

単層カーボンナノチューブ CVD 生成における触媒反応機構の考察

A Thought on the Mechanism of the Catalytic Reaction on the SWNT CVD Synthesis

*西井俊明 (J-Power, 東大院) 梶山直人 (J-Power)
 石川 桂 (東大院) 野田 優 (東大)
 伝正 丸山茂夫 (東大)

Toshiaki NISHII^{1,2}, Naoto MASUYAMA¹, Kei ISHIKAWA², Suguru NODA², 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

In this study, we report about the reaction mechanism on the SWNT CCVD synthesis with various bimetallic catalysts that consist of not only transition metals but also noble metals. Our results suggest that the difference of the electronegativity among catalyst elements is concerned with the SWNT growth. The results also show that gold and platinum have the activity for the SWNT growth and the size of catalyst clusters changes the activity.

Key Words : SWNT, CCVD, Catalyst, Electronegativity, Transition Metal, Noble Metal

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ(SWNT)の基板上熱触媒気相成長(CCVD)のメカニズムについては、未だ未解明の部分が多い。特に、SWNT 合成に要求される触媒の組成と量は、工業的利用において重要な問題である。

本研究では、二元機能触媒として豊富な実績のあるCo, Mo等の遷移金属⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾からAu等の貴金属に亘る広範な元素より選択し、SWNT生成に係わる触媒反応機構について考察した。

2. 実験方法

両面光学研磨石英基板上に、Co, Mo, Ni, Fe, PtおよびAuから 2 元素をそれぞれ直交方向に濃度を傾斜させて積層スパッタリングしたものを触媒とした(第2層/第1層: Co/Mo, Ni/Mo, Fe/Mo, Co/Fe, Fe/Ni, Co/Ni, Mo/Au, Co/Au, Ni/Au, Pt/Au)。この内Pt/Auの組合せに関しては、1層目の成膜後あるいは2層目の成膜後に大気中 500 および 900°Cで 30min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)。スパッタリングは、直流マグネトロンスパッタを用い、圧力 3Pa, 電圧 400-500V, 電流 10-20mA 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成膜厚さを傾斜させた^{(3),(4)}。

これらの触媒を用い、高真空下でエタノールを炭素源とする CCVD(ACCVD)と常圧下で一酸化炭素を炭素源とする CCVD(COCCVD)を行った。触媒活性化および CCVD の条件を、Table 1 に示す。

Table 1 Experimental Conditions

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

3. 結果

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の伸縮振動に由来するD-band(1350cm⁻¹付近)に対し、グラフェンのsp²結合の伸縮振動に由来するG-band(1590cm⁻¹付近)のピーク強度が著しく高く、200cm⁻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、CCVD後の各触媒表面 64 点のRaman散乱スペクトルを採取し(レーザー励起線 488nm, レーザー強度 2mW), 500cm⁻¹付近に現れる石英基板由来のブロードなピークに対するG-bandの強度比(G)と、D-bandに対するG-bandの強度比(G/D)の分布をマッピングした。G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。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Fig.1 に、触媒Fe/MoによるCOCCVDに対するそれをFig.2 に、そしてSWNT生成域でGが最大値となる双方に対するスペクトルを、Fig.3 に示す。Fig.1 および 2 中では、電子顕微鏡観察と併せ判断したSWNT生成が顕著な位置を線で示しているが、これらはFig.1 では触媒総量一定線に近く、Fig.2 では触媒組成比一定線に近いことが判る。

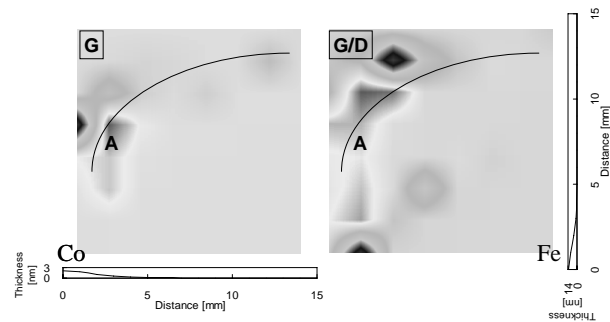


Fig.1 Raman Mapping for the ACCVD with Co/Fe

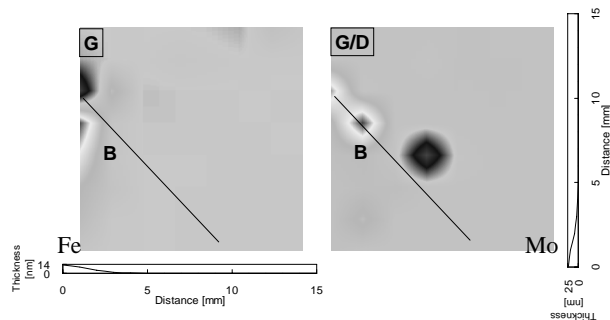


Fig.2 Raman Mapping for the COCCVD with Fe/Mo

4. 考察

4.1 SWNT生成条件 GおよびG/Dのマッピングと電子顕

微鏡観察から基板上のSWNT生成の顕著な位置を確認した結果、2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判った。これを2元触媒元素間の電気陰性度差と対比した結果を、Fig.4に示す。

