

《 解 説 》

ゼオライトを利用したカーボンナノチューブの合成

吉川正人*, 篠原久典**,***

* 東レ株式会社 化成品研究所,

** 名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻, ***JST, CREST

カーボンナノチューブ (CNT) は今までに世の中で見られたことのないような細い材料で、優れた電気伝導性、熱伝導性、機械的強度を有することから、明日のナノテクを支える材料として注目を集めている。CNTが実用化されるためには、品質のよいCNTをリーズナブルな価格で量産する手法が必要である。また高度なナノテクノロジー実現のためには、直径、カイラリティーを制御する技術が期待されている。ゼオライトを支持体として金属を担持し、その金属を触媒として炭素含有化合物を分解し、金属上にCNTを成長させる方法 (CCVD法) を用いると、高純度、高品質のCNTを合成できるだけでなく、ゼオライトの種類を変えることにより単層CNT、2層CNT、多層CNTを作り分けることができる。

1. 序 論

カーボンナノチューブ (CNT) は、グラフェンシートを円筒状に丸めた構造をもつ、直径がナノメートルサイズの炭素のみからできた材料である。グラフェンシートが1層だけのものを単層CNT (SWNT: Single-Walled Carbon Nanotube)、約0.35 nmの間隔で2層以上に重なったバームクーヘンのような構造のものを多層CNT (MWNT: Multi-Walled Carbon Nanotube) という (図1)。

CNTは、1991年飯島によって発見されて以来、様々な基礎研究、応用研究が行われている。CNTは、金属よりも電気を良く通し、ダイヤモンドより良熱伝導性で、炭素繊維よりも高強度である。これらの性質に加えて、細いという特徴を備えており、樹脂との混合によるナノコンジット材料やフィールドエミッションディスプレイ (FED) と呼ばれる薄型画面表示デバイス用の電子放出材料として期待されている²⁾。2層CNT (DWNT: Double-Walled Carbon Nanotube) は、MWNTの中で最も層数が少なく、細さと耐久性を備えているため、FED用の電子放出

材料として最近注目を集めている。それは細いが故に低電圧で電子を放出でき、2層であるため耐久性が高いからである³⁾。

SWNTは、グラフェンシートの巻き方によって構造が微妙に違うナノチューブができその巻き方によって電子的特性が半導体から金属まで変化する (図2) ⁴⁾。構造を制御でき、電子的特性を制御できるようになれば、LSI (大規模集積回路) 等多くのエレクトロニクス部品に使われている半導体や金属のように使われるようになる。

また、CNTは、最も細いもので直径1 nm前後であり、SWNTであれば壁厚もグラフェンシート1層分であり、壁の外側も内側も表面になると仮定すると、その表面積はメソポーラスシリカ材料より大きくなる。従って、触媒、吸着剤としても優れた材料となりうる。

以上述べてきたように、CNTはエレクトロニクス、複合材料をはじめ幅広い応用の可能性を有することから21世紀のナノテクノロジーを支える重要な材料として期待されている。前述したように、SWNT、DWNTといった細いCNTは特に有用であり、今まで世の中に存在しなかった材料を作り出す可能性を秘めている。

