

# 一酸化炭素からの単層カーボンナノチューブ合成に与える Co/Mo 比の影響

## Influence of the Co/Mo Ratio on the Single-walled Carbon Nanotube Synthesis from Carbon Monoxide

\*西井 俊明 (電源開発, 東大院)      野田 優 (東大院)  
 杉目 恒志 (東大院)      伝正 村上 陽一 (東大院)  
 栴山 直人 (電源開発)      伝正 丸山 茂夫 (東大院)

Toshiaki NISHII<sup>1,2</sup>, Suguru NODA<sup>2</sup>, Hisashi SUGIME<sup>2</sup>, Yoichi MURAKAMI<sup>2</sup>,  
 Naoto MASUYAMA<sup>1</sup>, Shigeo MARUYAMA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Electric Power Development Co., Ltd., 1-9-88 Chigasaki, Chigasaki, Kanagawa 253-0041

<sup>2</sup>Dept. of Mech. Eng., the University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

Co and Mo are often used as catalysts for the catalytic chemical vapor deposition (CCVD) synthesis of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) on a substrate. In this study, the influence of the Co/Mo ratio on the SWNT synthesis from carbon monoxide under atmospheric pressure was evaluated by the combinatorial method, using a library of sputter-deposited Co and Mo patterns.

*Key Words:* SWNT, COCCVD, Combinatorial Method

### 1. はじめに

1993年のIijimaとIchiara<sup>(1)</sup>による単層カーボンナノチューブ(SWNT)の発見以来, その量産技術や用途に関する研究が活発化している.

筆者らは, 量産を念頭にCOを主体とする石炭ガス化ガスやCO<sub>2</sub>を主体とする石炭燃焼ガスからのSWNT等のナノ炭素合成に関わる研究を行っており, アルコールを原料とするCCVD(ACCVD)法<sup>(2)</sup>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からの石英基板上へのSWNT合成に成功した<sup>(3)</sup>. このCOCCVD法で, 石英基板に対するCo/Mo触媒のディップコート条件を変えることによって, SWNTを基板に対して垂直あるいは水平に配向させることにも成功し, 実用化に向けて再現性を高めるための取組みを行っている.

極微量のCo/Mo触媒を基板上にディップコートする場合Co/Mo比を厳格に制御することが困難であり, これが再現性悪化の一因とも考えられる. そこで, 本報では, スパッタリングでSi基板上のCoまたはMoの濃度を傾斜させたコンビナトリアル法<sup>(4)</sup>を用い, SWNT成長に与えるCo/Mo比の影響を正確に評価した.

### 2. 実験方法

20mm×20mm×0.5mmの酸化膜付Si基板上に, CoおよびMoを直交方向に濃度を傾斜させてスパッタリングしたものを触媒とした. これを2分割したものをFig.1に示す石英管(内径19mm, 長さ1m)からなるCCVD反応器内に設置し, COおよびH<sub>2</sub>(純度約100%)の1:1混合ガスを1000sccm通気して, 常圧, 800°Cで120min間のCOCCVDを行った.

### 3. 結果

COCCVD後のSi基板表面について, 走査電子顕微鏡観察(Hitachi S-4700, 加速電圧1keV)と顕微レーザーRaman散乱分光分析(Horiba-JovinYvon HR800, レーザー励起線488nm, レーザー強度1mW)を行い, 双方の結果を持ってSWNTの生成域を判定した.

Fig.2に, 本研究から得られたSWNT生成域を示す. 図中横軸は基板上的Mo濃度を, 縦軸はCoの濃度を示している. COCCVDと記した太線で囲まれた領域が, SWNT生成域である. また, 同じ触媒担持Si基板を用いて行ったACCVDの結果と, COを炭素源とするCoMoCAT法でSWNTが顕著に生成

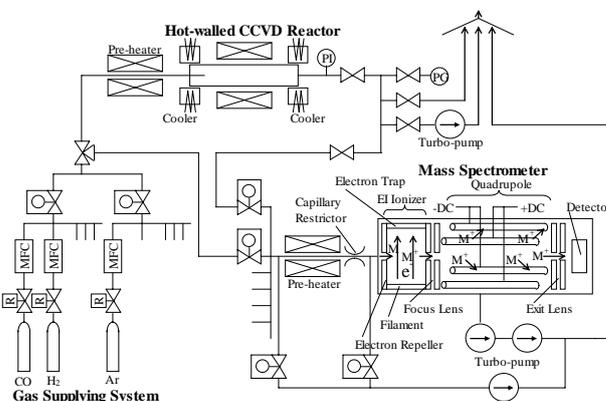


Fig.1 Schematic of the COCCVD apparatus

したCo/Mo比の範囲<sup>(5)</sup>を, 併せて示した.

