

令和 3 年 8 月 23 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22090

研究課題名(和文)成長停止の制御による長尺カーボンナノチューブフォレスト合成法の開発

研究課題名(英文)Growth of long carbon nanotube forest by controlling growth termination

研究代表者

杉目 恒志(Sugime, Hisashi)

早稲田大学・理工学術院総合研究所(理工学研究所)・次席研究員(研究院講師)

研究者番号：60716398

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文):カーボンナノチューブ(CNT)の実用化において問題となっている構造制御や効率的合成方法の開発を目指し、高密度にCNTを成長させる(CNTフォレスト)の新規成長法を開発を行った。Al酸化物下地上の鉄(Fe)触媒にガドリニウム(Gd)を微量添加した新規三元系触媒(Fe/Gd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の開発を行うと共に、気相中から触媒源(Fe)や下地源(Al)を供給する新たな手法により、CNTフォレストの速い成長速度を保ちつつ、長い触媒寿命を実現可能な方法を開発した。これまで2 cmが最長であったCNTフォレストを14 cmまで成長の長尺化が可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

炭素のみから成るカーボンナノチューブ(CNT)は、貴金属などのように原料の枯渇の懸念がなく、強靱でありながら高い電気伝導性や熱伝導性を持つことから産業応用が期待されているものの、効率よく合成する手法や機能を引き出す構造制御に課題がある。本研究ではCNTの成長が自発的に停止してしまう問題に着目し、原因を突き止めると共に、それを解決する新たな手法を開発した。これまで2 cm程度が最長であったCNTフォレストの合成を14 cmまで持続させることに成功し、大量合成などにつながる新たな知見が得られた。今後更なる技術開発により、持続可能な社会における重要な素材として使われる材料になることが期待できる。

研究成果の概要(英文):A carbon nanotube forest with a length of 14 cm grew with an average growth rate of 1.5  $\mu\text{m s}^{-1}$  and a growth lifetime of 26 h. Several key factors to realize this unprecedented long growth such as catalyst conditions, growth conditions in chemical vapor deposition, and reactor system were clarified. It was found that the combination of the catalyst system of iron/gadolinium/aluminum oxide (Fe/Gd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and the in situ supplements of Fe and Al vapor sources at very low concentration was crucially important. The cold-gas system where only the substrate is heated while keeping the gas temperature at room temperature was employed to suppress unnecessary reactions and depositions. The long carbon nanotube forest enabled macroscopic measurements of the tensile and electrical properties of the carbon nanotube wires, and it gave several important insights for industrial applications of the carbon nanotubes in the future.

研究分野：化学工学

キーワード：カーボンナノチューブ 化学気相成長 スパッタ 触媒

様式 C-19, F-19-1, Z-19, CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNT)は、高い機械的強度・電気伝導性・熱伝導性など極めて優れた特性を有し、幅広い産業応用が期待されている。一方で、用途に応じた合成制御ができていないことが実用化を妨げている。化学気相成長法(CVD)によって基板上に高密度( $>10^{11}$  cm $^{-2}$ )に垂直配向成長させる「フォレスト」の形成は、長さや収量が両立可能な手法であるが、フォレストの成長停止が長尺化を妨げており、最長で約2 cmに留まっている。成長停止を解決した例はなく、導電性ワイヤなどの応用において本来の引張強度や導電性が出ない。フォレストの長さは「成長速度」×「成長時間(触媒寿命)」で決定され、反応系を選ぶと約3  $\mu$ m/sの成長速度を得られるが、寿命は10分間程度である。寿命が10時間以上になれば数十cmの成長などが可能になり、応用を開拓する上で革新的である。本研究では、新規触媒の開発と反応系の設計を行い、成長停止しないフォレストの合成技術を開発する。

### 2. 研究の目的

CNTフォレスト長尺化を達成するには「触媒寿命を如何に伸ばすか?」がカギであり、そのためには触媒粒子の構造変化を抑制する必要がある。構造変化には「横方向の粗大化」と「下地への拡散」の2つがあり、最適とされてきたFe/Al $_2$ O $_3$ においては、Fe(触媒)がAl $_2$ O $_3$ (下地)と強く結合し粗大化を抑制している。本研究では、以下の2つを目的とする。

