれば「失活」とみなされていたものであるが，圧力を上昇させる事で反応が再び始まり，触媒自体は活性を失っていない．また Ex.4

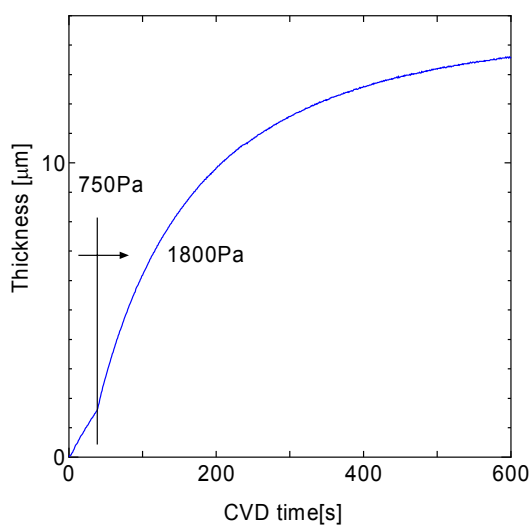


Fig.3.18 Growth curve of Ex.1

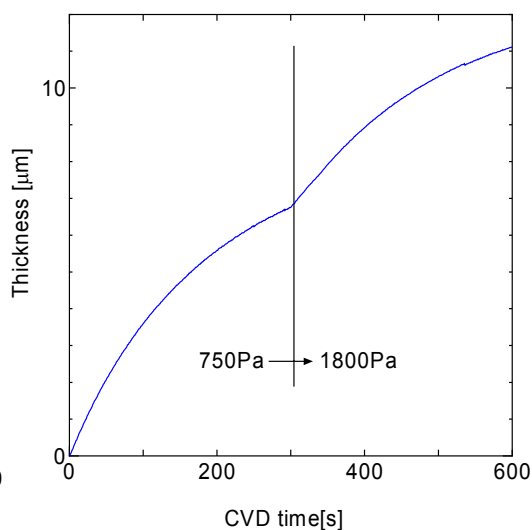


Fig.3.19 Growth curve of Ex.2

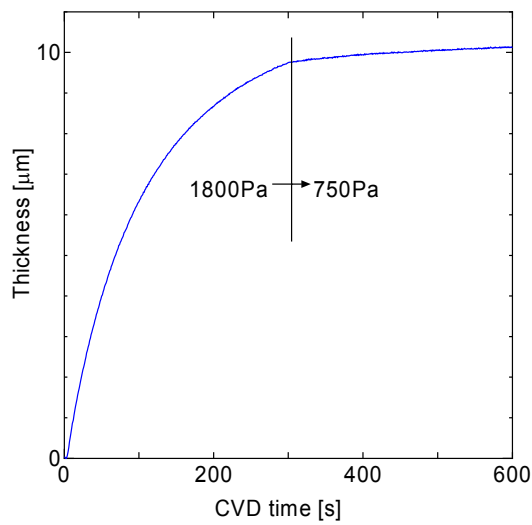


Fig.3.20 Growth curve of Ex.3

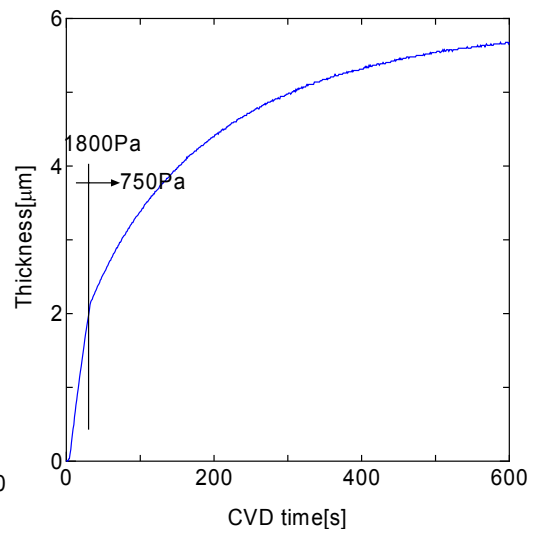


Fig.3.21 Growth curve of Ex.4

は CVD 開始 30 秒で圧力を 750Pa まで下げたが、無限時間経過後の最終到達膜厚はおよそ 6 ~7μm 程度で、3. 1 節の実験で 750Pa とした場合とほぼ等しくなると考えられる。Ex.3 に関しては、750Pa 時の最終到達膜厚を超えた時点で圧力を 750Pa としたため、750Pa 程度の低圧では成長出来なくなってしまうことが分かる。

3. 3 高圧環境下における CVD 実験

3. 1 節で、活性限界圧力より高圧時には、急激に触媒活性が低下することが分かった。本節では、実験範囲を 3. 1 節で実験した範囲よりもさらに高圧にした場合について考える。実験条件は Table3.9 に示すとおり。また、実験により得られた成長曲線とフィッティングカーブを Fig.3.22 に示す。

Table 3.9

CVD temperature[°C]	Mass flow rate[sccm]	EtOH pressure[Pa]	Reaction time[s]
800	500	3100	600
800	500	5500	600

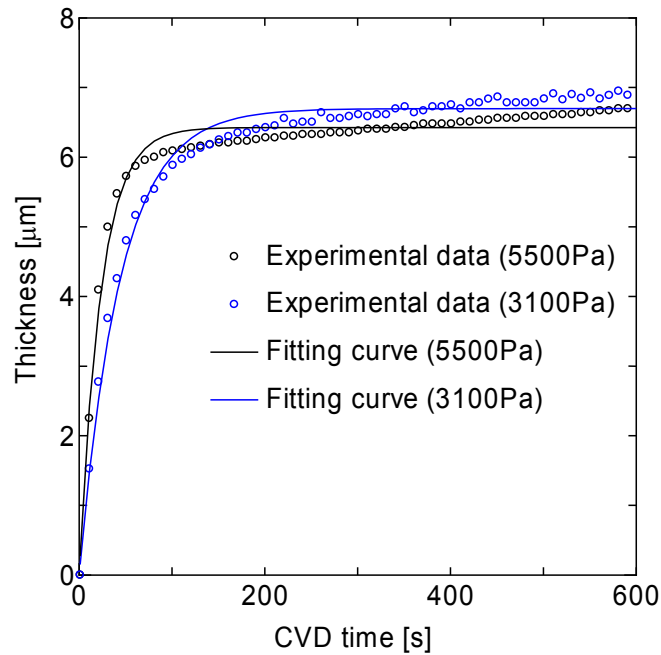


Fig. 3.22 Growth curves of high pressure CVD and their fitting curve.

Fig.3.22 から分かるとおり、今回実験を行った程度の高圧条件では、上手くフィッティングすることが出来ない。この原因として、

1. 目標反応圧力に届くまでに若干の時間を要するため、目標圧力以下で反応を開始している。
2. およそ 100 秒経過以降はほぼ線形に増加しており、現在のフィッティングモデルは適応出来ない。

が挙げられる。2については3.1節の実験の圧力範囲では殆ど見られなかった傾向であり、特に注意する必要がある。反応初期の高速成長過程が殆ど終わった後にこのように吸光度が増加するということは何らかの堆積物が存在するか、触媒自体がまだ微弱ながら活性を保っているかのどちらかであると考えられる。

Fig.3.23 にラマン分光により得られた RBM を示す。比較用に活性限界圧力より低圧(1.8kPa)で作成されたサンプルの RBM も同時に示しておく。Fig.3.23 から、やはり3.1節と同様に、活性限界圧力以上の高圧側では直径の細いナノチューブが比較的多く生成していることが確認できる。また、5500Pa で作成したサンプルに関して、撮影した SEM 像を Fig3.24 に示す。また、比較用に低圧(610Pa)で生成したサンプルについても Fig.3.25 に示す。低圧側と高圧側を比較すると、高圧側で作成したサンプルの方が、配向性が低いように思われる。Fig.3.26 は高圧(2500Pa)で作成したサンプルであるが、垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の上に綿状の物質が析出している様子が伺える。このような綿状の物質は低圧で作成したサンプルの SEM からは確認できないことから、ナノチューブ膜の成長過程は高圧側と低圧側では異なる経緯をたどっている可能性が考えられる。

