ポーラスガラスを用いた SWCNT の作製とその応用

鈴木 信三^a^a 京都産業大学 理学部 物理科学科 (〒 603-8555 京都府京都市北区上賀茂本山)

Preparation of SWCNT by Utilizing Porous Glass, and its Application

Shinzo SUZUKI^a^a Department of Physics, Kyoto Sangyo University (Kamigamo-motoyama, Kita-ku, Kyoto-shi, Kyoto 603-8555)**Keywords** : Carbon Nanotube, Porous Glass, Alcohol CVD Technique

1. はじめに

黒鉛, ダイヤモンド, C_{60} 等の球殻状炭素クラスター(フラーレン類)に続く炭素ナノ構造体の新しい形態(同素体)として, 飯島によりカーボンナノチューブの電子顕微鏡像が示されて¹⁾から, 本稿執筆時点でおおよそ四半世紀以上が経過した。本稿では, はじめに単層カーボンナノチューブの特徴とその作製法について主に生成過程の理解を目指す立場からその概略を説明した後に, 本題であるポーラスガラス(多孔質ガラス)を用いた単層カーボンナノチューブの作製法について述べる。またその応用の可能性についても触れておきたい。

2. 単層カーボンナノチューブ(SWCNT)について

2. 1 単層カーボンナノチューブの特徴

単層カーボンナノチューブには, 様々な直径やねじれ方のものが存在し, その幾何学的構造(直径とねじれ方)は, 1枚のグラファイトシートを丸めたときの丸め方によって定めることができる。斎藤らは, 異なる単層カーボンナノチューブを区別するための方法として, カイラルベクトルという概念を導入した。その詳細は, 斎藤による参考書²⁾を参照してもらうとして, ここでは(1)カイラルベクトルの指数が二つの数字の組(n,m) (カイラル指数)であらわされること, (2)単層カーボンナノチューブの幾何構造(直径やねじれ方)はこの指数によって決まること, (3)単層カーボンナノチューブには金属的/半導体的性質をもつものが存在するが, その電子状態もこのカイラル指数(n,m)によって決まること, だけ知っておいて欲しい。

2. 2 単層カーボンナノチューブの主な作製法

単層カーボンナノチューブの作製法は, 大まかには以下の3種類に分類することができる。

(1) 高温レーザー蒸発法: 金属を含む黒鉛(グラファイト)棒を, 電気炉により高温に保たれた不活性ガス(アルゴン, 窒素など)雰囲気中でパルスレーザーを用いて蒸発させることにより, 単層カーボンナノチューブを含むススを作製する方法である²⁾。これまでに試みられた様々な作製方法の中で,

この方法で得られる単層カーボンナノチューブの純度がいちばん高いことが知られており, 単層カーボンナノチューブの生成過程を調べる実験には向いている。しかしながら, 得られる単層カーボンナノチューブの量が著しく少ないために, 工業的な規模での大量合成には向かないという欠点がある。

(2) アーク放電法: この方法は, C_{60} などのフラーレン類を作製するのに使用したアーク放電装置をそのまま利用して, 金属を含む金属-炭素混合ロッドを不活性ガス中でアーク放電により蒸発させることにより, 単層カーボンナノチューブを含むススを作製する方法である⁴⁾。高温レーザー蒸発法を用いて詳しく調べられた最適作製条件を参照すれば, 例えば Ni/Co 炭素混合ロッドを窒素ガス雰囲気中でアーク放電させることにより, 比較的純度の高い単層カーボンナノチューブを含むススを得ることができる⁵⁾。この方法は高温レーザー蒸発法に比べると, 単層カーボンナノチューブを含むススを短時間で比較的多く作製することが可能になるが, 同時に生成する無定形炭素や金属微粒子などの不純物が得られたススに比較的多く含まれているため, 高純度の単層カーボンナノチューブを得るためには得られたススから後でこれらの不純物を除去する必要がある。

