

# 硫黄がカーボンナノファイバーの成長に与える効果

細野浩平\*<sup>1</sup>、広瀬洋一\*<sup>2</sup>

## Effect of Sulfur on Carbon Nanofiber Growth

by

Kohei HOSONO\*<sup>1</sup> and Yoichi HIROSE\*<sup>2</sup>

(Received on March 6, 2007 & accepted on May 24, 2007)

### Abstract

Carbon nanofibers (CNFs) are grown by hot-filament chemical vapor deposition (hot-filament CVD) using CH<sub>3</sub>OH-doped CS<sub>2</sub> (0.01~0.1vol%). The utilized substrates are Ni, Mo, Ta, W, Ti, Zr, Ag and Cu. CNF growth can occur on the substrates of metals that can form carbides and sulfides such as Mo. Metals and vaporized sulfur react to form metal sulfides, which activate the CNF growth. The growth mechanism of CNFs on Mo sulfide is proposed. The obtained samples are characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA).

**Keywords:** Carbon nanofiber, CVD, Sulfurized metal catalyst, Solid solution, Carbon, Growth model

### 1章 緒言

近年、炭素系ナノ材料の研究が盛んに行われている。中でもカーボンナノチューブ(CNT)、カーボンナノファイバー(CNF)は高アスペクト比(長さ/直径)を持ち、化学的に安定、電気伝導性が良いなどの特徴を持つため、電子放出材料や複合材料として様々な応用が検討されている<sup>(1)~(4)</sup>。CNFを合成させるにはアーク放電法、レーザー蒸着法、熱CVD法などがある<sup>(5)</sup>。しかし、大量に合成する事は困難であり、それがCNT、CNFの応用を妨げている。そのため、CNT、CNFの大量合成法の開発は急務となっている。その中で硫黄がCNT、CNFの成長促進効果を持つことが報告されている<sup>(6)</sup>。一方、CNFの成長にFe、Ni、Coなどの磁性材料が触媒金属として使用されているが、実用化の分野によっては障害となる可能性もある。そのため、非磁性金属の使用や新しい触媒の開発研究を進める必要がある。

本研究は、熱フィラメントCVD法を用いてCNFを成長させ、上記の2つの課題である①ニッケル基板上へのCNFの成長における硫黄添加の効果と②非ニッケル金属を触媒としたCNFの成長と評価および成長メカニズムの検討を行う事を目的としている。

### 2章 ニッケル基板上へのCNFの成長における硫黄添加の効果

#### 2-1. 炭素源に硫黄化合物を添加する実験

\*1 工学研究科電気電子システム工学専攻 修士課程

\*2 工学部電気電子工学科 教授

炭素源に硫黄化合物を添加してCNFを成長させた実験について説明する。図1に熱フィラメントCVD装置の構成図を示す。

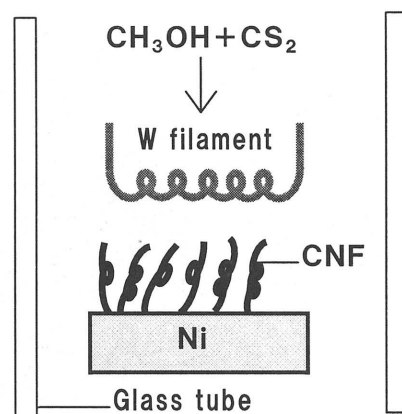


Fig1. Schematic illustration of hot-filament CVD.

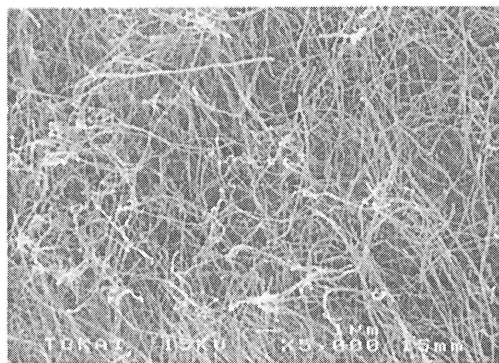
CVD (Chemical Vapor Deposition)とは熱やプラズマなどの化学的手段で、気体や蒸気を分解し、目的の物質を堆積させる方法を言う。ここでは炭素源であるメタノール蒸気を加熱フィラメントで分解し、フィラメント直下に設置したNi基板上にCNFを堆積させる。本方法では、ガラスの反応容器内(直径30mm、長さ200mm)に熱源となるタングステンフィラメント(0.2mmφ)とフィラメントの3mm下に触媒金属のNi基板(7×7×0.5mm)を設置する。次に、炭素源であるメタノール(CH<sub>3</sub>OH)に硫黄化合物を添加する。硫黄化合物はメタノールに溶解する事が条件である。ここでは、液状かつメタノ

