

カーボンナノコイル大量合成法の開発

Development of the Mass-productive Method for Carbon Nanocoils

久米 秀樹* 長谷川 泰則* 野坂 俊紀**
Hideki Kume Yasunori Hasegawa Toshikazu Nosaka
中山 喜萬***
Yoshikazu Nakayama

(2010年6月18日 受理)

キーワード：カーボンナノコイル，触媒，CVD，流動層，メカノケミカル

1. はじめに

線径がナノメートルオーダーのカーボン繊維が，らせん構造をとるカーボンナノコイル (CNC) は，その特異な形状とサイズから電界放出型電子源¹⁾，電磁波吸収材や高機能ナノコンポジット素材としての応用が期待されている²⁾。

CNCの合成に関する報告は古くからあったものの³⁾，それは偶然かつ再現性に乏しかったため，CNC合成をはじめ，その物性や応用に関する系統的な研究はほとんど行われてこなかった。中山らは，ITO(Indium-Tin-Oxide)透明電極を塗布したガラス基板上にFe薄膜を形成した触媒基板を用いて，アセチレンガスにより，600～800℃で化学気相成長(CVD)させることにより，CNCを安定して合成できることを発見し^{4,5)}，それ以後，コイル形状の制御や大量合成についての精力的な研究が始まった⁶⁾。

このような状況の下，ナノカーボンの産業化を目的として，大阪府は，科学技術振興機構(JST)からの支援を受け，2005年1月から大阪府地域結集型共同研究事業「ナノカーボン活用技術の創成」(以下プロジェクトと称する)を実施し，2009年12月にその

フェーズIIが終了したところである。プロジェクトにおいては，CNCとカーボンナノチューブ(CNT)の2種類のナノカーボンを扱い，このうちのCNC分野は，大量合成法とCNCの特長を活かした応用製品を開発することを目的とした。

そこで，本稿では，筆者らが開発したメカノケミカル処理によるCNC製造用触媒を中心に，CNCの大量合成法に関するプロジェクトの成果を概説する。

2. CNCの合成法

2.1 CNCの構造

図1に，CNCの代表的な透過電子顕微鏡(TEM)写真を示す。理想的なCNCは，炭素の六員環から構成されるグラファイトシートが同軸筒状に巻かれた，いわゆるCNTが，らせん状に成長したものである。ただし，らせん構造をとるためには，フラーレンと同様にグラファイトシートに五員環が存在する必要があるが⁷⁾，実際には，図2の高分解能TEM写真に示すように，多数の格子欠陥により，らせん構造が維持されている。

なお，中空構造をもたないカーボンファイバーであっても繊維径がナノメートルオーダーのコイルはCNCと定義され⁸⁾，本稿では，この広義なCNCの大量合成法について述べる。

* 化学環境部 化学材料系

** 化学環境部

*** 大阪大学大学院 工学研究科



図1 CNCのTEM写真

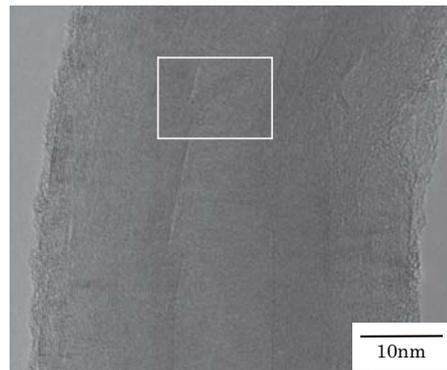


図2 CNCの高分解能TEM写真
(囲み部はグラファイト層欠陥の一例)

2.2 横型 CVD 装置

図3に横型 CVD 装置の概略図を示す。カーボン源としてはアセチレン (C_2H_2) ガス、キャリアとしてヘリウム (He) ガスをマスフローコントローラ (MFC) により流量制御し、600 ~ 800 °C に加熱した石英管内に供給する。石英管内に Fe/ITO 系薄膜触媒基板を配置し、供給されるカーボン源ガスと反応することで CNC が成長する。

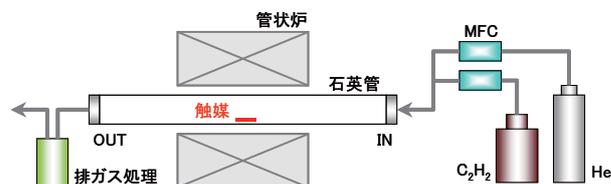


図3 横型 CVD 装置

図4に成長した CNC を基板上表面から撮影した走査電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す⁴⁾。CNC が高純度で成長している様子がわかる。なお、CNC 合成用触媒としては、Fe/ITO 系薄膜以外に、Fe-In-Sn-O 系の酸化物微粒子を用いることができる⁹⁾。