近年この欠点を補うために, 水溶液中に界面活性剤や DNA 分子などの分散剤を用いて単層カーボンナノチューブを水溶液中に分散する方法が開発されたことから⁶⁾, これらの不純物と単層カーボンナノチューブを超遠心分離操作により簡便に分離精製することができるようになった。また Zheng らによって開発された2液相を用いた分離精製法を用いれば⁷⁾, 例えばアーク放電法により作製された単層カーボンナノチューブから金属/半導体的性質をもつものをスケールアップした状態で簡単に分離精製することもできるようになった。初期段階の分離精製法がさらに進歩すれば, アーク放電法も単層カーボンナノチューブの作製法としてはかなり有力な方法の一つになり得ると考えられる。

(3) アルコール CVD 法: 丸山らによって開発された方法⁸⁾である。この方法では, 単層カーボンナノチューブを生成する触媒としての役割をもつ金属微粒子を, ガラス素材(ゼオ

ライト)や基板(シリコン⁹⁾、サファイヤ¹⁰⁾など)に担持させた後に、炭素源としてエタノールなどのアルコールを流しながら電気炉中で加熱することにより、金属触媒表面上でアルコールを分解して炭素を供給して単層カーボンナノチューブを作製する。この方法の特徴としては、黒鉛(グラファイト)ではなくアルコールを炭素源として用いるために、比較的低い雰囲気温度(700℃～800℃程度)で単層カーボンナノチューブを作製できること、基板に垂直または平行に単層カーボンナノチューブを生やせること^{9),10)}、高温レーザー蒸発法、アーク放電法に比べて装置が簡便なため、工業的規模のスケールアップをしやすいことが利点としてあげられる。しかしながら得られる単層カーボンナノチューブの直径分布が他の方法にくらべると一般には幅広く、また作製条件によっては得られた単層カーボンナノチューブの欠陥が多い場合もあるので注意が必要である。

アルコール CVD 法におけるこれらの欠点を改良する取り組みも行われている。単層カーボンナノチューブの直径分布制御については、e-DIPS 法¹¹⁾という、金属触媒微粒子をミセル状にした状態で高温雰囲気の電気炉中を炭素源と一緒にフローさせながら単層カーボンナノチューブを作製する方法が産総研の斎藤らにより開発されて、直径分布の比較的狭い高純度の単層カーボンナノチューブが得られるようになった。ただし、単一のねじれ方をもつ単層カーボンナノチューブを得ようとする、一般的には単層カーボンナノチューブの収率が低くなる傾向があり、目的に応じて作製条件を選ぶ必要があるということに注意する必要がある。

CVD 法では、比較的長い単層カーボンナノチューブを得ることも可能である。産総研の畠らによって開発されたスパーグロース法¹²⁾では、基板から垂直にマッチ棒の頭程度(1 mm 程度)の長さのナノチューブが得られたとの報告がなされた。この方法をもとにして日本ゼオンは現在プラントを立ち上げ、工場規模でのカーボンナノチューブの生産を開始している¹³⁾。この状況は、ちょうど燃焼法が発達して工場規模での C₆₀ の生産ができるようになり、今では普通の試薬として販売されている状況に類似しているかもしれない。単層カーボンナノチューブの場合には、純度や長さの制御など、C₆₀ よりもクリアするべき課題は多いものの、将来的には同様の状況になる可能性を期待したい。

3. ポーラスガラスを用いた単層カーボンナノチューブの作製法

3. 1 ポーラスガラスの特徴

アルコール CVD 法を開発した丸山論文によれば、触媒としての金属微粒子を担持する場としてのガラス素材は特定の構造をもった特定の種類のゼオライトだけが有用であり、他の素材では単層カーボンナノチューブがうまく作製できなかった。単層カーボンナノチューブを作製するのに適した金属微粒子が担持される場としては、他の素材でも可能性があることが強く期待される。実際、本稿でこれから述べる内容は、筆者が偶然、長澤 浩 氏(株)環境レジリエンス)より分相法ポーラスガラスの存在を教えていただき、実際に単層カーボンナノチューブの作製に試してみようと思ったことから始

