

1. カーボンナノチューブ

2章 製造法

4節 単層 CNT の合成法の新展開

1. はじめに

レーザーオープン法やアーク放電法よりも大量、安価かつ高純度の単層 CNT を生成することができることから、近年、CVD 法による単層 CNT の生成方法が注目されている。多層 CNT については、気相成長炭素繊維 (Vapor-grown carbon fiber, VGCF) の製法として実用化された方法の拡張で、フェロセンなどを熱分解して得られる金属微粒子を触媒としたベンゼンの水素雰囲気下での熱分解 (1000°C~1300°C) による大量合成法とともに、シリコン基板上での鉄触媒によるエチレンの分解を用いて方向とサイズを揃えた生成法などが確立しているといえるが、当初、単層 CNT については CVD 生成は難しかった。Smalley らが、CO を炭素源とした触媒反応によって単層 CNT も生成できることを示唆し、その後、メタン、エチレン、アセチレン、ベンゼンなどの炭化水素の触媒分解による単層 CNT 生成が精力的に試みられた。ここで、単層 CNT 生成のキーとなるのは金属触媒の微粒子化であり、アルミナ、シリカ、MgO やゼオライトに Fe/Co, Ni/Co, Mo/Co などの金属や合金を担持させ、これらの粉末を用いることで数 nm 程度の金属微粒子が実現でき、炭素源とこれらの触媒の組み合わせによって、次第に高純度の単層 CNT 生成が可能となってきた。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¹⁾とアルコールを炭素源に用いた ACCVD (Alcohol CCVD)法²⁾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単層 CNT 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。本説では、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 法の展開を述べる。

2. ゼオライトを担体としたアルコール CCVD 法

2-1. 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、高純度の単層 CNT が低温でしかも簡単な実験装置で実現できる²⁾。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 (II) (CH₃COO)₂Fe 及び酢酸コバルト 4 水和物(CH₃COO)₂Co·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 °C の乾燥器中で 1 時間乾燥し、再び 10 分間超音波分散し、80 °C 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図 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°C）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。

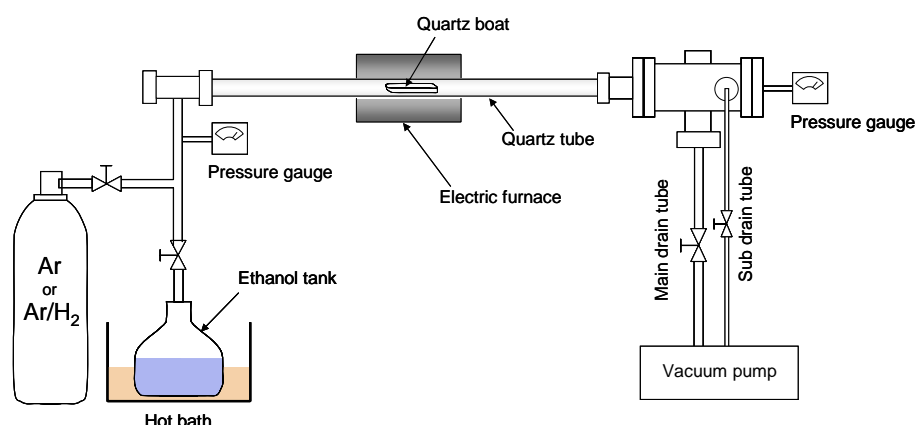


図 1. アルコールを用いた触媒 CVD(ACCVD)装置の概要

2-2. 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°C、CVD 反応 1 時間の条件で作成した試料の SEM 写真および TEM 写真を図 2 および図 3 に示す。直径およそ 1 nm の単層 CNT 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、多層 CNT 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 程度の単層 CNT 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 法のように純粋な単層 CNT 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。

図 4 はエタノールを用いて電気炉温度を 600-900 °C 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²⁾。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単層 CNT のおおよその収率が予測できる。600 °C の生成試料は相当 G/D 比が低いが、それ以外の 700-900 °C での生成試料は高い G/D 比を示し、良質な単層 CNT であることが分かる。図 4A の RBM(Radial Breathing Mode)より、600 °C から 900 °C 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、直径の太い単層 CNT が生成されていることがわかる。図 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 CNT, 230~300 cm^{-1} のピークは金属 CNT の共鳴と対応している. 低温とするほどより細い金属 CNT による共鳴ピークが優勢となっており, これと同期して図 4B に "BWF" ピークが観察される.