しかし実用化のためには、大きな課題がある。それは細いCNTをいかにして作るかである。現在の

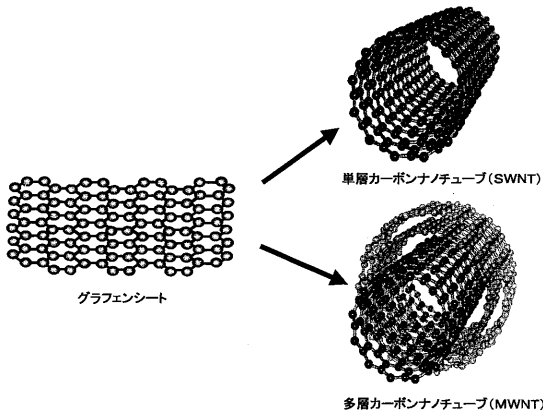


図1 カーボンナノチューブの構造

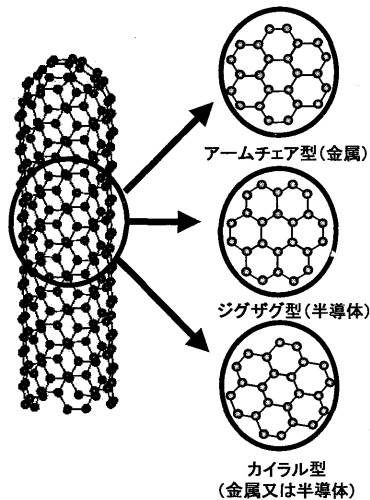


図2 グラフェンシートの巻き方と電子的特性

所、リーズナブルな価格で、純度、品質を保証したSWNT, DWNTを安全かつ量産可能な方法で製造している例はない。図3に示したように数々の用途が考えられているが、用途開発が進むためには、高純度、高品質のCNTが提供される必要がある。また、価格も重要な要素である。現在、市販されているCNTはg当たり数千円から20万円の価格であり、工業的な使用は難しい。量産化されるためには、安全かつ環境に優しい製法も視野に入れる必要がある。また高度なナノテクノロジーの実現のためには、直径や構造を制御して作れるようになることが必要である。

本解説では、CNT合成の世の中の動きを概観する

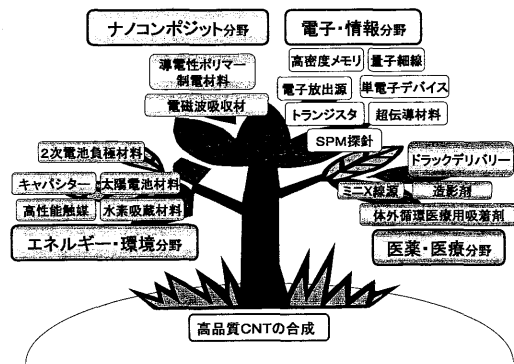


図3 カーボンナノチューブの用途例

とともに、ゼオライトを用いたCNT合成について解説する。

2. CNTの合成法

CNTの合成法として、アーク放電法、レーザー蒸発法、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、CVD法の1種であるCCVD法がある。以下に、これらの合成法について簡単に解説する。

2.1 アーク放電法

アーク放電法は、フラーレンの大量合成法として知られている。フラーレンは、炭素すす中に生成するが、飯島はフラーレン合成時に副生した陰極堆積物を透過型電子顕微鏡で観察し、CNTを初めて発見したり。すなわち、500 Torr程度のアルゴンガスや水素ガスの雰囲気中で2本のグラファイト棒の間に電圧をかけてアーク放電を起こし、炭素を蒸発させる。無触媒の場合、陰極にMWNTが堆積する。一方、SWNTは、グラファイト電極中に、触媒としてNi/Co, Pd/Rh等の金属を混ぜて埋め込んでアーク放電を行うことによって、炭素すす中に生成する⁵⁻⁷⁾。DWNTは、Ni/Co/Fe触媒にプラスしてイオウをグラファイトに混ぜ込むことによって得られることが報告されている⁸⁾。アーク放電法で得られるMWNTは、陰極堆積物中に存在し即ち高温下でアニールされているため、グラファイト化度(黒鉛化度)は非常に高い。しかし、アーク放電法は、生成するCNT中に炭素粒子等の不純物が多く、生産性も低いと言われている。また、最近注目を集めているDWNTについては、図4⁸⁾に示したように、アーク放電法

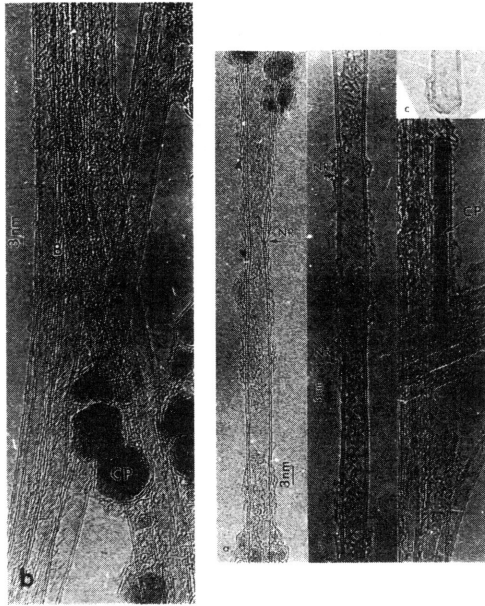


図4 アーク放電法で生成したDWNT⁸⁾

で得られるDWNTは、金属が多く付着しており、またグラファイトの壁がまっすぐでないことから結晶性は良くないと考えられる。

2.2 レーザー蒸発法

触媒を含んだグラファイトを1200℃程度の高温に加熱した電気炉に入れ、アルゴンガスを流通させながらレーザーをあて炭素を蒸発させる。気化した炭素が炉内で触媒作用を受け、CNTが生成する。これがレーザー蒸発法である。レーザー蒸発法では、レーザー光強度、希ガス圧力、電気炉温度の実験パラメーターの制御が容易であり、アーク放電法と比較して高純度、高品質CNTを得ることができる。しかし、高価で高出力のレーザーが必要になることと収量が少ないことが欠点で量産化には向いていないとされている。

