

一酸化炭素からの単層カーボンナノチューブの触媒 CVD 合成*

西井俊明^{*1}, 丸山茂夫^{*2}

SWNT Synthesis by Carbon Monoxide Catalytic CVD (COCCVD) Method

Toshiaki NISHII ^{*3} and Shigeo MARUYAMA

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

A new technique of catalytic CVD growth of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) is developed using a mixture of carbon monoxide and hydrogen as carbon source and reaction enhancing agent at atmospheric pressure (COCCVD technique). High-quality SWNTs are produced on a quartz substrate dip-coated with Co and Mo bimetallic catalysts nanoparticles. A dramatically enhanced yield of SWNTs by mixing an equimolar amount of hydrogen to carbon monoxide was explained by a proposed mechanism based on the reaction thermodynamics. Contribution of the 'reverse water-gas reaction' and the 'reverse water-gas shift reaction' in addition to the Boudouard reaction is the key chemical reaction steps. Since this mixed gas is abundantly available in coal gasification plants and natural gas reforming plants, production of SWNTs in such plants can be proposed.

Key Words : Chemical Reaction, Catalysts, Raman Scatterings, Carbon Nanotubes, Chemical Vapor Deposition

1. 結 言

Iijima と Ichihashi ⁽¹⁾ による単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotubes, SWNTs) の発見により, その量産技術や応用に関する研究が急速に進んでいる. 特に, SWNTs を基板上に成長させて特異な電子・光・熱的性質 ⁽²⁾ を利用したデバイスへの応用が期待されており, 任意の直径または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.

最近では, 従来の SWNTs 合成技術の中でも装置構造が比較的簡単であり量産に向き, 基板上への直接合成と構造制御の容易な CVD (chemical vapor deposition) 法が主流となっている. これは, 炭素を含む原料分子にエネルギーを加え分解させて, 解離した炭素原子を再構築して SWNTs として成長させる方法であり, 炭素源, エネルギー供給方法, 使用する触媒の種類・形

態, SWNTs の生成状態などにより, さらに細分される. 代表的な CVD 法を概観すると, 気相中で炭素源の一酸化炭素と触媒前駆体としての $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を反応させる HiPco (high pressure carbon monoxide) 法 ⁽³⁾, アルコールを炭素源に触媒担持多孔質粒子上に生成させるアルコール触媒 CVD (alcohol catalytic chemical vapor deposition, ACCVD) 法 ⁽⁴⁾ および 流動層中で一酸化炭素を炭素源に触媒担持多孔質粒子上に生成させる CoMoCAT (cobalt-molybdenum catalysts) 法 ⁽⁵⁾ などのバルク合成がよく知られているが, 何れも不純物や担体を除去するための精製プロセスが必要であり, 精製の高コストと精製による SWNTs の劣化が工業化の障害となっていた. これらの問題は, 触媒を担持した平滑基板上に不純物がほとんど含まれない高品質 SWNTs を成長させる ACCVD 法 ⁽⁶⁾ の登場により解決され, 基板に対して垂直に SWNTs を成長させることも実現している ⁽⁷⁾. その後, 炭素源のエチレンに微量の水を添加することにより垂直成長長さの記録が更新された ⁽⁸⁾. このように基板上への直接合成法が急速に進歩してきたが, 実際のデバイスへの応用には, さらに高純度・低欠陥化, 構造制御, 高度な成長方向制御, 並びに低コスト化が必要である.

*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

一方、著者らは、一酸化炭素と水素を主成分とする石炭ガス化ガスや二酸化炭素を主成分とする石炭燃焼ガスからのナノ炭素合成に関わる研究も進めており、基板 ACCVD 法で実績のある石英基板上に Co/Mo をディップコートした二元触媒を用い、一酸化炭素と水素の混合ガスを原料とする石英基板上への触媒 CVD (carbon monoxide catalytic chemical vapor deposition, COCCVD) 法合成に成功している⁹⁾。本研究では、COCCVD 法が、常圧、800℃前後で一酸化炭素と水素を触媒表面で反応させ総括反応として固相炭素と水を発生させる反応 (逆水性ガス反応) を実現している点で、他の一酸化炭素を利用した CVD 合成法と異なる特性があることを明らかにした。HiPco 法³⁾は、一酸化炭素のみを炭素源とした不均化反応 (Boudouard 反応) を利用しており、熱力学的に一酸化炭素の固相炭素への転換率は低く、残りは温暖化ガスである二酸化炭素になる。今日、収率向上に向けて、プロセスの高圧化が進められているが、現実の収率は十分でない。CoMoCAT 法⁵⁾は、CVD 以前の昇温還元プロセスで水素を用いるが、CVD 中は基本的に HiPco 法同様 Boudouard 反応を利用しており、安全性の観点から高圧化よりも循環流動層内で反応させることにより収率向上が図られている。

