カーボンナノチューブの製法の進展と成長機構*

田 中 一 義^{*1}

Development of Preparation Method and Growth Mechanism of Carbon Nanotubes

Kazuyoshi TANAKA^{*1}

Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto-Daigaku Katsura, Nishikyo-ku, 615-8510 Kyoto, Japan and Creative Research for Evolutional Science and Technology, Japan Science and Technology Agency (CREST-JST), Sanbancho Bldg., 5 Sanbancho, Chiyoda-ku 102-0085 Tokyo, Japan

(Received June 28, 2007, Accepted October 13, 2007)

1. はじめに

炭素材料のなかでも1985年に発見されたフラーレン¹⁾や1991年に発見されたカーボンナノチューブ (CNT)²⁾は特殊な球状あるいは円筒状の形を持っており、平坦な炭素面が積層したグラファイトとは異なるために通常の合成化学的方法で作るのは困難である。基本的な製法としては、原料炭素を高温にして炭素原子をいったん溶融あるいは気化させただけで、これが凝縮するときに準安定状態であるフラーレンやCNTの形状にもっていくプロセスが採用される。このようにCNTを炭素の液相や気相状態から成長させることは通常の合成化学的な手法と異なるために、生成CNTのファイナ構造制御の点における困難さを含んでいる点には若干注意しておくべきであろう。本稿では最近のCNTの製法の進展とその成長機構の考察を述べる。

2. CNTの製法の概括

CNTはグラファイトの1枚面（グラフェンあるいはグラフェンシートと呼ぶ）を巻いて中空の筒形にした形状を持っており、その直径はおおよそ数nmから数十nmの範囲にあり、長さは数十 μm に及ぶ。したがってCNTは極細の炭素繊維と見なせる部分もあるし、一部の電子的性質はグラファイトのそれと似たところがある。特にCNTでは、上述のように長さと直径の比（アスペクト比という）が1,000程度に及ぶために、両端の影響を事実上無視することができて、典型的な1次元物質と考えることができる。CNTにはその製法によってFig. 1のような単層CNT (SWNT) と多層CNT (MWNT) の2通りが存在する。SWNTは比較的細くて、数nm程度の直径を持つものが優勢であるが、MWNTでは各CNT層の層間距離が3.4 Å (0.34 nm) で²⁾、数層から数十層が同心状となり、直径は数十nmにまで及ぶかなり太いものがある。

まずMWNTは1991年に NEC 基礎研究所（当時）の飯島

Fig. 1 Models of SWNT and MWNT.

により、アーク放電法でフラーレンを作製した後の炭素電極のなかに発見された²⁾。これが「アーク放電法」である。一方、金属触媒を用いての「気相成長法（Chemical vapor deposition; CVD）」によるMWNTの作製はすでに1980年代から知られていた³⁻⁵⁾。ただしこの当時では、気相成長炭素繊維（Vapor-grown carbon fiber; VGCF）の前駆体としてMWNTが存在すると認識されていたニュアンスが強い。

一方SWNTは、1993年に金属微粒子を触媒として加えた炭素電極によるアーク放電のスズ中に発見された^{6,7)}。これはMWNTとは発生する場所が異なるが、同様に「アーク放電法」と呼ばれることがある。さらに金属微粒子を触媒として加えた炭素棒にレーザーを照射して炭素蒸発によってSWNTを作製する「レーザーアブレーション法」が1996年に発表された⁸⁾。またSWNTもCVD法によって作製できることが1998年に報告されるに至った⁹⁾。SWNTとMWNTの相違点をTable 1に纏めておく。

CNTの主な製法の分類についてはTable 2のようであるが、CNTを材料として使用することを基準に考えると、現在あるいは近未来において少なくとも以下の3点がポイントになることは明らかである。