2.3 CVD (化学気相成長) 法, CCVD 法 (触媒化学気相成長法)

金属触媒と炭素含有ガスを高温下 (600~1200℃程度) で接触させ、触媒作用により、金属周りにCNTを析出成長させる方法である。金属触媒を気相で送り込む方法をCVD法 (図5)、担体に金属を担持して利用する方法をCCVD法 (図6) という。

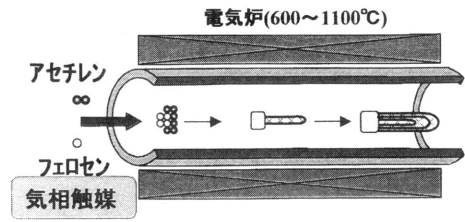


図5 CVD法によるCNT合成法模式図

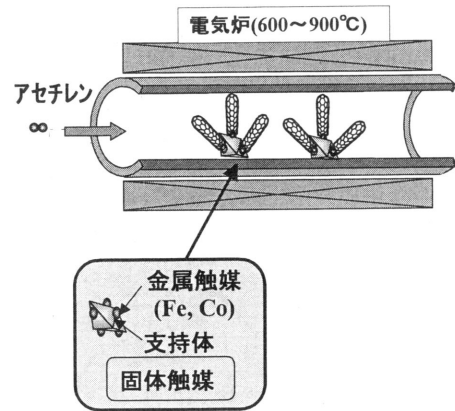


図6 CCVD法によるCNT合成法模式図

CVD法によるCNT製造法のルーツは、気相成長炭素繊維 (VGCF) の合成である⁹⁾。VGCFは、1970年代にセラミックス基板に微細な金属粒子を担持した触媒と炭化水素ガスを接触させる方法 (基板法) で検討が始まった。この方法は、基板とVGCFを切り離す必要があるため、その後、遠藤らによって提案された流動法 (CVD法) が日本では主流になった。この方法をCNT製造に発展させ、昭和電工 (株)、日機装 (株)、(株) CNRIが、20 nm程度の直径を有するMWNTのトンオーダーの生産を開始した。一方、米国では、ハイペリオン社が、セラミックス粒子上に金属を担持して炭化水素と接触させる方法 (CCVD法) で、10 nm程度の直径のMWNTを工業化している¹⁰⁾。

これからわかるように、CVD法、CCVD法共に大量生産可能な方法である。しかし、この方法で得られたCNTは、欠陥が多くなりやすい。図7、図8に市販されているCVD法で合成されたMWNTのTEM写真を示すが、確かにグラファイト層の直線性が良くない。CVD法、CCVD法で得られたCNTは

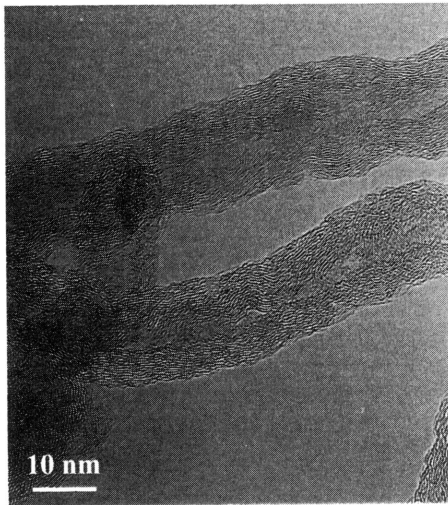


図7 市販CVD法MWNT



図8 市販CCVD法MWNT

一般に欠陥が多くなるので、通常は高温でアニールする事によって炭素原子を再配列させて欠陥を少なくしている。

さて、SWNTやDWNT等の細いCNTは、CVD法、CCVD法のできるであろうか？ Smalleyらは、触媒に鉄カルボニル、炭素原料に高圧の一酸化炭素を使って、高純度のSWNTを合成する方法を開発した¹¹⁾。これは、触媒を気相で導入するのでCVD法

の1種であり、HiPCO法と呼ばれる。しかし、触媒、炭素原料とも毒性が強いという課題がある。また、非常に薄い濃度で、触媒を導入するためワンパスの収量が多いとは言えず、生産性が課題であろう。

