

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560176

研究課題名(和文) 火炎プラズマを用いたカーボンナノチューブ生成促進メカニズムの解明

研究課題名(英文) Elucidation of the enhancement mechanism of carbon nanotube growth by combustion plasma

研究代表者

伊東 弘行 (ITO HIROYUKI)

北海道大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：30372270

研究成果の概要(和文)：カーボンナノチューブ(CNT)を安価に大量に生成できると期待される火炎プラズマを有する燃焼合成法において、直流電場を与えることによりCNT生成が促進される。本研究では、電場印加によるCNT生成場の温度や化学種濃度の変化、生成CNT量および性状への効果を調べるとともに、電気炉中におけるCNT合成に電場を与えCNT成長への電場の効果を調べた。その結果、電場の付与によりCNT成長促進、結晶度の向上が見られ、燃焼合成法における電場付与のCNT合成への効果として、火炎プラズマ移動にともなうCNT捕集増大と金属触媒活性の向上が示唆された。

研究成果の概要(英文)：Combustion synthesis of carbon nanotube (CNT), in which thermal plasma is coexist with heat and carbon sources, is expected to make the mass production of CNT with low cost possible. It has been found that the CNT growth in this method is promoted by applying the direct current electric field. In this study, the effect of electric field on the change in temperature, concentration of chemical species of the CNT formation field, the amount and characteristics of the CNT formed are investigated. The effect of electric field on the CNT growth in the electric furnace is also investigated. As a result, the promotion of CNT growth and improvement of crystallization of CNT are observed in the combustion synthesis. It is suggested that the effect of electric field on the CNT manufacturing in the combustion synthesis can be ascribed to the increase in collection of CNT formed due to the motion of thermal plasma and the promotion of catalytic activity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：燃焼合成、カーボンナノチューブ、電場、触媒活性

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNT)は、直径数 nm～数十 nm(1nm=10<sup>-9</sup>m)、長さは数 μm(1 μm=10<sup>-6</sup>m)～数 mm の、炭素から成るシートを丸めた形状をした物質である。シートが1枚のものを単層 CNT(SWNT)、同心円状に複数枚巻かれたものを多層 CNT(MWNT)と呼ぶ。密度はアルミニウムの半分程度と軽く、強度は鋼鉄の 20 倍程度と強い。また熱伝導率や電気伝導率が高く、炭素シートの巻き方により半導体にもなるなど、その特徴的な形状と性質から、次世代の材料として多くの分野で応用が期待されている。

CNT の合成には、CNT を構成するための炭素源、炭素源を分解あるいは再構成するための高温、これらを進行させるための時間(滞留時間)が必要であると言われており、SWNT では更に筒を構成する際の型となる金属触媒微粒子が必要とされる。これら CNT 合成条件を満たす合成方法として幾つかの方法が用いられているが、電気炉を用いた CVD 法が現在の主流となっている。

一酸化炭素や炭化水素燃料などの燃焼を用いる燃焼合成法は、燃料を炭素源として利用でき、また複雑な装置や大きなエネルギーを必要とせず比較的簡便な装置で高温を得られ、さらに装置のスケールアップが容易といった特長がある。カーボンブラックやフラーレンなどの炭素材料の燃焼合成法による大量合成の実績から、CNT の安価な大量合成が期待されている。しかし、現在のところ燃焼合成法を用いた大量合成技術は確立されているとは言えない。その背景には、CNT 燃焼合成法における生成条件制御の困難さがある。それは、温度分布が火炎付近で急激に変化し、また炭素源となる熱分解ガス成分濃度も自然対流により支配され、CNT 生成に適していると言われていた温度およびガス成分範囲の空間が狭く、質、量の安定した CNT を合成するのが困難なためである。

火炎は陽イオン、陰イオンや電子が混在するプラズマの一種である。火炎に電場を印加すると陽イオンが負電極に引き寄せられるとともに、中性分子も陽イオンの衝突により負電極へ移動するイオン風と呼ばれる流れが発生する。火炎周りに直流電場を印加してイオン風を生じさせ、火炎近くのガス成分や熱の移動を制御することにより、良好な温度およびガス濃度を有する CNT 生成領域を触媒上に能動的に形成できる可能性がある。

