

サブマリン式基板加熱による カーボンナノチューブ合成法の開発

横 井 裕 之*

1. はじめに

持続可能な社会を築くために、省エネルギー・省資源化に資する革新的な技術開発が求められている。この課題解決に向けた材料開発への要請として、例えば機械的には軽量かつ強靱なこと、機能的にはナノスケールで電氣的・光学的に優れた特性を示すこと、資源面では偏在・枯渇の心配がないことなどの条件を満たす材料の開発が求められる。カーボン材料は、これらの条件によく適っていて、特に近年発見されたフラーレン¹⁾とカーボンナノチューブ²⁾をはじめとするナノカーボン材料には大きな期待が集まっている^{3~5)}。

カーボンナノチューブは、グラファイトのシート(グラフェンシート)を筒状に丸めた構造をしており、層数が1層のものを単層カーボンナノチューブ(SWCNT)、2層のものを二層カーボンナノチューブ(DWCNT)、それ以上のものを総称して多層カーボンナノチューブ(MWCNT)と呼ぶ。典型的なSWCNTの直径は1 nm前後で、長さが1 μm のオーダーとなる。SWCNTはグラフェンシートの巻き方により半導体にも金属にもなるため、電界効果トランジスタやナノ配線材料としての応用が期待されており、また比表面積が極めて大きな構造であるため超高感度ガスセンサー材料としても期待されている。DWCNTは、SWCNTに次いでアスペクト比が高い上にSWCNTよりも構造的に安定であるために、電界

放出材料としての用途などが検討されている。

SWCNTやDWCNTの応用の可能性はまだまだ広がりを見せているが、その用途開発、さらには実用化のためには低コストかつ高品質な大量合成法開発が欠かせない。そのため、これまでにアーク放電法⁶⁾やレーザー蒸発法⁷⁾、化学気相合成(CVD)法^{8~12)}などに基づくさまざまな合成法が開発されてきた。スーパーグロース法¹¹⁾のように大量供給体制構築に向けて大きく進展中のものもある。一方で、SWCNTやDWCNTの新規用途開発や自社の触媒技術応用などの可能性を探る際に、開発現場で合成技術を持っていれば試作品の試験結果をすぐにフィードバックして最適な試料を調達できるというメリットが期待される。そこで合成技術を試験的に導入して開発を進めることを考えたときに、上記の合成技術は真空チャンバーや高出力レーザー、チューブ炉等の初期投資を必要とする点でハードルが高い。われわれは、簡便なSWCNT・DWCNT合成技術を開発すれば、そのハードルが下がって研究開発の裾野が広がり、カーボンナノチューブの応用がさらに加速されるのではないかと考えた。

カーボンナノチューブの簡便な合成法としては、液相法^{13, 14)}が知られている。液相法では、触媒基板をアルコールなどの有機液体中で通電などにより600~1000℃に加熱することによって、有機液体を分解して基板上にカーボンナノチューブを合成することができる。必要な装置と器具は、三口~五つ口の蓋付きガラスフラスコと冷却管、電源(100~300 W)、放射温度計程度であり、放射温度計以外は一般の化学実験でも用いるような道

* Hiroyuki Yokoi 熊本大学大学院自然科学研究科マテリアル工学専攻 准教授 工学博士
Development of a Submarine-Style Substrate Heating Method for Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes

具立てである．このように手法は非常に簡便であったが，得られるカーボンナノチューブはほとんどの場合 MWCNT であった．SWCNT は，マグネトロンスパッタリングによりシリコン基板上に作製した 1 nm 厚のコバルト薄膜を触媒とした場合に得られるという報告があったのみである¹⁵⁾．しかも，その生成量は透過型電子顕微鏡で確認できる程度であり，ラマン分光法等で確認できるほどマクロな量は得られていなかった．また，合成手法は簡便であっても触媒は高度な製膜装置で作製する必要があるため，総合的には手軽な方法とはいえない面があった．