まっている¹⁴⁾。

単層カーボンナノチューブを作製する担持体としてみた場合の分相法ポーラスガラスの特徴としては、(1)孔径を数 nm～数百 nm 程度まで自由に変えたガラス素材が作製可能なこと、(2)どのような形状(粒状、板状など)のものでも原理的にはポーラスガラス素材にできること、の 2 点があげられる。もしもゼオライトと同様に単層カーボンナノチューブを成長させる金属微粒子がうまく担持される条件が見出せれば、単層カーボンナノチューブを色々な形の素材に生やすことが可能になるだろうと考えられる。また、単層カーボンナノチューブの生成過程を理解する立場としては、ポーラスガラスの孔径依存性から新しい実験的知見が得られる可能性が考えられる。そこで早速、長澤氏より様々な孔径で作製された分相法ポーラスガラスのサンプルを提供していただき、アルコール CVD 法による単層カーボンナノチューブ作製を試みた。

実験で使用したポーラスガラスは、ホウ珪酸ガラスを分相法により 6 nm～100 nm の間で孔径を制御して作製したものであり、ガラス素材の大きさとしては数 μ 程度の粒状のものをを用いた。粒状のガラス素材は、比表面積が大きくなるため金属微粒子が担持しやすいと考えられ、単層カーボンナノチューブが生成しやすいと期待される。

3. 2 ポーラスガラスを用いた単層カーボンナノチューブの作製

アルコール CVD 実験装置は、基本的に丸山らの装置と同じ構成であり、電気炉により雰囲気温度を変えられるようにした石英管中に、あらかじめ金属微粒子を担持させたポーラスガラスをおいて、炭素源としてのアルコール(エタノール)を流しながら 700℃～850℃程度に 30 分間加熱した。担持される金属微粒子の種類としては、ここではコバルト(Co)を用いて、ポーラスガラスに対して 3 wt% の比率になるようにして実験を行った。

コバルト(Co)微粒子がポーラスガラスに担持した直後は、ガラス素材は全体的に青い色を示す。そのガラス素材を電気炉で加熱しながら炭素源としてのアルコールを流すことにより、金属微粒子上でアルコールが分解して炭素(スス)が析出し、素材の色が黒く変化した。このスス中に単層カーボンナノチューブが存在しているかどうかを評価するため、以下に述べるラマン分光法による分析評価を行った。

よく知られているように、単層カーボンナノチューブの存在を調べるためには、ラマン散乱分光法が検出感度の高い方法として用いられている。単層カーボンナノチューブの場合、ラマン活性な振動モードとして G バンド(1590 cm⁻¹ 付近)と、ラジアル・ブリージング・モード(RBM) (200 cm⁻¹ 付近)の 2 種類が存在する。G バンドの強度自身、または、欠陥や不純物による D バンド(1350 cm⁻¹ 付近)と G バンドとの強度比を比べることで、異なる作製条件で得られたスス中における単層カーボンナノチューブの収率(または純度)を比較することができる。また RBM のピーク分布を調べて比較することにより、得られた単層カーボンナノチューブの直径分布を比較することができる(ピーク位置は、生成した単層カーボンナノチューブの直径におおむね反比例する)。図 1 に雰囲気温度 850℃でポーラスガラス素材上に作製した単層カーボ

ンナノチューブについて、ポーラスガラスの孔径を 6 nm ～ 100 nm まで変化させた場合の G バンド付近のラマンスペクトル変化の様子を示す。ポーラスガラスの孔径の違いにより、得られる単層カーボンナノチューブの強度が大きく変化していることがわかる。この実験条件の範囲では、孔径が 16 nm のものが単層カーボンナノチューブの収率がいちばん高かった。図 2 には同じ雰囲気温度で作製した単層カーボンナノチューブの RBM の分布について、孔径を 6 nm ～ 16 nm まで変化させた場合のラマンスペクトル変化の様子を示す。G バンドの場合と同様に、ポーラスガラスの孔径が 16 nm の場合が最適条件であること、また、孔径が大きくなると 150 ～ 200 cm^{-1} 付近の、より波数の大きなピーク群が目立ってくるということがわかる。これは、より直径の太い単層カーボンナノ

