

令和元年6月11日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14090

研究課題名(和文) 貴金属合金化鉄触媒ナノ粒子による過酷な条件下での長尺CNTフォレスト成長

研究課題名(英文) Developing Iron-Noble metals Catalyst for the Synthesis of tall CNT forest under extreme conditions

研究代表者

桜井 俊介 (Sakurai, Shunsuke)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：30586293

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：鉄触媒を用いた単層CNTフォレストの合成において、ごく微量(c.a.0.5原子%)の貴金属を触媒に添加することにより、従来は合成直前に必要だった水素雰囲気による還元処理を省くことができることを見出した。X線光電子分光などの分析により、添加された貴金属元素が非還元雰囲気においても鉄の還元を促進していることが示唆された。また想定外の成果として、この鉄貴金属合金触媒は従来不可能だった1000以上の高温における単層CNTフォレスト成長をも可能にした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

日本発の新素材である単層カーボンナノチューブ(CNT)はこれまでの技術開発により量産が可能となりつつあり、革新的材料やデバイスへの応用が実現間近である。一方、この新材料のさらなる普及のためには合成メカニズムのより深い理解とそれに基づいた低コスト合成技術開発が必要である。本研究成果は、CNT量産において不可欠な鉄触媒ナノ粒子の活性発現のメカニズムについて重要な知見を与え、従来のCNT生産プロセスにおいて不可欠であるが可燃性ガスである水素の使用を省くことで、将来のさらなる低コストCNT合成技術開発に活用される可能性がある。

研究成果の概要(英文)：The impact of an addition of noble metals into iron catalyst nanoparticle for the synthesis of vertically-aligned carbon nanotube (CNT forest) has been found. First, a small amount (c.a. 0.5 at%) of noble metals enable the synthesis of CNT forest without pre-annealing process of catalyst substrate in hydrogen ambient. XPS study suggests that the noble metal atoms triggered the reduction of iron even without reducing gas. As an unexpected result, synthesis of single-walled CNT forest at extremely higher temperature (>1000) was also achieved by utilizing iron-noble metals catalyst.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：カーボンナノチューブ 触媒 合成 合金 鉄 貴金属

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

産業技術総合研究所 (以下、産総研) では 2004 年に長尺単層カーボンナノチューブ垂直配向体 (以下、CNT フォレスト) の効率的な合成法 (スーパーグロース法) を開発している (K. Hata et al., 2004 Science)。さらに 2016 年には共同研究先である日本ゼオン株式会社によって CNT フォレスト量産工場が稼働し、革新的材料やデバイスへの応用が実現間近である。

一方、スーパーグロース法の基本的メカニズムに関する学術的理解も確実に深まってきており、学術的観点からのスーパーグロース法の改良への提案等が今後はより期待される。具体的には例えば、本研究代表者らの報告 (S. Sakurai et al., 2012 JACS 等) を含んだ過去の研究により、スーパーグロース法の最大の特徴は、高密度に配置された極小鉄触媒ナノ粒子が長時間高温でもアルミナ下地層により安定に保持されることで、長寿命長尺の CNT 成長を可能としている点にある事が明らかになってきていた。一方、従来法において触媒粒子の活性を発現させるためには (i) 還元性雰囲気 (水素) での前処理が不可欠、(ii) 寿命が短く再利用も困難、といったプロセス上の制限があり、そのメカニズムも完全な解明に至っていない。よって、CNT 成長における触媒活性の発現メカニズムのさらなる理解と、それに基づいた製造プロセスの進化が、CNT のさらなる産業利用の促進のためにも求められていた。

2. 研究の目的

本研究代表者は、CNT の成長に必要な鉄触媒ナノ粒子の活性を、従来よりも「過酷な」プロセス下においても発現させる新たな手法として、貴金属元素による合金化を着想していた。具体的には、触媒粒子の活性を発現させるための水素による前処理の簡略化が可能になることを予備実験において確認していた。また、本研究が進展する中で、より高温での CNT 合成が可能になり、可能なプロセス温度範囲が広がることが示唆されてきた。

そこで本研究では、還元性雰囲気での前処理を不要とする合金化触媒の開発およびその活性発現メカニズムの解明、単層 CNT フォレストの高温成長を可能にする合金化触媒の開発およびそのメカニズム解明を目的とした。これにより、依然不明な点が多い CNT 合成メカニズムの理解に対して学術的に貢献すると共に、CNT 製造プロセスの進化につながる知見により実用面でも CNT の産業利用の促進に貢献することを目指した。

