

単層カーボンナノチューブの触媒 CVD 合成における反応機構の一考察*

西井俊明^{*1}, 丸山茂夫^{*2}

A Study on Reaction Mechanism of the Catalytic CVD Synthesis of SWNTs

Toshiaki NISHII^{*3} and Shigeo MARUYAMA

^{*3} Electric Power Development Co., Ltd. (J-Power)
1-9-88 Chigasaki, Chigasaki, Kanagawa, 253-0041 Japan

The catalytic reaction mechanism in the growth process of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) is considered for carbon monoxide catalytic CVD (COCCVD) and alcohol catalytic CVD (ACCVD) methods. Combinatory CVD experiments were carried out employing a wide variety of catalyst metals, ranging from commonly used transition metals such as Co and Mo to noble metals such as Au and Pt. As a result, we propose that difference in electronegativity is a key factor to choose a pair of binary catalysts. In the efficient catalyst reaction for a combination of catalyst metals with large electronegativity difference, the metal atom with larger electronegativity functions as a carbon bonding site, and other metal atoms help the dissociation of H₂. For the combination of similar electronegativities, the metals have no work-share. Furthermore, catalytic activity of Au and Pt are demonstrated for COCCVD in addition to the previously reported ACCVD with adequate heat-treatment condition.

Key Words : Chemical Reaction, Catalyzer, Spectroscopic Measurement

1. 緒 言

1993 年の Iijima ら⁽¹⁾による単層カーボンナノチューブ (SWNT) の発見により, その量産技術や応用に関する研究が活発化している. SWNT の合成技術に関してはこれまでに数多くの手法が提案されてきているが, 量産に向けたものとして, 化学気相成長 (CVD) 法が注目されている. これは, 炭素を含む原料分子を触媒ナノ粒子表面で分解させ, 解離した炭素原子を再構築して SWNT として成長させる方法である. 代表的 CVD バルク合成法として, 気相中で原料の一酸化炭素と触媒前駆体としての Fe(CO)₅ を反応させる HiPco (high pressure CO) 法⁽²⁾ と, アルコールを原料に触媒担持多孔質粒子上に生成させる ACCVD (alcohol catalytic CVD) 法⁽³⁾ が知られている. 最近では, 担体除去を必要としない基板上への直接 CVD 法^{(4)~(6)} の発見により, 高純度かつ高品質な合成への期待が高まっている. 触媒金属微粒子を多孔質担体や基板上に担持したものを利用する CVD 法は触媒 CVD 法と呼ばれ, 基板上での

成長方向の制御などによるさまざまな付加価値が期待されている. このように, SWNT 合成技術は飛躍的に進歩しているものの, SWNT 生成メカニズムについては未だ未解明の部分が多く, 合成条件を支配する合成装置の寸法・形状によらぬ普遍的な原理は確立されていない. 特に, SWNT 成長における触媒の働きについては不明な点が多く, 今日の技術レベルでは, 合成に用いる触媒の組成, 量, 調製方法などに関しては経験に依らざるを得ない状況にある. 触媒の組成と量は, 工業的利用において経済性や応用の多様性に大きく影響する重要な因子であり, SWNT 生成メカニズムに立脚した統一的理解が望まれる.

そこで, 本研究では, 基板上での触媒 CVD 法として ACCVD 法と一酸化炭素触媒 CVD (COCCVD) 法に関して, 種々の二元触媒を用いた SWNT 合成実験を通じ触媒反応機構について考察した.

基板上 ACCVD 法は, 触媒金属微粒子を担持した基板表面に真空下でエタノールなどのアルコール蒸気を接触させ, 800 °C 付近で熱分解させながら触媒表面から SWNT を成長させる方法であり, アモルファス炭素や金属微粒子などの不純物が極めて少なく, かつ高品質 SWNT 合成⁽⁴⁾ ができるとともに, 基板に対する垂直成長^{(5),(6)} を最近実証した合成方法である.

*原稿受付 0000 年 00 月 00 日

^{*1} 特別員, 電源開発(株) (〒253-0041 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎 1-9-88)

^{*2} 正員, 東京大学.

E-mail: toshiaki_nishii@jpower.co.jp

COCCVD 法は、常圧下で触媒金属微粒子を担持した基板表面に一酸化炭素と水素の混合ガスを接触させ、800 °C付近で熱分解させる方法であり、ACCVD 法に比べ炭素換算原料投入量に対する SWNT 生成率が低いものの、ACCVD 法同様の SWNT 合成実績を有する⁷⁾。また、原料となる一酸化炭素と水素の混合ガスは、石炭ガス化や天然ガス改質などの発電プラントや多くの化学プラントから得ることが可能であり、原料が豊富かつ容易に入手可能であることも特色である。さらに、1000 °C、数十気圧の一酸化炭素を用いる HiPco 法²⁾と異なり、常圧で基板上直接合成が行えることから、工業的な展開が容易である。

触媒金属種としては、二元機能触媒として豊富な実績のある Co, Mo などの遷移金属^{9)~12)}から Au などの貴金属¹³⁾にわたる広範な元素より選択した。

2. 実験方法

触媒量の探索に関しては、触媒調製や合成条件のばらつきの影響を最小限として短期間にパラメータを検討できる、コンビナトリアル法^{9)~12)}を採用した。これは、一つの基板上で触媒金属密度の分布を傾斜させる方法である。特に、2種類の触媒金属を、それぞれ直交する方向に密度分布を傾斜させて蒸着した基板を SWNT 合成実験に供することによって、一枚の基板から様々な触媒組成に対する情報が得られる。

