

アルコールからの単層カーボンナノチューブの熱 CVD 合成

丸山 茂夫

金属微粒子を担持したゼオライト粒子を触媒とし、アルコールを炭素源とした熱 CVD によって高純度の単層カーボンナノチューブが比較的低温で合成できる。合成方法やナノチューブの電子顕微鏡観察、ラマン散乱、熱重量分析、近赤外蛍光分光によるカイラリティ分布の評価に加えて生成メカニズムについて議論する。

1. はじめに

NEC の飯島ら¹⁾によって発見された単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNTs)は、炭素原子が筒状に配列した直径約 0.7~3 nm、長さは数 μm から数百 μm 以上となる炭素材料である。SWNTs は、その直径と巻き方によって金属や半導体になるなどの電気的特性、非線形光学特性や、極めて強靱な機械的特性、ダイヤモンドを超える熱伝導特性などが期待され^{2,3)}、ナノテクノロジーの代表的な新素材として注目を浴びている。SWNT の合成法は、従来のレーザーオープン法やアーク放電法から、炭化水素、一酸化炭素やアルコールを炭素原料とした触媒 CVD 法 (Catalytic chemical vapor deposition, CCVD) による大量かつ安価な合成が主流となりつつある。従来は困難であった SWNT の CVD 合成は、アルミナ、シリカやゼオライトなどの多孔質の粉末に Co, Fe, Ni, Fe/Co, Fe/Mo, Co/Mo などの金属微粒子を担持することで可能となった。炭素源としてはメタンやアセチレンなどの炭化水素を用いるのが一般的であったが、一酸化炭素の不均質化反応 (Disproportional Reaction) を利用した HiPco (High Pressure CO) 法^{4,5)} やアルコールを炭素源に用いた ACCVD (Alcohol CCVD) 法^{6,7)} のように有酸素分子を炭素源に用いるとアモルファスをほとんど含まない SWNT の生成が可能である。高温・高圧の CO の取り扱いの困難にもかかわらず、HiPco 法はすでにパイロットプラントレベルの大量合成を実現しているが、生成直後のサンプルに 40 重量%程度の鉄微粒子を含むという問題がある。本報では、金属微粒子、多層ナノチューブ、アモルファスカーボンなどを含まない高純度合成が可能な ACCVD 法に関して、ゼオライトを触媒金属担持に用いる場合に注目して報告する。

2. 触媒担持と CVD 合成方法

CVD 合成の触媒には、名大で開発された触媒担持法^{8,9)}に従い、耐熱性の USY ゼオライトに Fe/Co を担持したものをを用いる。炭素源としてアルコールを用いると、高純度の SWNT が低温でしかも簡単な実験装置で実現できる^{6,7)}。具体的には、Fe/Co 触媒金属 (担体に対する金属重量比各 2.5%) を耐熱性の USY ゼオライト (HSZ-390HUA) 上に微粒子として担持させるため、酢酸鉄 () (CH_3COO)₂Fe 及び酢酸コバルト 4 水和物 (CH_3COO)₂Co \cdot 4H₂O を USY ゼオライトとともにエタノール (ゼオライト 1 g に対して 40 ml) 中で 10 分間超音波分散させたのち、80 の乾燥器中で 1 時間乾燥し、再び 10 分間超音波分散し、80 の乾燥器中で 24 時間以上乾燥させる。

アルコールを用いた CCVD 法実験装置の概略を Fig. 1 に示す。もともとはレーザーオープン法の装置のレーザー導入部にアルコール蒸気導入部を取り付けただけの極めて簡単なものである。触媒を石英ボートにのせた状態で石英管 (直径 27 mm) の中に入れ、電気炉の中央部に挿入する。次に、アルゴンガスあるいは 3% 水素を含むアルゴンガスを流量 200 sccm 以上に保って流しながら、電気炉温度を設定反応温度 (典型的には 800) まで上昇させ、温度上昇完了後、アルゴンガスの供給を止め、油回転真空ポンプ (あるいはドライ

ポンプ)で石英管内を真空にし,真空ポンプをそのまま稼働させた状態で一定時間(典型的には10分間),アルコール蒸気を石英管内に流す.アルコールの圧力と流量については,アルコールを入れた水浴の温度調整によってアルコール蒸気圧を変化させることで制御する.アルコールとしてエタノールを用いて水浴を室温とすると,圧力10 Torr,流量約300 sccm程度となる.

アルコールを用いたCVDは,簡単かつ安全な実験装置で実現が可能であるために,例えば環境制御型のAFM用チャンバー内でSWNTの合成や合成時のラマン散乱の同時測定なども可能になる¹⁰⁾.この場合には,チャンバーを真空にして触媒を加熱したところで1 Torr程度のアルコールを導入するという極めて単純な方法である.