本報では、一酸化炭素と水素の混合ガスを扱う、石炭ガス化プラントや天然ガス改質プラントでの SWNTs 併産の可能性を念頭において、COCCVD 法による SWNTs 生成の特徴を明らかにした。

2. 実験方法

2・1 触媒調製と実験装置 下記の調製方法で、Co および Mo を石英基板上にディップコート法によって担持した触媒を用いた。酢酸コバルト (II) 四水和物 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業製) 84.5 mg と酢酸モリブデン (II) ダイマー $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ (Aldrich Chem 製 98 %) 34.5 mg をビーカーに入れ、脱水エタノール (和光純薬工業製 化学合成用 99.5 % 以上) 40 g を加え、エタノールに対する Mo および Co の重量割合がそれぞれ 0.05 wt% になるようにした。ビーカーを密閉し、1 h 超音波分散させる。ビーカー内に沈殿物が確認される場合は、さらに最大 1 h 超音波分散して沈殿物を完全に溶解させる。受入れままの両面光学研磨石英基板 (20 mm × 10 mm × t 0.5 mm あるいは 10 mm × 10 mm × t 1.0 mm) を、大気中 500 °C で 5 min 間加熱し表面吸着物を除去した後、室温まで空冷する。この基板をナイロン糸で吊り、静かに 20 cm/min の速度で落下させてビーカー内の触媒分散液に浸漬し、5 min 間保持し

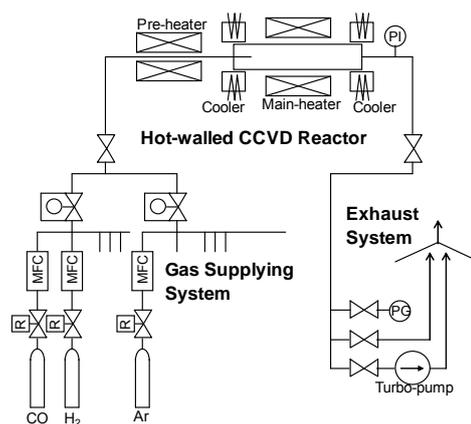


Fig. 1 Schematics of COCCVD apparatus for synthesis of SWNTs.

た後 4 cm/min の速度で引上げる。次に、この基板を大気中 400 °C で 5 min 間加熱し、有機物成分を除去した後、室温まで空冷する。

以上の方法で調整した触媒担持基板を用い、合成実験を行った。実験装置の模式図を、図 1 に示す。装置はガス供給部、石英管 (内径 19 mm, 長さ 1 m)、ガス予熱器および電気炉からなる。本装置は、高圧ガスシリンダーから反応場となる石英管に原料ガスを流入させて反応後のガスを系外に排気する貫流方式であり、反応場はほぼ常圧である。排気系統に接続された真空ポンプは、合成実験の前後に系内を短時間に真空排気するためのものである。

2・2 合成実験 試験毎の結果のばらつきを低減させる目的で、毎回事前に石英管を大気開放して 900 °C, 1 h のベーキングを行い、外部からファンを用いて室温まで冷却する。触媒担持基板を石英製の試料台に載せた状態で石英管内に設置して、反応系を閉じる。原料ガス入口弁を閉じた状態で排気系の真空ポンプを起動し、排気側を開放して排気圧 4 Pa 程度で反応系内を 10 min 程度真空排気した後、入口側より水素 (39.90 % アルゴン希釈) 1000 sccm (1 sccm = 1 std cm^3/min) を通気して電気炉の昇温を開始する。30 min 程度を経て電気炉が CVD 温度に達した時点で排気弁を閉じ真空ポンプを停止し、反応系内圧が常圧まで増加した時点で排気弁を開く。続いて、所定の流量の一酸化炭素 (40.10 % アルゴン希釈) と水素を入口側より通気し、CVD を開始する。CVD 完了後、電気炉加熱と一酸化炭素供給を停止し、水素を 1000 sccm 通気したまま排気系の真空ポンプを起動し 1 min 程度真空排気する。その後排気弁を閉じて真空ポンプを停止し、供給ガスを水素からアルゴン (99.9999 %) に切り換え、反応系内圧が常圧に達した時点で排気系を開放し、基

板が室温に至るまで石英管を外部からファンで強制冷却した後、アルゴン供給を停止して基板を大気中に取り出す。基板表面について、顕微 Raman 散乱分光分析 (Horiba-Jovin Yvon LabRAM HR-800, レーザー励起波長 488 nm, レーザー強度 2 mW) と走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察 (Hitachi S-4700, 加速電圧 1 kV) を行う。Raman 散乱分光分析は、触媒担持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する。また、測定は各基板表面の任意の位置 10 点について行い、10 点の算術平均をスペクトルとする。