CVD 法では，ゼオライト等に担持した Co-Fe の 2 元系触媒^{16,17)}や，シリコン等の基板上にディップコートした 2 元系有機金属膜¹⁸⁾などが，高性能な SWCNT や DWCNT 合成用触媒として開発されている．これらの触媒は比較的作製が容易であるが，蒸着法ほど触媒と基板の密着性がよくない．液相法では，触媒が有機液体に直接触れる上に合成中に基板上で有機液体が激しく沸騰するため，触媒が溶出あるいは剥離してしまう(図 1)．そのため，液相法にはそういった簡便な高性能触媒が適用できないという問題があった．そこで，われわれは液相法を改良して，触媒基板を底面の開いた容器に入れて有機液体中に沈めることにより，触媒基板の周囲に気相空間を保持したまま基板加熱する方法を考案した^{19,20)}．本方法により，上記のゼオライト担持 Co-Fe 触媒を用いてエタノール下で基板加熱したところ，ラマン分光法でも確認できるほどマクロな量の SWCNT を再

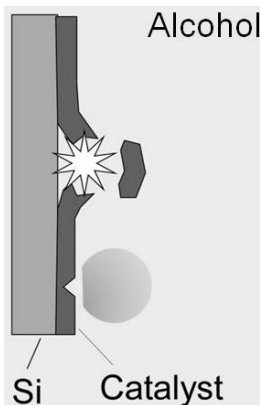


図 1 液相法において問題となる触媒の溶出と剥離

現性よく合成することに成功した．本稿では，その合成形態にちなんでサブマリン式基板加熱法と名付けた極めて簡便な SWCNT・DWCNT 合成方法について紹介し，その実用化への展望について議論する．

2. サブマリン式基板加熱法の概要

図 2(a)(b)にサブマリン式基板加熱装置の概略図を示す．前節で述べたとおり，基本的な装置構成は液相法とほぼ同じであり，触媒基板の周辺部分のみ大きく異なる．気相空間は，銅電極の端面を利用して残り 3 面をセラミックス板とガラス板で囲うことによって保持する．図 2 のように，触媒基板を鉛直に立てて配置する場合には，後面のセラミックス板上に触媒基板を固定し前面をガラス板にすることにより，放射温度計で基板温度の計測が可能となる．基板加熱は触媒基板とセラミックス板の間に挟んだカーボンヒーターを通电加熱

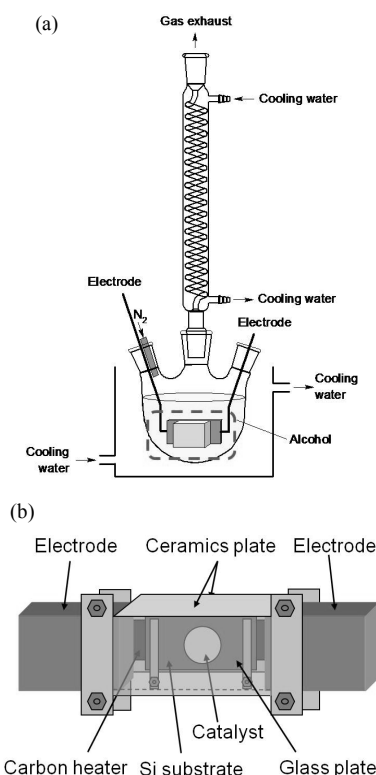


図 2 (a) サブマリン式基板加熱装置の概略図，(b) 触媒基板周辺 (a) の破線囲み部分) の拡大図．触媒基板を囲っている覆いの下面は開放されていて，そこから有機液体の蒸気が気相空間に侵入する

するか、あるいはシリコン基板に直接通電することにより行う。

高温の有機液体蒸気が酸素と触れると爆発する危険性があるため、基板加熱開始のしばらく前から基板加熱終了後に液中の泡発生が止まるまで、フラスコ中へ窒素ガス流入を行う。また、有機液体蒸気は冷却管で再凝縮させて回収する。触媒基板を有機液体中に沈める際、気相空間へ Ar ガスなどの不活性ガスを流し込む。これにより、静水圧によって気相空間内に有機液体が進入することを防ぎ、その後しばらくガス流入を続けることにより、気相空間内を不活性ガスで完全に置換する。

