

## 第3章

単層カーボンナノチューブの  
簡便な合成法の開発

## 第3章 単層カーボンナノチューブの簡便な合成法の開発

### 3.1 基板及び触媒堆積法について

2.1.1 節で述べたように本実験で使用する装置システムは、基本的に基板部以外はアルコール液相法と同様である。本実験では、簡便で高品位な SWCNT 合成プロセスの開発を目指していくつかの基板及び触媒堆積法を採用し、実験を行った。その実験のフローチャートを Fig. 3.1 に示す。

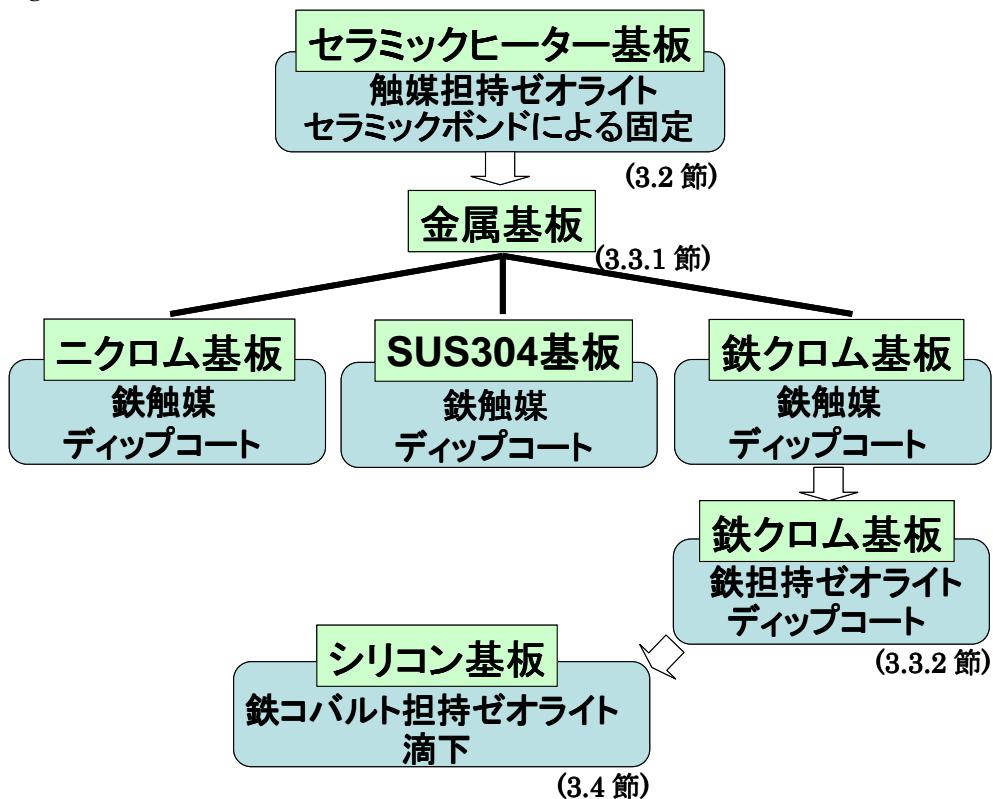


Fig. 3.1 Flow chart of the development of substrates and catalyst coating in this study.

まず、基板への触媒堆積法はスパッタ法ではなく、より簡便な方法としてゼオライトの小孔に触媒を担持して触媒の粒径を制御する方法を採用し、その触媒担持ゼオライトを固定したセラミックヒーター基板を用いて実験を行なった。しかし、ヒーターの温度ムラ、触媒堆積量の不均一さ、ヒーターの断線等の問題があった。

これらの問題を解決するために、現在使用できる電源装置の出力(12.5 V・60 A)を考慮し、温度ムラ等に影響を与えると思われる抵抗率、機械的強度及び厚さの異なるニクロム合金、SUS304、鉄クロム基板の3種類の金属基板(箔)を検討した。またこれらの3種類の金属基板に触媒を堆積させる方法としてディップ・コート法を採用した。これらの基板を用いて合成を行なったところ、鉄クロム基板が合成に適した基板であることが確認された。(3.3.1節)

よって SWCNT の合成を目指して鉄触媒担持ゼオライトをディップ・コートした鉄クロム基板を用いて合成実験を行った。(3.3.2 節)しかし、基板自体もナノチューブ触媒能があることから、基板自体には触媒能の無いシリコン基板へ移行し、実験を行った。(3.4 節)

### 3.2 触媒担持ゼオライトを堆積させたセラミックヒーターを用いた実験

鉄触媒担持ゼオライトを中心部に堆積させたセラミックヒーターを、エタノール液中で合成温度 850 °C 及び 1000 °C で 10 分間加熱し、ヒーター表面に生成物を得た。それらのラマンスペクトルの測定結果を Fig. 3.2 および Fig. 3.3 に示す。また同様にコバルト担持ゼオライトを堆積させたセラミックヒーターを用いて合成温度 850 °C 及び 1000 °C で 10 分間加熱して得た生成物のラマンスペクトル測定結果を Fig. 3.4 および Fig. 3.5 に示す。ラマンスペクトルの解釈の仕方については 2.2.1.3 節で述べたため、ここでは省略する。鉄触媒担持ゼオライトを用いた合成温度 850 °C 及び 1000 °C の結果である Fig. 3.2 及び Fig. 3.3 を比較すると、合成温度が 850 °C から 1000 °C になると G-band の半値幅:  $70 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 67 \text{ cm}^{-1}$ , G/D 比:  $0.74 \rightarrow 0.87$  となっていることから、生成物の構造が改善し、アモルファスカーボン等の不純物も少なくなった可能性が示唆された。また同じくコバルト触媒担持ゼオライトを用いた合成温度 850 °C 及び 1000 °C の結果である Fig. 3.4 及び Fig. 3.5 を比較すると、合成温度が 850 °C から 1000 °C になると G-band の半値幅:  $62 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 59 \text{ cm}^{-1}$ , G/D 比:  $0.51 \rightarrow 0.57$  となっていることから、生成物の構造が改善し、アモルファスカーボン等の不純物も少なくなった可能性が示唆された。このように合成温度は、鉄触媒担持ゼオライト、コバルト触媒担持ゼオライトの両方において合成温度 1000 °C の方が良好な結果が得られた。よってさらに高温での合成実験の検討を試みたが、セラミックヒーター内部のカントル線の溶融による断線の問題があり、セラミックヒーターでは合成温度 1000 °C 以上の加熱は困難であった。

また、使用した触媒である鉄触媒担持ゼオライトとコバルト触媒担持ゼオライトを用いた合成実験の結果を比較すると、G-band の半値幅についてはコバルト触媒担持ゼオライトの方が良好な結果であったが、G/D 比は鉄触媒担持ゼオライトを用いた実験の方がコバルト触媒担持ゼオライトを用いた実験結果よりもかなり良好な結果が得られた(合成温度 1000 °Cにおいて鉄触媒担持ゼオライト : 0.87, コバルト触媒担持ゼオライト : 0.57)。これらの結果から、アモルファスカーボン等の不純物の含有が少ないと思われる鉄触媒担持ゼオライトを用いた合成温度 1000 °Cで合成された試料の形態観察をさらに行なった。

Fig. 3.6 は鉄触媒担持ゼオライトを用いた合成温度 1000 °Cで合成された生成物の SEM 像である。ヒーターの表面部には直径 100 nm 程度の纖維状の物質を確認することができた。この纖維状の物質は、湾曲し、曲がりくねったような形態をしていた。この物質がカーボンナノチューブであるか判断するために、この試料の TEM 観察を行なった。Fig. 3.7 に示すように、この纖維状の物質に中空構造は確認できないため、カーボンナノチューブではないと思われる。また纖維状の物質の表面は、所々、皮の剥けたようなかなり乱れた構造であることが確認された。さらに纖維状の物質の直径を見積もったところ約 70~80 nm 程であった。このように、セラミックヒーターを用いて、合成を行なったが、構造の乱れた纖維状の物質しか確認されず、カーボンナノチューブが確認できなかった。その原因として、セラミックヒーター表面の温度ムラがあったため、合成時の温度が不安定であったこと、また、ヒーター中央部に触媒をセラミックボンドで固定するため、触媒の量を均一にすることが困難であったため、触媒への熱の伝わり方にムラが生じたことが考えられる。さらに基板加熱時に触媒が部分的に剥がれ落ちていることも確認された。また上にも述べたように合成時にヒーター内部の抵抗線が断線するなどのトラブルが多かったため、ニクロム合金やステンレス鋼などの金属基板を用いた実験に移行することにした。

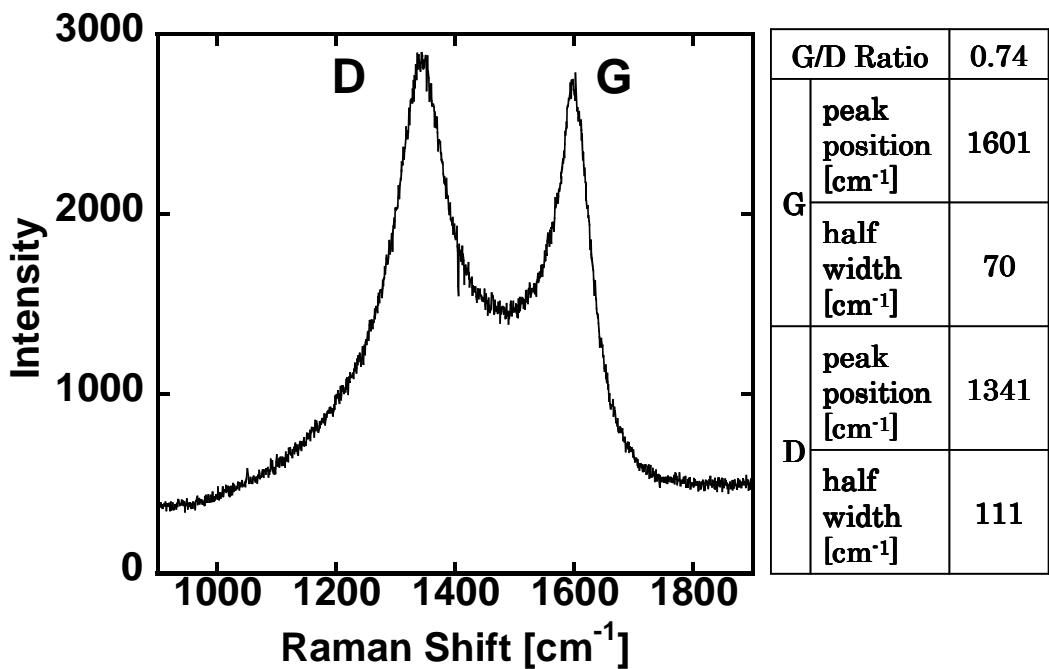


Fig. 3.2 Raman Spectrum of the products on a ceramic heater for synthesis temperature of 850 °C. Fe nanoparticles embedded in zeolites are attached in the center of the heater.

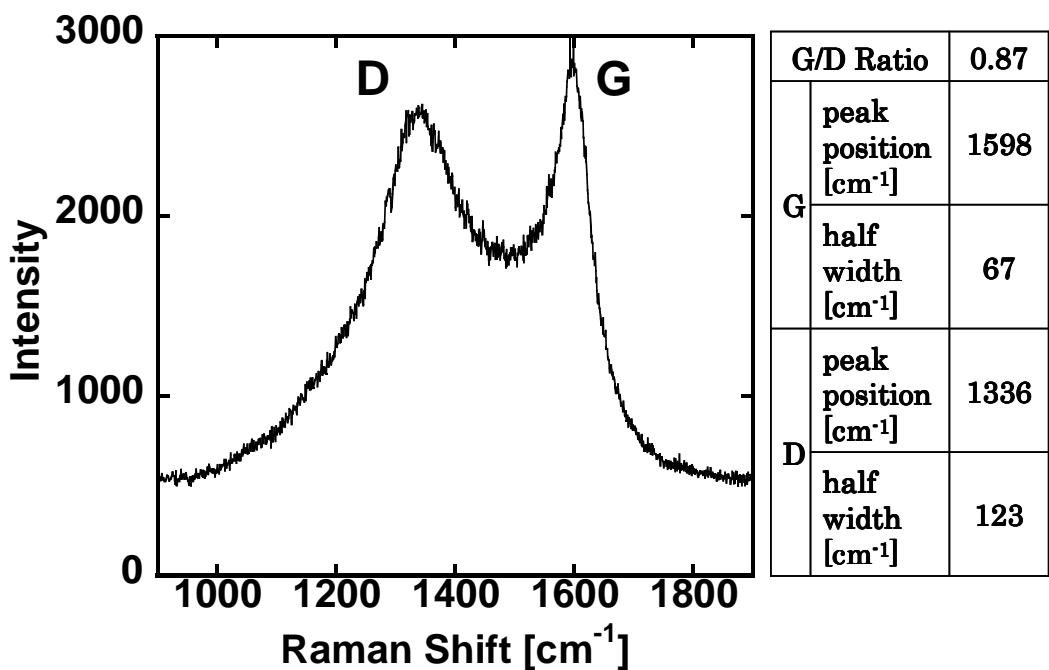


Fig. 3.3 Raman Spectrum of the products on a ceramic heater for synthesis temperature of 1000 °C. Fe nanoparticles embedded in zeolites are attached in the center of the heater.

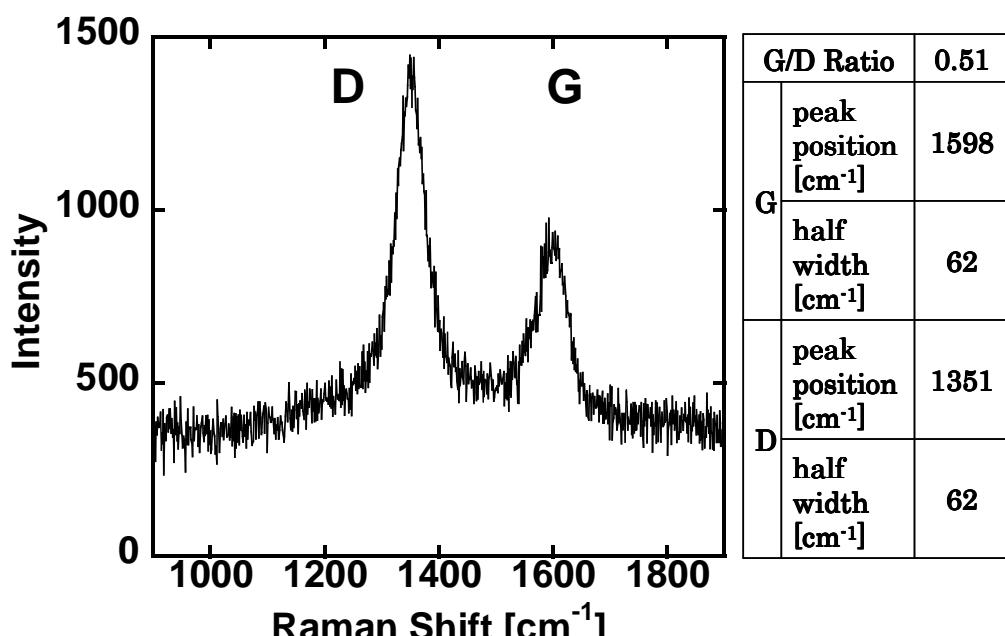


Fig. 3.4 Raman Spectrum of the products on a ceramic heater for synthesis temperature of 850 °C. Co nanoparticles embedded in zeolites are attached in the center of the heater.

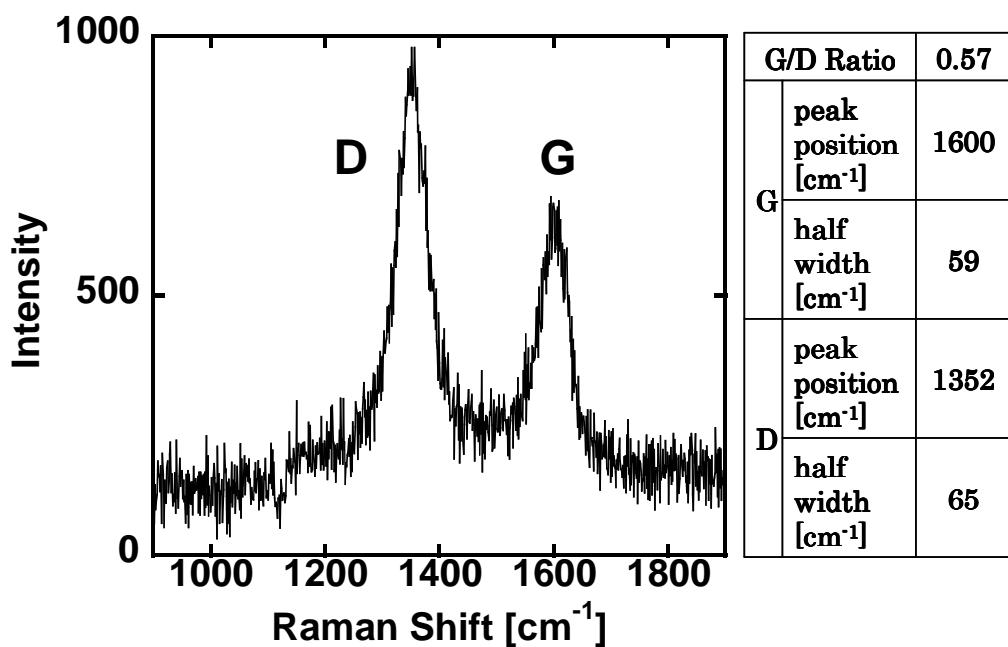
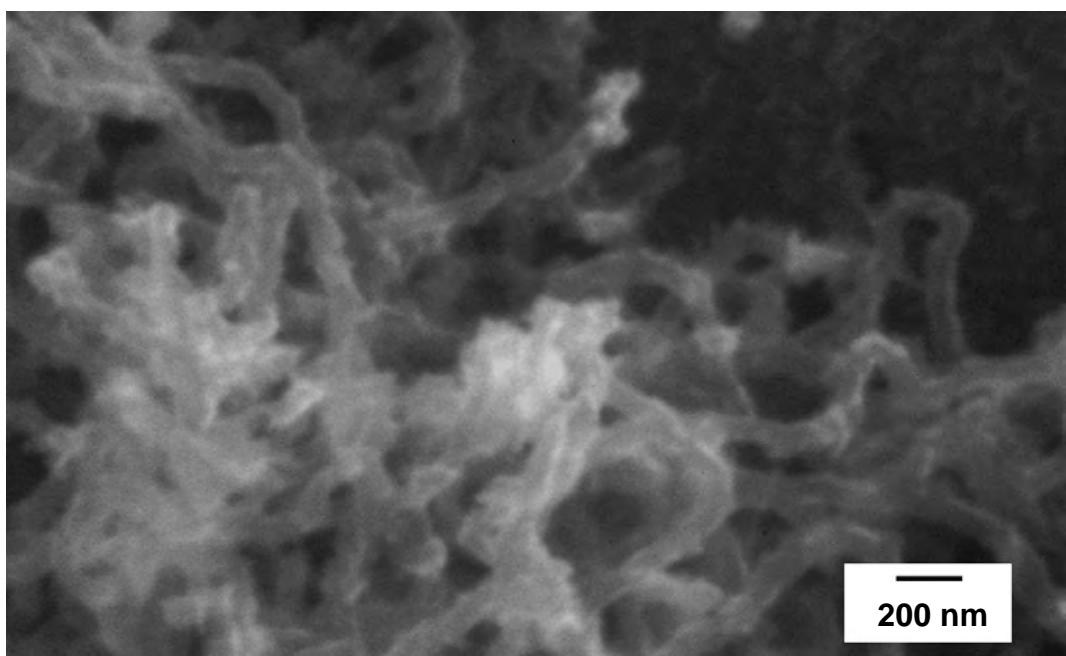


Fig. 3.5 Raman Spectrum of the products on a ceramic heater for synthesis temperature of 1000 °C. Co nanoparticles embedded in zeolites are attached in the center of the heater.



**Fig. 3.6** SEM image of the surface of a ceramic heater for synthesis temperature of 1000 °C. Fe nanoparticles embedded in zeolites are attached in the center of the heater. Observed many fibriform materials are curved.



**Fig. 3.7** TEM image of the products on the surface of a ceramic heater for synthesis temperature of 1000 °C. Fe nanoparticles embedded in zeolites are attached in the center of the heater. Observed fibriform materials with a diameter of about 70-80 nm are distorted.