既報⁶⁾において、Co/Mo 二元触媒の場合 Co が SWNT の核生成点となることを明らかとし、Mo は Co の還元を促す助触媒であると考えた。続く Co/Mo 二元触媒を用いた研究では、Mo, Co (電気陰性度: Co>Mo) の順に蒸着することにより、SWNT などの生成量の増加を確認した。これらの結果を基に、Co/Mo などの二元触媒における両元素の働きについて再考する中で、電気陰性度に着目した。2種類の触媒元素を順に基板上に蒸着して、組成比と両元素の見かけの膜厚を1つの基板上で変化させる場合、膜厚の薄い部分では分布が離散的となり両元素が表面で島状になるが、厚い部分では両元素が内・外層に分かれた層状となる可能性がある。後者の場合に、基板側の内層に SWNT 核生成サイトとなる電気陰性度の大きな触媒元素が配置されることを避けるため、本研究では、基板上で最初に電気陰性度の小さな元素を蒸着し、次に電気陰性度の大きな元素を蒸着することとした。

両面光学研磨石英基板 (15 mm × 15 mm × t 1.0 mm) 上に、Co, Mo, Ni, Fe, Pt および Au から二元素をそれぞれ直交方向に密度を傾斜させて積層蒸着したものを触媒とした (第 2 層/第 1 層: Co/Fe, Fe/Ni, Co/Ni,

Mo/Au, Pt/Au, Co/Au, Co/Mo, Fe/Mo, Ni/Au, Ni/Mo) . このうち Pt/Au の組合せに関しては、1 層目の蒸着後あるいは2層目の蒸着後に大気中 500 °C および 900 °C で 30 min 間加熱した触媒も調製した (第 3 層/第 2 層/第 1 層: Pt/Ox/Au, Ox/Pt/Au, Ox: 大気加熱層) . 蒸着は、直流マグネトロンスパッタを用い、圧力 3 Pa, 電圧 400-500 V, 電流 10-20 mA の条件で行い、石英基板上をスリット入りマスクで覆うことにより見かけの成膜厚さを傾斜させた。

これらの触媒を電気炉加熱の CVD 反応器内に設置し、真空下での ACCVD 法と常圧下での COCCVD 法による合成実験を行った。触媒活性化および CVD の条件を、表 1 に示す。触媒活性化では、室温(R.T.)から CVD 温度である 800 °C まで一定レートで昇温しながら 30 min 間還元ガスを流した。

Table 1 Experimental conditions.

	Activation Process (R.T.⇒800 °C)	CCVD Process (800 °C)
ACCVD	3 %H ₂ : 300 sccm 40 kPa-30 min	EtOH: 750 sccm 1.3 kPa-10 min
COCCVD	H ₂ : 1000 sccm 0.1 MPa-30 min	H ₂ :500sccm+CO:500sccm 0.1 MPa-30 min

CVD 後、反応器内をアルゴンガスで置換し、アルゴンガスを通気しながら反応器の外部からファンによる強制冷却を行い、室温まで冷却した後に基板を大気中に取り出した。そして、基板表面 64 点について顕微 Raman 散乱分光分析 (Horiba-Jovin Yvon LabRAM HR800, レーザー励起 488 nm, レーザー強度 2 mW) と走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察 (Hitachi S-4800, 加速電圧 1 kV) を行った。なお、Raman 散乱分光分析は、触媒基板の四隅と対物レンズの距離が一定になるように調整するとともに、毎回事前にシリコン基板の測定も行い、シリコンの 520.75 cm⁻¹ のピーク強度が同じ値になるようにレーザー強度を微調整した。

3. 結果

CVD による生成物が SWNT であるかについては、SEM 観察と Raman 散乱スペクトルの双方から判断した。SEM 像による SWNT の外観の特徴は、1 本当たりの外径が数 nm 以下の極めて細い一重円筒構造の繊維状であることと、他の繊維状炭素材料に比べ欠陥が極めて少ないため形状変化が滑らかであることである。また、SWNT の特徴は、Raman 散乱スペクトルに顕著に現れる。これは、グラフェンの欠陥部に由来する D-band (1350 cm⁻¹ 付近) に対し、グラフェン面内の sp²

結合の伸縮振動に由来する G-band (1590 cm^{-1} 付近) のピーク強度が著しく高く、 200 cm^{-1} 前後の波数帯には半径方向の振動に由来する RBM (radial breathing mode) ピークが現れるというものである。

そこで、CVD 後の基板表面 64 点の Raman 散乱スペクトルを基に、G-band の強度 (G) と、D-band に対する G-band の強度比 (G/D) の分布を等高線図に示した。G-band 強度はグラフェンの生成量、すなわちグラファイト、多層カーボンナノチューブ (MWNT), SWNT を問わずこれらの生成量と相関があり、G/D 比は結晶化度と相関がある。

まず、典型的な例として、触媒 Co/Fe による ACCVD に対するマッピング結果を図 1 に、図中の各点の Raman 散乱スペクトルおよび SEM 二次電子像を、それぞれ図 2 および 3 に示す。

もう一つの典型例として、触媒 Fe/Mo による COCCVD に対するマッピング結果を図 4 に、図中各点の Raman 散乱スペクトルおよび SEM 二次電子像を、それぞれ図 5 および 6 に示す。

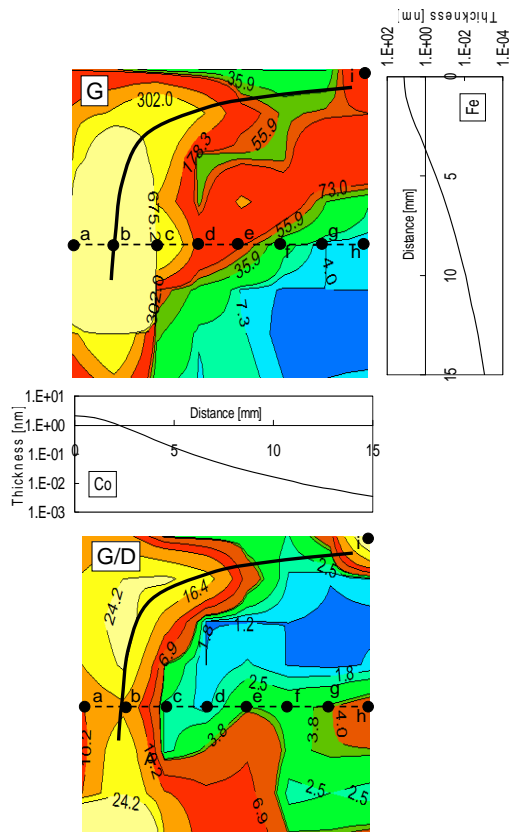


Fig.1 Raman mapping for ACCVD method with Co/Fe.