同図より, 本研究のCOCCVDでは, SWNT生成はMoに比べCoの濃度に敏感であることが判る. また, Mo濃度が20atom/nm<sup>2</sup>以下の場合, SWNTが生成するCo濃度はMo濃度に比例し(Co/Mo比3.12~6.25), Mo濃度が20atom/nm<sup>2</sup>以上の場合Co濃度はMo濃度に依

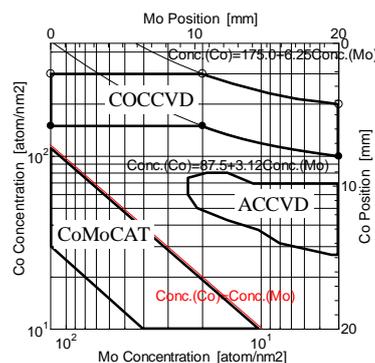


Fig.2 SWNT formation region

存せず150~300 atom/nm<sup>2</sup>であることが判った.

この生成域に対する典型的な走査電子顕微鏡2次電子像とRaman散乱スペクトルを, それぞれFig.3および4に示す. これらは, SWNTの典型的な様相を呈していることが判る. また, SWNT生成域よりもCo濃度が高い領域では, 不定形炭素や多層カーボンナノチューブ(MWNT)が確認され, 逆

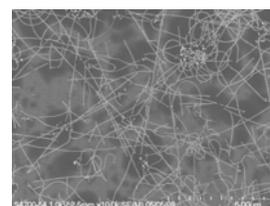


Fig.3 SEM morphology

にCoが薄い領域では生成物は確認されなかった。

#### 4. 考察

##### 4.1 Co/Mo比 Si基板上にスパッタリングされたCoおよび

Moは、その後大気中で自然酸化される。また、基板上に成膜された遷移金属触媒でSWNTをCCVD成長させる場合、高温場での触媒クラスタの凝集・粗大化を阻止する必要がある。Co/Mo二元触媒場合、CoのSWNT成長に対する触媒活性が高く、Mo酸化物あるいはCoMo酸化物がCoクラスタの側面または基板との間に形成され、高温下でもCoクラスタの粗大化が抑制されることが判っている<sup>6)</sup>。本研究におけるCOCCVDでも、SWNT生成域の内、触媒、特にMo濃度が薄い領域では、このようなメカニズムによってCoとMoの割合が一定となる傾向が現れているものと考えられる。一方、触媒濃度が濃くなると、基板表面全体にCo、Mo酸化物およびCoMo酸化物からなる、凝集に対して安定な構造が形成され、更にもその上層に触媒が堆積しているため、上層のCoクラスタはその下地の影響で粗大化が抑制され、Co濃度がMo濃度に無関係になっているものと考えられる。よって、前節のMo濃度 20atom/nm<sup>2</sup>は、安定な下地を形成するためのMo濃度の臨界値と推察した。また、CCVD時の雰囲気によって触媒微粒子の融点が変わるため、この臨界値は原料ガス組成によっても変化すると考えられる。COCCVDとACCVDにおけるSWNT生成域の差には、このような影響があるのかもしれない。

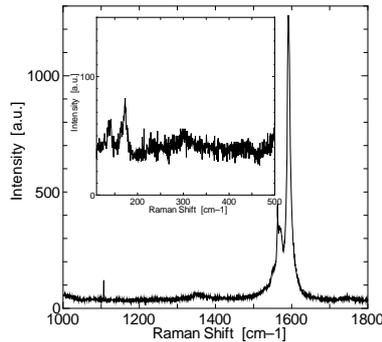


Fig.4 Raman spectrum

##### 4.2 固相炭素転換率

COCCVD および ACCVD に対する熱力学的平衡計算を行い、炭素源の固相炭素への転換率を比較した。COCCVDの反応系はCO 1molとH<sub>2</sub>の混合ガスとし、H<sub>2</sub>/COモル比を0から8まで変化させた。ACCVDに関してはC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 1molとH<sub>2</sub>Oの混合ガスとし、H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHモル比を0から1まで変化させた。圧力および温度は、Fig.2の実験条件に合わせた(Table 1)。熱力学データベースにはF\*A\*C\*Tを用い、起こり得る全ての反応に対する生成物を考慮し、反応系中のCのモル数に対する生成物中のグラファイト