プラズマを利用した CNT 合成の試みは CVD 法(プラズマ気相成長(PECVD)法)において見られ、炭素源化学種の触媒への移動による CNT 成長促進効果や生成 CNT 間の静電気力による整列効果、さらに生成 CNT の結晶度改善効果が示唆されているものの、その詳

細なメカニズムは明らかになっていないのが現状である。燃焼合成法においても、25V 以下程度の低い電圧を印加した研究が幾つか見られる。これらの研究では、CNT 成長速度の増大、CNT 生成形態の変化が示唆されているが、プラズマ移動および電圧印加効果のメカニズム解明には至っていない。

## 2. 研究の目的

本研究では、CNT 燃焼合成法を用いて火炎(触媒)まわりに直流電場を付与した場合の、火炎まわりの温度や化学種濃度の変化を調べるとともに、CNT 生成への電場印加の作用メカニズムを解明することを目的とする。

## 3. 研究の方法

本研究では、CNT 合成への直流電場印加の効果を調べるため、燃焼合成法と熱 CVD 法の大きく二通りについて実験的に研究を行った。

燃料にエチレンおよび水素を用い(窒素にて希釈)、火炎として円錐形状火炎(図 1)および対向流平面火炎(図 2)を使用した。円錐形状火炎にて火炎近傍の温度やガスなどの条件の変化を、対向流平面火炎にて火炎からの位置による生成状況の違いを調べた。触媒として鉄浮遊微粒子を供給するフェロセン(Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)を用いた。これら火炎まわりの温度や化学種(OH, CH, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> など)濃度を計測し、直流電場付与による CNT 生成場および生成 CNT 性状への効果を調べた。

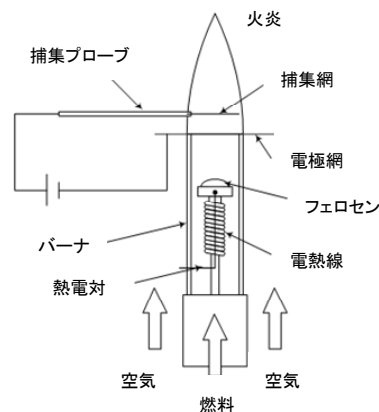


図 1. 円錐火炎バーナ

また、炭素源を電気ヒータにて加熱する CVD 炉を用いた(図 3)。管状電気炉、セラミックス反応管(内径 74mm、外径 90mm、全長 1200mm)から成り、反応管中央に挿入された触媒担持メッシュの約 22mm 下方に GND メッシュを設置する。触媒担持メッシュと GND メッシュの間に電圧を印加することで生成場に電場を付与する。燃料としてエチレン、

キャリアガスとして窒素を用い、反応温度 700°C、混合気流速 6mm/s (1.5L/min)一定とし、エチレン体積割合を 16.7%、33.3%に変化させた。触媒担体には USY 型ゼオライト、触媒金属には酢酸鉄(II)および酢酸コバルト 4 水和物から得られる Fe および Co 粒子を用い触媒をステンレス製メッシュ(#100)に付着させた。