3. 研究の方法

還元性雰囲気での前処理を不要とする合金化触媒

まず CNT フォレスト成長における還元性雰囲気での前処理を不要とするのに最適な合金化触媒の開発を行った。従来は水素雰囲気中で加熱して触媒微粒子を作製した直後に炭化水素ガスを暴露させ CNT を合成するのに対し、ヘリウムや窒素といった不活性雰囲気中で触媒基板を加熱昇温してから炭化水素ガスに暴露させるプロセスで、CNT 合成量の評価を行った。

触媒成膜法を検討するに辺り、鉄に対する貴金属の組成が極めて小さくても効果を発現することが分かったことから、より微量の貴金属成膜量を制御するために塗布法による触媒成膜法を採用した。具体的には共沈法の一つであるクエン酸塩法により鉄と貴金属が均一に混合された触媒前駆体薄膜を作製し、さらに合成処理の前処理として酸素プラズマによる有機物除去の条件検討を行った。

合金化による触媒鉄粒子の CNT 成長触媒活性発現メカニズムを解明するために、原子力顕微鏡 (AFM) による合金化触媒鉄粒子の構造及び X 線光電子分光 (XPS) による電子状態の評価を行った。

単層 CNT フォレストの高温成長を可能にする合金化触媒

本研究の想定外の成果として、貴金属との合金化鉄触媒を用いることにより単層 CNT フォレストの高温成長が可能となることが見出された。このことを明らかにするためには、(i) 高温成長を可能にする成長賦活剤の探索がまず必要であり、そのあと (ii) 鉄触媒における合金化の効果探索、という手順が必要であった。特に (i) については、標準的な CNT 合成温度 (700 - 800 程度) においては、種々の酸素原子を有するガス (微量の水蒸気ガスなど) を成長賦活剤として炭化水素に添加することで、触媒の寿命を大幅に長く出来ることが知られていたが、これらのガスの中から高温 (1000 以上) でも高い効果を示すガスの探索を行った。(ii) については、高温 CNT 成長の実験装置構築ならびに CNT 成長量測定は勿論のこと、高温成長における合金化効果のメカニズム解明のために高温で起こりやすい基板表面の鉄原子の拡散による粒子サイズ成長の様子を AFM により観察した。

4. 研究成果

還元性雰囲気での前処理を不要とする合金化触媒

平成 29 年度では、貴金属との合金化により、水素ガスによる還元処理なしでも、従来の単層 CNT フォレストの成長プロセスと同等の CNT 収量・高さ・結晶性のデータが得られ、大きな進捗が認められた。カギとなったのは、酸素プラズマにより前処理であった。塗布法による触媒前駆体成膜の直後に非還元性合成処理 (ヘリウム雰囲気加熱 炭化水素暴露) をしてしまうと、有機物残渣の影響のためか、10 分間の CNT フォレスト成長高さも 300 μm で成長停止し、CNT 結晶性の指標となるラマン分光での G バンド/D バンド強度比 (G/D 比) も 2-3 程度と低い結果が得られた。有機物 (クエン酸、および塗布液の粘度調整用に加えられたポリビニ

ルアルコール)がほぼ消失する程度の強度で酸素プラズマ処理を行うことで、G/D比は大幅に改善し、フォレスト高さも向上した。この条件で貴金属添加量を探索した結果、鉄金属元素に対して予想外の微量である1.0原子%以下のイリジウム(Ir)、プラチナ(Pt)、ロジウム(Rh)の添加で、鉄微粒子触媒のCNT成長活性が大幅に改善されることが分かった。図1は貴金属添加量に対して、非還元性合成処理によって合成されたCNTフォレストの収量(=基板面積当たりのCNT重量)である。貴金属添加なしではCNTはほぼ成長しないが、0.1-0.3原子%の範囲で急激に収量が上昇し、0.5原子%程度で飽和する傾向が観察された。飽和する値は水素雰囲気での加熱を用いる従来プロセスでのCNT収量とほぼ同等であり、これは長尺単層CNTの製造プロセスのさらなる低コスト化に向けても重要な成果である。