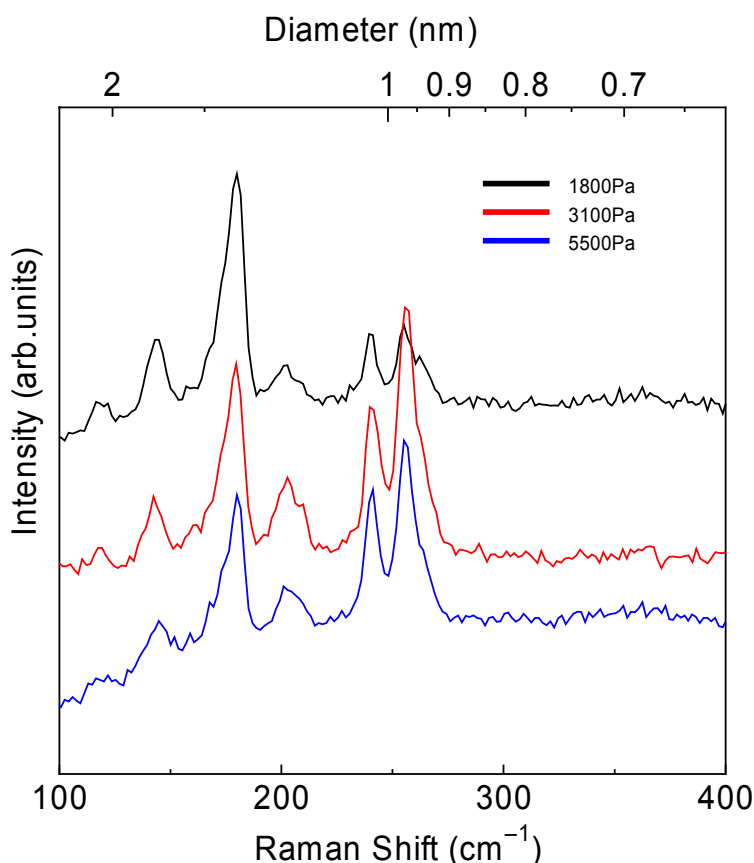


Fig.3.23 RBM of SWNTs synthesized in relatively high pressure.

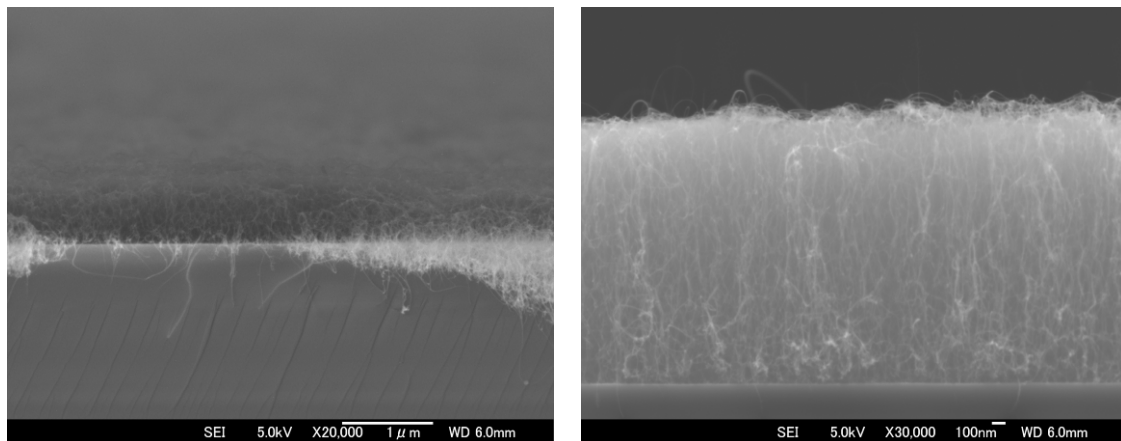


Fig.3.24 SEM images of VA-SWNT synthesized in high pressure (5500Pa).

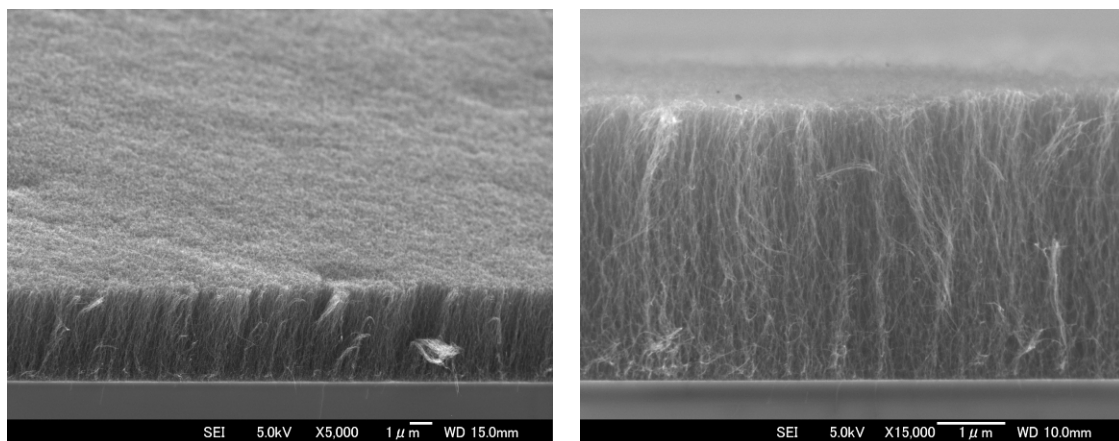


Fig.3.25 SEM images of VA-SWNT synthesized in low pressure (610Pa), for comparison.

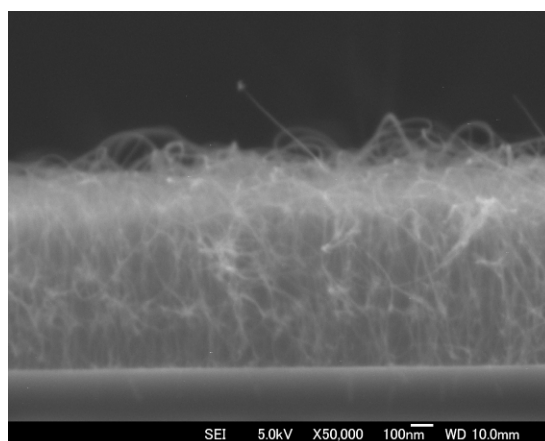


Fig.3.26 SEM images of VA-SWNT synthesized at relatively high pressure (2500Pa), for comparison.

3. 4 低圧での失活と高圧での失活の相違

3. 2節で、低圧での触媒の失活と高圧での触媒の失活の違いについて考えたが、その際行った実験は、かなり高圧での実験だったために目標反応圧力に到達する前に生成反応が始まってしまうという問題があった。このような装置的な問題を克服し、なおかつ失活前後の状態を性格に把握するためには、活性限界圧力が比較的低い実験条件を考えればよい。3. 1節で行った実験により、活性限界圧力は温度が低い程、低圧側にシフトする事が分かっている。この性質を利用し、本節では、比較的低温(775°C)での反応について考える。実験条件を Table 3.10 に示す。また、作成したサンプルから得られた RBM を Fig.3.27 に、SEM 像を Fig.3.28～Fig.3.33 に示す。

Table 3.10

CVD temperature[°C]	Mass flow rate[sccm]	EtOH pressure[Pa]	Reaction time[s]
775	500	450	600
775	500	930	600

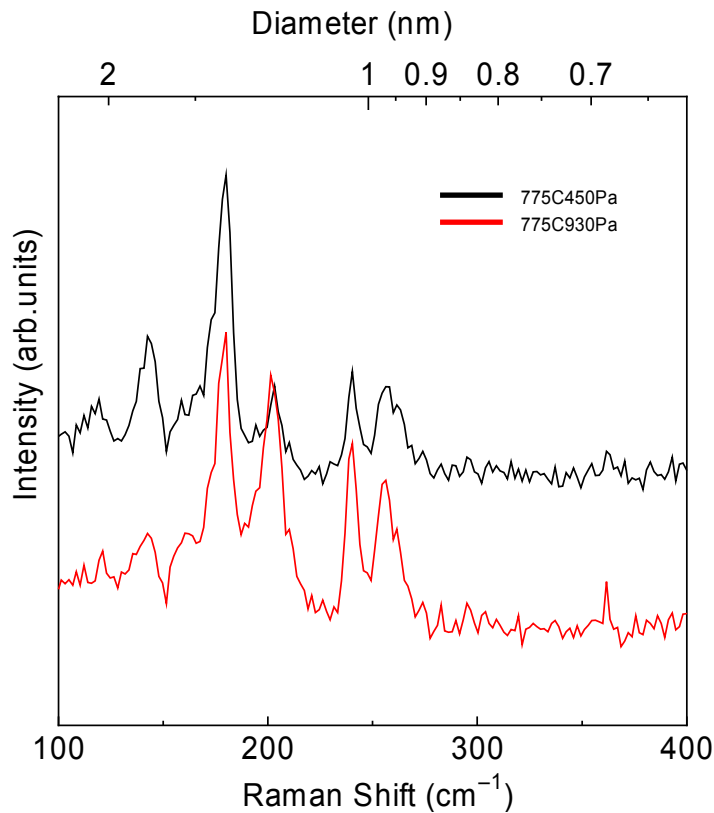


Fig.3.27 RBM of SWNTs synthesized in relatively high pressure.