- (1) 大量合成…高純度のSWNTについて必要不可欠。電界放出ディスプレイ (FED) 用途であれば、耐久性向上のためMWNT (DWNT) も必要。
- (2) カイラリティの制御…いわゆる作り分けの技術。金属・半導体の性質を出すために必要。せめて直径の制御だけでも行いたい。
- (3) 配列化と集積化…CNTの電子デバイス用途に対して必要になる。

Table 2からすると、これらの目的、特に(1)(2)のためにはCVD法が適していることになる。また最終節でふれるが、(3)についてもやはりCVD法が適している。したがって特に

* 平成19年2月23日 日本真空協会2月研究例会・日本表面科学会第53回表面科学研究会にて発表

^{*1} 京都大学工学研究科分子工学専攻（〒615-8510 京都市西京区京都大学桂）
科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業（JST-CREST）
（〒0075 東京都千代田区三番町5番地 三番町ビル）

Table 1 Features of single- and multi-walled nanotubes

Single-walled nanotube (SWNT)	Multi-walled nanotube (MWNT)
Diameter = 0.4–5 nm	Diameter = 2–50 nm
Layer number = 1	Layer number = 2–50
In bundle forms thin	Interlayer distance = 3.4 Å thick
• Remarkable quantum effect (Characteristic phenomenon for CNT)	• Mechanically robust
• Intriguing basic property	• Stable
• Transmittance of light (Dispersed with low conc.)	• Fewer quantum effect

Table 2 Preparation methods of CNT and their features

	Arc discharging method	Laser ablation method	CVD method
SWNT	Preparable (with catalyst)	Preparable (with catalyst)	Preparable (with catalyst)
MWNT	Preparable	Preparable	Preparable (with catalyst)
Reaction temperature	Higher than 3000°C	1000–4000°C	550–1200°C
Carbon source	Graphite	Graphite	Hydrocarbon
Catalyst	NiY, Co etc.	Mostly NiCo	Fe, Co, Ni etc.
Carbon impurity	A few	Middle~large amount	Middle~large amount
Yield	10 g/day	1 g/day	Several kg/day
Remark	Can prepare highly crystalline MWNT	Can prepare SWNT of high purity	A large-amount preparation method Prepare on a substrate

我が国における現状としては、CVD法について種々の改良法が施されつつある。

3. CVD法とCNT成長

Fig. 2にCVD法の概念を示す。CVD法はCNTの大量合成法としてのポテンシャルが最も高い方法であるが、従来は生成CNTに不純物や欠陥が多く含まれるとされてきた感がある。例えばその中の一つであるHiPCO法によるCNT生成物ではそのイメージが強かったが、最近日本を中心にCVD法がかなり改良されてきており、CVD法の位置付けも大きく変わりつつある。CVD法で扱う実験条件パラメータは多いが、CNTの合成で特に重要なのは触媒であり、その種類とサイズの選定、反応管への注入方式、被毒の避け方などが基本的課題となる。この意味でCVD合成法の開発・改良は、基本的に触媒工学の問題である。

ここでSWNTのCVD合成法を中心にターゲットを絞ると、この方式は以下のように、触媒をどのように原料気体を接触させるかによって、まず大きく3つの分け方がある。これらを**Fig. 3**に示す。

固定層型CVD法（基板成長法）では固定基板を用いてその表面に触媒を載せておく。そうして主に基板からCNTを成長させるが、このように基板上で成長させるのはCVD法

Fig. 2 CVD method for MWNT preparation. **Fig. 3** Typical CVD method. (a) utilizes a substrate on which the catalyst is placed. Neither (b) nor (c) are equipped with the substrate, and the catalyst is introduced into the reaction vessel with spraying or mixing in a source gas.

