

# アルコールからつくる 単層カーボンナノチューブ

Single-Walled Carbon Nanotubes Generated from Alcohol

## 執筆者プロフィール



丸山 茂夫  
Shigeo Maruyama

1960年3月生まれ

1983年東京大学工学部船舶機械工学科卒業

1988年東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻博士課程修了

■主として行っている業務、研究

・カーボンナノチューブのCVD合成やその生成メカニズムの解明

・分子動力学法による熱流体現象の解明

■所属学会および主な活動

日本機械学会、日本伝熱学会、日本応用物理学会、日本化学会、フラレン・ナノチューブ研究会、日本物理学会、日本流体力学会、American Physical Society、American Chemical Society、Material Research Society、The Electrochemical Society

■勤務先

東京大学教授 大学院工学系研究科機械工学専攻

(〒113-8656 文京区本郷7-3-1/

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

## 1. はじめに

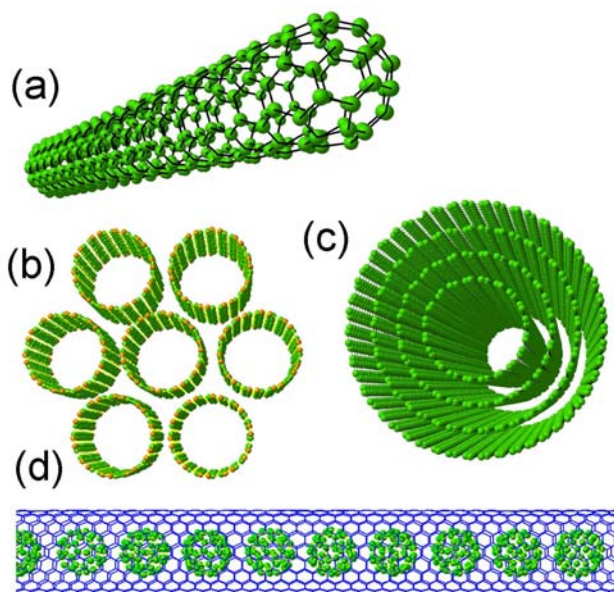
ほんの10年前まで、高校の化学では炭素原子はダイヤモンドにも黒鉛にもなる特別な原子であると教えられていた。今は、これらに加えて、サッカーボール型の $C_{60}$ などの球殻状の分子フラレンやカーボンナノチューブの存在も教えられている。宇宙空間で最もありふれた原子である炭素の安定な構造であるフラレンやカーボンナノチューブの存在が20世紀の最後まで知られていなかったことが驚きである。

## 2. カーボンナノチューブとは

カーボンナノチューブには図1(a)のような単層カーボンナノチューブと図1(c)のように入れ子となった多層カーボンナノチューブとがある。特に直径が1 nm程度でその巻き方によって金属にも半導体にもなる単層ナノチューブがおもしろい。引っ張りや曲げに対する強度は従来の材料を大幅にしのぎ、熱伝導率はダイヤモンドを超えて物質中で最大となることが予想されている。さらに、電界効果トランジスター、ナノスケール配線材料、電子放出源、通信用光スイッチ、化学センサー、高強度複合材、熱デバイスなどのいろいろな応用が期待されて、ナノテクノロジーの代表的な材料である<sup>1)</sup>。また、図1(c)のように、この単層カーボンナノチューブの中にはちょうどフラレンが入ってピーポッド(サヤエンドウ)と呼ばれる構造もできている。

## 3. アルコール触媒化学気相成長(Catalytic Chemical Vapor Deposition: CCVD)法による合成

さて、直径1 nmの単層ナノチューブをどうやって創るのだろうか？20世紀最後まで人類の前に姿を現さなかった単層ナノチューブを創るには壮大な実験装置があるのであるだろうか？つい最近まで、世界中でその合成方法の開発が競われていたが、結果的には案外簡単にできることがわかった。数年前に開発されたアルコールCCVD法<sup>2)</sup>では、鉄・コバルトなどの金属をゼオライト粉末の表面に直径1 nmくらいの超微粒子として担持して、電気炉で600~800°Cに熱し、真空にしたところにアルコールの蒸気を流す。これだけで、高純度の単層ナノチューブが合成できる。合成したサンプルを透過型電子顕微鏡で観察す



(a)単層カーボンナノチューブ、(b)単層カーボンナノチューブの束、(c)多層カーボンナノチューブ、(d)ピーポッド(単層カーボンナノチューブ内部にフラレンが入ったもの)

図1 カーボンナノチューブの構造

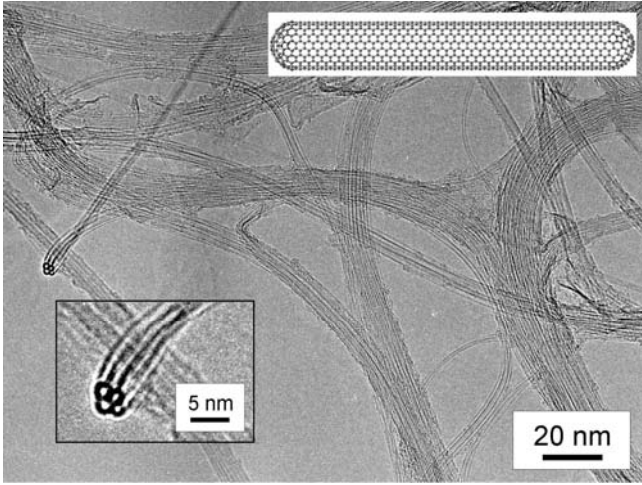


図2 単層カーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡像(TEM 像)