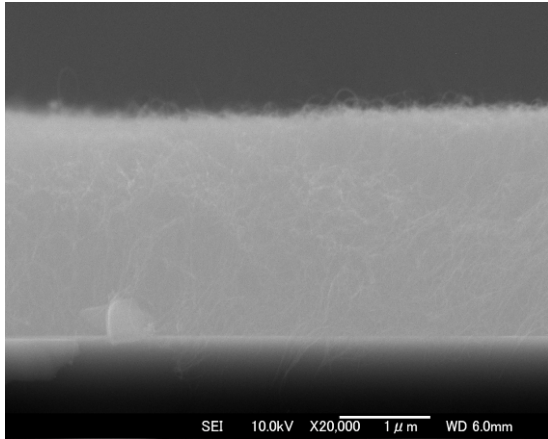


Fig3.28 SEM image of SWNTs synthesized at 450Pa.

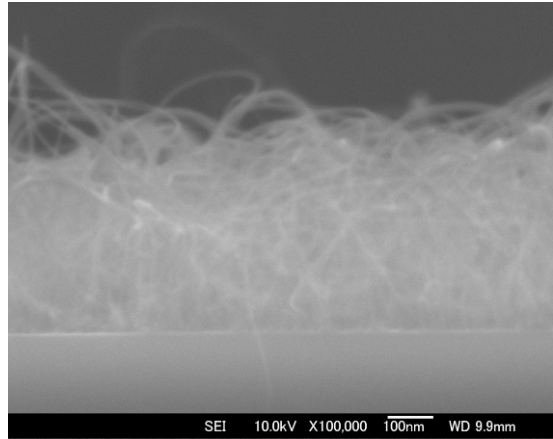


Fig3.29 SEM image of SWNTs synthesized at 930Pa.

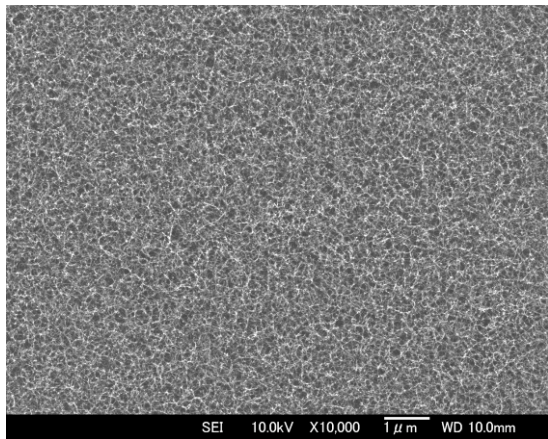


Fig3.30 SEM image from top view of SWNTs synthesized at 450Pa.

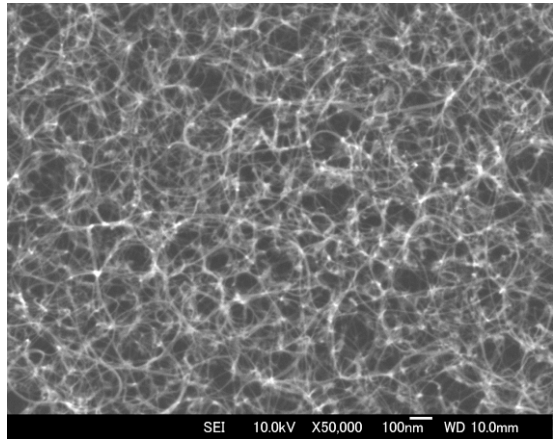


Fig3.31 Detail SEM image from top view of SWNTs synthesized at 450Pa

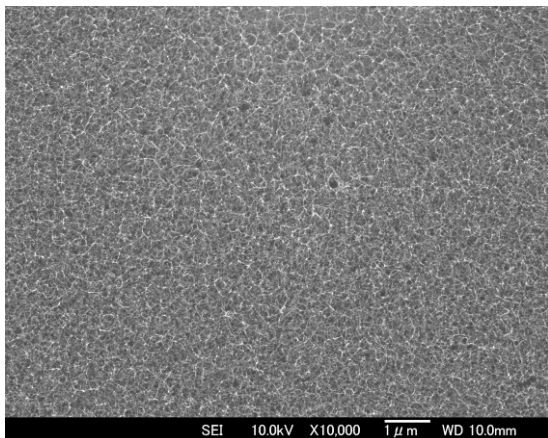


Fig3.32 SEM image from top view of SWNTs synthesized at 930Pa.

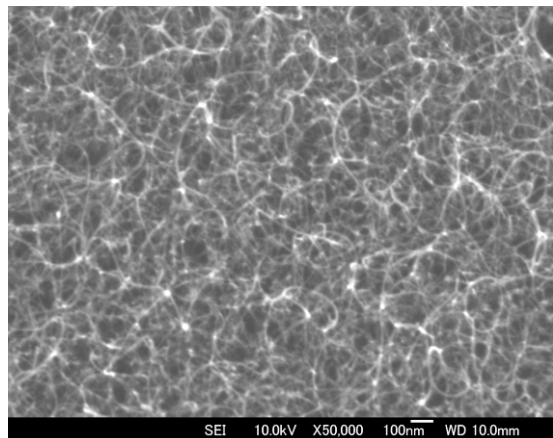


Fig3.33 Detail SEM image from top view of SWNTs synthesized at 930Pa

これらのサンプルについて、吸光度を測定した。縦軸に吸光度、横軸にエネルギーをとった吸収スペクトルを Fig.3.34 に示す。各サンプルに対し、基板に垂直な方向、垂直から 45° の方向の二方向から測定を行った。4.5eV のピークは SWNT 軸に対して平行な双極子吸収に由来し、5.2eV のピークは SWNT 軸に対し垂直な吸収挙動を示している。すなわちこの二つのピークが偏光依存性を強く示すようであれば、垂直配向していると言える。

Fig.3.34 から、450Pa のサンプルの方が強い配向性を示している事がわかる。すなわち、活性限界圧力より高圧側で生成したサンプルは 450Pa で生成したサンプルに比べ等方的に成長していると考えられる。

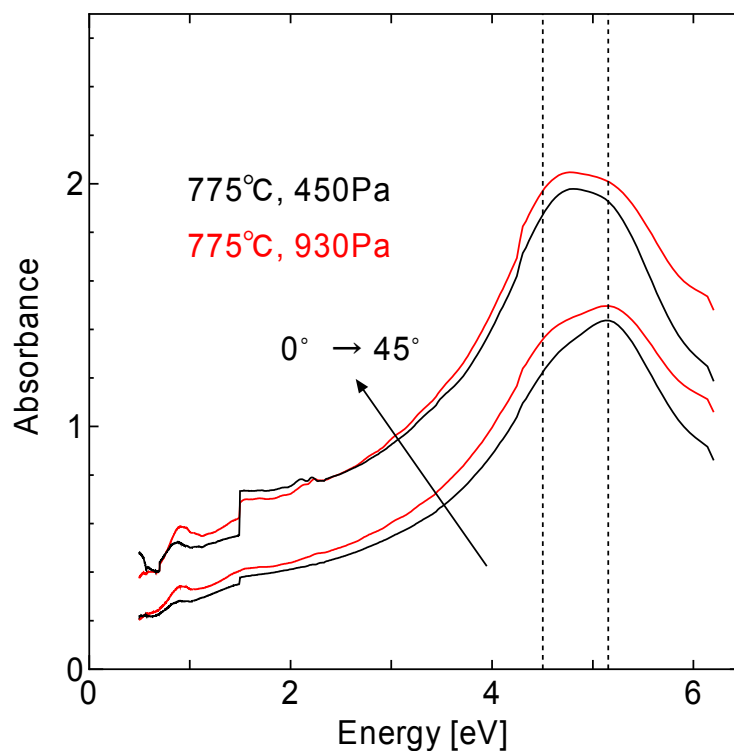


Fig.3.34 Absorbance spectrum VA-SWNT films synthesized at 450Pa and 903Pa

3. 5 流量と膜生成反応の関係

本研究で触媒活性は流量に依存性を持つ可能性があることが分かった．実験条件を Table3.11 に示す．また，得られた成長曲線とそのフィッティング曲線を Fig.3.35～Fig3.38 に示す．Fig.3.35 はエタノール流量 100sccm の場合，Fig.3.36 はエタノール流量 300sccm の場合，Fig.3.37 はエタノール流量 400sccm の場合，Fig.3.38 はエタノール流量 450sccm の場合である．

