

## 論文の内容の要旨

### 一酸化炭素を炭素源とする単層カーボンナノチューブの CVD 合成機構解明とその制御

西 井 俊 明

単層カーボンナノチューブ(SWNT)の合成技術の中でも装置構造が簡単で量産に向けた手法の一つとして CVD 法を挙げることができる。代表的な CVD 法を概観すると、気相中で原料の CO と触媒前駆体としての  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  を反応させる HiPco 法、アルコールを原料に触媒担持多孔質粒子上に生成させる ACCVD 法および流動層中で CO を原料に触媒担持多孔質粒子上に生成させる CoMoCAT 法などのバルク合成が先ず挙げられるが、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、精製による SWNT の劣化も工業化の障害となっていた。一方で、種々の工業プラントにおいては、SWNT の炭素源となり得る CO が大量に生成されており、CO を炭素源とする SWNT の低コスト量産技術の開発が期待される。SWNT の物性測定に関しては、ACCVD 法により高品質の SWNT 供給が可能となり、急速に研究が進みつつある。したがって、今後は基板上でのパターンニングなどの SWNT 成長制御技術の確立が、実用化の課題となる。そこで、本研究では CO と  $\text{H}_2$  の混合ガスを扱う工業プラントでの SWNT 併産を念頭において、CO を炭素源とする SWNT 生成機構を解明し、さらにその成長制御を目指した。

#### (1) COCCVD による SWNT の合成

まず、石英基板上にディップコートした Co/Mo 二元触媒を用い、常圧、 $800^\circ\text{C}$ 前後で CO と  $\text{H}_2$  の混合ガスを原料とする石英基板上への CVD(COCCVD)法による SWNT 合成に成功した。

原料ガス中の  $\text{H}_2/\text{CO}$  モル比を 0~4 まで変化させたところ、SWNT の生成収率は  $800^\circ\text{C}$ ~ $850^\circ\text{C}$  では  $\text{H}_2/\text{CO}$  モル比 1 付近で極大となり、さらに温度が高くなると  $\text{H}_2/\text{CO}$  モル比が小さいほど収率が単調増加する傾向が得られた。熱力学的平衡計算を交えた検討の結果、CO を炭素源とする SWNT の合成では、一般には不均化反応(Boudouard 反応)  $2\text{CO}\rightarrow\text{C}+\text{CO}_2$  が利用されているが、部分平衡状態で  $\text{H}_2$  を  $\text{H}_2/\text{CO}$  モル比 1 程度添加することによって逆水性ガス反応  $\text{CO}+\text{H}_2\rightarrow\text{C}+\text{H}_2\text{O}$  により SWNT の生成収率を向上させ得ることがわかった。このように COCCVD 法は、常圧、 $800^\circ\text{C}$  前後で CO と  $\text{H}_2$  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逆水性ガス反応を積極的に利用する点が、他の CO を利用した CVD 法と異なっており、石炭ガス化や水蒸気改質などの工業プラントにおいて SWNT を比較的低温で量産する可能性が得られた。

#### (2) SWNT 生成に与える触媒活性化の影響

CVD 法による SWNT の合成では、一般に CVD に先立ち触媒を  $\text{H}_2$  雰囲気の下で加熱することにより活性化を図るが、活性化プロセスと SWNT 生成挙動の関係はこれまで十分明らかにされていない。そこで、コンビナトリアル法による Co/Mo 二元機能触媒を用いた SWNT の COCCVD 合成実験を行った結果、活性化プロセスにおける触媒自身の酸化状態の変化に応じ SWNT 生成活性が

変化する他、触媒の拡散・溶融や相変化によって基板上の触媒分布が変化する可能性が確認された。

### (3) SWNT 生成における触媒反応機構

SWNT 成長における触媒の働きについては、依然不明な点が多い。そこで、基板上での触媒 CVD 法として ACCVD 法と COCCVD 法に限定し、コンビナトリアル法により、遷移金属から貴金属に亘る種々の二元触媒を用いた SWNT 合成実験を通じ触媒反応機構について考察した。

CVD 後の触媒表面で SWNT 生成の顕著な位置を確認した結果、二元触媒の組合せによって触媒総量一定線上と触媒組成比一定線上の 2 種に分かれることがわかった。これを二元触媒元素間の Allred-Rochow の電気陰性度差と対比した結果を、Fig.1 に示す。