Fe/Al $_2$ O $_3$ の組み合わせを凌駕する新規長寿命触媒の開発  
触媒粒子の構造変化が起こらない「定常触媒法」の開発

### 3. 研究の方法

#### 3-1. 新規導電性下地とCNTフォレスト構造の基礎的な検討

本研究では、Fe-Alの結合力をさらに強めるためにFeとAlの両方と合金を形成するガドリニウム(Gd)を微量添加した新規三元系触媒(Fe/Gd/Al $_2$ O $_3$ )を開発する。GdがFeとAlの両方と結合することで「糊」のような役割を果たし粗大化を抑制する効果が期待できる。オリジナルのコンビナトリアル手法によるGd膜厚の高速な最適化を行いつつ、CVDプロセス条件(温度、ガス圧、流速など)が触媒粒子の初期構造形成と成長中の構造変化に与える影響を走査型電子顕微鏡(SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)など各種測定方法により調べる。化学的な結合状態をX線光電子分光法(XPS)によって測定することや、熱力学的物性を頼りにGdがFeとAl $_2$ O $_3$ に与える影響を調べ、メカニズムの理解とより高度な成長制御につなげる。

#### 3-2. 触媒粒子の構造変化が起こらない「定常触媒法」の開発

上記の三元系触媒の機能を最大化するために、もう一つの触媒構造変化である「下地への拡散」の影響を抑制し粒子構造が定常状態になる「定常触媒法」を開発する。触媒が下地層(Al $_2$ O $_3$ )へ拡散する分を補うため、有機金属を気相から触媒原料として連続供給する。この際、申請者が開発した気相反応の抑制したCold-gas CVDにより、触媒反応のみに着目可能なシンプルな反応系を用いる。実際に導電性ワイヤを作製し強度や導電性を評価する。

### 4. 研究成果

触媒の担持はスパッタ法によって行っており、図1に示すように我々が開発したコンビナトリアル手法を用いることでGd膜厚分布を付けたサンプルを作製し成長の様子を調べた。この手法によってGd膜厚の影響を効率よく調べることが可能である。図1cに示すように、Feが0.5 nmと1.0 nmの両方の条件において、Gd膜厚が0.3 nm程度よりも厚い側でCNTフォレストの高さが低くなっていることからGdが厚すぎるとCNTの成長を阻害する効果があることが分かった。FeとGdが合金を作ることによってFeが消費され触媒としての効果を示さなくなったと考えられ、またGd自体はCNTを成長させる触媒でないと考えられる。一方で0.3 nm程度以下の膜厚ではCNTフォレストが高くなっておりGdの添加によって単層CNTの成長が促進されていることが分かった。

上記の検討でGdの最適膜厚は0.3 nm程度であることが分かったため、次にGd膜厚を0.3 nm程度に均一に担持したサンプルを用いてFeを0.5 nmと1.0 nmにて、Gdの有無によるCNTフォレストの成長の違いをリアルタイムで観察した。図2に結果を示す通り、どちらのFe膜厚においてもGdの有無によって初期成長速度にほとんど違いが見られなかったことからGdはCNTの成長速度には影響を与えていないことが分かった。一方で

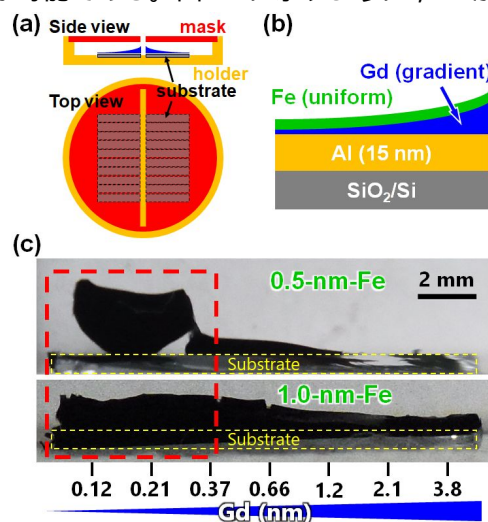


図1 (a) コンビナトリアル手法の概要図 (b) Gd膜厚分布を付けたサンプルの概要図 (c) Fe: 0.5 nmとFe: 1.0 nmの条件で成長させたサンプルの写真