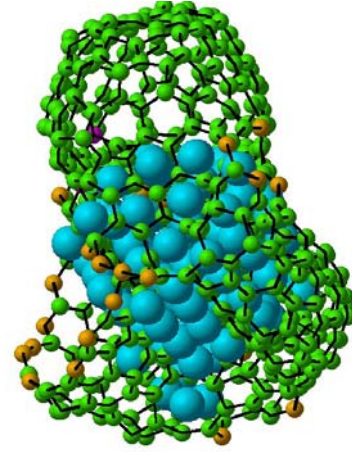


図3 触媒金属から成長する単層カーボンナノチューブの分子シミュレーション

ると図2のように1本が1 nm 程度の筒状の単層ナノチューブが図1(b)のような束になって観察される。この写真からもアルコールを原料にすると驚異的な高純度の単層ナノチューブが選択的にできることがわかる。

#### 4. 生成のメカニズム

単層ナノチューブの生成メカニズムについても、合成法の開発とともに明らかになりつつある。図3に分子動力学法シミュレーションで計算されたナノチューブの生成の様子を示す<sup>3)</sup>。高温のナノスケール触媒金属微粒子にアルコール分子が衝突すると、アルコール分子が触媒金属の表面で分解し、分子中の炭素原子が金属微粒子に取り込まれていき、図3のように炭素が析出して単層ナノチューブが育っていくと考えられる。さて、これまで炭化水素分子を炭素源にしてうまくいかなかったのに、なぜアルコールだと高純度なのだろうか？理由はアルコールに含まれる酸素原子である。アルコール中の酸素原子は普通なら触媒金属を酸化させる悪者であるが、図3のような状態で金属表面につくと、結合手があまった炭素原子と反応して一酸化炭素気体として除去してくれる。この結合手が余った炭素原子がアモルファスカーボンなどに成長する元凶である。

#### 5. カーボンナノチューブの絨毯

最近では、デップコート法でシリコン基板や石英板の表面に触媒金属ナノ微粒子を高密度で付着させて、これらから一斉に単層ナノチューブを成長させることがで

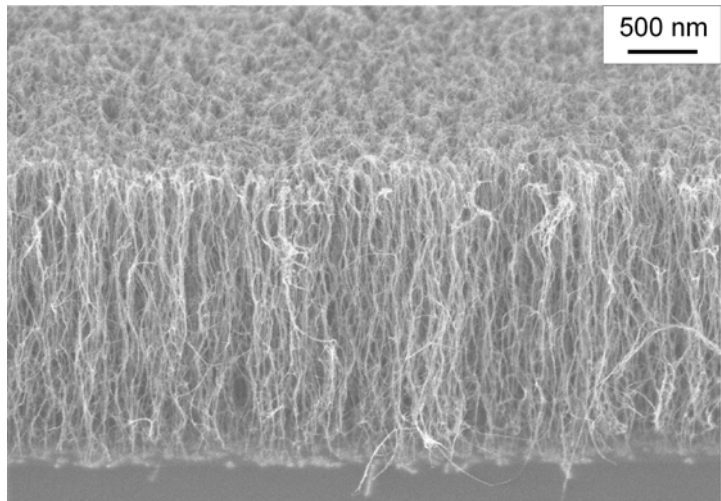


図4 単層カーボンナノチューブの垂直配向膜の走査型電子顕微鏡像

きるようになった<sup>4)</sup>。すると、図4のように、単層ナノチューブの束が石英板と垂直な方向に成長する。電場や磁場で制御する必要もなく高密度の単層ナノチューブが支え合うように垂直に配向する。さらに、レーザーを使って配向ナノチューブ膜の厚さを測りながら化学気相成長(Cheical Vapor Deposition: CVD)合成を行うことで、数ミクロンから十ミクロン程度の任意の厚さのナノチューブ絨毯が作れる。この膜は傾ければ偏光子となるなどの特異な光学的性質をもち、超短パルスモード同期光ファイバレーザ用の素子などへの応用も実現している。

#### 6. おわりに

アルコールを用いた単層カーボンナノチューブの合成法によって、高純度の単層ナノチューブの大量合成が期待されるとともに、直径や巻き方の制御されたナノチューブの合成、垂直配向膜などのように配列

を制御した合成などができるようになってきた。興味深い性質のナノテク材料を用いた工学的応用の飛躍的発展が期待される。

#### 文 献

- (1) 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, (2004), 培風館.
- (2) 丸山茂夫・宮内雄平・千足昇平・河野正道, アルコール CCVD 法による単層カーボンナノチューブの低温高純度生成, 日本機械学会論文集 (B 編), 69-680 (2003), 918-924.
- (3) Shibuta, Y. and Maruyama, S., Molecular Dynamics Simulation of Formation Process of Single-Walled Carbon Nanotubes by CCVD Method, Chem. Phys. Lett., 383 (2003), 381-386.
- (4) Murakami, Y., Chiashi, S., Miyauchi, Y., Hu, M., Ogura, M., Okubo, T., and Maruyama, S., Growth of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotube Films on Quartz Substrates and their Optical Anisotropy, Chem. Phys. Lett., 385 (2004), 298-303.