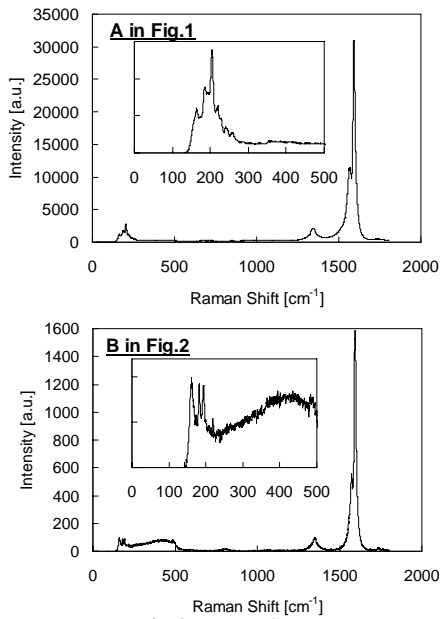


Fig.3 Raman Spectra

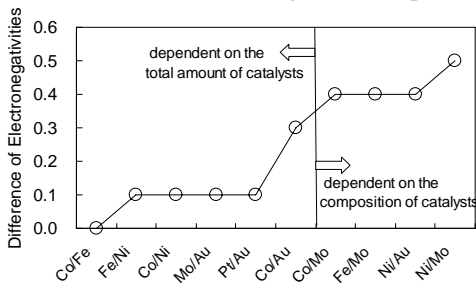


Fig.4 Electronegativity of Catalysts and SWNT Growth

同図より、SWNT生成に対する触媒反応機構には、電気陰性度差が密接に関係していることが判る。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、双方の元素に炭素源の炭素が配位結合し、石英基板/触媒元素界面が炭素源の分解に寄与しているものと考えられる。すなわち、触媒間あるいは触媒-基板間に有炭素化学種が飛来しRedOx機構が形成されてSWNTの核生成が起こり、電気陰性度が高い触媒元素が炭素と結合するサイト、低い元素はアモルファスやその他の失活要因となる化学種の酸化サイトとなるものと考えられる。

4.2 触媒活性 Gの最大値[a.u.]を触媒膜厚[nm]で除した値

結果を、Fig.5に示す。従来、Co, Fe, Mo等の遷移金属がSWNT生成に特に有効とされていたが、同図より、Au等の貴金属にも十分な触媒活性がある

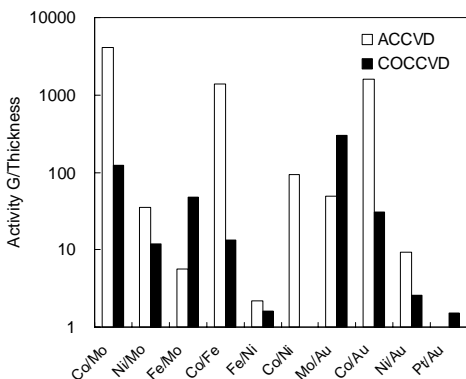


Fig.5 Activity for SWNT Growth

ことが判る。触媒組成比一定線上でSWNT生成が顕著になるCo/Mo, Ni/Mo, Fe/Mo, Co/AuおよびNi/Au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に比べ酸化し易いFeが失活傾向にあったためと考えられる。Auの失活化学種酸化サイトとしての活性は、Moに比べやや劣るものの十分な活性が認められる。

4.3 貴金属触媒の大気加熱の影響 1層目(Pt)の成膜後あるいは2層目(Au)の成膜後に大気中加熱した触媒を用いた場合、全般的にACCVDでは殆ど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。SWNT生成の顕著な位置は、Fig.4に示すPt/Au同様に触媒総量一定線上に現れた。Fig.5同様にGの最大値[a.u.]を触媒膜厚[nm]で除した値を比較した結果を、Fig.6に示す。同図より、加熱層を増やす程、加熱温度を高くする程、SWNTが生成し易い傾向が認められる。貴金属は、オゾン酸化等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り得ない。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連れて青紫色から赤色に変化していることが判った。一般に、単分散の金コロイド溶液は赤色であり、凝集が進むに連れて青紫色へと変化する

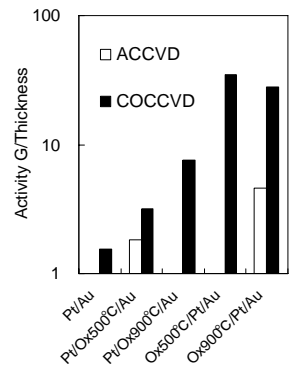


Fig.6 Activity for SWNT Growth

ことが知られている。これは、金ナノ粒子に光を照射した時の表面プラズモン共鳴に起因している。従って、上述のSWNT生成に対する活性向上は、加熱によってPtあるいはAuクラスターの粒径が小さくなるのが直接的な要因と判断した。

5. おわりに

二元機能触媒として豊富な実績のあるCo, Mo等の遷移金属からAu等の貴金属に亘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(Vapor-Liquid-Solid)機構^{(5),(6)}を中心に解釈されていたが、新たに、触媒元素間の電気陰性度差に起因するRedOx機構が関与することが判った。
- (2) AuおよびPtを触媒として、ACCVD⁽⁷⁾のみならずCOCCVDでもSWNTが生成することを発見した。また、これら触媒の活性は、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判った。

参考文献

- (1) Y. Murakami, et al., Chem. Phys. Lett., 377 (2003), 49.
- (2) T. Nishii, et al., 6th World Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics, April 17-21, (2005), Matsushima, Miyagi, Japan.
- (3) S. Noda, et al., Appl. Phys. Lett., 86-17 (2005), 173106.
- (4) K. Kakehi, et al., Chem. Phys. Lett., 428(2006), 381.
- (5) Y. Saito, Carbon, 33(1995), 979.
- (6) F. Ding, et al., Chem. Phys. Lett., 393(2004), 309.
- (7) D. Takagi, et al., Nano Lett., 6(2006), 2642.