

PG-ACCVD 法による単層カーボンナノチューブの 作製・分離精製とその応用

平成 26 年 3 月 25 日受付

鈴木 信三*

要 旨

本報告では (1) 粒状の多孔質ガラス (PG) 素材を用いたアルコール CVD 法 (PG-ACCVD 法) による単層カーボンナノチューブ作製条件の探索と, (2) 多孔質ガラス板材への単層カーボンナノチューブ作製の試み, の 2 点について実験的に検討した結果を報告する。また最近注目を集めている金属/半導体的性質をもつ単層カーボンナノチューブの簡便な分離精製法 (2 液相を利用した分離精製法) について, ラマン分光法を用いて金属/半導体ナノチューブの分離が評価できることが分かったので, その結果についても合わせて報告する。

キーワード: 多孔質ガラス, アルコール CVD, 単層カーボンナノチューブ, 分離精製, ラマン分光

1. 研究の背景と目的

単層カーボンナノチューブはグラファイトシートを筒状に丸めた構造をもち, その物性や物理化学的性質は, 得られる単層カーボンナノチューブの直径やねじれ方 (キラリティ) に大きく依存する。この単層カーボンナノチューブの作製法は大きく分けて, (1) 高温レーザー蒸発法, (2) アーク放電法, (3) アルコール CVD (ACCVD) 法の 3 種類があり, それぞれ得られる単層カーボンナノチューブの収量や純度, 直径分布等について異なる特徴をもつ。本報告で主として用いた (3) アルコール CVD (ACCVD) 法は, あらかじめ担持体に金属微粒子を担持させて, エタノール等のアルコールを炭素源として用いることから, 比較的低い温度条件 (600°C ~ 800°C 程度) で単層カーボンナノチューブを作製することが可能となっている。

本研究課題では, 単層カーボンナノチューブが生成する場としての金属微粒子を担持する素材として多孔質ガラス (PG) を用いた。多孔質ガラスは, 孔径を数十~数百ナノメートルまで自由に制御できるスポンジのような形状をもつガラス素材である。この多孔質ガラス素材を用いて単層カーボンナノチューブが作製可能であることは, 既に確認されている [1]。今回は京都産業大学に設置した CVD 装置を用いて, 金属微粒子を担持させた粒状多孔質ガラスを用いて, 単層カーボンナノチューブの作製条件 (主にアルコールの雰囲気圧) について検討を行った。またこの多孔質ガラスは, 原理

* 京都産業大学理学部

的にはどのような形状のものにでも加工が可能のため、板状の多孔質ガラスについても単層カーボンナノチューブが作製可能かどうかについて検討を行った。

一般的に作製直後の単層カーボンナノチューブには、直径分布やねじれ方（キラリティ）分布があるため、例えば金属／半導体的性質をもつ単層カーボンナノチューブを区別して作製することはできず、実際にはその混合物が得られる。最近、界面活性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した状態から出発して、2液相を利用して比較的簡便に金属／半導体的性質をもつ単層カーボンナノチューブを分離精製できる方法が提案され、多くの研究者の関心を集めている [2]。本報告ではその分離精製過程を検討する際に、ラマン分光法を用いることで簡便に金属／半導体カーボンナノチューブの生成比の見積もりが可能であることを示す。

2. 研究経過成果報告

1) PG-ACCVD 法による単層カーボンナノチューブ作製条件の探索

担持体として数十マイクロン程度の大きさをもつ粒状多孔質ガラス、金属微粒子としてコバルト (Co)、炭素源（アルコール）としてエタノール、作製雰囲気温度 800°C で、アルコール雰囲気圧力を変化させて単層カーボンナノチューブの作製を行った。得られた単層カーボンナノチューブの生成状況を調べるため、作製後の試料に対して顕微ラマン分光（励起波長 532 nm）を行った。得られた結果を以下（図 1, 図 2）に示す。