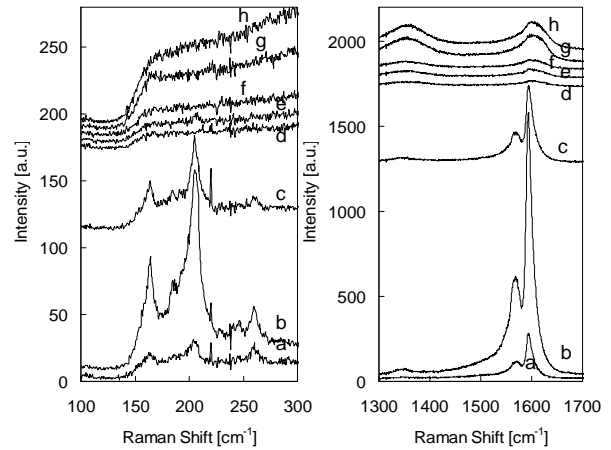


Fig.2 Raman spectra for ACCVD method with Co/Fe. Label a-h corresponds to position in Fig. 1.

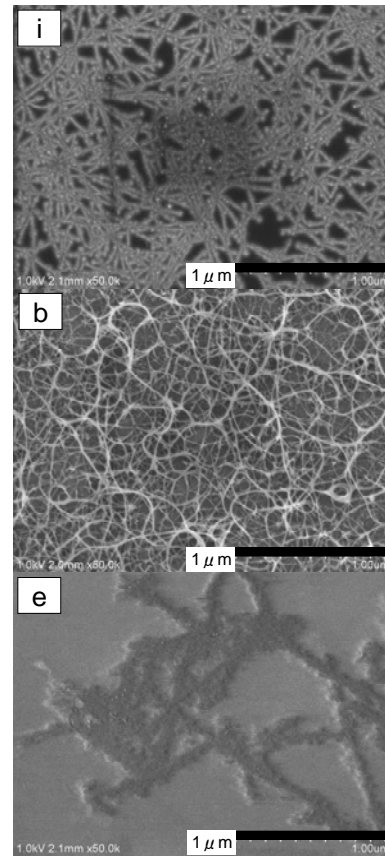


Fig.3 SEM images for ACCVD method with Co/Fe. Label i, b, e corresponds to position in Fig. 1.

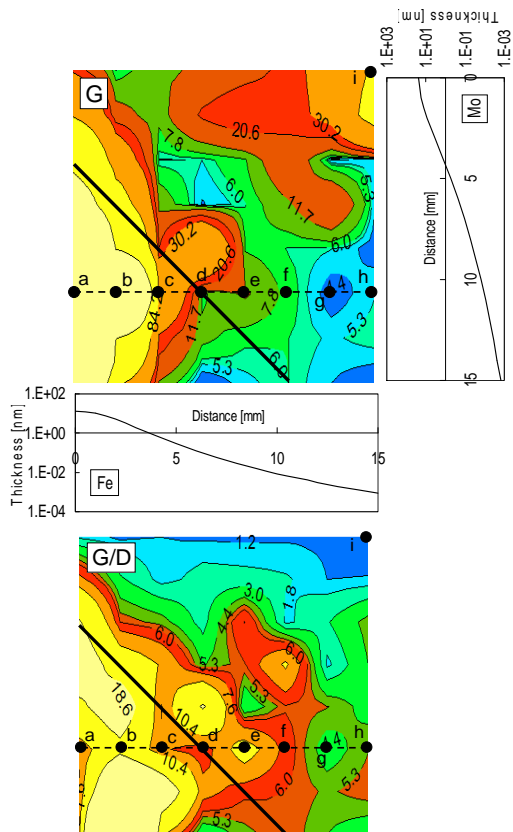


Fig.4 Raman mapping for COCCVD method with Fe/Mo.

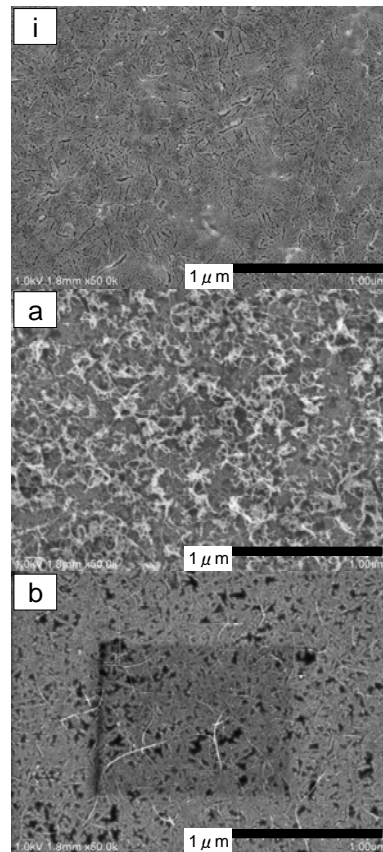


Fig.6 SEM images for COCCVD method with Fe/Mo. Label i, a, b corresponds to position in Fig.4.