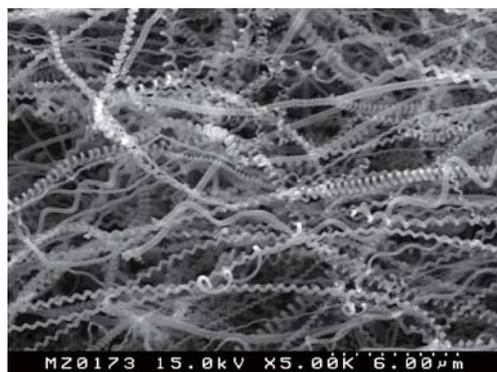


図4 横型 CVD 装置により合成した CNC の SEM 写真⁴⁾

2.3 縦型 CVD 装置

1回の CVD 操作で大量の CNC を合成するためには、反応管内により多くの触媒基板を配置して、反応ガス流量を増やすことが考えられる。そこで、反応管を縦型に配置して、反応管内に 100×100 mm の触媒基板を 52 面配置できる縦型 CVD 装置を用いて CNC の量産化を図った。この方式により 1 時間あたり 0.25 g の CNC の合成が可能となった¹⁰⁾。プロジェクトのフェーズ I 期間 (2005 ~ 2007 年) は、主にこの縦型 CVD 装置により CNC サンプルの定常的な合成を行い、プロジェクト内外に供給して CNC の応用研究開発に供した。

2.4 流動層 CVD 装置¹¹⁾

プロジェクトでは CNC の産業応用を最終的な目的とした。そこで、フェーズ I の期間半ばから大量合成に適した流動層 CVD 法を CNC 合成に適用することを検討した。流動層とは、流体と固体との接触操作を

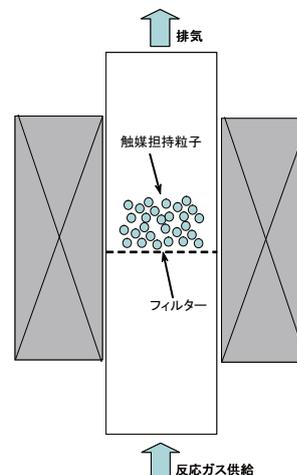


図5 流動層 CVD 装置概略

目的として装置の下部から流体を吹き上げ、固体粒子が浮遊懸濁の状態に保たれた層のことであり¹²⁾。

図5に流動層CVD装置の概略図を示す。これは、反応管中央内部にフィルタを配置してその直上に触媒を導入し、下部からガスを供給して流動状態の触媒を反応させてCNCを合成する方法である。なお、触媒微粒子単独では最適な流動状態が得られないために、直径約70 μm のアルミナ粒子上にFe-In-Sn-O系の触媒微粒子をコーティングした触媒担持粒子を使用した。

この方法により、反応管内で反応ガスと接触する触媒表面積が増え、流動状態により触媒とカーボン源ガスが効率的に反応するために、CNCの合成量が飛躍的に増加した。さらに、プロジェクトでは、図6に示すとおり、反応管を3本備えることができるベンチスケール機を開発し、反応管3本あたりで90g/hのCNC合成効率を達成した¹⁰⁾。

3. 触媒担持粒子の開発

3.1 目的

CNCの応用開発を行うためには、CNCを安定的かつ量産可能な製造プロセスが必要であり、プロジェクトでは、前述のとおり流動層CVD装置を開発した。本稿では、同装置に使用する触媒担持粒子の作製方法を検討した中で、メカノケミカル処理による触媒担持粒子の作製法を述べる。

図7に、触媒担持粒子の作製に用いた粒子複合化装置の概観図を示す。投入口から処理容器内にアルミナ粒子と触媒微粒子を投入して密閉し、処理容器内で高速で攪拌させる。アルミナ粒子と触媒微粒子の間には、衝撃、せん断、圧縮などの機械的エネルギーが与えられ、そのエネルギーの一部が、アルミナ粒子と触媒微粒子との化学的結合を促し、アルミナ粒子表面に触媒微粒子がコーティングされる。処理に要する時間は10分程度であり、プロセスがシンプルでスケールアップが容易なことから量産性に適した触媒担持粒子作製法といえる。この粒子複合化装置により作製した触媒担持粒子を用いてCNC合成効率の向上を目指した。