3. 電子顕微鏡観察とラマン散乱

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

Fig. 4はエタノールを用いて電気炉温度を600-900℃に変えて生成した試料のラマンスペクトルを,レーザーオープン法によって生成した試料と比較したものである⁶⁾.GバンドとDバンドの強度比,G/D比から試料中のアモルファスカーボンに対するSWNTのおおよその収率が予測できる.600℃の生成試料は相当G/D比が低いが,それ以外の700-900℃での生成試料は高いG/D比を示し,良質なSWNTであることが分かる.Fig. 4AのRBM(Radial Breathing Mode)より,600℃から900℃と温度が高くなるにつれて全体のピークの分布が低いラマンシフト側に移行しており,直径の太いSWNTが生成されていることがわかる.Fig. 4Aにおいて,Kataura plotとの比較より150~220 cm⁻¹のRBMピークは半導体SWNT,230~300 cm⁻¹のピークは金属SWNTの共鳴と対応している⁶⁾.低温とするほどより細かい金属SWNTによる共鳴ピークが優勢となっており,これと同期してFig. 4BにBWFピークが観察される.

4. ACCVD法によるSWNTの収率

SWNTsの生成量を見積もるには,熱重量分析(TGA, Thermogravimetric Analysis)が有用である.Fig. 5(a)には,ACCVD法によって生成した試料およびHiPcoサンプルを,大気雰囲気中で5℃/minのレートで温度上昇させた場合の重量変化(TG)を示す⁷⁾.なお,あらかじめ100℃で2時間保持することによって水などの吸着物質を取り除いてからの測定としている.ACCVDの実験条件としては,SWNTの収率向上のために電気炉の昇温時に水素を3%含むアルゴンを流し,金属触媒の還元を促進している⁷⁾.とくにHiPcoサンプルで顕著に表れる200~300℃における重量増加は,金属微粒子の酸化によるものであり,その後の300~400℃の重量減少がアモルファスカーボンの燃焼によるものと考えられる.Fig. 5(a)に示したようにHiPcoサンプルでは,多量に含まれる直径数nmの鉄微粒子のために,金属酸化による重量増加が10%以上であるが,ACCVDサンプルの場合にはこの重量増加はわずかに認められる程度である.その後,HiPcoサンプルでは400℃程度,ACCVDサン

ルでは、500 から 650 の間に急峻な重量減少が見られ、これが SWNT の燃焼に対応すると考えられる。SWNT の燃焼温度は、金属微粒子の混入や SWNT の壁面の欠陥によって強く影響を受け、HiPco サンプルでは、400 前後で燃焼してしまうが、精製済みのレーザーオープン試料や HiPco 試料を精製・高温アニールをしたものでは、SWNT の燃焼温度が 500 ~ 700 となる。これらのことから、生成直後の段階で高い燃焼温度を示す ACCVD 法による SWNT は極めて高品質であることが再確認できる。また、およそ 800 以上までの TG の残留物は、HiPco サンプルでは酸化鉄、ACCVD サンプルではゼオライトと酸化金属と考えられる。

5. 触媒金属の観察と生成機構

Fig. 6 に触媒 CVD における SWNT 生成過程の分子動力学法シミュレーションの一例を示す¹¹⁾。炭化水素やアルコール等の炭素源分子が、数 nm 程度の触媒金属表面で分解し、炭素原子を供給すると考える。Fig. 6 の初期段階ではすべての炭素が触媒表面から取り込まれ、金属炭素クラスター内に六員環構造を形成して金属炭素固溶体となった。金属原子数の約 2 倍の炭素が取り込まれたところで飽和し(Fig. 6(a))、続いて炭素が表面に析出する。その際、触媒の曲率に沿った小さなキャップ構造が出現したり(Fig. 6(b))、結晶化した部分の縁から析出したりした(Fig. 6(c))。グラファイト構造が触媒表面を覆うにつれて、触媒に取り込まれる炭素の割合が減少するが、触媒表面が残っている間は、炭素が吸収され続ける。やがて析出した炭素同士が結合し(Fig. 6(d))、触媒表面から浮いたキャップ構造となった(Fig. 6(e))、さらに炭素が取り込まれると、キャップ構造が次第に持ち上げられ(Fig. 6(f))、SWNT の成長がスタートした。この場合には、キャップ構造の直径は、触媒金属の直径にほぼ一致したが、同様なシミュレーションで、より大きな金属触媒直径とした場合にも、ほぼ同じサイズの SWNT キャップが成長する様子が観察され、SWNT キャップサイズは、温度や構造安定性で第一義的に決まっているように考えられる。この熱力学的に好ましいキャップサイズにあう条件での触媒金属の形状が得られるときに SWNT の核生成と成長が促進されると考えられる。