本研究では電場印加による触媒活性および触媒内炭素拡散への効果を調べるため低炭素鋼(S10C)への浸炭実験も行った。浸炭実験にも図 3 の CVD 炉を使用した。

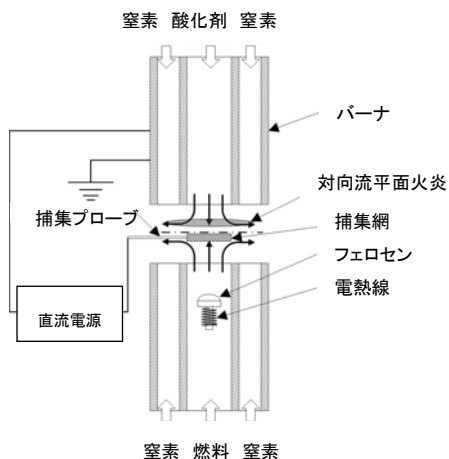


図 2. 対向流平面火炎バーナ

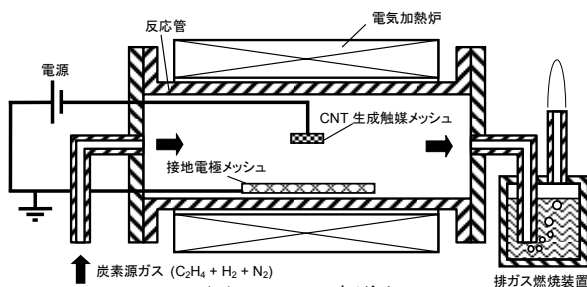


図 3. CVD 実験炉

#### 4. 研究成果

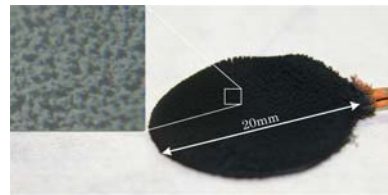
##### (1) 円錐火炎バーナ

① CNT 捕集網を負電極として電圧を印加した場合、-1.0kV 以下では電圧の増大とともに捕集網に堆積し捕集される試料量が増大し、従来の燃焼合成法では見られないほど大量の SWNT が合成されていることが分かった(図 4)。

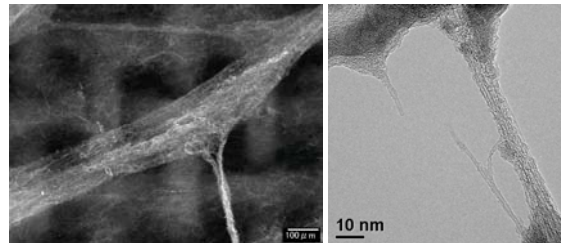
② 捕集網に負電圧を印加することにより火炎は捕集網の方へ引き寄せられ、電場を付与した場合に捕集網近傍の温度が上昇して温度の勾配が緩やかになり、SWNT 生成に有利な条件となっていることがわかった。

③ ラマン分光分析の結果から、SWNT 特有のピークが RBM モードに見られ、生成した SWNT は直径 0.9nm~1.5nm 程度であること

がわかった。(図 5)



(a)直接写真



(b)電子顕微鏡写真

図 4. 捕集物の写真

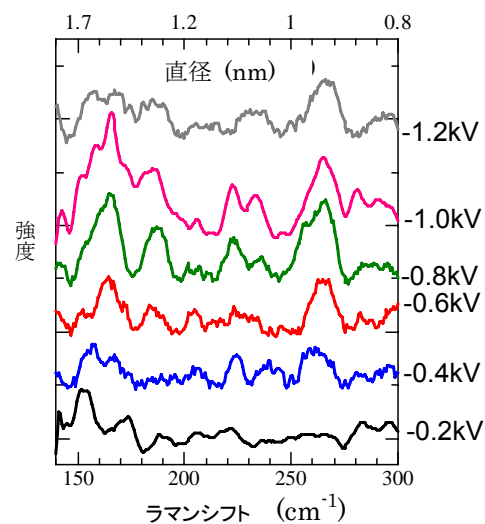


図 5. RBM モードの変化

(15% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-15% H<sub>2</sub>(N<sub>2</sub> Balance), Vf=20mm/sec), 空気 5L/min

④ 本研究で用いたシステムにおいては、-1.0kV 以下では印加電圧を大きくすると、生成する SWNT の結晶度が高くなることがわかった。印加電圧が大きくなると図 6 の 1590cm<sup>-1</sup>に見られる結晶度を示すGバンドのピークが大きくなることがわかる。しかし一方で、1350cm<sup>-1</sup>付近に見られる欠陥や不純物(アモルファスカーボン)に起因するDバンドのピークも大きくなるのが観察された。これは、印加電圧が大きくなるとスス等の不純物も多量に捕集するためと予想された。

⑤ 電圧印加により捕集網付近の CNT 生成場の一酸化炭素濃度は増加し、水素濃度は大きな変化は見られなかった(図 7)。燃料濃度および印加電場強度を調整して CNT 生成場の一酸化炭素および水素濃度を調整できることが示唆された。