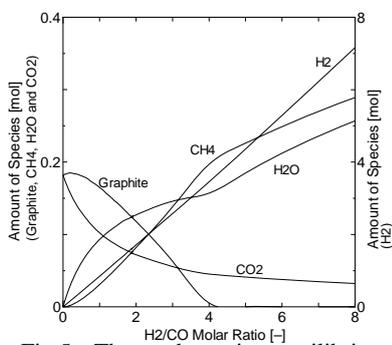


Fig.5 Thermodynamic equilibrium analysis for COCCVD

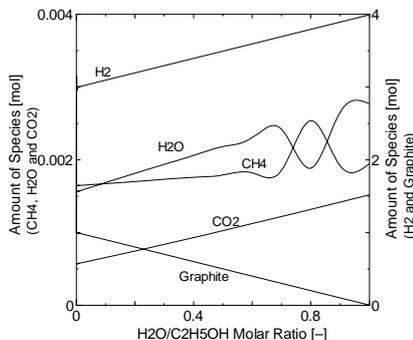


Fig.6 Thermodynamic equilibrium analysis for ACCVD

トのモル数の割合を転換率とした。結果を、Fig.5 および 6

に示す。この結果、Fig.2の実験に相当する条件に対する熱力学的平衡計算から評価した転換率は、COCCVDでは17%、ACCVDでは50%となった。これは、本質的にCOCCVDに比べACCVDの方が気相反応により固相炭素ができやすいことを示しており、Fig.2で、COCCVDに比べACCVDの方が低いCo濃度でSWNTが生成している傾向が現れていることの裏付けにもなる。

Table 1 CVD conditions

	COCCVD	ACCVD	CoMoCAT
Catalyst Preparation	Co/Mo: Sputtering	Co/Mo: Sputtering	Co/Mo: Wetness Impregnation
Substrate	Si: Flat Plate	Si: Flat Plate	Silica: Porous Particle
Support Material			
Reducing Process	RT→800°C (H <sub>2</sub> , 1atm)	RT→800°C (H <sub>2</sub> , 12torr)	RT→500°C (H <sub>2</sub> , 1-10atm)
			500→700-950°C (He, 1-10atm)
CVD Process	800°C (CO/H <sub>2</sub> =1, 1atm)	800°C (EtOH, 12torr)	700-950°C (CO or CO/He, 1-10atm)

4.3 COCCVDとCoMoCATの相違 Fig.2では、炭素源が同じCOであるにも係らず、COCCVDとCoMoCATではSWNT生成域が明らかに異なっている。そこで、両者の各プロセスの条件を比較した(Table 1)。何れも、CVD前に触媒を活性化させるための昇温・水素還元プロセスを経ているが、COCCVDではCVD温度まで水素雰囲気中で昇温するのに対し、CoMoCATでは500°C以上はHeで昇温しており、還元状態が異なるものと思われる。また、COCCVDでは平滑Si基板上に触媒をスパッタリングしているのに対し、CoMoCATでは多孔質シリカ粉末の気孔に触媒を浸漬法で担持させている点が異なっている。これらの違いが、両者のSWNT生成域の差に影響しているものと考えられるが、その機構については依然不明である。

#### 5. おわりに

スパッタリングでSi基板上のCoまたはMoの濃度を傾斜させたコンビナトリアル法<sup>4)</sup>を用い、COCCVDによるSWNT成長に与えるCo/Mo比の影響を評価した。この結果、基板上のMo濃度が20atom/nm<sup>2</sup>以下の場合、SWNTが生成するCo濃度はMo濃度に比例し(Co/Mo原子比 3.12~6.25)、Mo濃度が20atom/nm<sup>2</sup>以上の場合Co濃度はMo濃度に依存せず150~300atom/nm<sup>2</sup>であることが判った。

また、この結果を、併せて実施したACCVD実験から得たSWNT生成域とCoMoCATに関する文献より得たSWNTが顕著に生成するCo/Mo比を比較し、合成法とSWNT生成に好適な触媒組成を明らかにした。しかるに、これらの相違に係る機構詳細は未解明であり、触媒の最適化に向けて今後の更なる研究が望まれる。

#### 参考文献

- (1) S. Iijima and T. Ichihara, Nature, 363 (1993), 603.
- (2) Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi and S. Maruyama, Chem. Phys. Lett., 377 (2003), 49.
- (3) T. Nishii, Y. Murakami, E. Einarsson, N. Masuyama and S. Maruyama, 6th World Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics, April 17-21, (2005), Matsushima, Miyagi, Japan.
- (4) S. Noda, Y. Tsuji, Y. Murakami and S. Maruyama, Appl. Phys. Lett., 86-17 (2005), 173106.
- (5) J. E. Herrera, L. Balzano, A. Borgna, W. E. Alvarez and D. E. Resasco, J. Catal., 204 (2001), 129.
- (6) M. Hu, Y. Murakami, M. Ogura, S. Maruyama and T. Okubo, J. Catal., 225 (2004), 230.