

# カーボンナノチューブ気相合成のその場分析

(広島大工) ○中原大輔、井上修平、松村幸彦

## In situ mass spectroscopy of CVD synthesis of CNT

(Hiroshima University) ○Daisuke Nakahara, Shuhei Inoue,  
Yukihiko Matsumura

【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<sup>1)</sup>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。一方、アルコールを原料とした場合後処理無しで純度の高いCNTが得られることが分かっており非常に好ましい原料であるがCNTの純度は反応温度を上げていくごとに上昇するにもかかわらずある温度を超えると生成しなくなるということも報告されてきた。ここでCNTが生成しない原因は、高温域でのエタノールの過分解や過度の重合のためであると推測されていたがこれまでの著者らの研究によると原料ガスの熱分解自体は好ましい方向に進んで知ることが分かった。アルコールの場合でもC2系のエチレンが前駆体として観察されたと考えるがCOとの見方もある。また、その生成メカニズムに関しては単なるエタノールからの分解であるのか、それとも一旦C1系まで分解された後、気相反応でC2系を経た後CNTへの核生成へと進むのかに関しては全く不明である。そこで本研究では反応器をこれまでより5桁ほど高真空にし、アイソトープを用いることでCOとエチレンの同定を行う。さらにC1系の反応であるかどうかに関しては期待される衝突回数がC1系からの成長を無視できるため明らかにすることが可能である。

【実験】本研究で用いた実験装置を図1に、合成時の条件を表1に示す。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<sub>2</sub>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、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、アルコールCVDでの最適条件で行った。また、CNTが生成しない高温領域である1000℃でも実験を行った。

Table 1 Experimental condition

Carbon source	Ethanol
Catalyst	Fe-Co
Support material	Zeolite
Temperature (°C)	800-800, 1000-800

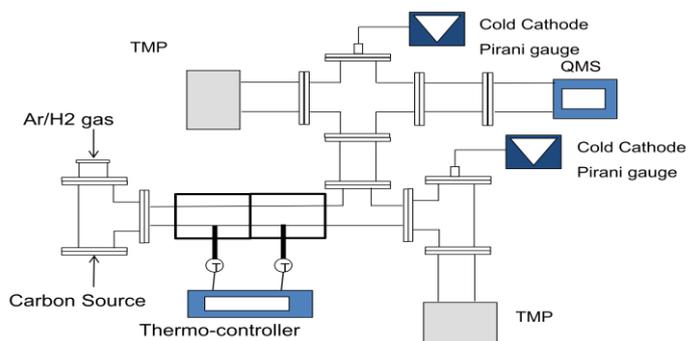


Fig. 1 Experimental apparatus

【結果・考察】これまでの実験ではアルコールCVDでのCNT合成時において、触媒と熱によるエタノールの分解の様子を調べるために、合成時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。これまでの実験は真空度が高くない条件で行われているため得られたマススペクトルを差分化することで微少な反応物を検出している。その結果を図2に示す。図2より合成過程ではエタノール(31,46)が減少し、水(18)、エチレン(28)が生成している。このことから、アルコールCVDで、二重結合を持つ炭化水素である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。しかし、28のピークは一酸化炭素の可能性もあることから、今後の予定となるがエタノールの同位体を用いることでCOかC2系かを明らかにする。

マススペクトルを差分化することで微少な反応物を検出している。その結果を図2に示す。図2より合成過程ではエタノール(31,46)が減少し、水(18)、エチレン(28)が生成している。このことから、アルコールCVDで、二重結合を持つ炭化水素である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。しかし、28のピークは一酸化炭素の可能性もあることから、今後の予定となるがエタノールの同位体を用いることでCOかC2系かを明らかにする。

次に前のヒーターの温度を 1000 °C, 後ろのヒーターの温度を 800 °C で行った合成時と, 室温のマスペクトルを差分化した結果を図 3 に示す. 図 3, 4 の結果を見ると, エタノールが分解し, 前駆体と考えられる質量数 28(エチレン or CO) が生成していることから, 1000 °C 以上の高温領域で CNT が生成しない原因は, 炭素源であるエタノールに問題があるというよりは, 金属微粒子に固溶した炭素が析出せず, CNT の核生成が起こらないためだと予想される.

#### 4. 結言

本実験では熱 CVD 法による CNT 合成過程での, 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, アルコール CVD でアセチレンとエチレンの生成が確認出来ている. 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している.

#### 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.

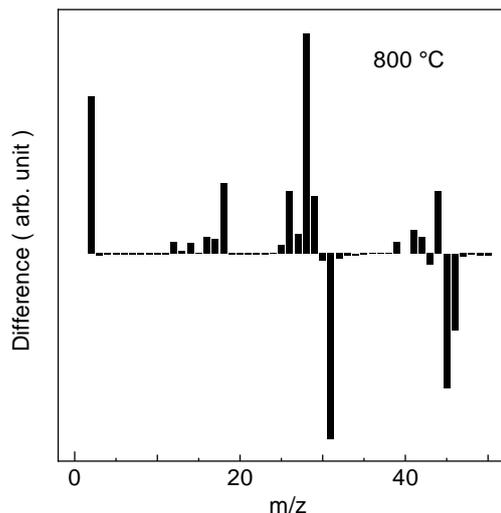


Fig. 2 Mass spectra obtained at alcohol CVD

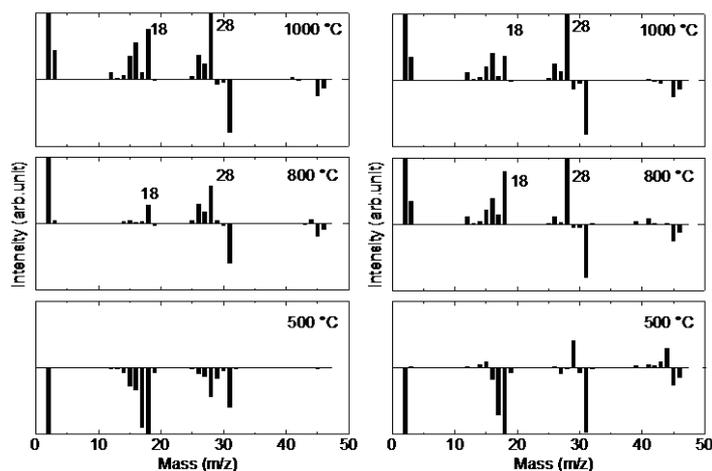


Fig. 3 Mass spectra obtained at alcohol CVD

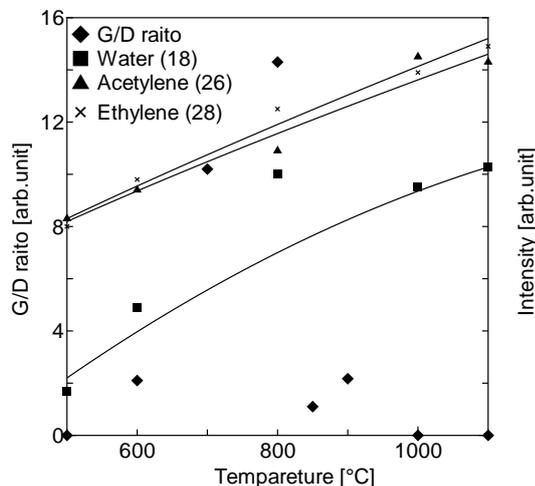


Fig. 4 Relation between G/D ratio and amount of reaction products