CNT の成長が持続する触媒寿命は Gd の有無によって大きく異なっており, Fe が 0.5 nm については 23 分間(Gd 無し)から 71 分間(Gd 有り), Fe が 1.0 nm については 67 分間(Gd 無し)から 99 分間(Gd 有り)となった。先に述べたように直径が小さい触媒ナノ粒子ほど失活の影響が大きくなるため, Gd の有無に関わらず Fe: 1.0 nm の場合の方が Fe: 0.5 nm の場合よりも触媒寿命が長かったことが分かり, Gd による触媒寿命を延ばす効果が Fe: 0.5 nm の場合の方がより顕著に現れたことが分かる。

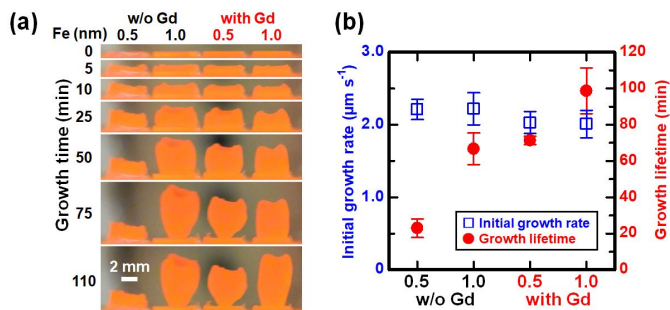


図 2 様々な触媒条件における(a)成長中の CNT フォレストの写真と(b)初期成長速度と成長寿命

次に Gd が触媒寿命を長くするメカニズムを詳細に調べるため, CNT の直径分布を透過型電子顕微鏡 (TEM)によって調べ, また CNT 成長後の触媒ナノ粒子と下地の構造を断面 TEM によって観察した(図 3)。TEM によって CNT フォレストのトップからボトムまでの直径分布の変化を詳細に観察した結果, Gd の有無に関わらず CNT の直径が大きくなっていることが分かった。一方で Gd 有りの場合には直径分布がボトム(停止直前)に至るまで一定であったのに対し, Gd 無しの場合では直径の増大がより早い段階で起こっていることから, Gd が Fe ナノ粒子触媒の横方向の構造変化を抑制していることが分かった。CNT の成長停止の原因として, 成長中の触媒構造の変化が知られており, CNT フォレストの構造の乱れと CNT 自体の直径の増加が報告されている。これは触媒ナノ粒子が動き回り凝集すること, もしくはオストワルトライプニングによって原子レベルで動くことで直径を変化させていることに起因していると考えられる。

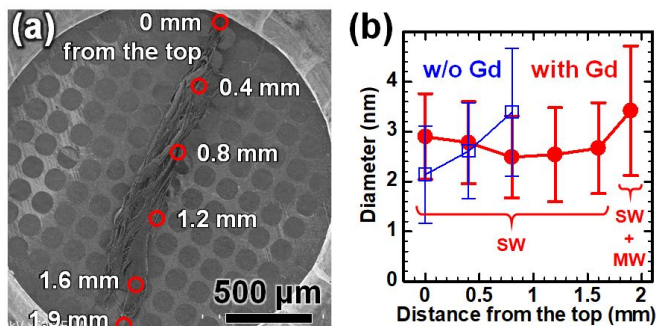


図 3 (a) 120 分間成長後の CNT フォレストの SEM 写真 (TEM 観察用 Cu グリッド上) (b) Gd の有無による単層 CNT の直径変化

