

## 低圧化学気相成長法による多層カーボンナノコイルの細線化

### Low-pressure chemical vapor deposition for reducing the fiber diameter of multi-walled carbon nanocoils

豊橋技科大<sup>1</sup>, 東海カーボン<sup>2</sup>, 湘南合成樹脂製作所<sup>3</sup>, 東邦ガス<sup>4</sup>

清水 慶明<sup>1</sup>, 須田 善行<sup>1</sup>, 滝川 浩史<sup>1</sup>, 植 仁志<sup>2</sup>, 清水 一樹<sup>3</sup>, 梅田 良人<sup>4</sup>

Toyohashi Univ. of Technol.<sup>1</sup>, Tokai Carbon Co., Ltd.<sup>2</sup>, Shonan Plastic Mfg. Co., Ltd.<sup>3</sup>, Toho Gas Co., Ltd.<sup>4</sup>

Yoshiaki Shimizu<sup>1</sup>, Yoshiyuki Suda<sup>1</sup>, Hirofumi Takikawa<sup>1</sup>, Hitoshi Ue<sup>2</sup>, Kazuki Shimizu<sup>3</sup>, Yoshito Umeda<sup>4</sup>

E-mail: shimizu.yoshiaki@pes.ee.tut.ac.jp

<http://arc.ee.tut.ac.jp/enedev/>

#### 1. はじめに

多層カーボンナノコイル (MWCNC) は、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) がらせん状に成長したもので、Fe-Sn 触媒を用いた触媒 CVD (Chemical Vapor Deposition) 法により合成することができる。グラファイト構造を持つ MWCNC は、アモルファス構造を持つ CNC と比較してヤング率が 1.7 倍高く<sup>(1)</sup>、MWCNT と比較して電子放出効率が低い<sup>(2)</sup>ことから、ナノスプリングや電界電子放出素子への応用が期待されている。本研究では、これまでに Y 型ゼオライトに Fe-Sn 触媒を担持し、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガス圧力を 760 Torr から 5 Torr に減圧することにより MWCNC の平均繊維径を 20 nm から 10 nm に細線化させることに成功した<sup>(3)</sup>。また、ラマンスペクトルにおけるグラファイト結晶に由来する G ピークと欠陥に由来する D ピークの強度比である G/D 比は供給するガス圧力が低いほど大きくなる<sup>(4)</sup>ことが報告されている。そこで本研究では、MWCNC の細線化を目的とし、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガス圧力を 1 Torr まで減圧させ MWCNC を合成した。透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察した 10 本の MWCNC 計 100 箇所繊維径を測定した結果、MWCNC の平均繊維径が 7.5 nm であることがわかった。

#### 2. 実験方法

Fe 触媒は含浸法、Sn 触媒は真空蒸着法とそれぞれ別の方法に分けて Y 型ゼオライト (東ソー株式会社, HSZ-390HUA) へ担持した。酢酸第二鉄 (株式会社高純度化学, 10450-55-2) を Fe 触媒の前駆体として使用し、エタノールに対する Fe の重量比が 5 wt.% の溶液に Y 型ゼオライトを混合し、100°C で 20 h 焼成した。Sn 触媒には、Sn ワイヤ (直径 0.2 mm, 長さ 7 mm) を使用し、真空蒸着法により Fe 担持 Y 型ゼオライトへ担持することで、Fe-Sn 触媒を調製した。本 Fe-Sn 触媒を CVD 装置内に設置し、合成温度 700°C、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガス圧力は 1 Torr および 760 Torr とした。N<sub>2</sub> ガス

(1000 ml/min) を常に供給しながら、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ガス (50 ml/min) を 10 分間供給することで MWCNC を合成した。合成物は TEM を用いて観察した。

#### 3. 実験結果

図 1 に異なる C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガス圧力で合成した MWCNC の TEM 像を示す。C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガス圧力が 1 Torr の場合、MWCNC の平均繊維径は 7.5 nm であり、760 Torr の圧力で合成した MWCNC の繊維径 (~20 nm) より細くすることに成功した。この結果から、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガス圧力が低い場合、装置内の残留ガスや不純物を減少させることができ<sup>(4)</sup>、Fe-Sn 触媒表面に対して吸着される C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 分子の量を減少させることができたため、MWCNC の繊維径が減少したと考えることができる。

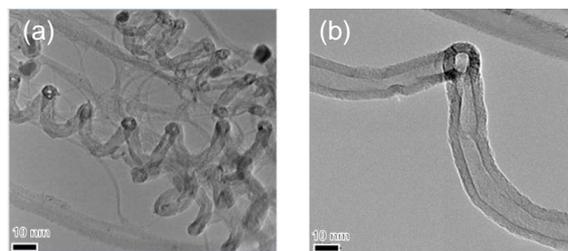


Fig. 1. TEM images of MWCNCs synthesized at pressures of (a) 1 Torr and (b) 760 Torr.

#### 謝辞

本研究の一部は、豊橋技術科学大学 EIIRIS プロジェクト、JSPS 科研費 24360108、25630110 を受けて行われた。

#### 参考文献

- (1) A. Volodin, *et al: Nano Lett.*, 4 (2004) 1775-1779
- (2) L. Pan, *et al: Jpn. J. Appl. Phys.*, 44 (2005) 1652-1654
- (3) S. L. Lim, *et al: Jpn. J. Appl. Phys.*, 52 (2013) 11NL04-07
- (4) T. Maruyama, *et al: Dia. Relat. Mater.*, 17 (2008) 589-593