

一酸化炭素からの単層カーボンナノチューブ合成に与える Co/Mo 比の影響

Influence of the Co/Mo Ratio on the Single-walled Carbon Nanotube Synthesis from Carbon Monoxide

○西井 俊明 (電源開発, 東大院) 正 村上 陽一 (東大院) 野田 優 (東大院)
 杉目 恒志 (東大院) 榊山 直人 (電源開発) 正 丸山 茂夫 (東大院)
 Toshiaki Nishii^{1,2}, Yoichi Murakami², Suguru Noda², Hiroshi Sugime² and Shigeo Maruyama²
¹Electric Power Development Co., Ltd., 1-9-88 Chigasaki, Chigasaki, Kanagawa 253-0041
²Dept. of Mech. Eng., the University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

Co and Mo are often used as catalysts for the catalytic chemical vapor deposition (CCVD) synthesis of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) on a substrate. In this study, the influence of the Co/Mo ratio on the SWNT synthesis from carbon monoxide under atmospheric pressure was evaluated by the combinatorial method, using a library of sputter-doped Co and Mo patterns.

Key Words: SWNT, COCCVD, Combinatorial Method (9 point)

1. はじめに

1993年のIijimaとIchihashi⁽¹⁾による単層カーボンナノチューブ(SWNT)の発見以来,その量産技術や用途に関する研究が活発化している。

筆者らは,量産を念頭にCOを主体とする石炭ガス化ガスやCO₂を主体とする石炭燃焼ガスからのSWNT等のナノ炭素合成に関わる研究を行っており,アルコールを原料とするCCVD(ACCVD)法⁽²⁾で実績のある石英基板上にディップコートしたCo/Mo触媒を用い,COからの石英基板上へのSWNT合成に成功した⁽³⁾.このCOCCVD法で,石英基板に対するCo/Mo触媒のディップコート条件を変えることによって,SWNTを基板に対して垂直あるいは水平に配向させることにも成功し,実用化に向けて再現性を高めるための取組みを行っている。

極微量のCo/Mo触媒を基板上にディップコートする場合Co/Mo比を厳格に制御することが困難であり,これが再現性悪化の一因とも考えられる.そこで,本報では,スパッタリングでSi基板上的CoまたはMoの濃度を傾斜させたコンビナトリアル法⁽⁴⁾を用い,SWNT成長に与えるCo/Mo比の影響を正確に評価した。

2. 実験方法

20mm×20mm×0.5mmの酸化膜付Si基板の上に,CoおよびMoを直交方向に濃度を傾斜させてスパッタリングしたものを触媒とした.これをFig.1に示すように半分に切断し,石英管(内径19mm,長さ1m)内に設置し,COおよびH₂(純度約100%)の1:1混合ガスを1000sccm通気して,常圧,800℃で120min間のCOCCVDを行った。

3. 結果

3.1 モルフォロジー

COCCVD後のSi基板表面の概観を, Fig.1に示す. 図中の+印は,電子顕微鏡観察とRaman散乱分光分析を行った位置である。

電子顕微鏡観察(Hitachi S-4700, 加速電圧1keV)を行ったところ, 図中で枠を施した領域(S)でSWNTの生成が確認された. これよりもCo濃度が濃い領域(AM)では不定形炭素や多層カーボンナノチューブ(MWNT)が確認され, 逆にCoが薄い領域(N)では生成物は確認されなかった. 図中の検査線(X)-(Y)に沿った観察で得られた二次電子像を, Fig.2に示す.

