

一酸化炭素からの単層カーボンナノチューブの触媒熱 CVD 合成

SWNT Synthesis by Carbon Monoxide Catalytic Thermal CVD (COCCVD) Method

*西井 俊明 (電源開発, 東大院)
伝学 村上 陽一 (東大院)
伝正 丸山 茂夫 (東大院)

エイナルソン エリック (東大院)
榊山 直人 (電源開発)

Toshiaki NISHII^{1,2}, Erik EINARSSON², Yoichi MURAKAMI²,
Naoto MASUYAMA¹, 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

SWNTs were synthesized directly on a quartz substrate using a liquid-based approach for the catalytic mount, in combination with the catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method from carbon monoxide. Relatively uniform diameter SWNTs grew creeping on a substrate at relatively high (1mm over / 30min) growth speed. Carbon monoxide gas is produced in numerous industrial plants. Furthermore, carbon dioxide gas is exhausted from most industrial plants as one of Greenhouse gases, and it can be converted to carbon monoxide gas. These results suggest that the CCVD method from carbon monoxide have a potential of mass-synthesizing high-quality SWNTs at relative low cost.

Key Words : Single-Walled Carbon Nanotubes, CCVD, Quartz Substrate, Carbon Monoxide

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)の発見により, その量産技術や用途に関する研究が活発化している. 特に, SWNTは基板上に成長させて特異な物理的性質⁽²⁾を利用したデバイスへの応用が期待されており, 今日, 任意の寸法または結晶構造のものを高純度・低欠陥で基板上的意図した方向に成長させる安価な技術が切望されている.

量産に好適なCCVD(Catalytic Chemical Vapor Deposition)法によるSWNT生成技術を概観すると, CO原料で気相中に浮遊する触媒微粒子上に生成させるHiPco法⁽³⁾, アルコール原料で触媒担持ゼオライト粒子上に生成させるACCVD法⁽⁴⁾およびCO原料で触媒担持シリカ粒子上に生成させるCoMoCAT法⁽⁵⁾等のバルク合成が先ず挙げられるが, 純度や欠陥または単体除去の問題の何れかが工業化の妨げとなっていた. その後著者らは, アルコール原料で基板上に高純度・低欠陥品を成長させる手法を開発⁽⁶⁾し, 垂直配向にも成功している⁽⁷⁾. 更に, 最近Hata等⁽⁸⁾は, エチレン原料で水の添加により基板上への驚異的な速度の垂直成長に成功し, 基板上への直接合成法が急速に進歩してきたが, 高度なデバイスへの応用には, 更なる高純度・低欠陥化と結晶構造の制御並びに高度な成長方向の制御が必要である.

一方, 電力業界では, 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グラファイトナノファイバ(GNF)やSWNT等のナノ炭素合成に関わる研究が進んでいる.

本報では, ACCVD法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原料からの石英基板上へのSWNT合成に成功した.

2. 実験方法

触媒の調製方法は, 既報⁽⁶⁾の通りである. ここでは, Co/Mo二元触媒を石英基板上に固定し試験に供した. 実験装置の模式図を, Fig.1に示す. 装置はガス供給部, 石英管(内径19mm, 長さ1m), ガス予熱器, 電気炉およびガス冷却器兼気液分離器からなる. 本装置は, 高圧ボンベから反応場となる石英管に原料ガスを流入させ反応後のガスを大気中に排気させる

貫流方式であり, 反応場はほぼ常圧である.

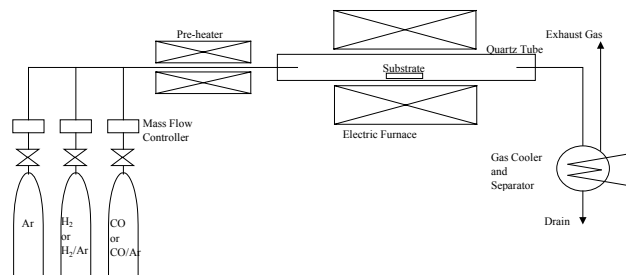


Fig. 1 Schematic of COCCVD apparatus for synthesis of SWNTs

合成試験では, 先ずH₂ガス(1000sccm)を通気しながら触媒の還元を兼ね昇温し, 目標温度到達後CO(500sccm)およびH₂(500sccm)混合ガスを流しCCVDを行い, 所定時間後Arガスを通気しながら自然冷却させている. ここで, H₂の純度は39.9%(Ar balance), COの純度は40.1%(Ar balance)である. Fig.2に, 実施した試験のプロセスパターンを示す.