ールによく混ざり、炭素と硫黄の化合物である二硫化炭素 ( $CS_2$ ) を用いた。二硫化炭素の添加量はメタノールに対して0.01~0.1 vol% (体積%) とごく微量である。この混合物を原料とした。反応容器内の空気を完全に排出させた後、液体原料を加熱すると蒸気となって反応容器内を満たす。そこで、タングステンフィラメントに通電、加熱し、フィラメント温度を2000℃に設定すると、原料の蒸気は分解され、Ni基板(基板温度700℃(熱電対で測定))上にCNFが堆積する。反応時間は10分間、反応圧力は常圧である。

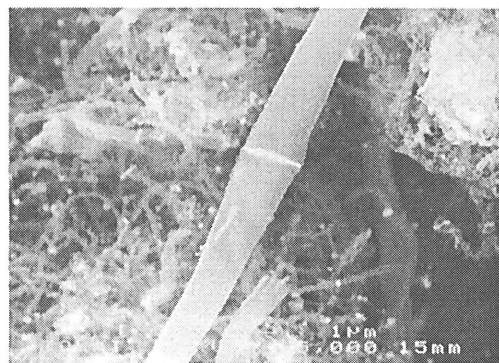
堆積したCNFを走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。硫黄添加の効果を確認するため、二硫化炭素を添

加せずに成長させたCNFと比較した。図2(a)に二硫化炭素を無添加、図2(b)に二硫化炭素を0.01 vol%添加、図2(c)に二硫化炭素を0.1 vol%添加して成長させたCNFのSEM写真をそれぞれ示す。

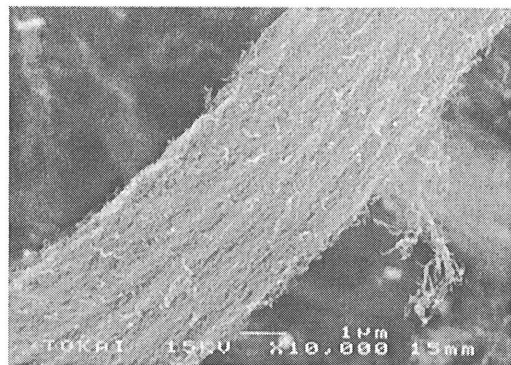
二硫化炭素を添加せずに成長させたCNFの直径は10 nm~100 nm程度であるが、二硫化炭素を0.01 vol%添加して成長させたCNFは太く成長しており、直径は約2  $\mu$ mであった。さらに、二硫化炭素を0.1 vol%添加すると、極細のCNFが束状になって成長しており、全体の直径は約4  $\mu$ mと二硫化炭素無添加に比べ、かなり太くなっている。成長したCNFの触媒核はエネルギー分散型X線分析装置(EDX)を用い、いずれもニッケルである事を確認している。なお、二硫化炭素の添加量を0.01 vol%以下にすると添加量が少ないために硫黄の効果を確認されず、反対に0.1 vol%以上添加すると、無定形炭素膜が基板に堆積し、CNFは成長しない。この効果の原因が硫黄であるか、二硫化炭素であるかを調べるために、その他の硫黄化合物を添加し、CNFの成長を確認する実験を行った。使用した硫黄化合物は、メチオニン( $CH_3S(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$ )、チオ硫酸ナトリウム( $Na_2S_2O_3$ )、チオ尿素( $H_2NCSNH_2$ )である。これらの化合物は固体であるので、メタノールに飽和するまで溶解させ使用した。実験結果として、二硫化炭素を添加したものと同様のCNFが得られた。また、比較のためにチオ尿素的硫黄(S)の部分窒素(N)に置き換わっている尿素( $H_2NCONH_2$ )を添加しCNFを成長させたが、二硫化炭素無添加と同様の細いCNF(図2(a)参照)が得られた。この結果より、太いCNFや束状のCNFの成長は炭素源に硫黄を添加した効果である事が確認された。



(a)  $CH_3OH$  only



(b) Doping  $CS_2$  0.01 vol%



(c) Doping  $CS_2$  0.1 vol%

Fig2. SEM images of CNF.