### 3.3 金属基板を用いた実験

#### 3.3.1 ディップ・コート法により触媒を堆積させた金属基板を用いた実験

セラミックヒーターを用いた合成実験では、ヒーターの温度ムラ、触媒堆積量の不均一さ、ヒーターの断線等の問題があった。この節ではこれらの問題を解決するために、使用している直流電源の仕様に合った、カーボンナノチューブ生成のための均一な加熱に適した基板を模索するため、抵抗率、機械的強度、厚さ及び濡れ性の異なるニクロム合金(抵抗率:  $108 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ ,  $10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 0.015 \text{ mm}$ , ニラコ製), 鉄クロム(抵抗率:  $123 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ , 寸法:  $10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 0.020 \text{ mm}$ , ニラコ製), SUS304(抵抗率:  $72 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ , 寸法:  $10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 0.020 \text{ mm}$ , ニラコ製)の箔を基板兼ヒーターとして検討した。電源の仕様上、厚さ  $0.015 \sim 0.020 \text{ mm}$  の金属箔を使用しているため、合成時の加熱によって金属基板が熱変形してしまい、その結果として温度ムラが生じることが懸念される。またその熱変形による温度ムラは、基板の抵抗率、機械的強度及び厚さ等の違いで温度ムラへの影響の程度も変化すると思われる。また、基板の熱変形を極力抑える目的で、合成温度は、アルコール CVD 法において SWCNT 合成のために最低温度として知られている  $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$  付近に近い  $650 \text{ }^{\circ}\text{C}$  で調査を行なうこととした[1]。

金属触媒を均一に基板へ堆積させる方法として、2.1.3.4 節で述べたディップ・コート法を採用した。ディップ・コート法で用いるディップ液は、酢酸鉄をエタノールに対して重量比で 0.01% 溶かし、90 分間超音波分散処理を行ったものを使用した。このようなディップ・コート法により鉄触媒を堆積させた基板を基板ホルダ一部に設置し、エタノール液中において、 $650 \text{ }^{\circ}\text{C}$  で 10 分間通電加熱させることにより基板表面に生成物を得た。

まず、基板としてニクロム合金の箔を使用し、得た基板表面の生成物の SEM 観察結果およびラマンスペクトルの測定結果を Fig. 3.8 および Fig. 3.9 に示す。SEM 観察から、多くの纖維状の物質を観察することができた。また、これらの纖維状の物質は互いに絡まつたように存在していた。Fig. 3.9 に示すように G/D 比が 0.48 と低い値であることより、纖維状の物質中の構造欠陥が多い、もしくは生成物にアモルファスカーボン等の不純物が多いことが示唆された。

次に、基板として鉄クロム合金の箔を使用した試料の SEM 観察結果およびラマンスペクトル測定結果を Fig. 3.10 および Fig. 3.11 に示す。鉄クロム合金の表面にも同様に纖維状の物質が観察された。また、Fig. 3.12 のように、基板上に広範囲に纖維状の物質が基板に対して垂直に成長し、蜂の巣状(ハニカム上)に凝集して成長している様子が確認された。

Fig. 3.13 および Fig. 3.14 に基板としてステンレス鋼の SUS304 の箔を使用した試料の SEM 像およびラマンスペクトル測定結果を示す。同様に纖維状の物質を確認できた。また、この箇所では纖維状の物質以外にも粒子状の副生物も確認できた。また、ニクロム合金や鉄クロム合金の表面の生成物と比較して、纖維状の物質の量は多くなかった。

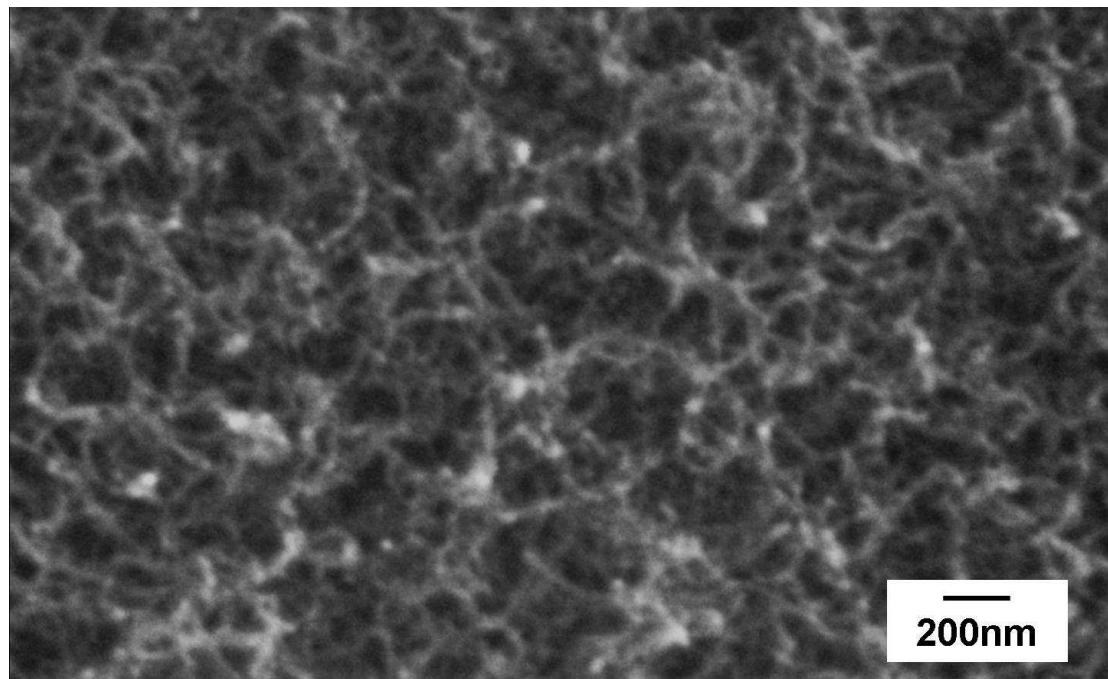


Fig. 3.8 SEM image of an Fe-supported nichrome substrate by a dip coating for synthesis temperature of 650 °C. Observed many fibriform materials are curved and tangled.

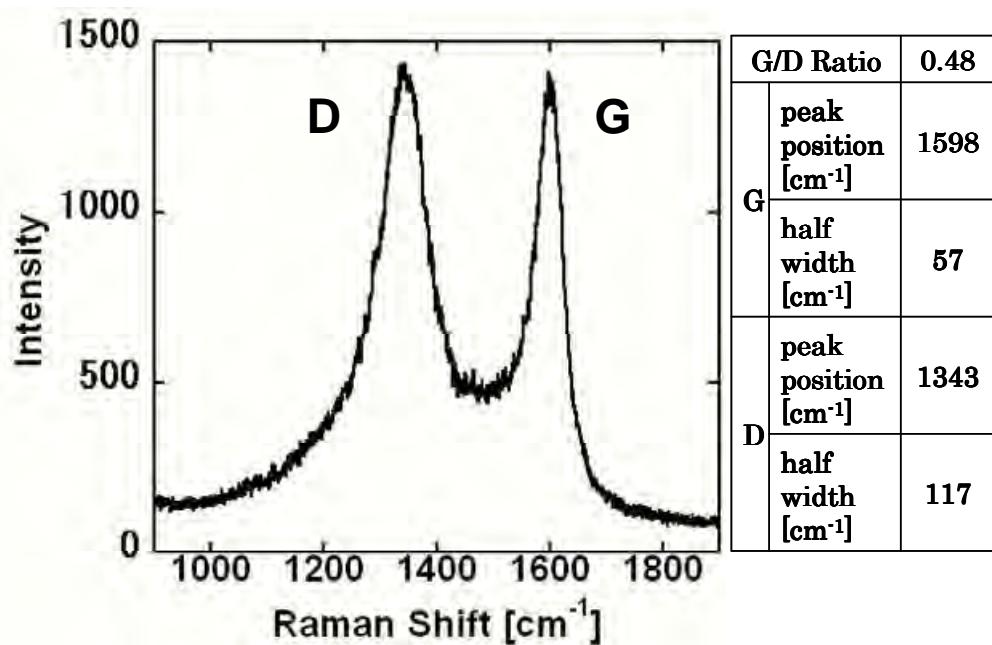


Fig. 3.9 Raman Spectrum of the products on an Fe-supported nichrome substrate by a dip coating for synthesis temperature of 650 °C.

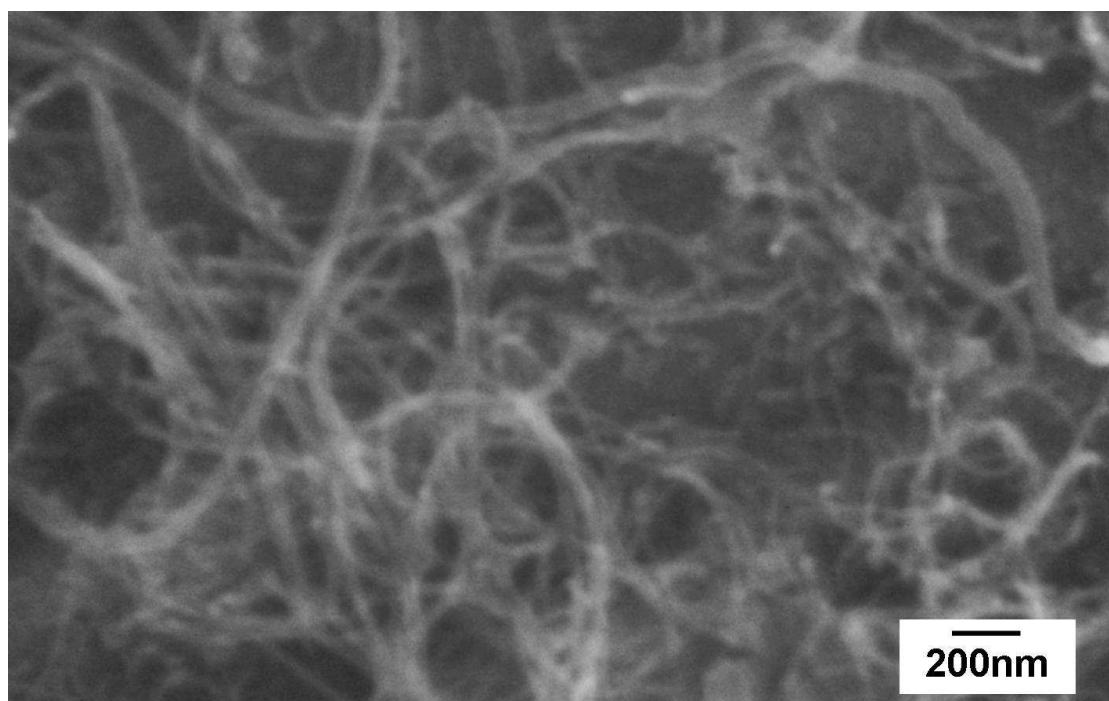


Fig. 3.10 SEM image of an Fe-supported iron-chromium substrate by a dip coating for synthesis temperature of 650 °C. Many fibriform materials are observed.

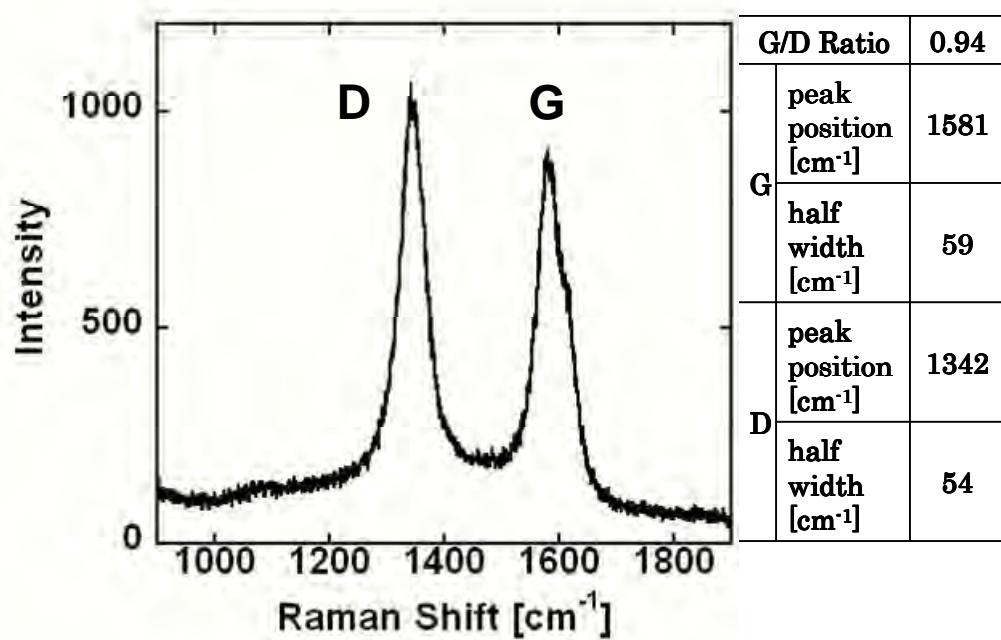


Fig. 3.11 Raman Spectrum of the products on an Fe-supported iron-chromium substrate by a dip coating for synthesis temperature of 650 °C.

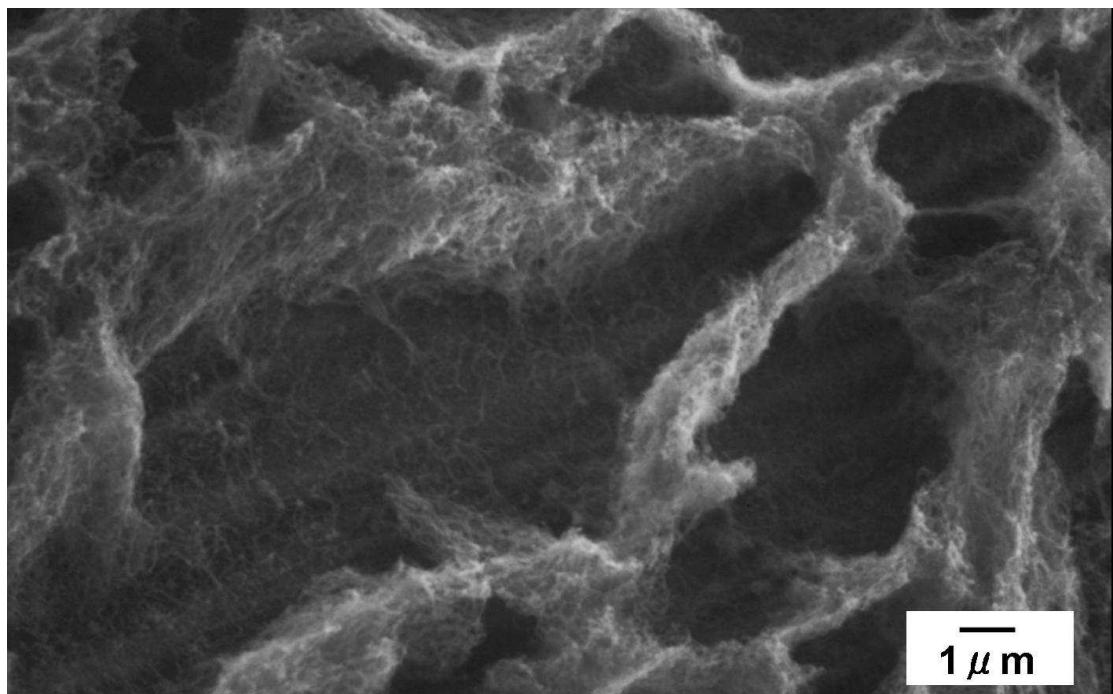


Fig. 3.12 SEM image of an Fe-supported iron-chromium substrate by a dip coating for synthesis temperature of 650 °C. Many fibriform materials grow up to the substrate vertically like a honeycomb.

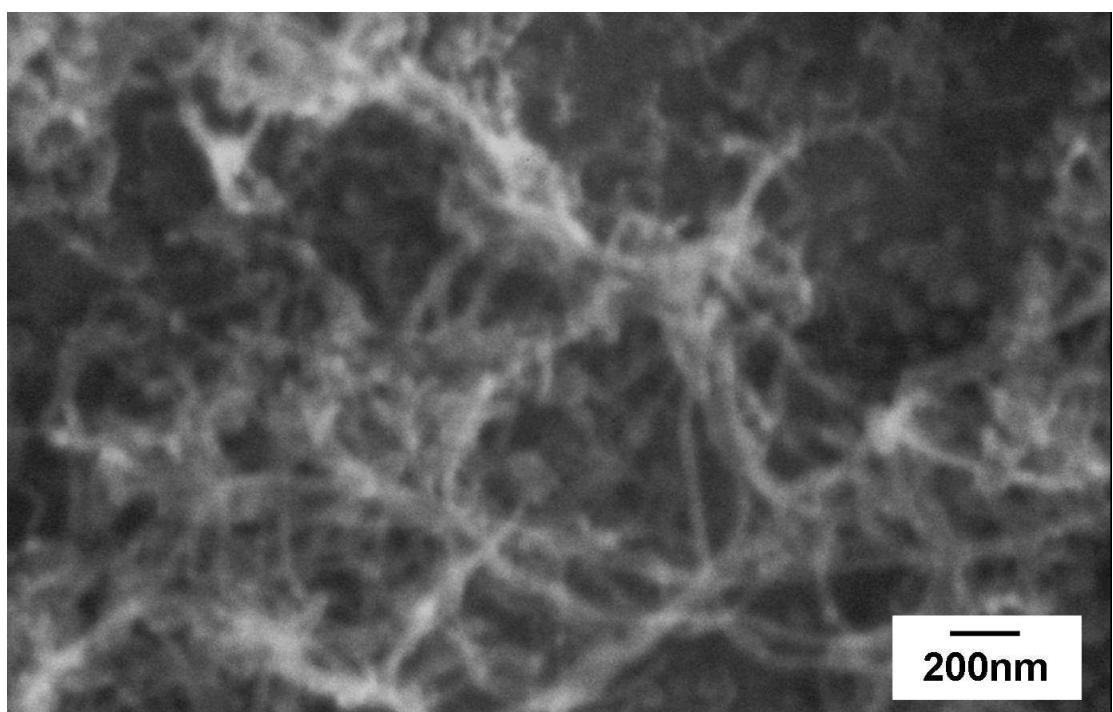


Fig. 3.13 SEM image of an Fe-supported SUS304 substrate by a dip coating for synthesis temperature of 650 °C. Many fibriform materials are observed.

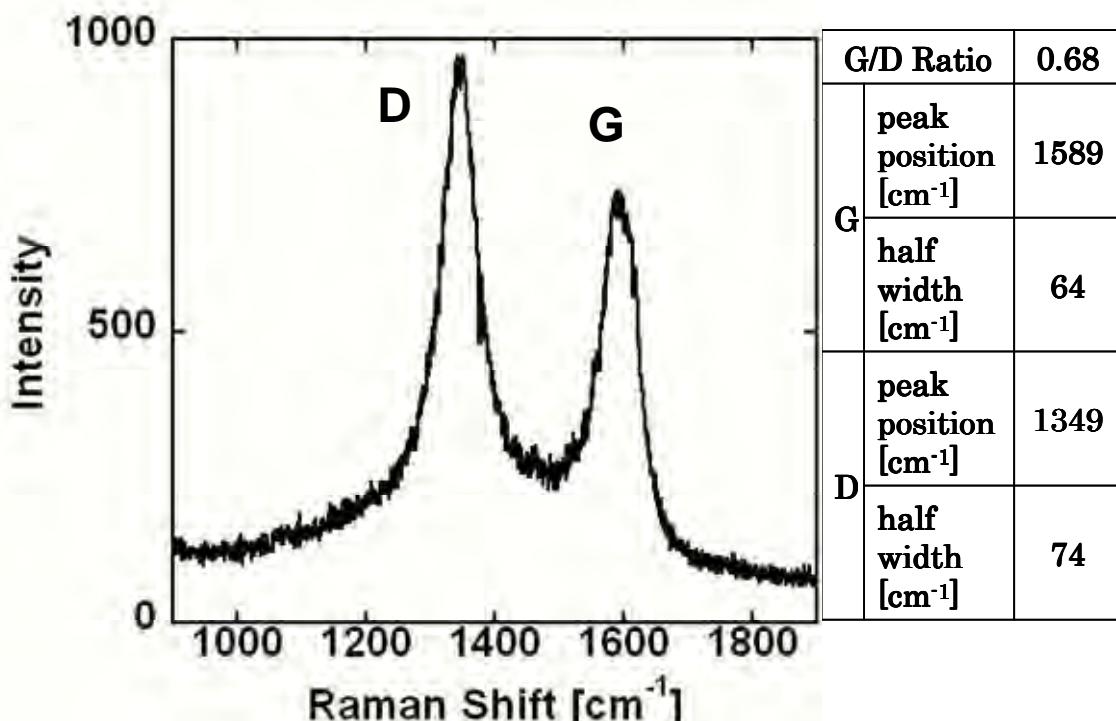


Fig. 3.14 Raman Spectrum of the products on an Fe-supported SUS304 substrate by a dip coating for synthesis temperature of 650 °C.

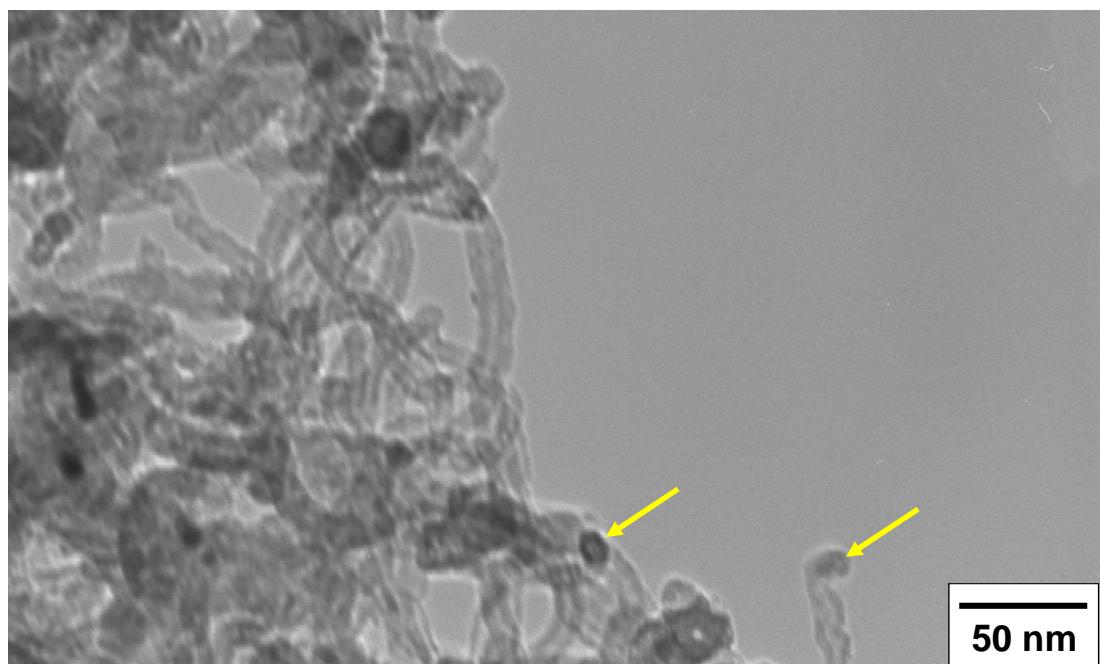
Fig. 3.15 に基板としてニクロム合金の箔を使用した試料の TEM 像を示す。TEM 像より、直径が約 10 nm 程の纖維状の物質が確認できた。また、この纖維状の物質は、中空構造を有する物質であり、湾曲し、曲がりくねった形態をしている物質であった。また、図中の黄色の矢印で示す箇所に見られるように纖維状の物質の先端及び中空構造内に触媒と思われる粒子状の物質が存在するものも観察された。

Fig. 3.16, Fig. 3.17 に鉄クロム合金の箔の表面に生成した纖維状の物質の TEM 及び HR-TEM 観察結果を示す。Fig. 3.16 の TEM 像より、多くの纖維状の物質が確認され、それらは内部に中空構造を有する直径約 10~15 nm の物質であることがわかる。また、ニクロム合金の表面の生成物と比較して、直線的な形状をしていた。さらに、纖維状の物質以外の副生物が存在しないこともわかる。Fig. 3.17 の HR-TEM 像において黄色の矢印で挟み込んだ箇所に、15 程度の層数を有する直径 15 nm の MWCNT が確認できた。

Fig. 3.18 に SUS304 の箔の表面に生成した物質の TEM 観察結果を示す。この TEM 像において、直径が約 10~15 nm ほどの纖維状の物質が確認でき、図中の黄色の矢印で示す箇所に見られるように 1~2 nm の幅の中空構造を有した物質であることがわかる。纖維状の物質以外にも、粒子状の物質も多く観察された。全体的に生成物中の纖維状の物質の合量はかなり少ないように思われた。

この節では、抵抗率、機械的強度、厚さ及び濡れ性の異なる金属箔を基板として検討し

た。その結果、鉄クロム基板において多くのMWCNTが基板に比較的広範囲に確認できたこと、またラマンスペクトル測定結果からG/D比が最も高かったことから、3つの基板の中で、鉄クロム基板が最もカーボンナノチューブの合成に適した基板であったと思われる。Fig. 3.19に使用した3つ金属基板の合成後の基板の写真を示す。3つの基板のいずれも合成時に熱変形したことがわかるが、その程度については写真からはつきりとした違いを述べることは難しいが、上記の結果を踏まえると、鉄クロム基板が最も熱変形による温度ムラが少なかったと推察できる。この節ではディップ・コート法により鉄触媒を堆積させた鉄クロム基板を用いて直径約10~15 nmのMWCNTが多数確認されたことから、次節では、より細いチューブの生成を目指して鉄触媒担持ゼオライトを使用し、基板として鉄クロム基板を採用して合成実験を行なう。



**Fig. 3.15** TEM image of an Fe-supported nichrome substrate by a dip coating for synthesis temperature of 650 °C. Observed many fibriform materials with a diameter of about 10 nm are curved and hollow. Yellow arrows show catalyst particles on the top and inside of fibriform materials.