最近では、ゼオライトを使わずに、石英基板や自然酸化膜つきシリコン基板の表面に直接、高純度 SWNT の合成が可能となった¹²⁾。典型的には Co/Mo の酢酸塩としてエタノールに溶かした溶液に基板をディップコートし、酸化処理をすることによって Fig. 7 に示すように、直径 1~2 nm の金属ナノ粒子を均一に分散させることができる¹³⁾。Fig. 7 は、石英基板に金属触媒を準備し、CVD 直前に取り出して TEM 観察を行ったものであり、Co 酸化物が明瞭な金属ナノ粒子として観察される。XPS による検討の結果、Mo は CoMo 酸化物を形成して基板と Co 酸化物の間に存在して Co ナノ粒子の拡散を防ぐとともに Co を還元させる役割をもつと考えられる¹³⁾。この結果、主に Co が SWNT の成長のテンプレートとなり、Fig. 6 のシミュレーションのようにイメージで SWNT が成長すると考えられる。ちなみに、上記の触媒を用いて、CVD 反応中に 3% 水素を含むアルゴンを 7 Torr 程度エタノールと同時に流す方法¹⁴⁾や反応管を極めて清浄に保つ方法¹⁵⁾によって触媒の活性度を高めることで Fig. 8 に示すように基板から垂直に配向した SWNT の膜の合成が可能となった。現在のところ厚さが最大 10 μm の SWNT 垂直配向膜が合成できている。

さて、SWNT の合成には、およそその直径程度の大きさの金属微粒子を準備することが極めて重要であり、ゼオライトがこのような金属担持のために有効であることもわかる。ただし、ゼオライトの細孔に 1 nm の金属微粒子が載るといような簡単なモデルではなさそうであり、なぜゼオライトが最適に近い触媒担持能力を持つかのメカニズムは依然として明確でない。いずれにしても、実用的には、合成後にフッ酸やアルカリを用いてゼオライトを除去する方法などの開発¹⁶⁾も進んでおり、SWNT や二層カーボンナノチューブ合成

のための重要な触媒担持材となることは間違いない。

アルコール CCVD 法によって従来の炭化水素を炭素源に用いた CCVD 法と比較して低温・高純度 SWNTs 生成が可能となった原因は明確でないが、炭化水素とアルコールとの差である酸素原子が極めて重要な役割を果たしていると考えられる。金属触媒上でアルコール分子が解離してできる酸素原子が、同じく金属触媒上の炭素原子と反応して一酸化炭素あるいは二酸化炭素として脱離する反応がおこると考えられる。この場合に、金属触媒上の酸素原子は、ダングリングボンドを有する炭素原子と選択的に反応すると考えられる。このダングリングボンドをもつ炭素原子は、その後はアモルファスカーボンに成長すると考えられ、このような酸素原子による選択的な炭素の除去反応がアルコール CCVD が比較的低温で単層カーボンナノチューブを選択的に生成するメカニズムと考えられる。

6. カイラリティ分布の測定

SWNT の幾何学構造を表すカイラリティ (螺旋度) を制御した SWNT 合成の第一歩として、ACCVD 法による SWNT (CVD 温度 650 °C) と HiPco 法による SWNT とに対して、最近発表された近赤外蛍光分光法¹⁷⁾を適用して、カイラリティ分布の測定を行った結果を Fig. 9 に示す。生成直後のサンプルを強力な超音波分散で界面活性剤 (SDS 1%) を加えた D₂O 溶液に分散させた後、20,000 g で 24 時間遠心分離して孤立の SWNT のみを分散させたものを近赤外蛍光分光 (Horiba JY SPEX Fluorolog-311) で分析した^{18,19)}。近赤外蛍光分光においては、Xe ランプ光源の光を励起用モノクロメータで分光して単色励起光とし、これを 500 nm から 900 nm の範囲でスキャンした。蛍光は検出用モノクロメータで分光して、900 nm から 1300 nm の範囲を液体窒素冷却 InGaAs 検出器で計測した。励起側・発光側ともにスリット幅を 10 nm、測定ステップを 5 nm、積分時間は 2 秒とした。