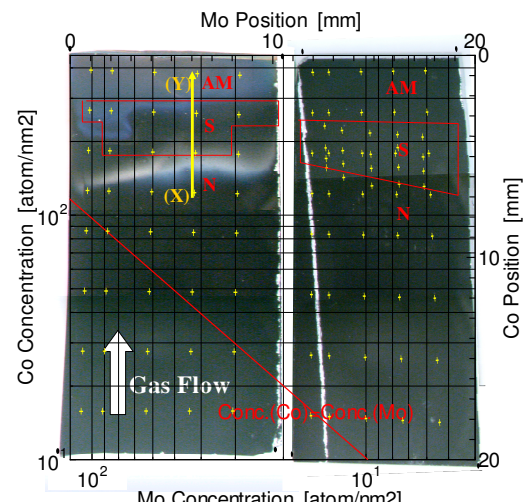


Fig.1 General View of the Specimen

3.2 Raman 散乱スペクトル

Fig.1中の検査線(X)-(Y)に沿ったRaman散乱分光分析(Horiba-JovinYvon HR800, レーザー励起線488nm, レーザー強度1mW)から得られたスペクトルを, Fig.3に示す. 領域Sでは, グラフェンの欠陥由来のD-band(1350cm⁻¹付近)に対し, グラフェンのsp²結合由来のG-band(1590cm⁻¹付近)のピーク強度が著しく高く, 200cm⁻¹以下の波数帯にはSWNT特有のRBM(Radial Breathing Mode)ピークも現れている. 一方, 領域AMでは, G-bandとD-bandが現れているが, R値(G-bandに対するD-bandの強度比)が領域Sに比べ著しく高く, 結晶性の低い炭素が生成していることが判る。

Fig.1中の全分析点に対するスペクトルより求めた, Si基板由来のピーク(520cm⁻¹付近)に対するG-bandの強度比I_{Gn}とR値の分布を, Fig.4に示す. 図中, Fig.1同様に電子顕微鏡観察よりSWNTの生成が確認された領域に枠を施した。

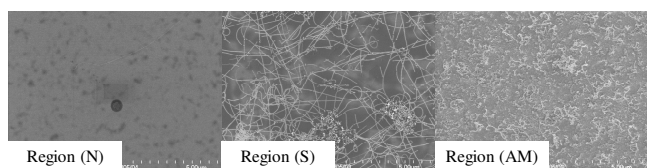


Fig.2 Surface Morphology of the Specimen

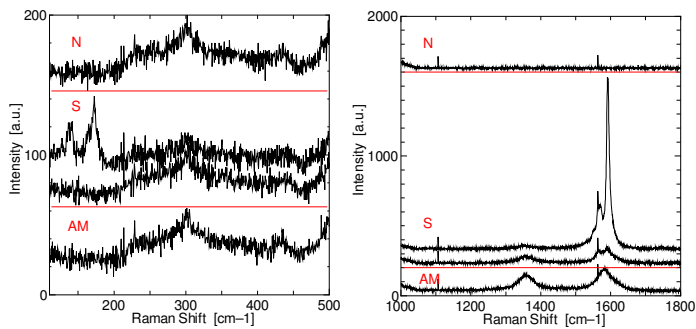


Fig.3 Raman Scattering Spectra through the Line (X)-(Y)

4. 考察

電子顕微鏡観察で SWNT 生成が確認された領域と、Raman 散乱スペクトルから得られた R 値が低くかつ I_{Gn} が高い領域を真の SWNT 生成域とし、Fig.4 にこれらの境界線を示した。

同図によると、SWNT の生成は Mo に比べ Co の濃度に敏感であることが判る。また、Mo 濃度が 20atom/nm^2 以下の場合、SWNT が生成する Co 濃度は Mo 濃度に比例し (Co/Mo 比 3.12~6.25)、Mo 濃度が 20atom/nm^2 以上の場合 Co 濃度は Mo 濃度に依存せず $150\sim 300\text{atom/nm}^2$ であることが判った。

Si 基板上にスパッタリングされた Co および Mo は、その後大気中で自然酸化される。基板上に成膜された遷移金属触媒で SWNT を CCVD 成長させる場合、高温場で触媒クラスタの大きさを SWNT の直径相当に維持する必要がある。Co/Mo 二元触媒場合、Mo 酸化物あるいは CoMo 酸化物が、SWNT 成長に有効なクラスタ(以下「有効クラスタ」と呼ぶ。)の側面または有効クラスタと基板の間に配置され、高温下での有効クラスタの凝集・粗大化を抑制するバインダ(以下「バインダ」と呼ぶ。)の役割を果たすことが判っている⁽⁵⁾。

そこで、Si 基板上にスパッタリングした Co および Mo について次のように考えた。触媒濃度が薄ければ有効クラスタは基板上で二次的に広がり、CCVD 中の凝集・粗大化を抑制するには有効クラスタ側面にバインダが配置される必要があり、Co と Mo の割合が一定であることが要求される。触媒濃度が濃くなると、やがて基板表面全体に有効クラスタとバインダからなる単原子層が形成され、その後三次元的に成長を始める。三次元成長が開始されると、既に基板との間にバインダが存在し、これら第一層中のバインダの割合がその上に積層するクラスタを高温下で固定するに十分である場合、上層に飛来するクラスタに見合った量のバインダは不要となる。