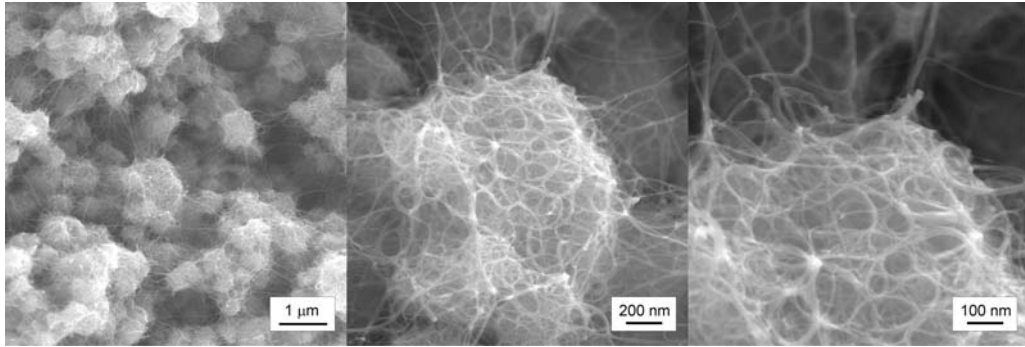


図 2. 単層 CNT の SEM 観察 (ゼオライト担持の ACCVD 法サンプル)

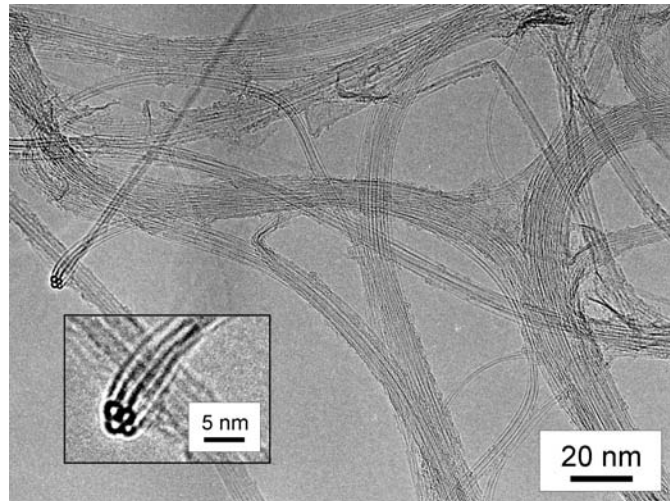


図 3. 単層 CNT の TEM 観察 (ゼオライト担持の ACCVD 法で合成直後のサンプル)