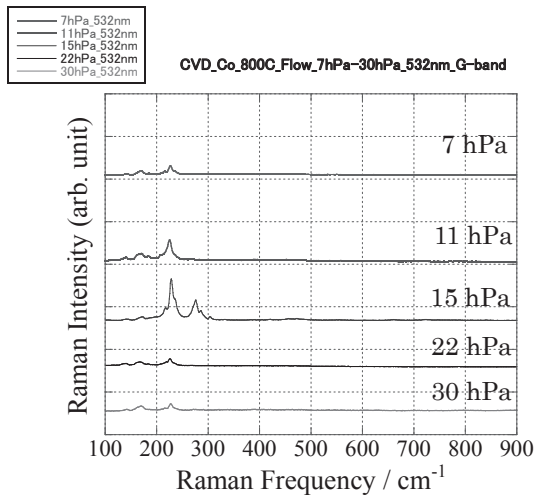


図 1. アルコール雰囲気圧力を変化させた場合に得られた試料の顕微ラマンスペクトル（低波数側）.

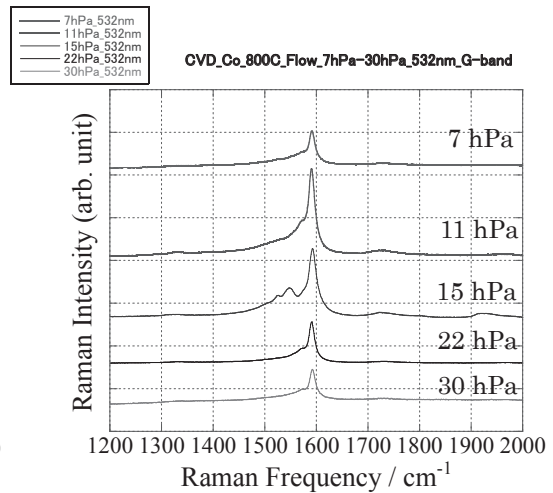


図 2. アルコール雰囲気圧力を変化させた場合に得られた試料の顕微ラマンスペクトル（高波数側）.

図 1 及び図 2 から明らかなように、この雰囲気圧力条件（7hPa～30hPa）の範囲では、15hPa 付近が単層カーボンナノチューブ作製の最適条件であることが分かった。また図 1（低波数側）で得ら

れたラマンスペクトルの範囲から、この範囲におけるラマン周波数が単層カーボンナノチューブの直径に反比例することを考慮すると、最適条件下では得られる単層カーボンナノチューブの直径分布は他の条件に比べて広がりをもつようになっていることも分かった。これらの結果をもとに、以下2)の実験では、雰囲気温度 800°C、アルコール雰囲気圧力 15 hPa にて実験を行った。

2) PG-ACCVD 法による多孔質ガラス板材への単層カーボンナノチューブ作製の試み

従来から粒状多孔質ガラスに単層カーボンナノチューブを作製できることは確認できているが [1]、今後の応用を考えた場合には、様々な形状の多孔質ガラスに単層カーボンナノチューブが作製可能かどうか検討しておく必要があると考えられる。そこで今回、様々な孔径をもつ板状多孔質ガラス素材（作製にあたっては(株) ナノサポート 長澤浩氏に協力していただいた）に、PG-ACCVD 法で単層カーボンナノチューブが作製可能かどうか検討を行った。