3. 結果および考察

3・1 COCCVD 法による SWNTs の合成

COCCVD 法による SWNTs 合成条件の探索のために、以下の実験条件を試みた。CVD 時間が SWNTs 生成に与える影響を評価するために、予熱温度を $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 、原料ガス流量については、一酸化炭素 200 sccm, 水素 200 sccm, アルゴン希積分 600 sccm として (総流量 1000 sccm), 反応温度 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ および $850 \text{ }^\circ\text{C}$ の 2 通りについて、それぞれ 30 min, 60 min, 120 min および 240 min 間の CVD を行った。次に、原料ガス組成が SWNTs 生成に与える影響を評価するために、予熱温度として常温または $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反応温度として $750 \text{ }^\circ\text{C}$ または $800 \text{ }^\circ\text{C}$ の各組合せに対し、原料ガス総流量を 1000 sccm に固定して一酸化炭素に対する水素のモル比 (H_2/CO) を 0.25, 1 および 4 に変化させて、30 min 間の CVD を行った。

3・1・1 SEM 観察 SEM 観察では、上記全ての条件の CVD 後の基板上で SWNTs の存在が確認された。このうち典型的なものとして、CVD 時間の影響評価に係る、反応温度 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ および $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 、30 min 間の CVD 後の二次電子像を、それぞれ図 2 および図 3 に示す。図 2 左は、基板中央を真上から観察した像である。白く繊維状に見える SWNTs が、網目状に基板表面を覆いつくしている。図 2 右は、同じ基板の外周の割れた箇所をさらに高倍率観察したものであり、右下半分は、き裂の生じた基板周辺部の上に乗った基板の破片である。破片表面に沿った SWNTs の交点部より、極めて細い SWNT が表面から上方につながり、これらは再び絡み合っている。一方、図 3 は、基板上を縫い針で擦り真上から観察した像である。図中の矢印は、1 本の SWNT の成長経路を示している。多数の連続 SEM 像を観察した結果、30 min 間の CVD により、1 本の SWNT

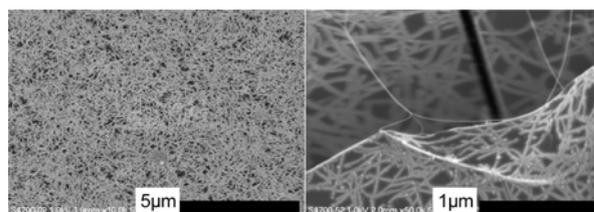


Fig. 2 SEM images of morphology of SWNTs after 30 min CVD at $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

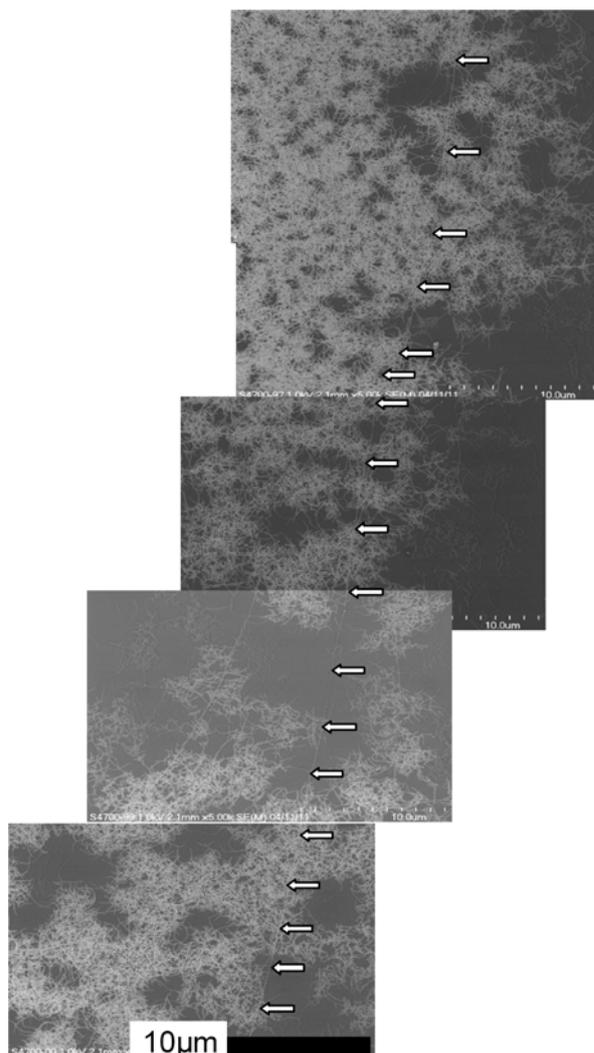


Fig. 3 SEM images of morphology of SWNTs after 30 min CVD at $850 \text{ }^\circ\text{C}$.