Table 3.11

CVD temperature[°C]	Mass flow rate[sccm]	EtOH pressure[Pa]	Reaction time[s]
800	100	380	600
800	100	610	600
800	100	1300	600
800	100	2100	600
800	100	3000	600
800	300	470	600
800	300	1100	600
800	300	1500	600
800	300	3000	600
800	400	1300	600
800	400	1500	600
800	400	1700	600
800	400	1900	600
800	400	2100	600
800	450	370	600
800	450	610	600
800	450	860	600
800	450	1400	600
800	450	2300	600
800	450	2500	600

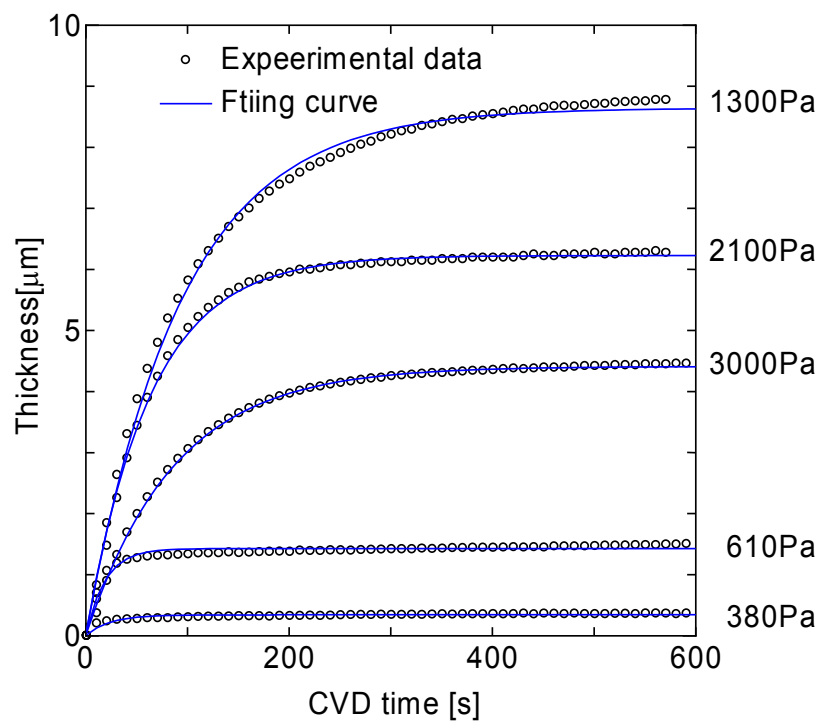


Fig3.35 Growth curve and fitting curve of VA-SWNT film synthesized by 100sccm EtOH.

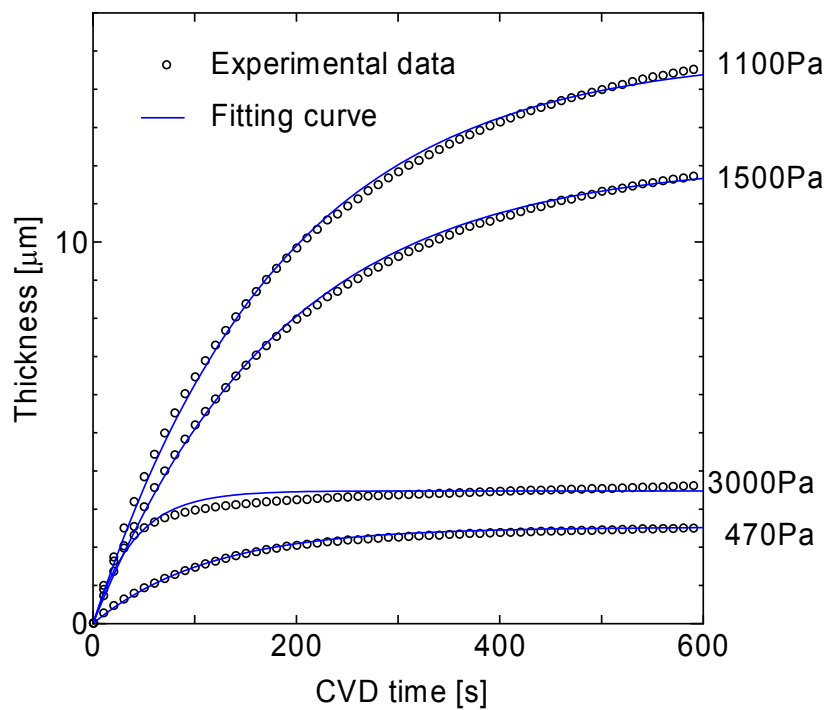


Fig3.36 Growth curve and fitting curve of VA-SWNT film synthesized by 300sccm EtOH.

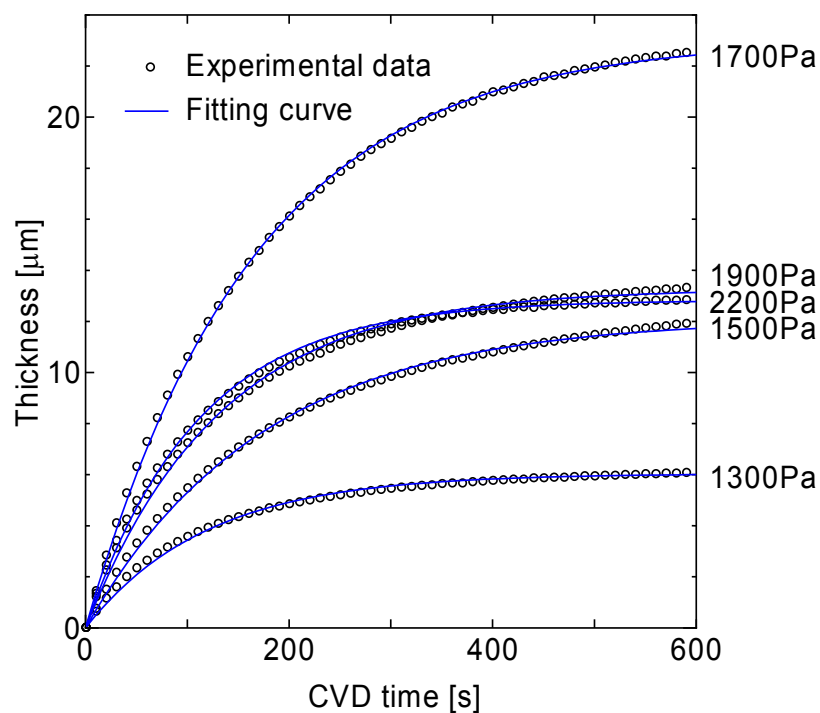


Fig3.37 Growth curve and fitting curve of VA-SWNT film synthesized by 400sccm EtOH.