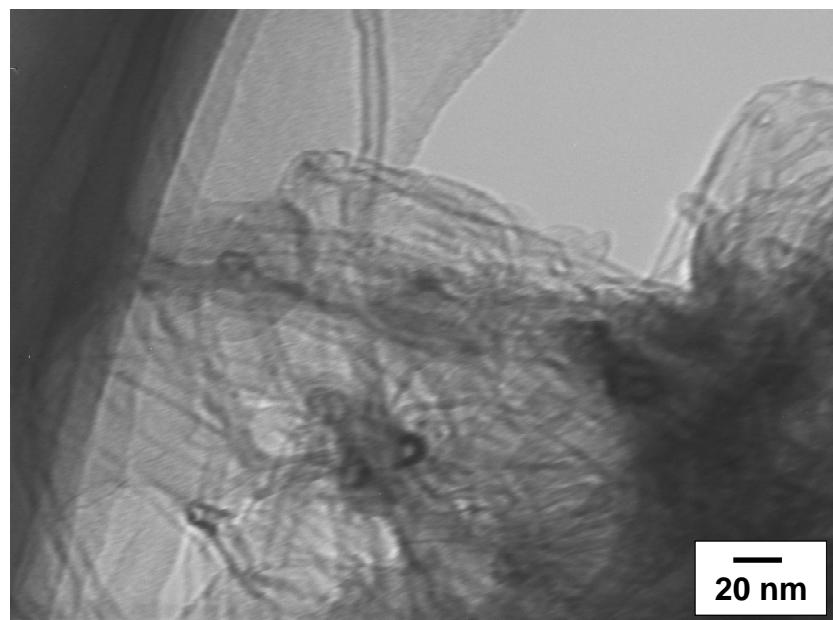


Fig. 3.16 TEM image of an Fe-supported iron-chromium substrate by a dip coating for synthesis temperature of 650 °C. Observed many fibriform materials with a diameter of about 10-15 nm have hollow tubular structure.

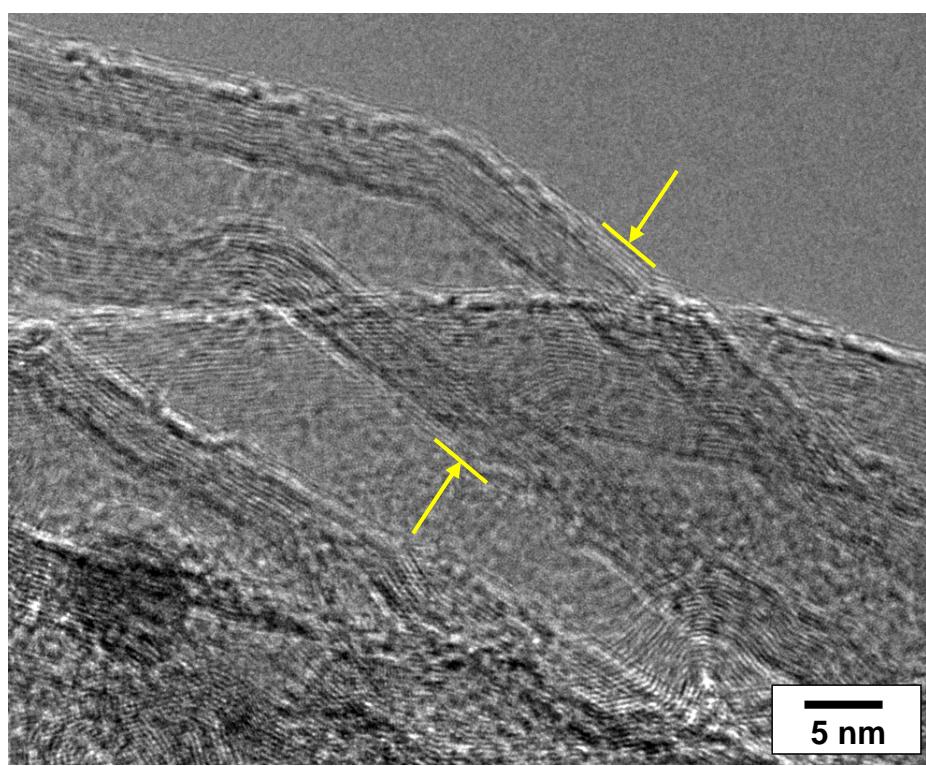


Fig. 3.17 HR-TEM image of an Fe-supported iron-chromium substrate by a dip coating for synthesis temperature of 650 °C. As shown in yellow arrows, observed MWCNT with a diameter of about 15 nm has 15-layers structure.

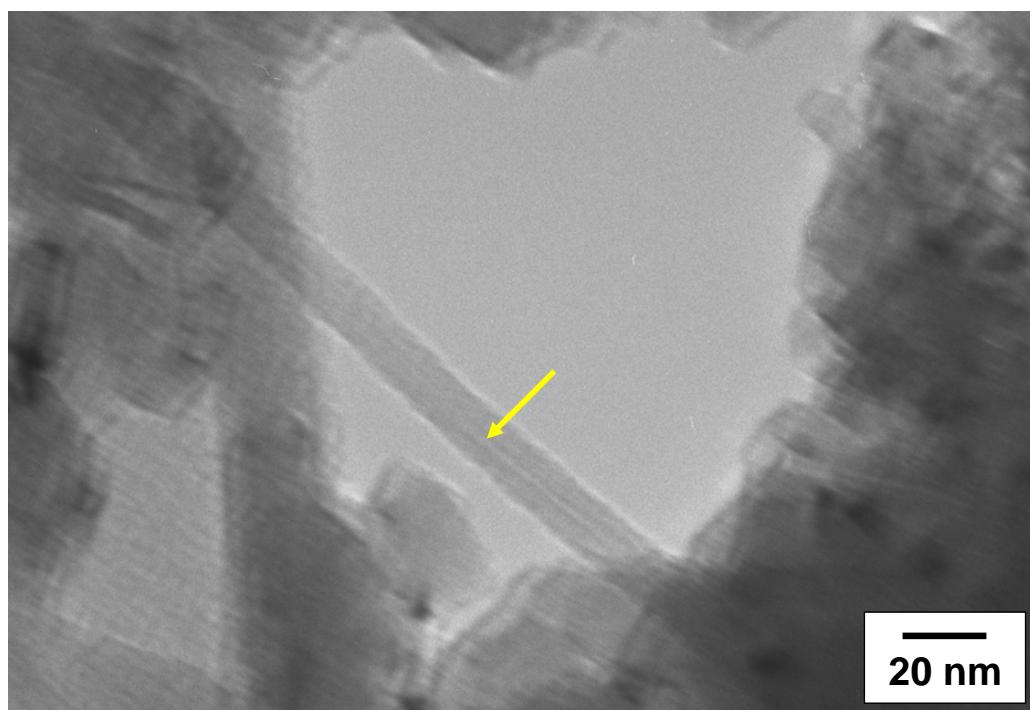


Fig. 3.18 TEM image of a Fe-supported SUS304 substrate by a dip coating for synthesis temperature of 650 °C. As shown in a yellow arrow, observed fibriform material with a diameter of about 10-15 nm has a hollow tubular structure.

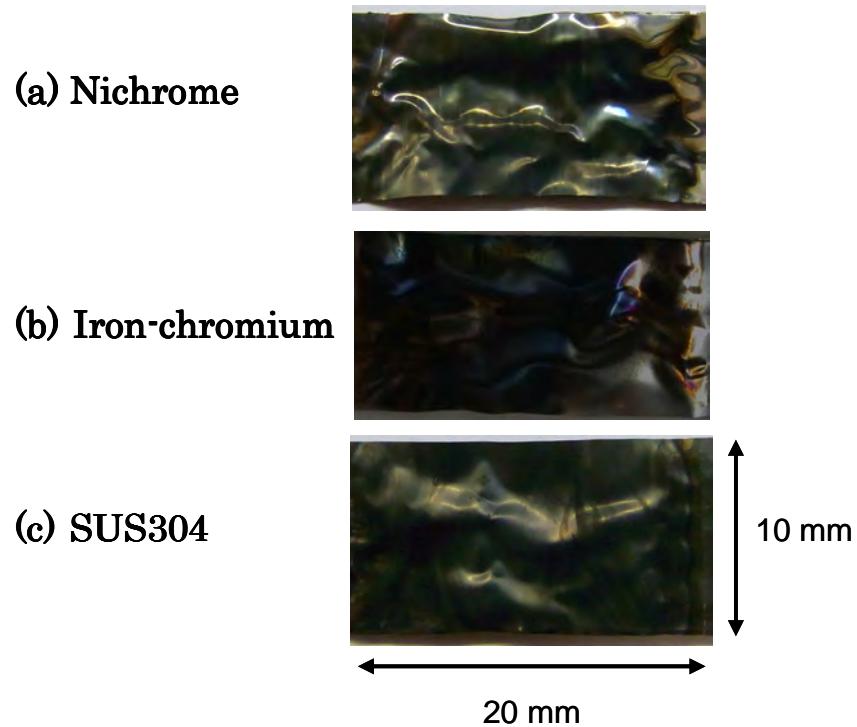


Fig. 3.19 Photograph of (a)the nichrome,(b)iron-chrome and (c)SUS304 substrates after heating.

### 3.3.2 ディップ・コート法により触媒担持ゼオライトを堆積させた金属基板を用いた実験

前節の実験結果より、基板は鉄クロム合金の箔を採用した。また前節の鉄をディップ・コートした鉄クロム合金基板を用いた実験結果では、直径 10~15 nm 程の MWCNT が多數確認できたが、より細いカーボンナノチューブを作製するためには、触媒の粒子径をより小さく揃えて制御する必要がある。そこで、鉄触媒をゼオライトに対して重量比 2.5%になるように担持させたゼオライトを、エタノールに対して鉄重量比 0.01%になるようにエタノール中に懸濁させた。その後、その懸濁液に対して 90 分間超音波分散処理を行い、その懸濁液を用いてディップ・コート法によって鉄触媒担持ゼオライトを鉄クロム合金基板に堆積させた。触媒を堆積させた基板を合成装置に設置し、エタノール中において、650 °C で 10 分間通電加熱することにより試料を作製した。

上記の鉄触媒担持ゼオライトをディップ・コート法によって堆積させた基板表面の合成試料の SEM 観察を行った。大量の纖維状の物質が観察され、基板垂直方向から見てハニカム状となっていた。そのハニカム形状の一部が倒れた箇所があり、その部分の SEM 像を Fig. 3.20 に示す。これを見ると纖維状の物質の長さは約 10 μm であることがわかる。合成時間が 10 分間なので、仮に等しい割合で纖維状の物質が成長するとすれば 1 μm/min の成長速度となる。

次にこのラマンスペクトル測定結果を Fig. 3.21 に示す。このスペクトル測定結果から G/D 比と G-band の半値幅の結果が、ゼオライトを使用しないでディップ・コートにより鉄触媒を同様の基板に堆積させた Fig. 3.11 の結果と比べて、G/D 比 : 0.94→1.02, G-band の半値幅 : 59 cm<sup>-1</sup>→43 cm<sup>-1</sup> と良好であることがわかった。

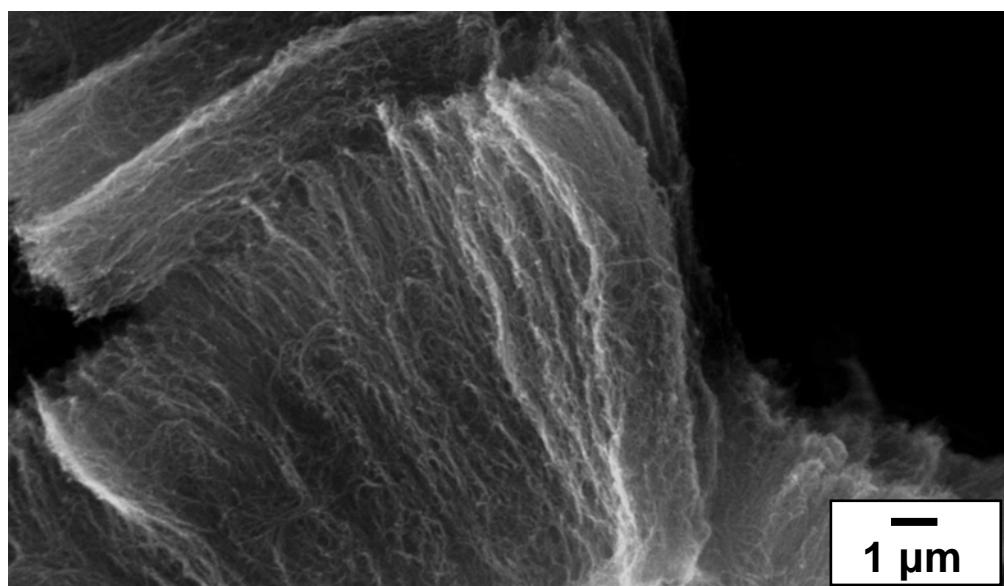


Fig. 3.20 SEM image of the surface of an iron-chrome substrate for synthesis temperature of 650 °C. Fe nanoparticles embedded in zeolites are supported on the substrate by dip coating. Many fibriform materials grow up to the substrate vertically.

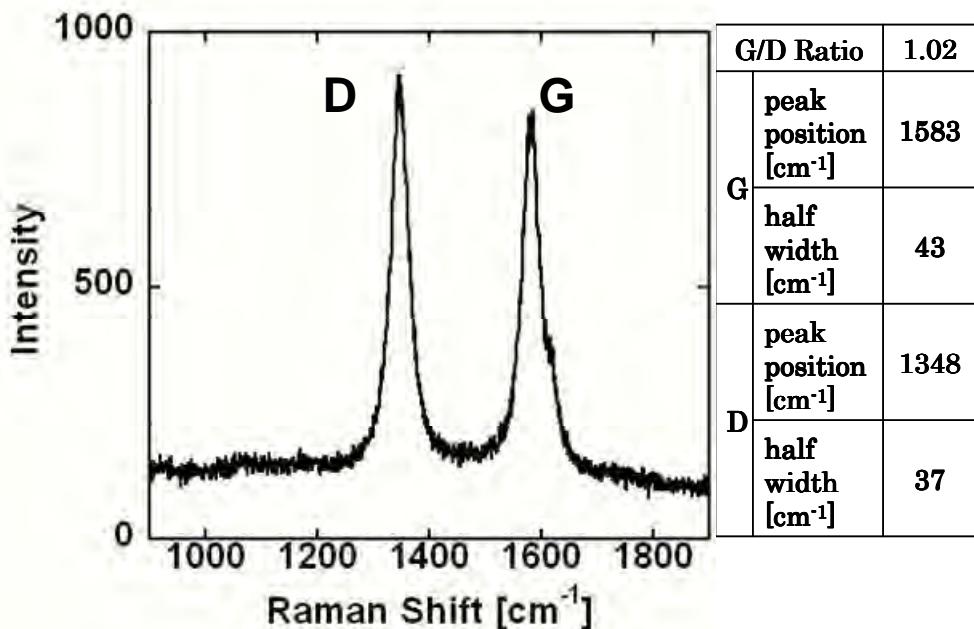


Fig. 3.21 Raman Spectrum of the products on an iron-chromium substrate for synthesis temperature of 650 °C. Fe nanoparticles embedded in zeolites are supported on the substrate by dip coating.

Fig. 3.22 に、上と同じ鉄触媒担持ゼオライトをディップ・コート法によって堆積させた基板表面の合成試料の TEM 像を示す。この TEM 像から、直径が 5~10 nm 程度の中空構造を有するカーボンナノチューブと思われる大量の纖維状の物質が観察された。これは、Fig. 3.16 の TEM 像に非常に似ていることからも MWCNT と思われる。しかし、Fig. 3.22 の TEM 像には、黄色の矢印で示すような直径が 5 nm 程の MWCNT と思われる物質が見られることから、ゼオライトを使用したことにより細いチューブが割合としては少ないが生成されていることが考えられる。したがって触媒担持ゼオライトの基板へのディップ・コート法を行い、合成実験を行った結果、TEM 画像から判断して合成された MWCNT の直径の小径化、およびラマンスペクトル測定結果において G/D 比と G-band の半値幅の結果からチューブ構造の改善に効果があったことが示された。しかし、SWCNT や DWCNT の生成の確認はできなかった。その原因を探るため、表面に触媒を堆積させていない鉄クロム合金箔をエタノール中で加熱した実験を行った。その試料表面の SEM 像を Fig. 3.23 に示す。これを見ると多くの纖維状の物質が観察された。このことは、鉄クロム合金に含まれる鉄が纖維状の物質を生成させる触媒として作用するためであると考えられる。我々はこれまで鉄や触媒担持ゼオライトの基板へのディップ・コーディングを行い SWCNT の合成を目指してきたが、金属基板の触媒作用が無視できない程度、合成に影響を与えることがわかったため、今後は、基板自体の影響がないシリコン基板を使用して合成実験を行った。

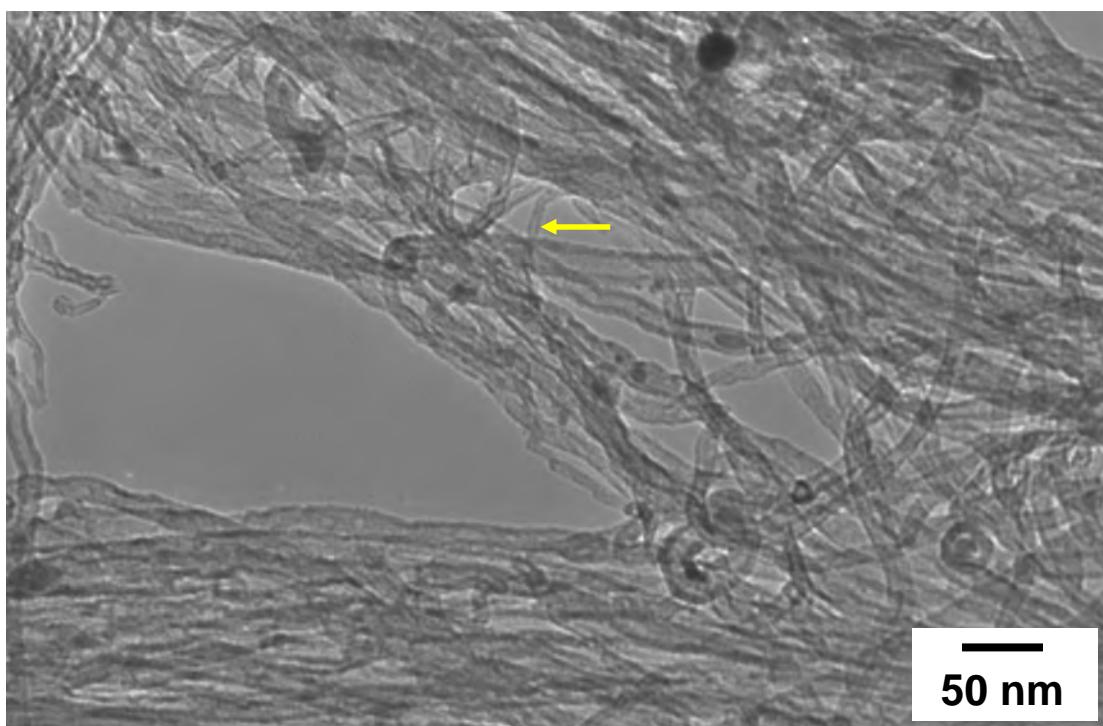


Fig. 3.22 TEM image of the products on the surface of an iron-chrome substrate for synthesis temperature of 650 °C. Fe nanoparticles embedded in zeolites are supported on the substrate by dip coating. As shown in a yellow arrow, observed fibriform material with a diameter of about 5 nm has a hollow tubular structure.

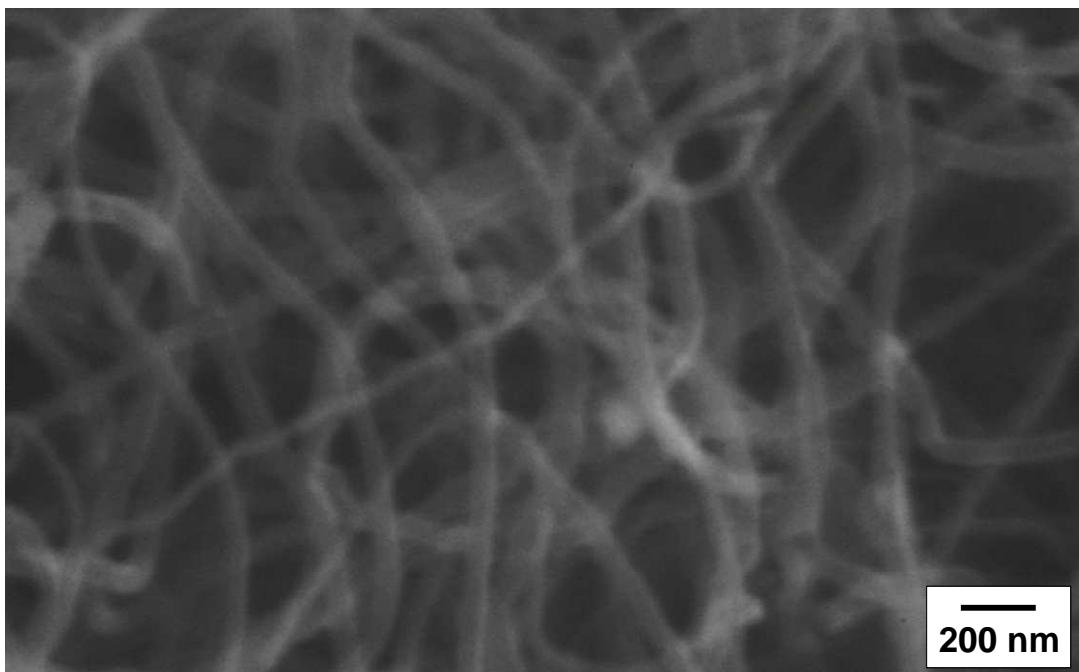


Fig. 3.23 SEM image of the surface of an iron-chrome substrate (no catalyst) for synthesis temperature of 650 °C. Many fibriform materials are observed.