が 1 mm 以上の長さに成長していることが確認できた。これらより、基板表面を覆う網目状の SWNTs は、針状の短いものがランダムに交差しているのではなく、長尺のものが束を形成しながらハイウェイジャンクション様に成長しているものと考えられる。

3・1・2 Raman 散乱分光 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

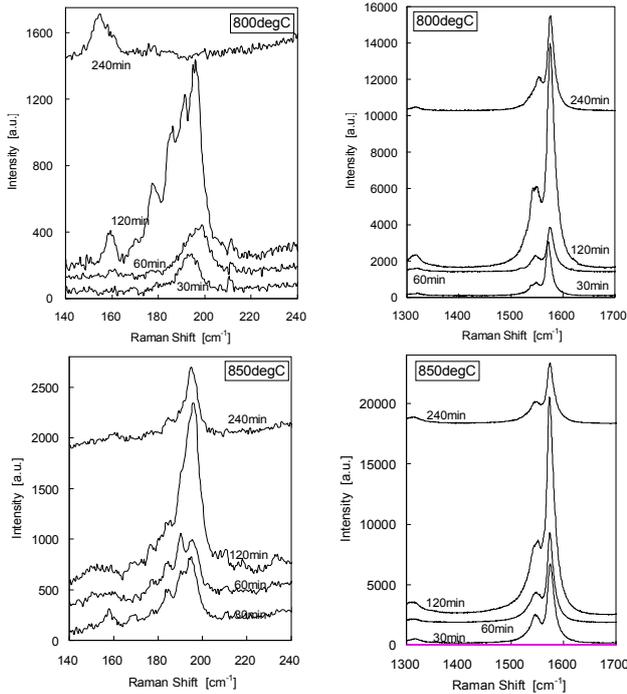


Fig. 4 Influence of reaction time measured by Raman spectra.

対し、グラフェン面内の sp^2 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、かつシャープで、 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。CVD 時間の影響評価に係る実験後の基板に対する Raman 散乱スペクトルを図 4 に示す。

図 4 では、反応温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $850\text{ }^\circ\text{C}$ の両方とも、 120 min までは CVD 時間とともに G-band と RBM の強度が増加しているが、最長の 240 min では減少に転じている。これは、長時間の CVD により SWNTs の生成量が減少し始めることを示唆している⁽¹⁰⁾。RBM ピーク位置は、反応温度 $850\text{ }^\circ\text{C}$ の場合 CVD 時間によらず $190\sim 200\text{ cm}^{-1}$ 付近にある。一方、反応温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$ の場合、CVD 時間の増加とともに 160 cm^{-1} 付近のピークが顕著になり、 240 min では $190\sim 200\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークが消失している。RBM ピーク波数 $\omega[\text{cm}^{-1}]$ と SWNT の直径 $d_t[\text{nm}]$ との $\omega = 248/d_t$ の関係式がよく知られている⁽¹¹⁾。これによると、RBM の波数 200 cm^{-1} および 160 cm^{-1} に相当する SWNT の直径は、それぞれ 1.2 nm および 1.6 nm となる。これらの結果は、以下のようにまとめられる。

(1) 長時間の CVD を行うと、SWNTs の生成量は減少に転ずる。減少する要因としては、反応場の化学種によるエッチングが考えられる⁽¹⁰⁾。

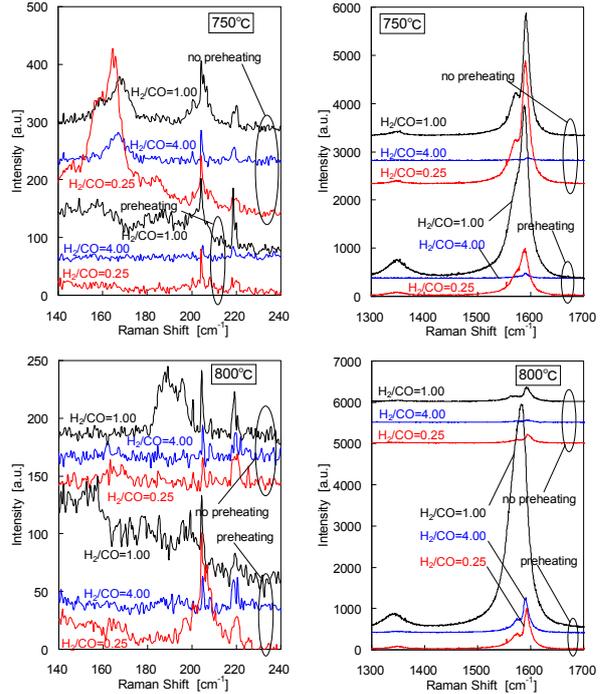
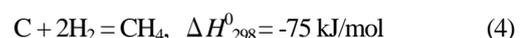
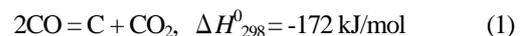


Fig. 5 Influence of gas composition measured by Raman spectra.