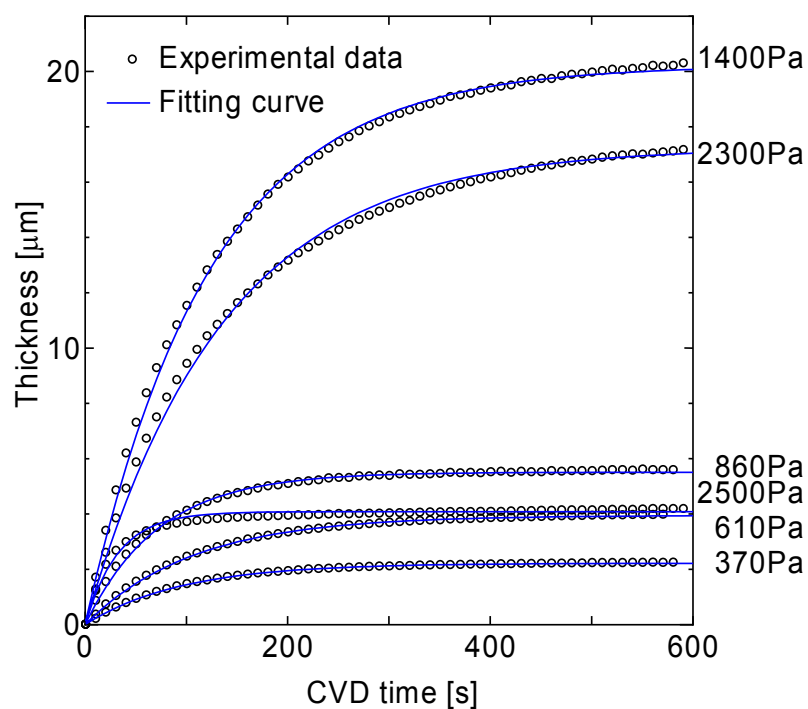


Fig3.38 Growth curve and fitting curve of VA-SWNT film synthesized by 450sccm EtOH.

また、成長曲線のフィッティングモデルから得られた初期成長速度を Fig.3.39 に、時定数を Fig.3.40 に、10 分間の CVD で最終的に得られた膜厚を Fig.3.41 に示す。初期活性に関しては流量には殆ど関係なく、圧力に比例していることが分かる。また、時定数及び最終成長膜厚のピークは流量が高い程、高压側にシフトしていることが分かる。

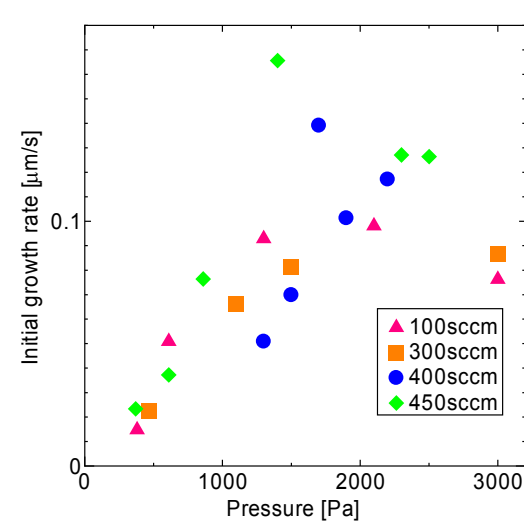


Fig.3.39 Initial growth rate.

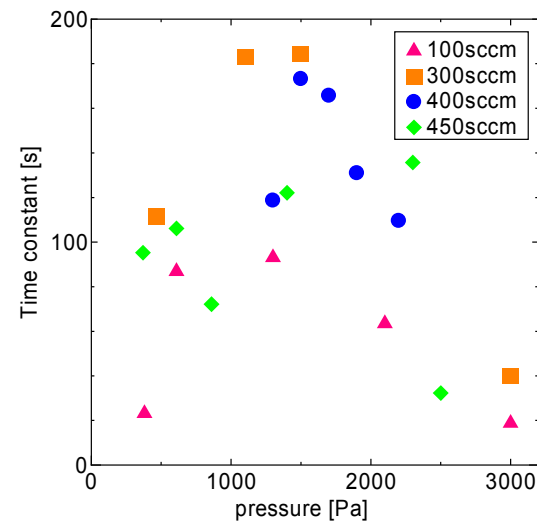


Fig.3.40 Time constant.

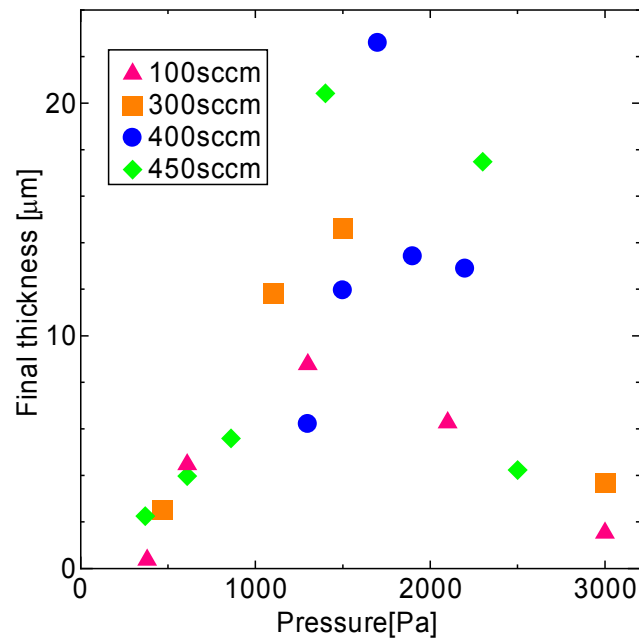


Fig.3.41 Final thickness.

3. 6 考察

3. 1～3. 5 で得られた結果を以下に示す.

1. 触媒はある圧力（以下，活性限界圧力と称す）を超えると，生成する膜厚が急激に低下する.
2. 活性限界圧力より低圧側での膜生成反応の終了は，化学的な触媒の失活ではなく，反応圧を上昇させることでさらなる生成反応を促す事が可能である.
3. 活性限界圧力以下で生成したカーボンナノチューブの RBM から見積もられる直径分布は，生成圧力に依らず殆ど同じ傾向を示す.
4. 活性限界圧力よりも高圧側で生成したサンプルは，直径分布が細くなる. また，その際生成された膜の配向性は，低圧側で作成されたサンプルに比べ低くなる傾向がある.
5. 膜生成には流量が影響している可能性がある. 流量が高い程，最適圧力が高圧側にシフトする傾向がある.

3.6.1 活性限界圧力以上での触媒失活のメカニズム

3. 1～3. 4 より得られた結果から活性限界圧力以上の触媒失活について，次のようなメカニズムを提案する.

1. 膜生成反応で使用する炭素以上の多量の炭素が供給される.
2. その結果，比較的大きな触媒が失活する. 大きな触媒が失活する原因としては，触媒表面に付着した炭素がカーボンナノチューブとしての構造を取るために必要な構造緩和時間が，小さい触媒に比べて長く必要な点が挙げられる. 構造緩和が十分に行われない間に，新しい炭素が供給されると，過剰な炭素が炭素網を構築されて触媒表面が覆われ，そのまま安定構造を形成し，新しい炭素の供給を受けることが出来なくなってしまう(Fig.3.42). その結果，失活してしまうと考えられる.
3. 残った直径の比較的小さな触媒は活性を保っているが，直径の細いチューブだけでは，垂直配向を保つ程の高密度を維持する事が出来ず，結果，等方的な成長をし，綿状の膜を形成するのではないかと考えられる.

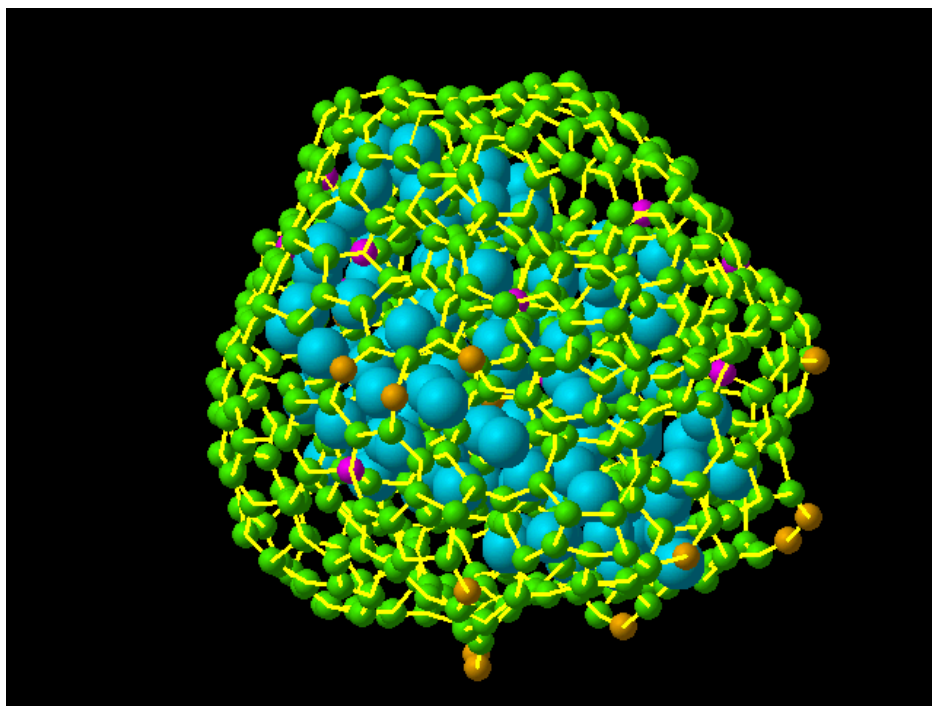


Fig.3.42 CG image of deactivated catalyst wrapped by carbon network.