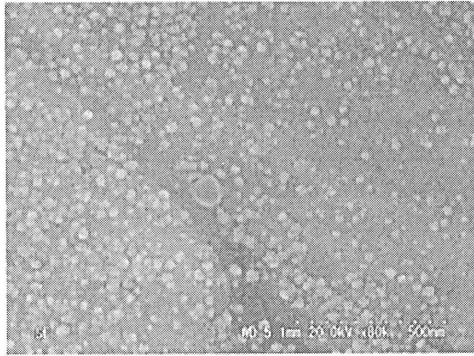
## 2-2. 束状や太いCNFが成長するメカニズム

炭素源に硫黄を添加すると、束状や太いCNFの成長が認められたので、本節ではその成長メカニズムの検討を行う。

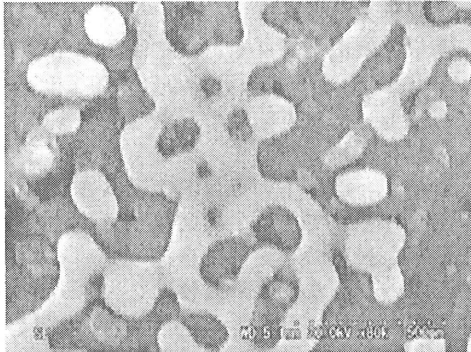
通常、CNFは触媒核から成長する。そこで、実験における触媒核の大きさや組成の検討を行った。触媒核を観察するため、反応の初期である20秒、60秒、120秒後のNi基板表面のSEMによる評価を行った。CNFが成長する前なので、触媒核のみが観察されるはずである。図3(a)、(b)、(c)にNi基板表面に形成された触媒核のSEM写真をそれぞれ示す。(a)は反応時間が20秒、(b)は反応時間が60秒、(c)は反応時間が120秒である。反応が進むにつれ、触媒核が大きくなっていく事が確認出来る。触媒核の形成は次の3つのステップで進む。

- ① 基板の上に50 nm程度の小さな触媒核が形成される。
- ② 反応が進むにつれ、触媒核が互いに融合していく。
- ③ さらに反応が進むと、直径が約2  $\mu$ mくらいの大きな触媒核となる。

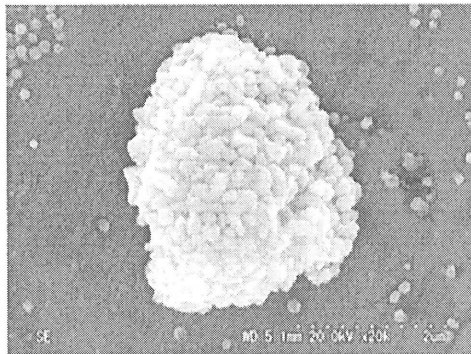
触媒核が小さいと直径の細いCNFが、触媒核が大きい



(a) reaction time 20sec



(b) reaction time 60sec



(c) reaction time 120sec

Fig3. SEM images of catalytic core (Ni-S) grown on Ni substrate surface.

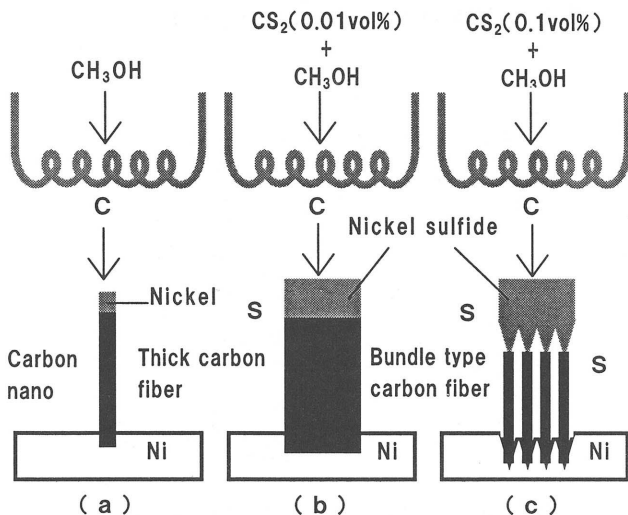


Fig4. Growth models of three types of CNF.

