

CVD によるカーボンナノチューブの合成とその生成領域

(広島大院・工*, 九大院・工**) ◦富永 隆嗣*, 井上 修平*, 松村 幸彦*, 河野 正道**

【序】CVD 法によるカーボンナノチューブ合成は、低コスト、大量合成が可能という理由から合成に関しては主流であり、研究が進められている。中でも炭素源に関する研究は多くなされ、様々な炭素源の有効性が示されてきた。近年の研究では、アルコールを用いたアルコール CVD、一酸化炭素を用いた HiPco 法や、原料中に微量の水を混合させる super growth 法 (SG 法) により単層ナノチューブの大量合成が可能になった。炭化水素のみを用いた CVD や HiPco 法による合成では生成されたナノチューブ中への触媒微粒子の混合が多く見られ、これらの除去に多大な労力が必要であった。しかし原料ガス中に OH を含むアルコール CVD や SG 法ではこれらの問題が解決された。このことから、ナノチューブ合成には H 原子や O 原子が重要な役割を持ち、炭素源を構成する C,H,O 原子の比率は合成結果に大きな影響を与えることが予測されるが、そのような系統的な研究は報告されていない。そこで本研究では、炭素源を変えて CVD でナノチューブの合成を行い、その C,H,O 原子の割合を三角グラフにプロットすることにより、ナノチューブの生成可能な領域を調査し、合成に必要な条件を提案した。

【実験】本研究では触媒として、ゼオライト担持の Fe/Co とアルミナ担持の Fe/Mo の二種類を使用した。前処理された触媒はまず電気炉中の石英管の中に入れられ、装置内を Ar/H₂ で満たした状態で反応温度まで昇温させ、装置内の温度が反応温度に達した後 30 分間放置した。その後ロータリーポンプにより内部のガスを排気し、一定の流量で炭素源を流し、石英管の中で触媒と反応させた。反応温度は 700°C と 800°C、反応時間は 10 分～30 分で行った。本実験で使用した炭素源を Table 1 に、またそれらを三角グラフにプロットした結果を Fig. 1 に示す。得られたサンプルはラマン分光法により評価した。

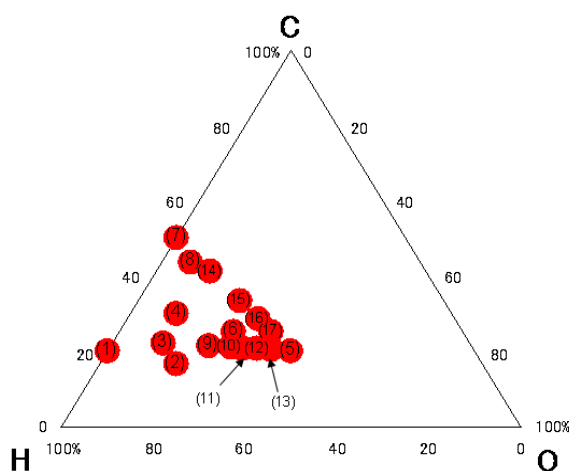


Fig. 1 使用した炭素源

Table 1 使用した炭素源

Data point in Fig. 1	Carbon source	Data point in Fig. 1	Carbon source	Data point in Fig. 1	Carbon source
(1)	CH ₄	(7)	C ₆ H ₆	(13)	C ₂ H ₅ OH&HCOOH (1:10)
(2)	CH ₃ OH	(8)	C ₇ H ₈ O	(14)	C ₆ H ₆ &HCOOH(1:1)
(3)	C ₂ H ₅ OH	(9)	C ₂ H ₅ OH&HCOOH (1:1)	(15)	C ₆ H ₆ &HCOOH(1:3)
(4)	CH ₃ COCH ₃	(10)	C ₂ H ₅ OH&HCOOH (1:2)	(16)	C ₆ H ₆ &HCOOH(1:6)
(5)	HCOOH	(11)	C ₂ H ₅ OH&HCOOH (1:3)	(17)	C ₆ H ₆ &HCOOH(1:12)
(6)	CH ₃ COOH	(12)	C ₂ H ₅ OH&HCOOH (1:5)		

