

平成 21 年 6 月 2 日現在

研究種目：若手研究（A）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18686062
 研究課題名（和文）コンビナトリアル手法による単層カーボンナノチューブ成長の系統的検討と全体像の構築
 研究課題名（英文）Systematic investigation and systematization of catalytic growth of single-walled carbon nanotubes aided by a combinatorial method
 研究代表者
 野田 優（NODA SUGURU）
 東京大学・大学院工学系研究科・准教授
 研究者番号 50312997

研究成果の概要：

カーボンナノチューブ(CNT)は多様な応用が期待される反面、合成技術が未確立で実用例は僅かである。本研究では1度に広範な触媒条件を探索できるコンビナトリアル手法を用い、化学蒸着法による単層CNT触媒成長を系統的に検討した。0.1-1 nm厚の触媒層からの粒子形成と単層/多層CNT成長、 Al_2O_3 担体によるCNT成長加速、触媒粗大化とCNT直径増大・成長急停止、Mo助触媒による触媒粗大化抑制、前駆体アセチレンの気相生成等を解明、体系化した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	9,600,000	2,880,000	12,480,000
2007年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2008年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
年度			
年度			
総計	23,200,000	6,960,000	30,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：材料合成プロセス

1. 研究開始当初の背景

単層CNTは種々のユニークな特性を有する代表的な1次元ナノ材料である。これまでの膨大な研究開発により、その優れた物性と多様な応用可能性が明らかとなったが、一方で合成技術が未確立で、実用例は極めて僅かである。合成法としては、触媒を用いた化学蒸着(CVD)法が主流となっているが、大規模・低コスト製造や、直径制御、位置制御、金属/半導体やカイラリティの作り分けと課題は山積し、触媒ナノ粒子の構造制御が重要な鍵になっている。一方、CNT成長過程の基礎研究も盛んで、低温で粒径数nmの触媒粒

子からナノチューブがゆっくりと成長する過程のその場観察や、量子力学・分子動力学による理論解析等、詳細な検討が進んでいる。しかし、前者はnm/sオーダー、後者はnm/nsオーダーと成長速度に大きな開きがあり、現実系はその間にある。反応の律速段階も触媒反応とは限らず、原料供給、気相反応、気相拡散、触媒表面反応、触媒内/表面拡散、CNT析出といった多様な過程が関与する。更に、触媒である金属ナノ粒子自体の構造形成・構造変化も非常に重要である。成長機構の系統的理解と、合成技術の合理的設計・開発が、単層CNTの本格的実用化に欠かせない。

2. 研究の目的

我々は、特定の条件で得た知見を多様な条件に適用している現状が、単層 CNT 合成の基礎・応用共通の問題と考えている。まずは、広範な条件下での CNT 成長を、独自のコンビナトリアル手法により効率的に調べ、現象と反応条件範囲の対応を整理する。その上で、触媒粒子の構造形成・変化、触媒粒子に応じた CNT 構造、添加剤の CNT 成長への効果、CNT の核発生と成長の独立制御・理解の観点で、成長機構を解析する。これらの結果を体系化し、単層 CNT 合成の指針を得るとともに、合成技術も具体的に開発する。

3. 研究の方法

これまでの膨大な研究開発を超えるには、前記の ~ の視点に加え、具体的な手段も鍵となる。本研究では以下の独自技術を活用し効率的に研究を進めた。

(1) コンビナトリアル触媒探索法

基板に隙間をあけてマスクを設置して触媒をスパッタすると、図 1 のように基板に触媒の膜厚分布を形成できる。基板を CVD 装置に設置して加熱すると、触媒は基板上で粒成長し、種々の粒径・数密度の粒子を形成する。そこに炭素原料ガスを流通すると、触媒粒子に応じた構造・形態で CNT が成長する。このコンビナトリアルマスク蒸着(CMD)法を用いることで、1 度の実験で多様な触媒条件を検討できる。

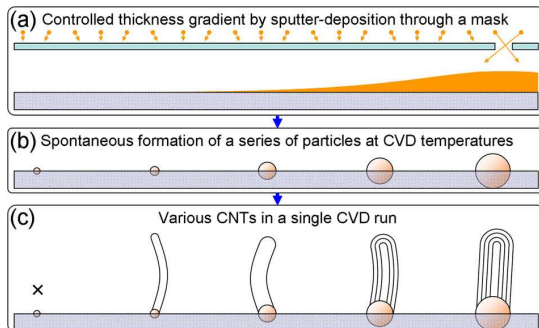


図 1. コンビナトリアルマスク蒸着(CMD)法

(2) その場観察技術

図 2 の CVD 装置を独自に開発した。一方を閉じた石英管を反応管に用い、内管から原料ガスを供給し、U ターンさせて反応させる。反応管・フランジの接続部に対し、基板を上流に設置できるため、リークに強い反応系を組むことができ、実際に常圧 CVD では真空ポンプ無しに CNT 合成が可能である。基板はフランジのウィンドウを取り外して設置するが、このウィンドウを通して基板上に成長する CNT の動画を、市販のデジタルカメラで簡易に撮影することが可能である。CMD 法と組み合わせることで、図 2 のように多様な触媒に対し、一度に成長曲線(反応時間と CNT 高さの関係)を得ることが可能となった。

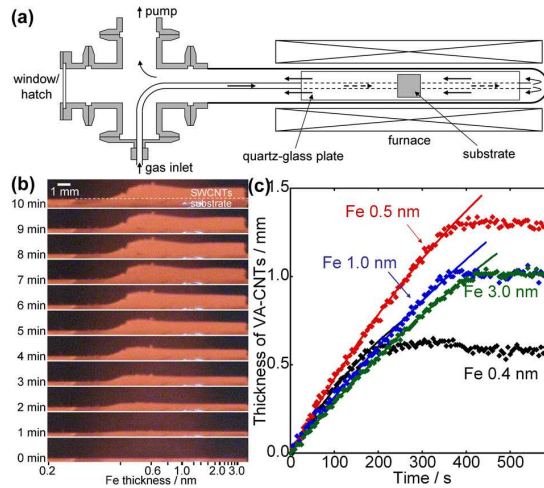


図 2. 円管型 CVD と CNT 成長その場観察

(3) Cold-Gas CVD 法

図 2 の CVD 装置は外側から反応管全体を加熱するため、hot-wall CVD と呼ばれる(図 3a)。一方、反応器内に平板型ヒーターを設置し、その上に基板を置くことで、反応器壁面を低温に保つ cold-wall CVD もある(図 3b)。何れの場合も、気相が大なり小なり加熱されるため、基板の触媒反応と同時に、気相での無触媒反応も進行する。気相反応の影響を排除するため、基板を細長いリボン状とし通電加熱することで、気相を低温に保ったまま基板上で触媒反応をさせる cold-gas CVD 法を本研究で提案・開発した(図 3c)。加えて、リボン状基板の上流に円管型の反応炉を接続することで、反応ガスを一旦加熱、冷却した上で基板上に供給できるようにした。この装置により気相反応と触媒反応の独立制御と詳細な検討が可能となった(図 3d)。

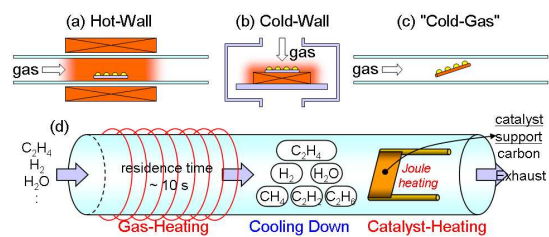


図 3. cold-gas CVD 装置

4. 研究成果

(1) Co 触媒膜厚・粒子形成・CNT 成長の関係

Co/SiO₂ 触媒により C₂H₅OH 原料から CNT を成長させる際の、Co 初期膜厚の影響をラマン散乱分光・走査型電子顕微鏡(SEM)・透過型電子顕微鏡(TEM)で詳細に検討した。触媒平均膜厚が 0.1 nm 程度で単層 CNT の、1 nm 程度で多層 CNT の収量が最大となった(図 4)。前者では Co 不連続層から Co 原子の表面拡散で数 nm の粒子が 1×10¹² cm⁻² 程度形成するのに対し、後者では Co 連続層の塑性変形により 15 nm 以上の粒子が 10¹⁰⁻¹¹ cm⁻² 程度形成することが分かった。

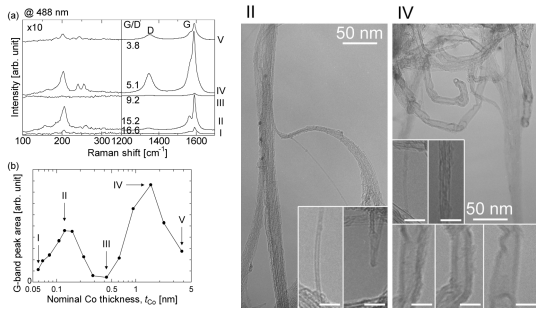


図 4. 成長する CNT 構造の触媒担持量依存

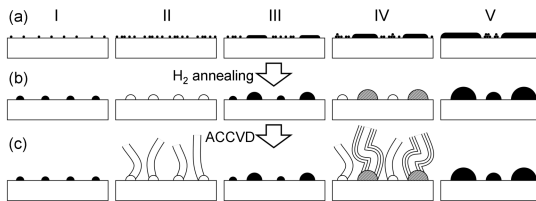


図 5. 触媒粒子形成モードと CNT 成長

(2) Co-Mo 二元系触媒での Mo の助触媒作用

Co-Mo は単層 CNT 成長に有効な触媒として知られるが、通常は液相法で担持されるため、担持量と組成に未知な点が多い。図 1 の CMD 法を 2 回繰り返すことで、SiO₂ 上に Co と Mo の膜厚分布を直交して形成、組成と担持量を網羅的に調べた。図 6 は C₂H₅OH 原料を用いた CVD の結果であり、多様な条件で単層 CNT が垂直配向成長した。Co リッチ条件で収量が多い反面、Mo リッチ条件で単層 CNT 直径は小さく分布も狭くなった。Mo は Co の拡散・粗大化を抑制すると考えられる。

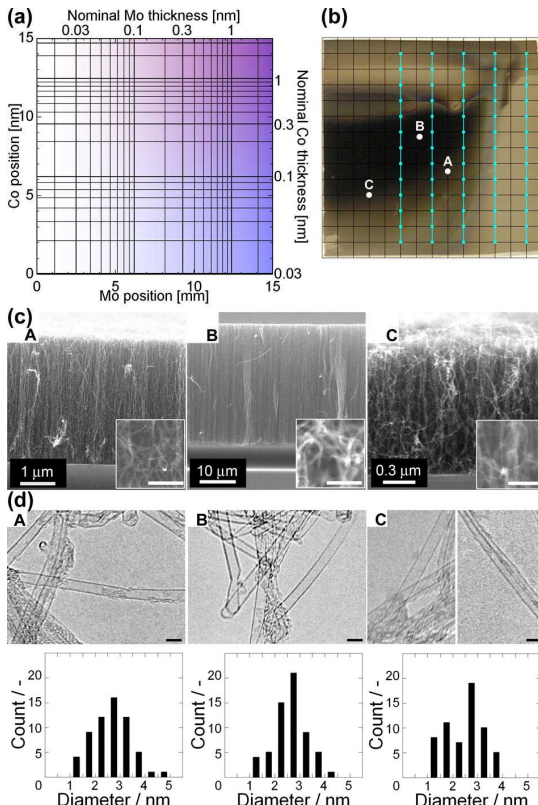


図 6. Co-Mo 二元系触媒と単層 CNT の構造

(3) Fe/Al₂O₃ 触媒による単層 CNT 高速成長

C₂H₄ 原料への微量の H₂O 添加による単層 CNT のミリメートル成長が報告され、数多くの追試が行われたが再現は困難であった。我々は CMD 法を適用し、図 2b のように数 min で数 mm の単層 CNT の高速成長を再現した。高速成長には Al₂O₃ 下地が不可欠であり、逆に Al₂O₃ 下地上では Co, Ni の触媒能も大きく向上することが分かった。Al₂O₃ が有す炭化水素の改質能が重要と示唆された。一方、H₂O 無添加でも限られた触媒条件で単層 CNT は高速成長する。H₂O は炭素副生物を除去することで、触媒を長寿命化すると考えられた。

(4) Fe, Co, Ni 触媒の特徴比較

Fe, Co と比較し、Ni は単層 CNT 合成の報告がほとんどない。CMD 法を適用し Ni 触媒により C₂H₅OH から単層 CNT の合成を達成、但し活性は低かった。Fe は炭素の固溶度が高く共晶点が低いため高活性だが、酸化熱が大きく C₂H₅OH 等の酸素を多く含む原料に適さない。Co は酸化熱が小さく酸素を多量に含む系でも失活しない等の特徴を明らかにした。

(5) CVD 中の触媒粒成長と CNT 成長への影響

図 2b,c のその場観察により、単層 CNT 高速成長は数 min 後に突然停止することを見出した。膜上方から下方への詳細な TEM 観察により、CNT 直径の増大を見出した。Fe 触媒粒子は基板上で CNT を吐き出すが、同時に粒成長が進行、CNT 直径が増大し、CNT 成長の停止ももたらす。触媒粒子の高温でのモビリティが触媒活性の起源だが、同時に触媒の粗大化・失活の本質的課題を引き起こす。

(6) 気相無触媒反応と CNT 成長の前駆体

図 3c の cold-gas CVD で CNT を合成すると、C₂H₄, C₂H₅OH の何れからでも CNT 成長が極端に遅いが、図 3d のようにガスを一旦加熱すると CNT が高速成長することが判明した。ガス分析および CHEMKIN 計算から気相での C₂H₂ 生成が鍵と判明、低分圧の C₂H₂ によりガス非加熱で CNT 高速成長を達成、C₂H₂ が CNT 触媒成長の重要な前駆体と突き止めた。

(7) CVD 法による CNT 触媒成長の全体像

上記のように、触媒粒子形成から化学反応まで多様なプロセスが CNT 触媒成長に関与する。炭素源の輸送・物質変換に着目すると、図 7 の直列過程にまとめられる。全体像を把握し、反応条件により変化する律速段階を見抜き、その詳細を検討することが、CNT 触媒成長の本質的理解と制御の鍵である。

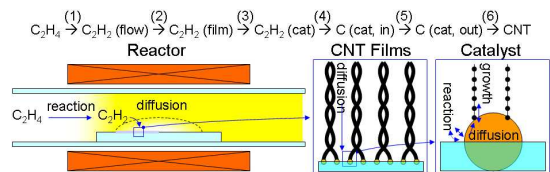


図 7. CVD 法での CNT 触媒成長プロセス

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 11 件)

- H. Sugime, S. Noda*, S. Maruyama, and Y. Yamaguchi, "Multiple "optimum" conditions for Co-Mo catalyzed growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube forests," *Carbon* **47** (1), 234-241 (2009). 査読有り
- K. Kakehi, S. Noda*, S. Maruyama, and Y. Yamaguchi, "Growth valley dividing single- and multi-walled carbon nanotubes: combinatorial study of nominal thickness of Co catalyst," *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** (4), 1961-1965 (2008). 査読有り
- Y. Shiratori, K. Furuichi, S. Noda*, H. Sugime, Y. Tsuji, Z. Zhang, S. Maruyama, and Y. Yamaguchi, "Field emission properties of single-walled carbon nanotubes with a variety of emitter-morphologies," *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** (6), 4780-4787 (2008). 査読有り
- K. Kakehi, S. Noda*, S. Maruyama, and Y. Yamaguchi, "Individuals, grasses, and forests of single- and multi-walled carbon nanotubes grown by supported Co catalysts of different nominal thicknesses," *Appl. Surf. Sci.* **254** (21), 6710-6714 (2008). 査読有り
- K. Hasegawa, S. Noda*, H. Sugime, K. Kakehi, S. Maruyama, and Y. Yamaguchi, "Growth window and possible mechanism of millimeter-thick single-walled carbon nanotube forests," *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8** (11), 6123-6128 (2008). 査読有り
- Y. Shiratori, H. Sugime, and S. Noda*, "Combinatorial evaluation for field emission properties of carbon nanotubes," *J. Phys. Chem. C* **112** (46), 17974-17982 (2008). 査読有り
- 野田優「コンビナトリアル手法を援用したCNT合成法の開発」*NEW DIAMOND*, **89** (2), 32-33 (2008). 査読無し
- S. Noda*, K. Hasegawa, H. Sugime, K. Kakehi, Z. Zhang, S. Maruyama, and Y. Yamaguchi, "Millimeter-thick single-walled carbon nanotube forests: hidden role of catalyst support," *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2: Express Letter*, **46** (17), L399-L401 (2007). 査読有り
- 野田優「単層カーボンナノチューブ合成への化学工学的アプローチ」*ケミカル・エンジニアリング*, **51** (8), 32-37 (2006). 査読無し
- S. Noda*, H. Sugime, T. Osawa, Y. Tsuji, S. Chiashi, Y. Murakami, and S. Maruyama, "A simple combinatorial method to discover Co-Mo binary catalysts that grow vertically aligned single-walled carbon nanotubes," *Carbon* **44** (8), 1414-1419 (2006). 査読有り
- K. Kakehi, S. Noda*, S. Chiashi, and S. Maruyama, "Supported Ni catalysts from nominal monolayer grow single-walled carbon nanotubes," *Chem. Phys. Lett.* **428** (4-6), 381-385 (2006). 査読有り

[学会発表](計 65 件)

- 野田優「コンビナトリアル手法による単層カーボンナノチューブ基板上成長の研究」第36回フラレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 特別講演 1S-1, 愛知県名古屋市, 2009年3月2日(invited).
- °K. Hasegawa, S. Noda, Y. Yamaguchi, "Sudden-termination of millimeter-thick vertically aligned single-walled carbon nanotube growth evidenced by real-time monitoring," *Nanotube 2008*, T23, Montpellier, France, July 3rd, 2008.
- °K. Furuichi, Y. Shiratori, S. Noda, Y. Tsuji, H. Sugime, and Y. Yamaguchi, "1D-array of self-organized SWCNT micro-emitters," *Nanotube 2008*, C59, Montpellier, France, July 1st, 2008.
- °Y. Shiratori, K. Furuichi, S. Noda, H. Sugime, Y. Tsuji, Z. Zhang, S. Maruyama, Y. Yamaguchi, "Field emission properties of morphologically-controlled single-walled carbon nanotubes and their combinatorial evaluation," *Nanotube 2008*, T5, Montpellier, France, June 30th, 2008.
- °H. Sugime, S. Noda, and Y. Yamaguchi, "Precursor in Co catalyzed CVD for vertically aligned SWCNTs," *Ninth international conference on the science and application of nanotubes (Nanotube 2008)*, B54, Montpellier, France, June 30th, 2008.
- °S. Noda, H. Sugime, K. Hasegawa, Y. Shiratori, K. Furuichi, and Y. Yamaguchi, "Tailor-making of single-walled carbon nanotubes and their ensembles by combinatorial catalyst control," *Nanotube 2008*, B45, Montpellier, France, June 30th, 2008.
- °S. Noda, K. Hasegawa, H. Sugime, S. Maruyama, Y. Yamaguchi, "Real-time monitoring coupled with combinatorial catalyst library for millimeter growth of single-walled carbon nanotubes," *2008 MRS Spring Meeting*, P1.4, San Francisco, CA, USA, Mar. 25th, 2008.

[産業財産権]

出願状況(計 5 件)

- 発明の名称:「面発光装置」, 発明者: 野田優, 古市考次, 白鳥洋介, 権利者: 国立大学法人東京大学, 大日本スクリーン製造株式会社. 国内出願: 特願 2008-278873, 出願日 2008年10月29日.
- 発明の名称:「カーボンナノチューブ形成方法」, 発明者: 野田優, 古市考次, 権利者: 国立大学法人東京大学, 大日本スクリーン製造株式会社. 国内出願: 特願 2008-278869, 出願日 2008年10月29日.
- 発明の名称:「フィールドエミッション装置、ならびに、その製造方法」, 発明者: 野田優, 古市考次, 白鳥洋介, 辻佳子,

杉目恒志，権利者：国立大学法人東京大学，大日本スクリーン製造株式会社。国内出願：特願 2008-089078，出願日 2008 年 3 月 31 日。外国出願：台湾、韓国、中国出願済。

発明の名称：「カーボンナノチューブの製造方法」，発明者：野田優，杉目恒志，山口由岐夫，大沢利男，寛和憲，長谷川馨，金東榮，権利者：日立化成工業株式会社。国内出願：特願 2008-058825，出願日 2008 年 3 月 7 日。国際出願：PCT/JP2009/ 054284，国際出願日 2009 年 3 月 6 日。

発明の名称：カーボンナノチューブの製造方法，発明者：野田優，杉目恒志，山口由岐夫，権利者：日立化成工業株式会社。国内出願：特願 2006-244643，出願日 2006 年 9 月 8 日。国際出願：PCT/JP2007/ 067539，国際出願日 2007 年 9 月 7 日。

取得状況（計 0 件）

〔その他〕特に無し

6．研究組織

(1)研究代表者

野田 優 (NODA SUGURU)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：50312997

(2)研究分担者：なし

(3)連携研究者：なし