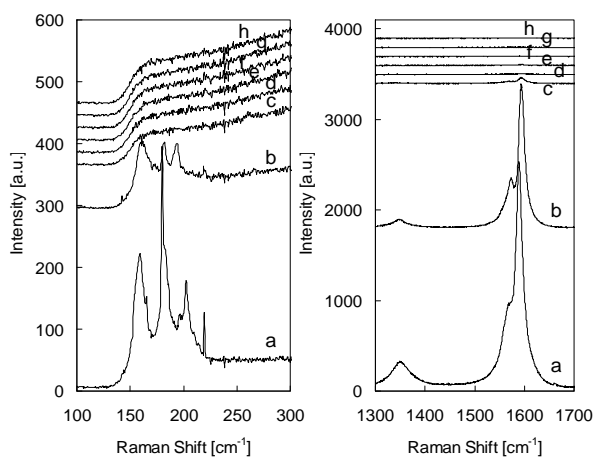


Fig.5 Raman spectra for COCCVD method with Fe/Mo. Label a-h corresponds to position in Fig. 4.

図1および4中には、SEM観察から判断したSWNT生成が顕著な位置を線で示しているが、これらはRaman散乱スペクトルのパラメータGおよびG/Dの分布とおおよその相関が得られている。SWNT生成が顕著な位置は、図1では触媒総量一定線に近く、図4では触媒組成比一定線に近いことがわかる。

4. 考 察

4・1 触媒表面での化学反応 G-band強度およびG/D比の等高線とSEM観察から基板上的SWNT生成の顕著な位置を確認した結果、二元触媒の組合せによって触媒総量一定線上と触媒組成比一定線上の2種に分かれることがわかった。これを二元触媒元素間の電気陰性度差と対比した結果を、図7に示す。ここではAllred-Rochowの電気陰性度の値⁽¹³⁾を用いた。

図7に示すように、SWNT生成に対する触媒反応機構には、電気陰性度の関わる触媒表面反応が重要な意味を持つものと考えられる。電気陰性度差の大きな触媒元素の組合せでは、電気陰性度の大きな元素に炭素源の炭素が配位結合し、電気陰性度の小さな元素は炭

素源の分解に寄与しているものと考えられる。一方、電気陰性度の差の小さな組合せでは、双方の元素は、炭素源中の炭素の配位結合サイトとして作用するとともに炭素源の分解も担っているものと考えられる。

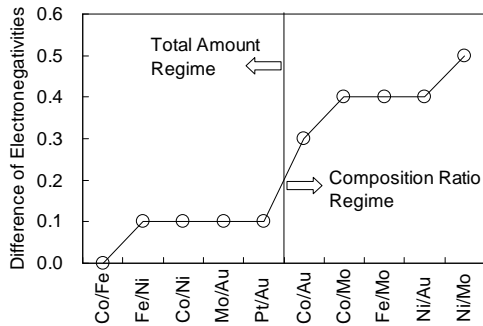


Fig.7 Electronegativity of catalysts and SWNT growth regime.

4.2 触媒活性 G-band 強度の最大値 [a.u.] をその位置における触媒両元素の総膜厚 [nm] で除した値について比較した結果を、図 8 に示す。従来、Co, Fe, Mo などの遷移金属が SWNT 生成に特に有効とされていたが、同図より、Au などの貴金属にも十分な触媒活性があることがわかる。触媒組成比一定線上で SWNT 生成が顕著になる Co/Au, Co/Mo, Fe/Mo, Ni/Au および Ni/Mo を比較すると、炭素結合サイトとしての活性は、ACCVD では $Co > Ni > Fe$ の順に高いのに対し、COCCVD では $Co > Fe > Ni$ の順に高い。ACCVD において Fe よりも Ni の方が高活性であるのは、CCVD 中に水素を添加していないため Co や Ni に比べ酸化しやすい Fe が失活傾向にあった可能性が考えられる。Au の炭素源分解に対する活性は、Mo に比べやや劣るものの十分な活性が認められる。

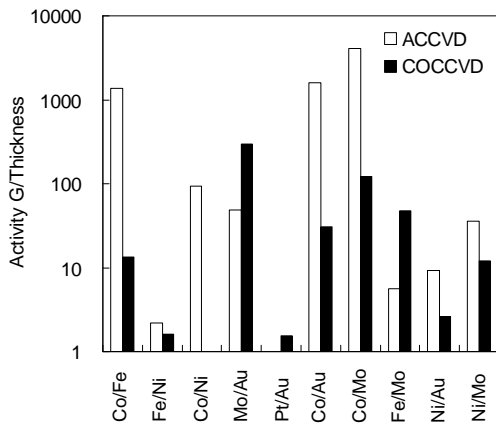


Fig.8 Influence of the catalyst composition on the activity of SWNT growth.

4.3 貴金属触媒の大気加熱の影響 図 9 に、触媒 Pt/Au, Pt/Ox/Au および Ox/Pt/Au を用いた ACCVD および COCCVD 後、G/D 比が 1 を越える領域で G-band 強度が最大となる位置の Raman 散乱スペクトルを示す。

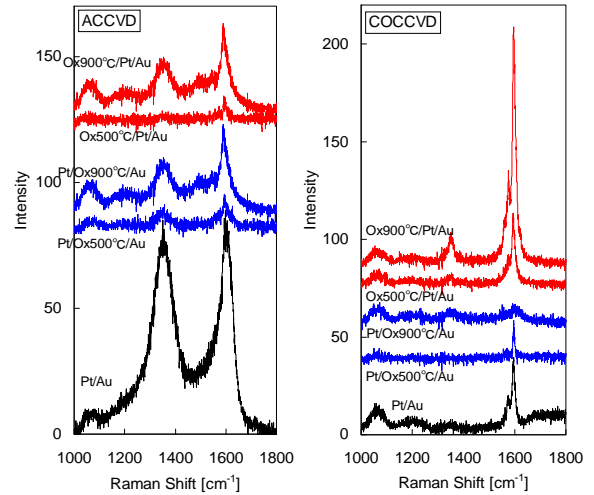


Fig.9 Influence of the catalyst heat treatment on Raman spectra.

