法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-12-27

炭素材料へのカーボンナノチューブ黒化膜の 製膜法の開発

MUROYA, Kengo / 室谷, 健吾

(出版者 / Publisher)
法政大学大学院理工学研究科
(雑誌名 / Journal or Publication Title)
法政大学大学院紀要.理工学・工学研究科編
(巻 / Volume)
60
(開始ページ / Start Page)
1
(終了ページ / End Page)
2
(発行年 / Year)
2019-03-31
(URL)
https://doi.org/10.15002/00021999

炭素材料へのカーボンナノチューブ 黒化膜の製膜法の開発

Development of growth method of carbon nanotube carpets used as black coating films

室谷健吾 Kengo MUROYA 指導教員 明石孝也

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

In order to produce carbon nanotube (CNT) carpets on carbon substrate by a floating catalyst chemical vapor deposition (FCCVD) methods, not only catalyst but also catalyst support layer is needed to be deposited on the substrate. Catalyst support layer made of alumina can be deposited by firing the substrate that has been immersed in a basic solution of aluminium nitrate. The multiple preparation parameters for making the alumina layer have been optimized based on the comparison of visible spectral emissivities of CNT carpets grown on various alumina layers. The CNT carpets on the alumina layer made by the firing at 1050 °C exhibit the highest value of emissivity.

Key Words : Carbon nanotube, blackbody, CVD, alumina, firing

1. 諸言

カーボンナノチューブ (CNT) を炭素材料表面に成長さ せる一般的な方法は、鉄等の金属微粒子を触媒に利用し た化学気相蒸着 (CVD) 法である。これらの触媒を炭素材 料表面に定着させるためには、触媒担持層として機能す るアルミナ膜を事前に製膜する必要がある。本報告では、 硝酸アルミニウムの焼成処理によるアルミナ担持層の製 膜において焼成温度と焼成時間がアルミナ担持層の構 造・成分に与える影響を評価した。また、異なる条件で製 膜したアルミナ担持層上に CVD 法で製膜した。CNT の 構造・特徴についての比較から、緻密な CNT 膜を形成す る上で最適なアルミナ担持層の製膜条件を報告する。

2. 実験方法

炭素繊維強化炭素複合材料(C/C コンポジット)製の 基材に担持層を製膜するため、基材を濃度 0.020 g/mL の 硝酸アルミニウム水溶液に浸漬させた上で 30 分間攪拌し ながら真空脱泡を行った後、基材をドライヤーで乾燥さ せた。その後、真空中もしくは流量 5 L/min の窒素雰囲気 下において気合を 850-1050 ℃の範囲における 5 点の温度 にそれぞれ加熱して担持層を焼成した。その際、基材を室 温から焼成温度に到達させるまでの昇温速度は 14 ℃/min、 焼成時間は 10 分または 240 分に設定した。

CNT 成長は次の手順で行った。担持層製膜済みの基材 を管状炉に設置して流量 900 sccm の窒素雰囲気下におい て昇温速度 21 °C/min で室温から 630 °C まで加熱した後、 基材より 窒素 流の上流側に設置したフェロセン (Fe(CsHs)2)粉末を補助ヒーターで 200 °C に加熱して鉄蒸 気を発生させて基材上に鉄微粒子を定着させた。フェロ センの加熱と同時に、窒素に加えて炭素源であるアセチ レンを流量 100 sccm で流しながら 10 分間保持して基材 表面に CNT を成長させた。炉内の圧力は真空ポンプを用 いて約 55 kPa に保持した。

異なる温度と時間で担持層を焼成した基材表面の微視 的形状と化合物の成分を比較するため、SEM と XRD に よる表面分析を行った。また、担持層上に成長させた CNT の微視的形状や不純物も SEM、EDX、TEM により分析し て比較した。