### 3.4 シリコン基板を使用した合成実験

#### 3.4.1 触媒担持ゼオライトを滴下したシリコン基板を用いた実験

鉄クロムやニクロム等の金属基板を使用した合成実験の場合、基板に含まれるナノチューブ触媒能のある鉄やニッケルなどが無視できない程度作用することが、前節でわかったため、今回の合成実験ではシリコンを基板として採用した。また、シリコンはナノチューブ合成温度付近の温度において金属触媒とシリサイド化を起こすことが知られている[2]。よってこれを防止するため、事前にシリコン基板を電気炉で 1000 °C で 1 時間加熱し、表面に酸化膜( $\text{SiO}_2$ )を形成させた。そのため、表面に酸化膜が形成されているシリコン基板は、通電加熱が困難なため、今回は Fig. 3.24 のように装置加熱部を改良し、加熱体としてカーボン板を使用し、間接的にシリコンを加熱する方法を採用した。このような間接基板加熱方式を採用することで、基板中心部を均一な温度を保持して合成が行なえるようになった。またこの間接基板加熱方式を採用して、ディップ・コート法により鉄触媒を堆積させたシリコン基板を用いた合成実験を行った本研究室の森氏らにより、次のような結果が報告された[3]。ディップ・コート法により、エタノールに対する鉄重量比 0.01% 及び 0.1% で鉄触媒を堆積させたシリコン基板を用いて合成実験をおこなったところ、カーボン板に接していた裏側には多く纖維状の物質が観察されたが、エタノールに接していた鏡面である表側にはほとんど纖維状の物質が観察されなかった。また、エタノールに対する鉄重量比 0.1% で鉄触媒を 2 回のディップ・コートによって堆積させたシリコン基板を用いて合成実験をおこなったところ、基板表面にも直径 100~200 nm ほどの纖維状の物質が多く観察された。これらの結果から、合成時あるいは基板をエタノールに浸した際に、エタノールあるいはエタノール蒸気により鉄触媒が基板表面から剥がれてしまったのではないかと考えられる。また、エタノールと接している表側は鏡面であるため、鏡面ではないカーボン板と接している裏側とは、ディップ・コートに用いる触媒溶液に対する濡れ性が異なる。そのため、鏡面である表側には、裏側に対して触媒があまり堆積せず、結果として纖維状の物質があまり生成しなかったのではないかと考えられる。

そのため本節では基板に多くの触媒が残るようにディップ・コート法でなく、基板へ触媒担持ゼオライト懸濁液を直接 1 滴滴下し、合成実験を行った。触媒は鉄とコバルトをそれぞれゼオライト重量比 2.5% で担持させた[1][4][5]。またその鉄・コバルト触媒担持ゼオライトを金属換算でエタノール重量比 0.01% となるように懸濁液を作製した。また滴下は、ホットプレート(設定温度 100 °C)によってシリコン基板を加熱しながら行ったため、エタノールが瞬時に蒸発することで、滴下箇所に触媒を集中的に堆積することができた。上記のような手順で触媒を堆積させた基板を合成装置に設置し、エタノール中において、10 分間通電加熱することにより試料を作製した。今回、合成温度は、同様の触媒種類及び担持量のゼオライトを用いたアルコール CVD 法において、合成温度 900 °C で最も高純度な

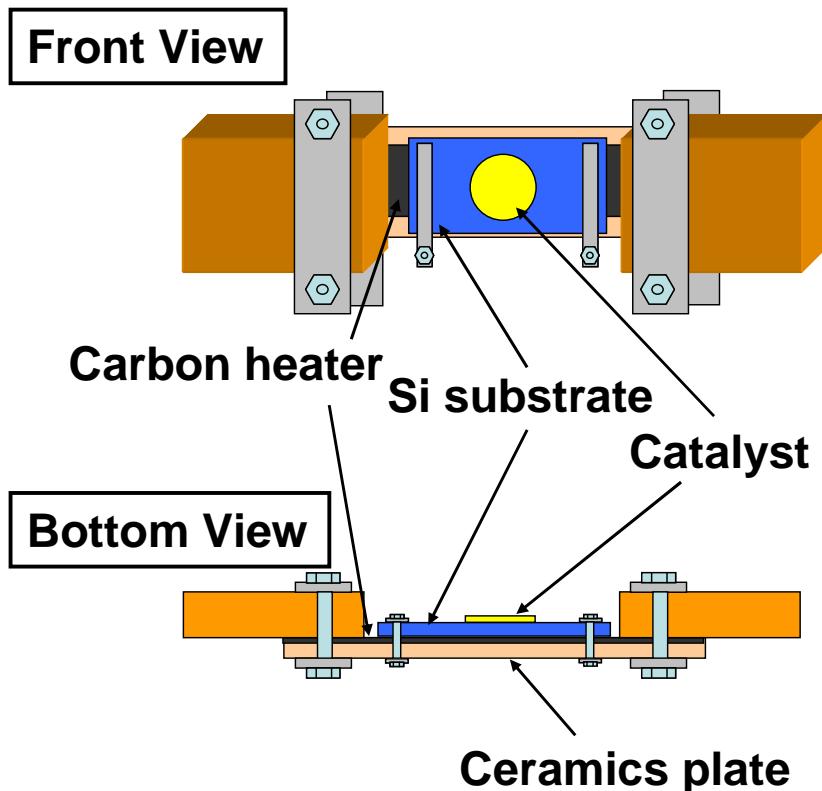


Fig. 3.24 Schematic diagram of heated portion of experimental apparatus.

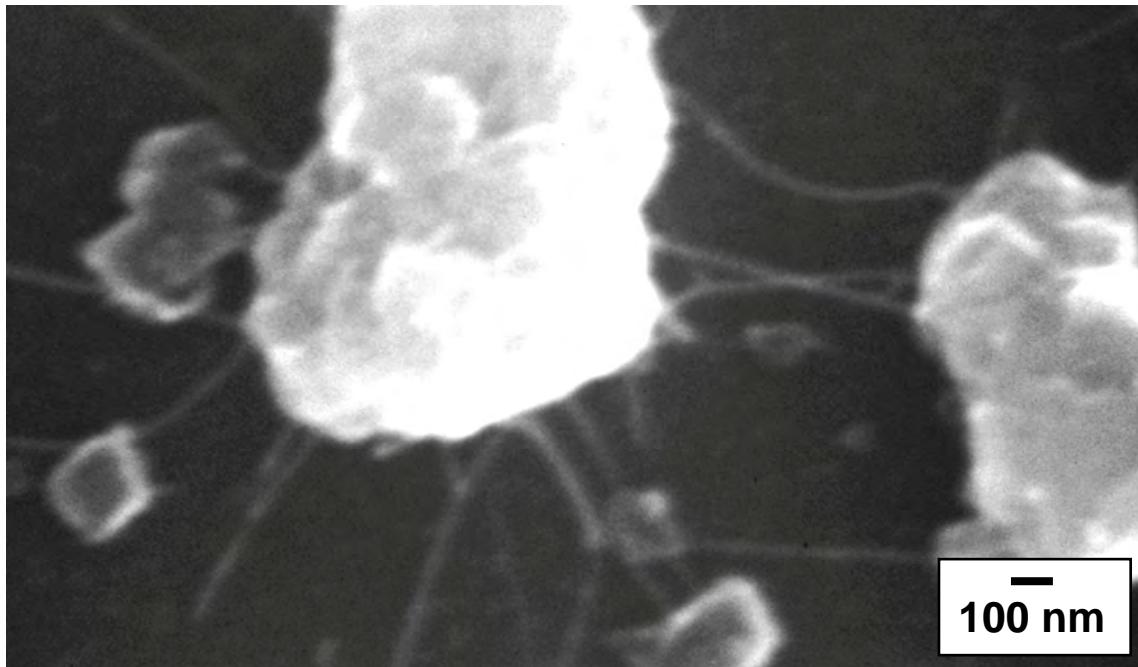
SWCNT の生成が報告されている[1]ことから、まず、合成温度 900 °Cにおいて本節の実験を行なった。

合成した生成物の SEM 観察結果を Fig. 3.25 に示す。この SEM 像の白い粒子状の物質はゼオライトである。このゼオライト同士を架橋するように成長している纖維状の物質が確認できるが、通常の SEM ではこの倍率が限界である。よってより高倍率で観察が可能な FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, 電界放射型走査電子顕微鏡, HITACHI S-4200, 分解能 1.5 nm)によって観察を行った結果を Fig. 3.26 に示す。Fig. 3.25 と同様にゼオライトから纖維状の物質が成長しているのがわかる。またその物質は比較的直線的な形状をしており、また枝分かれしているものもあった。これは直径の細いチューブが束になったナノチューブによく見られる形状である。またゼオライト同士を架橋している纖維状の物質は、導電性が小さいことからチャージアップして白く見え、シリコン基板上に成長しているものは暗くなるのでやや見えにくい。また右下の黄色矢印で示した纖維状の物質の直径を見積もったところ、約 9 nm であった。細いカーボンナノチューブのバンドルの可能性もあるので、さらに詳細に調査するために、TEM 観察を行った。結果を Fig. 3.27 及び Fig. 3.28 に示す。Fig. 3.27 及び Fig. 3.28 の黄色矢印で示すように細いカーボンナノチューブと思われる物質が見られる。直径を見積もったところ、Fig. 3.27 においては約 5 nm, Fig. 3.28 においては 3~4 nm のカーボンナノチューブが確認できた。特に Fig. 3.28 に見られる物質は、中空構造を有することと直径が 3~4 nm であるため、一般的

な DWCNT や 3 層カーボンナノチューブの直径と同程度であることを考慮すると 2~3 層のカーボンナノチューブの可能性が高いと思われる。

ラマンスペクトル測定結果を Fig. 3.29 及び Fig. 3.30 に示す。Fig. 3.29 より、これまでの試料と同様に G/D 比が小さいので、生成物の構造欠陥が多い、もしくはアモルファスカーボン等の不純物が多いことが示唆された。また低波数域におけるラマンスペクトル測定結果である Fig. 3.30 を見ると、主に SWCNT 含有試料に観測されるチューブの直径方向への伸縮振動に対応した  $100\sim300\text{ cm}^{-1}$ あたりに見られる RBM(Radial Breathing Mode)のピークが、今回の試料においては明確に確認できない。よって、SWCNT は存在しない、もしくは明確なピークとして確認できない程度のごく少量しか存在しないことが示唆された。

基板への触媒堆積法をディップ・コート法から滴下法に変更し、ディップ・コート法に比べて多くの触媒を堆積させたが、それでも触媒がかなりの程度、剥がれてしまっていて、そのため、ごく少量しかナノチューブが生成されていない可能性があると思われる。よって次節では、どの程度触媒が剥がれているかを実際に詳細に調査した。



**Fig. 3.25 SEM image of the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 900 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. Fibriform materials grown at the zeolite are observed.**

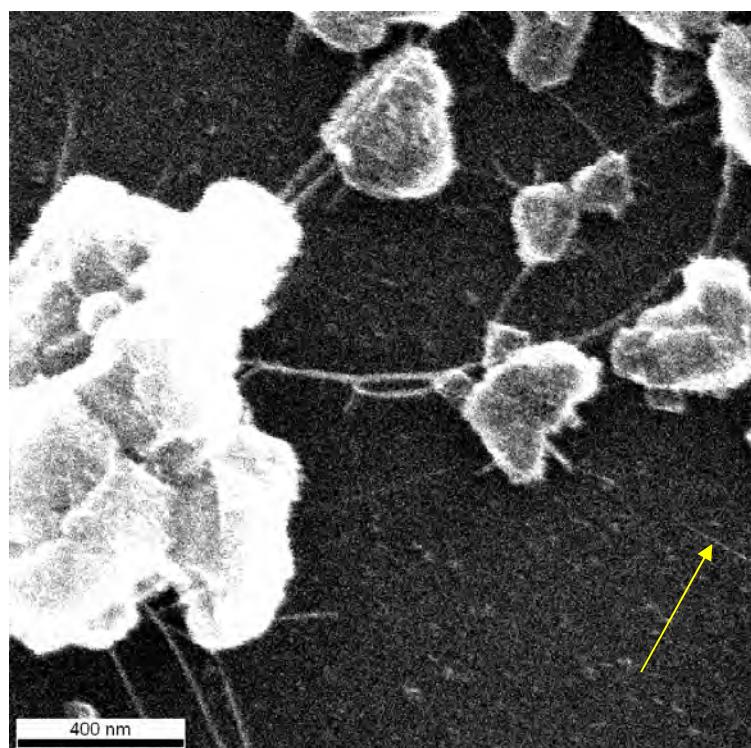


Fig. 3.26 FE-SEM image of the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 900 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. As shown in a yellow arrow, observed fibriform material has a diameter of about 9 nm.

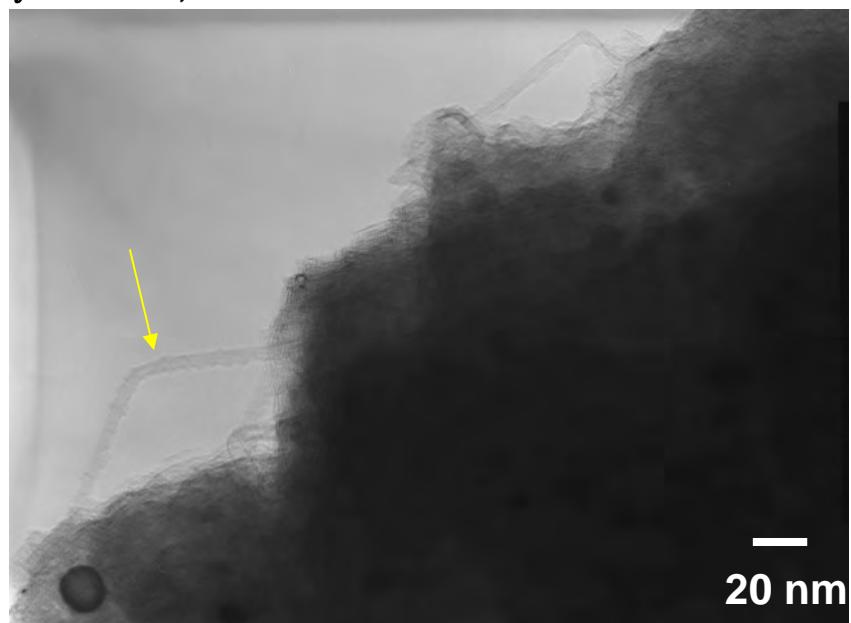


Fig. 3.27 TEM image of the products on the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 900 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. As shown in a yellow arrow, observed MWCNT has a diameter of about 5 nm.

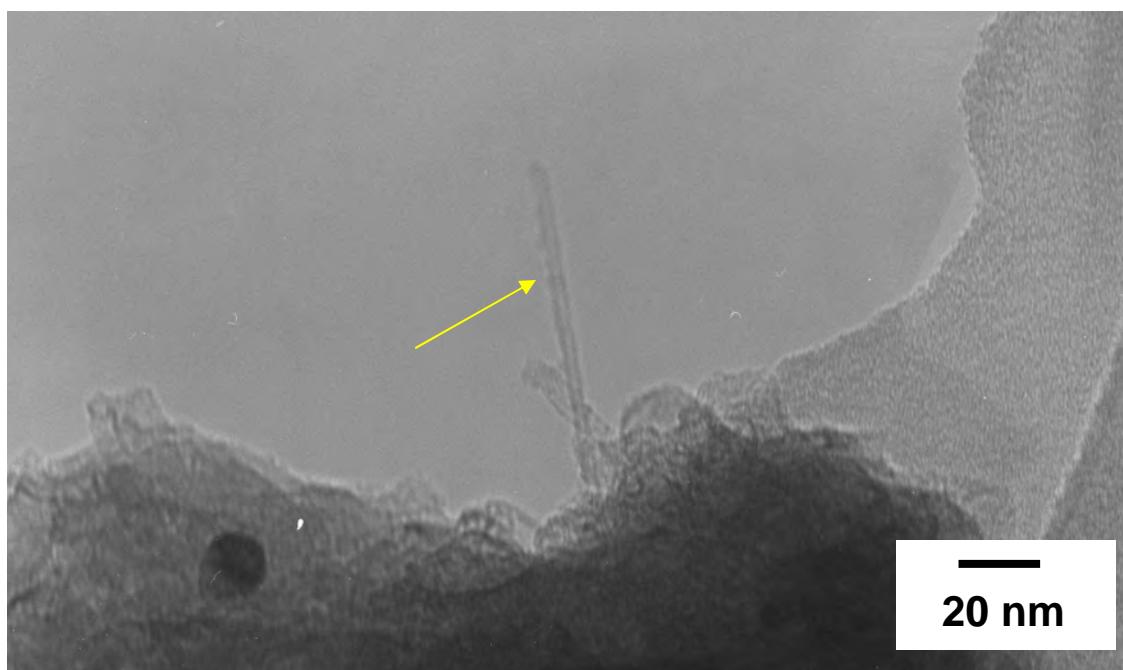


Fig. 3.28 TEM image of the products on the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 900 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. As shown in a yellow arrow, observed MWCNT has a diameter of about 3-4 nm.

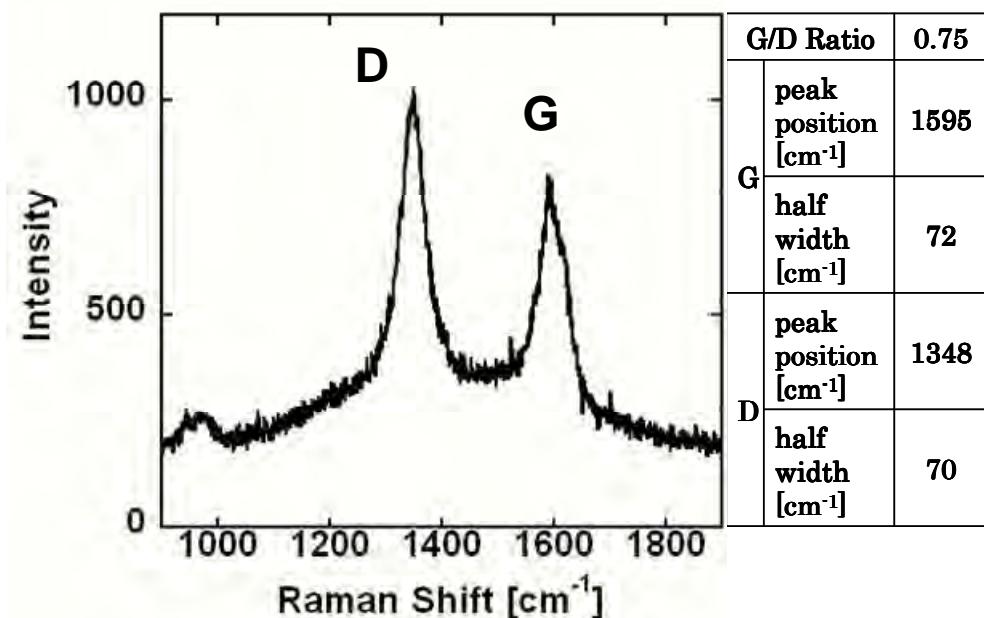
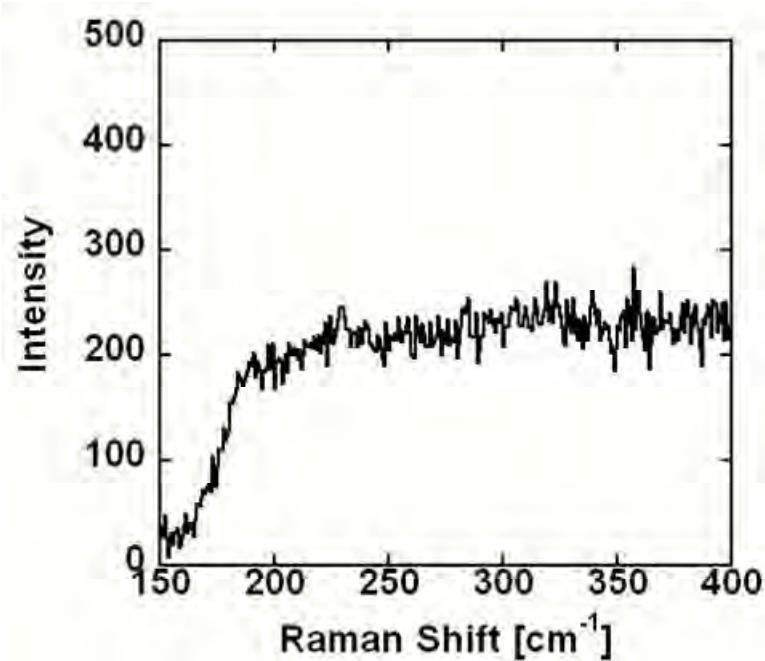


Fig. 3.29 Raman Spectrum of the products on the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 900 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. (higher wave number region)



**Fig. 3.30 Raman Spectrum of the products on the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 900 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. (lower wave number region).**

### 3.4.2 基板から触媒の剥がれ度合いの調査

金属触媒が実際にどの程度、どの合成実験の段階が剥がれるか知るために以下のような手順で調査した。なお実験装置システム、触媒の種類、触媒担持量等はすべて3.4.1節を踏襲した。

- ① 触媒担持ゼオライトを滴下前のシリコン基板の質量を測定した。
- ② 触媒担持ゼオライト懸濁液をシリコン基板に滴下し、エタノール分をすべて揮発させた後、触媒担持ゼオライトを堆積済みのシリコン基板の質量を測定した。(写真 A)
- ③ 上記の基板をエタノールに5分間浸し、エタノール分をすべて揮発させた後、シリコン基板の質量を測定した。(写真 B)
- ④ 上記の基板をエタノール中で500 °Cまで加熱後直ちに通電加熱を停止し、基板を試料ホルダーから外し、エタノール分をすべて揮発させた後、シリコン基板の質量を測定した。(写真 C)
- ⑤ 上記の基板をエタノール中で900 °Cにおいて10分間加熱後、基板を試料ホルダーから外し、エタノール分をすべて揮発させた後、シリコン基板の質量を測定した。(写真 D)

以下に触媒担持ゼオライト懸濁液のシリコン基板への滴下を 1 滴行ったサンプル I と同じく滴下を 6 滴行ったサンプル II の手順①～⑤の各プロセスにおける質量を Table 3.1 に示す。また Table 3.1 内の※印の質量は、加熱の際、シリコン基板の裏面がカーボンヒーターに接触しているため、加熱後、シリコン基板が剥がれたり、カーボンが張り付くことは避けられず、合成後の質量を正確に知ることはできないため、参考程度とする。また、各プロセスにおけるサンプル I 及びサンプル II のシリコン基板の表面の写真（写真 A～D）をそれぞれ Fig. 3.31, Fig. 3.32 に示す。

Table 3.1

	質量[g]	
シリコン基板	0.15303	
滴下後	0.15310	
エタノールに浸した後	0.15308	
500°Cに加熱後	0.15304	
合成後	0.15305	※

1滴滴下のサンプル I とその質量[g]

	質量[g]	
シリコン基板	0.16788	
滴下後	0.16843	
エタノールに浸した後	0.16812	
500°Cに加熱後	0.16790	
合成後	0.16795	※

6滴滴下のサンプル II とその質量[g]

	質量[g]	
滴下後	0.00007	
エタノールに浸した後	0.00005	
500°Cに加熱後	0.00001	
合成後	0.00002	※

サンプル I の触媒担持ゼオライトの質量[g]

	質量[g]	
滴下後	0.00055	
エタノールに浸した後	0.00024	
500°Cに加熱後	0.00002	
合成後	0.00007	※

サンプル II の触媒担持ゼオライトの質量[g]

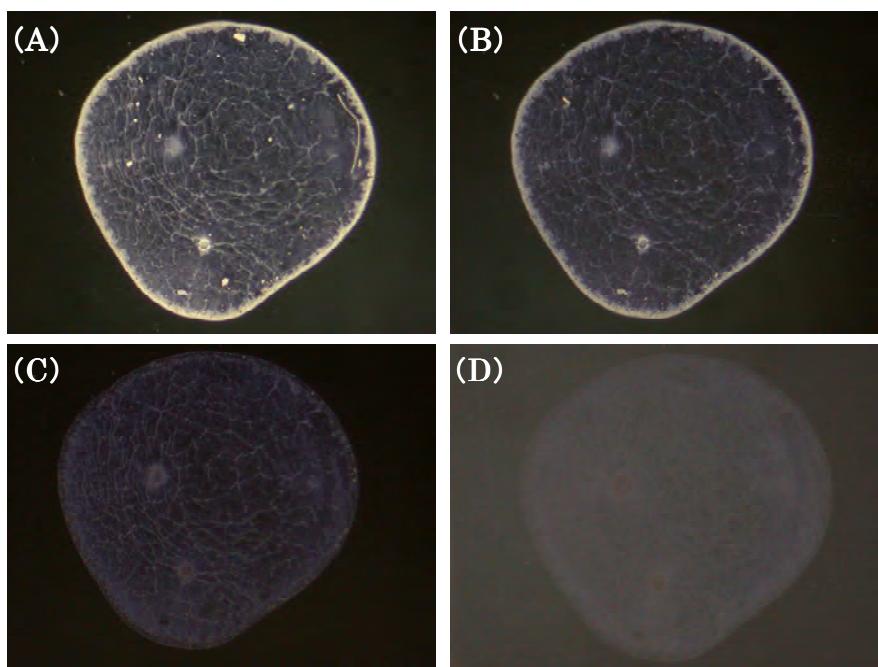


Fig.3.31 Photograph of silicon substrate of sample I . (A)after dropping catalyst-supported zeolites, (B)after soaking in ethanol, (C)after heating at 500 °C, (D)after the synthesis.