さらに真空を保ったままアニールと測定が可能な特別な in situ X 線光電子分光法(XPS)を用いて Fe 2p (図 4a, b) と C 1s (図 4c, d)の化学状態を調べた結果, Gd 有りの場合は 800 °C でアニールした際に Fe 2p のピークが 0.25 eV ほどシフトしており, Fe と Gd の合金(また複合酸化物)の形成が示唆された(図 4b の赤丸)。また C 1s のピークからは Gd 有りの場合では Fe 炭化物由来のピークが Gd 無しの場合と比較して小さくなっており, Gd によって Fe 炭化物形成が抑制されていることが分かった(図 4c, 4d の赤丸)。TEM による CNT の直径変化の結果(図 3)と合わせて考えると, Fe-Gd の結合により

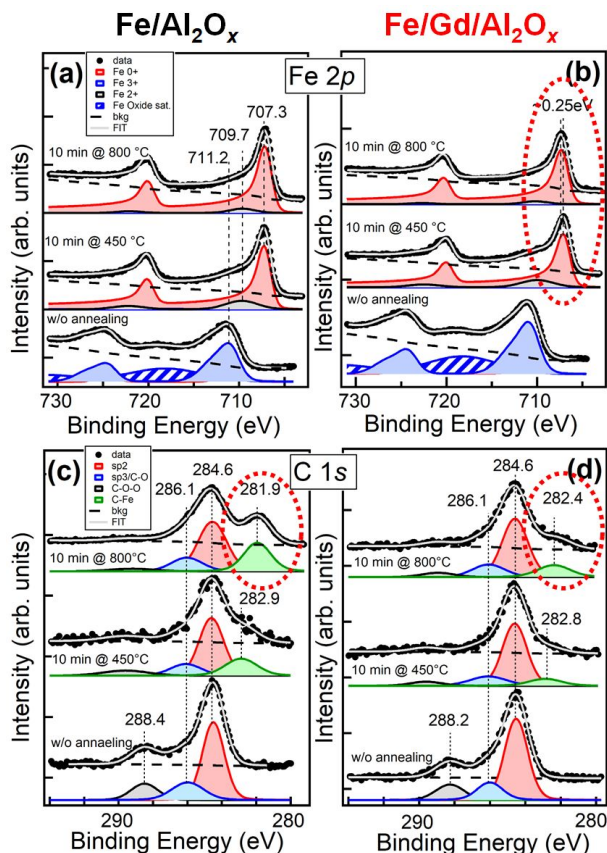


図 4 XPS による Fe 2p (a, b)と C 1s (c, d)の化学状態の測定。Gd 無し(a, c)と Gd 有り(b, d)のアニール前後で測定した。

Fe-C の相互作用が弱くなることで Fe ナノ粒子触媒の横方向の構造変化が抑制されていることが示唆された。なお CNT の成長とは別の触媒であるが, Gd を Water gas shift reaction の Fe 酸化物触媒に添加した場合においても Gd の添加によって Fe 炭化物の形成が抑制され高い触媒活性を維持することが報告されており, 今回の触媒においても類似した効果が現れたと考えられる。

これまで述べてきたように Gd に Fe ナノ粒子の横方向の構造変化を抑制する効果があることが示された一方で、長時間 CNT を成長させた触媒の断面 TEM による観察結果からは、Fe が下地である  $\text{Al}_2\text{O}_3$  内に拡散していくことが観察された(図 5a)。下地への拡散は subsurface diffusion として知られており、Gd 有りの条件でも活性な Fe ナノ粒子が少なくなることは防げないことが分かり、CNT の成長の停止に大きく関わっていることが示唆された(図 5b)。