図 3 に、孔径が 10 nm, 30 nm, 50 nm, 100 nm の多孔質ガラス板材を示す。孔径が小さい場合（10 nm, 30 nm）では可視光に対してほぼ透明な素材であるため、単層カーボンナノチューブを生やす密度があまり大きくなければそのまま光学材料として使用できる可能性がある。図 4 に典型的な単層カーボンナノチューブ作製条件（上述した条件）で単層カーボンナノチューブの作製を試みた結果（図は孔径が 30 nm, 100 nm の場合）を示す。一様に板材が黒くなっていることが目視及び顕微鏡を用いて確認できた。図 5 にラマンスペクトル（励起波長 532 nm, 633 nm）を示す。図は孔径 100 nm の場合を示す。図中、単層カーボンナノチューブ由来のラマンピークが現れていること、1300 cm^{-1} 付近にあらわれる不純物由来の相対強度が小さいことから、得られた多孔質ガラス複合体中の単層カーボンナノチューブの純度は比較的高いと考えられる。また、測定場所を数点変えて顕微ラマン測定を行っても基本的にスペクトル形状が変わらなかったことから、この多孔質ガラス複合体中の単層カーボンナノチューブは、粒状の場合と比べても均一性が高くなっていると考えられる。他の孔径についてもほぼ同様の実験的知見が得られた。以上のことから、多孔質ガラス素材は粒状だけでなく板状素材にした場合でも、PG-ACCVD 法により問題なく単層カーボンナノチューブを作製できることが確かめられた。

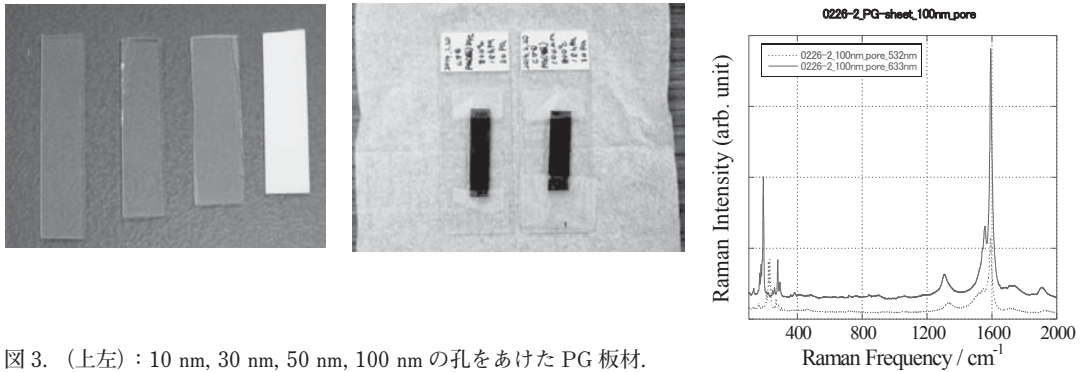


図3. (上左) : 10 nm, 30 nm, 50 nm, 100 nm の孔をあけた PG 板材.

図4. (上中) : PG-ACCVD 法により単層カーボンナノチューブを作製した後の PG 板材 (図は孔径が 30 nm, 100 nm の場合).

図5. (上右) : 単層カーボンナノチューブを作製した後の PG 板材 (図は孔径 100 nm の場合) のラマンスペクトル.

3) 2 液相分離した単層カーボンナノチューブのラマン分光法による金属／半導体比評価

最近報告された 2 液相分離の方法により金属／半導体的性質をもつ単層カーボンナノチューブを簡単に分離精製する方法 [2] を詳しく検討するために、ラマン分光法を用いて評価を行った。出発試料としては、Ni/Y-炭素混合ロッドをヘリウム雰囲気中でアーク放電することにより得た、単層カーボンナノチューブを含むススを用いて、コール酸ナトリウム水溶液 (2wt%) に孤立分散させたものを用いた。

図 6 及び図 7 に、励起波長を 2 種類 (532 nm, 633 nm) 変えた場合の、PEG 相及び DX 相の溶液ラマンスペクトルの結果を示す。今回得られた試料では、532 nm の励起波長では主として半導体的な単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルが得られ、633 nm の励起波長では主として金属的な単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルが得られることが分かっている。各々の液相のラマンピーク強度を比較することにより、金属／半導体比を半定量的に見積もることが期待できる。図 6 から明らかなように、半導体的な単層カーボンナノチューブは PEG 相に集中していることが分かり、図 6 と図 7 の比較から、DX 相には相対的に金属的な単層カーボンナノチューブが多く含まれていることが分かった。以上のことから、溶液のラマン分光測定は 2 液相分離法における単層カーボンナノチューブの金属／半導体比を見積もるのに十分に有効な方法であることが確認できた。