によらねば不可能である。例えば**Fig. 4**は、アセチレンガスを原料としてCo触媒を用いて得られた配向MWNTである¹⁰⁾。さらにCo-Mo系のような二成分にすることで、**Fig. 5**のように触媒活性の向上が見られている¹¹⁾。

この方法の延長上にはアルコールCVD法¹²⁾及びスーパージグロース法¹³⁾などがある。アルコールCVD法ではエタノールを原料ガスとしてMo-Co触媒を用いて基板に垂直配向したSWNTが合成できており、tube長さは5μm程度である¹²⁾。生成CNTの写真を**Fig. 6**に示す。

またスーパージグロース法では、微量の水分を原料ガスに添加することにより純度99.98%で長さ2.5 mmのSWNTの合成に成功している。この水分添加によってSWNTの初期成長率と触媒寿命が延びたものと説明されている¹³⁾。水分添加が重要な因子となっていることを示す実験結果が**Fig. 7**である。しかしスーパージグロース法によるSWNTは、あまり大量には供給できない欠点がある。

Acetylene

reaction time : 1 hour, reaction temperature : 880 °C

Fig. 4 Preparation of oriented MWNT by the thermal CVD method¹⁰⁾.

Fig. 5 Cooperative effect of Co and Mo catalysts¹¹⁾. The total carbon yield on the Co: Mo ratio.

次に流動層型 CVD 法では、細孔を有するアルミナ、マグネシア、ゼオライト、シリカなどにナノ微粒子として調製した触媒金属 (Fe, Co, Ni, Mo など) を担持させた反応系を用いるもので、担持体によって触媒の安定性が図れるなどの特徴がある¹⁴⁾。特にマグネシアを高温にして Co などの触媒ナノ微粒子を安定化させることにより、触媒調製と CNT 作製反応が容易に行える。この方法で不純物の少ない SWNT や二層 CNT (DWNT) が高効率で作製できて、酸処理によってマグネシアを除去できる。これによって得られた DWNT を Fig. 8 に示す¹⁵⁾。

一方、気相流動型は、トルエン、ベンゼン、メタンなどの反応ガスとともに触媒も導入する方式である。このときの反応ガスは、条件によっては触媒の「溶媒」ともなり、触媒の分散性を良好にすることができる。

米国テキサスのライス大学のベンチャー会社から出ている市販品 SWNT は高圧 CO 不均化反応 (HiPCO 法) によって合成されている¹⁶⁾が、これは典型的な気相流動型の合成法である。

この方法は高圧の一酸化炭素と鉄カルボニル触媒の蒸気を瞬時に反応させるものであり、世界的な標準 CNT 試料として多用されている。しかし不純物 (鉄ナノ粒子) が多く付着しており (Fig. 9), ユーザーとしてはこの精製のためにかなりの原試料が消費され、また時間と労力も費やす必要がある。

これらの欠点を補うために、気相流動型の発展型として直噴熱分解合成 (Direct injection pyrolytic synthesis: DIPS) 法が、現在、つくばの産業技術総合研究所において開発されている¹⁷⁾。これは触媒 (Fe-Mo-Li 系) と反応促進剤を含む原料をスプレー噴霧して高温の加熱炉に導入し SWNT を合成する方式で、触媒利用効率を高めると同時に、Fig. 10 のように合成された SWNT の構造欠陥や触媒混入が少なくなるという利点がある。

4. CNT の成長機構

CVD 法における CNT の成長機構は触媒と密接に関係しているので、触媒の作用機構を調べるのがその情報と知見を与える。古典的な考察と言えるものには、1972 年の Baker らによるもの¹⁸⁾、1984 年の Tibbetts によるもの¹⁹⁾がある。前者ではアセチレンを原料ガスとして、触媒金属 (Ni) から炭素フィラメントが成長するモデルを提案しており、後者ではメタンと水素の混合ガスを原料として Fe 触媒から成長する炭素ファイバーが、いわゆる tube 状構造をとると熱化学的な観点から提案している。

よく用いられる作業仮説としては VLS (Vapor-Liquid-Solid) モデルがあるが、これは炭素の蒸気 (あるいはメタン、アセチレン、一酸化炭素など) が高温の触媒 (Fe, Co, Ni など) に溶けて液体状態となり、これが冷却されて固体になって CNT が生成するという単純なものである。この固化現象が起こる理由として、触媒粒子内部の温度勾配と濃度勾配の 2 つの可能性が考えられている。

CVD 法で用いる炭素原料としては、メタン、アセチレン、トルエンなどの炭化水素原料、一酸化炭素原料 (例えば HiPCO 法)、アルコール原料などに分けられるが、これらか

Fig. 6 Vertically aligned growth of SWNT with the alcohol method¹²⁾.