Ar ガスを流し入れながら、所定の合成温度まで基板を加熱する。Ar ガスを流入したままにするのは、SWCNT 等の合成条件に不適当な温度で有機液体蒸気が触媒にふれてアモルファスカーボン等の炭素不純物が生成することを防ぐためである。Ar ガス流入を停止すると、気相空間内の Ar ガスは底面の有機液体液面から輻射熱により蒸発する有機液体蒸気と置換される。この有機液体蒸気が触媒に達して、ナノチューブ合成の原料となる。所定の時間、基板温度を保持したのち、Ar ガス流入を再開する。気相空間内が Ar ガスで十分置換された頃を見計らって通電加熱を停止する。これにより、昇温時と同様に炭素不純物の生成を防ぐとともに、有機液体蒸気の凝縮によって有機液体が気相空間に侵入して生成物を流失することを防ぐ。基板温度が室温近くまで下がったのちに、Ar ガスと窒素ガスの流入を停止してフラスコの蓋を開けて基板を取り出すと、加熱中に赤熱していた中央部分に黒色の炭素物質が生成していることが観察される。

このように、本合成法では触媒が有機液体に一切触れないため、CVD 法などですでに開発された高性能な SWCNT・DWCNT 合成用触媒の利用が可能である。また、新規触媒の探索範囲も CVD 法と同等に広げることができる。サブマリ式基板加熱法は基本的に CVD 法の一つであるが、液相法の簡便さと CVD 法における触媒選択の自由度を兼ね備えていて、マクロな量で SWCNT の生成が確認された合成法の中で、最も装置構成が簡易で手順も簡単、自由度も高い手法といえる。

3. カーボンナノチューブの合成

SWCNT と DWCNT の合成実験例を紹介する。触媒としては、篠原らの報告^{16,17)}を参考にして、超安定 Y 型 (USY) ゼオライトに金属触媒 2.5 wt% を担持させたものを用いた。ここでは、概略を紹介する。USY ゼオライトとして東ソー株式会社製の HSZ-390HUA (ポア径 0.74 nm) を用いた。金属触媒の Co と Fe は酢酸塩の形で、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}$ (ALDRICH 製, 99.995%) と $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ALDRICH 製, 99.999%) を、ゼオライトに対してそれぞれの金属成分の重量比が 2.5 wt% となるように担持させた。触媒を担持させたゼオライトをメノウ製乳鉢で粉末に砕いて、ゼオライト 1 g に対して 40 ml の割合でエタノールを注ぎ、超音波分散器で分散させた懸濁液を作製した。触媒を塗布する基板には、1000℃の電気炉で 1 時間加熱して、表面に SiO_2 膜を形成させた Si 基板を用いた。触媒は、触媒懸濁液を Si 基板上に滴下して乾燥させる単純な滴下法により基板上に塗布した。

合成条件として、基板温度の設定のみを 700～1100℃の間で 50℃ごとに変えて、各基板温度での生成物を調査した。有機液体にはエタノール (nacalai tesque, 99.5%) を用い、合成時間は 10 分とした。走査型電子顕微鏡 (SEM, JEOL 製 JSM-6100) で生成物を観察したところ、基板温度 850℃と 900℃で合成した試料について、繊維状の物質が多く生成していることが確認された (図 3)。顕微ラマン分光装置 (日本ローパー社製, RS-RIP-2000, 励起波長 532 nm, レーザースポット径 10 μm) を用いてラマンスペクトルを測定したところ、

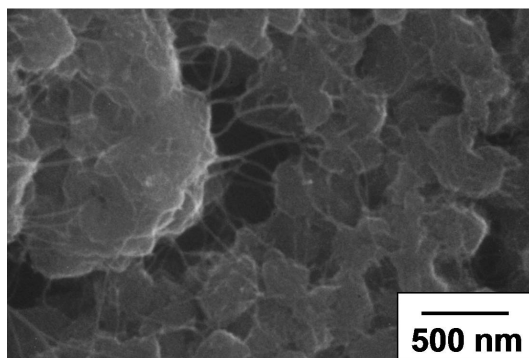


図 3 基板温度 900℃で合成した試料の SEM 画像

どちらの基板温度についても G バンドと D バンドの強度比である G/D 比は 0.6 強であり良好ではなかったが、SWCNT に由来する Radial Breathing Mode (RBM) が 232 cm^{-1} に観測された (図 4(a)(b))。D バンドが大きく観測されたことから、欠陥の多いアモルファスカーボン等の炭素物質が多く生成していると考えられるが、SWCNT も RBM が観測できるほどマクロな量が生成しているといえる。RBM に共鳴効果があるために、1 本の励起波長のみの結果から SWCNT の直径分布は議論できないが、RBM のピーク波数 $\omega\text{ [cm}^{-1}\text{]}$ と SWCNT の直径 $d\text{ [nm]}$ の間の関係式 $d=248/\omega$ を用いると、合成された試料には少なくとも直径約 1.1 nm の SWCNT が含まれていることがわかった。