チューブが生成していることを示していると考えられる。

ポーラスガラスの孔径依存性の他に、雰囲気温度依存性、炭素源としてのアルコール供給量依存性等について調べた結果をもとにして、現在、ポーラスガラスの孔径変化が単層カーボンナノチューブの直径分布に与える影響について考えられるモデルを図 3 に示す。数 nm ～ 10 nm 程度の、ポーラスガラスの孔径が小さい場合、多孔質ガラス内に担持された金属微粒子から単層カーボンナノチューブが生えるためには、アルコールを分解する速度が十分に速い必要があるため、作製雰囲気温度を上げる必要があると考えられる。一方、ポーラスガラスの孔径が 10 nm を超える場合には、比較的低い雰囲気温度でもアルコールの供給量が多くなるため、単層カーボンナノチューブが作製しやすい条件になるが、同時に無定形

図 1 ポーラスガラスを用いて作製した単層カーボンナノチューブの G バンド領域 (1250 ～ 1850 cm^{-1}) におけるラマン散乱スペクトル

図 2 ポーラスガラスを用いて作製した単層カーボンナノチューブの RBM 領域 (100 ～ 350 cm^{-1}) におけるラマン散乱スペクトル

図 3 ポーラスガラスを用いたアルコール CVD 法による単層カーボンナノチューブの生成モデル

炭素も生成しやすいため、全体として単層カーボンナノチューブの生成量は減少すると考えられる。また、金属微粒子の直径分布はこの実験では制御されていないので、孔径の大きい場合には、様々な直径分布の金属微粒子に対応してより太い直径を持つ単層カーボンナノチューブも生成しうると考えられる。

4. 単層カーボンナノチューブ-ポーラスガラス複合体の応用について

以上みてきたように、ポーラスガラスを用いてアルコール CVD 法を適用することにより、比較的効率よく単層カーボンナノチューブを作製できる条件があることが分かった。他のガラス素材(ゼオライト)と比較しても、最適化すれば単層カーボンナノチューブの収率を高くすることができるため、ポーラスガラスは単層カーボンナノチューブ作製のために金属微粒子を担持させる素材として優れた素材であると考えられる。

ここでは、単層カーボンナノチューブ-ポーラスガラス複合体の応用を目指して、板状の多孔質ガラスに単層カーボンナノチューブの作製を試みた結果について紹介する。ポーラスガラスは、どのような形状のものでも多孔質の素材にすることが可能なため、ここではポーラスガラス板材(幅 10 mm, 長さ 40 ~ 50 mm, 厚さ数 mm 程度)を用いて単層カーボンナノチューブ作製を試みた¹⁵⁾。

図 4 に 10, 30, 50, 100 nm の孔をあけたポーラスガラスの板材の写真を示す。孔径が小さい場合(10 nm, 30 nm)には、可視光に対してほぼ透明な材料であるために、単層カーボンナノチューブを生やす密度がそれほど大きくなければ、このまま光学材料として使用できる可能性がある。対照的に、孔径が大きな場合(50 nm, 100 nm)では、板材は見た目が光の乱反射により白っぽくなっていることがわかる。

粒状のポーラスガラスの場合と同様に、これらの板材にコバルト微粒子を担持させたのちにアルコール CVD 法により単層カーボンナノチューブ作製を試みた。図 5 に、孔径が 30 nm, 100 nm の場合のポーラスガラス板材の写真を示す。板材が一様に黒く変化していることが分かる。孔径 100 nm の場合の板材の顕微ラマンスペクトルの結果(励起波長は

図 4 単層カーボンナノチューブを作製する前の板状ポーラスガラス(左から順に孔径が 10 nm, 30 nm, 50 nm, 100 nm のもの)

532 nm と 633 nm の 2 種類)を図 6 に示す。単層カーボンナノチューブ由来の G バンドと RBM 領域にラマンピークが現れていることから、確かに板状ポーラスガラス素材にも単層カーボンナノチューブを作製できることが確認された。