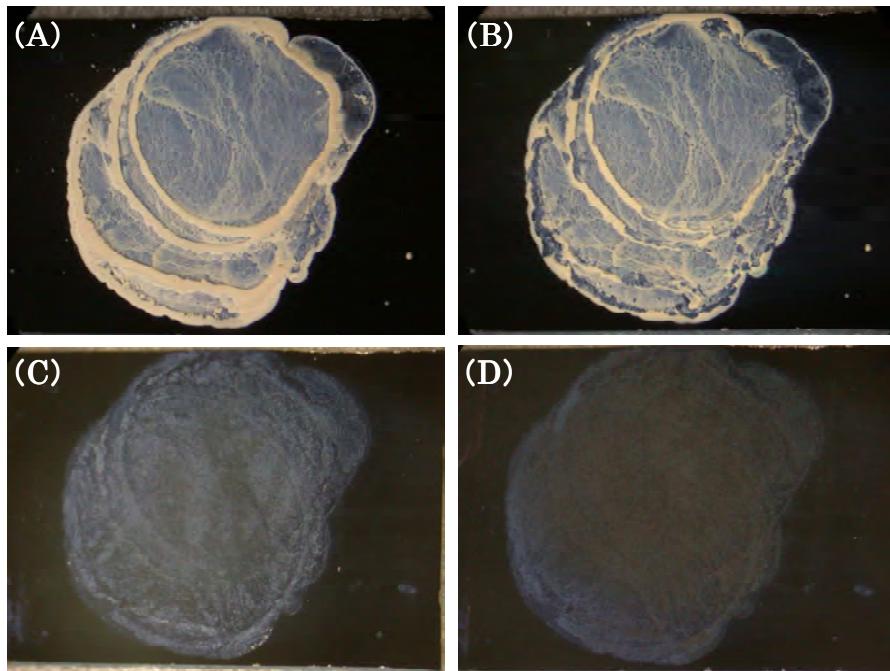


Fig. 3.32 Photograph of silicon substrate of sample II . (A)after dropping catalyst-supported zeolites, (B)after soaking in ethanol, (C)after heating at 500 °C, (D)after the synthesis.

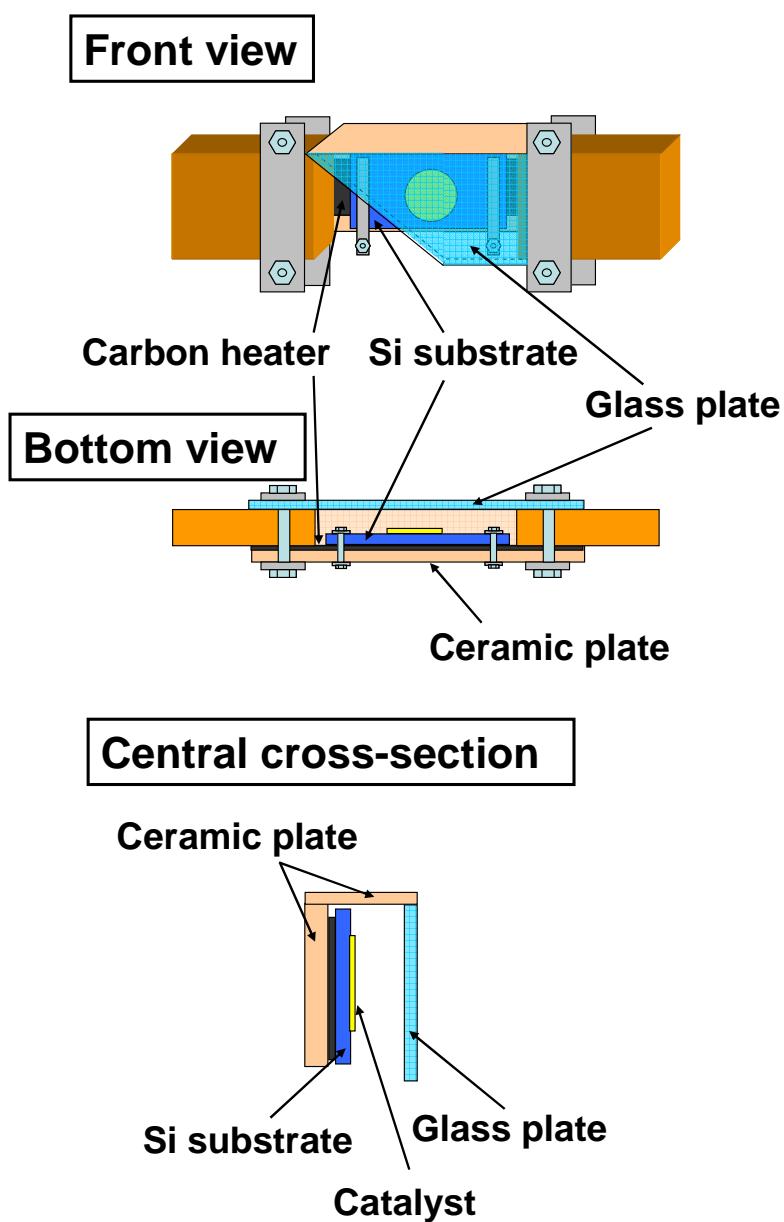
Table.3.1 の結果より、エタノールに浸すプロセスで 3~6 割程度の触媒が剥がれ落ちてしまうことがわかった。また次の 500 °Cまで基板を加熱するプロセスで、それまで残っていた基板への堆積物が 8~9 割剥がれて落ちてしまうことがわかった。これは基板の温度上昇に伴う基板周囲のアルコールの蒸発が原因と考えられる。Fig. 3.31 と Fig. 3.32 に示すように 500 °Cに加熱した段階で、触媒がほとんど残っていない様子がわかる。以上のことから、触媒を堆積させた基板をアルコール液中に浸すこと、また基板の温度上昇に伴うエタノールの気化によって剥がれてしまうことを防ぐ方法が無ければ、この問題は解決することができない。よって今後はこの問題を解決できるように装置の改良を考えた。3.4.3 節ではその装置改良を行い、結果を示す。

### 3.4.3 基板周囲に反応空間を設置した実験 (サブマリン式基板加熱法の開発)

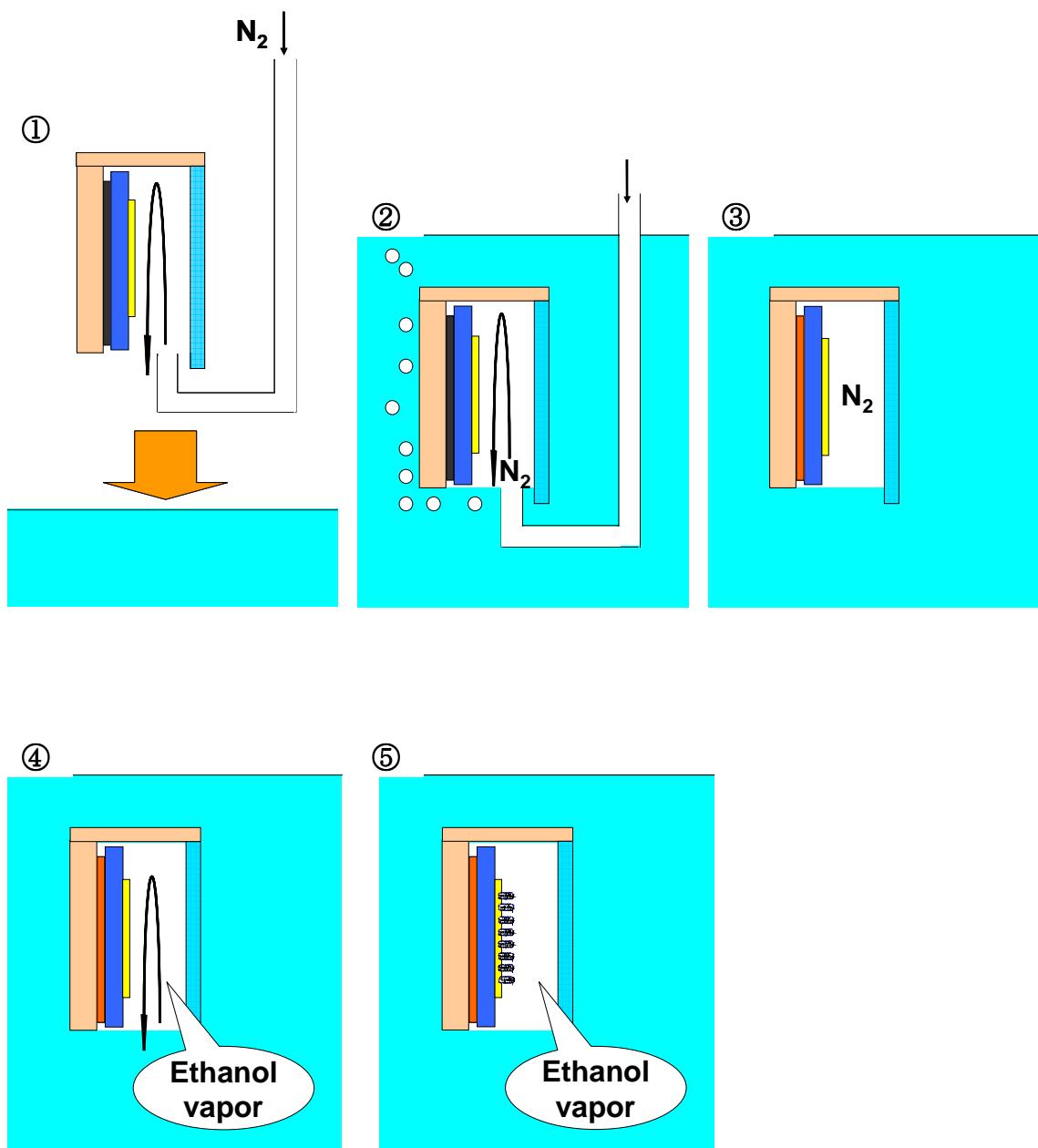
3.4.2 節で述べたように、これまでの液中基板加熱方式による合成プロセスでは、どうしても基板から触媒が剥がれやすいという問題がある。そのため基板への触媒堆積法はスパッタ法による金属触媒堆積法に限られてきた。スパッタ法による基板への触媒堆積法では、SWCNT を得るために触媒能を有するコバルト金属を 1 nm の厚みに成膜した基板をアルコール液相法において SWCNT を得た研究があるが、目的の触媒能を有する金属のスパッタ装置が必要なことと、1 nm の厚みに触媒金属を基板に成膜しなければならず、安価で簡便な方法ではない[6]。なにより、高品位・高純度な SWCNT 合成プロセス開発のための最適な条件を探索する際に、SWCNT 合成において重要な金属触媒についてその基板への堆積法がスパッタ法などの蒸着法のみに限定されてしまうのは、触媒探索の幅を大きく狭めてしまう。実際、液相法ではなく気相合成において、スパッタ法以外の触媒担持・堆積法として、ゼオライトを利用する方法[1]によって、さらにディップ・コート法を採用する[7][8]ことで、それぞれ高純度な SWCNT の合成が報告されている。これらの気相法において優れた触媒担持・堆積法を現状では、アルコール液相法による合成プロセスに適用することは、困難であることがこれまでの我々の実験結果から示された。(3.2~3.4.2)

この重要な問題を解決するために Fig. 3.33 に示すように、基板の周囲にガラスとセラミック板を用いて、底面が開口した覆いを設けて基板をアルコールに浸さずに加熱するサブマリン型基板加熱式合成法を開発した[9]。構造がわかりやすいように、正面図にはガラスに切り欠きを入れて示しているが、実際にはこのような切り欠きは入ってない。このような反応空間を利用することで、基板加熱前、加熱中に基板がエタノール液中に浸ることがない。詳細な合成プロセスを Fig. 3.34 に示す。内容は以下に示す。なお、Fig. 3.34 の番号と手順の番号はそれぞれ対応している。

- ①反応空間内に窒素を導入しながらエタノール中に配置する.
- ②容器内の空気が窒素に置換される.
- ③窒素導入を停止する. これまでの過程で反応空間内は気体で満たされているため, 基板は液中に浸かることはない. 次に基板を加熱する.
- ④温度上昇によって基板の下方のエタノールが蒸発し, 反応空間内に次々に浸入することで, 反応空間内はエタノール蒸気に置換される.
- ⑤目的の温度で 10 分間, 基板部の加熱を行い, エタノール蒸気を炭素源として基板上の触媒膜にカーボンナノチューブが合成される.
- ⑥加熱を停止する.



**Fig. 3.33 Schematic diagram of sample holder.**

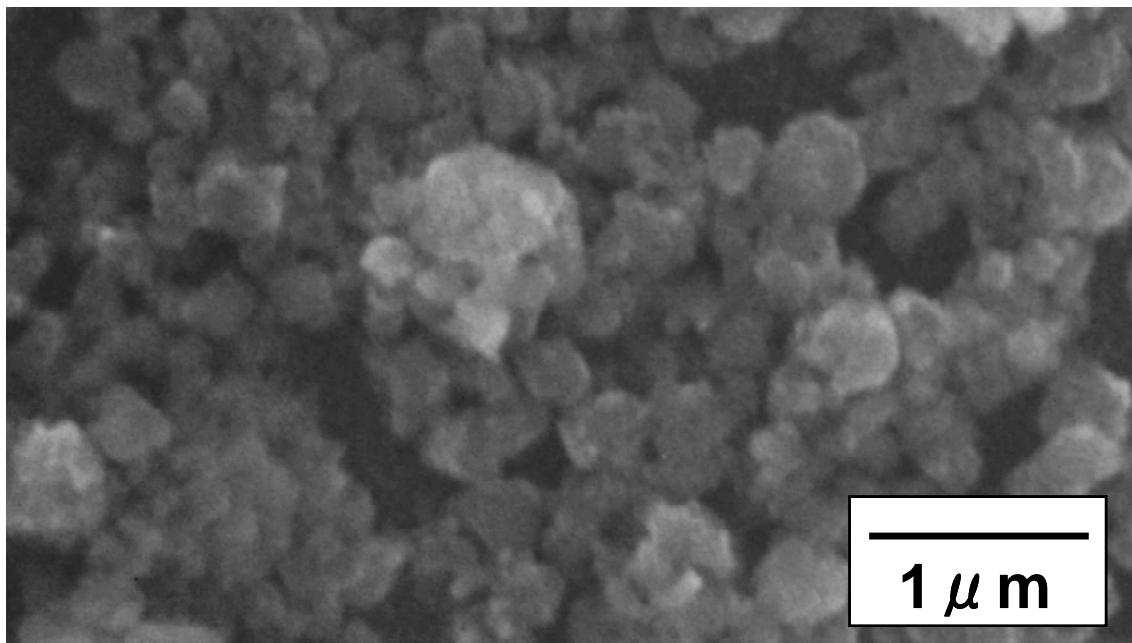


**Fig. 3.34 Schematic diagram of synthesis system.**

基板への触媒堆積法は、3.4.1 及び 3.4.2 と同様に直接シリコン基板へ触媒担持ゼオライト懸濁液を滴下し、その基板を用いて合成実験を行った。触媒担持量も 3.4.1 及び 3.4.2 と同様にゼオライト重量比 2.5%で鉄とコバルトを混合し担持させた。また鉄・コバルト触媒担持ゼオライトを金属換算でエタノール重量比 0.01%となるように調整した懸濁液を使用した。加熱条件は最適な合成温度を探索するため、700~1100 °Cで 50 °C毎で行い、また加熱時間は 10 分間とした。

合成温度 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °Cで合成した生成物の SEM 観察結

果をそれぞれ Fig. 3.35～Fig. 3.39 に示す。Fig. 3.35 に示すように合成温度 700 °C の SEM 像において、粒子状のゼオライトが確認できる。しかし、SEM 観察ではこの合成温度 700 °C ではゼオライト以外の物質は確認することができなかった。次に Fig. 3.36 に示すように合成温度 800 °C ではゼオライトの周りを覆うように纖維状の物質が確認できた。さらに次に Fig. 3.37 に示すように合成温度 900 °C ではかなり多くの纖維状の物質が確認できた。しかし、Fig. 3.38 及び Fig. 3.39 に示すように合成温度 1000 °C, 1100 °C ではナノチューブと思われる纖維状の物質は確認できなかった。シリコン基板にコバルトをスパッタ法により触媒を堆積させて液中基板加熱を行った研究[6]では、1000 °C 以上の合成温度では、纖維状の物質が生成されず、フィルム状の別の形態の物質が生成されたといった報告がされている。今回の結果も 1000 °C, 1100 °Cあたりの高温ではチューブ形状ではなく、フィルム状の別の形態となった可能性がある。SEM 観察結果より、合成温度 900 °Cあたりがナノチューブ合成に適している温度であることが示唆されたため、次に合成温度 800 °C, 850 °C, 900 °C, 950 °C の TEM 観察結果を Fig. 3.40, Fig. 3.41, Fig. 3.42, Fig. 3.43 に示す。



**Fig. 3.35 SEM image of the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 700 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. A fibriform material isn't observed.**

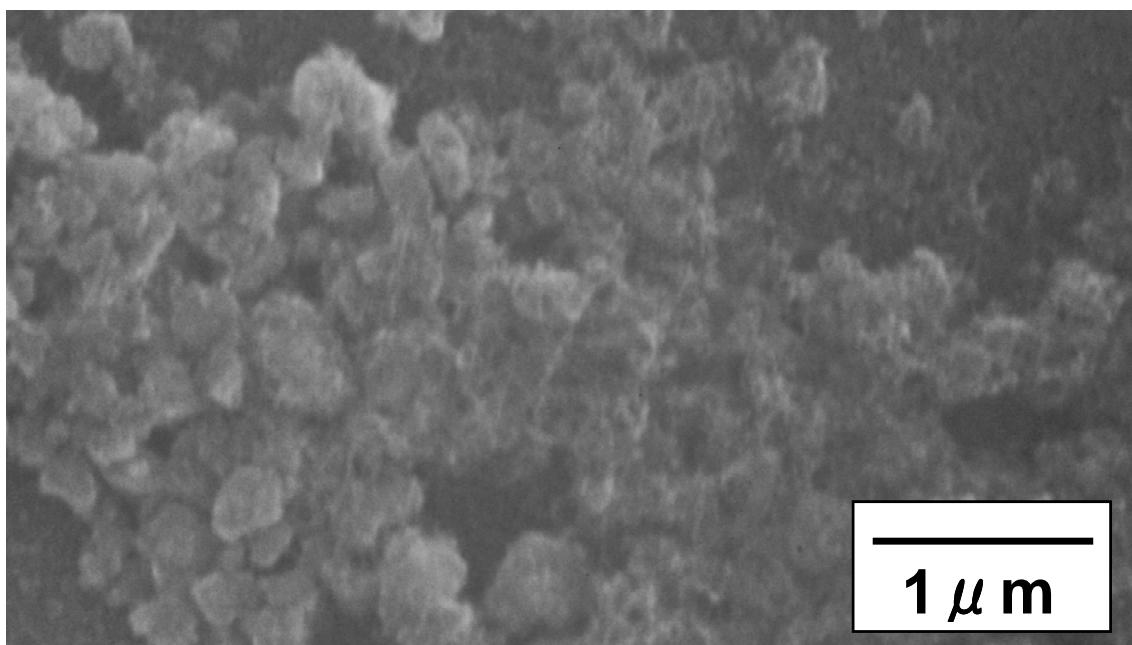


Fig. 3.36 SEM image of the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 800 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. Fibriform materials on catalyst-supported zeolites are observed.

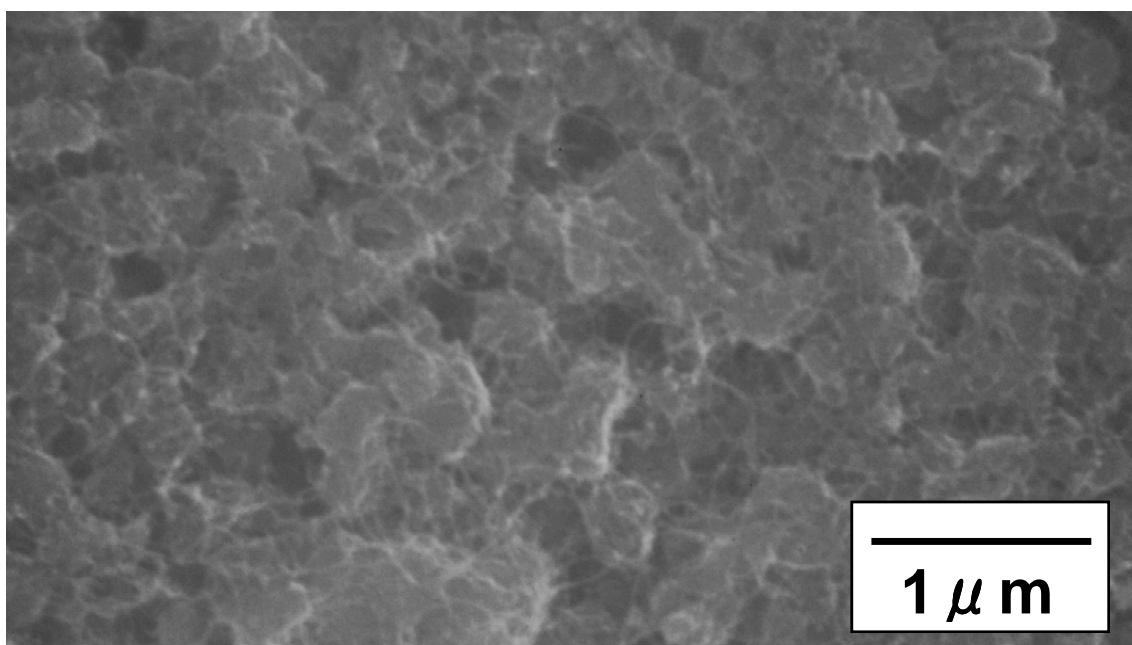


Fig. 3.37 SEM image of the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 900 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. Many fibriform materials on catalyst-supported zeolites are observed.