と直径の太いCNFが成長する<sup>(7)</sup>。この触媒核の組成を分析した結果、硫化ニッケル ( $\text{Ni}_2\text{S}_3$ 、融点  $788^\circ\text{C}$ ) である事が分かった。Niの融点は  $1450^\circ\text{C}$  であるので、硫化ニッケルの低い融点がよい方向に働き、 $700^\circ\text{C}$  程度の低い基板温度でも炭素の吸収(固溶)が起こり、太いCNFや束状のCNFが成長すると考えられる。我々は、硫化ニッケルが触媒として働くものと推定している。その理由として、①ニッケルも硫黄も共に炭素と相性がよく、化合物を作りやすい、②硫化ニッケル中の硫黄が炭素の固溶を促進している。CNFの成長は、触媒への炭素の固溶、そして炭素の飽和、その後、炭素の過飽和が起こり、最終的に、固体炭素の析出というプロセスを経てCNFが成長する。図4(a)、(b)、(c)に色々な形状のCNFの成長模式図を示す。(a)は、通常の細いCNFの成長で、触媒核はニッケルである。(b)は、直径の太いCNFの成長で、触媒核は硫化ニッケル(直径は数 $\mu\text{m}$ )である。(c)は、束状のCNFの成長であり、硫化ニッケル触媒核の表面が凹凸を有している。その凸部の1つ1つが微小な触媒核となるため、束状に成長したものと推定される。

### 3章 非ニッケル金属を触媒とした CNFの成長

硫黄添加の影響についての実験を行っている最中、加熱源であるタングステンフィラメントの端にCNFの成長を見出した。通常、タングステンは触媒金属として使用されていない。しかし、成長したCNF中に存在する触媒核の組成を分析した結果、タングステンである事が確認された。多くの報告にあるように、一般的にはニッケルなどの金属が触媒として使われている<sup>(8)</sup>。上記の結果は、タングステンなどの非ニッケル金属でも、触媒効果がある事を示唆している。そこで、実験結果を詳細に検討し、触媒金属になりうる性質を挙げると

- ①炭素と化合物(炭化物)をつくる。
- ②硫黄を添加すると触媒効果を持つ事から、硫化物も触媒として働くものと推定した。

文献調査を行った結果、ほとんどの金属は炭化物や硫化物を形成する事が分かった。<sup>(9)</sup>そこで、金属の融点やCNFの成長温度など考慮して、Mo、Ta、W、Ti、Zr、Ag、Cuの7つの金属を使用して実験を行った。なお、反応容器内にニッケルは一切存在しないように注意した。

#### 3-1. 色々な種類の金属基材を用いた CNFの成長実験

7種類の金属基材上にCNFを成長させた。図5に実験装置を示す。実験条件は2-1と同様である。実験結果を表1にまとめる。炭化物、硫化物を形成するMo、Ta、W、Ti、ZrはCNFが成長するが、炭化物を形成しないAg、CuはCNFが成長しない事が分かった。先に述べたように、CNFの成長には触媒核が必要である。この実験で触媒核を作るには、炭化物を形成する金属元素(Mo、Ta、W、Ti、Zr)の表面

を硫化する事が重要である。すなわち、金属硫化物が触媒となっている。次に、触媒核の形成について、成長温度、反応時間、大きさの検討を行った。

### 3-2. 金属硫化物触媒の形成とCNFの成長

金属硫化物が触媒効果を持つ事を解明するため、表1の結果からCNFの成長が一番良好であったMo基板表面を硫化させた試料を用いた。実験装置は図5と同じである。強い硫化を行うため、メタノールに二硫化炭素を1vol%添加した。フィラメント温度は1600℃、基板温度は500℃、反応時間は15分間とした。反応圧力は常圧である。この温度ではCNFは成長せず、基板表面が硫化するのみである。実験後、Mo基板表面は少し青色になったので、これを硫化の目安とした。青色に変化した基板表面の分析を行うため、X線光電子分光装置(ESCA)を用いた。評価結果を図6に示す。基板表面は229eV、また、基板内部は228eVの結

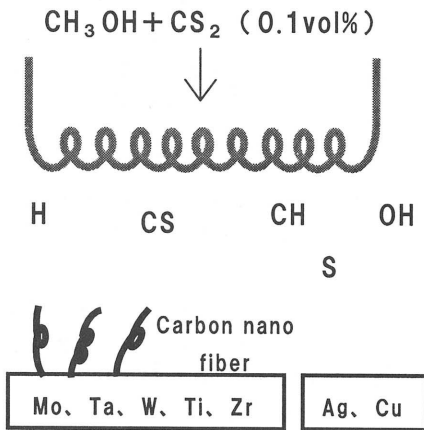


Fig5. CNF growth on various metal substrates.