SEM 観察の結果も考慮した結果、1 層目 (Pt) の蒸着後あるいは 2 層目 (Au) の蒸着後に大気中加熱した触媒を用いた場合⁽¹²⁾、全般的に ACCVD ではほとんど SWNT の生成は確認できなかったが、COCCVD では比較的広範囲に SWNT が生成していることを確認できた。図 8 同様に G-band 強度の最大値 [a.u.] をその位置における触媒両元素の総膜厚 [nm] で除した値について比較した結果を、図 10 に示す。同図より、加熱層を増やすほど、加熱温度を高くするほど、SWNT が生成しやすい傾向が認められる。

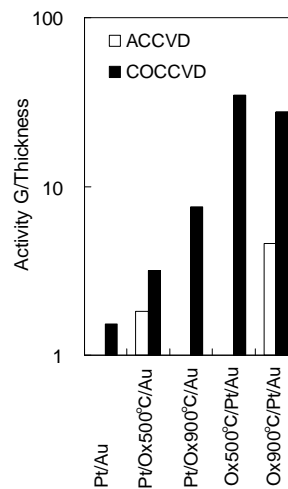


Fig.10 Influence of the catalyst heat treatment on the activity of SWNT growth.

貴金属は、オゾン酸化などを行わぬ限り大気中での加熱程度では安定な酸化物としての形態は取らないと考えられる。触媒調製後の色相を目視観察すると、非加熱のもので青色を呈していた領域は、加熱温度が高くなるにつれて青紫色から赤色に変化している(図11)。一般に、金属ナノ粒子の粒子直径が大きくなるあるいは凝集が起ると、表面プラズモン共鳴によって光吸収波長が大きくなることが知られている⁽¹⁵⁾。基板上のナノ粒子の散乱光から粒子サイズを見積ることは容易ではないが、加熱によって基板上的触媒微粒子の粒径分布が変化していることを示唆している。そこで、加熱による活性向上が顕著であった COCCVD について、Raman 散乱スペクトルから得られた G/D 比の等高線を比較した(図12)。

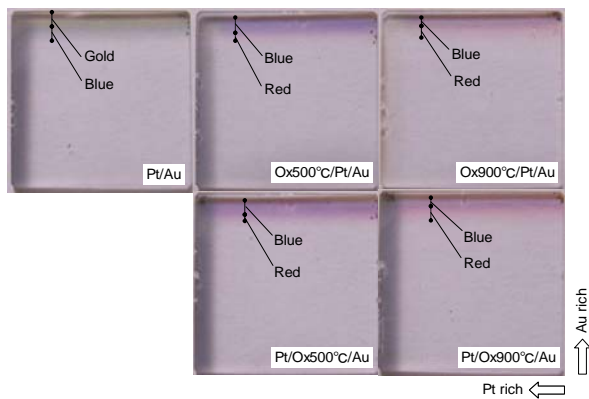


Fig.11 Influence of the heat treatment on the color tone of catalysts.

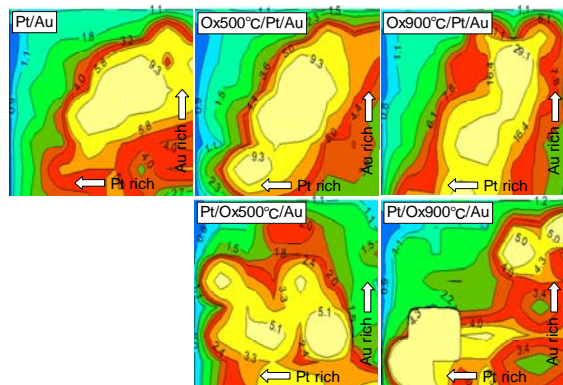


Fig.12 Influence of the catalyst heat treatment on the G/D map for COCCVD method.

第1層目の Au 蒸着後に 500 °C および 900 °C で 30 min 加熱し、室温まで空冷した後に第2層目の Pt を蒸着した触媒 Pt/Ox/Au の場合、非加熱の触媒 Pt/Au に比べ加熱温度が上がるほど G/D 比の極大点が広範囲に分散し、極大値は低下している。一方、第2層目の Pt

蒸着後に加熱した触媒 Ox/Pt/Au の場合、加熱温度が上がるほど G/D 比の極大点は僅かに分散するが、その極大値は増加している。

触媒表面での反応は、SWNT として成長する前の炭素析出を支配するものと考えられる。触媒のもう一つの働きとして、析出炭素が SWNT になるための鋳型となることが考えられる。炭素析出サイトとなる触媒粒子が SWNT の直径に比べ小さ過ぎると SWNT は生成せず、大きくなると SWNT の外側にもグラフェンが成長して MWNT を形成し、さらに大きくなると触媒表面がアモルファス炭素やグラファイトで覆われ SWNT が生成する前に失活する。SWNT として成長するには、炭素析出サイト(炭素源配位結合サイト)となる触媒元素が、SWNT の直径に近いサイズの粒子を形成しなくてはならないという制約条件も課せられるものと考えられる。

したがって、上述の SWNT 生成に対する活性向上は、加熱によって SWNT 生成に好適な微小な Pt あるいは Au 粒子が形成されたことが直接的な要因と考えた。具体的には、次のようなメカニズムが考えられる。触媒を加熱すると、熱拡散に起因する Ostwald 成長が起こり、初期の大きな粒子は小さな粒子の原子を取り込みながら凝集・粗大化する。一方で、その周囲に存在する小さな粒子は微細化し、SWNT 成長に好適なサイズになる。触媒 Pt/Ox/Au の場合、加熱により Au の微細な粒子が増加してその分布も広がるが、その後の Pt 蒸着によって、基板表面の粒子サイズは全体的に増加するとともに、その分布は極めて複雑になる。一方、触媒 Ox/Pt/Au の場合、Au と Pt の蒸着後に加熱による Ostwald 成長が生じるため、SWNT 成長に好適なサイズの微細な粒子が残存する。このようなメカニズムを考えることによって、図11を解釈することができ、SWNT 成長には、少なからず触媒粒子を適切なサイズに維持することが必要であることが想定される。