従来のCVD法、CCVD法は、大量生産可能な方法であり、CNTの製造方法として期待できるが、生成するCNTに欠陥が多いという欠点がある。また細いCNTを安全にかつ高収率で製造する方法は未だ確立されていない。

3. ゼオライトを利用したCNT合成

3.1 ゼオライトを鋳型にしたCNTの合成

1次元のチャンネル構造をもつゼオライトの細孔は、酸素6員環のジグザグ構造か又はアームチェア構造になっており、カーボンナノチューブの構造と非常に類似している。Wangらは、トリプロピルアミンを構造指向剤 (Structure Directing Agent; SDA) にして合成した $\text{AlPO}_4\text{-5}$ を焼成することによって細孔内にわずか0.4 nmという細いSWNTを合成した^{12,13)}。これは、SDAであるトリプロピルアミンが熱分解して生成したものである。このような細いSWNTは、大きい曲率を持っており、超伝導等新規な物性を示すことが期待されている。この方法では、ゼオライトの細孔内にしかSWNTができないので、究極の直径制御方法であるが、収率は低く実用的に課題がある。

3.2 ゼオライトを利用したCCVD法によるCNTの合成

本誌の読者は良く知っているように、ゼオライトは、SDAによって細孔径を制御して合成することができる。著者らは、CNT合成にこの概念を利用しようとしている。すなわち、触媒金属粒子をSDAと見立て、金属粒子径をコントロールすることにより、CNTの直径を制御するというコンセプトである。このコンセプトが成り立つためには、「金属粒子の大きさが、CNTの直径を制御する」という仮説が正しくなければならない。CVD法やCCVD法で得られるMWNTの先端に直径と同じ大きさの金属がついている写真がよく観察されることから仮説の正当性は想像できる。最近Cheungらは、平均径3, 9, 13 nmの鉄粒子を使って、平均径3, 7, 12 nmのMWNTができることを証明した¹⁴⁾。

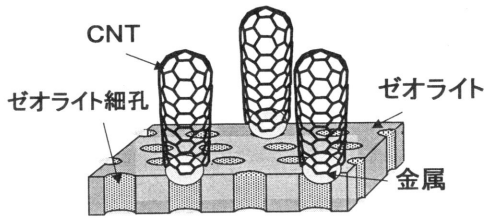


図9 ゼオライト利用CCVD法イメージ

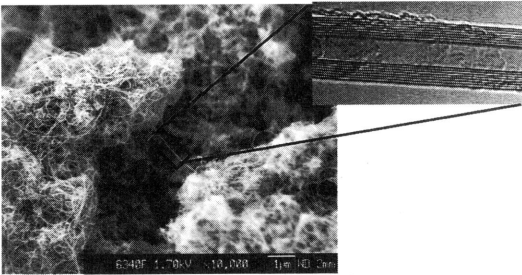
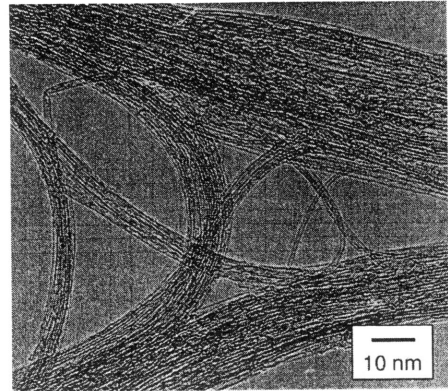
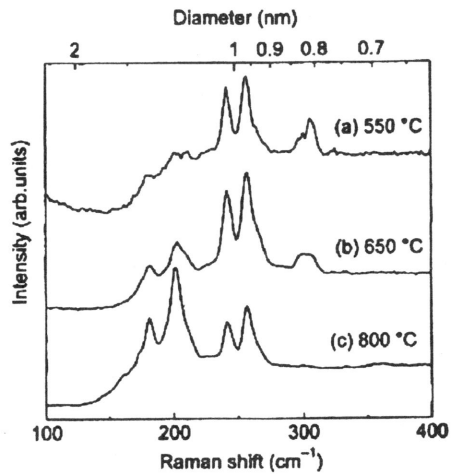


図10 ゼオライト利用CCVD法で得られたMWNT

本仮説が正しいとすると、あとは如何に金属粒子の粒径をコントロールするかである。その一つの試みがゼオライトを金属粒子の担体とする方法である。この方法は、ゼオライトの表面の細孔を鋳型を使って金属粒子径をコントロールするのがコンセプト(図9)であり、有望な金属粒子径制御方法の一つである。以下、ゼオライトを利用したCCVD法によるCNTの製造法について概説する。

