

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 °C 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 °C/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 ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) 粉末を補助ヒーターで 200 °C に加熱して鉄蒸気を生じ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狀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 の微視的形狀や不純物も 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 - Al_2O_3 に対応する強いピークを検出し、焼成温度が高い 1000 °C と 1050 °C の試料については微弱な α - Al_2O_3 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 °C 以下では強い γ - Al_2O_3 ピークが検出されたが、1000 °C 以上で焼成した試料では γ - Al_2O_3 ピークは消失し、強い α - Al_2O_3 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 °C で 10 分間焼成した試料だけが γ - Al_2O_3 と α - Al_2O_3 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。

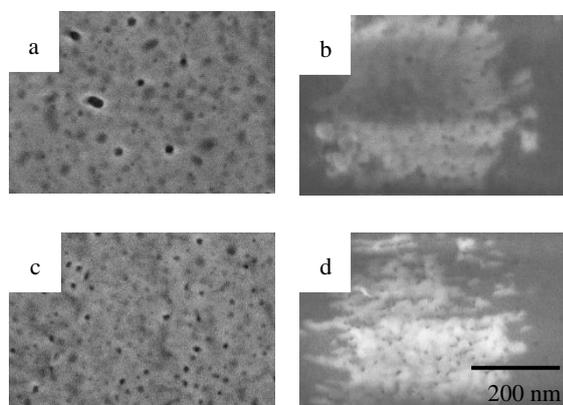


Fig. 1. SEM images of catalyst-support layers formed in vacuum at the forming temperatures and for periods of (a) 1050 °C and 240 min., (b) 1050 °C and 10 min., (c) 850 °C and 240 min., and (d) 850 °C and 10 min., respectively.

Fig. 1 に真空中で 850 °C と 1050 °C 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 °C 以下で焼成した試料と 240 分間 850 °C 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。

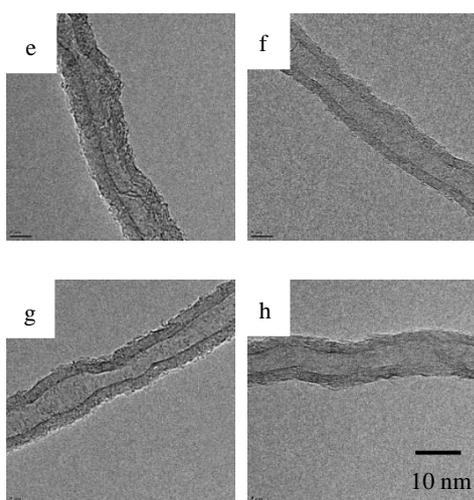


Fig. 2. TEM images of CNT on catalyst-support layers formed in vacuum at 850 °C, 10 min. (e), 1050 °C, 10 min. (f), 1050 °C, 240 min. (g), and in N₂ gas flow at 1050 °C, 10 min. (h), respectively.

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。

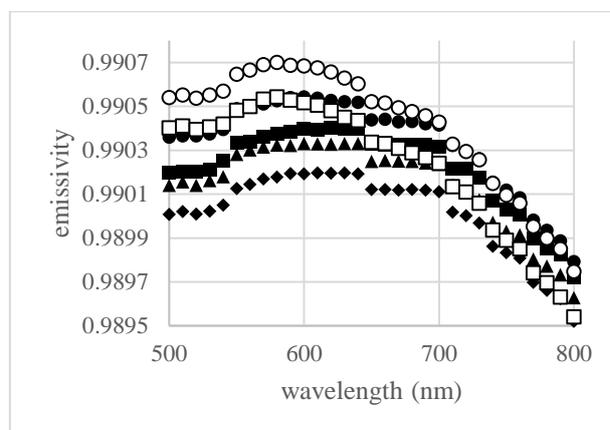


Fig. 3. Emissivities of CNT arrays on catalyst-support layers formed.

- : in vacuum at 1050 °C for 10 min,
- : 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
- ▲: 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 °C 焼成試料よりも 1050 °C 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

- 1) 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).