

令和元年6月14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：17K14091

研究課題名(和文) 触媒で改質した炭素源ガスを用いた単層カーボンナノチューブ合成技術の開発

研究課題名(英文) Development of single-walled carbon nanotube synthesis technology using carbon source gas modified with catalyst

研究代表者

松本 尚之 (Matsumoto, Naoyuki)

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：20772669

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)：単層カーボンナノチューブ(SWCNT)の価格は高く、用途開発の妨げになっている。そこで本研究では、SWCNTの低価格を達成するために、触媒で改質した炭素源ガス「改質炭素源ガス」を用いた高成長効率なSWCNT合成技術の確立を目的とした。本研究では、一般的な触媒反応システムで使用されている白金(Pt)触媒で改質した炭素源ガスを用いてCNT合成を実施することで、SWCNTの成長効率が約3.5倍向上した。また、この合成技術はSWCNT成長効率を向上させるだけでなく、SWCNTの直径制御も可能な知見も得た。さらに、Pt触媒の再利用も可能であり、将来的なスケールアップや実用化の可能性も確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでのSWCNT合成に関する研究では、炭素源ガスの種類を変えることで高効率合成を達成していたが、本研究では炭素源ガスを変更することなく、触媒反応を利用した炭素源ガスをCNT合成に供給することでSWCNTの高効率成長を初めて実現したことから、学術的な意義は高いと考える。さらに、本課題で得られた研究成果は、現在のSWCNT生産において課題である生産効率の問題を解決すると考えられる。このSWCNT生産の課題が本研究の合成技術で解決することで、SWCNTの低コスト化の実現やそれによる用途開発の拡大や促進につながり、将来的なCNT産業の底上げに貢献すると考えている。

研究成果の概要(英文)：The cost of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) is an expensive, resulting in the obstacle for the research and development of SWCNT application. In order to achieve the low cost of SWCNTs, we established a high growth efficient SWCNT synthesis technology by using the modified carbon source gas that prepared by pre-catalysts. We demonstrated that SWCNT growth efficiency improved (~3.5 times) by modified carbon source gas with platinum (Pt) catalysts that used in a general catalytic reaction system. In addition to the improvement of a SWCNT growth efficiency, we showed that the diameter of the synthesized SWCNTs can also be controlled by this synthesis technology. Furthermore, we confirmed it is possible to reuse (Pt) catalysts in this synthesis and the possibility of future scale-up and commercialization.

研究分野：材料科学

キーワード：カーボンナノチューブ 触媒反応 貴金属触媒 触媒改質 高効率合成 エチレン

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)の価格は高く、用途開発の妨げになっている。また、SWCNTを製造しても用途開発の停滞によりSWCNTの需要低下が想定されるため、学術だけでなく、産業界にとってもSWCNTの価格低下は早急な課題である。CNT価格の低下を目指したCNT合成技術は、国内外で数多く研究されている。これらの研究を通じて、世界的なCNT生産量は年々増加し、価格も低下している。しかし、現在も多層カーボンナノチューブ(数千円/kg)に比べてSWCNTの価格は依然として高く(数十万円/kg)、実用化に求められる価格(~1万円/kg)に達していない。この現状から、さらに価格が低下する高い成長効率を有したSWCNTの合成技術が求められている。

本研究では、炭素源ガスがSWCNTの成長効率に大きな影響を与える、炭素源ガスをあらかじめ予熱した炭素源ガスを用いることでSWCNTガスの成長効率が向上する、(ゼオライト)触媒を用いることで炭化水素ガスが改質される、というこれまでの我々の知見を活かし、我々がこれまでに確立したSWCNT合成方法であるスーパーグロース法を基礎として、新たにCNT合成炉導入前に触媒で改質した炭素源ガス“改質炭素源ガス”を用いた高成長効率なSWCNT合成技術の確立を目指した。

### 2. 研究の目的

現在の商業プラントによるSWCNTの製造では、1種類の炭素源ガスを合成炉にそのまま供給している。それに対して本研究では、炭素源ガスをあらかじめ触媒で改質した“改質炭素源ガス”を用いた高い成長効率を有するSWCNT合成技術の確立を目的とした。具体的には以下の課題に取り組んだ。