3.2 実験方法

3.2.1 触媒担持粒子の作製

アルミナ粒子(平均粒子径約70 μm)に対して、Fe:In:Sn=10:1:1(mol比)の触媒微粒子((株)ホーピットに作製委託)を、1.8wt%、1.2wt%、0.6wt%の3種類の配合比で添加して、粒子複合化装置(ホソカワミクロン製、ノビルタNOB-130)により10分間複合化



図6 CNC合成装置
(日新電機(株)製、ベンチスケール機)

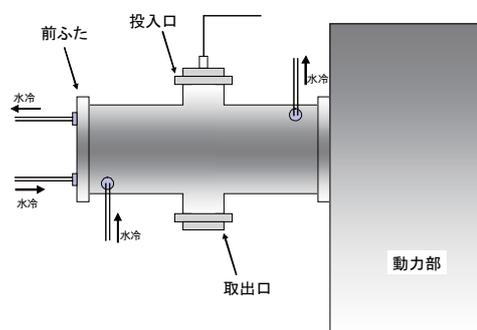


図7 粒子複合化装置の概観



図8 流動層CVD試験装置内部

処理することで、触媒担持粒子を作製した。

3.2.2 触媒担持粒子の評価

触媒微粒子とアルミナ担持体との結合状態を確認するために、触媒担持粒子を集束イオンビーム装置(FEI製、QUANTA 200 3D)により穴あけ加工して、FIB装置に付属のSEMで観察した。作製した触媒担持粒子の一部は、マッフル炉(フルテック製、FT-1700)により大気雰囲気中で950~1000 $^{\circ}\text{C}$ ×2hr焼成した。焼成前

および焼成後の触媒担持粒子をそれぞれエタノール溶液中で5分間超音波分散することでアルミナ担持体から触媒微粒子を剥離し、TEM(日立製作所製, HF-2000)により触媒微粒子の微細構造を観察した。また、焼成前後の触媒担持粒子の比表面積をBET法(ユアサイオニクス製, AUTOSORB-1-C2)により評価した。

3.2.3 CNCの合成

作製した触媒担持粒子を用い、流動層CVD試験装置によりCNCを合成した。図8に合成に使用した試験装置の内部写真を示す。内部にフィルタを備えた内径26mmの石英管を縦方向に配置して、マントルヒーターにより加熱する構造である。なお、石英管内に見える黒い棒は、反応中の触媒担持粒子付近の温度を計測するための熱電対である。触媒担持粒子10gを石英管内のフィルタ上に投入し、石英管の下部から上部の方向にキャリアガスとして、アルゴン(Ar)を1800 sccm流した。次にマントルヒーターを700℃に加熱した後、アセチレン(C_2H_2)を200 sccmを流してCNCを合成した。なお、CVD時間(ここでは C_2H_2 の導入時間を意味する)は、熱電対で計測される触媒担持粒子付近の温度変化に応じてバッチごとに変更した。

3.2.4 CNCの評価

CVD後のアルミナ担持粒子上に成長したCNCをSEM(日本電子製, JSM-7401F)により表面観察を行った。また、一部の試料は乳鉢で粗粉碎し、断面SEM観察を行った。

CNCの合成効率は、CVD時間(= C_2H_2 の導入時間)あたりに合成された正味のCNC重量により評価した。流動層CVDにより得られる合成物は、アルミナ担持体が付いたCNCであるため、正味のCNC重量を計測するためには、CNCをアルミナ担持体から分離する必要がある。そこで、合成物をイソプロピルアルコール中に分散させて、超音波分散によりアルミナ担持体からCNCを剥離し、メッシュを使用して分離した。このCNCを乾燥させて重量を測ることにより正味のCNC重量とした。なお、分離したCNCの状態は、必要に応じてSEM観察により確認した。

3.3 結果と考察

3.3.1 触媒微粒子コーティング

図9に、触媒担持粒子のSEM写真を示す。写真中の大きな孔は、FIB加工痕である。厚さ1~2 μm の触媒微粒子層がアルミナ担持体表面に密着性よくコーティングされており、今回行ったメカノケミカル処理は、触媒微粒子コーティング方法として有効であることを確認した。