Table1. Experimental results of CNF growth on various metal substrates.

Metal	Metal	Metal	CNF growth
Mo	○	○	◎
Ta	○	○	○
W	○	○	△
Ti	○	○	△
Zr	○	○	△
Ag	○	×	×
Cu	○	×	×

合エネルギーを持つ事が分かった。文献より、モリブデン(Mo)単体は228eV、二硫化モリブデン(MoS<sub>2</sub>)は229eVの結合エネルギーを持つ事<sup>(10)</sup>から、基板表面は二硫化モリブデン(MoS<sub>2</sub>)、基板内部はモリブデン(Mo)単体となっている事が分かった。図7にMo基板表面を硫化させた試料のFE-SEM(電界放出型走査型電子顕微鏡)写真を示す。図中、丸印内に20~50nmの白点が観察される。これが硫化モリブデンの触媒核と思われる。次に、この基板の上にCNFを成長させる実験を行った。メタノールのみを用い、二硫化炭素は添加していない。なお、比較のためにMo単体の基板を横に設置し、CNFの成長の有無をチェックした。図8に実験の構成を示す。フィラメント温度は2000℃、基板温度は700℃、反応時間は15分間とした。表面が硫化したMo基板の上にのみCNFが成長した。図9(a)、(b)に典型的なCNFのFE-SEM写真とTEM写真をそれぞれ示す。同図(a)から明らかなように、直径1μm以下のCNFが観察される。非常に細かいCNFも存在している。同図(b)のTEM写真から、触媒核はCNFの中央部に存在している事が分かった。通常、ニッケルなどの触媒核はCNFの先端や根元に存在するという報告がほとんどであるので<sup>(11)</sup>、本実験の結果は新しい成長メカニズムの可能性を示しているといえよう。

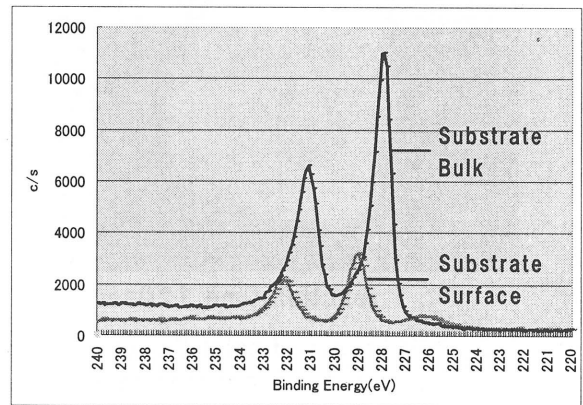


Fig6. ESCA spectra of sulfurized Mo surface.

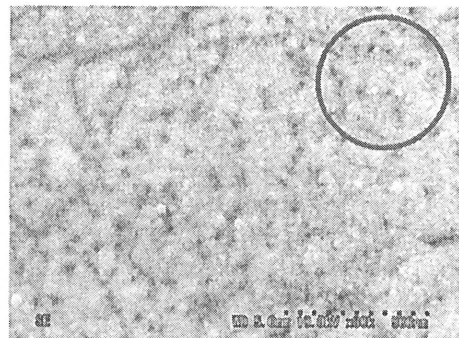


Fig7. SEM image of sulfurized Mo surface.