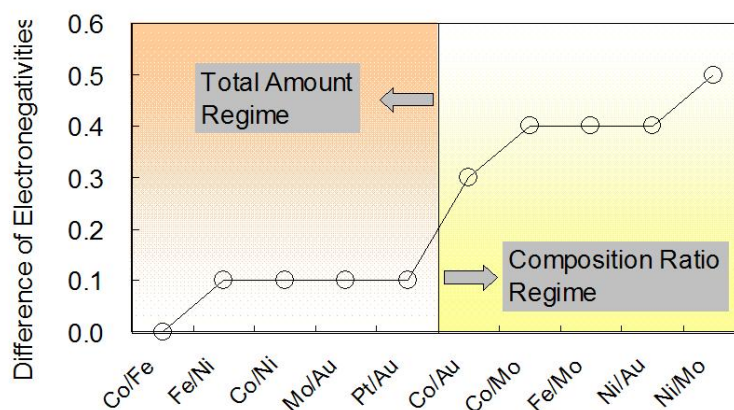


Fig.1 Electronegativites of catalysts and SWNT growth

CVD では、触媒や基板表面で炭素源分子が非解離吸着し、その後炭素源分子が表面拡散しながら重合と炭素以外の原子の離脱による炭素ネットワーク化が進行するプロセス(A)、あるいは炭素源分子が非解離吸着して、その後炭素原子と触媒原子が相互拡散をしながら炭素原子が重合して炭素ネットワーク化が進行するプロセス(B)が考えられる。ここでは、炭素ネットワーク化後の構造を支配する機構には触れず、COCCVD を例に SWNT 核生成に係る触媒反応機構に限定して考察する。

常圧、800°C、 $H_2/CO$  モル比 1 の非平衡 COCCVD における SWNT 生成を支配する逆水性ガス反応について考え、プロセス(A)に関しては、Fig.2 のように解釈した。電気陰性度差の大きな組合せの二元触媒では、電子が電気陰性度の大きな原子に偏在する。この結果、CO 分子の炭素が電気陰性度の大きな触媒原子に配位結合し、C-O 結合が弱まる。一方、 $H_2$  分子は電子が不足傾向にある電気陰性度の小さい触媒原子表面で解離吸着した後、触媒原子に電子が移行し、隣接する炭素原子と酸素原子を水素化する。そして、隣接する炭素原子に結合した水素と水酸基が結合し、水を生成しながら炭素ネットワークが進展する。電気陰性度の小さな組合せの二元触媒では、触媒元素と基板間で同様のメカニズムが生ずるものと考えられる。この結果、電気陰性度差の大きな二元触媒では、触媒組成が特定の位置で SWNT 生成活性が高くなり、電気陰性度差が小さい場合は、双方の触媒総量一定の一で活性が高くなるものと考えられる。一方プロセス(B)については、

(A)同様に CO の炭素原子が触媒金属表面に配位結合した後、触媒原子の活発な熱拡散によって炭素原子の周囲を触媒原子が取り囲み C-O 結合が切断され、触媒中に炭素が固溶するものと考えられる。そして、炭素濃度が固溶限に至り触媒微粒子表面に炭素が析出し始めるものと考えられる。

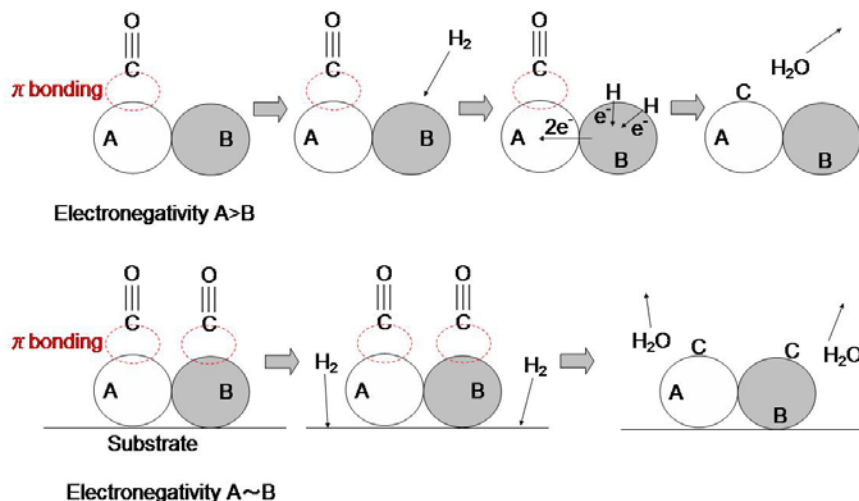


Fig.2 SWNT Nucleation mechanism in the process A

従来、SWNT 生成に関しては、炭素源の触媒中への溶解および炭素析出からなる VLS 機構を中心に解釈されていたが、新たに、触媒元素間の電気陰性度差に起因する表面反応機構が関与する可能性が得られた。また、Au および Pt を触媒として、ACCVD のみならず COCCVD でも SWNT が生成することを発見した。

