

Fe/Al₂O₃ 触媒での C₂H₄ からのカーボンナノチューブ高速成長の条件とメカニズム

(東大院工)○(学)長谷川 馨・諸隈 慎吾・(学)伊藤 龍平・(学)杉目 恒志・
(学)笥 和憲・(正)大沢 利男・(正)野田 優*・丸山 茂夫・(正)山口 由岐夫

1. 緒言及び目的

単層カーボンナノチューブ(SWNT)は、高い機械強度や特殊な電気伝導性をはじめとした優れた特性を持つことから、さまざまな応用用途への研究が行われている。しかしその詳しい成長メカニズムが理解されておらず、大量合成法は確立していない。

SWNT の大量合成に最も有望な手法が気相化学成長法(CVD)であり、気相に分散または基板上に担持した金属ナノ粒子によって炭素源を分解、固溶し析出させてカーボンナノチューブ(CNT)を成長させる手法である[1]。

Hata らは、高密度に垂直配向した長さ数 mm/10 min の SWNT 合成に成功している(Super Growth)[2]。Al₂O₃ 薄膜上に Fe を担持し、炭素源として C₂H₄ をもちいている。触媒粒子の炭化による失活を防ぐために微量の水を反応ガスに混合することで高速成長を実現しているが、SWNT 高速成長の起こる条件及び機構の詳細は明らかになっていない。

本研究では、Fe/Al₂O₃ 触媒を用いた C₂H₄ CVD において、SWNT 高速成長の起こる条件を詳細に検討した。また、CNT 成長に対する触媒担持条件及び反応条件の依存性をもとに、CNT 高速成長メカニズムを考察した。

2. 実験方法

基板への触媒担持はスパッタによって行った。SiO₂ 基板上に Al₂O₃ を 20 nm 担持し、Fe を担持した。Fe は担持量を連続的に変化させるために基板-ターゲット間にスリット状のマスクを用いて[3]担持した。

CNT 合成は、管径 25 mm の円管型 CVD 装置を用いて行った。標準的な反応条件は大気圧、820 °C、ガス総流量 500 sccm、C₂H₄ 60 Torr、H₂ 200 Torr、H₂O 100 ppmv、Ar 500 Torr でおこなった。エチレン非存在下で昇温、触媒還元を行い、反応は10 min おこなった。反応温度及び H₂、H₂O 分圧を変化させて CVD を行った。

3. 結果、考察

標準条件下で CVD を行ったサンプルを Fig. 2 に示す。Fe 担持量 0.9 nm 以上において最大 1.5 mm の CNT 成長を確認した。0.9 nm 以下ではほとんど成長しなかった。

同サンプルのラマンスペクトル測定結果を Fig. 2 に示す。SWNT の特徴である二つに割れた 1590 cm⁻¹ のピーク(G-Band)及び複数の 150~300 cm⁻¹ のピーク(RBM)を確認した。また、グラファイト構造欠陥由来の 1350 cm⁻¹ のピーク(D-Band)を確認し、Fe 担持量が少ないほど G/D ピーク比及び RBM ピークが大きくなった。これにより、Fe 担持量が少ないほど SWNT 純度が高いことがわかった。

Al を 15 nm 担持し、Fe を 0.6 nm 担持し標準条件で

CVD を行ったサンプルの TEM 像を Fig. 3 に示す。直径 3 nm 前後の SWNT を確認した。Al 上に担持すると、Fe 担持量 0.5 nm 以上で 1 mm 以上の成長が見られた。なお、Al を大気下、700 °C で酸化後 CVD を行っても同じ結果であったため、Al は Al₂O₃ になっていることがわかった。

各反応条件に対する依存性は次のようになった。Al₂O₃ を担持せず SiO₂ 上に Fe を担持すると、いかなる反応条件でも CNT 成長がほとんど見られなかった。温度を 750~850 °C の範囲で変化させると、820 °C 以下では温度が高いほど CNT 高さ、G/D ピーク比が増加したが、850 °C において数 μm の成長しか見られなくなった。H₂ 分圧 200 Torr 以下では Fe 担持量の少ない領域で CNT 高さが増加したが、200 Torr をこえると全領域で高さが減少した。H₂O を一定量以上加えると CNT 高さが1桁程度増加したが、供給量を増加させると Fe 担持量の少ない領域で成長が見られなくなった。また、G/D ピーク比が減少した。

以上より、以下のメカニズムが考えられる。Al₂O₃ に C₂H₄ が解離吸着し、Fe 粒子に炭素源を供給し CNT 高速成長が起こる。一方、基板上での吸着種の脱水素反応が進むと、炭素が表面を被覆し Al₂O₃ が失活する。H₂ は平衡をシフトして炭素析出を抑制、H₂O も Al₂O₃ に影響を与えて反応を促進していると考えられる。

以上より、C₂H₄ CVD において Al₂O₃ は必須であり、Fe 担持量及び温度、C₂H₄、H₂、H₂O 分圧を制御することで SWNT 高速成長が可能であることがわかった。

謝辞: 本研究の一部は JSPS 若手研究(A)の助成による。

引用文献

- [1] S. Maruyama et al., Chem. Phys. Lett., **360**, 229 (2002).
- [2] K. Hata et al., Science, **306**, 1362 (2004).
- [3] S. Noda et al., Carbon, **44**, 1414 (2006).

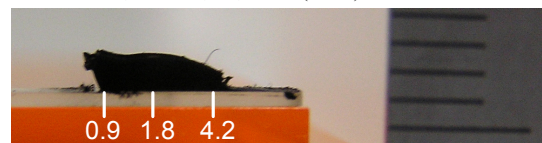


Fig. 1 標準条件下での CVD 結果 (数字は Fe 担持量 nm)

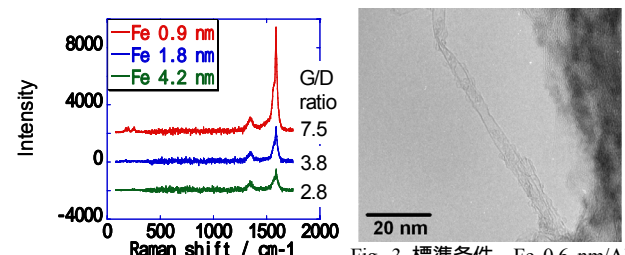


Fig. 2 標準条件で合成した CNT のラマン散乱スペクトル
Fig. 3 標準条件、Fe 0.6 nm/Al 15 nm で合成した SWNT の TEM 像