

法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-12-26

多孔質セラミックス空洞表面へのカーボンナノチューブ成長方法の開発

山口, 将太郎 / YAMAGUCHI, Shotaro

(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/10.15002/00022001>

多孔質セラミックス空洞表面への カーボンナノチューブ成長方法の開発

DEVELOPMENT OF GROWTH METHOD FOR CARBON NANOTUBES IN POROUS CERAMICS CAVITIES

山口将太郎

shotaro YAMAGUCHI

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 optimize a growth method of carbon nanotubes (CNTs) in the Si/SiC porous ceramic cavities based on a chemical vapor deposition (CVD) method with the use of ferrocene as the catalyst precursor of the CNT growth, gas components to be generated during the ferrocene decomposition and their generation rates were investigated by infrared (IR) absorption spectrum analysis using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Comparisons of the CNTs grown at various temperatures for the sublimation and decomposition have indicated that the CNT film grown in the case that the sublimation and decomposition temperatures were set to 220°C and 700°C, respectively, exhibits the maximum thickness and uniformity. Hydrocarbon species were detected by the FTIR during the decomposition of ferrocene and catalytic iron particles generated per unit time increase as the ferrocene sublimation / decomposition temperature increases. In case that the sublimation temperature was set to 300°C, it was too thick CNT carpets grown on the outer surface of substrate for the CVD gas including the ferrocene vapor to penetrate the CNT carpet, which leads to non-uniform and thin CNT arrays grown on the inside cavities within the porous substrate.

Key Words : Carbon nanotube, Porous ceramic, Ferrocene, FTIR

1. 緒言

カーボンナノチューブ (CNT) は広範な応用が考えられているが、基材に直接成長させた CNT は接触や振動によって基材から剥離し易い欠点がある。そこで、我々はフェロセン ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) を触媒前駆体とする化学気相成長 (CVD) 法により Si/SiC 多孔質セラミックス空洞内部に CNT を成長させ物理的接触を回避する複合材の作製を試みた。フェロセンは 100°C 以上で昇華して 500°C 以上で分解して鉄微粒子を生成するが、多孔質基材内部へ CNT を成膜する際の最適な昇華/分解温度は報告されていない。フェロセンを 500°C 以上に加熱すると(1)式に示す分解をすると報告[1]されているが、分解時の生成ガス種及びそれらの発生量の経時変化についての報告は少ない。



本研究では、フェロセンの昇華及び分解温度が CNT の組織や光学的性質に与える影響を評価するため、フェロセンの昇華及び分解時に生成する気体の赤外吸収スペクトル分析を行って成分の同定とその生成速度の温度依存性を評価すると共に、様々な昇華/分解温度で Si/SiC 多孔質セラミック基材表面に成長させた CNT の組織及び CNT 集合体の厚さと放射率を比較した。

2. 実験方法

CVD による CNT 成長には 2 つのヒーターを有する管状炉 (Fig. 1) を用い、CVD ガス ($\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2$) 流の上流側に設置した補助ヒーターの熱でフェロセンを昇華させ、昇華した分子を主ヒーターで加熱分解して基板上に鉄微粒子を定着させ、その鉄粒子上で CVD ガス中の C_2H_2 が熱分解して CNT が成長する。管状炉の廃棄口に FTIR の吸光度測定用気体セルを直結して排出ガスの赤外吸収スペクトルを連続的に分析した。

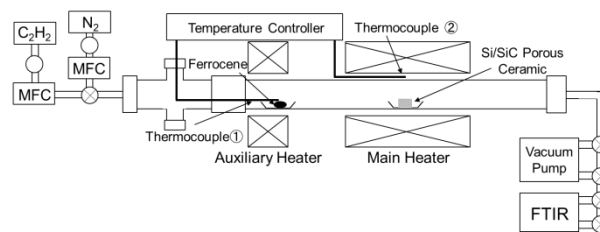


Fig. 1 Schematic diagram of CVD furnace.

2.1 CNT 成膜実験と特性評価

基材を硝酸アルミニウム水溶液 (0.200 g/mL) に 30 分間浸漬させた後、真空中にて 850°C で 15 分間加熱しアルミナを成分とする触媒担持層を形成した。

圧力 50 kPa に減圧した炉内に流量 1000 sccm で N₂ を流しながら加熱速度 40°C/min で主ヒーター加熱域に設置した担持層成膜済み基材を室温から 630、700、780°C のいずれかに加熱した後、補助ヒーター加熱域に設置した約 30 mg のフェロセン粉末を 120、220、300°C のいずれかの温度に加熱して昇華させる。フェロセンの昇華開始と同時に炉内に C₂H₂ を 100 sccm 及びに N₂ を 900 sccm 流しながら両加熱域の温度を 10 分間保持して基材に CNT を成長させた。成長した CNT の組織を走査電子顕微鏡 (SEM) で観察すると共に CNT 集合体の厚さと放射率を測定した。