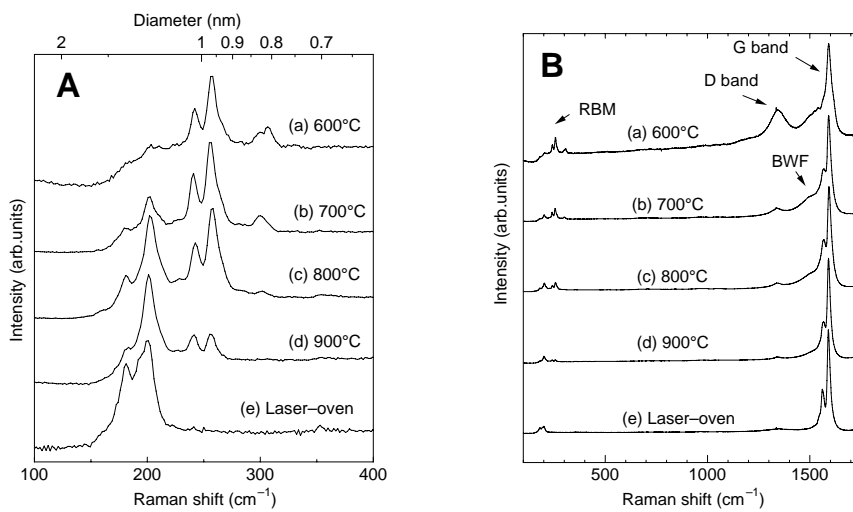


図 4. エタノールを用いた CCVD で生成した試料の共鳴ラマン散乱(励起 488nm)

2-3. ACCVD 法による単層 CNT の収率

単層 CNTs 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。図 5 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 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ のレートで温度上昇させた場合の重量変化(TG)を示す³⁾。なお、あらかじめ 100°C 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、単層 CNT 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³⁾。とくに HiPco サンプルで顕著に表れる $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 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 $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ 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。

図 5 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°C 程度、ACCVD サンプルでは、 500°C から 650°C の間に急峻な重量減少が見られ、これが単層 CNT の燃焼に対応すると考えられる。単層 CNT の燃焼温度は、金属微粒子の混入や単層 CNT 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°C 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、単層 CNT の燃焼温度が $500^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ 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 法による単層 CNT 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°C 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である。

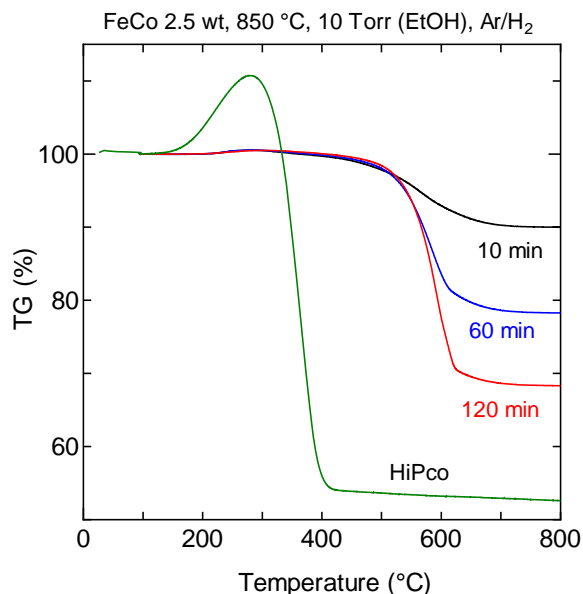


図 5. SWNTs の熱重量分析(TGA)

2-4 単層 CNT の蛍光分光とカイラリティ分布

単層 CNT を界面活性剤を用いて水に分散することで、近赤外蛍光分光が可能であり、カイラリティ分布の見積もりが可能である(詳細は3.2.13節参照). 図6にアルコールCCVD法により 650°C, 750°C, 850°Cの温度で合成された単層 CNT の蛍光測定結果を示す. 合成後の試料は, 10 ml の D₂O 中で 0.5 wt%の界面活性剤 (NaDDBS) とともにホーン型超音波処理装置により 1 時間超音波分散したのち遠心力 180,000g にて遠心処理を行い発光しないバンドル状のナノチューブを沈め, 上澄みの部分に残った一本一本分散された単層 CNTs を蛍光測定に使用した. 蛍光測定は, 1 つのサンプルについて 2 種類の励起及び蛍光波長の範囲で行った. 蛍光については測定範囲を 810nm-1300nm 及び 1150nm-1550nm とし, それらの蛍光スペクトルを励起波長を 470nm-750nm 及び 650nm-930nm の範囲で次々と変化させてスペクトルを測定した.

