

【序】CVD法によるカーボンナノチューブ(CNT)合成は、低コスト、大量合成が可能などという理由から合成に関しては主流となっている。現在生成メカニズムに関する研究が進められているが、CVD法によるCNT合成は原料ガスの分解現象と核生成が複雑に絡み合っているため明らかとなっていない。また近年の研究では、原料ガスとして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SWCNTの大量合成が可能になった。このことから合成中のOやHもしくはOHが重要な役割を果たしていることが推測される。そこで本研究では原料ガスの熱分解について注目し、実際の合成過程において反応場から直接反応分子を超高真空中に抜き取り、質量分析装置による測定を行うことによって、ナノチューブ合成時の反応物質を調査した。更にその結果から炭素源の分解の様子を考察した。

【実験】本研究で用いた実験装置をFig. 1に示す。本研究では炭素源として分子量が小さく、構造が簡単なことからメタンを用いた。また触媒としてアルミナ担持のFe/Moを用いた。前処理された触媒はまず電気炉中の石英管の中央部に準備され、装置内をAr/H₂で満たした状態で反応温度まで昇温する。装置内の温度が反応温度に達して30分間放置した後、内部のガスを排気し、一定の流量で炭素源とAr/H₂の混合ガスを導入し、石英管の中で触媒と反応させた。反応温度は700℃、反応圧力は3KPaで行った。反応後のガスの一部をニードルバルブを介して超高真空中に導入し、質量分析装置による分析を行い、その結果からメタンの熱と触媒効果による分解の様子を考察した。

【結果・考察】まずメタンの熱分解の様子を見るために、メタンとAr/H₂の混合ガスを一定の流量で導入し、温度を700℃~1000℃で変化させた時のマススペクトルをFig. 2に示す。この結果より単純に熱のみによるメタンの分解を考えた場合、1000℃以下ではほとんど変化が見られないことが分かる。

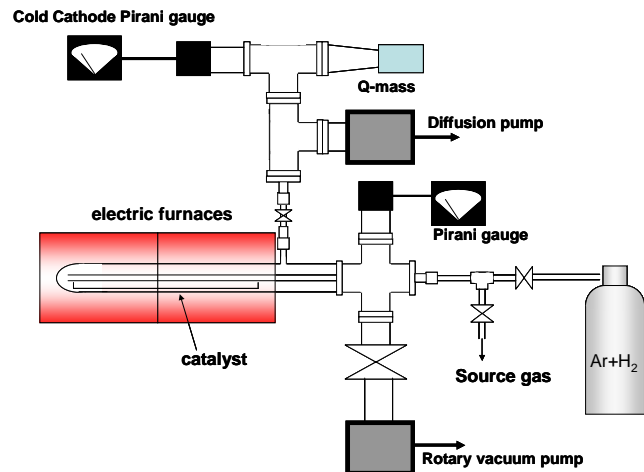


Fig. 1 実験装置

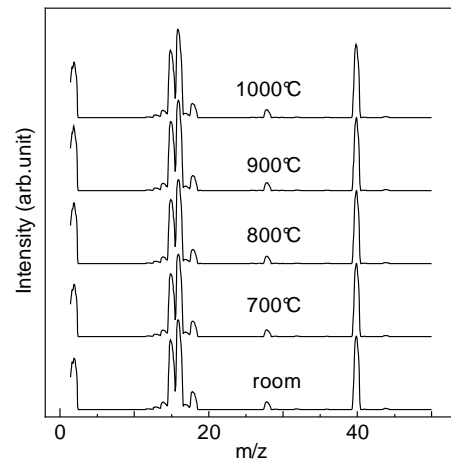


Fig.2 熱分解の様子

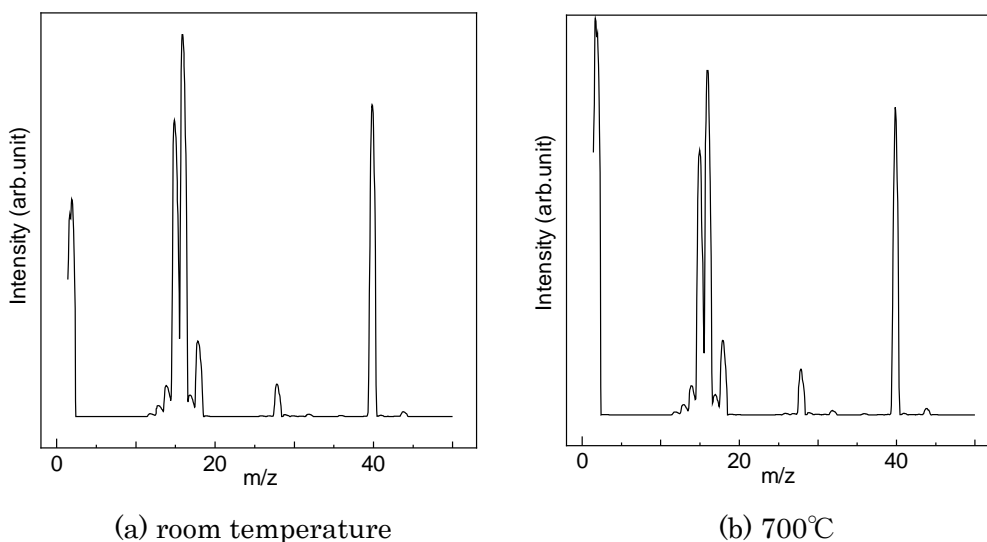


Fig. 3 触媒の影響の比較

次に実際の CNT 合成時において、触媒と熱によるメタンの分解の様子を調べるために、室温と 700°C で同様の混合ガスを導入した場合の結果を比較した。得られたマスペクトルを Fig. 3 に、更に Ar で規格化して差分化した結果を Fig. 4 に示す。

Fig. 3 (a) と (b) を比較すると、合成過程ではメタンが減少し、水素が増加していることが確認できる。このことから、最終的にメタンが減少した分、別の炭化水素が生成し、残った水素原子が H_2 として生成したことが確認できる。また Fig. 4 より CNT 生成過程で(26)、(28)、(32)、(44)のピークが見られた。この結果から CNT 合成時におけるメタンの分解過程でアセチレン(26)とエチレン(28)の生成が確認出来る。またその他のピークに関して(32)と(44)のピークはそれぞれ H_2O の熱分解によって生成した酸素原子による O_2 と CO_2 だと考えられる。(26)と(28)のピークを比較するとエチレンのピークが 20 倍以上も大きいことが見られる。

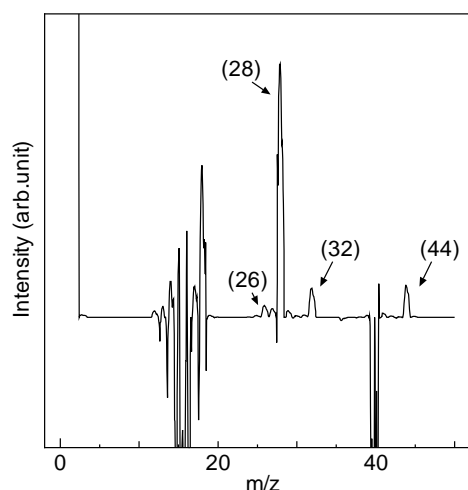


Fig. 4 差分化

このことから、本実験ではメタン分子が触媒表面に吸着し、CNT の核生成が始まるというよりは、触媒表面において $2CH_4 \rightarrow C_2H_4 + H_2$ 、 $2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 2H_2$ または $C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$ のような反応が前段階としてあり、その後二重、三重結合を持つ炭化水素が触媒表面に吸着し、CNT の核生成に繋がるということを示唆している。いずれにせよナノチューブの生成過程でこの二つの物質が重要な役割を持っていると思われる。

【結言】 本実験では CVD 法による CNT 合成過程でのメタンの熱分解による組成の変化を調べるために、実際の合成時に反応場から直接分子を抜き取り質量分析装置による解析を行った。この結果から CNT 合成時の反応物質としてアセチレンとエチレンの生成が確認出来た。また反応温度を変化させて反応物質への影響を調査することにより、反応温度により CNT の生成の可否が決定する原因の解明が期待できる。