

# 単層カーボンナノチューブ合成時のナノ粒子触媒の構造変化と活性メカニズム

(東大院工) (学)杉目恒志・(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(SWNTs)の触媒 CVD 法による基板上への直接合成においては、粒径 1-2 nm 程度の触媒粒子の担持法の確立が課題である。CVD 条件によって高い活性を示す触媒条件は変化し得るが、2 つの条件を同時に変化させる実験は行われておらず、最適化されているとは言いがたい状況である。高い触媒活性を持つ CoMo 触媒においても、炭素源として CO を用いた場合[1]とエタノールを用いた場合[2]では最適な Co/Mo 比として異なった値が報告されている。本研究では、一枚の基板上で二元系触媒の担持量を独立に変化させるコンビナトリアル手法[3]により、CoMo 触媒とアルコール CVD を用いた SWNTs の合成において、CVD 条件と触媒担持条件が触媒の活性に与える影響を検討した。

## 2. 実験方法

基板として 15mm 角の、石英ガラス基板を用いた。厚さ 0.5 mm、スリット幅 2 mm のマスクを基板から 3.6 mm 上に設置し、スパッタ装置によって成膜を行った。これにより Mo(0.019-1.9nm)と Co(0.034-2.1nm)の互いに直交するプロファイルをもつサンプルを作製した。このサンプルを基板加熱型の Cold-wall 型 CVD 装置に入れ、触媒粒子を還元するために H<sub>2</sub>: 100 sccm, Ar: 300 sccm を 50 Torr で流しながら目的温度まで加熱し、そのまま 10 min 保った。その後 H<sub>2</sub> と Ar を止め、30 Torr でエタノールを流し SWNTs を成長させた。作製されたサンプルは基板の透過率測定、顕微ラマン分光(波長: 488nm)にて評価した。

## 3. 結果と考察

触媒粒子の還元時と CVD 反応時の基板の温度が SWNTs の成長に与える影響を検討した。図 1 に CVD 後のサンプルの写真を示す。還元温度と反応温度が同じ条件では 700 や 900 と比較して 800 の条件において広範囲に渡ってより黒く変色しており、CNT の収量が多いことが予想される。還元温度 900、反応温度 800 の条件においても同様の結果が得られたことから、800-900 では CVD 反応前の粒子の構造は温度にあまり依存していないこと、また CVD 反応時の温度が触媒活性に大きな影響を与えることが分かった。図 2 に、図 1(b)の矢印で示すポイントにおける共鳴ラマンスペクトルの測定結果を示す。G-band の分裂や Radial Breathing Mode (RBM)の存在、また D band に対する G band の比(G/D 比)が大きいことが SWNTs 生成の尺度となる。I と II の G/D 比はそれぞれ 14 と 10 であり、比較的 SWNTs が多く成長していることが予想される。また光学顕微鏡による高さの測定の結果、II のエリアは I のエリアの約 3 倍の高さであった。このことから II のエリアでは I と比較して、SWNTs の割合は少ないが長く成長しているということが

予想される。また全体を通して基板温度やエタノール分圧が同じ条件においても、以前用いていた反応器全体を加熱する Hot-wall 型の装置と比較して、基板だけを加熱する Cold-wall 型の装置において CNT の収量が多くなることが分かった。この原因として反応中の気相の温度の違いによるガスの組成の違いなどが考えられる。

## 4. まとめ

CoMo 触媒とエタノールを用いた、Cold-wall 型 CVD 装置を用いた SWNTs の合成において、コンビナトリアル手法により、触媒の還元温度と反応温度が高い活性をもつ触媒条件に及ぼす影響を調べた。CVD の反応温度と比較して触媒粒子の還元温度が SWNTs の成長に与える影響は小さいこと、また CVD 装置の種類が Hot-wall 型か Cold-wall 型かによって CNT の収量に差が出るということが分かった。今後、ガスの組成が触媒構造の変化と活性に与える影響などを詳細に検討していく予定である。

謝辞: 本研究の一部は JSPS 若手研究(A)の助成による。

## 参考文献

- [1] J. E. Herrera, et al., J. Catal. **204**, 129 (2001).
- [2] M. Hu, et al., J. Catal. **225**, 230 (2004).
- [3] S. Noda, et al., Carbon, **44**, 1414 (2006).

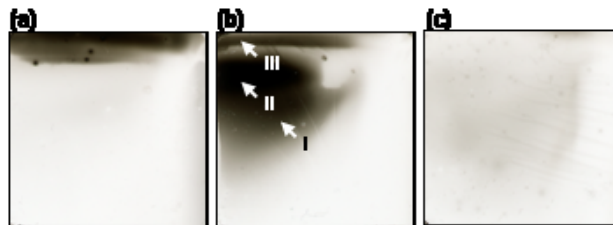


図 1. CVD 後のサンプルの写真

Co/Mo 担持量: 右上 2.1/1.9 [nm] 左下 0.034/0.019 [nm]  
還元温度/反応温度[°C]: (a)700/700 (b)800/800 (c)900/900

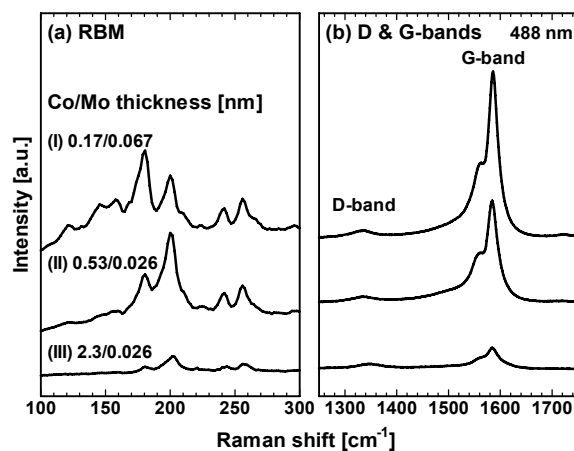


図 2. 還元温度・反応温度が 800°C のサンプル(図 1.(b))の共鳴ラマン分光スペクトルの測定結果

\*03-5841-7330/7332 (TEL/FAX), noda@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp