

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 2 日現在

機関番号： 14101
 研究種目： 若手研究（B）
 研究期間： 2011～2012
 課題番号： 23750154
 研究課題名（和文） 金属フリー成長した一次元ナノカーボン構造体の磁性に関する研究
 研究課題名（英文） Studies on magnetic properties of one-dimensional nanocarbon structures grown via metal-free process

研究代表者

小塩 明 (KOSHIO AKIRA)
 三重大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号： 70362358

研究成果の概要（和文）：「金属フリーアークプラズマ加熱法」による、グラファイトナノプレート(GNP)の高効率形成条件を見出し、約 0.1 kOe の保磁力を観測した。さらに水素還元雰囲気中で熱処理することで、GNP のグラファイト性が向上することを見出した。一方「金属フリー熱化学気相成長法」で得られるカーボンナノファイバーに関しては元素分析により、わずかに(約 0.02%)硫黄がカーボンネットワークにドーピングされていることが明らかとなった。また、生成法の改良により、石英フロストガラス表面に従来の約 30 倍の高効率生成を可能にした。

研究成果の概要（英文）： We have found effective formation conditions of graphite nanoplatelets (GNP) by “metal-free arc plasma heating”, and observed coercivity of 0.1kOe. Furthermore, we have found that heat treatment in hydrogen of reducing atmosphere enabled to improve graphitic structure. We have clarified that carbon nanofibers (CNFs) grown by “metal-free thermal chemical vapor deposition” have a very small amount of sulfur atoms (ca. 0.02%) in the carbon network of the CNFs via elemental analyses. We have realized that the metal-free CNFs were formed on surfaces of a quartz frosted glass about 30 times as much as before via improvement of the process.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：材料物理化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質科学

キーワード：電気・磁氣的機能、ナノカーボン

1. 研究開始当初の背景

(1) ナノカーボン物質が磁性を発現するためには、ナノグラフェン(単層ナノグラファイト)構造を有することが重要である。同じ π 電子系ナノカーボン物質であるフラーレンやカーボンナノチューブ(CNT)は閉じた構造であるが、ナノグラフェンは開いた構造であり、端(エッジ)が存在する。そのエッジに局在する電子スピンの電子状態や磁性に重要な役割を果たすことが知られている。さらにナノグラフェンが数層重なったナノグラファイトは、層間に分子や原子を収容し電荷移動相

相互作用によるホスト-ゲスト系を形成することで、ナノ空間で制限された新しい物性の発現も期待されている。ナノカーボン物質の構造は、このナノグラファイト構造が粒子状に集合する場合と、一次元(繊維状)に集合する場合に大別することができる。

これまでに粒子状のナノカーボン物質の磁性に関しては、熱グラファイト化したナノダイヤモンド粒子など、いくつかの研究が報告されている。最近では名城大学のグループが、レーザー蒸発で作製した炭素ナノ粒子が炭素原子 1 個あたり 0.002-0.01 ボーア磁子に相

当する飽和磁化を発現することを報告している(J. Phys.: Condens. Matter., 22, 334209 (2010))。また 一次元ナノカーボン物質に関しては、活性炭素繊維の磁化率の温度依存性に関する研究(Phys. Rev. Lett., 84, 1744 (2000))などが報告されている。しかし活性炭素繊維のミクロな構造は、ナノグラファイトの乱雑な三次元ネットワークであることがわかっている。

その一方で、より秩序だった一次元構造を有する CNT やカーボンナノファイバー(CNF)の磁性評価は、極めて困難である。なぜならば、粒子状ナノカーボン物質や活性炭素繊維は生成過程で金属触媒を必要としないのに対して、CNT や CNF は必ず Fe などの磁性金属を触媒として用いるからである。精製しても、ごくわずかに残留する磁性金属が CNT や CNF そのものの磁性評価に大きく影響を及ぼしてしまう。そこで、生成過程から金属混入の可能性がまったくない試料の作製が望まれていた。