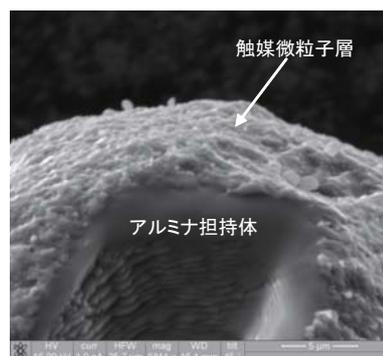


図9 触媒担持粒子のSEM写真

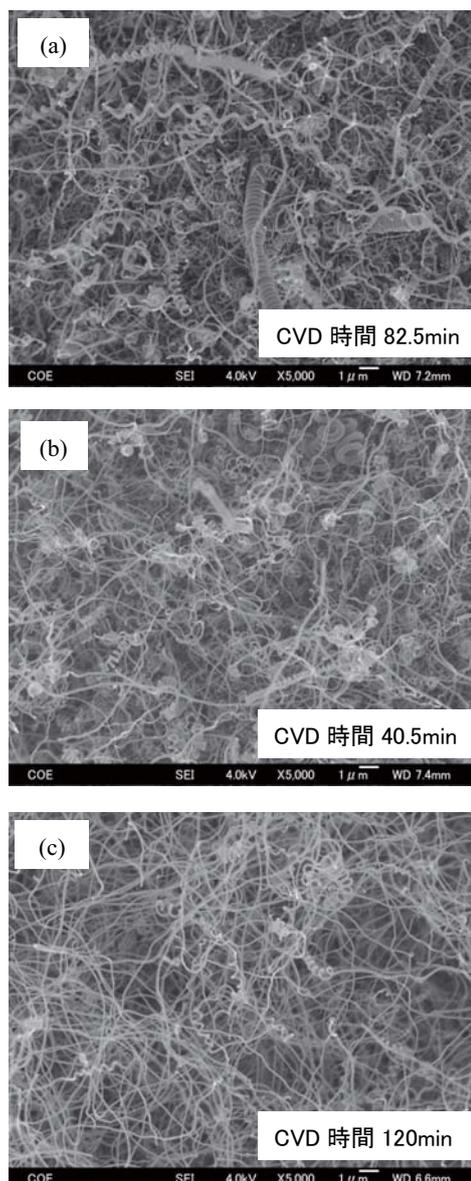


図10 合成物表面のSEM写真
触媒添加率：(a)1.8wt%，(b)1.2wt%，(c)0.6wt%

3.3.2 触媒担持粒子の焼成

触媒担持粒子を熱処理なしで流動層CVD試験装置により合成した合成物表面のSEM写真を図10に示

す。触媒添加量の違いにより CNC 形状が異なり、触媒添加率が 1.8wt% のものが最もコイルピッチが小さく、触媒添加率が低いものほどコイルピッチが大きい、または繊維状の合成物が多い傾向にあった。この結果から、触媒添加率が低い触媒担持粒子については、触媒のトータル量に対して、 C_2H_2 が過剰に供給されたことが、繊維状の合成物が多かった一因と推察される。

すなわち、形状制御された CNC の合成には、触媒添加率に応じた最適な CVD ガス条件があるものと考えられる。

しかし、CNC を安定して製造するためには、できるだけ広いプロセスガス条件で CNC が再現性よく成長する触媒が不可欠である。そこで、先行実験結果¹³⁾を参考にして、触媒担持粒子を大気中 950 ~ 1000℃