(2) 合成温度が高い方が SWNT の直径がわずかに細くなり、直径分布のばらつきが小さい。

3・1・3 原料ガス組成の影響 原料ガス組成の影響に係る実験の Raman 散乱スペクトルを、図 5 に示す。

図 5 では、モル比 H_2/CO が 4, 0.25, 1 の順に G-band 強度が増加する傾向が認められる。ガスの子熱をしないと、反応温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$ の場合やガス総流量が大きいとき (データは省略) には SWNTs の生成量が極端に減少する。何れにしても一定量の水素添加で合成量が最大となる。これは、水素の添加割合が低い場合は、以下の式(1)に示す Boudouard 反応による固相炭素生成が支配的であるのに対し、水素の添加量を一酸化炭素と等モル付近まで増加させると式(2)の逆水性ガス反応による固相炭素生成が支配的になり、さらに水素の添加割合を増やすと式(3)および(4)のメタン生成反応による固相炭素の消費が支配的になるためと考えられる。



なお、 ΔH_{298}^0 は標準状態における反応熱である。

合成実験では、反応器下流の排気管の状態を目視点検している。120 min 間以下の実験では排気管内に水滴は確認されていないが、240 min 間の実験では著しい水滴の発生が確認された。このため、長時間の CVD では反応器内の水蒸気圧が高まり、式(2)の逆反応による炭素のエッチングが起こると考えられる。なお、本研究に関わる反応として、下記の式(5)の逆水性ガスシフト反応がある。



熱力学平衡状態での各気体とグラファイトの平衡組成を付録 1 に、式(1)~(5)の反応の自由エネルギー変化 ΔG^0 の温度依存性を付録 2 にまとめた。

3・2 生成機構に与える水素添加の影響

3・2・1 水素添加による固相炭素と SWNTs の生成量 水素添加の効果について検討するため、前述の石英基板担持触媒を用い、炭素源である一酸化炭素の供給量は 200 sccm に固定して、原料ガスの予熱は行わず、種々の反応温度および H_2/CO モル比に対する 1 atm、30 min 間の SWNTs 合成実験を行い、CVD 後の基板に対する紫外-可視-近赤外 (UV-Vis-NIR) 分光分析 (Hitachi U-4100) と Raman 散乱分光分析を行い、各条件に対する固相炭素と SWNTs の生成状態を比較した。UV-Vis-NIR 吸収スペクトルに関しては、エネルギー 4.50 eV と 5.25 eV の吸光度を比較した。これは、高純度の SWNTs ほど 4.50 eV の吸光度が高くなり、アモルファス炭素の割合が増加すると 5.25 eV 未満の吸光度が高くなる傾向が知られているため、SWNTs の生成状況の判断を目的にしたものである。一方、Raman 散乱スペクトルに関しては、1590 cm^{-1} 付近に現れる G-band のピークに着目し、スペクトル上で 1500 cm^{-1} の点と 1600 cm^{-1} の点を結ぶ直線をベースラインとし、1500~1600 cm^{-1} 間のベースラインとスペクトルで囲まれる面積 A_G と、 A_G に対するピーク強度 I_G の比である I_G/A_G を比較した。これは、G-band の有効線幅の逆数となり、G-band のシャープさを表現するものである。これらの結果を、図 6 および図 7 に示す。

図 6 の吸光度の比較より、エネルギー 4.50 eV と 5.25 eV の間での明確な相違は認められず、両者とも固相炭素量を示すと考えた。 H_2/CO モル比の影響に関しては、800 °C および 850 °C ではモル比が増加するほど固相炭素が増加し、900 °C ではほとんどモル比によらない。合成温度の影響に関しては、モル比 0 では温度が増加

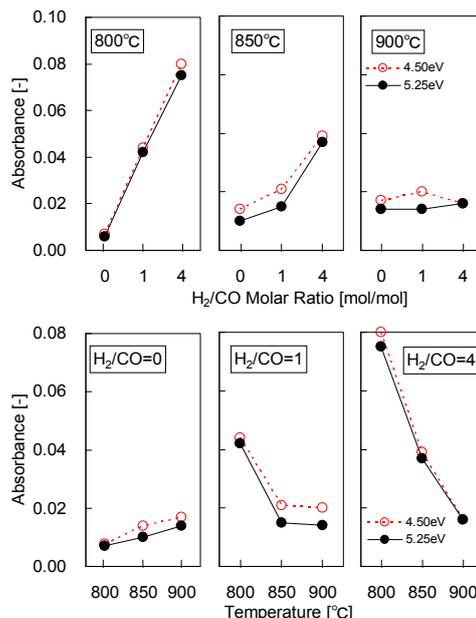


Fig. 6 Optical absorbance measured at around 4.5 eV and 5.25 eV photon energy.