3.6.2 活性限界圧力以下での触媒失活のメカニズム

Fig.3.43 に 3.1.3 で生成したサンプルの RBM を示す．活性限界圧力以下(2500Pa 以下)のサンプルについては，RBM から見積もられる直径分布には殆ど差が見られない．また，生成した膜厚は炭素源圧力によって異なる．ここから，直径分布は膜厚に依らず一定であると言える．すなわち，膜成長において，膜を形成する全てのナノチューブがほぼ同じ速さで成長していると考えられる．触媒表面での炭素の構造緩和時間等の影響により，本来は直径によってナノチューブの成長速度は異なるはずなので，速く伸びようとするナノチューブの成長が何らかの要因で律速されていると考えられる．この律速の要因は次のように考えられる．

垂直配向単層カーボンナノチューブ膜は，垂直配向しているとはいえ，その配向性は不完全で，膜内ではナノチューブ同士がバンドルを形成しながら複雑に絡み合っている．膜内で絡み合ったナノチューブ同士は互いのフリクションによって束縛され，同時に成長せざるを得ず，その成長速度はゆっくり伸びるナノチューブの成長速度によって律速されていると考えられる．

また，3．2の実験により，生成膜厚は圧力のみでほぼ一意に定まる可能性があることが示されたが，これが真実だと仮定した場合，活性限界圧力以下の時は上述のフリクション

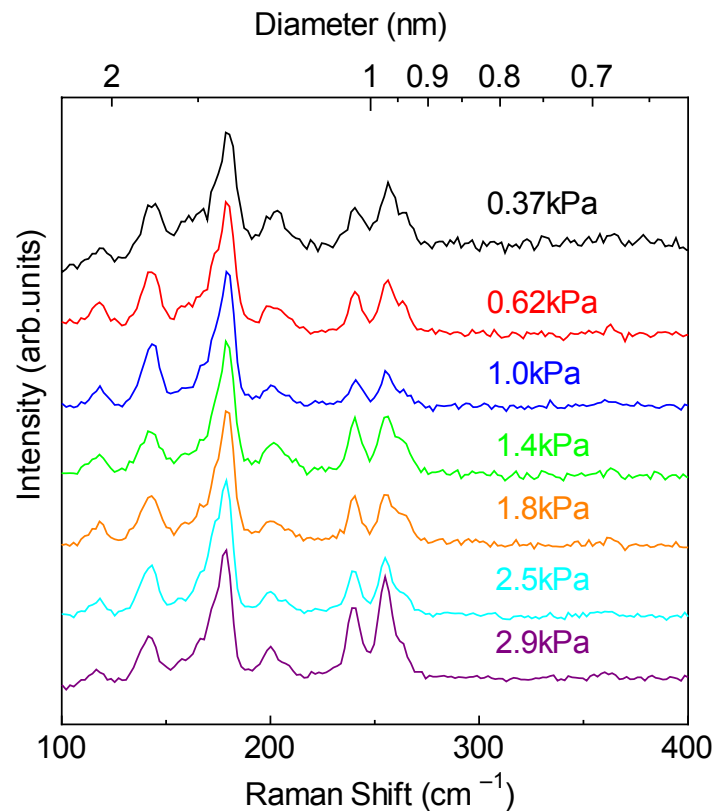


Fig.3.43 RBM spectrum of VA-SWNT films synthesized at 800°C

と、膜が上方に成長しようとする上向きの力が釣り合うまで成長するのではないかと考えられる。しかし、この力学的釣合状態は化学的な触媒失活ではないため、触媒自体は活性を失っていない。そのため、炭素源圧力を増加させ、成長反応時の上向きの圧力を上昇させる事でさらなる膜成長を促す事が可能である。また、生成反応が、膜厚の増加に伴うフリクションの増加により律速されているとすれば、生成反応の反応速度は、その時点での膜厚により決定されるはずである。

このことを示すために、Fig.3.18(生成圧力を反応開始から 30 秒後に 750Pa から 1800Pa とした時の成長曲線)、Fig.3.19(生成圧力を反応開始から 300 秒後に 750Pa から 1800Pa とした時の成長曲線)に対し、特にフィッティングを行った。この様子をそれぞれ、フィッティングにより得られた初期活性 γ_0 および時定数 τ とともに Fig.3.45, Fig.3.46 に示す。これらのパラメータを、3.5 で 450sccm の際に得られたグラフ上にプロットしたものを、それぞれ Fig.3.46, Fig.3.47 に示す。フィッティングにより得られたパラメータは、Fig.3.46 及び Fig.3.47 において、450sccm 時のパラメータが示す傾向に矛盾しないことが分かる。すなわち、成長速度はその時点における膜厚で決まっており、触媒活性が反応したエタノール分子の数に比例して低下するとした成長曲線のモデリングを支持する結果となった。また、フィッティング曲線から見積もられた膜生成速度の時間変化を Fig.3.48 に示す。圧力の増大と共に成長速度が不連続に変化している様子が分かる。