4・4 触媒微粒子の相・粒径変化の影響

従来、SWNT 生成前の炭素析出に関しては、触媒表面での化学反応よりも、炭素源の触媒中への溶解および炭素析出からなる VLS (Vapor-Liquid-Solid) 機構^{(16)~(18)}を中心に解釈されることが多い。そこで、本研究の実験結果に対する VLS 機構の関与について考察した。

VLS 機構では、触媒金属微粒子が溶融する場合に SWNT が生成すると考える。溶融が生じる要因としては、触媒粒子サイズに依らぬ共晶などの低融点相形成と、触媒粒子の微細化による融点降下の二つが考えられる。金属の融点はその組成によって変化し、バルクの場合は相図⁽¹⁹⁾から予測可能である。例えば、固溶

可能な二元合金系では共晶が生じる固有の組成比で融点が極小となる。一方、金属微粒子の融点はバルクのそれとは異なり、サイズが小さくなるにつれて低下する^{(20)~(22)}。本研究では、触媒元素をスリット入りマスクを介して基板上に蒸着しているため、調製直後の触媒層は化学吸着には至らぬレベルの弱い結合をした微細な粒子と見なせ、CVD 前の昇温・還元プロセスで容易に熔融状態に達するものと考えられる。その後、各微粒子は活発な表面拡散による Ostwald 成長を開始し、初期の粒径分布の中で大きなクラスターが凝集・粗大化、融点上昇の末に凝固する一方で、小さな粒子は大きな粒子成長のための原子供給源となり微細化する。凝固過程で現れる相は組成によって変化する⁽⁴⁹⁾。二元系では、任意の組成の固溶体のほかに、共晶、共析、超格子、中間相などの特定の組成からなる固有相が形成されることがある。中間相としては、二元系の原子サイズ差と電気陰性度差が大きくイオン結合性が支配的になり生じる金属間化合物、原子サイズ差が小さく電気陰性度差が大きく金属結合性が支配的になり生じる Hume-Rothery 相、そして両者の中間的性質の σ 相、 δ 相、 μ 相などが挙げられる。したがって、触媒層の組成とこれらの固有相の組成が一致する場合は、固有相のみからなる微粒子が生じるが、触媒層の組成が固有相の組成と僅かにずれる場合、大半を占める固有相と残った僅かな片方の元素からなる微粒子がそれぞれ Ostwald 成長するため、特に後者の微粒子から極めて微細なものが生じる可能性がある。

触媒層内で共晶などの低融点相が形成されることによって SWNT が生成するならば、基板上で最低融点を示す組成比の位置で SWNT が顕著に生成すると考えられる。前述のように電気陰性度差が大きな組合せでは、それぞれの元素の膜厚比が一定の位置で SWNT 生成が顕著に認められる。しかし、電気陰性度差の小さな組合せでは、同様の傾向は認められない。このため、低融点相の形成では、全ての実験結果を解釈できない。

触媒層の組成に近い固有相形成によってその周囲に融点降下を来たすような微細な粒子が発生する可能性については、相図⁽⁴⁹⁾ から判断し得るものと考えられる。触媒組成比一定線上で SWNT 生成が顕著な電気陰性度差の大きな二元系において SWNT 生成活性が最大となる触媒組成は、おおよそ固有相のそれに近く、触媒総量一定線上で SWNT 生成が顕著な電気陰性度差の小さな二元系では固有相が生成しにくい傾向があるものの、それぞれに例外が存在する。例えば電気陰性度差の大きな Ni/Au 系では、Ni 濃度の全域にわたり超格子が存在する。また、電気陰性度差の小さな Co/Fe

系では Fe 濃度 30~75 at% の領域に α' 相が存在し、Fe/Ni 系では Ni 濃度 49 at% に共析点が存在する。このため、触媒粒子の微細化による融点降下でも、全ての実験結果を解釈できない。

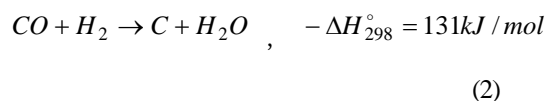
一方、図7のように電気陰性度差で整理すると、実験に用いた全ての二元触媒について、電気陰性度差の大きな組合せでは SWNT が触媒組成比一定の条件で生成しやすく、電気陰性度差の小さな組合せでは SWNT が触媒総量一定線上で生成しやすくなるという傾向が例外無く認められる。したがって、SWNT 生成は、VLS 機構よりも触媒表面での化学反応に依存するものと考えられる。炭素が固溶しにくい Pt や Au からなる触媒を用いて SWNT が生成していることも、重要な裏付けとなる。

4・5 SWNT の核生成機構 電気陰性度差の影響を踏まえ、SWNT 核生成に関わる反応機構について考察する。

一般に、一酸化炭素を原料とする CVD における炭素析出反応は、式(1)の二酸化炭素を生成する不均化反応 (Boudouard 反応) と考えられている。



Boudouard 反応では、投入する一酸化炭素 1 mol に対し生成する炭素は 0.5 mol と収率が低いことから、HiPco 法などでは収率向上のためにプロセスの高温・高圧化が進められている。一方、本研究の COCCVD 法では、一酸化炭素と等量の水素を添加して、総括反応として式(2)のような水を生成する逆水性ガス反応を起こさせて収率向上を図っている。



そこで、触媒表面での化学反応と式(2)の逆水性ガス反応の整合性、そして触媒元素間の電気陰性度差と SWNT 生成活性の関係について考察する。

4・5・1 触媒表面での化学反応と逆水性ガス反応 高真空下で基板上に2種類の触媒元素を順に蒸着した後、直接触媒活性化と CVD を行う場合、活性化および CVD 過程の高温下で、基板上の触媒の状態は、微視的には2種類の触媒原子が均一に分散した状態が多くなるものと考えられる。