5. まとめと展望

以上見てきたように、ポーラスガラスはアルコール CVD 法を用いて単層カーボンナノチューブを作製するための素材として優れた性質を持っていると考えられる。ガラス素材であることから、ゼオライトの場合と同様に¹⁶⁾単層カーボンナノチューブの作製後に酸処理やアルカリ処理により単層カーボンナノチューブだけを取り出すことも可能だと考えられるが、ポーラスガラス上に作製された単層カーボンナノチューブは、通常の超音波処理ではガラスから簡単にはがれにくく丈夫であることが予備的実験により分かってきたので、単層カーボンナノチューブとポーラスガラスの複合体としての利用、例えば電極材料や完全黒体などの利用が考えられる。現在ポーラスガラス板材の表面に単層カーボンナノチューブを効率よく生やす条件を探索中であり、更なる発展が期待される。

図 5 アルコール CVD 法により単層カーボンナノチューブを作製した後のポーラスガラス素材(孔径が 30 nm のものと 100 nm のもの)

図 6 アルコール CVD 法により単層カーボンナノチューブを作製した後のポーラスガラス素材のラマンスペクトル(励起波長: 532 nm (点線)および 633 nm (実線))

謝 辞

本稿で述べた研究成果は、筆者が東京都立大学(現在の首都大学東京)理学部化学科および京都産業大学理学部物理学科に在籍中に得られたものである。これらの研究を遂行するにあたり、東京都立大学においては阿知波洋次教授をはじめとする研究室スタッフの皆さん、当時物理学科に所属されていた片浦弘道博士(現在、産総研)、筆者が所属した研究室の学部4年生、大学院生(青木陽介君)の皆さんに大変お世話になった。また京都産業大学においても、多くの卒研究生(学部4回生)、大学院生(水澤崇志君、松岡朗平君)の皆さんに実験や結果の議論を通じて大変お世話になった。分相法ポーラスガラスのことを教えて頂いた長澤 浩 氏(株環境レジリエンス)からは、ポーラスガラスのサンプルの提供のみならず、単層カーボンナノチューブ-ポーラスガラス複合体の応用の可能性についても貴重なコメントを頂いた。ここにあらためて感謝の意を表します。

(Received May 31, 2017)

文 献

- 1) S. Iijima ; *Nature*, **354**, 56 (1991).
- 2) 齋藤理一郎 ; フラーレン・ナノチューブ・グラフェンの科学(共立出版, 2015).
- 3) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H.

- Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, R. E. Smalley ; *Science*, **273**, 483 (1996).
- 4) D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers ; *Nature*, **363**, 605 (1993).
- 5) Y. Makita, S. Suzuki, H. Kataura, Y. Achiba ; *Eur. Phys. J. D*, **34**, 287 (2005).
- 6) S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman ; *Science*, **298**, 2361 (2002).
- 7) C. Y. Khrpin, J. A. Fagan, M. Zheng ; *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 6822 (2013).
- 8) S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno ; *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 229 (2002).
- 9) Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama ; *Chem. Phys. Lett.*, **374**, 53 (2003).
- 10) H. Ago, K. Imamoto, T. Nishi, M. Tsuji, T. Ikuta, K. Takahashi, M. Fukui ; *J. Phys. Chem. C*, **113**, 13121 (2009).
- 11) T. Saito, S. Ohshima, T. Okazaki, S. Ohmori, M. Yumura, S. Iijima ; *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 6153 (2008).
- 12) K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima ; *Science*, **306**, 1362 (2004).
- 13) <http://www.nedo.go.jp/hyokabu/articles/201602cnt/page04.html>
- 14) Y. Aoki, S. Suzuki, S. Okubo, H. Kataura, H. Nagasawa, Y. Achiba ; *Chem. Lett.*, **34**, 562 (2005).
- 15) 鈴木信三 ; 京都産業大学総合学術研究所所報, **9**, 205 (2014).
- 16) S. Okubo, T. Sekine, S. Suzuki, Y. Achiba, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, H. Kataura ; *Jpn. J. App. Phys.*, **43**, L396 (2004).