Fig. 9(a), (b) は、励起波長と発光波長の関数として蛍光強度をプロットした蛍光 3 次元マップで ACCVD と HiPco とを比較したものである^{18,19)}。蛍光 3 次元マップにおけるピーク位置は Weisman らの報告¹¹⁾ とほぼ完全に一致し、彼らのアサインによるカイラリティを Fig. 9(a), (b) に加えている。ACCVD 法による SWNT のピークの数 は明らかに HiPco の場合と比べて少なく、(6,5), (7,5) に対応するピークが卓越しており、特定のカイラリティが選択的に生成できていることがわかる。

Fig. 10(a), (b) は、直径とカイラル角でつくる平面に Fig. 9(a), (b) における各ピーク強度に比例する面積の円をプロットしてカイラリティ分布を表現したものである。HiPco の分布はカイラル角に対して比較的一様で、特別にアームチェア側 (カイラル角が 30 度に近い側) に分布するようには見えないが、ACCVD の結果ではこの傾向が明瞭に現れている。また、直径が細いナノチューブほどアームチェア側に偏る¹⁹⁾。この理由として、ナノチューブのキャップ構造の選択枝が直径の減少とともに急激に少なくなり、アームチェアと対応するキャップ構造がより安定であるためと考えている。Fig. 6 のシミュレーションのように金属微粒子からナノチューブのキャップ構造が成長するとすれば、キャップの安定性がナノチューブの生成量と関係すると考えられる¹⁹⁾。とくに、直径が等しくなる (6,5) と (9,1) については、(6,5) が選択的に合成されることが、(6,5) キャップのエネルギー安定性とよく対応する。

7. おわりに

アルコールを炭素源に用いた触媒 CVD 法 (ACCVD 法) によって、単層カーボンナノチューブの高純度合成が比較的低温で実現できるようになってきた。ゼオライトに金属ナノ微粒子を担持した触媒を用いた大量合成と直径やカイラリティを制御した合成の開発が期

待される．一方，石英基板やシリコン基板の表面に金属ナノ微粒子を配置することで，単層ナノチューブの直接合成や垂直配向膜合成が可能となってきた．今後，様々な応用に必要な単層ナノチューブの合成が可能になっていくことが期待される．

謝辞

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

文献

- 1) S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, 363, 603 (1993).
- 2) R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 1998.
- 3) 齋藤理一郎・篠原久典編，*カーボンナノチューブの基礎と応用*，培風館，2004.
- 4) P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 313, 91 (1999).
- 5) M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 19, 1800 (2001).
- 6) S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.*, 360, 229 (2002).
- 7) Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, 374, 53 (2003).
- 8) K. Mukhopadhyay, A. Koshio, N. Tanaka, H. Shinohara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37, L1257 (1998).
- 9) K. Mukhopadhyay, A. Koshio, T. Sugai, N. Tanaka, H. Shinohara, Z. Konya, J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, 303, 117 (1999).
- 10) S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, 386, 89 (2004).
- 11) Y. Shibuta, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, 382, 381 (2003).
- 12) Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.* 377, 49 (2003).
- 13) M. Hu, Y. Murakami, M. Ogura, S. Maruyama, T. Okubo, *J. Catalysis*, 225, 230 (2004).
- 14) Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.* 385, 298 (2004).
- 15) S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami, T. Edamura, *Chem. Phys. Lett.*, 403, 320 (2005).
- 16) H. Igarashi, H. Murakami, Y. Murakami, S. Maruyama, N. Nakashima, *Chem. Phys. Lett.*, 392, 529 (2004).
- 17) S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, *Science*, 298, 2361 (2002).
- 18) S. Maruyama, Y. Miyauchi, Y. Murakami, S. Chiashi, *New J. Phys.*, 5, 149.1 (2003).
- 19) Y. Miyauchi, S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Hayashida, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, 387, 198 (2004).

CVD Generation of Single-Walled Carbon Nanotubes from Alcohol. Shigeo MARUYAMA (The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan)

High purity single-walled carbon nanotubes are generated from alcohol on zeolite-supported metal nano-particles as catalysts. After the description of catalyst preparation and CVD technique, basic characterization of nanotubes with electron microscopy, Raman scatterings, thermo-gravimetric analysis are shown. Then, estimation of chirality distribution of nanotubes by infrared fluorescence spectroscopy and generation mechanism are discussed.