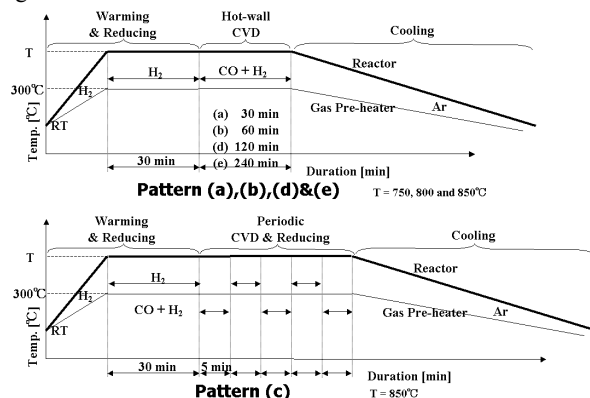


Fig. 2 Process patterns for synthesis of SWNTs

3. 結果と考察

3.1 電子顕微鏡観察 Fig.3(a)および(b)に, それぞれ800°C-

30min および 850°C-30min の CCVD 後の SEM(走査型電子顕微鏡)二次電子像を示す. SWNT が石英基板上にハイウェイジャンクション様に成長している様子[Fig.3(a)], 850°C-30min で SWNT が 1mm 以上の長さで成長していること[Fig.3(b)]等が確認できた.

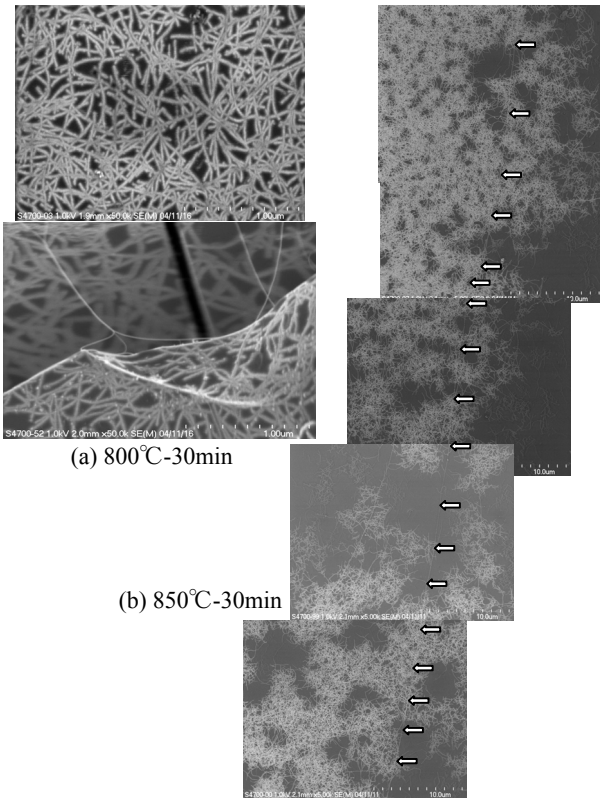


Fig. 3 SEM images of SWNTs

3.2 Raman 散乱分光分析 Fig.4(a)および(b)にそれぞれ 800°Cおよび 850°Cの CCVD で石英基板上に成長した SWNT の Raman 散乱スペクトルを示す. 各スペクトルの強度は, 石英由来の 500cm⁻¹ 付近の最大強度で除して正規化している. パターン(a), (b), (d)および(e)では, CCVD 時間と共に SWNT が成長しているが, 240min で激減していることが判る. 更に, SWNT 成長過程での RBM(Radial Breathing Mode)のピークは, 約 200cm⁻¹ 付近に限定されていることも判る. これは, SWNT の直径分布が極めて狭く, それ故, chirality 由来の物理的性質も一様であることを示唆している. 一方, Fig.4(b) ではパターン(c)の RBM ピークが認められない. このパターンは, 誘導期間における触媒の失活防止を目的としていたが, CO に曝されるトータルの CCVD 時間が短過ぎ SWNT が十分に成長しなかったためと考えられる.