3.2.1 MWNTの合成

ゼオライト支持体を使うCNTの触媒的合成の報告は、K. Hernadiらが初めてである¹⁵⁾。彼らは、ゼオライトとしてNaY, HY, ZSM-5を使用している。イオン交換法で金属触媒を導入したものは不活性であり、含浸法で金属を導入したものはCNT生成に対し高活性である。このことからCNTは、細孔内の金属ではなく、ゼオライトの外表面に担持された金属で生成していることがわかる。Co触媒ではゼオライト種の差は見られないが、Fe触媒では、ZSM-5はY型ゼオライトに比べ活性、生成したCNTの品質(黒鉛化度)共に低くなるとしている。MukhopadhyayらもY型ゼオライトにCo-V, Co-Feを担持した触媒により高収率で高黒鉛化度、高純度MWNTを合成している^{16,17)}。ゼオライトの細孔径

図11 ゼオライトCCVD法によるSWNT電子顕微鏡写真¹⁹⁾図12 ゼオライトCCVD法によるSWNTラマンスペクトルのラジアルブリージングモード¹⁹⁾(合成温度の影響)

より太いMWNTが得られるが、シリカやアルミナのような通常よく使われる担体に比べ、純度、収率が高く、黒鉛化度の高いMWNTが得られる。著者らの最近の検討では、図10に示すような高黒鉛化度のMWNTが得られるようになっている。

3.2.2 SWNTの合成

岡本らはゼオライトを支持体を使う触媒を用いて、SWNTを合成できることを見出した。高温(900°C)でアセチレンとCoFe/ハイシリカY型ゼオライトを接触させることによりSWNTが生成すると報告している¹⁸⁾。最近丸山らがアルコールを原料に用いて、同様の触媒を用いて高収率で高純度のSWNTを合成

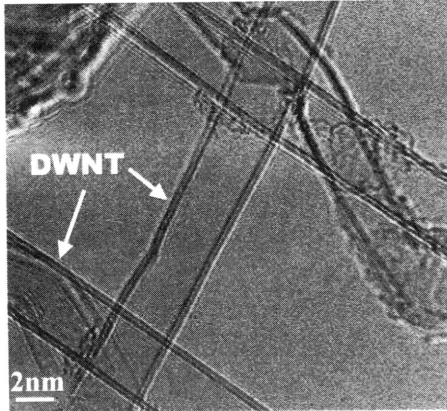


図13 ゼオライトCCVD法で得られたDWNT

したことを報告している¹⁹⁾。図11にそのTEM写真を、図12にはラマンスペクトルを示した。TEM写真、ラマンスペクトルのG/D比（グラファイトカーボンに起因するGバンド／グラファイトの欠陥に起因するDバンドの比）から非常に高品質、高純度のCNTができていていることを示す。ラマンスペクトルのラジアルブリージングモード（RBM：150～350 cm⁻¹のピーク）からSWNTの直径を求めることができるが、アセチレンで合成したものも、エタノールで合成したものもほぼ同じ位置にピークがあり、約1.3 nmの所にピークがある。1.3 nmは、Y型ゼオライトのスーパーケージの大きさである。これだけでは証拠不足であるが、ゼオライトの構造が金属粒径に影響を与えSWNTの直径制御に生かされている可能性を示唆する結果である。

3.2.3 DWNTの合成

上記のようにSWNT、MWNTは、ゼオライトを用いるCCVD法により高純度、高品質に大量合成できる可能性が見えてきた。DWNTについては、ゼオライト以外の担体では、少量のDWNTが得られることが報告されている例はあるが、ゼオライトでの合成は報告例がなかった。著者らは、ゼオライトの種類を変更した検討の中で、あるゼオライトを使うことでDWNTを選択的に合成できることを見出した。図13、図14、図15は、この方法で得られたDWNTの高分解能透過型電子顕微鏡写真である。バンドル（束状）で得られるほどDWNTの収率は高いこと（図14）、比較的熱分解炭素が少ないこと、