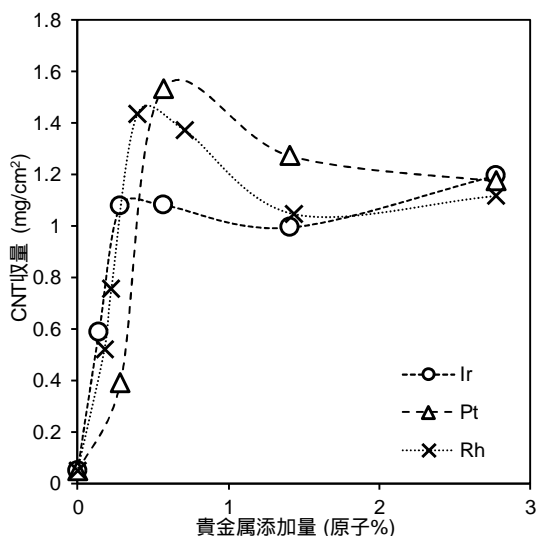


図1. 鉄触媒への貴金属添加量に対する、水素を用いない合成条件でのCNT収量。

この合金化触媒鉄粒子におけるCNT成長触媒活性の発現について、CNT成長直前のヘリウム雰囲気加熱処理をした貴金属添加触媒基板に対するXPS分析から興味深い知見が得られている。図2に示したように鉄原子に相当するXPSスペクトルを観察すると、還元された電子状態に相当するピークの肩が明瞭に観測される。水素雰囲気での加熱した直後の鉄粒子触媒でさえ、一旦空気中に取り出してXPS測定をすると酸化された鉄のシグナルしか観測できないことから、(i)添加された貴金属原子が鉄の還元を非還元雰囲気でも誘起していること、(ii)鉄の還元状態を維持する役目も果たしていることが理解できる。このような効果が表れるメカニズムは必ずしも明らかではないが、(i)については微量貴金属原子が触媒となり鉄の還元反応を起こしているものと考えており、さらに合金化が進行することで(ii)の効果が発現しているものと考えられる。

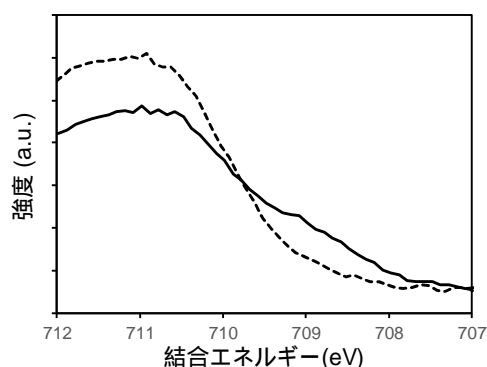


図2. ヘリウム加熱処理後の触媒基板のXPSスペクトル(Fe 2pピーク).実線: Ir添加(2.8原子%),点線: 貴金属添加無し.

単層CNTフォレストの高温成長を可能にする合金化触媒

(i) 高温成長を可能にする成長賦活剤の探索

本研究代表者らは、従来スーパージョイント法で広く使われる成長賦活剤である水と比較して、一酸化炭素(CO)を用いることで、より高温でのCNTフォレスト成長が可能となることを見出した。典型的な鉄触媒(スパッタ成膜)と水の組み合わせで、各成長温度でのCNT成長量を比較した(各温度で、最適な成長賦活剤の量のみを最適化している)。すると850以上で急激にCNT収量が低下することが分かる。これは、高温で水による鉄の酸化が進行し、活性が失われるものと現在考えている。それに対して賦活剤がCOの場合は、900でも高いCNT収量が実現できた。これはCOが鉄触媒の酸化よりも非晶質炭素抑制に優先的に働いていることを示唆されている。しかしながら、900以上の高温では基板表面の拡散が早まるためか、鉄触媒粒子のサイズが短時間で粗大化してしまうことがAFM観察から確認されており、これに伴い収量も大きく減少してしまう(図3)。

(ii) 鉄触媒における合金化の効果探索

アルミナ下地層上にイリジウム薄膜(c.a.0.4 nm)と鉄薄膜をスパッタで連続積層させた基板を用いると、従来報告のない1000以上の高温での10 μm以上の長尺単層CNTフォレストの成長を達成できた。水素雰囲気での900以上の高温で加熱処理し、表面形状のAFM観察を行ったところ、鉄薄膜の場合は粒子サイズの増大が顕著になる1000以上の高温でも、平均3 nm程度の微小な粒子が高密度に形成されている様子が観察できた。これは高融点金属であるイリジウムが鉄と合金を形成することで、高温におけるオストワルド熟成が抑制されているものと考えられる。そこで1000以上の高温も含めた広い温度範囲で、CNT収量の合成温度依存性を調査した。その結果、鉄触媒では大幅な収量低下がみられる950においても10分で500 μm程度の極めて高いフォレストを合成できた。さらに高温の1050においても20 μm弱のフォレストが成長できた(図3)。ラマン分光および電子顕微鏡観察から、生成物は主として単層CNTであることが確認できた。