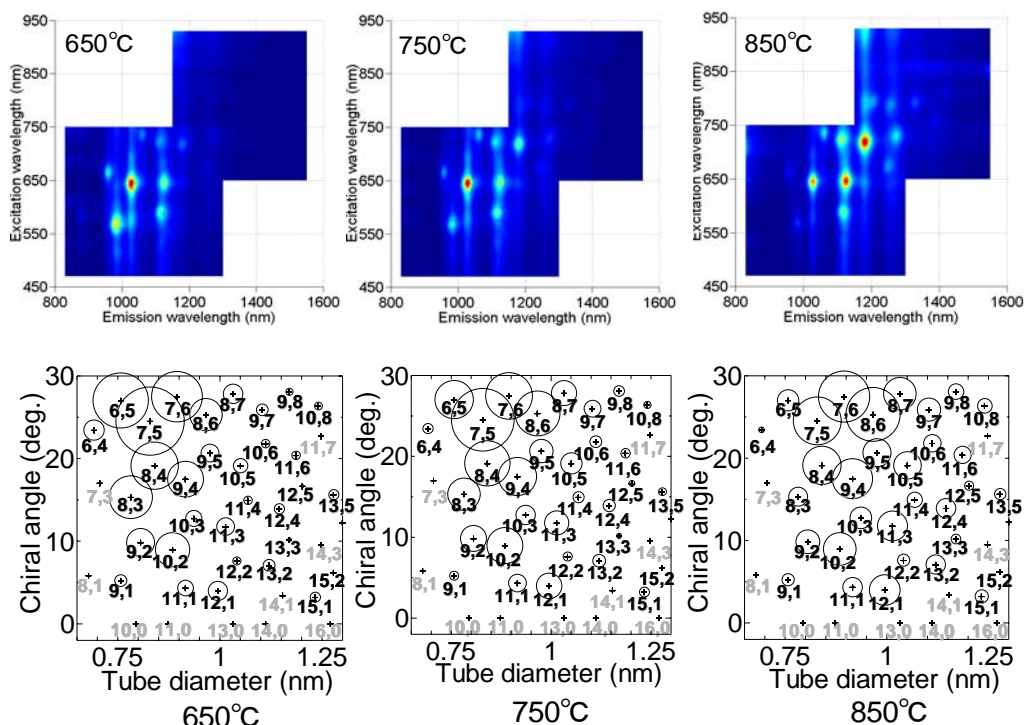


図6 単層 CNT の近赤外蛍光分光. 上段は蛍光分光結果, 下段は, 見た目の傀儡ティ分布.

それぞれの蛍光マップ上に存在するいくつかのピークがそれぞれのカイラリティの半導体 CNT に対応している. 3通りの温度で合成された単層 CNT の蛍光測定結果の比較から, 合成温度が低いほど蛍光ピーク励起, 発光波長ともに小さいピークの相対蛍光強度が増加しており, ハンドギャップが相対的に大きくなる直径の細い単層 CNT の存在比が増加していることが分かる. 合成温度が低くなるほど単層 CNT の平均直径が小さくなることはこれまでの研究⁴⁾と矛盾がなく, 蛍光分光の構造測定法としての妥当性を示している. 図6下段に, 上段に示した蛍光マップからそれぞれのカイラリティに対応する相対ピーク強度を取得し, それをそれぞれの単層 CNT の直径とカ

イラル角の関数として円の面積として表現したカイラリティ分布図を示す。直径が細い単層 CNT ほどカイラル角が 30 度に近い側の単層 CNT の蛍光強度が大きくなっており、アームチェア型に近い構造の単層 CNT の存在比が大きくなっていることが予想される。アームチェア型に近い単層 CNTs の存在比が直径が細い場合だけ大きくなる理由は単層 CNT の初期生成核であるキャップ構造の安定性のカイラリティによる違いであると考えられる⁴⁾。この結果は、直径が細い単層 CNT を狭い直径分布で作成することが出来れば、試料中に含まれるカイラリティの種類を数種類に絞り込むことが出来る可能性を示している。