一酸化炭素は触媒となる金属上に配位結合することが知られている。このとき、系の状態は電子の供与と逆供与で平衡している。一酸化炭素の 5σ 軌道の電子は遷移金属側に移動し(供与)、遷移金属の d 軌道

の電子は一酸化炭素の反結合性 2π 軌道に移動して (逆供与) π 結合を形成するこれにより、C-O 結合が弱まり、還元されやすくなる。

電気陰性度差の大きな組合せの二元触媒では、2種類の原子が近接した位置を中心に、電子が電気陰性度の大きな原子が多い方向に偏在することが考えられる。この結果、一酸化炭素分子の炭素が電気陰性度の大きな触媒原子に配位結合し、C-O 結合が弱まる。一方、水素分子は電子が不足傾向にある電気陰性度の小さい触媒原子表面で解離吸着した後、触媒原子に電子が移行し、周囲の炭素原子と酸素原子を水素化する。そして、隣接する炭素原子に結合した水素と水酸基が結合し、水を生成しながら炭素ネットワークが進展することが考えられる。電気陰性度差の小さな組合せの二元触媒では、双方の触媒元素が、一酸化炭素分子の炭素の配位結合と水素分子の解離吸着のサイトとなり得る。そして、これらの機構は、総括反応としての逆水性ガス反応そのものといえる (図 13)。

4・5・3 触媒元素間の電気陰性度差と SWNT 生成活性

触媒に配位結合する炭素源分子とこれを分解するために拡散移動する水素の割合には、最適値が存在するものと考えられ、水素が不足すれば炭素源の分解による析出炭素が減少し、水素が過剰であれば余剰水素が析出炭素をエッチングすることとなる。また、均一に炭素析出が進行すると触媒表面がグラファイトで覆われ SWNT として成長する前に触媒が失活するため、SWNT として成長するには、炭素析出サイト (炭素源配位結合サイト) となる触媒元素が、SWNT の直径に近いサイズの粒子を形成しなくてはならない。したがって、触媒元素間の電気陰性度差の大小により、SWNT 生成活性について次のように解釈した。

4・5・3・1 電気陰性度差が大きな場合 この場合、電気陰性度の大きな元素が炭素源の配位結合サイトに、電気陰性度の小さな元素が水素の解離・拡散サイトに明確に分かれ、SWNT の核生成は電気陰性度の大きな元素の表面で起こる。このため、電気陰性度の大きな元素と小さな元素の比率がある一定値で、効率良く炭素析出が生じることとなる。また、二元素からなる触媒の見かけの厚さが増加しても、その中に必ず炭素析出し得ない電気陰性度の小さな元素が点在することから、元素比がある一定値であれば SWNT 生成が可能となる。

4・5・3・2 電気陰性度差が小さな場合 この場合、電気陰性度の大きな元素も小さな元素も、炭素源の配位結合サイトにも水素の解離・拡散サイトにもなるため、双方の元素の表面で SWNT 核生成が起こる。

したがって、二元素からなる触媒の見かけの厚さが増加すると、触媒全体がグラファイトで覆われ SWNT 生成が困難となることも考えられる。このため、SWNT 生成には、二元触媒の見かけの厚さが、SWNT の直径程度のサイズの粒子を形成する程度である必要がある。

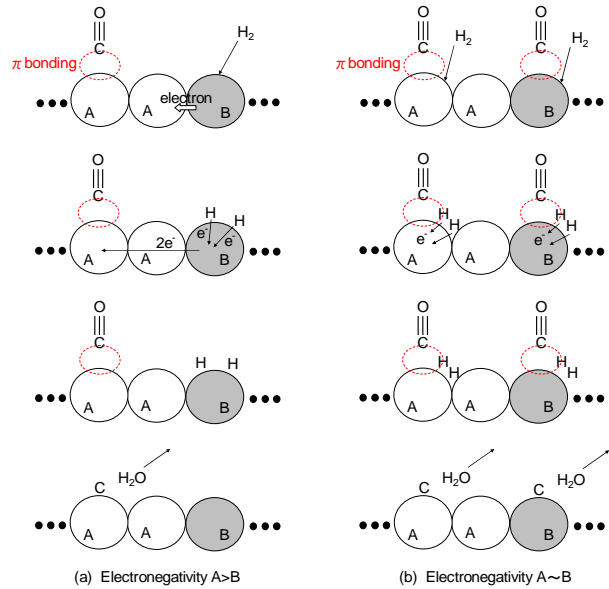


Fig.13 SWNT nucleation mechanism.

5. 結 言

二元機能触媒として豊富な実績のある Co, Mo などの遷移金属から Au などの貴金属にわたる広範な元素より選択し、これらを触媒とする SWNT 生成実験より以下の知見を得た。

(1) 従来、SWNT 生成に関しては、炭素源の触媒中への溶解および炭素析出からなる VLS 機構を中心に解釈されることが多いが、新たに、触媒元素間の電気陰性度差に起因する表面反応機構が関与する可能性が得られた。電気陰性度差の大きな触媒元素の組合せでは、電気陰性度の大きな元素に炭素源の炭素が配位結合し、電気陰性度の小さな元素は炭素源の分解に寄与しているものと考えられる。一方、電気陰性度の差の小さな組合せでは、双方の元素は、炭素源中の炭素の配位結合サイトとして作用するとともに炭素源の分解も担っているものと考えられる。

(2) Au および Pt を触媒として、ACCCVD のみならず COCCVD でも SWNT が生成することを発見した。また、これら触媒活性は、調製段階での加熱による粒径変化によって大きく変わることがわかった。