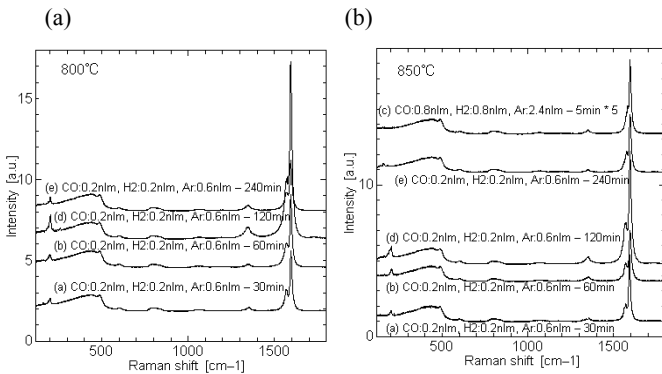


Fig. 4 Raman spectra (taken by 488 nm) of SWNTs

また, RBM は SWNT の直径が振動するモードであることから, 波数 ω [cm⁻¹] と直径 d_t [nm] の間に $\omega = 248/d_t$ なる関係があることが報告されている⁽⁹⁾. この関係を利用すると, パターン(a), (b), (d)および(e)の SWNT の直径は約 1.22nm となる.

3.3 成長挙動 CVD 温度 800°Cおよび 850°Cで得られた SWNT の 200cm⁻¹ 付近の RBM ピーク強度と CVD 時間の関係から, 120min 付近までは時間に対して強度は直線的に増加するが, 240min で大幅に低下していることが判る. また, Fig.5 に, 全ての条件で得られた SWNT に対する R 値と CVD 時間の関係を示す. R 値とは, グラファイト端部のダングリングボンドの振動を表す 1350cm⁻¹ 付近のピーク(D-band)強度 I_D と sp² 結合の振動を表す 1590cm⁻¹ 付近のピーク(G-band)強度 I_G の比 I_D/I_G であり, 欠陥が少ないもの程値が小さくなる. Fig.6 によると, 何れの条件も R 値は 120min までは急減し, その後はほぼ一定となっている. これらは, 120min 以降は SWNT の減少と共にアモルファスカーボンが激減していることを示唆している.

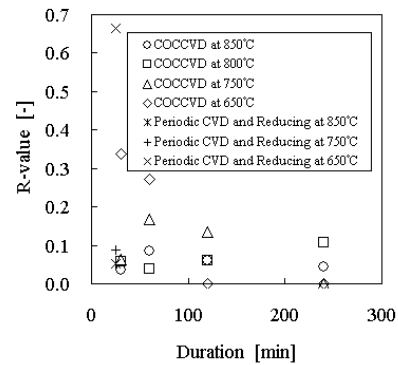


Fig. 5 R-value (taken by 488 nm) of SWNTs

4. おわりに

石英基板上にディップコートした Co/Mo 触媒を用い, CO を炭素源とする CCVD 法で, 基板上への SWNT 膜の合成に成功した.

SWNT は, 基板上に這うように生成し, その生成速度は 1mm/30min を超えていることが判明した.

これらの成果は, CO を炭素源とする CCVD 法による比較的安価な高品質 SWNT 量産の可能性を示唆するものである.

参考文献

- (1) S. Iijima and T. Ichihara, Nature, 363(1993), 603.
- (2) R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes, (1988), Imperial College Press, London.
- (3) P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett., 313(1999), 91.
- (4) S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M. Kohno, Chem. Phys. Lett., 360(2002), 229.
- (5) D. E. Resasco, W. E. Alvarez, F. Pompeo, L. Balzano, J. E. Herrera, B. Kititanan and A. Borgna, J. Nanoparticle Res., 4(2002), 131.
- (6) Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi and S. Maruyama, Chem. Phys. Lett., 377(2003), 49.
- (7) Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo and S. Maruyama, Chem. Phys. Lett., 385(2004), 298.
- (8) K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura and S. Iijima, Science, 306(2004), 1362.
- (9) A. Jorio, R. Saito, J. Hafner, C. M. Lieber, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. Lett., 86(2001), 1118.