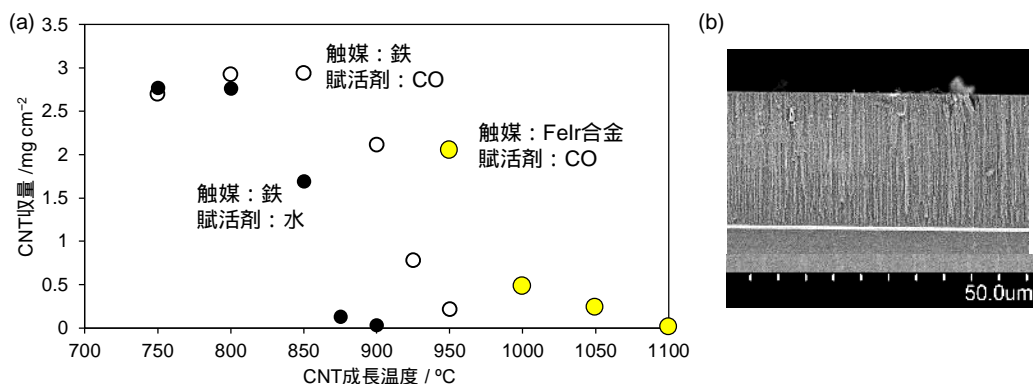


図3 . (a) 異なる触媒基板および成長賦活剤に対する、CNT 収量 vs 成長温度プロット . 黒丸 : 鉄触媒および水 . 白丸 : 鉄触媒および CO . 黄丸 : 鉄イリジウム積層および CO . (b) 鉄イリジウム積層触媒および成長賦活剤として CO を用い、1050 °C で成長させた単層 CNT フォレストの電子顕微鏡観察像

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計1件)

- (1) Limitation in growth temperature for water-assisted single wall carbon nanotube forest synthesis, Shunsuke Sakurai, Maho Yamada, Kenji Hata, Don N. Futaba, MRS Advances, 3 (2018) 91-96.

[学会発表](計8件)

(国際会議 : 招待講演 2 件、一般講演 3 件)

- (1) Formation of iron-based catalyst nanoparticle invoked by minute amount of noble metals for the synthesis of vertically aligned carbon nanotubes, Shunsuke Sakurai, Jinping He, Kenji Hata, Don N. Futaba, The 8th International Symposium on Surface Science
- (2) Design of Catalyst/Support Structures and Materials for the Synthesis of Vertically-aligned Carbon Nanotubes, Shunsuke Sakurai, 2017 International Conference on Functional Carbons (招待講演)
- (3) Design of Catalyst/Support Systems for Highly Efficient Synthesis of Single-walled Carbon Nanotube Forest with Millimeter Height and Improved Number Density, Shunsuke Sakurai, Takashi Tsuji, Maho Yamada, Kenji Hata, Don N. Futaba, 2017 MRS Fall Meeting
- (4) A Minute Amount of Noble Metals Added into Iron Catalyst Enabling the Highly Efficient Synthesis of Single-walled Carbon Nanotube Forest without Reducing Gases, Shunsuke Sakurai, Jinping He, Kenji Hata, Don Futaba, 1and2DM 2019
- (5) Advanced catalyst designs for highly efficient synthesis of vertically aligned CNTs array exceeding one-centimeter height, Shunsuke Sakurai, Don Futaba, Guadalupe Workshop IX 2019 (招待講演)

(国内会議 : 招待講演 1 件、一般講演 2 件)

- (1) 「単層カーボンナノチューブの高効率合成に適した触媒下地酸化物層の開発」, 桜井 俊介, 日本セラミックス協会 第 30 回秋季シンポジウム (依頼講演)
- (2) Structure of Catalyst Underlayer Systems Suitable for an Efficient Synthesis of Vertically-Aligned Single-Walled Carbon Nanotube, Shunsuke Sakurai, Takashi Tsuji, Maho Yamada, Kenji Hata, Don N. Futaba, 第 53 回 フラールン・ナノチューブ・グラフェン 総合シンポジウム
- (3) 還元ガスを用いない単層 CNT フォレスト成長における鉄触媒への貴金属添加効果, 桜井 俊介, 何 金萍, 畠 賢治, Futaba Don, 第 56 回 フラールン・ナノチューブ・グラフェン 総合シンポジウム

[産業財産権]

なし

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名 : 桜井俊介

ローマ字氏名 : SAKURAI SHUNSUKE

所属研究機関名 : 国立研究開発法人 産業技術総合研究所

部局名：材料・化学領域

職名：主任研究員

研究者番号（8桁）：30586293

(2)研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。