【結果・考察】 Fig. 2 にそれぞれの実験条件で合成されたナノチューブの G/D 比の分布を示す。触媒の種類に注目すると、ゼオライト担持の Fe/Co を用いた場合には、C-H ライン上では低純度のナノチューブが生成し、アルコールなどの少量の酸素原子を含んだ物質を使用することによって純度が向上している。アルミナ担持の Fe/Mo を用いた場合には逆に、炭化水素で最も純度が高く、酸素原子があることによって純度が低下する結果になった。このことより、ゼオライトは少量の O 原子がある物質と、アルミナは炭化水素と相性が良いことは以前より報告されているが、触媒担持材として用いた場合でも、このような影響が表れることが分かる。また反応温度に注目すると、どちらの条件でも 800℃の方が高純度のナノチューブが生成する領域が拡大していることが分かる。

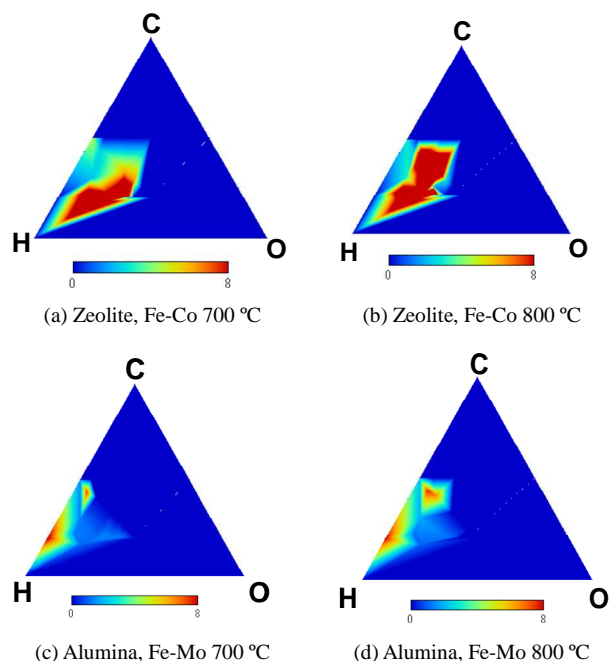


Fig. 2 ナノチューブの純度分布

本研究では、既往の研究で有効性が示されている炭素源も考慮して、実験結果と合わせてナノチューブ生成可能な領域を三角グラフ上にプロットし、その結果を Fig. 3 に示す。このことからナノチューブの生成可能な領域は $O < C < H + O$ であるということが推測される。三角グラフの上半分の領域である $C > H + O$ に関しては、この領域に位置する物質は全て常温で固体であるために、CVD 法を用いた本研究ではナノチューブ生成可能な領域として考慮しないことにした。また $C < O$ の領域に関しては、O 原子が C 原子より多いと触媒を酸化させ触媒活性を失活させるか、合成されたナノチューブ自体を酸化させてしまうためかは明らかではないが、結果としてナノチューブの生成は確認できなかった。

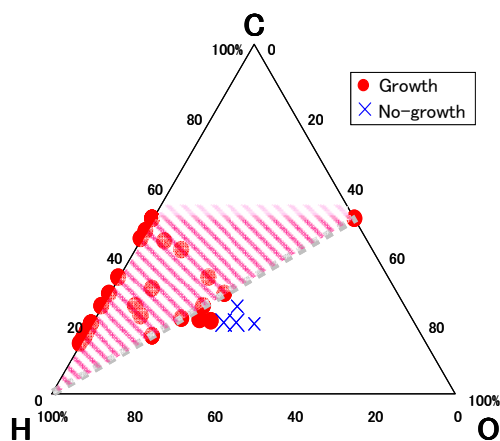


Fig. 3 ナノチューブ生成領域

【結言】本研究では炭素源の C,H,O 原子に注目し、それぞれの原子の割合を三角グラフ上にプロットすることにより、生成するナノチューブの純度の傾向と、その生成領域を調査した。純度の傾向は使用する触媒によって違いが出たことより、炭素源との相性があると考えられる。しかし、生成可能な領域に関しては、今回の研究では触媒に影響されず、その生成条件は $O < C < H + O$ であった。