文 献

- (1) Iijima, S. and Ichihashi, T., Single-shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter, *Nature*, Vol. 363, No. 6430 (1993), pp. 603-605.
- (2) Nikolaev, P., Bronikowski, M. J., Bradley, R. K., Rohmund, F., Colbert, D. T., Smith, K. A. and Smalley, R. E., Gas-phase Catalytic Growth of Single-walled Carbon Nanotubes from Carbon Monoxide, *Chemical Physics Letters*, Vol. 313, No. 1-2 (1999), pp. 91-97.
- (3) Maruyama, S., Kojima, R., Miyauchi, Y., Chiashi, S. and Kohno, M., Low-temperature Synthesis of High-purity Single-walled Carbon Nanotubes from Alcohol, *Chemical Physics Letters*, Vol. 360, No. 3-4 (2002), pp. 229-234.
- (4) Murakami, Y., Miyauchi, Y., Chiashi, S. and Maruyama, S., Direct Synthesis of High-quality Single-walled Carbon Nanotubes on Silicon and Quartz Substrates, *Chemical Physics Letters*, Vol. 377, No. 1-2 (2003), pp. 49-54.
- (5) Murakami, Y., Chiashi, S., Miyauchi, Y., Hu, M., Ogura, M., Okubo, T. and Maruyama, S., Growth of Vertically Aligned Single-walled Carbon Nanotube Films on Quartz Substrates and Their Optical Anisotropy, *Chemical Physics Letters*, Vol. 385, No. 3-4 (2004), pp. 298-303.
- (6) Hu, M., Murakami, Y., Ogura, M., Maruyama, S. and Okubo, T., Morphology and Chemical State of Co-Mo Catalysts for Growth of Single-walled Carbon Nanotubes Vertically Aligned on Quartz Substrates, *Journal of Catalysis*, Vol. 225, No.1 (2004), pp. 230-239.
- (7) Nishii, T., Murakami, Y., Einarsson, E., Masuyama, N. and Maruyama, S., Synthesis of Single-walled Carbon Nanotube Film on Quartz Substrate from Carbon Monoxide, *Proceedings of the 6th World Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics*, (2005-4), pp. 17-21.
- (8) Resasco, D. E., Alvarez, W. E., Pompeo, F., Balzano, L., Herrera, J. E., Kitiyanan, B. and Borgna, A., A Scalable Process for Production of Single-walled Carbon Nanotubes (SWNT) by Catalytic Disproportionation of CO on a Solid Catalyst, *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 4, No. 1-2(2002), pp. 131-136.
- (9) Noda, S., Tsuji, Y., Murakami, Y. and Maruyama, S., Combinatorial Method to Prepare Metal Nanoparticles that Catalyze the Growth of Single-walled Carbon Nanotubes, *Applied Physics Letters*, Vol. 86, No. 17 (2005), pp.173106-173108.
- (10) Noda, S., Sugime, H., Osawa, T., Tsuji, Y., Chiashi, S., Murakami, Y. and Maruyama, S., A Simple Combinatorial Method to Discover Co-Mo Binary Catalysts that Grow Vertically Aligned Single-walled Carbon Nanotubes, *Carbon*, Vol. 44, No. 8(2006), pp. 1414-1419.
- (11) Nishii, T., Murakami, Y., Noda, S., Sugime, H., Masuyama, N. and Maruyama, S., Influence of the Co/Mo Ratio on the Single-walled Carbon Nanotube Synthesis from Carbon Monoxide, *Proceedings of Thermal Engineering Conference '05*, No. 05-17 (2005-11), pp. 97-98.
- (12) Kakehi, K., Noda, S., Chiashi, S. and Maruyama, S., Supported Ni catalysts from Nominal Monolayer Grow Single-walled Carbon Nanotubes, *Chemical Physics Letters*, Vol. 428, No. 4-6 (2006), pp. 381-385.
- (13) Takagi, D., Homma, Y., Hibino, H., Suzuki, S. and Kobayashi, Y., Single-walled Carbon Nanotube Growth from Highly Activated Metal Nanoparticles, *Nano Letters*, Vol. 6, No. 12 (2006), pp. 2642-2645.
- (14) Allred, A. L. and Rochow, E., A Scale of Electronegativity Based on Electrostatic Force, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Vol. 5, No. 4(1958), pp.264-268.
- (15) Wilcoxon, J. P., Williamson, R. L. and Baughman, R., Optical Properties of Gold Colloids Formed in Inverse Micelles, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 98, No. 12 (1993), pp. 9933-9950.
- (16) Saito, Y., Nanoparticles and Filled Nanocapsules, *Carbon*, Vol. 33, No. 7 (1995), pp. 979-988.
- (17) Shibuta, Y. and Maruyama, S., Molecular Dynamics Simulation of Formation Process of Single-walled Carbon Nanotubes by CCVD Method, *Chemical Physics Letters*, Vol. 382, No. 3-4(2003), pp. 381-386.
- (18) Harutyunyan, A. R., Mora, E., Tokune, T., Bolton, K., Rosen, A., Jiang, A., Awasthi, N. and Curtarolo, S., Hidden Features of the Catalyst Nanoparticles Favorable for Single-walled Carbon Nanotube Growth, *Applied Physics Letters*, Vol. 90, (2007), pp. 163120-1-3.
- (19) Gale, W. F. and Totemeier, T. C. ed., *Smithells Metals Reference Book 8th Edition*, (2004), Elsevier.
- (20) Buffat, P. and Borel, J.-P., Size Effect on the Melting Temperature of Gold Particles, *Physical Review A*, Vol. 13, No. 6 (1976), pp. 2287-2298.
- (21) Couchman, P.R. and Jesser, W. A., Thermodynamic Theory of Size Dependence of Melting Temperature in Metals, *Nature*, Vol. 269, No. 5628 (1977), pp. 481-483.
- (22) Baletto, F. and Ferrando, R., Structural Properties of Nanoclusters: Energetic, Thermodynamic and Kinetic Effects, *Reviews of Modern Physics*, Vol. 77, No. 1(2005), pp. 371-423.