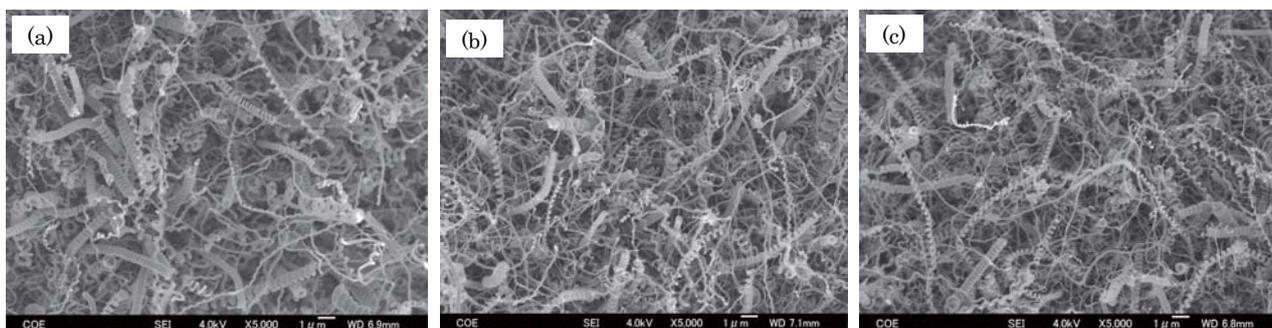


図 11 焼成した触媒担持粒子を用いて合成した CNC の SEM 写真
 触媒添加率：(a)1.8wt%，(b)1.2wt%，(c)0.6wt%
 触媒担持粒子焼成温度：(a)950℃，(b)950℃，(c)1000℃

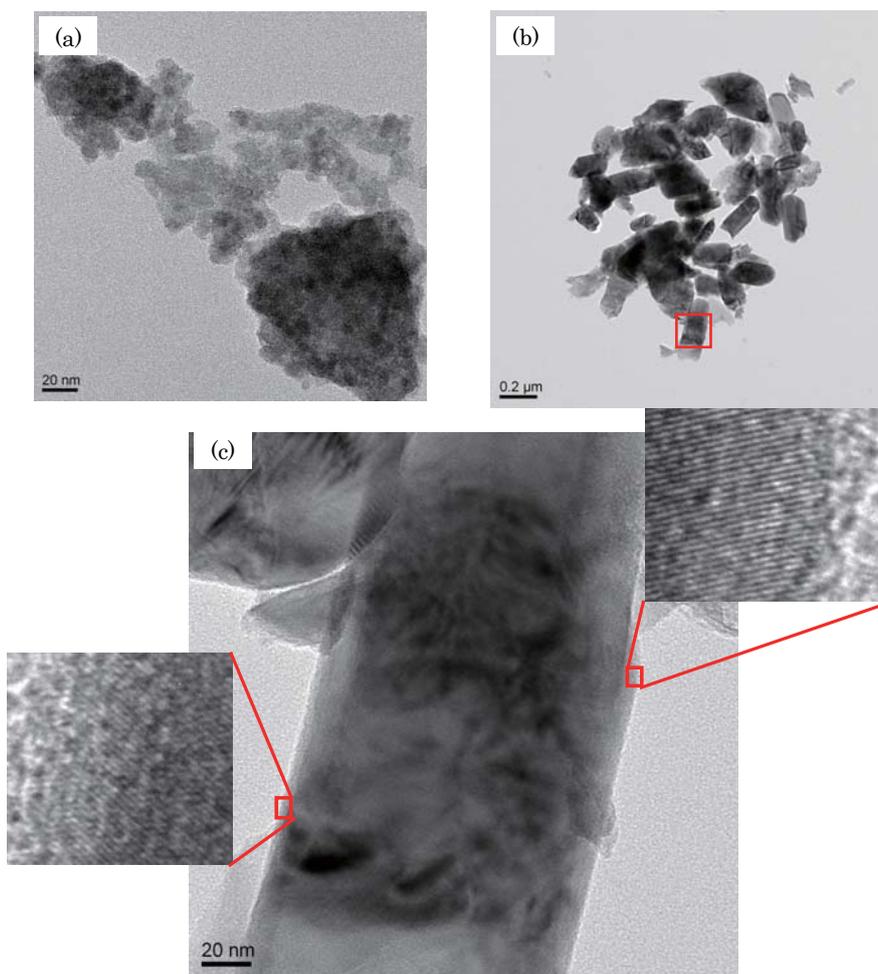


図 12 触媒担持粒子から分離した触媒微粒子の TEM 写真
 (a) 焼成前，(b) 焼成後，(c) 焼成後の高分解能 TEM 像 ((b) の囲み部)

表 1 実験条件と CNC 合成効率

合成ロット	触媒添加率 (wt%)	触媒担持粒子 焼成温度 (°C)	触媒担持粒子 投入量 (g)	CVD 時間* ¹⁾ (min)	CNC 純度* ²⁾	CNC 合成効率* ³⁾ (g/h)
A	1.2	950	10	33	◎	1.46
B	0.6	1000	10	28	◎	1.34
C	0.6	1000	10	18	◎	2.79