#### (4) SWNT の成長制御

低コスト量産に好適な COCCVD 法による基板上での SWNT の垂直・水平成長のメカニズムを、実験的に解明した。

触媒としては、Co/Mo 二元触媒を用い、石英基板上に引上げ速度 4cm/min でディップコートしたもの(A)、引上げ速度 2cm/min でディップコートしたもの(B)および石英基板上に Co/Mo を分散したゾル-ゲルガラス膜を成膜したもの(C)を調製した。これらの触媒を、常温から CVD 温度まで 30min 間 H<sub>2</sub> 雰囲気中で昇温しながら活性化し、反応温度 800°C 付近での COCCVD 実験に供した。生成した SWNT の電子顕微鏡写真を Fig.3 に示す。触媒(A)を用いた Case1 では原料ガスの H<sub>2</sub>/CO モル比によらず SWNT がランダムに成長しているのに対し、触媒(B)を用いた H<sub>2</sub>/CO モル比 1 の Case2 では SWNT 生成域にむらがあるものの基板に対して垂直成長し、触媒(B)を用い最初の 10min 間は H<sub>2</sub>/CO モル比 2 としてその後モル比 1 に戻した Case4 では整然と SWNT が垂直成長した。一方、触媒(C)を用いた H<sub>2</sub>/CO モル比 1 の Case3 では、基板に沿って方向はランダムではあるが針状に直線的に SWNT が成長した。これらの SWNT 成長挙動については、次のように考察した。

SWNT と石英基板間の相互作用力は比較的強く、SWNT の核生成密度が低いと成長方向を変えて基板上を這うように成長し始めるが、密度が高いと隣接核から成長する SWNT 側面間に強い π 電子相互作用力が働きバンドルを形成しながら基板に対して垂直な方向へと成長する。ディップコート時の引上げ速度を遅くすることによって、SWNT がランダム成長から垂直成長に変化した

ということは、引上げ速度の低下により、SWNT 生成活性を有する基板上の近接触媒微粒子の間隔が短くなったものと推察できる。ディップコートでは、基板の引上げ速度が遅いほど基板上の触媒金属を含む液膜が薄くなり、溶媒の蒸発と共に基板上に触媒微粒子が自己組織化しやすくなる。一方、基板の引き上げ速度が速くなると、基板上の液膜が厚くなり、溶媒蒸発中に触媒微粒子の凝集が起り易くなる。触媒の凝集が生じると、凝集粗大化した触媒粒子は SWNT 生成に寄与せず、疎に分散した残りの微粒子のみが SWNT 生成活性を有することになる。ガラス膜中に触媒微粒子を分散固定した触媒(C)では、表面に露出する触媒微粒子の密度が下がり、通常のディップコートの場合に比べ触媒微粒子間隔が著しく長くなることが想定される。このように、触媒微粒子間隔が SWNT の成長モードに影響していることが推察される。

また、SWNT の核生成には、触媒微粒子表面で炭素の規則正しい六員環ネットワークが成長し、SWNT 先端のキャップ構造が形成される必要がある。炭素の析出反応のみでは、アモルファス構造も生じる可能性があり、これは触媒微粒子表面での六員環ネットワーク成長の阻害要因になる。非平衡の COCCVD では、 $H_2/CO$  モル比 1 付近で逆水性ガス反応による炭素析出が支配的になるが、 $H_2$  添加量を増やすとメタン生成反応  $C+2H_2 \rightarrow CH_4$  で触媒表面のアモルファス炭素を分解させることが可能と考えられる。Case2 に対し Case4 の CVD で SWNT の垂直成長が顕著になったことは、Case4 の CVD 開始初期にアモルファス炭素の分解により触媒失活の割合が激減し、多数の隣接する触媒クラスターで SWNT の核生成が起こった結果と考えられる。

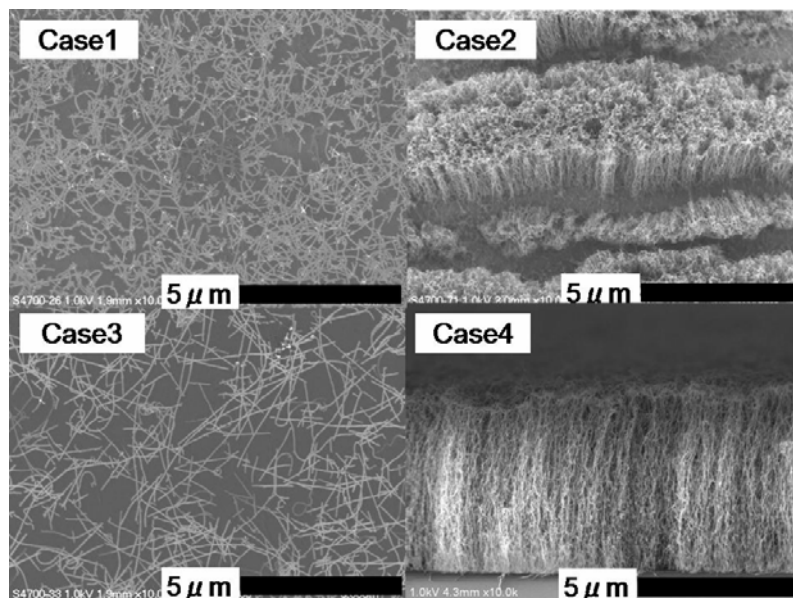


Fig.3 Morphology of SWNTs from CVD experiments