

J306

CNTの気相成長速度に及ぼす触媒粒子の組成と粒子径の影響

(金沢大院) ○(学)古川 拓磨, (正)瀬戸 章文*, (正)大谷 吉生
(産総研) (正)平澤 誠一

1. 緒言

筆者らは、これまで気相流動触媒 CVD によって生成する CNT の直径制御のために、DMA (Differential Mobility Analyzer) による触媒粒子の分級法を用いて、CNT の直径制御を試み、その成長速度に及ぼす触媒粒子の粒径、温度、濃度の影響について報告してきた¹⁾。今回は、Ni 触媒粒子の粒径と CNT 直径との関係をより詳細に検討するとともに、触媒粒子の組成を変化させ、触媒組成が CNT 直径および CNT の気相成長速度に及ぼす影響について検討した。

2. 実験装置および方法

Fig.1に実験装置の概略図を示す。装置は、触媒粒子発生部、触媒粒子分級部 (DMA)、CNT合成部、CNT計測および捕集部で構成されている。窒素および水素をキャリアガスとして、Nd:YAGレーザー ($\lambda=532$ nm, 10 Hz) をチャンバー内に設置したNiおよびNi-Co (Ni:Co:=5:5), Ni-C (Ni:C=5:5, 3:7) ターゲットに照射することで触媒粒子を作製した。得られた触媒粒子を気相浮遊状態のまま、²⁴¹Amにより平衡帯電状態に荷電後、1段目のDMA (Differential Mobility Analyzer ;TSI 3085) によって、電気移動度径10.5–25 nmに分級し、CNT合成部に導入した。CNT合成部は、二重管構造となっており、外管から単分散Ni触媒粒子を、内管からアセチレンを4vol%含む窒素混合ガスならびに水素を導入し、600°Cで混合・反応させることで、CNTを合成した。得られたCNTは、2段目のDMA (TSI 3081) およびCPC (Condensation Particle Counter ;TSI 3022) によって、電気移動度に基づく粒度分布を測定した。また、電気集塵器を用いて、CNTを捕集し、SEM, TEMによる観察を行った。

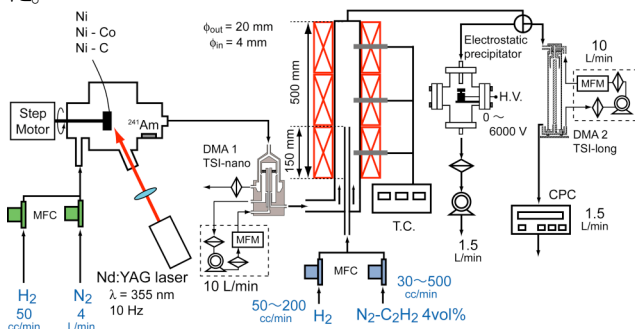


Fig.1 Experimental setup for synthesizing CNT in gas phase.

3. 実験結果および考察

まず、1段目のDMAによって、電気移動度径25nmに分級した触媒粒子を600°Cに設定した反応炉に導入し、2段目のDMAおよびCPCによって粒度分布を測定した。Fig.2の(a)に触媒としてNiを、(b)にNi-C (Ni:C=3:7)を用いた場合の実験結果を示す。Fig.2より、触媒粒子のみを導入した場合(O), 粒子が加熱によって焼結し、電気移動度径の個数中央径 (CMD : Count Median Diameter) が(a)13.9 nm,

(b)9.54 nmと小さくなっていることがわかる。次に、触媒粒子とともにアセチレン混合窒素ガス 10cc/min と水素 200cc/min を反応炉に導入すると (■), 粒度分布が右側にシフトした。ここで、得られた生成物をTEMによって観察した結果、個数中央直径が(a)10.31 nm, (b)8.06 nmのMWCNTであることが確認され、CNTの直径は、触媒粒子の粒径とほぼ一致することがわかった。また、触媒としてNi-Cを用いた場合、Niに比べてCNT直径が小さくなった。これは、CNT反応前のNi-Cの触媒粒径がNiの触媒粒径に比べて小さいことが原因として考えられる。また、CNTの粒度分布 (■) から求めたCMDは、(a)111.68 nm, (b)100.2 nmとほぼ一致しており、触媒組成を変化させてもCNTの成長速度は変わらないことが確認された。

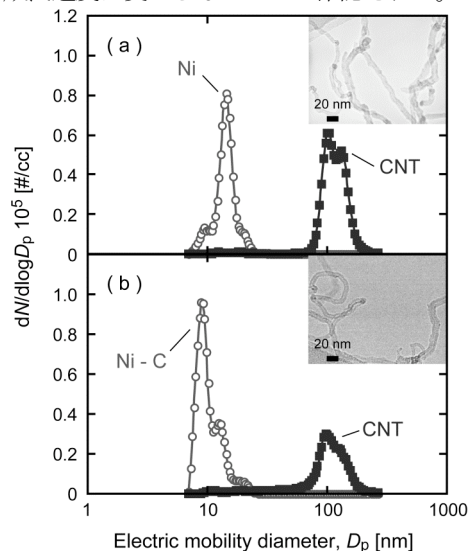


Fig.2 Size distribution and TEM micrograph of CNT with (a) Ni, (b) Ni-C as catalyst.

4. 結言

レーザーアブレーション・DMA法によって発生させた単分散NiおよびNi-C触媒粒子を用いて、CVD法によりCNTの気相合成を行ったところ、1) 触媒粒径とCNTの直径はほぼ一致する。2) 本実験で用いた触媒組成 (Ni:C=3:7) では、CNTの成長速度は変化しないことがわかった。

5. 謝辞

本研究は、(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) からの委託研究、「ナノ粒子特性評価手法の研究開発 (P06041)」による研究成果です。

6. 引用文献

- 1) 古川ら, 化学工学会 第41回秋季大会 A215 (2009)

*Tel: 076-234-4815 Fax: 076-264-6239

e-mail: seto@t.kanazawa-u.ac.jp