2.2 フェロセン分解時の排出ガスの赤外吸収スペクトル分析

フェロセン分解挙動の温度依存性を評価するため、炉内に C₂H₂ と成膜用基材を入れずにフェロセンのみを前節の CNT 成膜実験と同様に加熱して生成したガスの赤外吸収スペクトルの連続分析を行った。なお、前節の実験と全く同条件で加熱した場合、フェロセン粒子が排気管に堆積して炉内圧力が上昇してしまったため、この実験では、炉内圧力と N₂ 流量の設定値をそれぞれ 30 kPa と 300 sccm に下げ、代わりに分解時間を 2 倍の 20 分に増やした。

3. 結果と考察

Fig. 2 はフェロセン分解温度 700°C の条件で基材内部に成長した CNT の SEM 像を示すが、昇華温度 220°C の CNT 膜厚が最大であることが判る。昇華/分解温度を変えて成膜した全試料を比較した結果、フェロセンの昇華と分解温度が 220 °C と 700 °C で成膜した際、基材内部に CNT が最長かつ均一に成長すると共に基材外表面の CNT が高い放射率を示した。

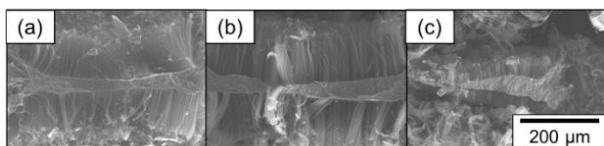


Fig. 2 SEM images of CNTs grown on internal surfaces of porous substrates by the CVD processes where ferrocene was sublimated at (a) 120, (b) 220, and (c) 300 °C, respectively, and then was decomposed at 700 °C.

Fig. 3 は 2.2 節の実験で得られた分解温度 700°C の条件における炭化水素ガスに対応する赤外吸収信号強度の経時変化を示しており、昇華温度の増加に伴って炭化水素ガスに対応する信号強度が増加し、信号が検出される時間が短くなっていることが判る。分解温度を変えて行った別の実験でも昇華温度の増加に伴い、炭化水素の信号強度が増加した。また、逆に、昇華温度を固定して分解温度を増加すると同様に炭化水素の信号強度が増加した。フェロセンは分解して炭化水素基が乖離して鉄蒸気が発生することから、昇華/分解温度が増加するにつれて、単位時間あたりに発生する触媒粒子数が増加すると考えられる。したがって、本研究における最高の昇華温度である 300°C に設定し

た際、CNT が最も多く成長すると考えられるが、昇華温度 220°C の条件で成膜した CNT 膜が最長かつ均一に成長したことから、基材内部に成長する CNT の膜厚及び均一性は単純に CNT 成長量に比例しないと考えられる。

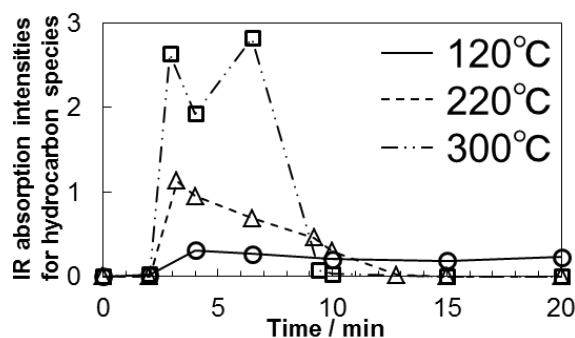


Fig. 3 Respective evolutions of IR absorption intensities for hydrocarbon species during the preliminary experiments where ferrocene was sublimated at 120, 220, and 300 °C, respectively, and then was decomposed at 700 °C without the substrate and C₂H₂.

Fig. 3 から昇華/分解温度が高くなると発生する触媒粒子が増加すると考えられ、昇華/分解温度に比例して CNT 膜厚は増加すると単純には考えられる。しかし、本研究の CNT 成膜における昇華もしくは分解温度のどちらかを最高値 (昇華 300°C、分解 780°C) に設定した場合、大量の CNT が基板上面に成長して基板内部への気体の浸透を遮る障壁となり基材内部への触媒もしくは CVD ガスの供給が減ってしまったため、触媒粒子の発生量が比較的少なかったと考えられる昇華温度と分解温度が 220°C と 700°C の試料より膜厚が減じたと考えられる。

4. 結言

多孔質セラミック空洞表面に均一に CNT を成長させる方法の開発の一環として、フェロセン昇華及び分解温度の最適化及びフェロセン分解時の排出ガス成分、発生量の分析を行った。昇華温度 220°C、分解温度 700°C の際に CNT 膜厚が最大になると共に均一に成長した。

フェロセン分解時には何らかの炭化水素が検出され、昇華/分解温度の増加に伴って単位時間当たりのガス発生量が増加した。この結果は、フェロセンを昇華/分解させる温度を高くすることで触媒の鉄粒子数は増加することを示すため、昇華/分解温度に比例して CNT 膜厚は増加すると単純には考えられる。しかし、多孔質セラミック内部へ CNT を成長させる上では、昇華及び分解温度が過剰に高くなると、大量の CNT が基板の外側表面に成長して基板内部への気体の浸透を遮る障壁となり、触媒もしくは CVD ガスの供給が減少して内部への CNT 成膜が減少してしまう事が判明した。

参考文献

- 1) A. Leonhardt et al., Chem. Vap. Deposition 12, 380 (2006)