Fig. 7 Effect of water addition upon SWNT formation. It is shown that there is the most appropriate amount of added water^{13b)}.

Fig. 8 Double-walled CNT (DWNT) prepared with Co/MgO catalyst¹⁵⁾.

ら CNT が生成する機構は異なるという可能性が考えられている。すなわち炭化水素原料の中では、単結合のみを含むもの<芳香環を含むもの<三重結合などを含むものの順に反応性が高くなるとされている。さらに、CNT を作製するための CVD 法触媒に焦点を当てて考えると、これらは CO/H₂ の原料ガスから液状の炭化水素を合成するための反応 (Fischer-Tropsch 合成と言う)

Fig. 9 SWNT prepared by the HiPCO method (as produced)¹⁶⁾.

に用いる触媒 (Fe, Co, Ni などとマグネシア, アルミナなどの担持体の組合せを用いる) に酷似している。なお、このとき反応の副生成物として炭素が生成する。

一般に CNT 作製のための CVD 法では、触媒ナノ微粒子を用いると良好な結果を与えることが明らかにされてきている。また、触媒表面を生成 CNT あるいはアモルファス炭素が被毒してしまわないことが活性持続に繋がる。特に上述したように、原料ガス中に水分を添加して触媒表面を被毒する析出炭素をエッチング効果によって取り除くことは、触媒活性の維持の上で、大変重要であることが認識されつつある。

さらに、直径を制御したナノ粒子触媒であるほどカイラリティ分布が少なくなることで、触媒粒子を小さくするほど凝集しやすくなるために均一で小さなナノ粒子触媒を作ることの工夫、二成分系以上にすれば活性が向上すること、原料ガスにチオフェンなどの含イオウ分子を混合すると MWNT が成長しやすくなること²⁰⁾、原料ガスと触媒の金属種のマッチング、などについての知見が順次得られている。さらにごく最近では、金や銀のナノ粒子から CNT が成長するとの報告²¹⁾もなされ、金属ナノ微粒子の CNT 触媒としての働きにますます興味を持たれている。

5. おわりに

CNT の製法の確立からさらに進んで、その利用分野を開

Fig. 10 SEM and TEM pictures of SWNT (as grown) prepared by DIPS method¹⁷⁾.

拓することは重要である．そのためにはCNTの確実な物性データが必要になる．これまで多くのCNT測定データが発表されてきているが，筆者としてはやっと最近になって欠陥や不純物を極少に抑えた「まとも」なSWNT試料が出はじめ，しかもかなり大量に供給できる目処が立ってきたために，ここに至ってより多角的な測定実験による信頼に足る特性データを得ることが可能になってきたと考えている．

CNTの利用分野に繋がる話としては，例えばCVD法では触媒を用いるので，これをパターンニングして原料ガスを導入すれば，そこからCNTが成長させることによって集積化やパターン配線などが可能になる．これについては従来からもある程度考えられているが，パターンニングした触媒をさらに電界配向させる方法や，CNTを分散させた溶液中に基板を浸して表面化学修飾やマイクロコンタクトプリンティングなどを併用する方法によって，CNTを基板上に配列させる可能性を高められよう．

CNTは単なるナノ電子デバイス部材だけではなく，さらに超軽量性や超高強度素材としての可能性も射程に入れて，航空機用部材などにに向けた用途もありうる．さらにバイオ方面への展開として，パイ電子系の持つ生体活性や導電性を生かしつつ，細菌培養メッシュや人工神経などの再生医療用の材料にも使える可能性があると考えられる．