(2) 金属触媒を用いない CNT の生成法としては、多層 CNT 発見 (Nature, 354, 56(1991)) のきっかけとなった、アーク放電法を挙げることができる。また 2000 年にはイリノイ大学のグループが、フェノール樹脂を炭化して作製したグラッシーカーボンの細孔中に多層 CNT を発見している (Science 290, 317(2000))。しかし、生成する多層 CNT の量はごくわずか(電子顕微鏡観察で見つかる程度)である。また、完全な無触媒環境での単層 CNT 生成に成功した例としては、2002 年の IBM のグループによる研究(Nano Lett. 2, 1043(2002)) を挙げることができる。彼らは SiC 基板を加熱することによって、その基板その基板表面に水平に単層 CNT が生成することを見出している。しかし、いずれにおいても電子顕微鏡や原子間力顕微鏡でわずかに確認できる程度にしか成長していないのが現状であり、磁性評価は困難である。また、CNF の金属フリー成長に成功した例はこれまでにない。

2. 研究の目的

これまで研究例が極めて少ない、CNT と CNF の磁気特性に本格的に切り込む研究である。それを可能にするのが、研究代表者らが開発した金属触媒をまったく使用しない、「金属フリープラズマ加熱法」と「金属フリー熱化学気相成長(CVD)法」である。本研究は、これらの新規生成法で得られる完全に磁性金属フリーの試料を用いることで、秩序だった一次元ナノカーボン構造体中に存在する強いスピン磁性の特性を解明することが目的である。

研究代表者らは、金属フリープラズマ加熱

法による多層 CNT の無触媒高効率生成に関する研究を報告している。この方法は金属触媒を使用しないにもかかわらず、高純度の多層 CNT を生成できるとともに、一般的な CNT にはない特徴的な構造をしている。すべての CNT の先端がコーン形状であり、中心まで CNT 層が密に詰まっている(鋭端稠密多層 CNT)のである。この特異な先端形状は電界放出顕微鏡法によっても、その構造が明らかとなっている。また、加熱処理を施すと密に詰まった構造から、一定の内径を持った中空の多層 CNT や 2 層 CNT に効率よく変化することを見出している。この CNT は一層がナノグラフェン構造の集合構造であるため、あるいは特異なコーン先端形状であるため、多くのエッジにスピンが局在化していることを最近の実験結果は示唆している。

また研究代表者らは炭素源にエタノールを用いる、いわゆるアルコール CVD 法において二硫化炭素を添加することで、飛躍的に CNF の生成効率が向上することを見出している。金属触媒に微量添加された硫黄は助触媒として、CNT や CNF の成長を促進することは以前から知られていた。ところが添加する二硫化炭素の濃度を増加させたところ、意外にも金属触媒が存在しなくても極めて効率よく多数のファイバー状生成物が成長することが分かった(金属フリー熱 CVD 法)。このファイバー状生成物は反応温度によって異なった構造となり、現在のところ多層 CNT 型とカップスタック型ならびに、これらの二重構造型 CNF の 3 種類であることが確認できている。これまでに国内外問わず CVD 法によって金属触媒を用いることなく、これほど効率よく CNF の生成に成功した例はない。

これら 2 つの方法で得られる CNT と CNF は磁性金属不純物をまったく含んでおらず、それぞれが特徴的なナノグラファイト構造を有しているため、本研究目的である一次元ナノカーボン構造体の磁性評価に極めて適した素材であると考えた。

本研究では、一次元ナノ構造体中のナノグラファイト構造の形状・配向性・大きさに着目し、構造の詳細な解明を行うことを目的とした。また、生成条件や熱処理温度によって構造が変化することがわかっているので、それぞれの試料における磁化率の測定などから磁気特性を明らかにし、構造との関係を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

2 つの新規金属フリー成長法(プラズマ加熱法と CVD 法)で作製可能な一次元ナノカーボン構造体ならびにグラファイトナノプレート(GNP)とグラファイト多面体(GP)粒子の、詳細な構造解析を行った。特にこれまでの構造解析をより発展させ、構成しているナノグ