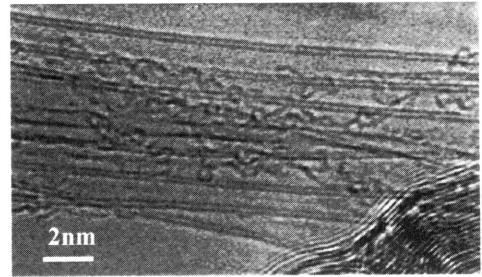


図14 ゼオライトCCVD法で得られたバンドル状DWNT



図15 ゼオライトCCVD法で得られた非常に細いDWNT

被覆が少ないことがわかる（図13）。反応条件を変えたり、ゼオライト種を更に変更することによりDWNTの選択率向上、細いDWNTの合成を達成している（図15）。しかし、DWNTが得られる機構については未だ解明されていない。

4. おわりに

ゼオライトを金属の担体とした触媒によるCCVD法によるCNT合成について解説した。CNTの直径制御などの目的で検討してきたが、それ以外にも、以下のようなメリットがある。① 黒鉛化度が高い（欠陥が少ない）、② CNT中に触媒が付着していない。③ 収率が高い。

CNTはナノテクの注目材料である。ゼオライトは、0.1 nm以下の分子の大きさの差を認識し、分子ふるいを可能とする材料で、何十年も前から実用化されてきており、ナノテクの大先輩といえる。著者らは、ナノテク材料の大先輩であるゼオライトが、後輩であるCNTの成長を手助けできるものと信じている。

5. 謝辞

図4、図11、図12は、エルゼビア社の許可を得て参考文献^{8,19)}から転載させていただいた。

文 献

- 1) S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- 2) Y. Saito, S. Uemura, and K. Hamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L346 (1998).
- 3) H. Kurachi, S. Uemura, J. Yotani, T. Nagasako, H. Yamada, T. Ezaki, T. Maesoba, R. O. Loutfy, A. P. Moravsky, T. Nakazawa, S. Katagiri, and Y. Saito, *IDW '01.*, 1237 (2001).
- 4) M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Science of Fullerene and Carbon Nanotubes*, Academic Press (1996).
- 5) Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Okuda, N. Fujimoto, K. Sumiyama, K. Suzuki, A. Kasuya, and Y. Nishina, *J. Phys. Chem. Solid*, **54**, 1849 (1993).
- 6) Y. Saito, M. Okuda, N. Fujimoto, T. Yoshikawa, M. Tomita, and T. Hayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L526 (1994).
- 7) Y. Saito, N. Nishikubo, K. Kawabata, and T. Matsumoto, *J. Appl. Phys.*, **80**, 3062 (1996).
- 8) J. L. Hutchison, N. A. Kiselev, E. P. Krinichnaya, A. V. Krestinin, R. O. Loutfy, A. P. Morawsky, V. E. Muradyan, E. D. Obratsova, J. Sloan, S. V. Terekhov, and D. N. Zakharov, *Carbon*, **39**, 761 (2001).
- 9) 遠藤守信, 藤原秀行, 福永栄治, 第2回C60シンポジウム予稿, p.101 (1992).
- 10) 西村邦夫, スビアントロク, 現代化学, 12月号, 14 (2002).
- 11) 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).
- 12) Z. K. Tang, H. D. Sun, J. N. Wang, J. Chen, and G. D. Li, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2287 (1998).
- 13) Z. K. Tang, L. Zhang, N. Wang, X. X. Zhang, G. H. Wen, G. D. Li, J. N. Wang, C. T. Chan, and P. Sheng, *Science*, **292**, 2462 (2001).
- 14) C. L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, and C. M. Lieber, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 2429 (2002).
- 15) K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bernaerts, A. Fudala, and A. A. Lucas, *Zeolites*, **17**, 416 (1996).
- 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) 特開2002-255519.
- 19) S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, and M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 229 (2002).

Synthesis of Carbon Nanotubes using Zeolites

Masahito Yoshikawa*, Hisanori Shinohara**,***

*Chemicals Research Laboratories, Toray Industries Inc.,

**Department of Chemistry, Nagoya University,

***JST, CREST

Carbon nanotubes (CNTs) are very promising materials supporting nano technology in 21st century, because they are very thin fibers that have never been seen so far and they have excellent electric, thermal, and mechanical properties. In order to industrialize CNTs, the method to produce high quality CNTs at reasonable cost is required. And the production method to control the diameter and the chirality of CNTs is expected. We have researched the method to synthesize CNTs by catalytic decomposition of carbon containing compounds on metal catalysts supported on zeolites (CCVD method). We have succeeded in the selective synthesis of single-walled CNTs, double-walled CNTs, and multi-walled CNTs as well as the synthesis of high-purity and high-quality CNTs by this method.

Keywords: carbon nanotubes, zeolites, CCVD, nano technology