*1) CVD 中の触媒担持粒子付近の温度変化測定から、CNC 成長に最適な CVD 時間を決定した。

*2) ここでは、合成物表面の SEM 写真 (5,000 倍) から、すべてのカーボン繊維の本数のうち、80% 以上が CNC と認められるものを ◎ と評価して CNC 純度と定義した。なお、本文に記載の通り、合成物のアルミナ担持体表面には炭化物層が形成される。本来の CNC 純度はこの炭化物層を考慮する必要があるが、ここでは考慮しない。

*3) ここでいう CNC は、3.2.4 節で示した方法により触媒担持粒子表面の合成物を剥離した正味の CNC であり、炭化物層を含まない。この CNC 重量を CVD 時間で除した数値を CNC 合成効率と定義した。

×2 h 熱処理したものを用いて同一の CVD 条件により CNC を合成した。その SEM 写真を図 11 に示す。

触媒担持粒子を焼成することにより、同一の CVD ガス条件にも関わらず、すべての触媒添加率において、CNC が安定して成長した。また、触媒担持粒子を焼成しない場合 (図 10) と比較しても、CNC 形状が明らかに揃っていた。この原因を触媒微粒子の構造から考察するために、焼成前後の触媒微粒子の TEM 観察を行った。この結果を図 12 に示す。

焼成前 (a) は、10 ~ 20 nm 程度の触媒微粒子が二次粒子を形成している状態であるが、焼成後 (b) は、サブミクロン程度の大きな粒子に粒成長していた。この焼成後の触媒粒子は一体の粒子であり、(c) の高分解能 TEM 像においても、ひとつの粒子内に異なる方位の明瞭な格子縞が観察されることから、一次粒子が熱処理により焼結した多結晶粒子である。触媒担持粒子の比表面積は、焼成前が $0.48\text{m}^2/\text{g}$ であるのに対して焼成後は $0.064\text{m}^2/\text{g}$ に大きく減少した。CVD 法により合成される CNC の純度や形状は、触媒の組成⁹⁾ や構造¹⁴⁾ に影響を受けることが知られており、今回実施した流動層 CVD 条件と触媒組成では、触媒担持粒子の焼成により CNC の安定合成のために最適な触媒構造が得られたものと考えられる。

3.3.3 CNC の合成効率

プロジェクトでは、CNC の合成効率を CVD 反応時間あたりの CNC 合成重量 (g/h) として評価した¹⁰⁾。換言すれば、単位時間あたりに供給する C_2H_2 ガスをいかに効率よく CNC に変換できるかを評価基準とした。そこで、CNC 合成効率を向上させることを目的として、CVD 反応時間ならびに触媒担持粒子の触媒担持率が CNC 合成効率に与える影響を調べた。検討した中で、代表的な実験条件と CNC 合成効率の結果を表 1 に示す。

ロット A とロット B の比較から、触媒添加率が異

なっても CNC 合成効率には大きな差が認められなかった。この原因を考察するために、図 13 に示すとおり、合成物 (担体粒子付 CNC) の断面 SEM 観察を行った。

アルミナ担持体表面にカーボン繊維を形成していない炭化物層があり、その上から CNC が成長していることがわかった。これは、CVD 中に供給される C_2H_2 ガスが、CNC 成長以外に、触媒機能を果たさない炭化物層の形成に消費されていることを示している¹⁵⁾。触媒添加率 1.2wt% の触媒担持粒子の炭化物層の厚さは約 $8\text{ }\mu\text{m}$ 、0.6wt% の場合は約 $4\text{ }\mu\text{m}$ であったことから、触媒添加率 1.2wt% の場合の方が供給された C_2H_2