### 3-3. 金属硫化物を触媒とした CNF の成長メカニズム

以上の実験結果をまとめ、金属硫化物（ここでは硫化モリブデン）を触媒とした CNF の成長メカニズムについて説明する。過去に報告されたニッケルなどの触媒を用いた成長メカニズムとは異なっているのが特徴である。図 10 に CNF の成長モデルを示す。

- (a) 反応空間内には、Mo 基板、その直上に炭素の前駆体と硫黄の前駆体が存在する。
- (b) Mo は炭化物に比べ、硫化物の方が形成されやすいので、Mo 基板表面は硫化され、20~50 nm の硫化モリブデン (Mo-S) が形成される (図 7 参照)。

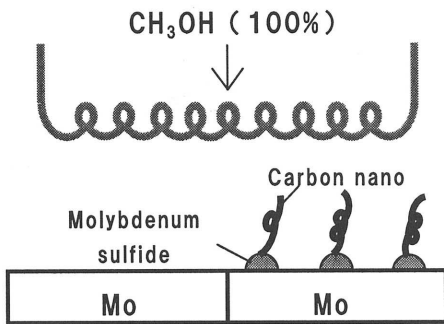
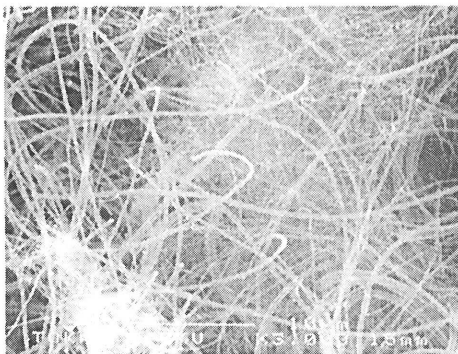
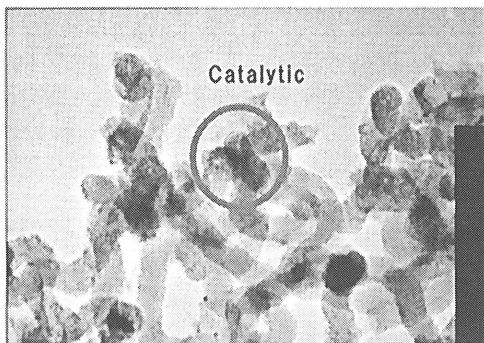


Fig8. CNF growth on Mo sulfide and Mo



(a) FE-SEM image



(b) TEM image

Fig9. FE-SEM and TEM images of CNF.

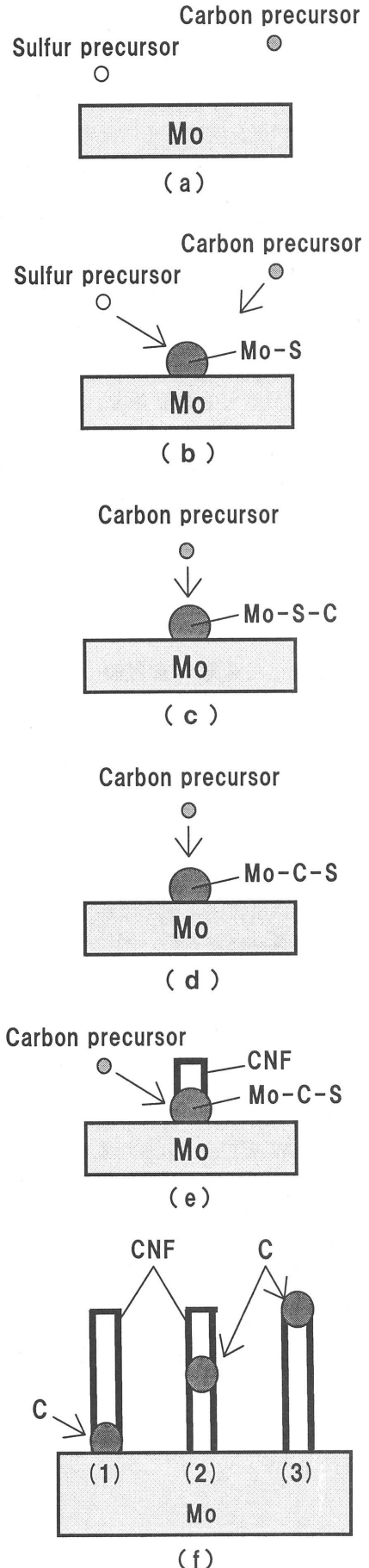


Fig10. CNF Growth model on sulfurized Mo surface.