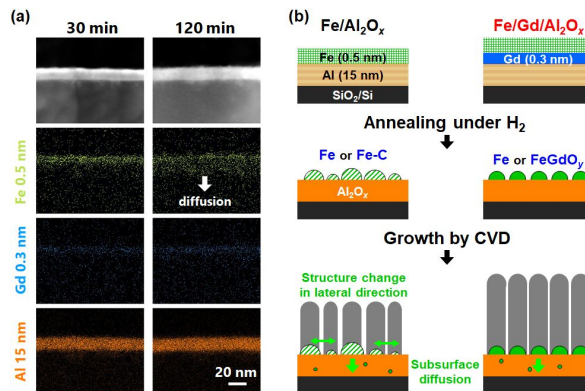


図 5 (a) 断面 TEM-EDS による Fe の下地方向への拡散の観察 (b) Gd の有無による触媒構造変化

### 長尺 CNT フォレスト成長法の開発

前章で述べた Fe/Gd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒は Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒を凌駕する触媒であることが明確になったものの、特に subsurface diffusion が CNT フォレストの自発的な成長停止の大きな原因の一つとなっていることが分かった。そこで、CVD 法に工夫を加え、より長尺な CNT フォレストの成長が可能な新たな手法の開発を試みた。まずは、Fe ナノ粒子触媒の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  下地への拡散(subsurface diffusion)による枯渇を解決するために、何らかの方法で Fe を連続的に供給し補うことを考えた。有機金属であるフェロセン(Ferrocene, Fc)は比較的高い蒸気圧をもつため触媒原料などとして浮遊触媒などで用いられている。ただし今回の場合では、供給の目的が通常の触媒粒子(直径が 1 nm 程度の粒子)の作製ではなく、その一部が subsurface diffusion していくことを補うことが目的であるため、従来よりもかなり少ない量のフェロセン供給が重要であると考えられる。

そこで、室温のパウダーに Ar を流通させることで微量に供給することを試みた。CNT 成長中にフェロセンを供給する手法が報告されており、メカニズムの詳細は述べられていないものの、フェロセンを供給しない場合(0.4 mm)よりも 8 倍程度長尺な CNT フォレスト(3.2 mm)が成長することを報告している。今回はそれに加えて Al 源として同じく有機金属であるアルミニウムイソプロポキシド(aluminum isoprenoids, AIP)も追加で供給する手法を試みた。供給方法はフェロセンと同じで、室温のパウダーに Ar を流通させることによって供給した。多くの CVD 法による CNT の成長は装置全体を電気炉などで加熱するホットウォール型の装置が用いられているため、CNT 自体が高温であることからこれらの金属源が CNT 上で分解反応を起こし堆積してしまうことが懸念される。我々は、気相を室温付近に保つことで気相での炭素源の分解などを防ぐことが可能なコールドガス CVD 法を開発しており、それを用いることで供給される金属源が基板付近のみで分解反応が起こるようにした。

図 6a に成長中の CNT フォレストの様子を示す。ホットウォール型の CVD 装置においては図 2a に示すように成長中の CNT が 800 °C 程度の高温になっているために赤く見えるが、今回用いたコールドガス CVD 装置においては基板(750 °C)のみが赤く見えており、成長中の CNT は室温付近に保たれているため黒く見える。基板の位置によって長さが異なる CNT が成長しており、これは基板に温度プロファイルがあることによると考えられる。そのため 800 min の写真に見られるように、ある程度の長さになると CNT フォレストの先端が割けて反応管の管壁にぶつかる様子が確認された。ただし CNT フォレストの成長の方向が反応管の軸に平行になるように基板を配置しているため、反応管の壁面による物理的な成長の阻害は見られなかった。図 6b に 32 時間成長後のサンプルの写真と熱重量・示差熱同時分析(TG-DTA)による純度の測定結果を示す。最長で 14 cm

