

メソポーラスシリカを鋳型とするカーボンナノチューブの新規合成

○川崎晋司、沖野不二雄、東原秀和
信州大学・繊維学部・素材開発化学科

1. はじめに

私たちはメソポーラスシリカを鋳型に炭化水素ガスの熱分解 CVD 法により鋳型のメソ孔内壁に炭素を析出させ、直径が制御されたカーボンナノチューブを大量合成することに取り組んできた [1]。これまでの研究により、比較的大きい細孔径のメソ孔を有するメソポーラスシリカを用いた場合には図 1 に示すような径のそろったカーボンナノチューブを大量に合成できることを明らかにしてきた。しかしながら、細孔径が約 20 nm 以下の場合にはカーボンナノチューブの生成が困難であることがわかった。ここでは、1) 細孔径が小さい場合なぜカーボンナノチューブの合成が困難なのか、2) これを克服して径の小さいナノチューブをいかに合成するか、について議論する。



Figure 1: TEM image of carbon nanotubes prepared by template carbonization method using mesoporous silica.

2. 実験

メソポーラスシリカの合成方法および熱分解 CVD 装置については参考文献に詳しく記した [1]。比表面積、細孔径の異なるメソポーラスシリカを用いて CVD 前後の重量を測定し CVD 処理による重量増加を求めた。また、 N_2 吸脱着測定を CVD 処理前後で行い炭素析出による細孔径の変化を決定した。また、メソポーラスシリカと塩化アルミニウムをエタノール中で反応させて表面状態を変化させた試料を用いて同様の実験を行い、未処理のものとの違いを調べた。

3. 結果および考察

図 2 に比表面積の異なる試料について CVD 処理による重量増加をまとめた。図 2 に示すように重量増加は比表面積増大に伴い大きくなることがわかった。したがって熱分解炭素の析出はシリカ表面で起こっていると考えられる。ここで炭素の析出がメソ孔内壁のみに均一に起こっていると仮定すると重量増加から (1) 式

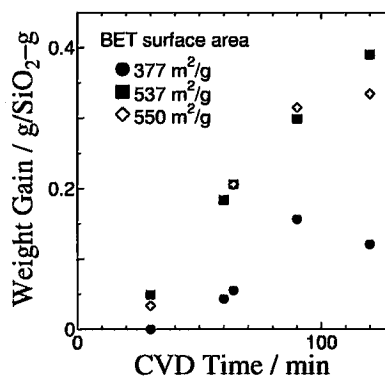


Figure 2: Weight gain of pyrolytic carbon as a function of CVD time.

を用いて生成した熱分解炭素の厚み T を求めることができる。

$$D(2\pi rT - \pi T^2) = \alpha \frac{2\pi r}{A} \quad (1)$$

ここで D は熱分解炭素の密度、 α は重量増加、 A , r はそれぞれメソポーラスシリカの比表面積、メソ孔半径である。一方、 N_2 吸脱着測定から CVD 処理時間とメソ孔径の関係を求め、メソ孔内壁への均一生成を仮定して熱分解炭素の厚みを求めたところ重量増加から求めたものより著しく大きいことがわかった。この相違や生成炭素の TEM 観察結果などから私たちは今回の実験条件下ではシリカのメソ孔内壁への熱分解炭素の析出は均一には起こっていないと考えている。熱分解炭素が不均一に生成するため細孔径が小さい場合は内壁が炭素で覆われる前に細孔入り口が熱分解炭素でふさがれてしまうためカーボンナノチューブの生成が困難であると考えられる。また、この熱分解炭素の不均一生成はシリカ表面が不活性であることが原因と考えられる。したがって、細孔径の小さい鋳型を用いてカーボンナノチューブを合成するためには表面の活性を高めることが必要である。活性を高めるにはさまざまな方法が考えられるが、私たちはアルミネーションによる酸点の導入を行なった。このようにして表面活性化したメソポーラスシリカを用いて同様の CVD 実験を行なったところ未処理のものに比べて炭素の生成量が増加することが確認された。残念ながらまだカーボンナノチューブの生成は確認されていないがロッド状の熱分解炭素が確認されており表面状態を制御することで生成物を制御できることがわかった。

参考文献

- [1] S. Kawasaki et al., *Nanotubes, Fullerenes, Nanostructured and Disordered Carbon*, **675**, W3.2.1, (2001)