Key-words: Single-walled carbon nanotubes, Alcohol CVD, zeolite, fluorescence spectroscopy

図表題目

- Fig. 1 Alcohol CCVD apparatus for generation of single-walled carbon nanotubes
Fig. 2 SEM images of single-walled carbon nanotube bundles wrapping about 300 nm diameter zeolite particles.
Fig. 3 TEM image of ‘as grown’ single-walled carbon nanotubes generated by ACCVD method
Fig. 4 Raman scatterings from SWNTs from ethanol over Fe/Co supported on zeolite (excitation at 488 nm).
Fig. 5 Thermogravimetric analysis (TGA) of SWNTs by HiPco and ACCVD (Catalyst: Fe/Co 2.5 wt % each; During heating up: H₂/Ar; CVD: 850 °C with 10 Torr ethanol).
Fig. 6 Molecular dynamics simulation of growth process of a cap structure of SWNT from a metal particle.
Fig. 7 TEM image of Co-Mo catalysts on a quartz substrate.
Fig. 8 SEM image of vertically aligned single-walled carbon nanotubes on a quartz substrate.
Fig. 9 Near IR fluorescence spectroscopy of SWNTs for (a) ACCVD at 650°C and (b) HiPco.
Fig. 10 Estimated chirality distributions for (a) ACCVD at 650°C and (b) HiPco.

短縮タイトル

単層カーボンナノチューブのCVD合成

著者紹介

丸山 茂夫

Shigeo Maruyama

東京大学教授

[最終学歴] 1988 年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了 . 工学博士

[専門] 分子熱工学

[連絡先] 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

Fax: 03-5800-6983

E-Mail: maruyama@photon.t.u-tokyo.ac.jp



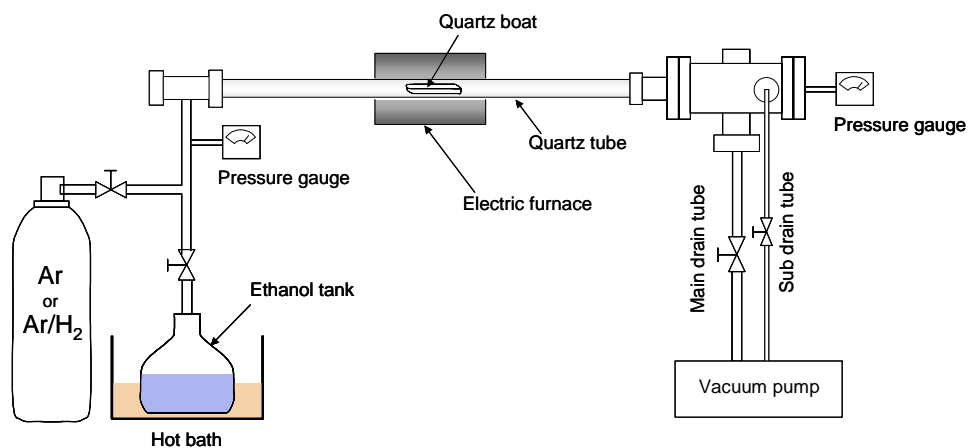


Fig. 1 Alcohol CCVD apparatus for generation of single-walled carbon nanotubes

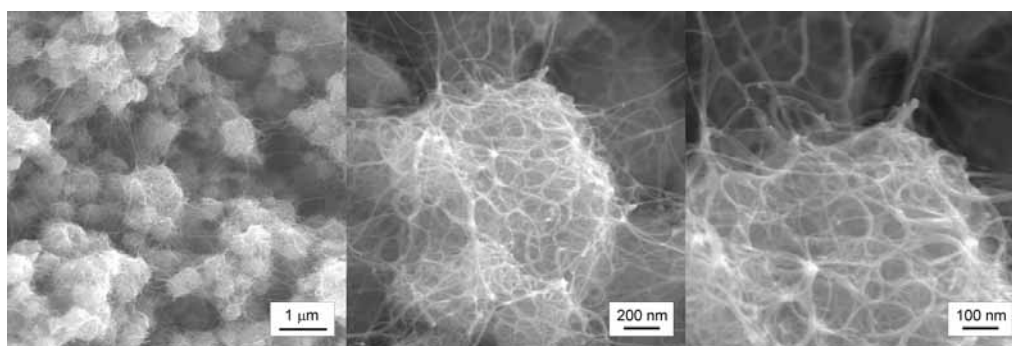


Fig. 2 SEM images of single-walled carbon nanotube bundles wrapping about 300 nm diameter zeolite particles.