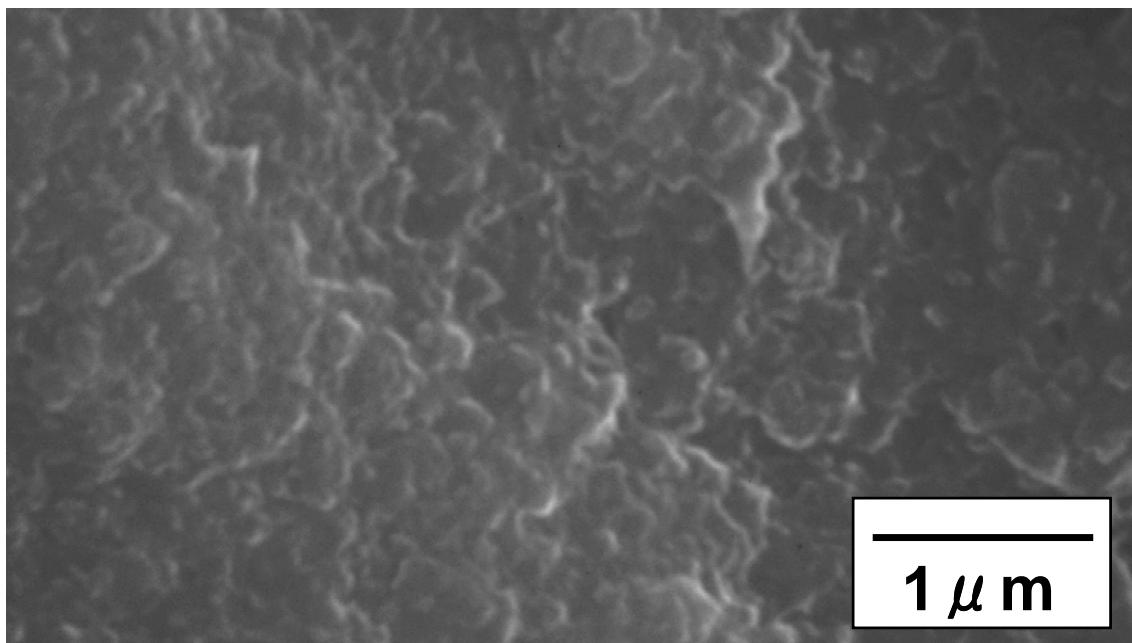


Fig. 3.38 SEM image of the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 1000 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. A fibriform material isn't observed.

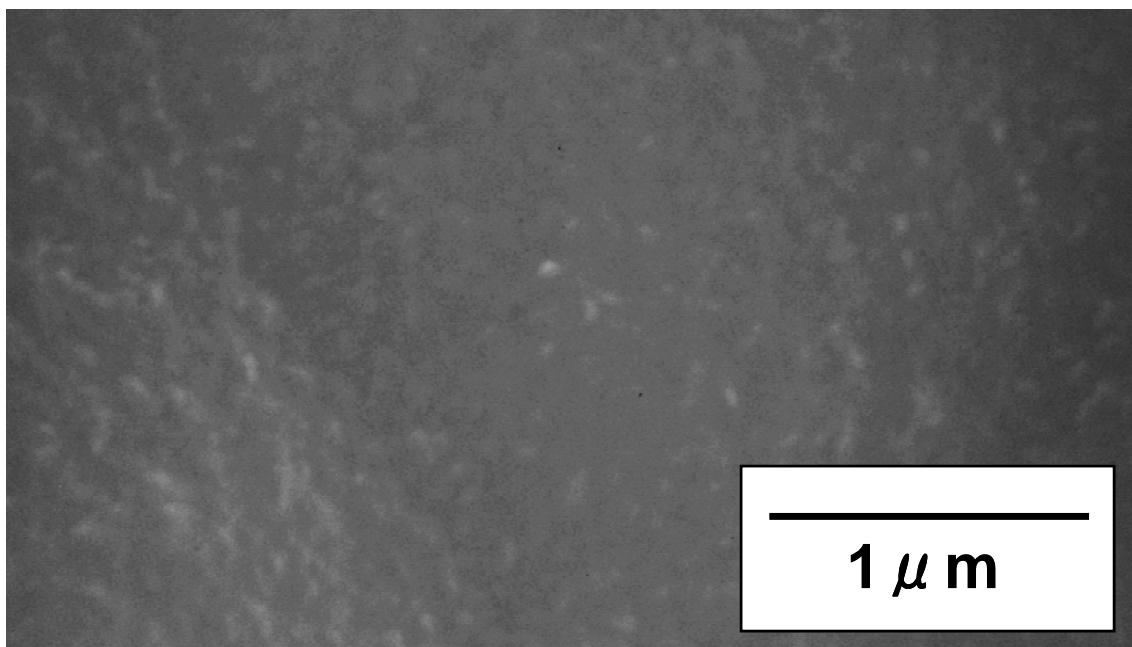


Fig. 3.39 SEM image of the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 1100 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. A fibriform material isn't observed.

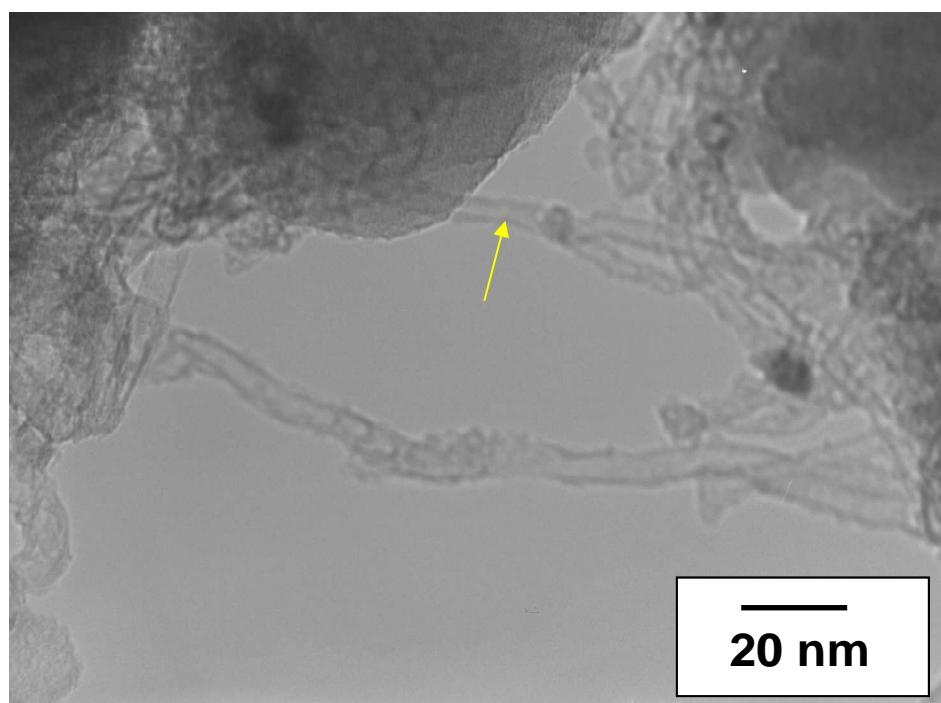


Fig. 3.40 TEM image of the products on the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 800 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. As shown in a yellow arrow, observed MWCNT has a diameter of about 5 nm.

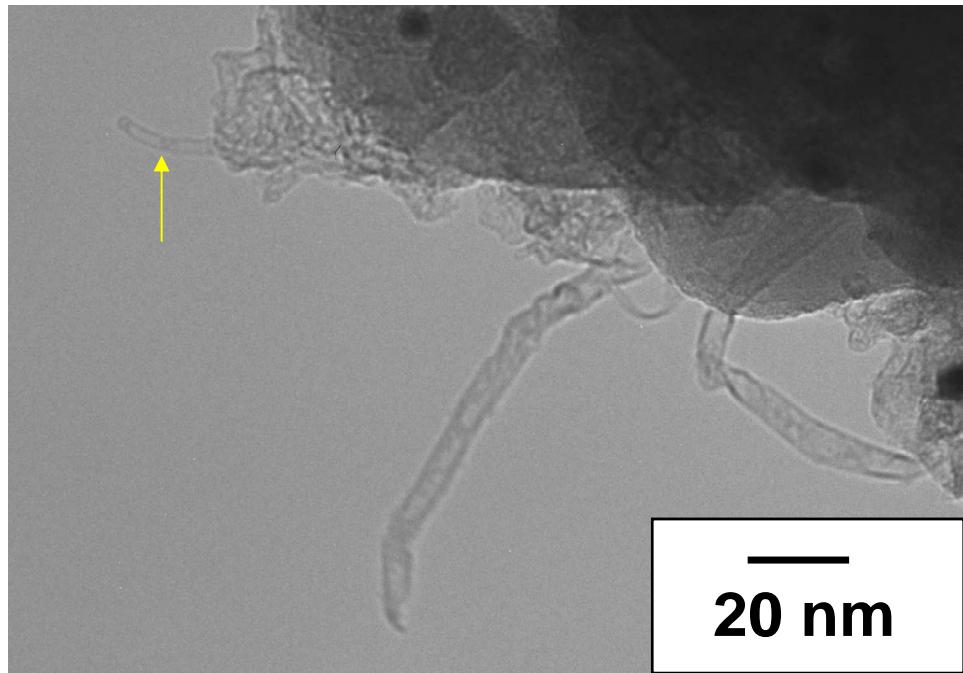


Fig. 3.41 TEM image of the products on the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 850 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. As shown in a yellow arrow, observed carbon nanotube with a diameter of about 2 nm seem DWCNT or SWCNT .

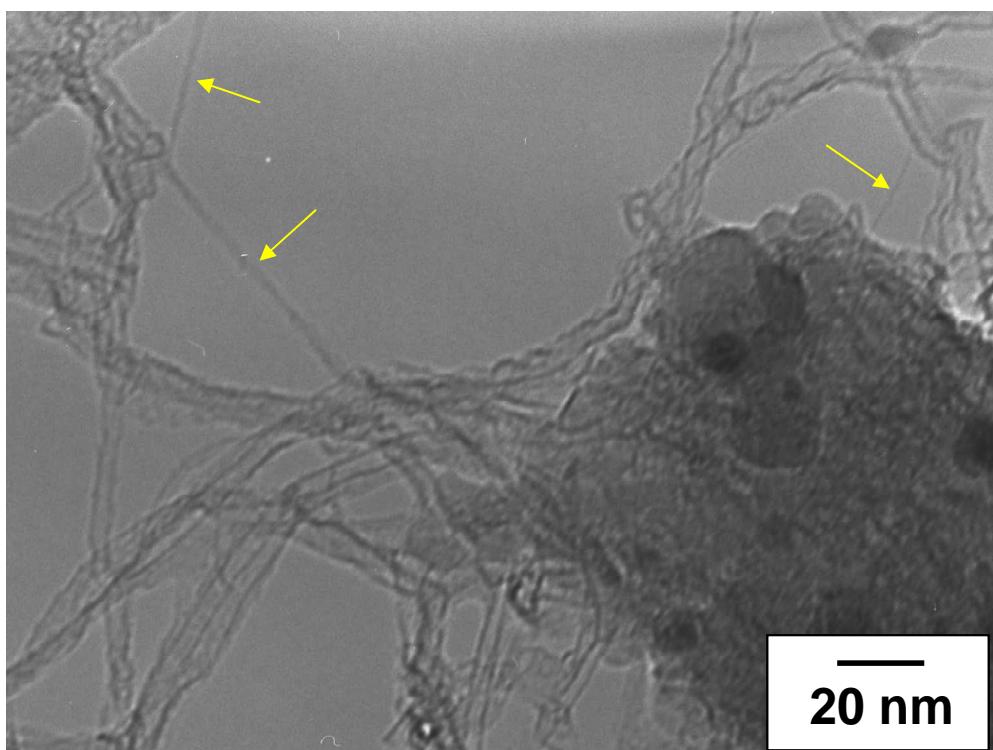


Fig. 3.42 TEM image of the products on the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 900 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. As shown in a yellow arrows, DWCNT or SWCNT with a thin diameter are observed.

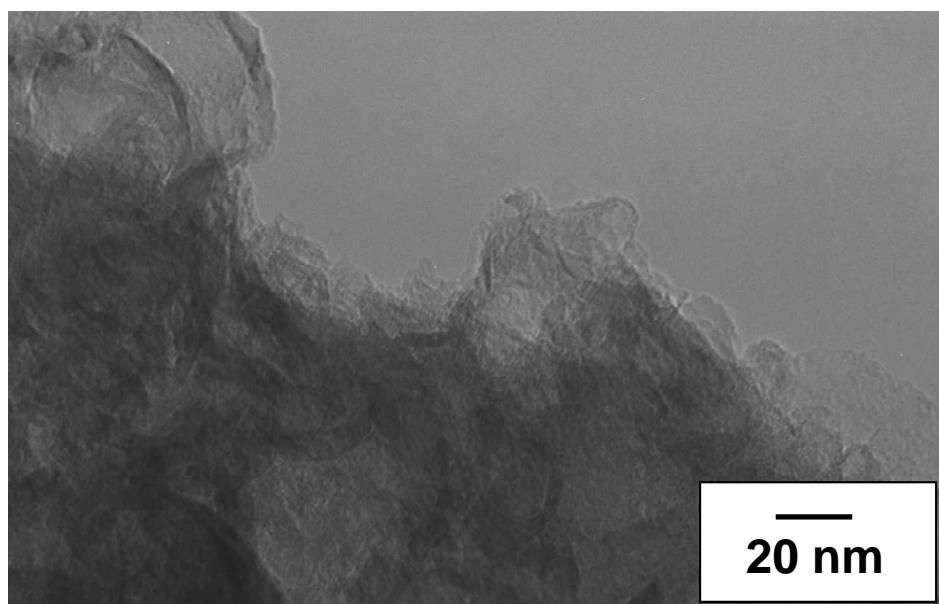


Fig. 3.43 TEM image of the products on the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 950 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. A fibriform material or MWCNT isn't observed.

Fig. 3.40 の合成温度 800 °C の TEM 像では、黄色矢印で示すようにゼオライトから成長したと思われる直径 5 nm 程度の纖維状の物質が確認された。この物質は、中空構造を有することから MWCNT であると思われる。Fig. 3.41 の合成温度 850 °C の TEM 像では、合成温度 800 °C の場合と同様に直径 5 nm 程度のナノチューブが確認されるが、左上の黄色矢印で示すようにチューブのようにかなり細いチューブも見られる。このチューブの直径を見積もったところ、約 2 nm であった。このことから、一般的な SWCNT や DWCNT の直径と同程度であることを考慮すると SWCNT、もしくは DWCNT ではないかと思われる。Fig. 3.42 の合成温度 900 °C の TEM 像では、直径数 nm の MWCNT と共に 3 つの黄色矢印で示すように SWCNT、もしくはそのバンドルしたもの、または DWCNT ではないかと思われるかなり細いチューブが確認された。より詳細な観察が必要と思われるため、合成温度 900 °Cにおいてはさらに HR-TEM 観察を行った。Fig. 3.43 の合成温度 950 °C については、TEM 観察では、カーボンナノチューブと思われる物質の確認が今までのところできていない。SEM 観察の結果も踏まえて考察すると 1000 °C 程度の高温になると生成物はチューブ状ではなく別の形態となってしまい、合成温度 950 °C においてもその効果があり、少なくとも合成温度 900 °C ほどカーボンナノチューブが生成できていないと思われる。

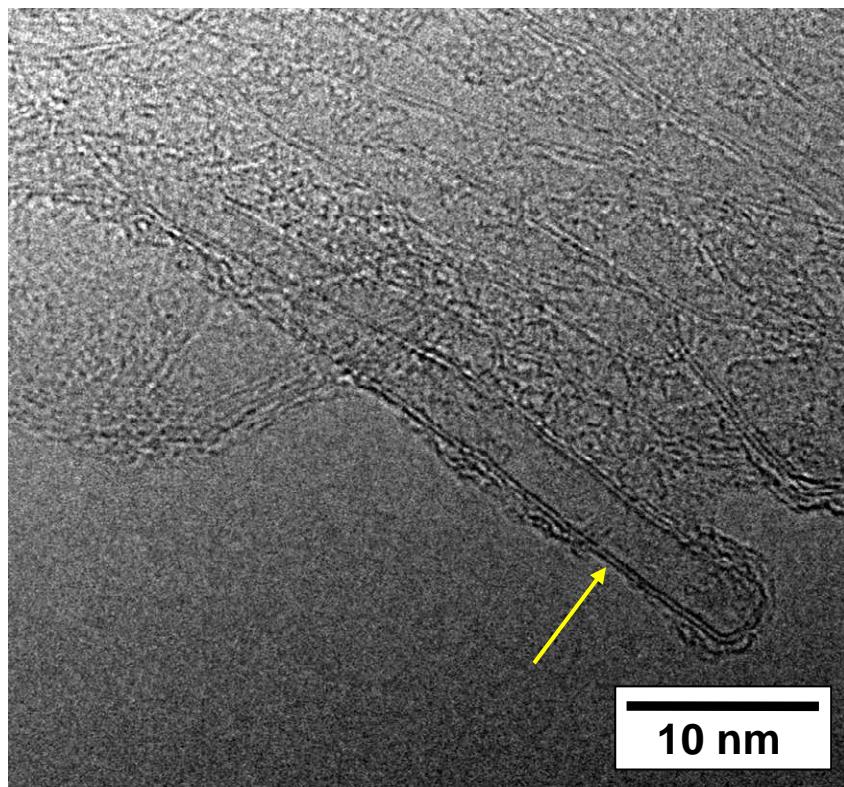
合成温度 900 °C で合成した試料の HR-TEM 観察結果をそれぞれ Fig. 3.44～Fig. 3.47 に示す。Fig. 3.44 において黄色矢印で示すような DWCNT が多数確認することができた。これらのチューブは多くは、外径 4 nm 程度、内径 3 nm 程度であった。また Fig. 3.45 においても黄色矢印で示すように直径 2~3 nm の DWCNT を確認ができた。

Fig. 3.46においては、黄色矢印で示すように直径 2.1 nm の直線的な形状の SWCNT がはっきりと確認できた。また Fig. 3.47 においても黄色矢印で示すような直径 0.9 nm の SWCNT が確認できた。なお、HR-TEM 観察による SWCNT の直径は、グラファイトの層間隔(0.335 nm)を元に見積もった。

次に HR-TEM 観察によって SWCNT の合成が確認できた合成温度 900 °C の高波数および低波数領域でのラマンスペクトル測定結果をそれぞれ Fig. 3.48 と Fig. 3.49 に示す。また TEM 観察によって SWCNT の生成が考えられる 850 °C の高波数および低波数領域でのラマンスペクトル測定結果をそれぞれ Fig. 3.50 と Fig. 3.51 に示す。反応空間を設置しないで他の触媒の種類、触媒担持量、触媒堆積法等の合成条件が Fig. 3.48 と同様な Fig. 3.29 のラマンスペクトル測定結果と比較すると、G-band の半値幅:  $72 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 66 \text{ cm}^{-1}$ , G/D 比:  $0.75 \rightarrow 0.64$  となっていることから、基板周囲に反応空間を設置することで、アモルファスカーボン等の不純物が多くなったが、生成物の構造は改善していることが示唆された。また合成温度 900 °C と 850 °C の比較では、G-band の半値幅及び G/D 比共に合成温度 900 °C の方が良好な結果を得た。

Fig. 3.49 に示すように、 $232 \text{ cm}^{-1}$  に SWCNT の存在を裏付ける RBM(Radial Breathing Mode)が確認できた。ナノチューブからのラマン散乱は共鳴ラマンを考慮しなくてはいけないため、1 種類の励起波長のみの結果からナノチューブの直径分布は議論できないが

[10][11][12],  $D = 248/\omega_{RBM}$  ( $D$ :SWCNT の直径[nm],  $\omega_{RBM}$ :RBM のピーク位置[cm<sup>-1</sup>])の関係式を用いると、合成された試料に直径約 1.1 nm 程度の SWCNT が存在していることは示唆された。また Fig. 3.50 および Fig. 3.51 に示すように合成温度 850 °C のラマンスペクトル測定結果も合成温度 900 °C と同様に 232 cm<sup>-1</sup> に RBM のピークが確認できた。ただ合成温度 900 °C の方が強い強度であるため、合成温度 900 °C の方が多くの SWCNT が生成されていることを示唆している。なお、合成温度 700~800 °C, 950 °Cにおいて低波数領域のラマンスペクトル測定を行ったが、いずれも明確な RBM のピークは確認できなかったことより、この実験条件での最適な合成温度は 900 °C であると思われる。今までのアルコール液相法では、TEM 観察において SWCNT か DWCNT いずれかの合成の報告しかされていなかったが、今回我々は、アルコール液相法を改良して、より簡便な触媒調整法を用いたサブマリン式基板加熱法を考案することで、TEM 及びラマンスペクトル測定結果の両方において SWCNT の合成の確認に成功した。しかし、まだ課題も残されている。それは合成終了時に反応空間内を満たしているエタノール蒸気が、液化することで反応空間にエタノールが入り込んで基板がエタノールに浸かってしまう。そのため、基板上の触媒及び生成物が剥がれ落ちている可能性が高い。よって次節ではその課題の改善を試みる。



**Fig. 3.44 HR-TEM image of the products on the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 900 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. As shown in a yellow arrows, DWCNT with a diameter of about 4 nm is observed.**

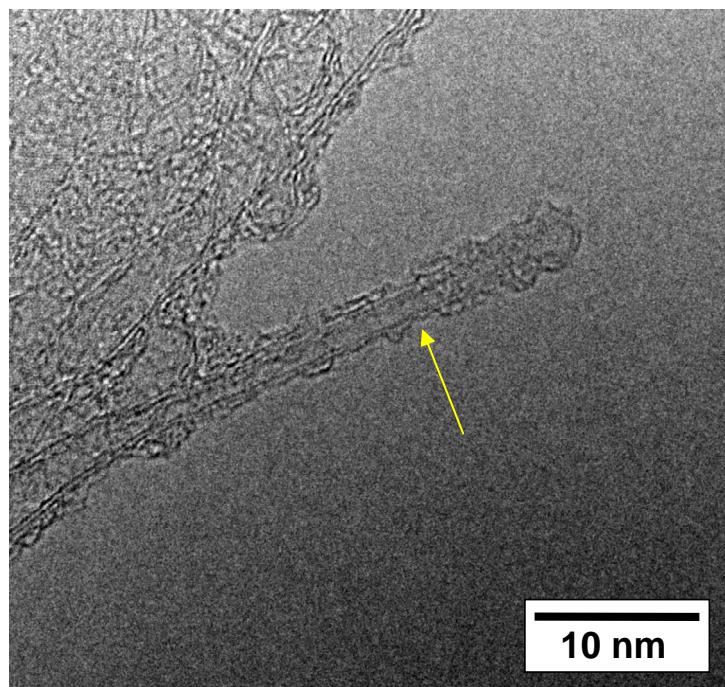


Fig. 3.45 HR-TEM image of the products on the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 900 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. As shown in a yellow arrows, DWCNT with a diameter of about 2-3 nm is observed.

