

アルコール液相法によるカーボンナノチューブ合成装置の開発

百田 寛¹⁾, 森 敬一郎²⁾, 横井 裕之²⁾

¹⁾ 熊本大学工学部技術部 生産構造技術系

²⁾ 熊本大学大学院自然科学研究科

1. 緒言

カーボンナノチューブやフラーレンなどに代表されるナノ構造カーบอนは、特殊な分子構造を有しており、そのため従来の材料にはない特性を示すため、エレクトロニクスや医療など様々な分野での応用が期待されている。中でも、特に単層カーボンナノチューブは、特異な電氣的、機械的特性を有しており、新しい金属、半導体材料として近年注目されている。これまでのカーボンナノチューブの合成法は気相中におけるものが主であるが、炭素供給源としての原料ガスの種類が限られ、真空環境を必要とするといった問題がある。2002年に Zhang らにより、アルコール液相中でのカーボンナノチューブの安価な合成法である液相法が提唱されたが、この方法では単層カーボンナノチューブではなく多層カーボンナノチューブが合成された[1]。液相法では炭素供給源が液体であり、真空環境も必要としないため、低コストで且つ小規模で簡単に合成条件を変えることが可能である。そこで現在、我々は液相法による単層カーボンナノチューブ合成の新しいプロセスの開発を目的として研究を行っている。

2. 実験方法

本研究では、炭素源としてエタノールを使用し、外側に循環冷却水槽を有するガラス試験槽からなる装置を採用した。装置図を Fig. 1 に示す。従来、CVD 法等で CO や炭化水素を炭素源に用いられてきたが、アルコールを使用すると低温・高純度で単層カーボンナノチューブが生成可能となることが丸山らの研究で判明した[2]。カーボンナノチューブを成長させるヒーター表面には CVD (化学気相成長) 法において単層カーボンナノチューブの合成が報告されているディップコート法を用いて、基板表面全体に触媒金属を担持させた。ディップコート法とは、触媒金属の酢酸塩をエタノールに溶解させた溶液に基板を浸し、基板を引き上げる速度と溶液濃度を調整することで比較的容易に触媒金属の粒径を 1~2nm ほどの微小な粒径に制御し基板に固定することができる方法である[3]。今回の実験では、基板引き上げ速度を 40mm/min、溶液濃度は、鉄を金属重量比でエタノールに対して 0.01% 溶かしたものを使用した。単層カーボンナノチューブの合成において触媒金属の粒径を均一に制御することは非常に重要である。なぜなら触媒金属の粒径がナノチューブの前駆体の大きさを左右し、純良な単層カーボンナノチューブを得るには粒径が小さいほどよいことが分かっているからである。具体的な実験手順は、ディップコート法により堆積させたヒーターを装置し、試験槽をエタノールで満たす。試験槽に残留している空気を取り除くために試験槽に窒素ガスを充填し、ヒーターを 10 分間通電加熱する。合成中は、触媒を堆積させたヒーター表面中央部の温度を補正を行った放射温度計を用いて測定する。

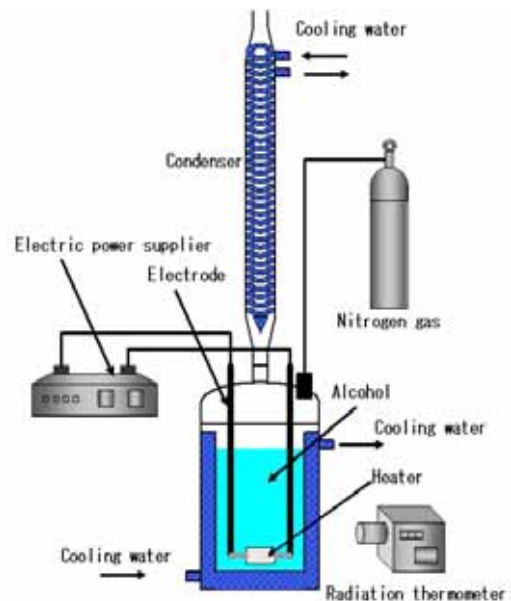


Fig.1 Schematic of the experimental system.