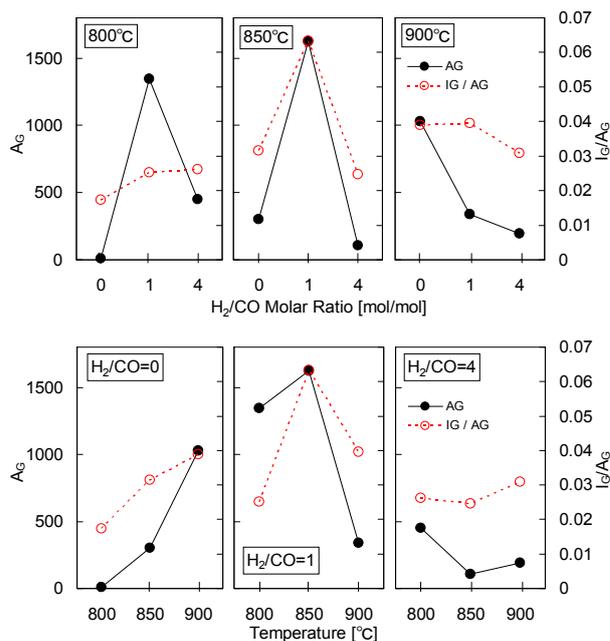


Fig. 7 Peak profiles of G-band of Raman scattering spectra.

するほど固相炭素が増加し、モル比 1 および 4 では温度が増加するほど固相炭素が減少する傾向が得られた。

一方、図 7 の Raman 散乱スペクトルから得られた G-band ピークの比較より、モル比 0 では温度が増加するほど SWNTs が増加し、モル比 1 では 800 °C から 850 °C の間では温度とともに増加するが 850 °C から 900 °C に向うと急激に減少し、モル比 4 では全体的に

SWNTs が少なくなる傾向が得られた。これらの傾向は、図5に示す結果と一致している。

なお、Raman 散乱において I_G/A_G が比較的小さい場合にも、G-band は SWNT に特有なシャープなものであり、多層カーボンナノチューブなどに特徴的なブロードなピークは観察されなかった。

3・2・2 水素添加反応の考察 前節の結果から共通していえることは、次の通りである。

(1) H_2/CO モル比 0, すなわち水素を添加しない場合は、温度の増加に伴い固相炭素および SWNTs が増加する。

(2) H_2/CO モル比 1 の水素添加を行うと、温度の増加に伴い固相炭素は単調減少し、SWNTs の生成量は 850 °C で最大となる。

(3) H_2/CO モル比 4 の水素添加を行うと、温度の増加に伴い固相炭素および SWNTs が減少する。

(4) SWNTs の生成量は、水素を添加しない場合 900 °C で最大、水素を添加する場合 H_2/CO モル比 1, 850 °C で最大となる。そして、パラメーター A_G でこれらの最大値を判断すると、モル比 1 の水素添加時の SWNTs 生成量は水素を添加しない場合に比べ約 1.5 倍となる。

上記の結果(1)は、よく知られているように、Boudouard 反応の反応速度の低さから理解できる。Boudouard 反応は発熱反応であり、付録2の図10の ΔG^0 は高温になるほど増加し平衡論的には不利となるが、高温になるほど反応速度が上昇し、900~1000 °C くらいで最大収率が得られる⁽¹²⁾。

結果(2)については、次のように解釈できる。 H_2/CO モル比 1 の水素添加の場合、固相炭素生成を支配する反応は、Boudouard 反応および逆水性ガス反応である。逆水性ガス反応は Boudouard 反応同様に発熱反応であるため、平衡論的収率は温度上昇とともに減少する。それにも関わらず 850 °C までは温度上昇とともに SWNTs の生成量が増加するのは、式(3)および(4)のメタン生成反応が考えられる。図10より、800 °C から 900 °C に温度が上昇するにつれて、逆水性ガス反応(2)に対する式(4)の反応の自由エネルギー差は減少し、生成固相炭素の分解が顕著になることがわかる。なお、メタン生成反応(4)に対する反応熱 ΔH_{298}^0 や自由エネルギー変化 ΔG^0 はグラファイトの分解を対象としているが、アモルファス炭素の分解は SWNTs よりも容易なため選択的に SWNTs が生成すると考えられる。すなわち、SWNTs に関しては、800 °C と 850 °C では分解反応に比べ Boudouard 反応および逆水性ガス反応による生成反応が顕著となり、温度上昇とともに