- (1) 改質炭素源ガスが供給可能なCNT合成炉を用いて、高い成長効率でSWCNT合成する改質触媒を選定する。
- (2) 商業プラントと同等以上の品質を有するSWCNTが高効率で合成する改質触媒反応条件やSWCNT合成条件を決定する。

### 3. 研究の方法

本研究は、あらかじめ炭素源ガスを触媒で改質した“改質炭素源ガス”を用いた高効率なSWCNT合成技術の開発を目標とし、以下の研究項目に着手した。

- (1) 改質炭素源ガスが供給可能なCNT合成炉の設計と導入(改質触媒反応する「触媒反応部」を既存のCNT合成炉に導入)
- (2) SWCNTを高効率合成する改質触媒の選定
- (3) 高い合成効率を達成し、品質も商業プラントと同等以上のSWCNTが合成する改質触媒反応条件と合成条件の決定
- (4) 工業的に使用されている触媒を用いることで本合成技術のスケールアップ(実用化)の可能性を模索

### 4. 研究成果

#### (1) 改質炭素源ガスが供給可能なCNT合成炉の設計と導入

最初に、既往研究でCNTを合成している「CNT合成炉」に、CNTを合成するための炭素源ガスをCNT合成前に改質触媒反応させる「触媒反応層」を増設した新たなCNT合成炉を設計し、導入した(図1)。この合成装置導入により本研究のあらかじめ触媒反応により改質した炭素源ガスを用いたSWCNT合成について下記の実験項目の検討が可能になった。

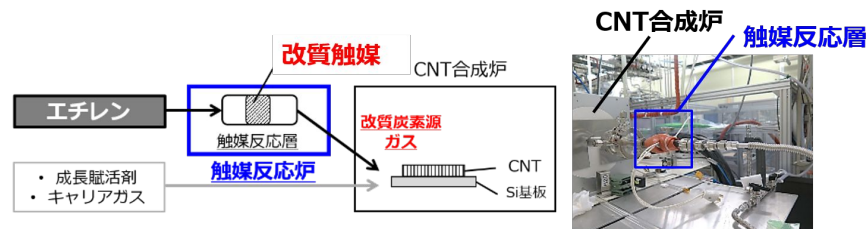


図1 本研究で用いたCNT合成装置の概要図(左)と実際の合成炉(右)

#### (2) CNTの高効率合成を達成する触媒の選定

上記合成装置を用いてCNT合成時に炭素源ガスを触媒により改質することでCNT成長効率が向上するのか、概念検証を実施した。それと同時に、本格的な触媒を用いずになるべく簡便な方法でCNTの高効率合成を達成する改質触媒を選定した。具体的な方法としては、各種金属触媒(鉄、ロジウム、白金)を両面スパッタしたステンレス(SUS)メッシュを触媒反応層に導入後、通常的手法を用いてCNT合成してその合成効率を評価することで高効率合成を達成する金属触媒を選定した。

まず、炭素源ガスを改質する触媒は鉄(Fe)とし、SUSメッシュ両面に膜厚2.0nmでFeをスパッタ成膜した。Feメッシュ触媒を用いてSWCNTを合成した場合、Fe触媒を用いない場合と

比較して、SWCNTの収量（合成効率）は約1.5倍、長さは2.0倍に向上した（表1）。また、表1よりCNTの品質（結晶性）の指標となる、ラマンスペクトルのG-bandとD-bandの比（G/D比）は、Fe触媒を用いても変化しなかったこと（両者ともG/D=4.5程度）から、合成したSWCNTの品質はFe触媒の有無に関わらず同程度であることを認めた。さらに、透過型電子顕微鏡（TEM）観察からも、Fe触媒を用いて合成したCNTの構造（直径と層数）はFe触媒を用いない場合と同じ構造であり、改質触媒を用いてもCNT構造（直径や層数）は変化しないことを確認した。

表1 Fe触媒の有無によるCNT合成およびその品質への影響

Fe catalyst	CNT yield (mg cm <sup>-2</sup> )	CNT length (μm)	G/D ratio
触媒無	2.4	472	4.4
触媒有	3.5	1072	4.6

