

カーボンナノチューブ合成での 触媒担持量・触媒ナノ粒子構造・触媒活性の関係

(東大院工) ○(学) 笥和憲・(正) 野田優*・丸山茂夫・(正) 山口由岐夫

1. 緒言

単層カーボンナノチューブ(SWNT)は機械的・電氣的・化学的に優れた物性を持ち、様々な応用が期待されている。その合成条件は触媒条件(触媒の種類、直径等)と反応条件(炭素源の種類、温度、圧力等)に大きく依存し、これらの条件は複雑に影響を及ぼしている。我々は'combinational masked deposition (CMD)'法[1]を用いて基板上にCo[2]とNi[3]の膜厚分布を形成して、アルコール触媒CVD(ACCVD)[4]を行い、微量担持した金属から表面拡散により自発形成されるナノ粒子を触媒としてSWNTを合成してきた。CMD法により1枚の基板上に様々なサイズと面密度のナノ粒子を系統的に作製できるため、比較的簡単に触媒条件と反応条件のSWNT成長への影響を調べられる。そこで、CVD合成において優れた触媒として知られているFe, Co, Niについて詳細に検討した。

2. 実験方法

15 mm 角の石英ガラスを基板に用いた。厚さ 0.5 mm、スリット幅 2 mm のマスクを 3.6 mm の隙間を空け基板上に設置し、スパッタで Fe, Co, Ni の 0.06-3.5 nm の膜厚分布を形成した。このサンプルをCVD装置で、4 vol% H₂/Ar 流通下、2.7 kPa で 973-1123 K まで昇温、10 分間保持し触媒を還元した後、エタノールに切り替え 1.3 kPa で 10 分間カーボンナノチューブ(CNT)を合成した。サンプルは共鳴ラマン分光(Seki Technotron, STR-250)、電界放射走査型電子顕微鏡(FE-SEM, Hitachi, S-4700)、透過型電子顕微鏡(TEM, JEOL, JEM-2000EX)により評価した。

3. 結果と考察

Fe ではCNTがほとんど成長しなかったが、Co と Ni では成長した。共鳴ラマン分光の結果より相対的なCNT収量を求めたところ、図1および図2のようになった。Niでは膜厚サブナノメートルで収量が多く、これらは主にSWNTであることがTEMにより確認された。一方、CoではCNTの収量の多い膜厚の範囲が2つに分かれ、その間は活性が低かった。この2つの領域でのラマンスペクトルを比較すると、Coの平均膜厚(t_{Co})が薄いところ($t_{Co} = 0.13$ nm)では、グラファイト構造に由来するG-bandの分裂が見られ、低波数側にRadial Breathing Mode (RBM)のピークが観察されたことからSWNTが生成していると考えられる。 t_{Co} が厚いところ($t_{Co} = 1.5$ nm)では、G-bandが分裂していないように見え、欠陥由来のD-bandが比較的大きく、RBMのピークも大きいため、多層CNTと考えられる。さらに、図3のFE-SEM像にお

いて、 t_{Co} が厚いところ(a, b)で直径数 10 nm の太いCNTが観察されたが、薄いところ(d, e)では細いCNTが束になった直径 10 nm 前後のバンドルが観察されたことから、担持量が多いと多層CNT(MWNT)、少ないとSWNTの生成が示唆される。

CNT成長では、数 nm 程度の粒子からSWNTが、それより大きいとMWNTが成長するとされているが、その間で活性が低いことがあることは初めて発見された。この範囲で活性が低かった原因として、触媒は何千もの原子からなり、その大きさは金属の担持量により連続的に変化するが、CNTの層数は1, 2, 3層と離散的なため、触媒粒子への炭素の取り込みとCNTとして炭素の吐き出しのバランスが崩れて成長が維持できなくなることが考えられる。

4. 結言

金属層から自発形成するナノ粒子を触媒にCNTを合成する際、金属担持量を変え、その効果を検討した。Co担持量を減らすとCo粒径が減少し、得られるナノチューブもMWNTからSWNTに変化するが、両者の間で触媒活性が低いことを見出した。

謝辞

本研究の一部はJSPS若手研究(A)の助成により行われた。

参考文献

- [1] S. Noda, et al., Appl. Surf. Sci. **225**, 372 (2004).
- [2] S. Noda, et al., Appl. Phys. Lett. **86**, 173106 (2005).
- [3] K. Kakehi, et al., Chem. Phys. Lett. **428**, 381 (2006).
- [4] S. Maruyama, et al., Chem. Phys. Lett. **360**, 229 (2002).

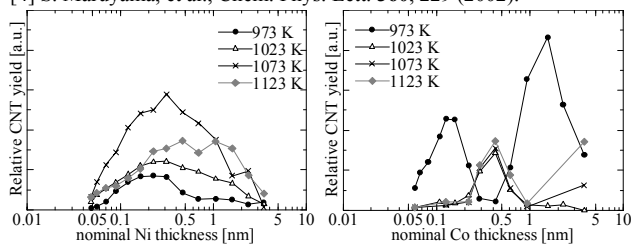


図1. CNTの相対収量(Ni) 図2. CNTの相対収量(Co)

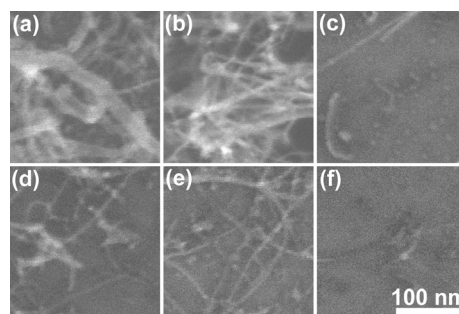


図3. FE-SEM像(Co, 973K, $t_{Co} =$ (a) 3.8, (b) 1.5, (c) 0.43, (d) 0.22, (e) 0.13, (f) 0.06 nm)

*TEL: 03-5841-7330 FAX: 03-5841-7332

E-mail: noda@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp