

気相化学蒸着法によるカーボンナノチューブ合成過程の 質量分析

(広島大工) 中原大輔、富永隆嗣、井上修平、松村幸彦

Mass spectroscopy of CVD process of CNT

(Hiroshima University) Daisuke Nakahara, Takashi Tomie,
Shuhei Inoue, Yukihiro Matsumura

1. 緒言

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る中で、いくつかの生成機構モデルが提案されており、全てのモデルで触媒金属に炭素が固溶し、それらの炭素が析出することによって CNT の生成に繋がるといった点でおおよそ一致している。しかし 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。Nozaki ら⁽¹⁾は質量分析装置を用いることで、プラズマ CVD において炭素源としてメタンを用いた場合の反応経路を示している。Nozaki らは CNT 合成時、触媒表面において C_2H_6 が生成し、これらの C_2H_6 が触媒表面に吸着し、CNT の核生成に繋がると提案している。また Zhong ら⁽²⁾も同様にメタンガスを原料とするプラズマ CVD において、 CH_4 から C_2H_2 が生成し、このアセチレンが CNTs 生成の可否を左右することを示している。いずれの反応経路においてもメタンが直接金属触媒表面に吸着し、CNTs の核生成に繋がるというよりはメタンが重合してある程度大きな分子となり、それらが反応物質として作用している点で一致している。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。そこで本研究では熱 CVD において、炭素源としてメタンとエタノールを用い、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。

2. 実験

前処理された触媒はまず電気炉中の石英管の中央部に設置され、装置内に Ar/H_2 を供給しながら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 の混合ガスを導入し、石英管の中で触媒と反応させた。反応後のガスの一部を $500 \mu m$ のピンホール 2 つ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った。CNT 合成はメタン CVD、アルコール CVD でそれぞれ最適条件で行った。またアルコール CVD に関しては、 $500^\circ C \sim 1100^\circ C$ で実験を行った。

3. 結果・考察

メタン CVD での 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、合成時($700^\circ C$)と室温で同様の混合ガスを導入した場合の結果を比較した。結果は紙面の都合上割愛するが室温と $700^\circ C$ 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 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。このことから CNT 合成過程において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。

次にアルコール CVD に関しては、それぞれの反応温度のマススペクトルを室温のもので差分化したものを触媒の有無で比較した。生成下限界(500 °C)、最適温度(800 °C)、生成上限界(1000 °C)での結果を図 1 に示す。エタノールの分解による主な生成物は水(18)、アセチレン(26)、エチレン(28)であり、触媒の有無で比較すると触媒の添加によって水とエチレンの生成量が増加していることが分かる。触媒のエタノールの分解を促進する効果は 500 °C と 800 °C で大きく見られ、1000 °C では両者にそこまで大きな差は見られない。このことからエタノールは触媒を添加しなくても 1000 °C 以上の温度ではほぼ完全に分解されると考えられる。この結果からメタン CVD 同様にアルコール CVD でもアセチレンとエチレンが反応物質として生成し、触媒表面に吸着し CNT の核生成に繋がるものだと推測出来る。また水分子が熱プロセス中に合成されており、この水分子によって触媒活性が維持されるために、アルコール CVD で高純度の CNT が生成するものだと考えられる。

反応温度と CNT の純度を示す G/D 比と水、アセチレン、エチレンの生成量の関係を図 2 に示す。800 °C 以下の反応温度では水、アセチレン、エチレンの生成量の増加に伴い、G/D 比は向上しているが、これらの物質の生成量は増加傾向にあるにも関わらず、800 °C を超えると G/D 比は急激に低下しており、1000 °C 以上では CNT の生成すら起きていないことが分かる。図 2 より 1000 °C 以上の高温域において特に新たな物質が生成されているわけではなく、反応物質の生成量は増加傾向にあることから、エタノールの分解現象はむしろ好ましい方向に進んでいることが分かる。このことから CNT 生成の問題点はこれまで考えられているようなエタノールの過分解や過度の重合ではない。既往の研究で Shibuta & Suzuki⁽³⁾ は本研究で触媒として用いている Fe ナノ粒子の融点を理論により求めている。その結果から予測すると、直径 2 nm の Fe 粒子の融点はおよそ 900 °C となり SWCNT の生成が起こらなくなる温度に相当する。このことから高温域では微粒子が融解することで触媒に溶け込んだ炭素原子が析出することが出来なくなり、核生成に至らない。また触媒粒径がシンタリングによって大きくなることで安定すると、多層カーボンナノチューブの生成に繋がると考えられる。

4. 結言

本実験では熱 CVD 法による CNT 合成過程でのメタン、エタノールの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メタン CVD、アルコール CVD 共にアセチレンとエチレンの生成が確認出来た。高温域での SWCNT 合成は原料ガスの過分解が原因ではなく触媒粒子の融解が原因であることが推測された。

参考文献

- (1) T. Nozaki, K. Okazaki, *Plasma Process. Polym.*, **5** (2008) 300.
- (2) G. Zhong, S. Hofmann, *J. Phys. Chem.*, **133** (2009) 17321.
- (3) Y. Shibuta, T. Suzuki, *J. Chem. Phys.*, **129** (2008) 144102.

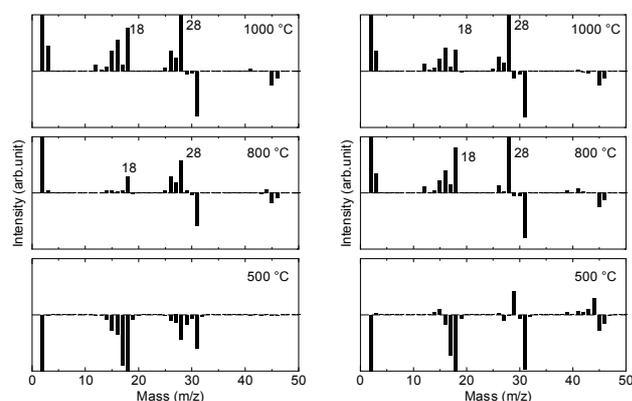


Fig. 2 Mass spectra obtained at alcohol CVD

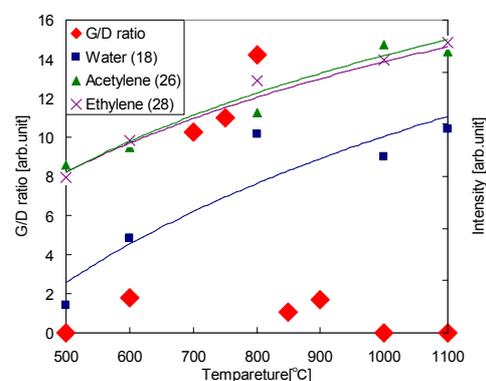


Fig. 3 Relation between G/D ratio and amount of reaction products