その後、ヒーター表面に合成された試料を SEM、TEM により観察し、その構造をレーザーラマン分光により評価した。

3. 実験結果及び考察

Fig.2(a)、(b)はニクロム及び鉄クロムのヒーター基板を用いて約 650 °C で 10 分間通電過熱し、基板表面に合成された試料の SEM 画像である。Fig.2(a)のニクロム基板表面の SEM 画像では、多数の繊維状の物質が絡みあった状態が確認された。Fig.2(b)の鉄クロム基板表面の SEM 画像では、チューブ状の物質が確認された。Fig.3(a),(b)はニクロム及び鉄クロムのヒーター基板表面に合成された試料の TEM 画像である。Fig.3(a)のニクロム基板表面の TEM 画像では、湾曲した中空構造を持ったチューブ状の物質が見られ、チューブ先端部に触媒金属と思われるものが確認できるものもある。Fig.3(b)の鉄クロム基板表面の TEM 画像では、直径 10nm 以下の多層ナノチューブと思われるものが多数確認された。Fig.4(a)、(b)はニクロム及び鉄クロムの基板表面のラマンスペクトル測定結果を示す。1590 cm^{-1} 付近に見られるピークは、グラファイト構造に起因するモードであり、G-band と呼ばれ、1350 cm^{-1} 付近に見られるピークは、不純物や欠陥に起因するモードであり、D-band と呼ばれている。G/D 比に着目すると、Fig.4(b)の鉄クロム基板表面のラマンスペクトルの方が G/D 比が良い。よって、ニクロム基板で合成された試料より、鉄クロムの基板で合成された試料が欠陥や不純物の割合が減少していると考えられる。今回、鉄クロム基板を用いて合成した試料の方が、ニクロム基板を用いて合成した試料より、欠陥や不純物の割合が少ない多層ナノチューブが合成できたが、その原因は現在調査中である。また現在、単層カーボンナノチューブの合成を目指し、ディップコートの際の条件や、触媒の担持法の改良の模索を行っている。

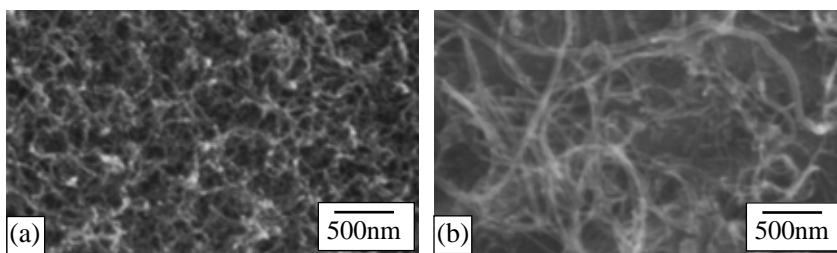


Fig.2 SEM image of the products on the surface of the heater consisted of (a)nichrome and (b)iron chrome.

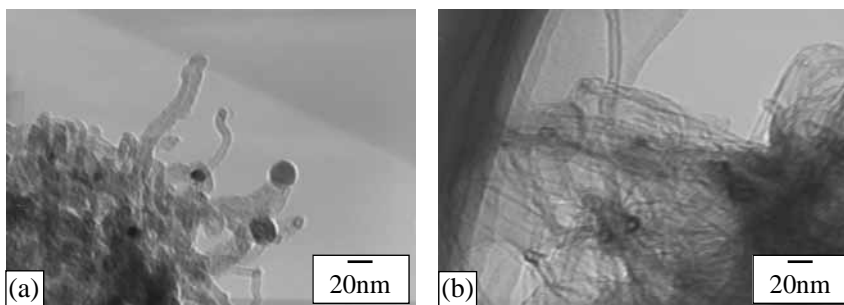
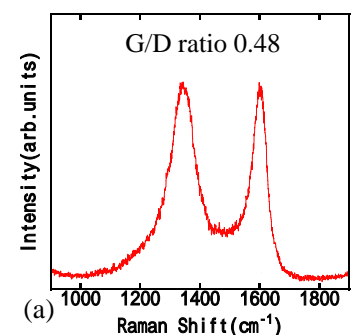
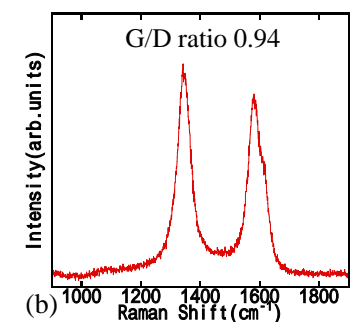


Fig.3 TEM image of the products on the surface of the heater consisted of (a)nichrome and (b)iron chrome.



(a)



(b)

Fig.4 Raman spectra of the surface of the heater consisted of (a)nichrome and (b)iron chrome.

- [1] Y.Zhang et al., Jpn.J.Appl.Phys. 41(2002)408-411
- [2] S.Maruyama et al., Chem.Phys.Lett.,360 (2002) 229-234
- [3] Y.Murakami et al., Chem.Phys.Lett.,385 (2004) 298-303