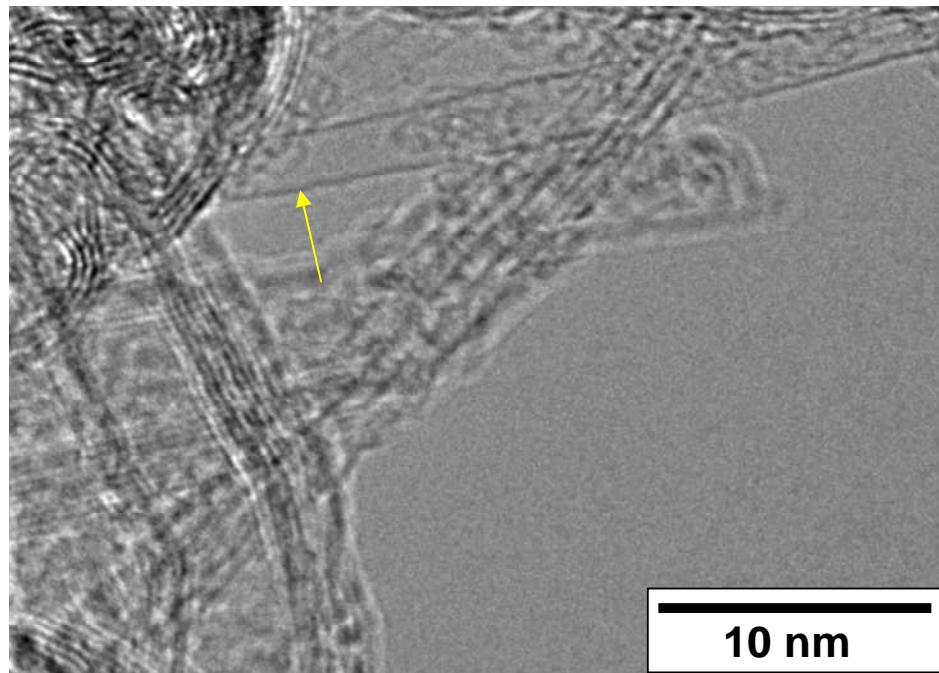


Fig. 3.46 HR-TEM image of the products on the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 900 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. As shown in a yellow arrows, SWCNT with a diameter of 2.1 nm is observed.

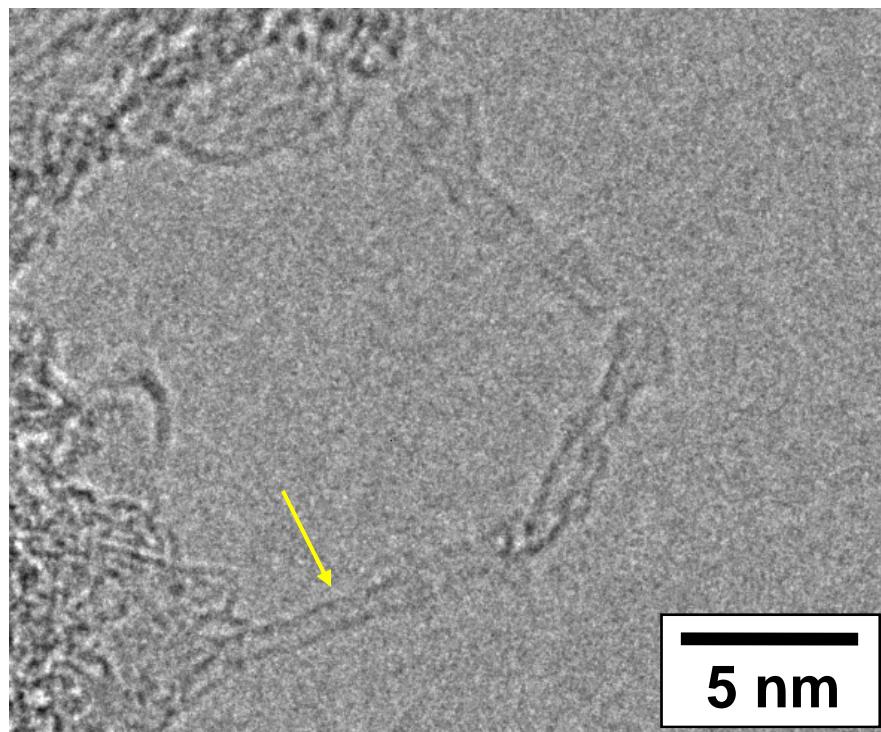


Fig. 3.47 HR-TEM image of the products on the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 900 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. As shown in a yellow arrows, SWCNT with a diameter of 0.9 nm is observed.

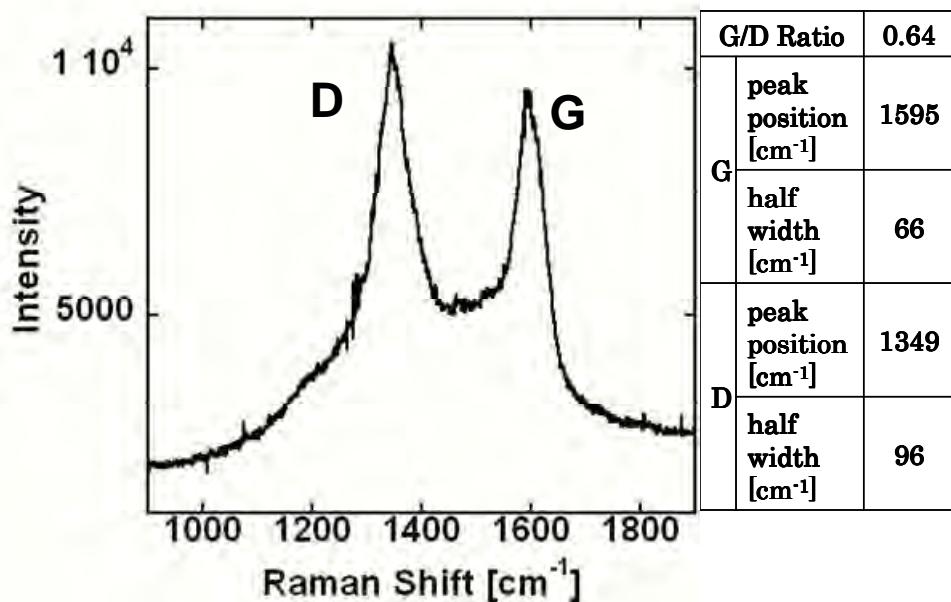


Fig. 3.48 Raman Spectrum of the products on the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 900 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. (higher wave number region).

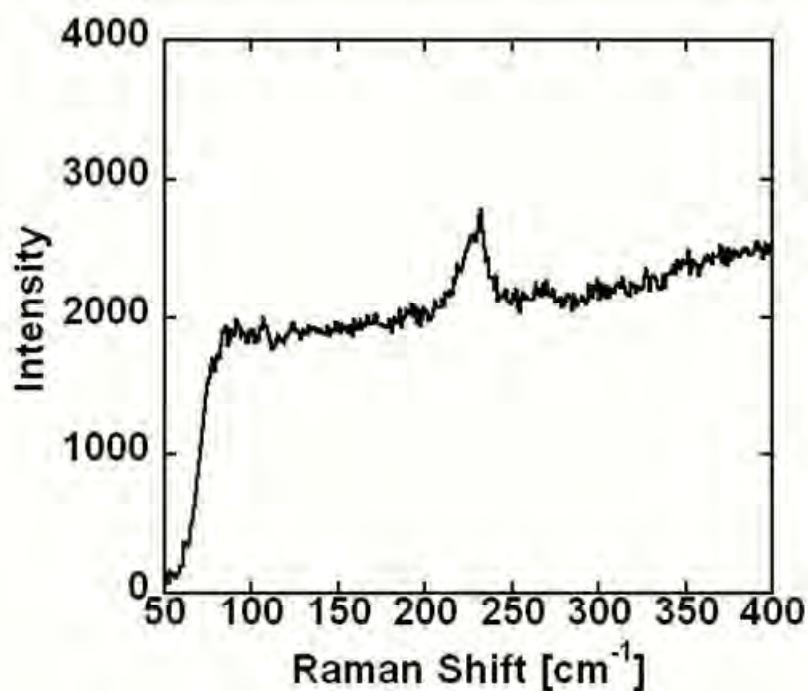


Fig. 3.49 Raman Spectrum of the products on the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 900 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. (lower wave number region).

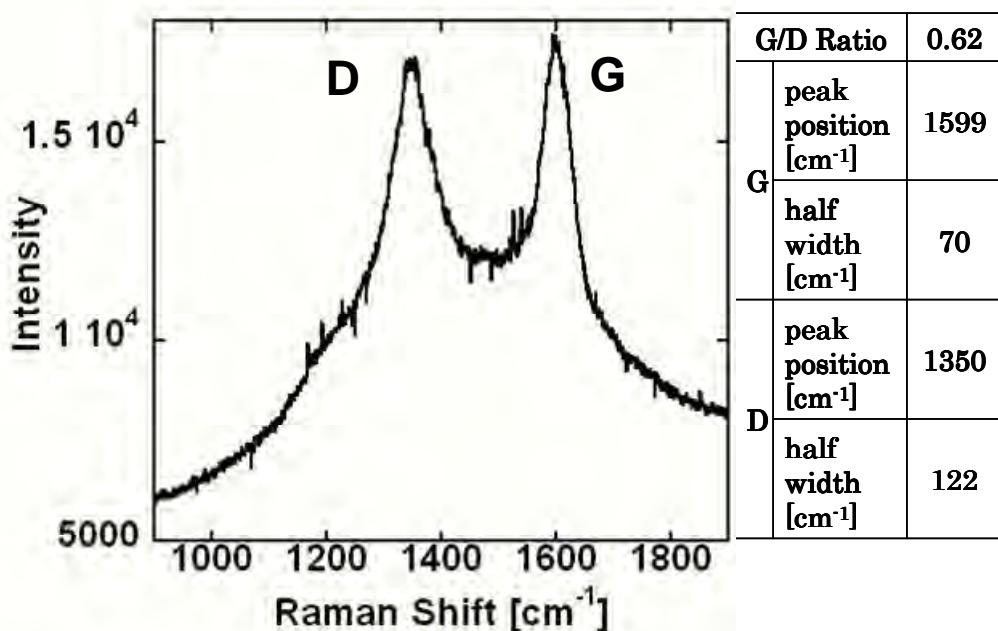
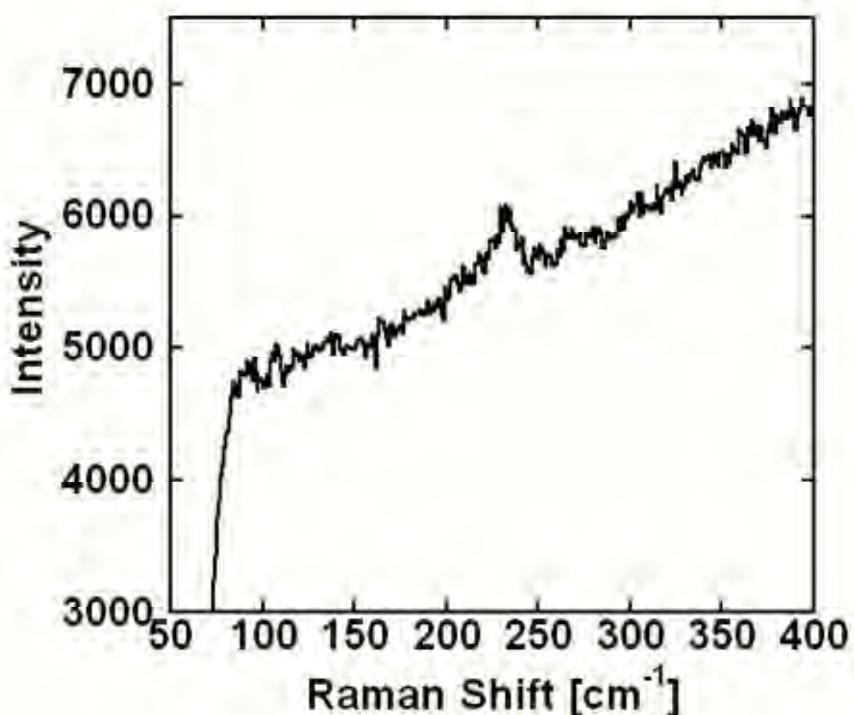


Fig. 3.50 Raman Spectrum of the products on the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 850 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. (higher wave number region).



**Fig. 3.51 Raman Spectrum of the products on the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 850 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. (lower wave number region).**

#### 3.4.4 基板周囲に反応空間を設置した実験 その 2 (サブマリン式基板加熱法の開発 その 2)

前節の実験においてアルコール液相法を改良したサブマリン式基板加熱法を考案し、採用することで SWCNT の合成に成功した。しかし、合成終了時に反応空間内にエタノールが入り込んで基板がエタノール液中に浸かってしまい、基板上の触媒及び生成物が剥がれ落ちている可能性があった。よって本節ではその課題の改善を試みる。

具体的には、通電加熱停止時に反応空間内へ窒素を導入し続けるように変更した。この変更により合成開始から合成終了時の基板を取り出すまでの全ての合成プロセスの段階において、基板がエタノール液に浸ることが一切無くなり、液中では溶解するような触媒も使用可能となり、触媒選択の幅が格段に拡大する利点がある。

また、通電加熱開始から合成温度に到達するまでの間にも窒素を導入し続けるように変更した。合成温度未満の温度で、炭素源であるエタノール蒸気が金属触媒と触れることを防ぐ目的で行なった。

以上のような変更を行なった合成手順を Fig. 3.52 に示す。内容は以下に示す。なお、Fig. 3.52 の番号と手順の番号はそれぞれ対応している。

- ①反応空間内に窒素を導入しながらエタノール中に配置する。
- ②反応空間内の空気が窒素に置換される。窒素導入を維持しながら、5 分後、基板を加熱する。
- ③合成温度に達したところで、窒素導入を停止する。
- ④カーボンヒーターの輻射熱によって基板の下方のエタノールが蒸発し、反応空間内に次々に浸入することで、反応空間内はエタノール蒸気に置換される。
- ⑤エタノール蒸気を炭素源として基板上の触媒膜にカーボンナノチューブが合成される。
- ⑥合成時間が終了後、反応空間内への窒素の導入を開始し、容器内のエタノール蒸気を窒素に置換する。
- ⑦5 分後、窒素を導入し続けた状態で通電加熱を停止し、基板を取り出す。

今回の実験では、上記の合成手順以外は、基板への触媒堆積法、および担持量は 3.4.3 節と同じとした。また合成温度は、前節で SWCNT の合成は確認された 850 °C 及び 900 °C で行うこととした。

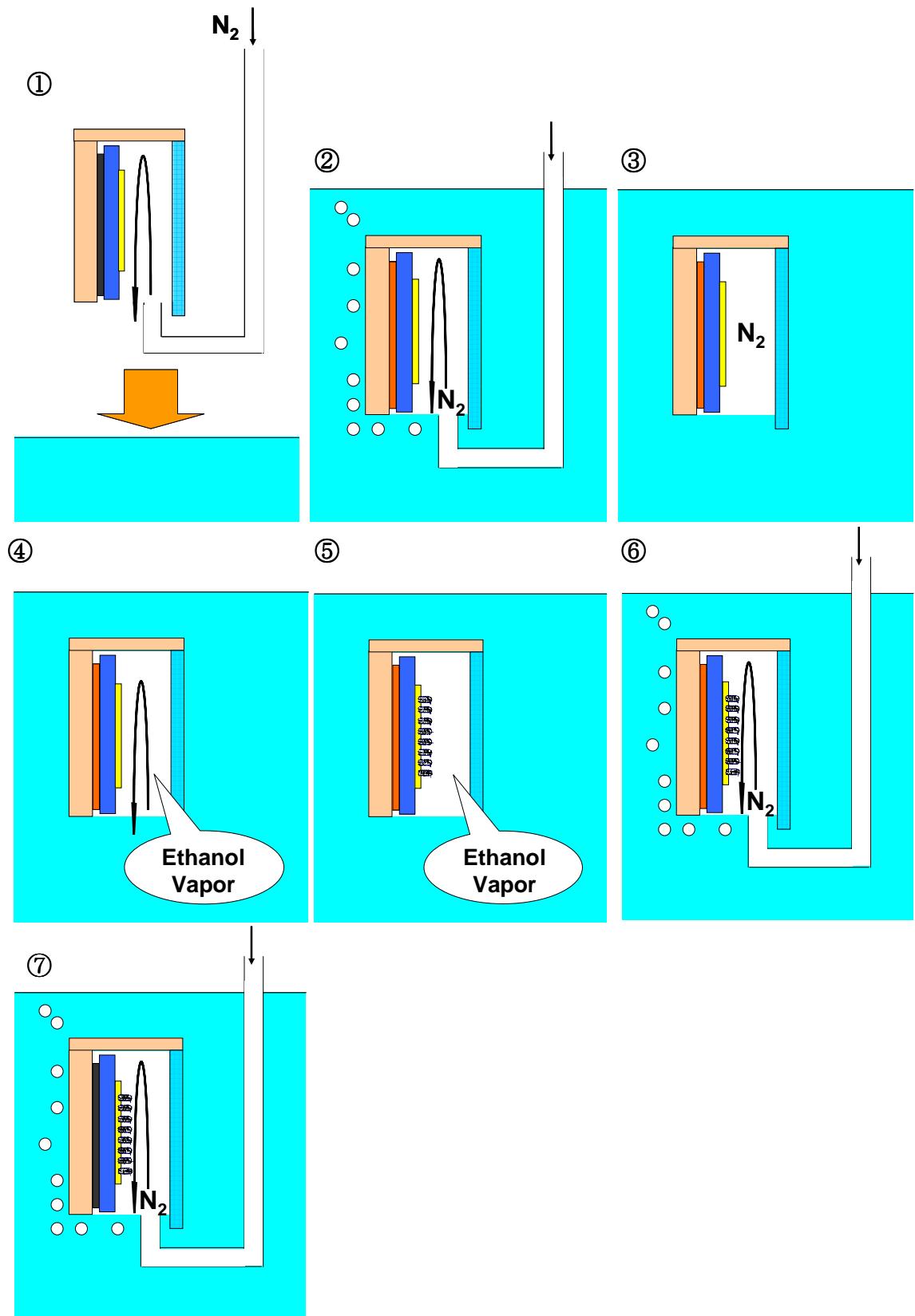


Fig. 3.52 Schematic diagram of synthesis system.

合成温度 850 °C 及び 900 °C で合成した生成物の SEM 観察結果をそれぞれ Fig. 3.53, Fig. 3.54 に示す。Fig. 3.53 及び Fig. 3.54 に示すように合成温度 850 °C 及び 900 °C で合成した生成物のいずれもゼオライトから多くの纖維状の物質が確認できた。より詳細な生成物の情報を得るために、合成温度 850 °C 及び 900 °C で合成した生成物の HR-TEM 観察結果を Fig. 3.55, Fig. 3.56 にそれぞれ示す。Fig. 3.55 に示すように、直径 1.1 nm の SWCNT が確認された。また Fig. 3.56(a) に見られるように、直径 1.1 nm の SWCNT が確認された。同様に Fig. 3.56(b) に示すように直径 1.6 nm の直線的な形状の SWCNT が確認された。前節と同様なお、HR-TEM 観察による SWCNT の直径は、グラファイトの層間隔(0.335 nm)を元に見積もった。

合成温度 850 °C の高波数および低波数領域でのラマンスペクトル測定結果をそれぞれ Fig. 3.57 と Fig. 3.58 に示す。また合成温度 900 °C の高波数および低波数領域でのラマンスペクトル測定結果をそれぞれ Fig. 3.59 と Fig. 3.60 に示す。反応空間への窒素導入法を変更したことでのどのような変化があったのか知るために、前節 3.4.3 で行った反応空間へ窒素導入法以外はすべて同様の条件で合成された生成物とのラマンスペクトル測定結果(Fig. 3.48～Fig. 3.51)との比較を行った。合成温度 850 °C, 900 °C それぞれにおいて前節の合成実験結果と比べて、G-band の半値幅は  $70 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 69 \text{ cm}^{-1}$ ,  $66 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 60 \text{ cm}^{-1}$  となり、G/D 比は、 $0.62 \rightarrow 0.52$ ,  $0.64 \rightarrow 0.61$  となった。これらからアモルファスカーボン等の不純物が多くなったが、生成物の構造は改善していることが示唆された。合成温度 850 °C と 900 °C の比較では、G-band の半値幅及び G/D 比共に合成温度 900 °C の方が良好な結果を得た。

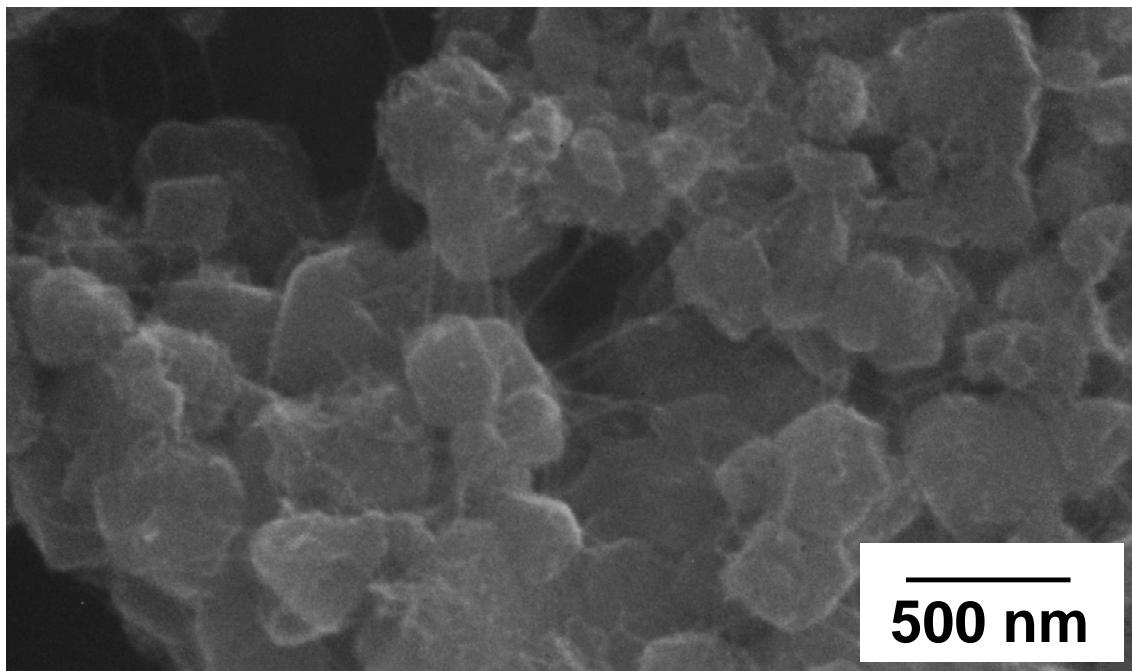
また低波数領域でのラマンスペクトル測定結果である Fig. 3.60 と Fig. 3.62 を見ると、合成温度 850 °C では  $232 \text{ cm}^{-1}$ 、合成温度 900 °C では  $172 \text{ cm}^{-1}$  と  $231 \text{ cm}^{-1}$  に SWCNT の存在を裏付ける RBM(Radial Breathing Mode)が確認できた。今回、合成温度 900 °C において新たなピークである  $172 \text{ cm}^{-1}$  が観測された。1 種類の励起波長のみの結果からナノチューブの直径分布は議論できないが、 $D = 248/\omega_{RBM}$  の関係式を用いると、合成温度 850 °C では直径約 1.1 nm 程度の SWCNT が存在していることは示唆され、合成温度 900 °C では直径約 1.1 nm と 1.4 nm 程度の SWCNT が存在していることが示唆された。

今回の実験において、反応空間への窒素導入法を変更したサブマリン式基板加熱法を採用したこと、合成終了時の基板を取り出すまでの全過程で基板が液中に浸らないため、アルコール液相法においての欠点であった基板への堆積法がスパッタ法に限定されてしまうという問題を解決し、スパッタ法以外の優れた触媒堆積法、さらには溶出するような触媒も使用可能となり、触媒選択の幅が格段に拡大した。

また窒素導入法を変更したこと、ラマンスペクトル測定結果においても G-band の半値幅が狭くなったことから生成物の構造が改善していることが示唆された。

最後に今後の展望を述べる。今後は、生成物の G/D 比を高めることが必要と思われる。そのために以下のように考えた。現状では、反応空間内に存在する炭素源であるエタノール蒸気に対して、触媒の量が少な過ぎるため、余剰のエタノール蒸気がアモルファスカーパー

ボンとして生成しているのではないかと考えた。このため、触媒堆積量を増やす、もしくは触媒能の高い触媒を探索して使用する等が必要であろう。また、窒素を反応空間へ導入しているため、窒化物の生成が疑われる。そのため、今後は反応空間へのガス導入はアルゴン等への変更も検討課題であろう。



**Fig. 3.53** SEM image of the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 850 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. Many fibriform materials on catalyst-supported zeolite are observed.

