赤外線照射加熱法と固体炭素原料を用いた カーボンナノファイバー低温合成の試み

石 川 豊^{a,*}, 山 本 拓 司^a

日本工業大学(〒345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台 4-1)

Trial of Carbon Nanofiber Synthesis Using Carbon Source of Solid Phase at Low-Temperatures by IR Irradiation

Yutaka ISHIKAWA^{a,*} and Takuji YAMAMOTO^a

^a Nippon Institute of Technology(4-1, Gakuendai, Miyashiro-machi, Minamisaitama-gun, Saitama 345-8501)

Synthesis of carbon nanofibers at low-temperatures was attempted using a solid phase carbon source: graphite plate. Carbon was supplied from the graphite plate to nickel attached onto the surface of graphite plate by DC sputtering. The 300-nm-long carbon nanofibers were grown by heating the substrate for 30 min at 550 °C using IR irradiation.

Keywords : Carbon Nanofibers, Synthesis, Carbon Source, Solid Phase, Nickel

1. 目 的

カーボンナノファイバー(CNF)は、優れた電気的性質および特異な形状により、微小電子放出源としての応用が期待されている¹⁾。アーク放電法、レーザ蒸発法による合成では高温を必要とするが、化学気相堆積(CVD)法では低温合成が可能となるだけでなく、装置のスケールアップによる大面積への合成、基板への直接合成も可能となるため、応用に向けて期待が寄せられている。触媒CVD法およびプラズマCVD法では、400～450℃という低温での合成が報告されている^{2)~4)}。しかしながら、CVD法では、アセチレン、メタン、一酸化炭素、エタノール蒸気など、気体の炭素原料を必要とし、そのほとんどは可燃性、爆発性あるいは毒性を持つ気体である。一方、炭素を固溶させたニッケル表面からCNFを合成した報告がある⁵⁾。この報告では、気体の炭素原料は一切用いられず、環境や安全に配慮した方法である。

そこで本研究では、固体から触媒への炭素の直接供給に基づくCNFの合成を、赤外線照射加熱により比較的低温で試みる。

2. 方 法

純度99.5%、厚さ2mm、10mm角の正方形の黒鉛の板を、図1の石英反応管内の厚さ0.2mmのモリブデンの板の上に置き、反応管内を真空中に引き、5Paにおいてモリブデン板の裏側からハロゲンランプによって800℃で30min加熱した。それにより、黒鉛板中の水分を除去した。つぎに、室温まで冷却した後反応管から取り出した黒鉛板表面に、直流ス

パッタによりニッケルを20s付着させた。厚さは約10nmである。この黒鉛板を図1に示すように再び石英反応管内のモリブデン板の上に置き、ポンプによって5Paまで減圧した。つぎに、アルゴンに3%の水素を含む混合ガスを300mL/min流す中で、大気圧においてハロゲンランプにより550℃で加熱した。所定の時間経過後、ハロゲンランプを消灯し、試料が室温まで冷却された後、混合ガスの導入を止めて試料を石英管から取り出した。試料表面の観察を走査型電子顕微鏡(SEM)により行った。試料表面の温度は、表面に先端を接触させた熱電対により測定した。なお、試料の加熱を純粋なアルゴンガスで行うと、次章で述べる繊維状生成物は得られなかった。水素を3%含む雰囲気中では、触媒であるニッケルが還元されるためと推測される。

3. 結 果

図2(a)～(d)に、加熱時間60, 120, 180そして480minにおける試料表面の典型的なSEM像を示す。どの時間にお

Fig. 1 Schematic illustration of the CNF synthesis method using carbon source of solid phase.

* E-mail : yishika@nit.ac.jp

いても繊維状の生成物が見られる。直径は10～30 nmである。図中の矢印は、像のコントラストからニッケルの粒子と思われる。藤田らによる炭素を固溶させたニッケル表面からのCNFの合成の場合、黒鉛のステップ端やテラス上の表面欠陥が成長起点になっているが⁵⁾、本研究ではニッケル粒子が成長起点になっているとみられる。ただ、生成物の数が少なく、また、それぞれの直径が細いため、SEMに付属するエネルギー分散型X線分析装置による元素分析はできなかった。生成密度は1 m² 当たり 10¹³ のオーダーであり、基板上にカーボンナノチューブが垂直配向成長する場合の生成密度が10¹⁷ である⁶⁾のに比べて低い。図3に、繊維状生成物の長さおよび生成密度の加熱時間に対する変化を示す。長さは、各試料とも生成物30本の平均値である。180 min まで成長が続くが、その後短くなること分かる。それに対して、生

Fig. 2 SEM images of samples formed for (a) 60 min, (b) 120 min, (c) 180 min, and (d) 480 min.

Fig. 3 Growth time dependence of the length and the density of products like fiber.

成密度は時間とともに高くなっている。このことは、触媒活性が持続していないことを示唆している。一方、気相には炭素が存在しないため、到達圧力5 Paに相当する大気からのわずかな漏れにより、触媒から析出する炭素で構成された繊維状生成物が、加熱実験中に一定の速度で燃焼し消失していると考えられる。以上に基づき繊維状炭素の成長過程を考察する。まず、加熱が始まると、ニッケル薄膜が粒子化する。同時に黒鉛板からニッケル粒子に炭素が拡散し、ニッケル粒子が炭素で飽和すると、過飽和な炭素が繊維状炭素として析出する。ニッケル触媒が活性な間は、ニッケル粒子からの繊維状炭素の成長速度が燃焼による消失速度を上回り成長が続く。しかしながら、加熱が続く内にニッケル触媒の活性度が低くなり、成長速度が燃焼による消失速度を下回るようになると、繊維状炭素が短くなって行くと考えられる。触媒活性が持続しない理由については検討中であるが、通常の気相からの炭素の供給に比べて、固体の黒鉛板からニッケル粒子への直接の炭素の供給では、炭素の供給速度が速すぎるのではないかと推測される。また、加熱時間に対して生成密度が高くなるのは、ニッケル粒子によって大きさが異なるなどにより炭素の析出開始時点が異なるため、遅れて繊維状炭素を析出する粒子があり、その結果、加熱時間の経過に従って、粒子の中で繊維状炭素を析出しているものの割合が高くなるためと考えられる。繊維状析出物が炭素かどうかについて直接の評価結果はないが、以上の生成物の長さや密度の時間に対する変化についての考察から、ニッケルが凝集したものではなく、炭素で構成されたものと判断している。なお、繊維状炭素が中空かどうか、およびグラフェン構造の有無については、繊維が短く、かつ生成量が少ないため、マイクログリッドへのマウントができず、透過型電子顕微鏡による観察ができなかったため、確認することができなかった。成長の持続、生成密度の増加、結晶構造の観察などが今後の課題である。

(Received May 6, 2010 ; Accepted August 23, 2010)

文 献

- 1) H. Murakami ; *Shinku*, **45**, 70 (2002) (in Japanese).
- 2) Y. M. Shyu and F. C.-N. Hong ; *Diamond Relat. Mater.*, **10**, 1241 (2001).
- 3) K. Aoki, T. Yamamoto, H. Furuta, T. Ikuno, S. Honda, M. Furuta, K. Oura and T. Hirao ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 5329 (2006).
- 4) S. Honda, K. Y. Lee, K. Aoki, T. Hirao, K. Oura and M. Katayama ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 5326 (2006).
- 5) D. Fujita, K. Onishi, T. Kumakura and M. Harada ; *Hyomen Kagaku*, **24**, 531 (2003) (in Japanese).
- 6) S. Maruyama ; *Hyomen Kagaku*, **25**, 318 (2004) (in Japanese).