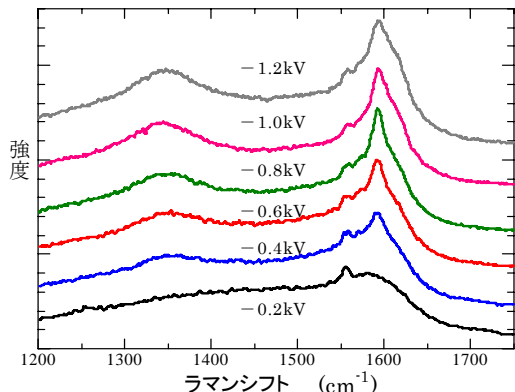
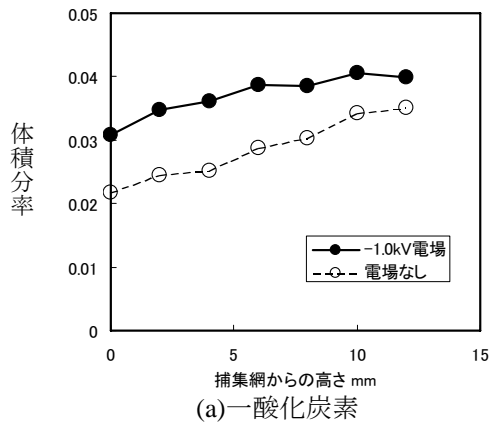
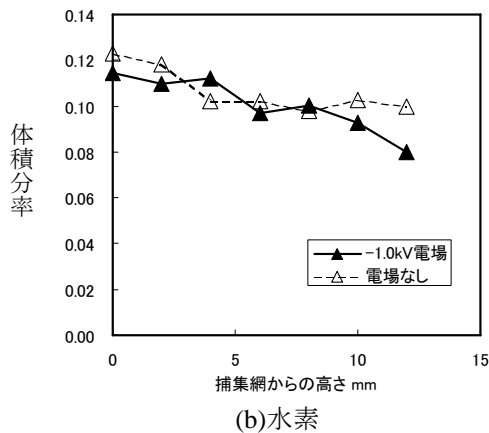


図 6. G バンド、D バンドの変化  
(15% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-15% H<sub>2</sub>(N<sub>2</sub> Balance), Vf=20mm/sec), 空気 5L/min.



(a) 一酸化炭素



(b) 水素

図 7. CO, H<sub>2</sub> 体積分率への電場付与の影響  
(15% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-15% H<sub>2</sub>(N<sub>2</sub> Balance), Vf=20mm/sec), 空気 5L/min., バーナ中心軸上

⑥ 火炎付近の OH ラジカル量は電場の印加により変化するが、生成した CNT 性状との明確な相関は見られない。

⑦ 燃料への水素添加量増大によりアモルファスカーボン減少による結晶度の向上が見られ、過度の水素添加は SWNT の構造欠陥をもたらすことが示唆された。OH ラジカルが電圧印加の影響を大きく受けないことから、OH ラジカルによるアモルファスカーボン除