ラファイト構造に着目し、高分解能透過型電子顕微鏡(TEM)、ラマン分光、X線回折などで、その微細構造を分析した。また、熱処理によってナノグラファイト構造が変化することがわかっているため、同様の手法で各温度での熱処理試料についても構造を調べた。これらの試料について SQUID 高感度磁化測定分析装置により磁化の温度依存性や外部磁界依存性の解明を試みた。

(1) 稠密鋭端多層 CNT は「高周波プラズマ加熱法」で生成できることをすでに見出しているが、装置が大掛かりで生成効率が良くない問題がある。そこで本研究では、より簡便で高効率生成が見込める「アークプラズマ加熱法」の適用を試みた。すでに本方法でも、稠密鋭端多層 CNT を生成できることは確認しているが、さらに詳細な生成条件の検討が必要である。特に生成物の収率や構造は、雰囲気ガス中の水素濃度に依存する可能性があるため、各濃度で得られる生成物の詳細な構造解析を試みた。

さらに同様の条件で生成が可能な GNP と GP 粒子についても詳細な生成条件の検討と、構造解析を行った。GNP を生成する場合は、 H_2 や CO_2 あるいはそれらと Ar との混合ガスを導入した。また PG 粒子を生成する場合は、アルコール蒸気を Ar ガスによりバブリングしてチャンバー内に導入した。放電終了後、チャンバーを室温まで冷却した後、チャンバー内壁に付着した煤を回収した。

(2) 金属フリー熱 CVD 法で生成する CNF に関して、特に注目する構造は、カップスタック型と多層型-カップスタック型の二重構造型の CNF である。カップ型のナノグラフェンが積層した構造であるため CNF 表面近傍にエッジが多数あり、磁性に寄与するスピンの局在化している可能性がある。本研究ではこれらの分析を可能にするため、高純度のメタルフリー CNF の大量合成を試みた。具体的には石英フロストガラスを基板に用いて、その表面への高効率合成を試みた。

4. 研究成果

(1) 「金属フリーアークプラズマ加熱法」に関しては、研究実施計画にある金属フリー多層カーボンナノチューブ(CNT)の生成条件と磁気特性の検討を行う過程で新たに、グラファイトナノプレート(GNP)の高効率形成条件を見出した。

図 1(a)に H_2 中で生成した GNP の TEM 像を示す。 H_2 中で得られた試料の約 90 %が GNP だった。Ar との混合ガス中で放電を行うと生成量は増えたが、GNP の他にわずかであるが GP 粒子やアモルファス炭素($\alpha-C$)粒子が生成

した。生成量が増えたのは、Ar を加えたことで高圧反応場が形成され、未反応のまま気体として流失していた炭化水素種が、効果的に GNP 形成反応に供給されたためであると考えられる。また、Ar により一部で高密度反応場が形成され GP 粒子が生成したことが考えられる。単一の GNP を識別するのは難しいが、湾曲したプレート構造の集合体を観察できた。

CO_2 を雰囲気ガスに用い、大気圧以上で放電を行うことでも GNP が生成した。図 1(b)に CO_2 中で生成した GNP の TEM 像を示す。 CO_2 を用いても GNP をつくり出すことができるが、 H_2 を用いたときに比べ GNP の割合は低く、GNP の他にカーボンナノホーン(CNH)粒子が多数観察された。Ar を加えても生成量、GNP の割合に変化はなかった。しかし、圧力を高くするにつれて GNP は増加する傾向にあることがわかった。また、 CO_2 で得られる GNP の大きさは、 H_2 で得られる GNP の大きさ(約 280 nm)に比べ小さく、約 150 nm であった。

エタノール蒸気中でアーク放電を行った場合は、GP 粒子が生成した。図 1(c)に生成した GP 粒子の TEM 像を示す。GP 粒子は多面体構造をしていることがわかる。その他に GNP や $\alpha-C$ 粒子も観察された。GP 粒子は高密度反応場で形成される傾向があり、電流値やエタノール蒸気を導入するための Ar 流量が高効率生成に重要であると考えている。