3. 基板上直接合成と垂直配向単層カーボンナノチューブ膜

従来は、単層 CNT を合成するためのナノスケールの金属触媒を担持するためには、シリカ、アルミナやゼオライトなどの酸化物粉末やこれらの膜を用いるのが決め手であると考えられていたが、石英やシリコン基板などの平滑な基板に簡単なディップコート法で触媒金属を担持することでも、ACCVF 法の CVD 温度では凝集や基板材料との反応が起こらないことがわかり、シリコン基板や石英基板上への高純度単層 CNT の合成が可能となった⁵⁾。さらに適切な CVD 条件下において単層 CNT が基板から高密度に垂直配向成長すること^{6,7)}も明らかとなった。それまで、基板上での垂直配向は直径が 1 桁大きい多層 CNT でのみ可能と考えられていたことから、垂直配向単層 CNT 膜の実現は極めて重要な意味をもつ。

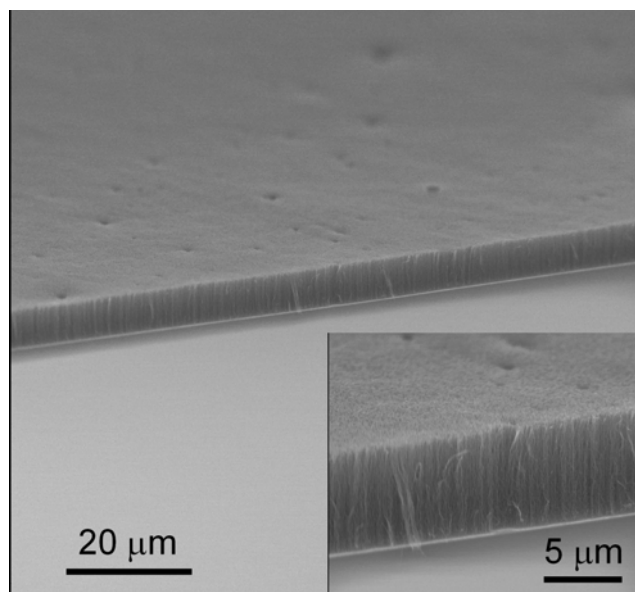


図 7. 石英基板上に合成された垂直配向 SWCNT の SEM 像

3-1 ディップコート法による触媒担持及び CVD 方法

エタノール溶液に酢酸 Co, 酢酸 Mo を、各金属種が 0.01 wt% となるように溶解し、シリコン或いは石英基板をこれから 4 cm/min の一定速度で引き上げた後、これを 400 °C 空气中で焼成し酢酸塩を分解する。単層 CNT の作成にはアルコール CCVD 法を用いる。CVD 装置 (図 1) に基板をセットし、Ar/H₂ (3% H₂) の混合気を流しながら 800 °C まで加熱する。この過程で酸化状態にあ

った触媒微粒子は還元され、活性を取り戻す。加熱後、CVD直前に石英基板を取り出し、基板背面から機械研磨、アルゴンイオンミリングで削って透過型電子顕微鏡(TEM)で基板表面を観察した結果⁸⁾、還元雰囲気下で800℃まで加熱しても、本方法では直径1~2nmのCo触媒粒子が熱凝集することなく極めて高密度($\sim 1.0 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$)に担持されることが分かった。また、CoとMoは1対1で化合し安定な酸化化合物 CoMoO_x ($x \approx 4$)を形成することが知られ、本方法ではCoとMoのモル比が約1.6:1であることから、余剰Coが SiO_2 表面の CoMoO_x 層によって安定化され、熱凝集に耐える高密度微細分散が実現することがTEM及びX線光電子分光より明らかになっている⁸⁾。

