

Fe₃O₄@SiO₂ 型コアシェル粒子を触媒とした垂直配向 CNT の合成におけるシェル厚さの影響

Effect of shell thickness in the synthesis of vertically-aligned carbon nanotubes grown from Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanoparticles

千葉大院工¹ 菅原 文博¹, 大橋 正明¹, 金杉 治¹, 栗山 直樹¹, 串田 正人¹

Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Graduate school of engineering, Chiba Univ.¹,
[○]Takehiro Sugawara¹, Masaaki Ohashi¹, Osamu Kanasugi¹, Naoki Kuriyama¹, Masahito Kushida¹

E-mail: kushida@faculty.chiba-u.jp

【緒言】固体高分子形燃料電池(PEFC)の新規電極材料として垂直配向カーボンナノチューブ(VA-CNT)の利用が提案されている[1]。既存の電極材料であるカーボンブラックと比較して、VA-CNTはCNTの径や本数密度によって電極構造の制御が可能となる特徴を有する。上記構造の制御には径の揃ったCNT成長用触媒を狙いの間隔で配列する必要がある。そこで我々はCNT成長用触媒であるFe₃O₄ナノ粒子をシリカ(SiO₂)で被覆したコアシェル型粒子をCNT成長用触媒として用いる方法を提案する[2]。SiO₂は耐熱層としてFe₃O₄ナノ粒子同士の熱凝集を防止するだけでなく、その厚さによりFe₃O₄ナノ粒子同士の間隔制御を可能にする。しかし、コアシェル粒子は耐熱層の存在により触媒活性が低下してしまう問題があった。この課題に対して我々はコアシェル粒子に還元処理とアニール処理を施すことで触媒活性を向上させ、垂直配向CNTの合成に成功した。今回はシェル厚さの異なるコアシェル粒子を種触媒として用いた際に、垂直配向CNTの成長性に変化が見られたため報告する。

【実験】Doh C. Leeらの手法[3]を参考に、Fe₃O₄@SiO₂型コアシェル粒子の合成を試みた。粒子径15 nmのFe₃O₄ナノ粒子分散液に界面活性剤としてIgepal CO-520 (Sigma Aldrich)を加えて攪拌した。続いてFe₃O₄ナノ粒子分散液にテトラエトキシシラン(TEOS)とNH₃水溶液を加えて攪拌した。この時、攪拌時間を変える事でシェル厚さの異なるコアシェル粒子を合成した。得られたコアシェル粒子を熱酸化膜付きSi基板上に担持し[4]、熱CVD法によりCNTを合成した[5]。なお、CNT原料ガスにはC₂H₂を用いた。合成したCNTを走査型電子顕微鏡(SEM)によって観察した。

【結果と考察】Figure 1に合成したコアシェル粒子およびCNTのSEM像を示す。使用したコアシェル粒子のシェル厚さはそれぞれ(a) 15 nm, (b) 9 nmである。Figure 1より、Fe₃O₄@SiO₂型コアシェル粒子を触媒として垂直配向CNTの合成に成功したことが分かった。またそれぞれのCNTの高さは(a)3 μm, (b)10 μmであり、シェルが厚い(a)は、(b)よりも垂直配向CNTの高さが低かった。これは、シェルが厚いためにCNT成長用種触媒であるコアまで原料ガスが十分に供給できなかったためだと考える。今後は原料ガスが供給可能なシェル厚さの探索を行い、垂直配向CNTの構造制御に活用可能なコアシェル構造の明確化と詳細なCNT成長メカニズムの考察、垂直配向CNTの直径・密度・長さの制御等を試みていく。

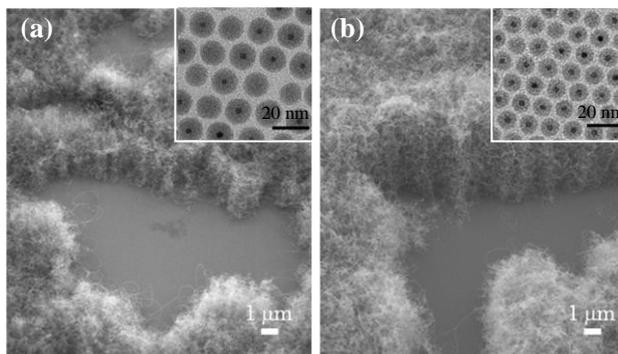


Figure 1. SEM images of CNTs grown from Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanoparticles. Silica shell thicknesses were (a) 15 nm and (b) 9 nm, as shown in the inset.

【参考文献】

- [1] T. Hatanaka, *et al.*, ECS Transactions, **3**, pp.277-284 (2006).
- [2] 菅原 文博 他, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 29a-G14-16 (2013).
- [3] D. Lee, *et al.*, J. Phys. Chem. B, **110**, pp.11160-11166 (2006).
- [4] M. Kushida, *et al.*, Thin Solid Films, in press (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.04.031>
- [5] T. Sugawara, *et al.*, The 10th International Conference on Nano-Molecular Electronics, PW04 (2012).