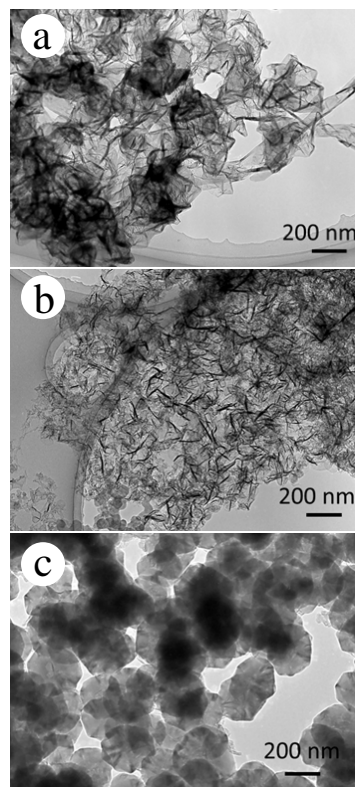


図 1 金属フリープラズマ加熱法で生成した (a)GNP(H_2), (b)GNP(CO_2), (c)GP 粒子。

この金属フリーかつ高純度 GNP の磁気特性を評価したところ、約 0.1kOe の保磁力を観測することができた(図 2)。詳細な生成条件の検討を行い、特に大気圧以上の CO₂ ガス中で放電を行うことでも、GNP が生成できることを見出した。各条件で得られた GNP の結晶性等をラマン分光ならびに X 線回折によって解析した(図 3)。研究期間中に多層 CNT や GNP 構造と磁気特性との関連性を解明するまでには至らなかった。しかし本研究で得られた GNP は、特に高性能二次電池の金属不純物をまったく含まない負極材料として有望であると考えられる。そこで、粉末 GNP の電導度を測定したところ、約 1 S/cm の導電率を得ることができた(図 4)。

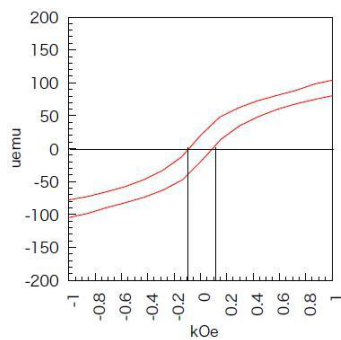


図 2 高純度 GNP の磁気特性評価

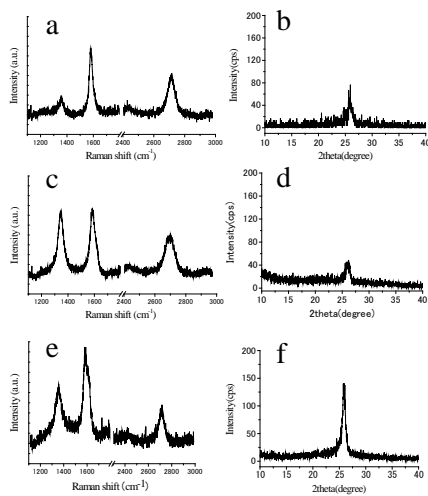


図 3 ラマンスペクトル(a) (c) (e)と XRD (b) (d) (f). それぞれ(a) (b)GNP (H₂), (c) (d)GNP (CO₂), (e) (f)GP 粒子(上から順に図 1 の TEM 像(a) (b) (c)に対応する)。

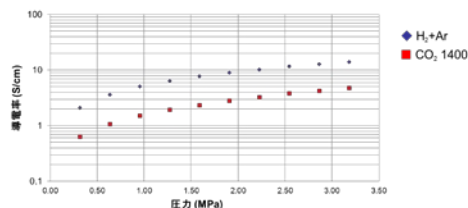


図 4 生成条件の異なる 2 種類の GNP の導電率測定

(2) 「金属フリー熱化学気相成長法」で得られるカーボンナノファイバー(CNF)に関しては、不純物の有無をより明確にするため、X線光電子分光法による元素分析を行った。その結果、わずかに(約 0.02%)硫黄がカーボンネットワークにドーブされていることが明らかとなった。この CNF の構造と磁気特性との関連を、研究期間中に明確にすることはできなかった(図 5)。それは生成量が極めて少ないためであり、生成法の改良を行った。