3-2 垂直配向単層CNT膜の合成

図7に石英基板表面に10分間のCVDにより直接合成された垂直配向単層単層CNT膜の電界放出走査型電子顕微鏡(FE-SEM)像を示す。膜断面に見える線は単層CNTの束(バンドル)に対応し、各バンドルの太さは平均で15nm程度に見える。膜厚は5 μm 前後で、基板全面(25 \times 12mm)に渡りほぼ均一であることが反射干渉スペクトル測定よりわかる。この結果は、CVD時間を制御することで長さのほぼ揃った単層CNTの一括合成が可能となったことを意味する。現在のところ10分以上触媒活性を保つことが容易でなく、30 μm 以上の膜厚は到達できていないが、CVD反応中の環境制御などにより触媒活性を保つことによって、さらに厚い膜厚合成も可能と考えられる。生成試料をTEMグリッドにこすりつけてTEM像を観察すると、未精製に関わらず表面にアモルファスカーボンの付着が見られない極めて高純度な単層CNTであることが分かる。複数回のTEM観察より、本試料は直径0.8~3nm、平均直径約2.0nmの比較的太い単層CNTから成っており、多層CNTなどの不純物が含まれていないことを確認している。ここでは膜配向を保った断片の、膜上面に対応すると考えられる部分を観察しており、触媒の入っていない閉じた単層CNT端が見られることから、本成長は根元成長と考えられる。垂直配向膜単層CNT膜に関する詳細は3.2.15節に詳細に述べる。

4. 合成過程のその場観察

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、合成の制御に向けて合成のその場観察の工夫が容易である。ここでは、レーザーの吸収による垂直配向膜の膜厚のその場観察と環境制御型AFM用チャンバー内での単層CNT合成および合成時のラマン散乱の同時測定について述べる。

4-1. レーザー吸収による垂直配向膜の成長過程の観察

石英基板に垂直配向単層CNTを合成する場合には、レーザー光の吸収によるCVD中の膜厚変化測定が容易に可能である⁷⁾。図1の電気炉の中心部には上下方向に小さな孔が明いており、下方からレーザー光(488nm)を照射し、石英基板と単層CNTを通過したレーザー光の強度を上方で

検出することで、吸光度から垂直配向単層 CNT の膜厚変化を測定する。吸光度と膜厚との線形の関係⁷⁾を用いて求めた、10 分間の CVD 中の膜厚の変化の例を図 8 に示す。エタノールの流量 500 sccm、電気炉温度 800 °C として、エタノールの圧力を 6 通りに変化させている。シンボルが測定された実験点で、曲線は、下記の関数でのフィット式である。

$$L = \gamma_0 \tau \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (1)$$

ここで、 L が膜厚、 γ_0 と τ は、それぞれ初期成長速度 $\gamma_0 = \left(\frac{dL}{dt}\right)_0$ 、時定数である。図 8 の例より、

この関数で成長過程がよく表現できることがわかる。式(1)は、成長速度 $\gamma = \frac{dL}{dt}$ の減少が成長速度自身に比例すると考えた次式：

$$\frac{d\gamma}{dt} = -\frac{\gamma}{\tau} \quad (2)$$

より導かれる。成長速度が触媒の活性度と比例すると考えると、触媒の活性に一定の寿命があるとの考え方で、成長曲線を理解できる。一方、図 8 のエタノール圧力依存性より、初期成長速度 γ_0 はほぼ圧力に比例するものの、時定数との関連で、膜厚を最大化する最適圧力があることが分かる。また、この最適圧力より高压側では時定数が急激に減少することが分かる。現在、様々な条件での成長曲線の変化から反応モデルを検討している段階である。