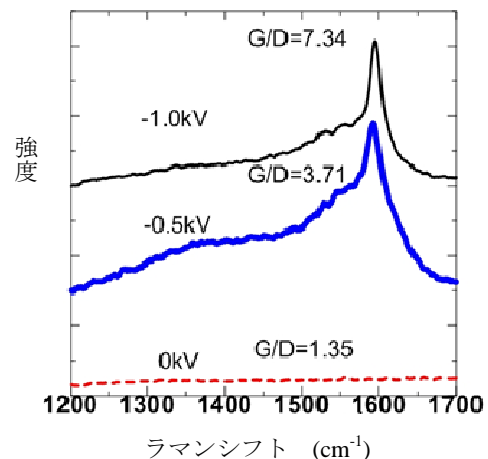
去効果よりも水素原子による効果が大きいと考えられる。

⑧ 火炎付近の CH ラジカル量は電場の印加により増大し、CH ラジカルが増大することにより生成する CNT の結晶度が向上することが示唆された。

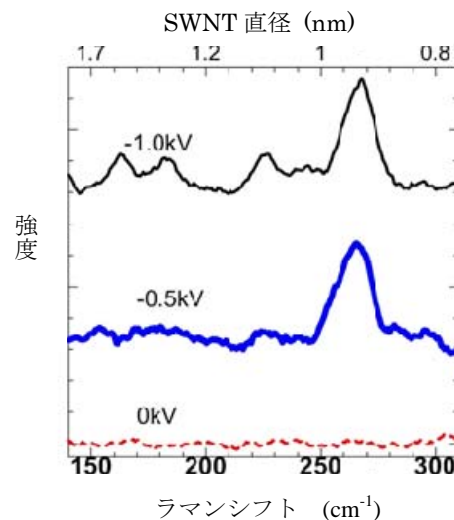
⑨ 印加電圧を大きくすることによりイオン電流、すなわち電極に移動するイオン量は増大するが、本研究で用いた浮遊触媒においては、イオン電流値と生成する CNT 性状との明確な相関は見られなかった。

## (2) 対向流平面火炎バーナ

① 対向流平面火炎においても、捕集網への負電場付与により生成する SWNT の結晶度 (図 8(a): 結晶度を表す G/D 比) が向上し、SWNT 直径分布も印加電圧に依存して変化することがわかった。(図 8(b))



(a) G バンド、D バンドの変化



(b) RBM モードの変化

図 8. ラマン分光分析結果

(5% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-15% H<sub>2</sub>(N<sub>2</sub> Balance), Qf=2.0L/s),  
空気 2.0L/s, 火炎と捕集網間距離 5mm

② 電場を付与することで火炎位置は負電極側へ移動するが、温度分布や主要化学種( $C_2H_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$ ,  $CO_2+C_2H_4$ )濃度分布に顕著な差は見られなかった。このことから電場の付与が火炎まわりの CNT 生成場へ与える効果はイオン風にともなう流れの変化が主であり、円錐火炎バーナに見られた電場付与に伴う場の変化は火炎形状と流れの変化に起因するものと考えられる。

### (3) CVD 炉

火炎プラズマを伴わずイオン風による物質移動を伴わない電気加熱炉中における CNT(MWNT)生成に対する、直流電場印加の効果、とくに触媒活性に対する効果を調べた。

① 低エチレン濃度(16.7%)では、電場付与の有無にかかわらず同様の MWNT 生成が見られ、電場付与にともなう生成促進効果は確認されなかった(図9)。低エチレン濃度条件では、触媒粒子への炭素源供給量に対し、触媒の炭素源の分解、拡散、析出といった炭素源処理速度が十分に大きく、供給された炭素源を MWNT 生成に消費できたものと考えられる。