CNT合成と成長機構の研究進展についてはいくつかの参考書²²⁻²⁴⁾にも纏められているので，必要に応じて参照されたい．

謝辞

九州大学先導研の吾郷浩樹氏と産総研の齋藤 毅氏には資料を提供頂きました．この場を借りてお礼申し上げます．

〔文 献〕

- 1) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley: *Nature*, **318** (1985) 162.
- 2) S. Iijima: *Nature*, **354** (1991) 56.
- 3) 遠藤守信，小山恒夫，特公昭62-242公報（出願日1982/4/10）．
- 4) 荒川公平，特許1532575（出願日1983/9/6）．
- 5) H. G. Tennent, USP 4663230 (1987)，出願日1984/12/6; JPとしては1987, 1988.
- 6) S. Iijima and T. Ichihashi: *Nature*, **363** (1993) 603.
- 7) D. S. Bethune, C. H. Chiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R.

- Savoy, J. Vazquez and R. Beyers: *Nature*, **363** (1993) 605.
- 8) A. Thess, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. T. Tomanek, J. E. Fisher and R. E. Smalley: *Science*, **273** (1996) 483.
- 9) a) H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley: *Chem. Phys. Lett.*, **260** (1996) 471, b) H. M. Cheng, F. Li, G. Su, H. Y. Pan, L. L. He, S. Sun and M. S. Dresselhaus: *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998) 3282; c) H. M. Cheng, X. Sun, S. D. M. Brown, M. A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus: *Chem. Phys. Lett.*, **289** (1998) 602.
- 10) H. Ago, T. Komatsu, S. Ohshima, Y. Kuriki, M. Yumura: *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 79.
- 11) H. Ago, S. Ohshima, K. Tsukagoshi, M. Tsuji, M. Yumura: *Curr. Appl. Phys.*, **5** (2005) 128.
- 12) a) Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo and S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.*, **385** (2004) 298; b) S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami and T. Edamura: *Chem. Phys. Lett.*, **403** (2005) 320.
- 13) a) K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura and S. Iijima: *Science*, **306** (2004) 1362; b) D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, K. Mizuno, M. Yumura and S. Iijima: *Phys. Rev. Lett.*, **95** (2005) 056104.
- 14) H. Ago, K. Nakamura, S. Imamura and M. Tsuji: *Chem. Phys. Lett.*, **391** (2004) 308.
- 15) W. Z. Li, J. G. Wen, M. Sennett and Z. F. Ren: *Chem. Phys. Lett.*, **368** (2003) 299.
- 16) P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley: *Chem. Phys. Lett.*, **313** (1999) 91.
- 17) a) T. Saito, S. Ohshima, W.-C. Xu, H. Ago, M. Yumura and S. Iijima: *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 10647; b) T. Saito, W.-C. Xu, S. Ohshima, H. Ago, M. Yumura and S. Iijima: *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 5849; c) 齋藤 毅：工業材料（日刊工業新聞社），55, No. 1 (2007) 85; d) 齋藤 毅，大嶋 哲，湯村守雄，飯島澄男，日本物理学会誌，62, No. 8 (2007) 591.
- 18) R. T. K. Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, F. S. Feates, R. J. Waite: *J. Catal.*, **26** (1972) 51.
- 19) G. G. Tibbetts: *J. Cryst. Growth*, **66** (1984) 632.
- 20) H. Ago, S. Ohshima, K. Uchida and M. Yumura: *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 10453.
- 21) D. Takagi, Y. Homma, H. Hibino, S. Suzuki and Y. Kobayashi: *Nano Lett.*, **6** (2006) 2642.
- 22) 化学フロンティア2 カーボンナノチューブ，（田中一義編），（化学同人，京都，2001），第2-5章．
- 23) カーボンナノチューブの基礎と応用，（齋藤理一郎，篠原久典共編），（培風館，東京，2004），第2, 10章．
- 24) ナノカーボンハンドブック，（遠藤守信，飯島澄男監修），（エス・ティー・エス，東京，2007），1編2章．