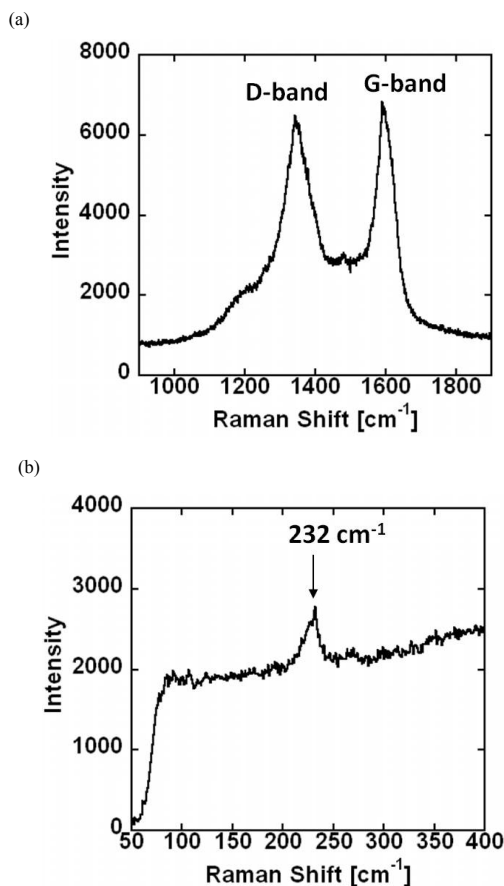


図 4 (a) 基板温度 900°C で合成した試料のラマンスペクトル (高波数領域), (b) 基板温度 900°C で合成した試料のラマンスペクトル (低波数領域)

さらに、基板温度 900°C で作製した試料の一部を高分解能透過電子顕微鏡 (HR-TEM, FEI 社製 TECNAI F20) で観察したところ、実際に SWCNT (図 5) や DWCNT (図 6) が生成物に含まれていることが確認された。生成物全体としては、SWCNT, DWCNT, MWCNT, アモルファスカーボン等の混合物であるが、図 6 に見られるように DWCNT のみが集合して生成している箇所が多く観察された。また、SWCNT についても多数がバンドル状になって生成している画像が多くの箇所で見られた。現時点では、触媒塗布もできるだけ簡便に行うために滴下により基板に塗布しているが、この方法では触媒の塗布密度が均一にならない。それぞれの層数のナノチューブが固まって

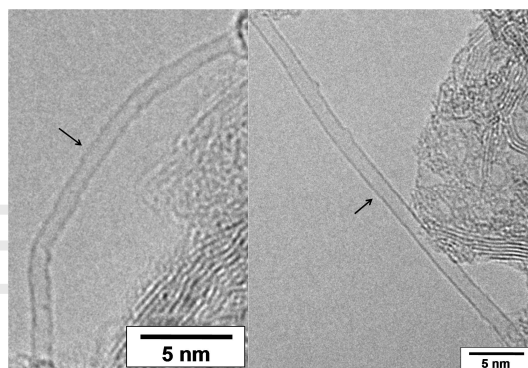


図 5 基板温度 900°C で合成した試料で観察された SWCNT の HR-TEM 画像 (矢印の箇所)

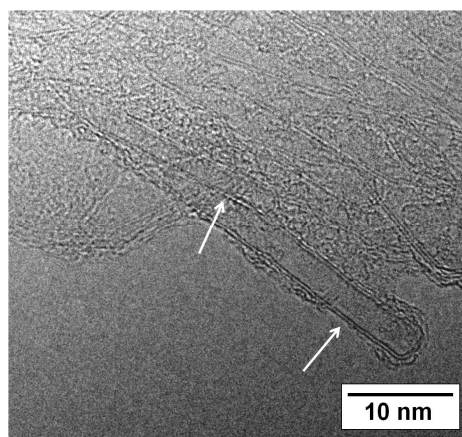


図 6 基板温度 900°C で合成した試料で観察された DWCNT の HR-TEM 画像 (矢印で示した箇所以外にもいくつか見られる)