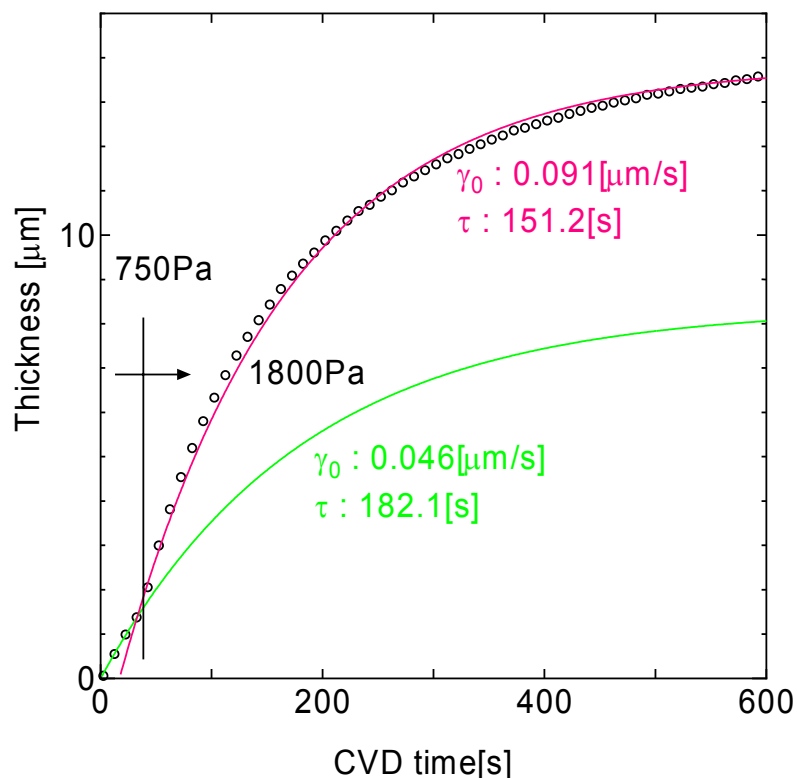


Fig.3.45 Growth curve and fitting curve

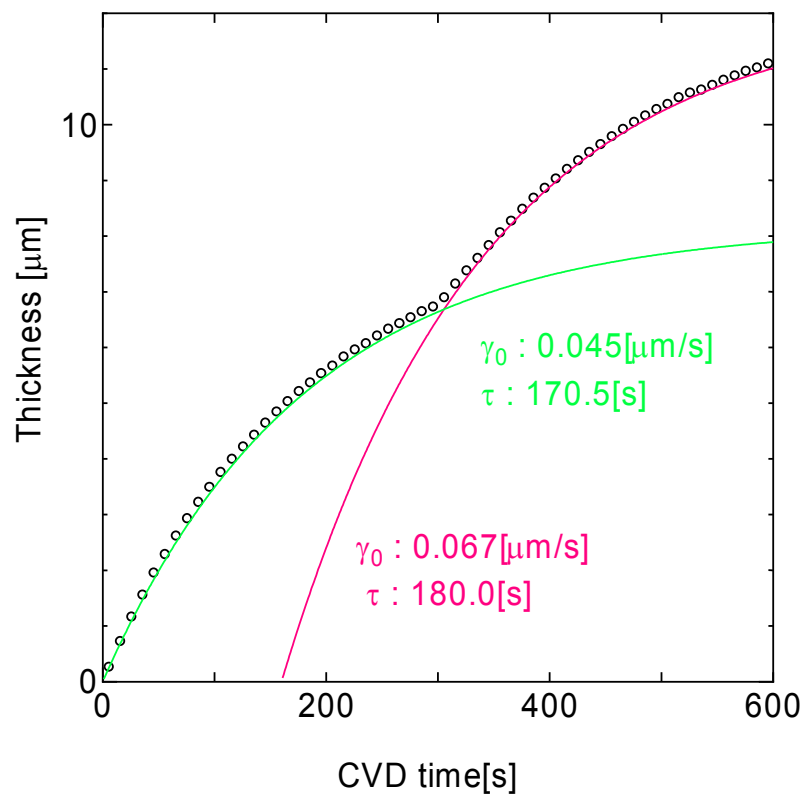


Fig.3.46 Growth curve and fitting curve

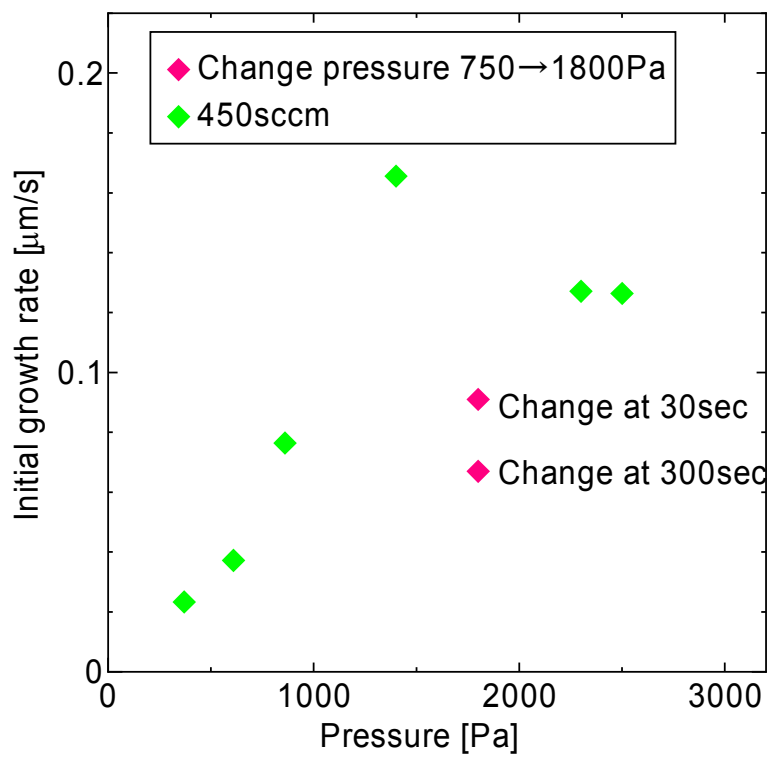


Fig.3.47 Initial growth rate.

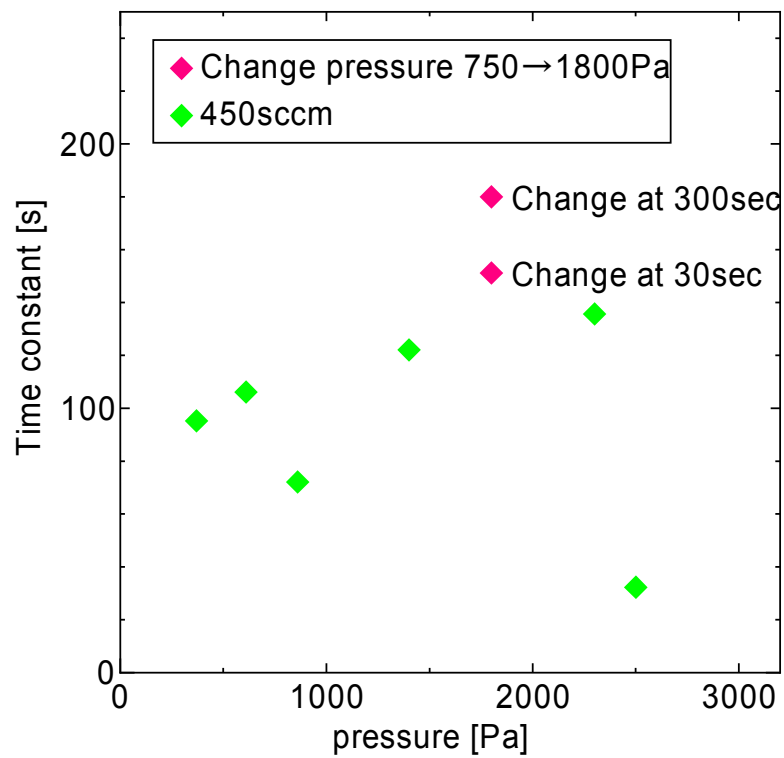


Fig.3.47 Time constant.

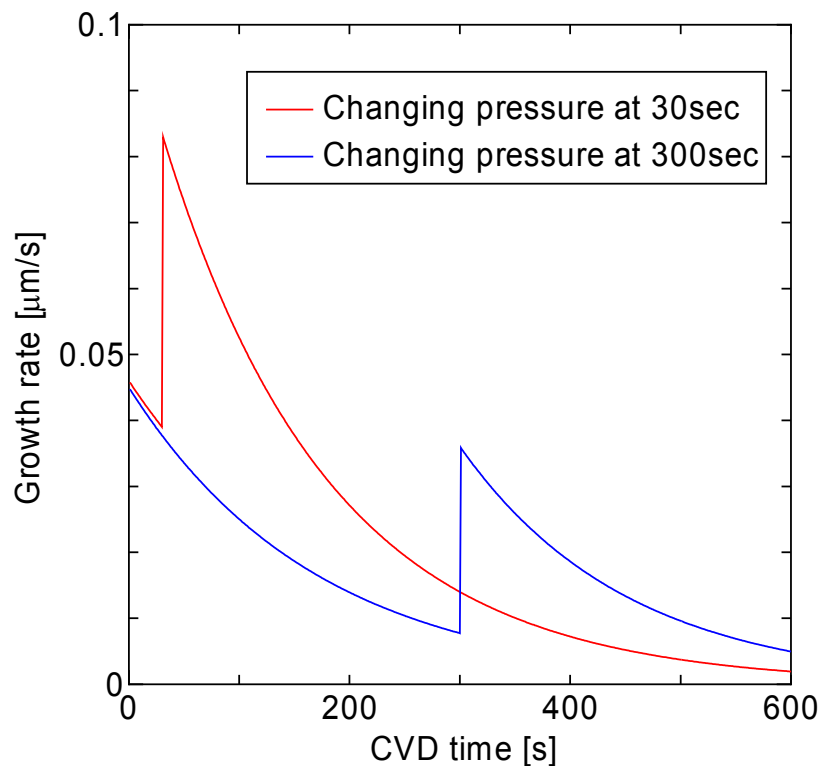


Fig.3.48 Change of growth rate

3.6.3 触媒活性に対して流量が及ぼす影響

低流量である程，生成膜厚のピークは低圧側にシフトする事が3. 5で示された．この原因として，流量が低いほどエタノールの自己分解が進み，たとえ低圧であっても触媒は比較的容易に炭素を取り込むことが出来るためと推測される．このことは，逆に言えば低流量側では比較的低い圧力であったとしても触媒に対して炭素の過剰供給が起きやすく，3.6.1 で述べたような理由で触媒失活を招きやすいとも考えられる．