よって、前述の Mo 濃度 20atom/nm^2 は、第一層中のバインダの割合に対応する臨界値と推察した。また、CCVD のガス種によって触媒微粒子の融点が変わるため、この臨界値は原料ガス組成によっても変化すると考えられる。

5. おわりに

スパッタリングで Si 基板上の Co または Mo の濃度を傾斜させたコンビナトリアル法⁽⁴⁾を用い、COCCVD による SWNT 成長に与える Co/Mo 比の影響を評価した。

この結果、基板上の Mo 濃度が 20atom/nm^2 以下の場合、SWNT が生成する Co 濃度は Mo 濃度に比例し (Co/Mo 原子比 3.12~6.25)、Mo 濃度が 20atom/nm^2 以上の場合 Co 濃度は Mo 濃度に依存せず $150\sim 300\text{atom/nm}^2$ であることが判った。

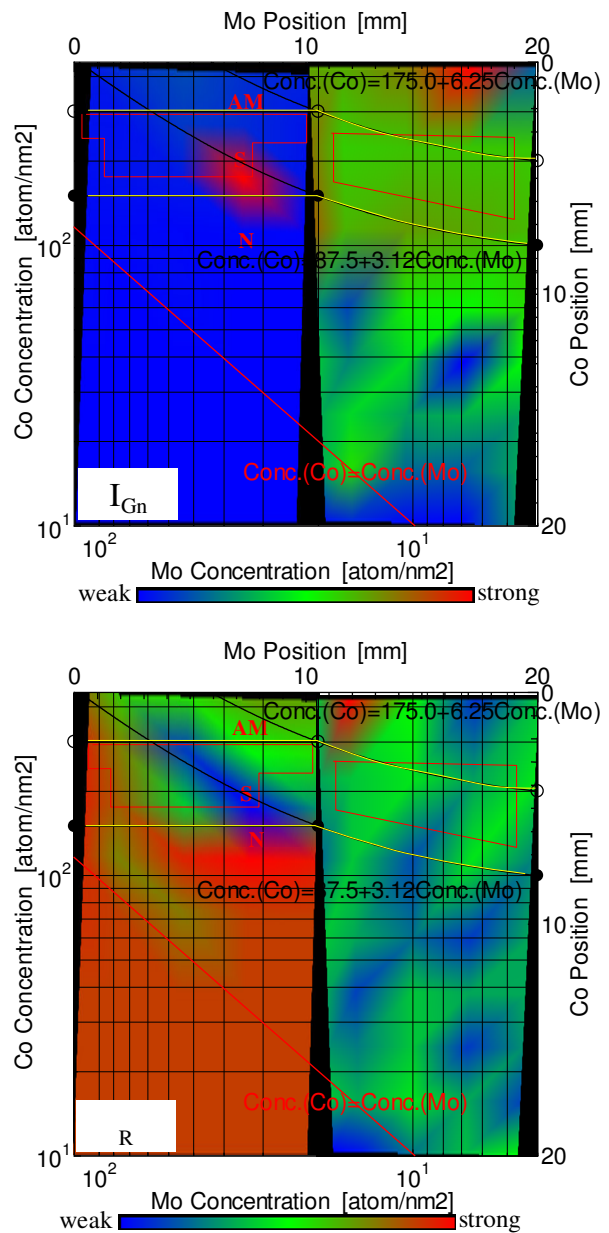


Fig.4 Map of I_{Gn} and R from the Raman Scattering Spectroscopic Analysis

参考文献

- (1) Iijima, S. et al., Nature, **363** (1993), 603.
- (2) Murakami, Y. et al., Chem. Phys. Lett., **377** (2003), 49.
- (3) Nishii, T. et al., 6th World Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics, April 17-21, (2005), Matsushima, Miyagi, Japan.
- (4) Noda, S. Et al., Appl. Phys. Lett., **86** (2005)173106.
- (5) Hu, M. et al., J. Catal., **225** (2004), 230.