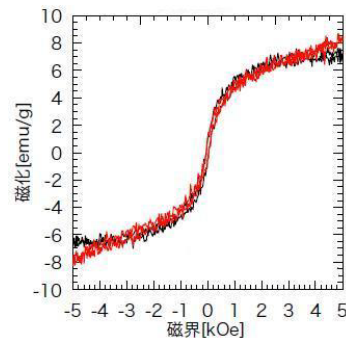


図 5 金属フリーCNF の磁気特性評価

石英フロストガラス(図 6(a))を石英ポートに乗せ、エタノール導入量 90 sccm、二硫化炭素導入量 10 sccm、成長温度 900°C、成長時間 30 min の条件で CVD 法を行った。反応後の石英フロストガラス表面には、極めて多くの金属フリーCNF が形成された(図 6(b))。図 6(c)と(d)に石英フロストガラス表面に成長した CNF の SEM 像と TEM 像を示す。

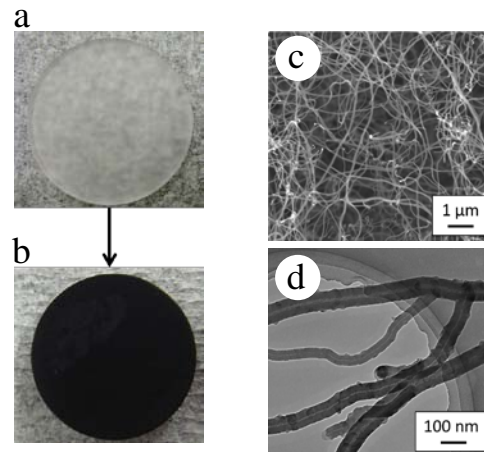


図 6 (a)改良型基板として用いた石英フロストガラス、(b)石英フロストガラス表面に生成した金属フリーCNF、(c)その SEM 像と (d)TEM 像。

従来法(石英細管使用)の生成量と改良法の生成量を比較するために、反応に関わる表面積をもとに生成効率を計算した。従来法の生成効率が $4.126 \times 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$ 、改良法の生成効率が $1.273 \times 10^{-1} \text{ mg/cm}^2$ であった。つまり、石英フロストガラス表面に従来の約 30 倍の高効率生成を可能にしたことになる。この成果

により、今後の分析評価へ展開できる結果を得ることができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

(1) 小塩明, メタルフリー熱 CVD 法によるカーボンナノチューブの成長, ケミカルエンジニアリング, 査読無, 56, 2011, 364-369

[学会発表] (計4件)

① 富谷利信, 館宏明, 小塩明, 小海文夫, “アーク放電法によるプレート状および多面体状グラファイト粒子の高効率生成”, 第39回炭素材料学会年会, 2012年11月28日~30日, 長野市生涯学習センターTOiGO (長野)

② 小塩明, “機能性ナノカーボン物質の創製とその特性評価”, 日本分析化学会中部支部三重地区講演会 (招待講演), 2012年09月28日, 三重大学 (津)

③ 小塩明, バック ドク クウン, 鈴木健太郎, 菊池理世, 小海文夫, “メタルフリー熱 CVD 法によるリチウムイオン電池負極用シリコン粒子の処理”, 第59回応用物理学関係連合講演会, 2012年3月15日~18日, 早稲田大学早稲田キャンパス (東京)

④ Bach Duc Cuong, 鈴木健太郎, 菊池理世, 小塩明, 小海文夫, “メタルフリー熱 CVD 法によるシリコン粒子へのファイバーの成長とリチウムイオン電池負極評価”, ナノ学会第9回大会, 2011年6月2日~4日, 北海道大学学術交流会館 (札幌市)

[図書] (計1件)

(1) 小塩明 (分担執筆), コロナ社, カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック (1. CNTの作製, 1.4 その他の作製法, 1.4.2 プラズマフレーム加熱), 2011, pp.55-57

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小塩 明 (KOSHIO AKIRA)

三重大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号： 70362358