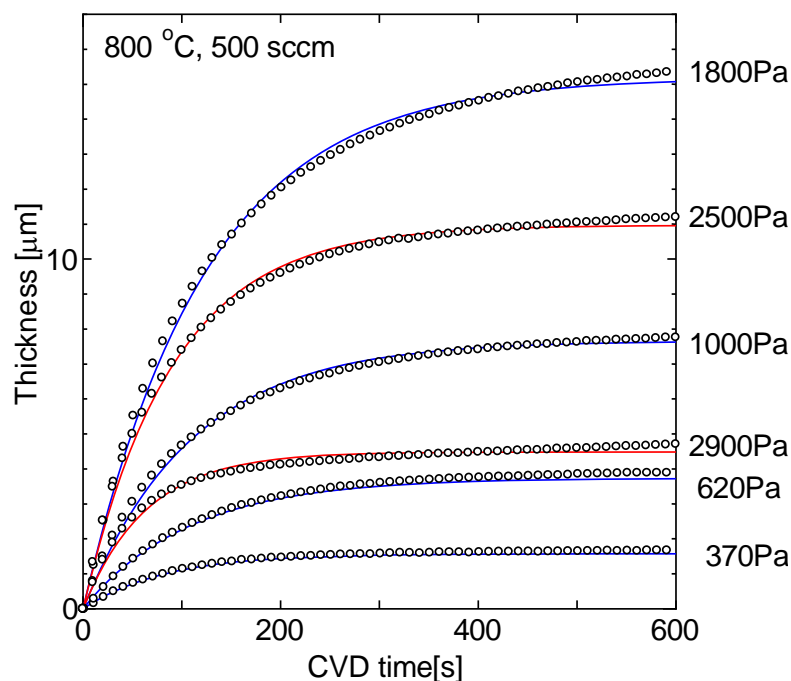


図 8. レーザー吸収による垂直配向単層 CNT の成長曲線

4-2. レーザー加熱 ACCVD による合成とラマン散乱のその場観察

環境制御型 AFM-ラマン散乱同時測定装置内で、シリコン基板のジュール加熱によって触媒を加熱し、低圧のエタノールガスを流すことで、高純度の単層 CNT を合成し、AFM 及びラマン散乱分光法による単層 CNT の CVD 合成時におけるその場観察が可能である⁹⁾。最近では、AFM 測定系にダメージを与えやすいシリコンヒーターを取り除き、触媒のレーザー加熱による、高純度単層 CNT 合成も可能となった¹⁰⁾。図 9(A)に装置の概要を示す。レーザー光 (Ar イオンレーザー、波長 488.0 nm, 最大出力約 60 mW) をレンズにて集光し照射することで、触媒金属を CVD 温度まで加熱する。ここで、シリコンに触媒金属をディップコートしたサンプルの場合には、基板を 200 μm x 200 μm 程度の大きさとする事で、比較的弱いレーザー出力で 800 $^{\circ}\text{C}$ 程度までの加熱が可能である。基板の熱伝導率が高いために、基板全体が速やかに一定温度となる。また、加熱に用いたレーザーの散乱光を集光して、ラマン分光が可能である。図 9(B)にレーザー加熱 ACCVD 法を用いて生成した単層 CNT の CVD 合成プロセスにおける G-band とシリコンラマンピーク強度及びサンプル温度の時間変化を示す。触媒はシリコン基板上に担持した Co/Mo 微粒子をディップコートしたものである。真空中にてシリコンにレーザー光を照射し、シリコンを加熱すると同時にサンプル表面で生じるラマン散乱スペクトルを測定した。その後、0.1 Torr のエタノールガスを AFM チャンバーに導入し CVD 合成を行った。この時、サンプル温度(c)はシリコンのラマンピークのラマンシフト温度依存性から求めた⁹⁾。更に G-band(a)及びシリコン(b)のラマン散乱強度はそれぞれの強度の温度依存性を考慮して強度補正を行っている。この G-band 強度の増加を単層 CNT の成長の様子と見なすことができる。測定開始 1 分後にシリコン基板の温度がエタノールガスの導入によりその熱伝導で約 15 $^{\circ}\text{C}$ 低下していることが分かる。この後単層 CNT が成長し始めるまでに待機時間 (Δt) があり、待機時間後に急激に単層 CNT が成長していく様子がわかる。AFM 測定においても、待機時間内には殆ど単層 CNT が生成されておらず、待機時間後表面に多数の単層 CNT が生成される様子を確認できている。また、単層 CNT の成長は 10 分程度で停止してしまうことが分かった。この時の G-band 強度変化は次式、