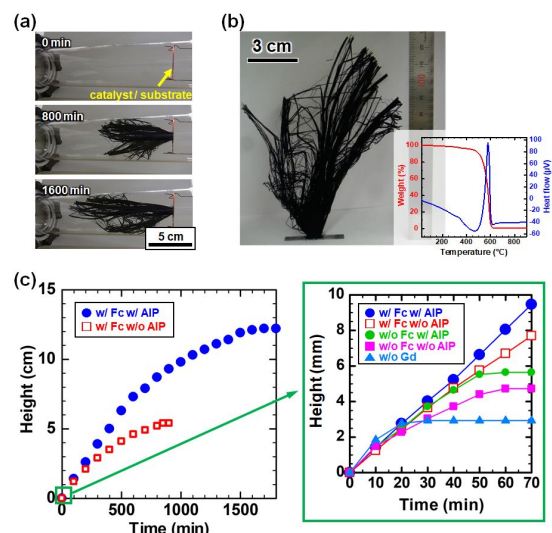


図 6 (a) 成長中の CNT フォレスト (b) 32 時間成長させた CNT フォレスト (c) 各成長条件における CNT フォレストの成長カーブ

の CNT フォレストが成長しており、TG-DTA の測定において燃焼後の残留不純物は測定限界以下であり、室温で供給したフェロセンや AIP は CNT 上に堆積していないということが分かった。図 6c に各種条件で CNT フォレストを成長させた成長曲線を示す。フェロセンと AIP を供給した条件では、成長速度は平均で 1.5  $\mu\text{m}/\text{s}$  と速く、触媒寿命は 26 時間であることが分かった(図 6c の青丸)。フェロセンを供給しない条件においては成長が 60 分間以内に停止し(図 6c の緑丸とピンク四角)、フェロセンを供給のみを供給した条件(AIP 無し)においては成長寿命が 15 時

間で5 cmのCNTフォレストが成長した(図6cの赤四角)。なおフェロセンとAIPを供給しても、Gdを用いない触媒(Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)においては成長が20分間程度で停止した(図6cの水色三角)。これらの結果より、フェロセンとAIPの両方の供給が速い成長速度と長い触媒寿命を両立させるのに有効であることが分かった。

さらにCNTの構造の詳細を図7aに示すようにトップからボトムの5か所においてSEMとTEMによって観察し(図7b,c)、ラマンスペクトルによって結晶性を調べた(図7d,e)。SEMによってCNTフォレストのバンドルの配向性が悪くなっていることが観察され、TEMによってCNTの直径が徐々に太くなりそれに伴って層数も増加していることが分かった。Gdの添加とAIPの供給によってFe触媒ナノ粒子の構造変化が完全には防げていないことが示唆された。今回の検討においては、一回当たりの成長時間が長いこと試行回数に限りがあったことから、AIPの供給量などについては更なる最適化を行うことでより長い触媒寿命を実現できる可能性がある。

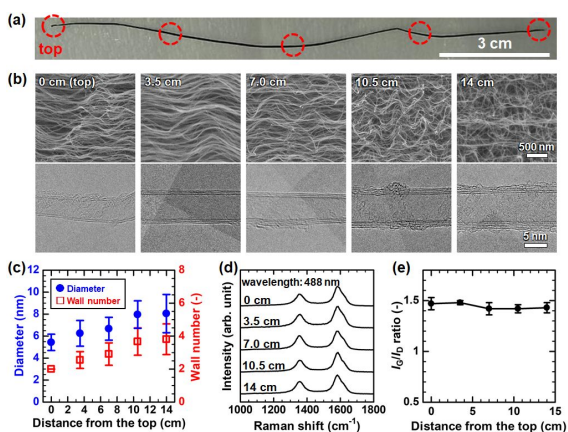


図7 (a) 14 cm 長さのCNTバンドル。各場所での(b) SEM,TEM 写真 (c) 直径と層数 (d) ラマンスペクトル (e)  $I_G/I_D$ 比。