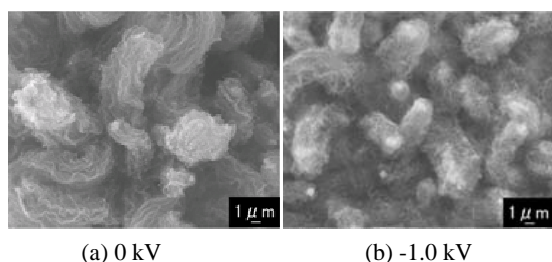


図9.  $C_2H_4=16.7\%$ における MWNT の SEM 画像

② 高エチレン濃度(33.3%)に電場を付与した場合、電場を付与しない場合に比べて極性によらず MWNT 成長が著しく促進されている様子が観察された(図10)。

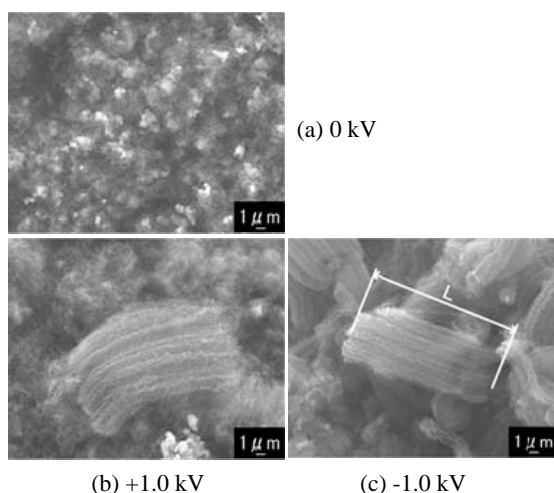


図10.  $C_2H_4=33.3\%$ における MWNT の SEM 画像

電場を付与しない場合のエチレン濃度の違いについて着目すると、高エチレン濃度では低エチレン濃度の場合に比べ MWNT 成長量が小さいことがわかる。高エチレン濃度の場合、触媒への炭素源供給が過剰となり触媒表面でアモルファスカーボンが形成されやすくなった結果触媒活性が低下し、低エチレン濃度の場合に比べ SWNT 成長量が小さくなったものと予想される。この高いエチレン濃度条件に対して電場を付与することで、触媒活性が向上して触媒粒子上のアモルファスカーボンの形成、堆積が抑制された結果、MWNT の成長が促進されたものと考えられる。

③ 図11に、SEM 画像より任意抽出した MWNT 束の厚さ(L)を計測し、MWNT 成長量への印加電圧強度の影響を調べた結果を示す。低エチレン濃度(16.7%)では電場の影響を受けないのに対し、高エチレン濃度(33.3%)では電場の付与により、0kV から±0.1kV までは成長量が著しく増大し、さらに電場強度を増大させると MWNT 成長量は徐々に増大する。また、この傾向は極性によらないことが確認されている。

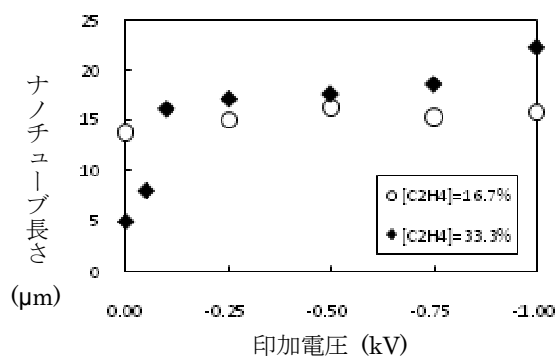
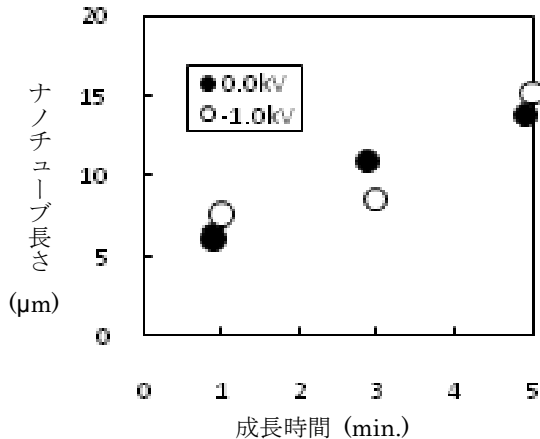


図11. MWNT 束の厚さへの印加電圧強度の影響 ( $C_2H_4=33.3\%$ 、成長時間 5min.)

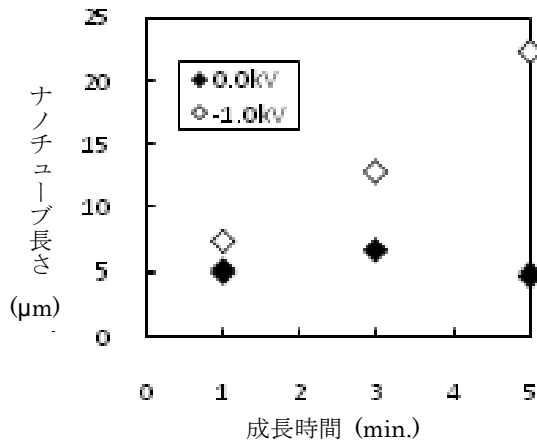
④ 図12に、CNT 成長時間の MWNT 束厚さへの影響を示す。低エチレン濃度(16.7%)において 5min.の間成長を継続するのに対し、高エチレン濃度(33.3%)では電場を付与しない場合 1min.以内に成長が停止していることが分かる。しかし電場を付与することにより CNT 成長が 5min.間継続することから、電場の印加により触媒寿命が延長されたものと予想される。

⑤ CVD 炉を用いた低炭素鋼への浸炭、炭素拡散実験から、電場の付与は炭素原子の鋼の内部拡散には効果を与えないことが確認された。浸炭深さに関しては、顕著ではないが、電場の付与により浸炭が促進されている可能性が示唆された。電場の付与により、金属触媒表面での炭素源分子の分解、金属への溶