以上の結果から、商業プラントで使用されている炭素源（エチレン）ガスをFe触媒であらかじめ改質することによって、SWCNTの品質や構造を変化させることなく、成長効率を向上させることができる知見を国内外で初めて示すことができた。

### (3) 基板形状がSWCNT合成効率に与える影響の解明

前記(1)のSUSメッシュを用いたCNT合成の検証段階で、CNTを成長させる基板でない（触媒を成膜した触媒反応層中の）SUSメッシュ自体に高効率でCNTが成長する現象を確認した。この現象から、CNT合成炉中の（CNTを合成する）基板として、(1)の概念検証ではシリコン（Si）平面基板を用いていたが、これを平面基板と同じくFeとアルミナを両面にスパッタしたSUSメッシュ基板に変更したところ、メッシュ基板の方はSi平面基板と比較してSWCNT収量が~8倍、平均成長（合成）速度は~5倍向上する成果が得られた（図2(a)）。さらにラマンスペクトルのG/D比は、Si平面基板とSUSメッシュ基板で同等（両者ともG/D=7.0程度）であり、TEM観察からも、CNTの直径と層数について両基板の違いは認められなかった（図2(b), (c)）。したがって、基板形状を変更は、ガスの流通を変化させ、既存の平面基板上に合成したSWCNTと同等の品質のSWCNTが非常に高い成長効率で合成できる、新たなアプローチを提供することができた。

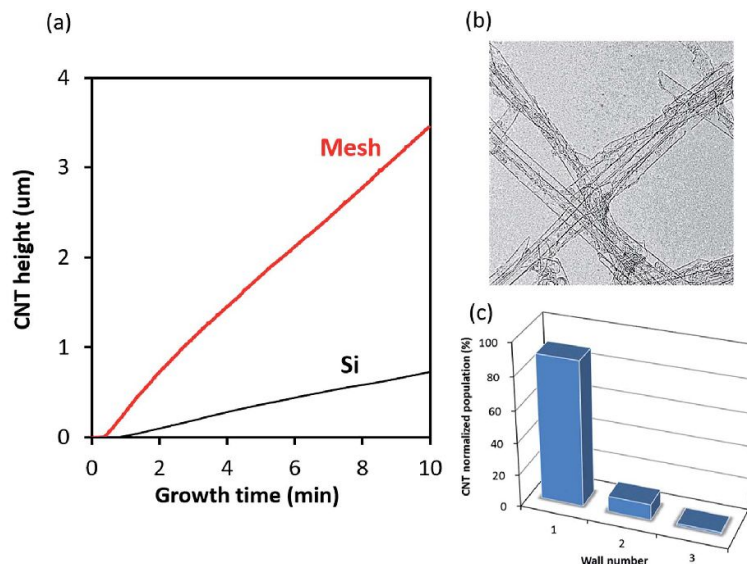


図2 SUSメッシュを用いたSWCNT合成；(a)CNT成長曲線、(b)SUSメッシュ上に合成したCNTのTEM像、(c)TEM像から算出したCNT層数のヒストグラム

### (4) 改質炭素源ガスを用いた高効率なSWCNT合成技術の開発

前記(1)にて本研究の概念実証を達成したことから、より実用化に近いSWCNTの高効率合成技術の開発に取り組んだ。前記(1)でFe触媒をスパッタしたSUSメッシュをCNT合成炉の上流に設置することでSWCNTの合成効率が1.5倍程度向上することを見出した。しかし、Fe触媒スパッタした改質触媒メッシュを繰り返し用いてSWCNT合成すると、SWCNT合成回数の増加にともないFe触媒の活性が徐々に低下し、SWCNTの合成効率も低下した。

実用化の段階で問題となる、この改質触媒メッシュを再利用できない問題は、Fe触媒メッシュを高温で加熱しながらエチレンガスを流すことで、メッシュ（触媒）表面に炭素不純物（CNTを含む）が堆積するためであると考えた。そこで、この炭素不純物の堆積を抑制するために、Fe触媒に比べて低温で触媒活性を示す白金（Pt）触媒を両面スパッタしたSUSメッシュを用いてSWCNTの合成効率を検証した。