SWNTs 生成量が増加するが、900 °C では分解反応が顕著になり 850 °C に比べ SWNTs 生成量が減少すると考える。

結果(3)は、結果(2)の解釈にならない、反応系の水素の過剰率がより高くなったことによりメタン生成反応(4)が支配的となり、温度上昇に伴い固相炭素および SWNTs の生成量が単調減少したものと考えられる。元々、付録1の図8にあるように、水素添加量が多すぎると固相炭素析出量が減少していくと考えられる。

結果(4)については、次の通りである。SWNTs の最大生成量が水素無添加の場合に比べ H_2/CO モル比 1 程度水素を添加した場合の方が多くなることについては、以下の理由が考えられる。 H_2/CO モル比 1, 850 °C という条件が、未反応水素による生成 SWNTs 分解が起こりにくい条件であり、Boudouard 反応に加えて逆水性ガス反応による SWNTs 生成が進むと考えられる。

以上のように、一酸化炭素を炭素源とする SWNTs の合成では、一般には Boudouard 反応が利用されているが、水素を H_2/CO モル比 1 程度添加することによって逆水性ガス反応により SWNTs の生成収率を向上させ得ることがわかった。さらに、収率最大となる反応温度を低下させられる。逆水性ガス反応は、Boudouard 反応と逆水性ガスシフト反応の総括反応としても成立し得るが、本実験結果からはこれらを区別することは困難である。

4. 結 言

石英基板上にディップコートした Co/Mo 二元触媒を用い、一酸化炭素と水素の混合ガスを原料とする常圧下での触媒 CVD 法による SWNTs 合成を試み、その特徴を明らかにした。

水素添加 COCCVD 法により、基板上への SWNTs 膜の合成に成功した。SWNTs は、基板上に這うように生成し、その生成速度は 1 mm/30 min を超えていることが判明した。また、一酸化炭素を炭素源とする SWNTs の合成では、一般には Boudouard 反応が利用されているが、水素を H_2/CO モル比 1 程度添加することによって逆水性ガス反応により SWNTs の生成収率を向上させ得ることを明らかにした。

謝 辞

本研究の議論にご協力いただいた、東京大学野田優准教授に感謝する。

付録 1. 熱力学平衡組成

熱力学平衡計算を行い、800 °Cにおける原料中の炭素の固相炭素への転換率を評価した。計算では、米国陸海空軍 (JANAF) の熱力学データベースと米国国立標準技術研究所熱力学研究所 (NIST TRC) の有機物に関する追補データベースの全データ⁽¹³⁾を採用した。原料を一酸化炭素と水素の混合ガスとした場合に、原料中の炭素に対するグラファイト、一酸化炭素、水素、二酸化炭素、水およびメタンの熱力学平衡状態での生成収率を評価した。

1 atm, 750~900 °Cで、原料を一酸化炭素と水素の混合ガスとして、その組成比を変化させた場合の計算を行った。各化学種の生成収率の相対的な傾向はほぼ同様であったため、典型的な例として、図 8 に 800 °C の場合の結果を示す。グラファイトの収率は、 H_2/CO モル比 0 を最大として、水素の添加割合が増加するにつれて単調減少し、 H_2/CO モル比 3.5 以上で 0 になる。同様に二酸化炭素の収率も単調減少し、水素増加により、安定なメタンと水の収率が増加する。

図 9 には、1 atm, H_2/CO モル比 1 で、温度を変化させた場合の結果を示す。グラファイト、水およびメタンの収率は、温度が増加するにつれて単調減少する。また、二酸化炭素の収率は 500 °C 付近を極大として 500 °C 以上で単調減少している。

固相炭素生成反応は、式(1)の Boudouard 反応と式(2)の逆水性ガス反応である。これらは、それぞれ ΔH_{298}^0 が -172 kJ/mol, -131 kJ/mol の発熱反応である。付録 2 の図 10 によると、Boudouard 反応も逆水性ガス反応も 700 °C 以上での ΔG^0 は正の値となり、両反応の ΔG^0 の差は比較的小さい。このため、固相炭素生成は、水素無添加の場合は Boudouard 反応のみによるが、水素を添加すると逆水性ガス反応も関与すると考えられる。

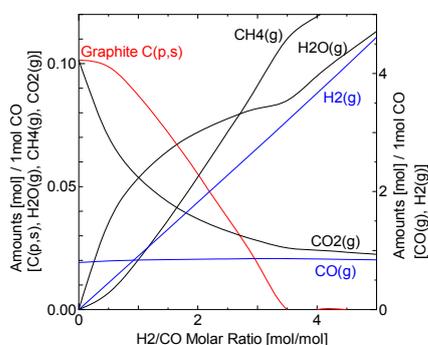


Fig. 8 Effect of H_2/CO molar ratio on the conversion to graphite at 800 °C and 1 atm.