- (c) 硫黄の供給を止め、炭素の供給のみにする。硫化モリブデン中の硫黄が炭素を固溶する事によって、 $Mo-S-C$ という組成に変化する。すなわち、硫化モリブデンが触媒として働く事になる。
- (d) 硫化モリブデン内にさらに炭素が固溶して、 $Mo-C-S$ の組成に変わっていく。すなわち、(c)の状態よりも炭素は多く固溶している。
- (e) 硫化モリブデン内の炭素の固溶度が過飽和となり、炭素を外部に析出させる。析出された炭素はファイバー状となる。これがCNFの初期の成長である。
- (f) さらに反応が進むと、CNFは縦方向に成長を続ける。この場合、触媒核の位置は、(1) CNFの根元、(2) CNFの中央部、および(3) CNFの先端部の3種類が考えられる。(1)、(3)はすでに報告されているが<sup>(11)</sup>、(2)は図9(b)のTEM写真を参考にした新しい成長モデルである。

金属硫化物を触媒としたCNFの成長のキーポイントは、金属硫化物中の硫黄が炭素を容易に固溶する事である。

#### 4章 まとめ

本研究は熱フィラメントCVD法を用いて、

- ①ニッケル基板上へのCNFの成長における硫黄添加の効果
  - ②非ニッケル金属を触媒としたCNFの成長と評価および成長メカニズムの検討を行ったものである。
- 以下に得られた結果をまとめる。
- ①-1 炭素源に硫黄化合物を添加する事により、CNFの成長は促進され、太いCNFや束状のCNFが成長する。硫黄化合物として、特に、二硫化炭素は効果が高く、その添加量は0.01~0.1vol%である。
  - ①-2 硫化ニッケル触媒核中の硫黄が炭素の固溶を促進している。
  - ②-1 硫化物および炭化物を形成する金属、例えば、 $Mo$ 、 $W$ 、 $Ta$ 、 $Ti$ 、 $Zr$ などが触媒効果を持つ。特に、 $Mo$ が適している。触媒核を作るためには、金属の表面を硫化する事が重要である。
  - ②-2 硫化物のみを形成する金属、例えば $Ag$ 、 $Cu$ はCNFの成長の触媒としては適していない。
  - ②-3 金属硫化物を触媒としたCNFの成長メカニズムは、過去に報告されたニッケルなどの触媒を

用いた成長メカニズムとは異なっている。

- ②-4 金属硫化物中の硫黄が、金属内に炭素が固溶する際、それを促進する働きを持つ。
- ②-5 触媒核がCNFの中央部に存在している事から、新しい成長メカニズムの可能性を示した。
- ②-6  $Mo$ などの金属の一部分を硫化する事により、CNFの選択成長も可能である。

#### 謝辞

本研究を遂行するにあたり大学院生の石垣雅樹氏(現、(株)キャノン)に多くの助力を頂きました。また、SEM、TEMおよびESCAの評価では本学技術支援課の宮本泰男氏、EDXの評価では、(株)トーマイダイヤモンドの山中博氏に多大な協力を頂きました。3人の方々に心からお礼申し上げます。

#### 参考文献

- (1) S. Iijima: Nature, **354**, p56, (1991)
- (2) Y. Saito, S. Uemura and K. Hamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys., **37**, L346 (1998)
- (3) Q. H. Wang, A. A. Setlur, J. M. Lauerhaas, J. Y. Dai, E. W. Seelig and R. H. Chang: Appl. Phys. Lett., **72**, p2912 (1998)
- (4) 田中一義編:カーボンナノチューブ-ナノデバイスへの挑戦-, p99~108, 化学同人(2001)
- (5) R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus Eds: Physical Properties of Carbon Nanotubes: p73~93, Imperial College Press (1998)
- (6) 齋藤弥八, 坂東俊治 著:カーボンナノチューブの基礎: p30, コロナ社(1998)
- (7) 湯田坂雅子:カーボンナノチューブ-期待される材料開発-:第4章, シーエムシー出版(2001)
- (8) 榊裕之, 横山直樹編:ナノエレクトロニクス, p267~269, オーム社(2004)
- (9) 理化学辞典第5版, p809~811, 1454~1459, 岩波書店(1998)
- (10) Jill Chastain and Roger C. King Jr. Eds: HANDBOOK OF X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY, p226, Physical Electronics, Inc (1998)
- (11) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and Ph. Avouris. Eds: Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties and Applications: p32~34, Springer (2001)