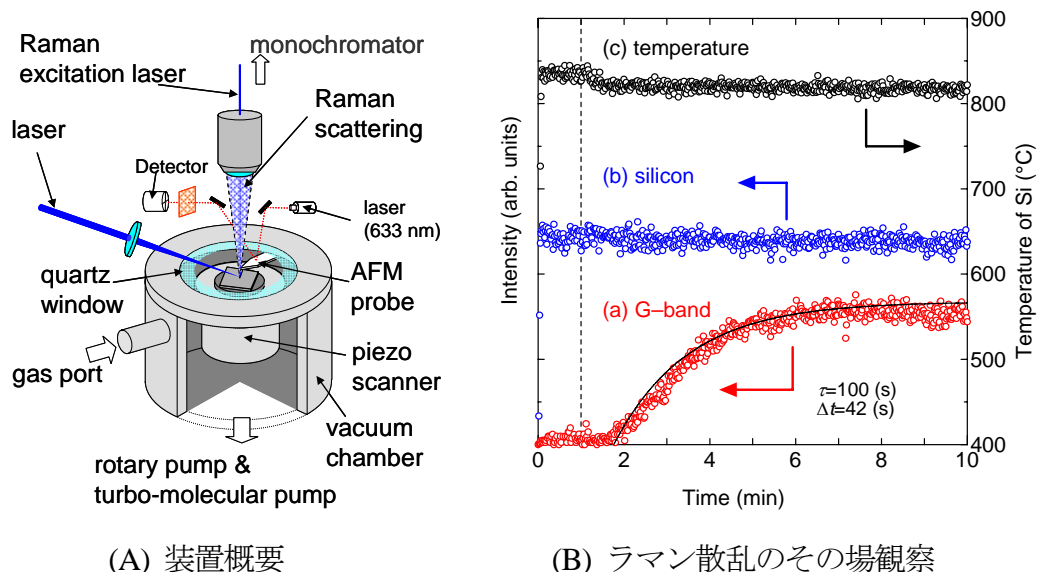


図 9. レーザー CVD による単層 CNT 合成と成長中のラマン散乱その場観察

$$I_G(t) = I_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t - \Delta t}{\tau}\right) \right] \quad (3)$$

でよく近似できる。ここで、 Δt は待機時間であり、これをゼロとすると、式(3)は、垂直配向単層 CNT の成長の式(1)と一致する。実際、 Δt は、エタノール圧力に強く依存し、圧力を大きくするとほとんど無視できる程度になる¹⁰⁾。

参考文献

- 1) 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).
- 2) S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno: *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 229 (2002).
- 3) Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.*, **374**, 53 (2003).
- 4) Y. Miyauchi, S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Hayashida, S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.*, **387**, 198 (2004).
- 5) Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.*, **377**, 49 (2003).
- 6) Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.*, **385**, 298 (2004).
- 7) S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami, T. Edamura: *Chem. Phys. Lett.*, **403**, 320 (2005).
- 8) M. Hu, Y. Murakami, M. Ogura, S. Maruyama, T. Okubo: *J. Catalysis*, **225**, 230 (2004).
- 9) S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.*, **386**, 89 (2004).
- 10) 千足昇平・村上陽一・宮内雄平・エイナルソン・エリック・丸山茂夫: *Therm. Sci. Eng.*, **14**, 61 (2006).