3. 実験結果及び考察

真空中 10 分で焼成したアルミナ担持層の XRD プロフ ァイルには、焼成温度に依らず強いγ-Al₂O₃に対応する強 いピークを検出し、焼成温度が高い 1000 ℃ と 1050 ℃ の 試料については微弱な α-Al₂O₃ に対応するピークも検出 した。真空中 240 分焼成の試料では焼成温度が 950 ℃ 以 下では強いγ-Al₂O₃ ピークが検出されたが、1000 ℃ 以上 で焼成した試料ではγ-Al₂O₃ ピークは消失し、強いα-Al₂O₃ ピークを検出した。窒素流中で焼成した試料でも同 様の XRD 結果が得られたが、真空中焼成と異なり 1050 ℃ で 10 分間焼成した試料だけがγ-Al₂O₃ と α-Al₂O₃ の両 ピークが強く検出された。準安定相である γ 相の方が安 定相である α 相よりも担持層として適しているとの報告 ⁽¹⁾があるが、本研究では α 相を含む担持層の方が CNT は 緻密に成長した。



Fig. 1. SEM images of catalyst-support layers formed in vacuum at the forming temperatures and foe periods of (a) 1050 °C and 240 min., (b) 1050 °C and 10 min., (c) 850 °C and 240 min., and (d) 850 °C and 10 min., respectively.

Fig.1に真空中で850℃と1050℃で焼成した担持層の SEM像を示す。焼成温度と焼成時間が増加するにつれて 担持層表面のナノサイズ穴の直径が大きくなっているこ とが判る。また、SEM像よりナノサイズ穴の直径の最大 値を測定した結果、10分間900℃以下で焼成した試料と 240分間850℃で焼成した試料のナノサイズ穴の直径は 20 nm以下であったが、これらの試料にはCNTは緻密に 成長しなかった。なお、窒素雰囲気下で焼成した担持層に ついても同様の傾向を確認した。このことから、担持層表 面のナノサイズ穴の直径が20 nm以下では触媒が定着せ ず、CNTが成長なかったと考えられる。



Fig. 2. TEM images of CNT on catalyst-support
layers formed in vacuum at 850 °C, 10 min.(e), 1050 °C, 10 min.(f), 1050 °C, 240 min.(g), and in N₂ gas flow at 1050 °C, 10 min. (h), respectively.

Fig. 2 に異なる条件で焼成した担持層上に成長させた CNT の TEM 像を示す。CNT の直径は、本研究で成長さ せた CNT は全て約 10 nm であることから、焼成条件に依 存しないと言える。



Fig. 3. Emissivities of CNT arrays on catalyst-support layers formed.

○: in vacuum at 1050 °C for 10 min,

 $\Box\colon$ in vacuum at 1050 °C for 10 min,

•: in vacuum at 950 °C for 10 min,

■: in vacuum at 950 °C for 240 min, and

 \blacktriangle : in N₂ gas flow at 950 °C for 10 min.

Fig. 3 に異なる条件で焼成した担持層上に成長させた CNT の放射率の測定結果を示す。窒素流中焼成試料より も真空中焼成試料の方が放射率が高く、240分間焼成試料 よりも 10分間焼成試料の方が放射率が高いこと、950℃ 焼成試料よりも 1050 ℃ 焼成試料の方が放射率が高いこ とが判る。

4. 結言

硝酸アルミニウムを焼成して CNT 成長に必要なアルミ ナ担持層を製膜する過程において、焼成時間又は焼成温 度を増加させることで担持層表面のナノサイズ穴の直径 は大きくなる傾向を示した。また、20 nm 以上のナノサイ ズ穴の直径を持つ担持層には CNT が緻密に成長して高い 放射率を示したが、240 分間焼成試料では担持層が割れて CNT と共に試料表面に出現した。

 γ -Al₂O₃ のみの担持層よりも α -Al₂O₃ を含む担持層の 方が CNT を緻密に成長させることができた。

真空中で短時間かつ高温で焼成した担持層上に成長さ せた CNT 黒化膜の放射率が高くなる傾向を示した。

参考文献

 Haitao Wang, Chongzheng Na. Chemical Bath Deposition of Aluminum Oxide Buffer on Curved Surfaces for Growing Aligned Carbon Nanotube Arrays. Langmuir 31, 7401-7409 (2015).