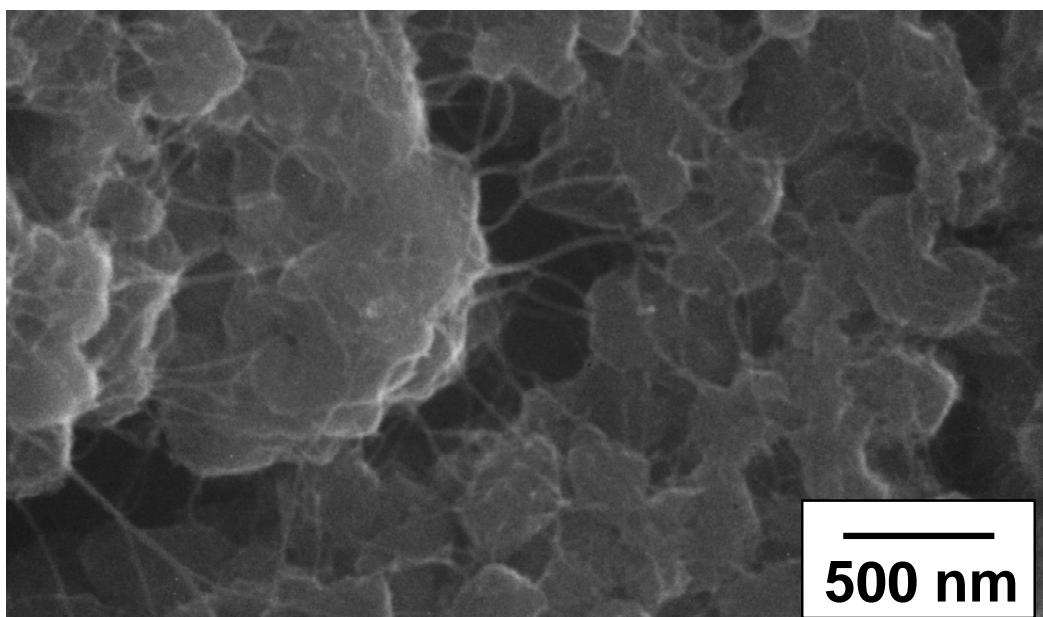


Fig. 3.54 SEM image of the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 900 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. Many fibriform materials on catalyst-supported zeolite are observed.

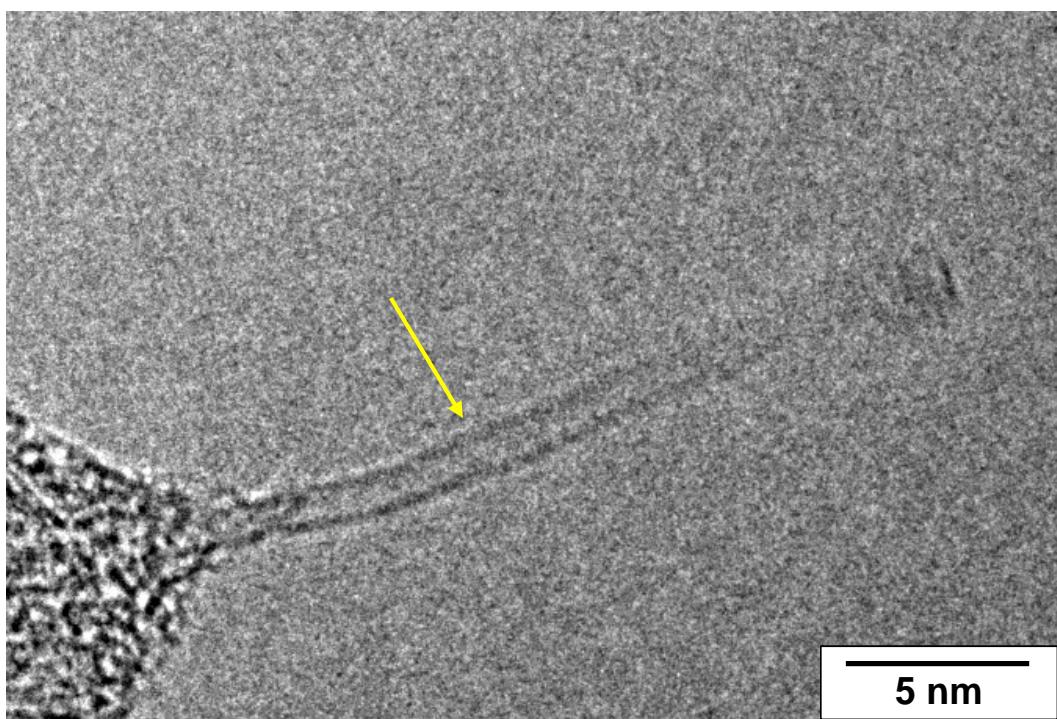


Fig. 3.55 HR-TEM image of the products on the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 850 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. As shown in a yellow arrows, SWCNT with a diameter of 1.1 nm is observed.

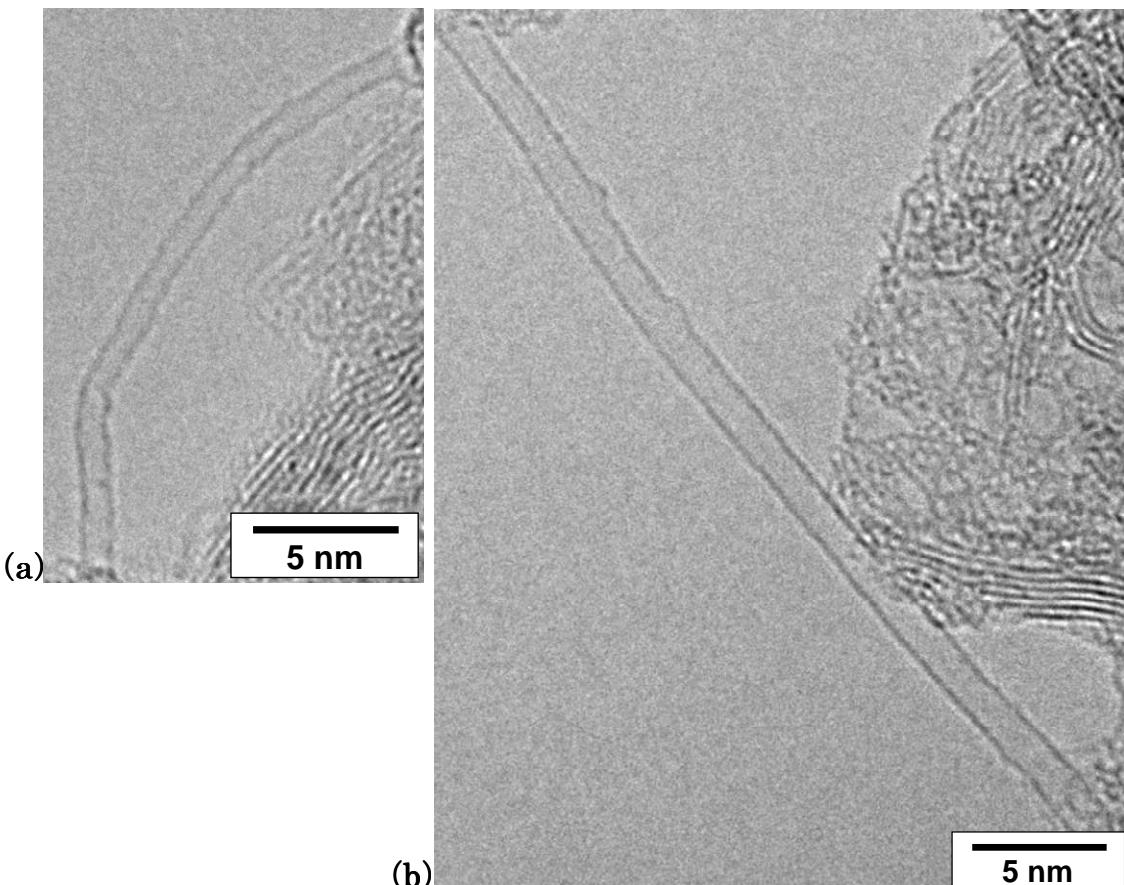


Fig. 3.56 Fig. 3.55 HR-TEM image of the products on the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 900 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. As shown in a yellow arrows, SWCNTs with a diameter of (a) 1.1 nm and (b) 1.6 nm are observed.

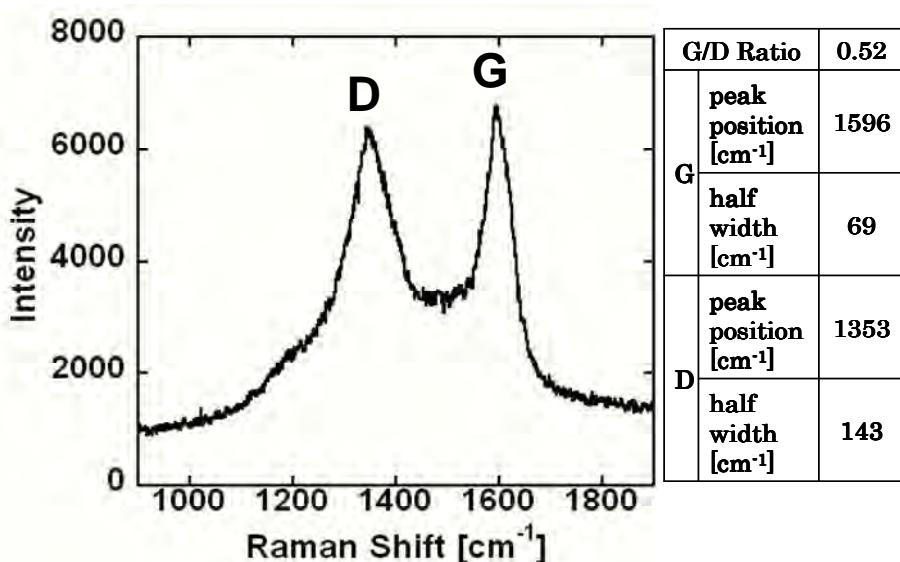


Fig. 3.57 Raman Spectrum of the products on the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 850 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. (higher wave number region).

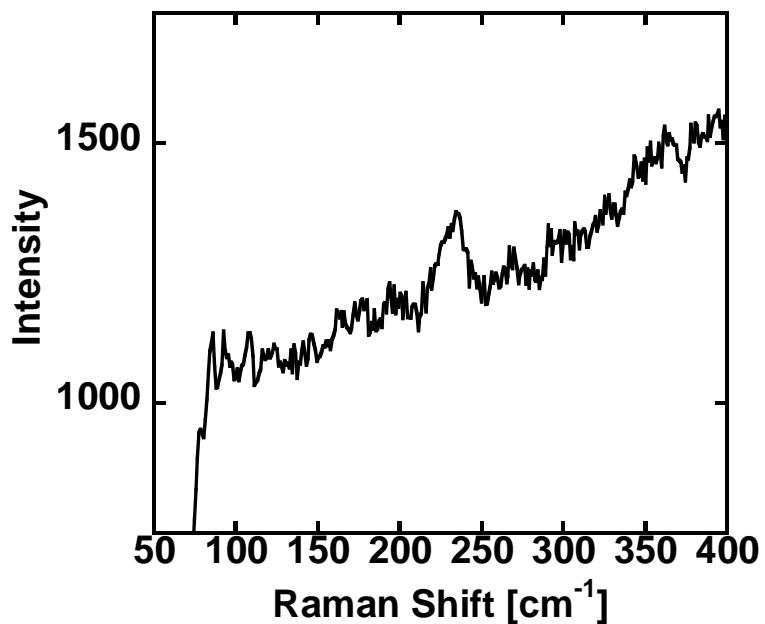


Fig. 3.58 Raman Spectrum of the products on the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 850 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. (lower wave number region).

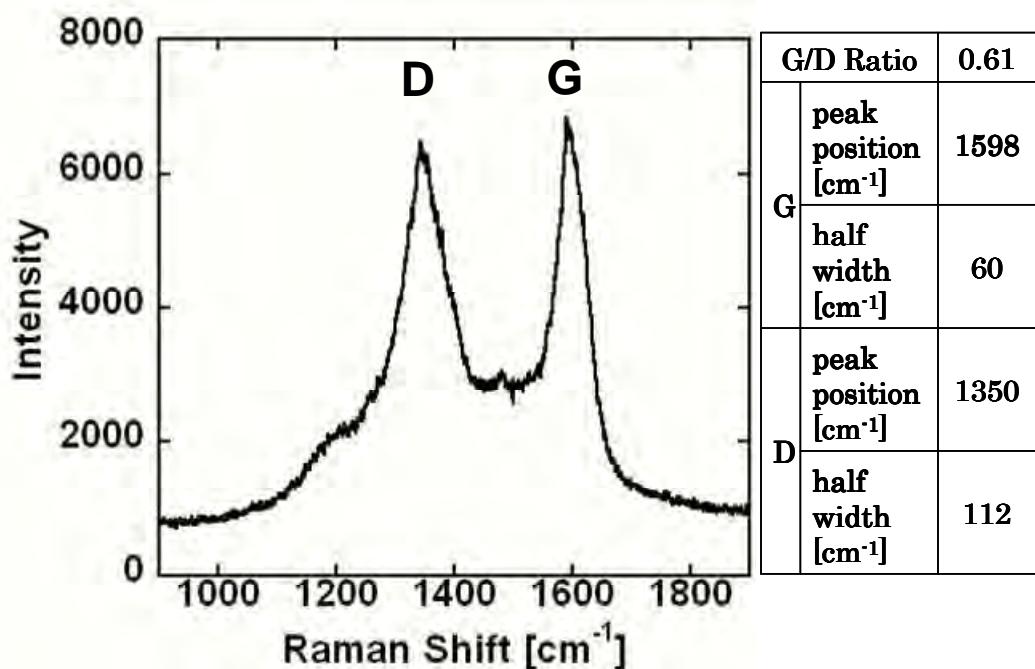


Fig. 3.59 Raman Spectrum of the products on the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 900 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. (higher wave number region).

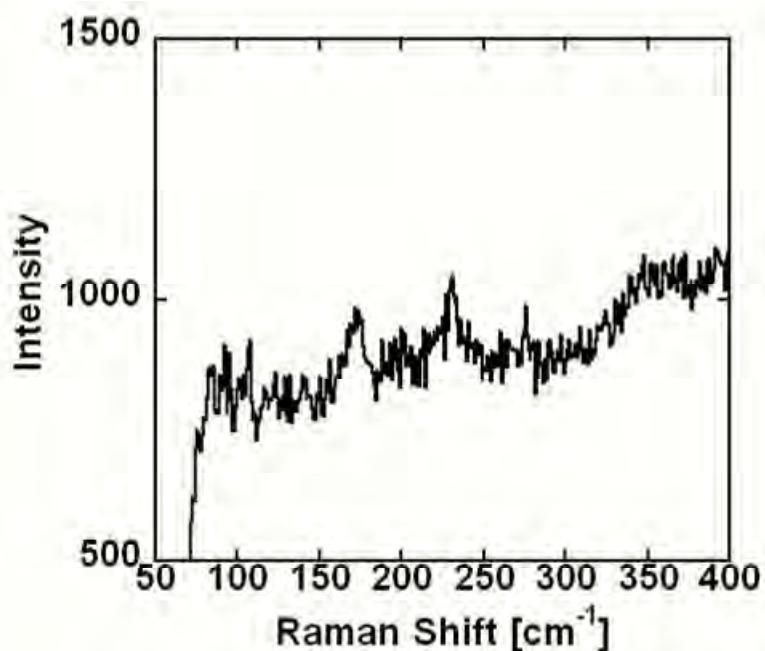


Fig. 3.60 Raman Spectrum of the products on the surface of a silicon substrate for synthesis temperature of 900 °C. Fe/Co nanoparticles embedded in zeolites are dropped on the substrate. (lower wave number region).

### 3.5 小括

3章では、既存のSWCNT合成方法より簡便・低コストでかつ高品位なSWCNT合成を試みた。

(1)アルコール液相法を踏襲して、触媒担持ゼオライトを塗布したセラミックヒーター基板を用いて SWCNT の合成を試みたところ、約 70~80 nm 程の纖維状の物質が確認されたが SWCNT の合成は確認できなかった。セラミックヒーターでは温度ムラがあり、均一な加熱が困難であった等の問題が原因であると思われた。よってより適したヒーター基板を次節で模索した。

(2) 電源の仕様に適した抵抗率、機械的強度及、厚さ及び濡れ性の異なる 3 つの金属箔(ニクロム、鉄クロム、SUS304)を基板兼ヒーターとして検討した。鉄触媒金属をディップ・コートしたこれらの金属基板を用いて合成実験を行ったところ、鉄クロム基板において熱による変形が小さかったため、多くの MWCNT が基板に比較的広範囲に確認できたこと、

またラマンスペクトル測定結果から G/D 比が最も高かったことから、3 つの基板の中で、鉄クロム基板が安定した加熱ができ、合成に適した基板であることが示唆された。さらに SWCNT の合成を目指して鉄触媒担持ゼオライトをディップ・コートした鉄クロム基板を用いて実験したところ、5 nm 程度の MWCNT の合成が少量ではあるが確認できた。しかし、鉄クロム基板自体の触媒作用が無視できなかつたため基板をシリコン基板に移行した。

(3) シリコン基板を用いた間接基板加熱方式により基板中心部を均一な温度を保持して合成が行なえるようになったが、アルコール液中で触媒がかなりの程度、剥離していることが森氏らにより報告されたため、基板への触媒堆積法をディップ・コート法から滴下法に変更し触媒堆積量を増やした合成実験を行った。その結果、3~4 nm の DWCNT もしくは 3 層の MWCNT と思われる物質が確認できた。しかし触媒の剥がれる問題は未解決で、そのため生成量が少ないとと思われたため、実際にどの程度触媒が剥がれているかの調査を行なった。その結果、ほとんどの触媒が合成中に剥がれていることがわかつたため、次にその問題の根本的な解決を図った。

(4) 従来のアルコール液相法の基板周囲に反応空間を設置したことで、基板加熱前、加熱中に基板がエタノール液中に浸らずに合成が可能なサブマリン式基板加熱法という新規合成法を考案した。その新規合成法で実験を行った結果、合成温度 900 °Cにおける生成物の HR-TEM 観察及び合成温度 850 °C, 900 °Cにおける生成物のラマン散乱測定結果から SWCNT の合成を確認することに成功した。

(5) (4)のサブマリン式基板加熱法においても合成終了時、基板がエタノール液中に浸かってしまい、基板上の触媒及び生成物が剥がれ落ちている可能性があったため、合成終了時まで完全に基板が液中に浸らないように反応空間への窒素導入法を変更し、サブマリン式基板加熱法の改良を行った。これによって、合成の全過程で基板が液中に浸らないため、スパッタ法以外の優れた触媒堆積法、さらには溶出するような触媒も使用可能となり、触媒選択の幅が格段に拡大した。アルコール液相法の簡便さと化学気相成長法の高い触媒選択自由度を兼ね備えた SWCNT 合成法の確立に成功した。

## 参考文献

- [1] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M. Kohno, Chem. Phys. Lett., **360**, 229 (2002).
- [2] T. de los Arcos, F. Vonau, M. G. Garnier, V. Thommen, H. G. Boyen, P. Oelhafen, M. Duggelin, D. Mathis and R. Guggenheim, Appl. Phys. Lett., **80**, 2383 (2002).
- [3] 森 敬一朗, “アルコール液中触媒基板間接加熱型カーボンナノチューブ合成装置の開発”, 平成 20 年度 熊本大学 修士論文.
- [4] K. Mukhopadhyay, A. Koshio, N. Tanaka and H. Shinohara, Jpn. J. Appl. Phys., **37**, L1257 (1998).
- [5] K. Mukhopadhyay, A. Koshio, T. Sugai, N. Tanaka, H. Shinohara, Z. Konya and J. B. Nagy, Chem. Phys. Lett., **303**, 117 (1999).
- [6] M. Nishitani-Gamo, T. Shibasaki, H. Gamo, K. Nakagawa and T. Ando, Jpn. J. Appl. Phys., **46**, 6329 (2007).
- [7] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi and S. Maruyama, Chem. Phys. Lett., **377**, 49 (2003).
- [8] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo and S. Maruyama, Chem. Phys. Lett., **385**, 298 (2004).
- [9] 横井裕之, 百田寛, 「カーボンナノチューブの製造方法及びその製造装置」, 特願 2009-263515, 平成 21 年 11 月 20 日出願.
- [10] 片浦弘道, 光学, **30 卷 2 号**, 105 (2001).
- [11] 斎藤理一郎, 炭素, **205**, 1 (2002).
- [12] 斎藤理一郎, 篠原久典 [共編], “カーボンナノチューブの基礎と応用”, 培風館(2004).
- [13] Y. F. Zhang, M. N. Gamo, C. Y. Xiao and T. Ando, Physica B, **323**, 293 (2002).

- [14] H. Gamo, T. Shibasaki, K. Nakagawa, T. Ando and M. Nishitani-Gamo, Jpn. J. Appl. Phys., **46**, 6339 (2007).