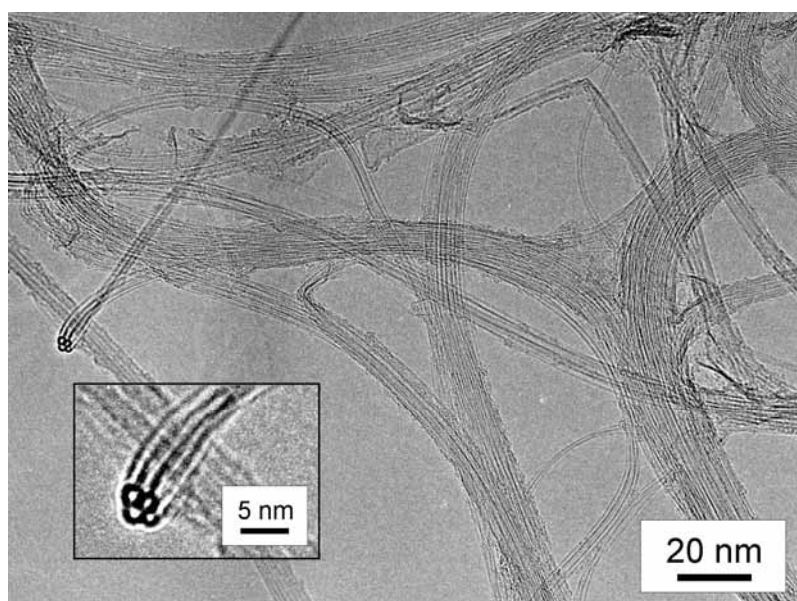


Fig. 3 TEM image of 'as grown' single-walled carbon nanotubes generated by ACCVD method

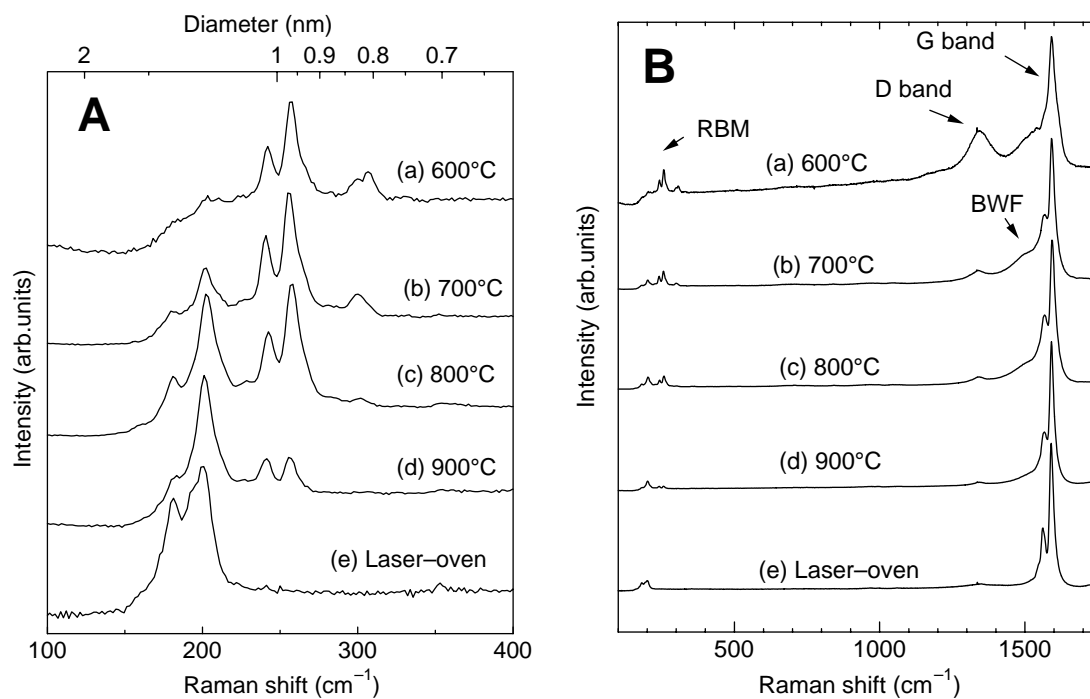


Fig. 4 Raman scatterings from SWNTs from ethanol over Fe/Co supported on zeolite (excitation at 488 nm).