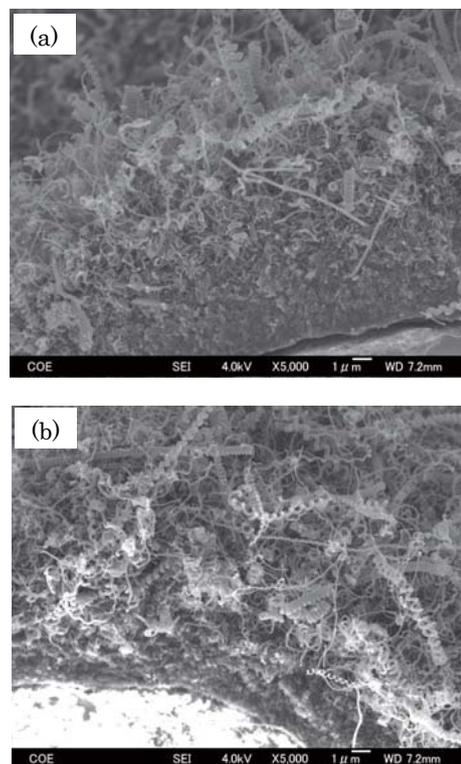


図 13 合成物の断面 SEM 写真
触媒添加率：(a)1.2wt%，(b)0.6wt%

ガスの多くを炭化物層の形成に費やしたために、CNC合成効率が触媒添加率 0.6wt% の場合と変わらなかったと考えられる。

CVD 中の反応管内の温度変化から、CNC の合成状態をある程度知ることができる。また、CNC 合成効率は、単位時間あたりの CNC 合成量と定義しているので、反応時間を最適化することが合成効率の向上に効果的である。これらを考慮して、ロット C では CVD 時間を 18 min に短縮したところ、CNC 合成効率が流動層 CVD 試験装置では最高の 2.79 g/h を達成した。以上より、CNC 合成効率向上のためには、触媒担持粒子と CVD 条件の最適化が重要であることを示した。

4. おわりに

本稿では、大阪府地域結集型共同研究事業で得られた研究成果のうち、CNC 合成用触媒担持粒子の開発を中心として CNC の大量合成法的一端を概説した。このプロジェクトは、2010 年 1 月からフェーズⅢに移行し、JST からの直接的な支援を離れて、地域が中心となってナノカーボンの産業化を促進するステージに入った。CNC の大量合成は、製造コスト面などの課題が多く残るものの、技術的には確実な進歩を遂げてきている。当研究所においても、関係機関と協力しながら、課題を一つずつ克服して、当初の目標が達成できるよう努力しているところである。

謝 辞

本研究は、JST 大阪府地域結集型共同研究「ナノカーボン活用技術の創成」の一環として行われた。研究の

遂行には遠藤彰三事業総括、秋田成司リーダーをはじめ多数の関係者の協力を得た。また、宇都宮里佐氏、東 勇吾氏、岡崎信治氏、末金 皇氏、山中 祐氏、藤山幸広氏をはじめ多数の共同研究者に実験の協力を得た。さらに、メカノケミカル処理による触媒担持粒子の作製は(株)ホーピットの大岩恒美氏、FIB 加工は大阪府立大学の松井利之氏の協力を得た。JST ならびに関係者各位に感謝の意を表す。

参考文献

- 1) L. Pan, Y. Konishi, H. Tanaka, O. Suekane, T. Nosaka and Y. Nakayama: Jpn. J. App. Phys., **44** (2005) 1652.
- 2) 中山喜萬：表面科学, **25** (2004) 332.
- 3) W. R. Davis, R. J. Slawson and G. R. Rigby: Nature, **171** (1953) 756.
- 4) M. Zhang, Y. Nakayama and L. Pan: Jpn. J. Appl. Phys., **39** (2000) L 1242.
- 5) L. Pan, M. Zhang and Y. Nakayama: J. Appl. Phys., **91** (2002) 10058.
- 6) 例えば, <http://www.osaka.jst-plaza.jp/kadai/>(JST イノベーションプラザ大阪)
- 7) S. Ihara, S. Itoh, J. Kitakami: Phys. Rev. B, **48** (1993) 5643.
- 8) 炭素材料学会カーボン用語辞典編集委員会編：カーボン用語辞典, アグネ承風社 (2000) 43.
- 9) N. Okazaki, S. Hosokawa, T. Goto and Y. Nakayama: J. Phys. Chem. B, **109** (2005) 17366.
- 10) 大阪府地域結集型共同研究事業最終研究成果報告会資料 (2009.11.9 大阪)
- 11) 日新電機(株), (財)大阪産業振興機構：特開 2010-100518.
- 12) 長倉三郎ら編：理化学辞典 第 5 版, 岩波書店 (1998) 1466.
- 13) N. Okazaki, Y. Higashi, R. Utsunomiya, Y. Yamanaka and Y. Nakayama: Carbon, in press.
- 14) 大阪府地域結集型共同研究事業第 2 回研究成果報告会資料 (2007.10.24 大阪)
- 15) 中田健人, 平原佳織, 中山喜萬：第 57 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, (2010) 17-046.