第 4 章 結論

4. 1 結論

- 垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の生成反応に関して、初期成長速度及び時定数をパラメータとして、圧力・温度・流量の及ぼす影響を調べた。その際に、高純度・高品質の 20 μm 超の単層カーボンナノチューブ膜の合成に成功した。
- 垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の生成反応には、生成膜厚に関して最適圧力が存在する事が分かった。また、その最適圧力よりも高圧で生成した膜は直径の細いナノチューブの存在比率が多く、膜自体の配向性が低い事が分かった。
- 最適圧力より低圧側での生成反応の終了は化学的な触媒失活ではなく、一時的な平衡状態であることが分かった。つまり、反応終了時点から、さらに炭素源圧力を上昇させる事でさらなる膜の成長を促す事が可能である。
- 最適圧力は、反応温度が高いほど高圧側にシフトする傾向があることが分かった。
- 触媒の活性には流量による影響もあることが分かった。この原因として、エタノールの自己分解反応が寄与している可能性が考えられる。

4. 2 今後の課題

さらなる長尺成長を目指すためには、エタノール自体の熱分解の定量評価が必要となると考えられる。方針として、例えば、高圧の Ar ガスと共に、低流量のエタノールを流すことで積極的にエタノールの自己分解を促進させる実験が考えられる。しかし、CVD 反応温度におけるエタノールの自己分解の評価は現行装置では非常に困難である。そのため、高温でも比較的熱分解の少ない炭素源、もしくは分解しても簡単に評価できる分子量の小さい炭素源への変更も有効な手段であると考えられる。

また、ナノチューブの直径分布の違いから生じる成長速度の差を低減させることにより、ナノチューブ同士のフリクションを低減させる事が可能だと考えられる。フリクションの低減が図られれば、さらなる膜生成反応の促進が期待できる。このためには、触媒粒径を揃えるための触媒担持法の変更、または酸素等の添加物を加え、選択的に成長の遅いナノチューブを排除していく、などの方法が考えられる。

謝辞

丸山研究室に入ってから2年、あっという間に過ぎてしまいました。この2年間は本当にいろいろな出会いに恵まれて、とても楽しく過ごす事が出来、僕にとって掛け替えの無いものとなりました。本論文が書きあがりました事は、皆様のご協力無しには有り得ませんでした。この場をお借りして、深く御礼申し上げます。

さて、もともとは計算志望でこの研究室に入った僕ですが、成り行きで実験担当となってしまうました。しかもナノチューブ研究の花形、「CVD 合成」ということで、ひどくプレッシャーだったことを今も思い出します。実験をするのはこの研究室に所属してからが殆ど初めて、というひどいド素人だったのですが、有数の研究者である丸山先生に師事できたことは非常に有難い事でした。丸山先生、本当にどうも有難う御座いました。

実験の取り組み方など全く分からない僕に、丁寧に指導してくださった村上さんは、僕の中ではもはや実験の神様として祀られています。Hai さん、いつも明るくマッチョで、ポリマーと有機溶剤を水のように使う貴方はとても凄いです。ずっと凄いままでいて下さい。塩見さん、フットサルでは日本人離れしたいい動きでした。とても羨ましいです。エリックさん、八号館では懸垂マシンを作って身体を鍛えましたよね。夜の早い丸山研にあって、同じ深夜卒だったのでとても心強かったです。来年以降もPDとしてバリバリ頑張ってください。宮内さん、直感で話す宮内さんの話は時々よく分からなくて、猫的な人なのだなあ、と思っていました。是非心身共に健康であって下さい。桂さん、最後までキャラクターが掴めませんでした。蒸着装置と末永く付き合ってください。シャンロンさん、今や実験班に欠かせない強力な人材ですね。No-Flow CVD、是非完成させて下さい。小倉君とは同じサークルなので顔を合わすことも多かったですが、イケメンで人気者でしたね。蒸着頑張ってください。佐々木君、こんなに身近に全一がいるとは思いませんでした。是非世界を目指して下さい。西村君、取り敢えず服を脱がないでフォノン頑張ってください。ジャンイーさん、貴方の日本語は素晴らしいです。もっとラマンを好きになってあげてください。大川君、同じCVD担当の貴方のもの凄い体力に驚きました。正直、僕ではどんなに頑張っても真似出来ない実験スタンスです。是非勢いそのままに、修士の2年間で駆け抜けて下さい。伊豆君、夜中にどうでもいい話をする事が多かったですね。数秒の間にテンションが上がり下がりする貴方をいつも楽しく眺めていました。渡辺さん、熱電対の実験では物凄くお世話になりました。マスフロの件でもご迷惑お掛けして申し訳ありません。本当に感謝しています。井上さん、伝票出し忘れてとても迷惑お掛けしました。あの時はほんとうに有難う御座いました。そして、小泉君、頭が切れて行動力のある貴方なら必ずや素晴らしい商社マンになれると信じています。頑張ってください。平間君、とても優しく、かっこよくて、これから先も貴方ほど出来る人間に会うことは殆どないので

はないかと思います．超一流の SE になって下さい．

あまりにもお世話になった方が多すぎて，これ以上書ききれませんが，そのような方達への感謝の意も含めて，是非最後にもう一度．

どうも有難う御座いました！！

参考文献

- [1] S. Iijima, *Nature*, 352, (1991) 56.
- [2] S. Iijima, T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", *Nature* 363 (1993) 603-605.
- [3] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Leek, J. E. Fischer, "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique", *Nature* 388 (1997) 756-758.
- [4] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y.H. Lee, S. G. Kim A.G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes", *Science* 273 (1996) 483-487.
- [5] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K.A. Smith, R. E. Smalley, "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide", *Chemical Physics Letters* 313 (1999) 91-97.
- [6] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley, "Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide", *Chemical Physics Letters* 260 (1996) 471.
- [7] J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, "Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles" *Chemical Physics Letters* 296 (1998) 195.
- [8] H.M. Cheng, F. Li, X. Sun, S.D.M. Brown, M.A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, "Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons" *Chemical Physics Letters* 289 (1998) 602.
- [9] Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang and H. Dai, "Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Discrete Catalytic Nanoparticles of Various Sizes" *Journal of Physical Chemistry. B*, 105 (2001) 11424 .
- [10] J.-F. Colomer, J.-M. Benoit, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo and J. B. Nagy, "Characterization of single-wall carbon nanotubes produced by CCVD method", *Chemical Physics Letters* 345 (2001) 11.
- [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", *Chemical. Physics. Letters*, 385 (2004) 298.

- [12] Y. Murakami and S. Maruyama, “Detachment of vertically aligned single-walled carbon nanotube films from substrates and their re-attachment to arbitrary surfaces”, *Chem. Phys. Lett.*, (2006), 422, 575-580
- [13] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, “Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties, and Application”, Springer 2001.
- [14] 村上 陽一, “CVD Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes and their Anisotropic Optical Properties”, 東京大学博士論文, 2005
- [15] Shinji Yamashita, Yusuke Inoue, Shigeo Maruyama, Youichi Murakami, Hiroshi Yaguchi, Tomoharu Kotake, and Sze Y. Set, “Mode-Locked Fiber Laser Using Adjustable Saturable Absorption in Vertically Aligned Carbon Nanotubes”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, (2006), 45-1, L17-L19
- [16] Y.-C. Chen, N. R. Raravikar, L. S. Schadler, P. M. Ajayan, Y.-P. Zhao, T.-M. Lu, G.-C. Wang, and X.-C. Zhang, “Ultrafast optical switching properties of single-wall carbon nanotube polymer composites at 1.55 μm ”, *Applied Physics Letters* 81 (2002) 975
- [17] 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), 377-1-2, 49-54.
- [18] 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), 43-3, 1221-1226.
- [19] M. Hu, Y. Murakami, M. Ogura, S. Maruyama and T. Okubo, “Morphology and chemical state of Co-Mo catalysts for growth of single-walled carbon nanotubes vertically aligned on quartz substrates”, *Journal of Catalysis*, 225 (2004) 230.
- [20] 濱口 宏夫, 平川 暁子, “ラマン分光”, 学会出版センター 1988
- [21] 大成 誠之助, “固体スペクトロスコピー”, 裳華房 1994.
- [22] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, “Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes”, *Science* 275 (1997) 187-191.
- [23] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umez, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, “Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes”, *Synthetic Metals* (1999) 2555-2558.
- [24] 日本電子顕微鏡学会関東支部編, “走査電子顕微鏡の基礎と応用”, 共立出版株式会社 1983.

以上

1-75 ページ 完

修士論文

平成 19 年 2 月 9 日 提出

56174 門脇 政幸