解が促進されるとともにアモルファスカーボンの触媒表面への堆積が抑制されることで触媒寿命が延長がされるものと考えられる。



(a) [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] = 16.7%



(b) [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] = 33.3%

図 12. MWNT 束の厚さへの成長時間の影響

## 5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 10 件)

- ① 増永広太, 大西堯, 伊東弘行, 中村祐二, 藤田修, カーボンナノチューブ生成に対する直流電場付与の効果—触媒活性向上効果に関する考察—, 第 48 回燃焼シンポジウム, 2010 年 12 月 1 日, 福岡ガーデンパレス, 福岡
- ② 大西堯, 増永広太, 藤田修, 中村祐二, 伊東弘行, 単層カーボンナノチューブ燃焼合成法への電場付与の効果, 機械学会北海道支部第 49 回講演会, 2010 年 11 月 7 日, 北海道工業大学, 札幌.
- ③ 増永広太, 大西堯, 伊東弘行, 中村祐二, 藤田修, カーボンナノチューブ生成への直流電場付与の効果, 2010 年度機械学会年次大会, 2010 年 9 月 7 日, 名古屋工業大学, 名古屋
- ④ K.Masunaga, A.Onishi, H.Ito, Y.Nakamura, O.Fujita, Effects of DC Electric Field for Carbon Nanotube Synthesis, 2010 SNU-HU Joint Symposium on Mechanical and Aerospace

Engineering, 2010 年 7 月 9 日, 北海道大学, 札幌.

- ⑤ 大西堯, 藤田修, 中村祐二, 伊東弘行, 対向流拡散火炎バーナを用いた単層カーボンナノチューブ燃焼合成に及ぼす電場印加の影響, 第 47 回燃焼シンポジウム, 2009 年 12 月 2 日, 札幌コンベンションセンター, 札幌.
- ⑥ H.Ito, A.Onishi, T.Sonoda, Y.Nakamura, O.Fujita, Single-walled Carbon Nanotube Formation in Flame Method with DC Electric bias, 2009 SNU-HU Joint Symposium on Mechanical and Aerospace Engineering, 2009 年 11 月 19 日, Seoul National University, Korea.
- ⑦ 伊東弘行, 藤田修, 菊池政雄, 奥山正明, 小林秀明, 神原信志, カーボンナノチューブ燃焼合成法への DC 電場適用—微小重力燃焼による材料気相合成検討 WG の研究例紹介—, 第 25 回宇宙利用シンポジウム, 2009 年 1 月 14 日, JAXA 相模原キャンパス, 神奈川県淵野辺.
- ⑧ 園田恭央, 伊東弘行, 藤田修, 中村祐二, カーボンナノチューブの燃焼生成特性に与える電場印加の影響, 第 46 回燃焼シンポジウム, 2008 年 12 月 5 日, 京都テルサ, 京都.
- ⑨ H.Ito, T.Uchiyama, T.Sonoda, O.Fujita, Y.Nakamura, T.X.Li, K.Saito, Single-Walled Carbon Nanotube Formation Using a Substrate in Ethylene Diffusion Flame with DC Bias, 23rd International Symposium on Combustion WIPP, 2008 年 8 月 7 日, McGill University, CANADA.
- ⑩ T.Sonoda, H.Ito, O.Fujita, Y.Nakamura, Flame Synthesis of Multi-Walled Carbon Nanotube Using Cu as Catalyst, 23rd International Symposium on Combustion WIPP, 2008 年 8 月 7 日, McGill University, CANADA.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: カーボンナノチューブ燃焼生成方法

発明者: 伊東弘行, 園田恭央, 藤田修,  
中村祐二

権利者: 伊東弘行

種類: 特許

番号: 特許出願 2008-302024

出願年月日: 2008 年 11 月 27 日

国内外の別: 国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

伊東 弘行 (ITO HIROYUKI)

北海道大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号: 30372270

### (2) 研究分担者

なし.

### (3) 連携研究者

藤田 修 (FUJITA OSAMU)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 10183930