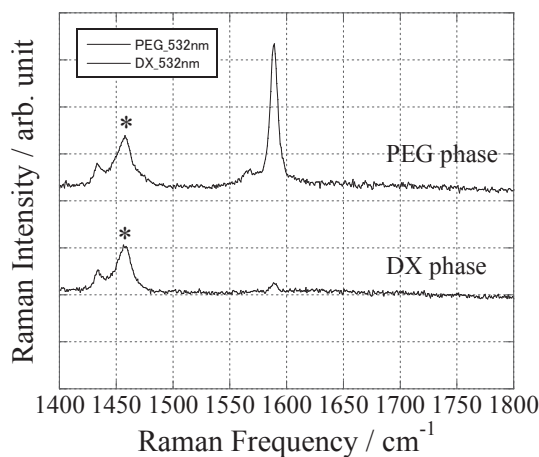


図6. PEG相及びDX相の溶液ラマンスペクトル (励起波長 532 nm). *はサンプルチューブ由来のバックグラウンド.

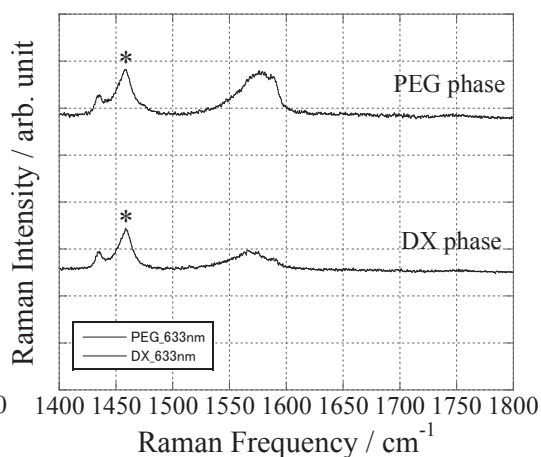


図7. PEG相及びDX相の溶液ラマンスペクトル (励起波長 6633 nm). *はサンプルチューブ由来のバックグラウンド.

参考文献

- [1] Y. Aoki, S. Suzuki, S. Okubo, H. Kataura, H. Nagasawa, and Y. Achiba, *Chem. Lett.*, **34**, 562-563 (2005).
 [2] C. Y. Khuripin, J. A. Fagan, M. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 6822-6825 (2013).

発表 (ポスター)

- (1) 第46回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム 1P-27 2液相分離した単層カーボンナノチューブのラマン分光法による金属/半導体比評価 金澤尚宜, 鈴木信三, 田中優, 山崎昂, 宮崎大輝, 小野晶 東京大学 伊藤国際学術研究センター (2014.3)
 (2) 第46回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム 3P-15 ACCVD法を用いた多孔質ガラス(PG) 板材への単層カーボンナノチューブ作成の試み 長尾杏平, 鈴木信三, 大上真司, 伊藤洋介, 長澤浩, 阿知波洋次 東京大学 伊藤国際学術研究センター (2014.3)

Preparation and purification of single-wall carbon nanotubes by utilizing PG-ACCVD technique and further application

Shinzo SUZUKI

Abstract

In this report, (1) search for the experimental best condition for the preparation of single-wall carbon nanotubes with porous glass particle by utilizing alcohol-CVD (PG-ACCVD) technique, and (2) a test for the preparation of single-wall carbon nanotubes on the porous glass sheet, was described respectively. Additionally, on the convenient purification technique (by using 2-liquid phase separation), Raman spectroscopy was found to be useful for evaluating the ratio of metal/semiconducting single-wall carbon nanotubes, that was also included in this report.

Keywords : porous glass, alcohol CVD, single-wall carbon nanotube, purification, Raman spectroscopy