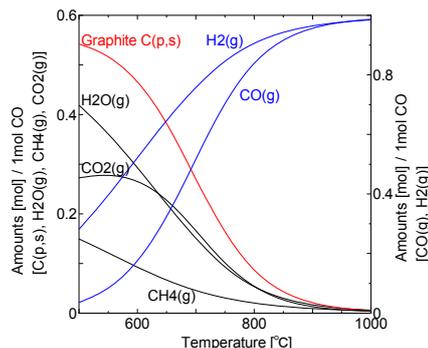


Fig. 9 Effect of temperature on the conversion to graphite at 1 atm and $H_2/CO=1$.

付録 2. 各反応の自由エネルギー

式(1)~(5)の各反応における自由エネルギー変化 ΔG^0 を、図 10 に示す。

メタン生成反応(3)および(4)は、それぞれ ΔH_{298}^0 が -206 kJ/mol および -75 kJ/mol の発熱反応であるが、逆水性ガスシフト反応(5)は 41.6 kJ/mol の吸熱反応である。このため、式(3)の反応は高温での ΔG^0 が大きく正になり進みにくいと考えられる。図 10 によると、 ΔG^0 が負となる自発過程にあるものは、820 °C 以上における逆水性ガスシフト反応(5)のみである。この反応は、Boudouard 反応(1)で生成する二酸化炭素を消費して、平衡を固相炭素生成側にシフトさせると考えられる。また、一酸化炭素を再生することから、式(2)の反応にも有利に働く。

H_2/CO モル比 1 の場合に、Boudouard 反応(1)と逆水性ガスシフト反応(5)の 2 段反応を考えると、その総括反応は逆水性ガス反応(2)そのものとなる。本研究で

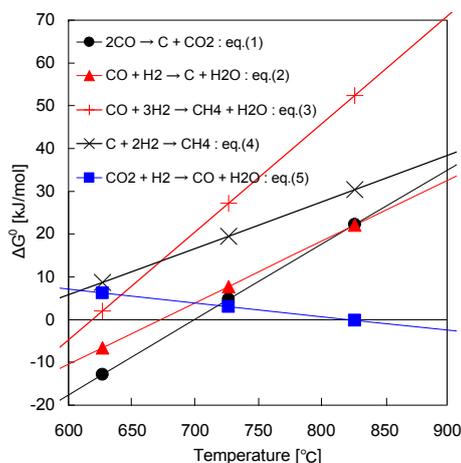


Fig. 10 Free energy differences for reactions in the COCCVD method.

は、これらの区別はできず、逆水性ガス反応(2)と表現したものが実際は、触媒金属表面での Boudouard 反応(1)と気相での速やかな逆水性ガスシフト反応(5)よりなる可能性がある。

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) Saito, R., Dresselhaus, G. and Dresselhaus, M. S., *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, (1988), Imperial College Press, London.
- (3) 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.
- (4) 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.
- (5) 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 (SWNTs) by Catalytic Disproportionation of CO on a Solid Catalyst, *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 4, No. 1-2 (2002), pp. 131-136.
- (6) 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.
- (7) 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.
- (8) Hata, K., Futaba, D. N., Mizuno, K., Namai, T., Yumura, M. and Iijima, S., Water-assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-free Single-walled Carbon Nanotubes, *Science*, Vol. 306, No. 5700 (2004), pp. 1362-1364.
- (9) 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.
- (10) Maruyama, S., Einarsson, E., Murakami, Y. and Edamura, T., Growth Process of Vertically Aligned Single-walled Carbon Nanotubes, *Chemical Physics Letters*, Vol. 403, No. 4-6 (2005), pp. 320-323.
- (11) Jorio, A., Saito, R., Hafner, J. H., Lieber, C. M., Hunter, M., McClure, T., Dresselhaus, G. and Dresselhaus, M. S., Structural (n, m) Determination of Isolated Single-wall Carbon Nanotubes by Resonant Raman Scattering, *Physical Review Letters*, Vol. 86, No. 6 (2001), pp. 1118-1121.
- (12) Bronikowski, M. J., Willis, P. A., Colbert, D. T., Smith, K. A. and Smalley, R. E., Gas-phase Production of Carbon Single-walled Nanotubes from Carbon Monoxide via the HiPco Process: A Parametric Study, *The Journal of Vacuum Science and Technology A*, Vol. 19, No. 4 (2001), pp. 1800-1805.
- (13) JANAF Thermochemical Tables, TRC Thermodynamic Tables – Hydrocarbons, (http://www.nist.gov/srd/th_pubs.htm).