Pt触媒をスパッタしたSUSメッシュを用いた場合のSWCNTの収量および長さはPt触媒を用



いない場合と比較してともに3倍程度向上し(表2) Fe触媒に比べて高い成長効率を達成した。ラマンスペクトルのG/D比は、Fe触媒と同様にPt触媒を用いても変化しなかった(両者ともG/D=4.3程度)ことから、Fe触媒を用いた場合と同様にPt触媒を用いても合成したCNTの品質(結晶性)は変化しないことを認めた。また、TEM観察からは、Pt触媒を用いて合成したCNTはPt触媒を用いない場合と同様にSWCNTであり、その直径もPt触媒を用いても変化しなかった。

表2 Pt触媒の有無によるCNT合成およびその品質への影響

Pt catalyst	CNT yield (mg cm <sup>-2</sup> )	CNT length (μm)	G/D ratio
Without	1.2	472	4.4
With	5.0	1423	4.2

次に、一般的に実用化されている触媒反応システム(例えば自動車の排ガスシステム)で使用されているアルミナ粒子上にPt触媒を担持した触媒粒子を用いてCNT合成を実施することで、本合成技術の実用化の可能性を模索した。その結果、Pt触媒をスパッタしたSUSメッシュを用いた場合と同様にCNTの合成効率が約3.5倍向上した。しかし、この合成法で合成したCNTは、TEM観察よりSWCNT構造であることを認めたと、CNT直径は0.7nm減少した。この結果は、CNTの直径制御がこの合成技術の触媒反応条件や合成条件によって可能となることを示唆している。さらに、商業的な触媒反応システムで実際に使用されている触媒を用いても、高い成長効率でSWCNTが合成できることが明らかになったことから、将来的なスケールアップや実用化の可能性も確認できた。

一方、このPt触媒メッシュを用いてCNT合成を5回以上繰り返しても、Fe触媒の場合とは異なり、高い合成効率を維持した。これらの結果から、Pt触媒を用いることで、合成するSWCNTの特性や構造を変化させずに成長効率が向上するだけでなく、Fe触媒で実現できなかった触媒の再利用も可能であることを明らかにした。

上記した本研究で得られた研究成果は、現在のSWCNT生産において課題である生産効率の問題を解決するだけでなく、SWCNTの低コスト化の実現やそれによる用途開発の拡大や促進につながり、将来的なCNT産業の底上げに貢献すると考えている。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

- (1) Matsumoto Naoyuki, Oshima Azusa, Ishizawa Sachiko, Chen Guohai, Hata Kenji, Don N. Futaba, One millimeter per minute growth rates for single wall carbon nanotube forests enabled by porous metal substrates, RSC Advances, 査読有, Vol. 8, 2018, pp. 7810-7817, DOI : 10.1039/c7ra13093g
- (2) Matsumoto Naoyuki, Ishizawa Sachiko, Hata Kenji, D.N. Futaba, High Yield Single-Walled Carbon Nanotube Synthesis Through Multilayer Porous Mesh Substrates, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 査読有, Vol. 16, 2018年, pp. 279-282, DOI : <https://doi.org/10.1380/ejsnt.2018.279>

[学会発表](計4件)

- (1) N. Matsumoto, A. Oshima, S. Ishizawa, K. Hata and D.N. Futaba, Above 3mm Vertically Aligned Single-walled Carbon Nanotube Growth in 10 min by Designing the Substrate Structures through Designing Gas Flow, The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8) (国際学会), 2017年
- (2) 松本尚之, 大島あずさ, 石沢佐智子, 畠賢治, Don N. Futaba, 単層カーボンナノチューブの合成効率向上に与える炭素源ガスや基板形状の影響, 日本セラミックス協会第56回セラミックス基礎科学討論会, 2018年
- (3) 松本尚之, 石沢佐智子, 入江路子, 平野めぐみ, 畠賢治, Don N. Futaba, Increasing ethylene conversion efficiency using pre-catalytic treatment prior to single walled carbon nanotube synthesis, フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会第55回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン 総合シンポジウム, 2018年
- (4) Naoyuki Matsumoto, Azusa Oshima, Sachiko Ishizawa, Kenji Hata, Don N. Futaba, High Efficiency Synthesis of Single-walled Carbon Nanotubes by Using Multi-layered Porous Substrates, The International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2018 (ISIEM 2018) (国際学会), 2018年

## 6. 研究組織

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

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。