長尺なCNTフォレストを成長させる新規手法の開発において、触媒の構造変化に着目し、速い成長速度と長い触媒寿命の両立させる手法を開発した。ガス中に鉄(Fe)とアルミニウム(Al)の原料を極微量に添加する成長方法を開発し、近年開発された触媒技術と組み合わせることで、従来最長であった2 cmの7倍の長さである14 cmのCNTフォレストの成長に成功した。メカニズムを詳細に調べた結果FeとAl原料の添加が、CNTの成長中に起こる触媒の構造変化を抑える効果があることが確認された。今後、メカニズムなどを更に詳細に解明していくことで、より長尺CNTの成長を可能とする手法の開発につなげる予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sugime Hisashi, Sato Toshihiro, Nakagawa Rei, Cepek Cinzia, Noda Suguru	4. 巻 13
2. 論文標題 Gd-Enhanced Growth of Multi-Millimeter-Tall Forests of Single-Wall Carbon Nanotubes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 13208 ~ 13216
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.9b06181	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Sugime Hisashi, Sato Toshihiro, Nakagawa Rei, Hayashi Tatsuhiko, Inoue Yoku, Noda Suguru	4. 巻 172
2. 論文標題 Ultra-long carbon nanotube forest via in situ supplements of iron and aluminum vapor sources	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 772 ~ 780
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2020.10.066	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件/うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Hisashi Sugime, Rei Nakagawa, Toshihiro Sato, Cinzia Cepek, and Suguru Noda
2. 発表標題 Growth mechanism of multi-millimeter-tall single-wall carbon nanotube forests using Fe/Gd/Al catalysts
3. 学会等名 Guadalupe Workshop IX: Workshop on Nucleation and Growth Mechanisms of Single Wall Carbon Nanotubes, Fredericksburg (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hisashi Sugime, Rei Nakagawa, Toshihiro Sato, Cinzia Cepek, and Suguru Noda
2. 発表標題 Growth mechanism of multi-millimeter-tall single-wall carbon nanotube forests using Fe/Gd/Al catalysts
3. 学会等名 NT19: International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hisashi Sugime, Rei Nakagawa, Toshihiro Sato, Cinzia Cepek, and Suguru Noda
2. 発表標題 Growth mechanism of multi-millimeter-tall single-wall carbon nanotube forests using Fe/Gd/Al catalysts
3. 学会等名 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCCHE 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hisashi Sugime, Rei Nakagawa, Toshihiro Sato, Cinzia Cepek, and Suguru Noda
2. 発表標題 Growth mechanism of multi-millimeter-tall single-wall carbon nanotube forests using Fe/Gd/Al catalysts
3. 学会等名 第56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 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 杉目 恒志, 仲川 黎, 佐藤 俊裕, 野田 優
2. 発表標題 Fe/Gd/Al触媒を用いた数ミリメートル長単層カーボンナノチューブフォレストの合成
3. 学会等名 化学工学会第84年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hisashi Sugime, Rei Nakagawa, Toshihiro Sato, Tatsuhiro Hayahi, Yoku Inoue, and Suguru Noda
2. 発表標題 14-cm-long carbon nanotube forest via in situ supplements of iron and aluminum vapor sources
3. 学会等名 第60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 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉目 恒志, 仲川 黎, 佐藤 俊裕, 林 竜弘, 井上 翼, 野田 優
2. 発表標題 FeとAl源の気相供給による14cm長カーボンナノチューブフォレストの成長
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉目 恒志, 仲川 黎, 佐藤 俊裕, 林 竜弘, 井上 翼, 野田 優
2. 発表標題 FeとAl源の気相供給による14cm長カーボンナノチューブフォレストの成長
3. 学会等名 化学工学会第86年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 カーボンナノチューブ、その製造方法および製造装置	発明者 杉目恒志、佐藤俊裕、仲川黎、野田優	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-138466	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

<p>単層カーボンナノチューブの長尺化へ <a href="https://www.waseda.jp/top/news/67173">https://www.waseda.jp/top/news/67173</a></p> <p>カーボンナノチューブの長尺化に成功 <a href="https://www.waseda.jp/top/news/70601">https://www.waseda.jp/top/news/70601</a></p> <p>Scientists Grow Carbon Nanotube Forest Much Longer Than Any Other <a href="https://www.waseda.jp/top/en/news/73953">https://www.waseda.jp/top/en/news/73953</a></p>
--

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件



## 8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
イタリア	Istituto Officina dei Materiali (IOM)			