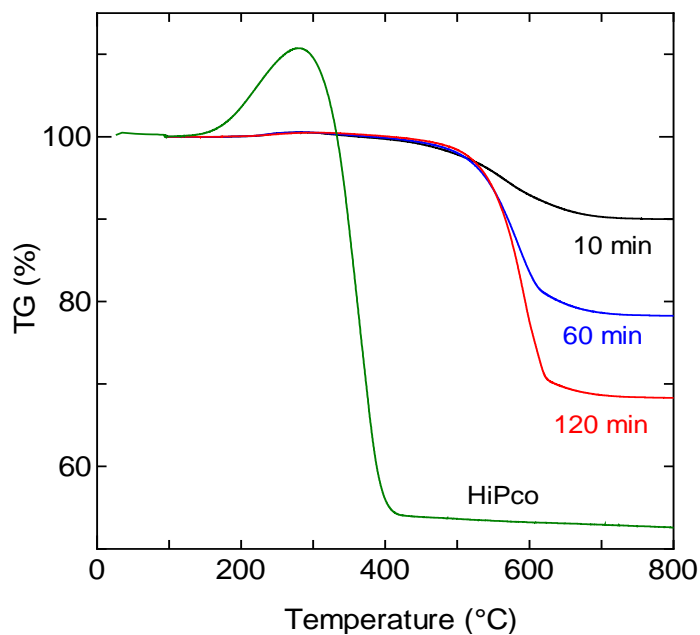


Fig. 5 Thermogravimetric analysis (TGA) of SWNTs by HiPco and ACCVD (Catalyst: Fe/Co 2.5 wt % each; During heating up: H₂/Ar; CVD: 850 °C with 10 Torr ethanol).

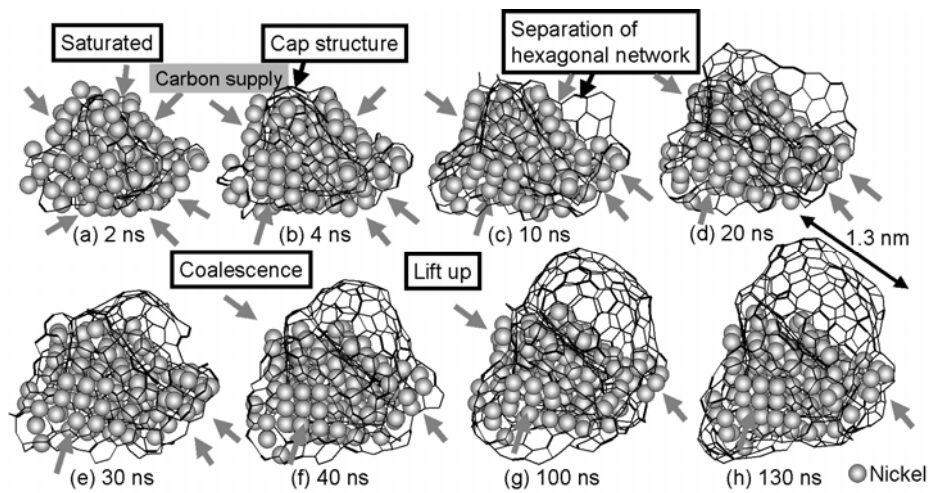


Fig. 6 Molecular dynamics simulation of growth process of a cap structure of SWNT from a metal particle.

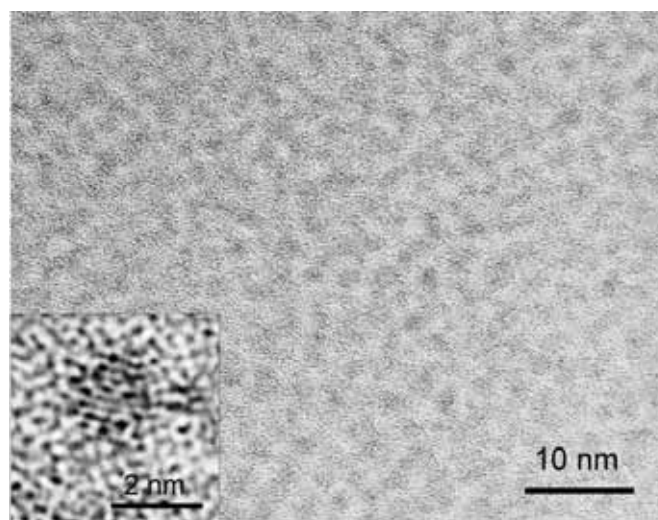


Fig. 7 TEM image of Co-Mo catalysts on a quartz substrate.