生成している箇所があるということは、可能性の一つとしてそれぞれの層数のナノチューブ合成に最適な触媒塗布密度が局所的に実現していることを意味していると思われる。触媒塗布を精密に行うことにより、ナノチューブの層数選択性や純度を向上させることができる可能性が十分あると思われる。

4. 本技術実用化への展望

以上に述べたように、液相法の簡便さと CVD 法の触媒選択自由度を兼ね備えているサブマリニ式基板加熱法は、SWCNT あるいは DWCNT が合成できる方法の中で最も簡便な手法といえる。本技術を実用化するためには、①純度 (SWCNT, DWCNT 選択性を含む)、②生成量、③合成効率などの課題を解決していく必要がある。まずは、課題①純度が最も重要である。この課題については、触媒の種類と調製法、触媒塗布技術を検討することにより解決を図ることができると考えている。すでに、ゼオライト担持 Co-Fe 触媒について、それぞれの層数のナノチューブの選択的生成と触媒塗布密度の関連性について予備的な結果が得られていることから、課題解決の見込みは十分あると思われる。アモルファスカーボン等の不純物炭素についても、それぞれのナノチューブ合成に適した条件では生成が抑制されることが期待される。残りの課題②生成量、③合成効率などについても、そのような合成条件の最適化を進めていくことにより、向上が図られると考えている。

実用化に向けた道のりについては、本技術ならではの進め方があると考えている。少ない初期投資で簡便に SWCNT や DWCNT 合成技術開発に着手できるという特色に着目すると、本技術の実用化には 2 つのステップがあり得る。まずは小規模で手軽、かつ自由度も高い合成法として確立させれば、用途開発用ナノチューブを開発現場で調達するための合成法として利用する価値が出てくる。それぞれの用途開発に適したナノチューブの条件探索を開発現場で容易に行えれば、用途開発の裾野が広がるとともに開発が大いに加速されると期待される。その次のステップとして、大量合成に向けた装置の大型化といった展開があり得ると考えている。

最後に、本研究における共同研究者である百田寛技術職員と岩本知広准教授に心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley, *Nature*, **318**, 162 (1985)
- 2) S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991)
- 3) 遠藤守信, 飯島澄男 (監修), ナノカーボンハンドブック (エヌ・ティー・エス, 2007)
- 4) 齋藤理一郎, 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)
- 5) 齋藤弥八, 坂東俊治, カーボンナノチューブの基礎 (コロナ社, 1998)
- 6) C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee and J.E. Fischer, *Nature*, **388**, 756 (1997)
- 7) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C.-H. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer and R.E. Smalley, *Science*, **273**, 483 (1996)
- 8) P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith and R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 91 (1999)
- 9) W.E. Alvarez, F. Pompeo, J.E. Herrera, L. Balzano and D.E. Resasco, *Chem. Mater.*, **14**, 1853 (2002)
- 10) S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 229 (2002)
- 11) K. Hata, D.N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura and S. Iijima, *Science*, **306**, 1362 (2004)
- 12) T. Saito, S. Ohshima, T. Okazaki, M. Yumura and S. Iijima, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 6153 (2008)
- 13) Y. Zhang, M. Nishitani-Gamo, C. Xiao, T. Ando, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L408 (2002)
- 14) Y.F. Zhang, M.N. Gamo, C.Y. Xiao, T. Ando, *Physica B*, **323**, 293 (2002)
- 15) M. Nishitani-Gamo, T. Shibasaki, H. Gamo, K. Nakagawa and T. Ando, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 6329 (2007)
- 16) K. Mukhopadhyay, A. Koshio, N. Tanaka and H. Shinohara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1257 (1998)
- 17) K. Mukhopadhyay, A. Koshio, T. Sugai, N. Tanaka, H. Shinohara, Z. Konya and J.B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, **303**, 117 (1999)
- 18) Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, **377**, 49 (2003)
- 19) 横井裕之, 百田 寛, 岩本知広, 第 38 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム講演概要集, 152 (2010)
- 20) 百田 寛, 岩本知広, 横井裕之, 第 57 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 17-001 (2010)