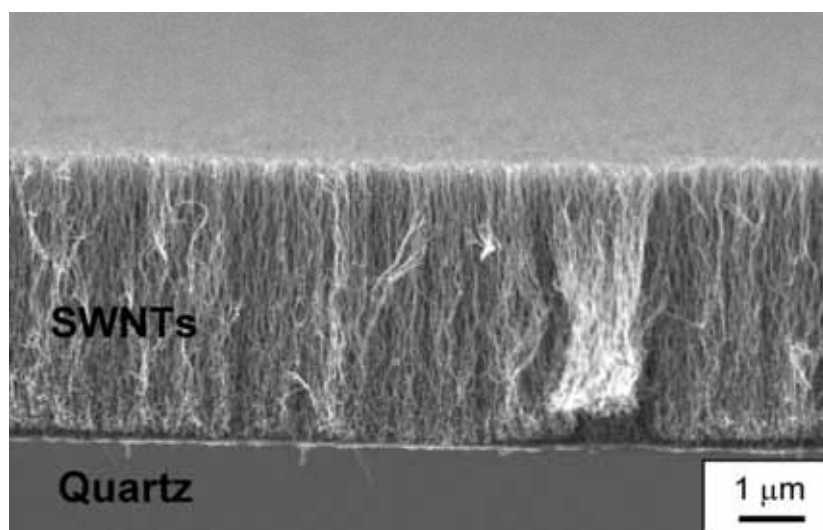


Fig. 8 SEM image of vertically aligned single-walled carbon nanotubes on a quartz substrate.

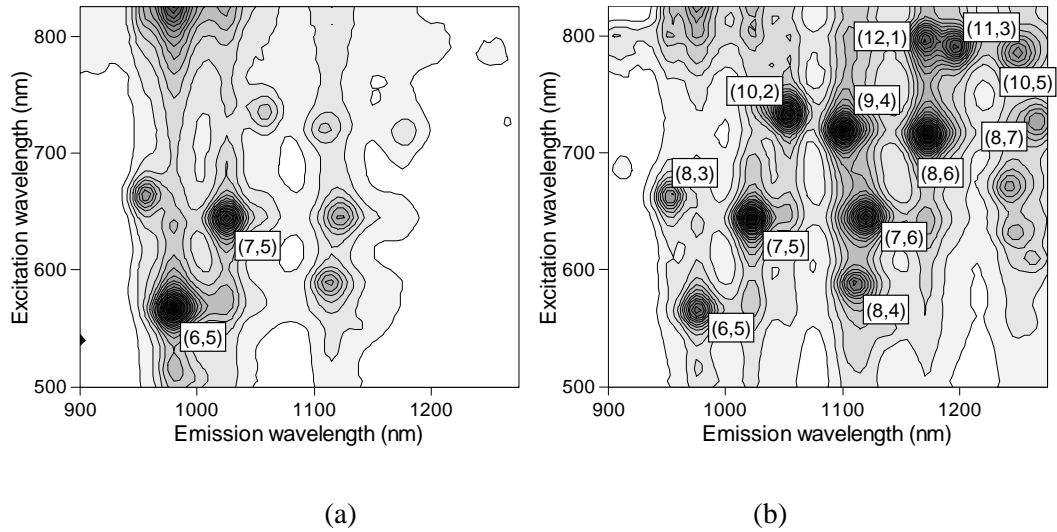


Fig. 9 Near IR fluorescence spectroscopy of SWNTs for (a) ACCVD at 650°C and (b) HiPco.

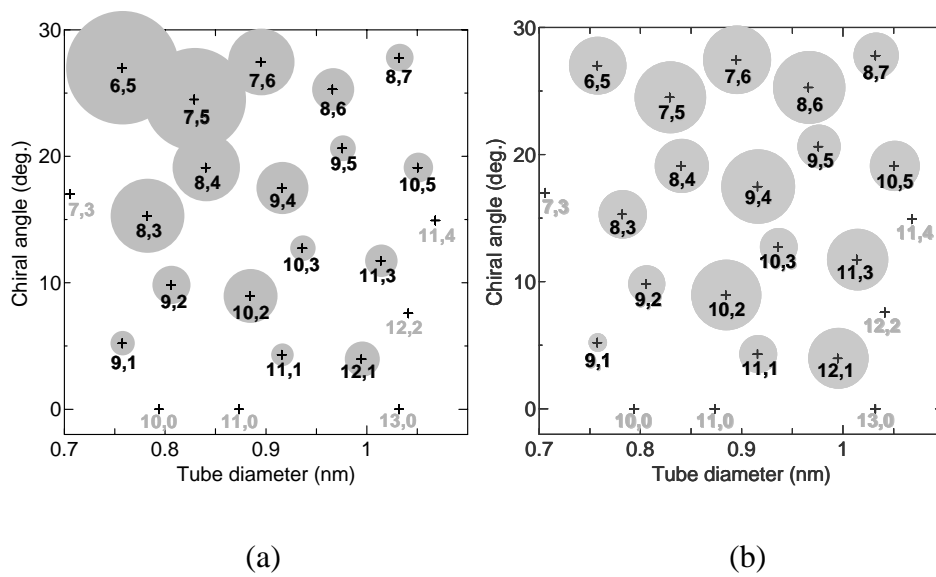


Fig. 10 Estimated chirality distributions for (a) ACCVD at 650°C and (b) HiPco.