

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 23 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656471

研究課題名(和文)カーボンナノチューブの気相コーティングプロセスの開発

研究課題名(英文)Development of a gas phase coating process for carbon nanotubes

研究代表者

島田 学 (SHIMADA, Manabu)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70178953

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノチューブ(CNT)の表面を異物質でコーティングすることに関心が高まっている。本研究では、CNTを気中浮遊状態でコーティングするプロセスの開発を行った。プラズマ反応を行うガス中にCNTを流通させたところ、CNT表面に均一なコーティング層を形成できた。プロセスの条件がコーティングの性状に及ぼす影響も明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Coating of the surface of carbon nanotubes (CNTs) with foreign material is attracting the attention of many people. In this study, a process was developed in which CNTs were coated while suspended in gas. When CNTs were dispersed in the gas undergoing plasma-enhanced chemical reaction, a uniform coat was formed successfully on the CNT surfaces. The effects of the process conditions on the properties of the coat were also clarified.

研究分野：化学工学、エアロゾル科学・工学

キーワード：ナノ材料 複合材料・物性 被覆 プラズマ反応 エアロゾル

### 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ (CNT) は、優れた機械的強度や熱伝導性、および特異な物理・化学的物性、電気・電子特性などのために、様々な分野で用いられ、新用途の展開も進んでいる。CNT は、単体で利用されるほか、金属、セラミックスなどの別の物質と複合化することが有用な場合が多い。CNT の異物コーティングはその例であり、CNT をフィラーとして基材中に分散したコンポジット材料では、基材との密着性を改善するために、基材となじみの良い材料で覆うことが試みられている。被覆物質は、CNT の耐酸化性や耐薬品性、一部の金属との反応性を改善するための保護膜の役割を果たす場合もある。CNT は触媒のカーボン担体としても用いられるが、表面に触媒粒子を担持することも、CNT コーティングの一種とみなせる。

CNT のコーティングは、CNT 粉体の反応性物質との混合粉碎、蒸気浴による表面改質・反応析出などの固相処理や、めっき等による液相析出法で行われている。しかしながら、いずれの方法もコーティング物質の種類の制約が大きい。また、混合粉碎では CNT に与える機械的ダメージが、液相法ではめっき浴液による環境・健康負荷が問題となり得る。液中で CNT を他物質のナノ粒子と凝集付着させる方法も試みられているが、液中粒子間力で生じた付着の安定性に懸念が残る。

実施者は、以上の背景をふまえ、CNT のコーティングを気相プロセスで行えれば、既存プロセスの問題点の解決につながると考えて、最近可能となった CNT の気相分散法を利用して、浮遊状態でガスの化学反応によって被覆する本研究課題のアプローチを着想したものである。

### 2. 研究の目的

本研究では、液相分散した CNT を噴霧乾燥プロセスで気中分散して得られた CNT エアロゾルを、反応性の高いプラズマ場に導入し、プラズマ反応で生じた析出物によりコーティングするプロセスを開発することを目的とする。そのためにまず、プラズマを形成する減圧場に、噴霧乾燥プロセスで生じさせたエアロゾルを導入するための装置設計を行う。次いで、プラズマ中に CNT エアロゾルと反応性ガスを同時供給して、被覆の状態を調べる試験を実施する。これにより、プロセス条件と、CNT の被覆状態との関係を明らかにする。以上の検討をふまえて、本プロセスにおける被覆の機構・特徴を明らかにする。

### 3. 研究の方法

本実験で用いた、マイクロ波プラズマを用いた、CNT の浮遊コーティングの実験系の概略を図 1 に示す。反応器はキャビティと呼ばれるマイクロ波プラズマ共振器の中に石英管を通した構造をしており、共振器内に 2.45 GHz のマイクロ波を導くことで管内に非平

衡プラズマを発生させた。多層 CNT (MWCNT) は分散剤を添加したイオン交換水中に分散させ懸濁液とし、これをシリンジからキャピラリーを通して 2 流体ノズルへと送り、He ガスで噴霧しプラズマ場へと供給した。被覆物の原料となる有機金属蒸気は、He と O<sub>2</sub> に同伴させて管に供給した。管下流部に設置した Si 基板やフィルターで、プラズマ場から流出してきた生成物を捕集した。

捕集物は、走査型電子顕微鏡 (SEM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察を行った。また、組成や結合を確認するために、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) やフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) を用いた分析を行った。

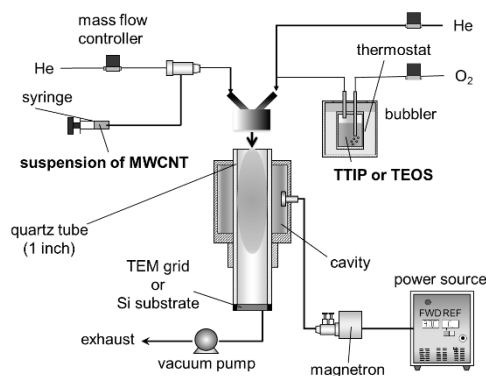


図 1 実験系の概略図

### 4. 研究成果

#### (1) CNT 噴霧条件の検討

図 2 に、有機金属蒸気を供給せず、CNT エアロゾルのみを供給した場合の捕集物の SEM 像を示す。CNT 懸濁液の供給、噴霧、および液滴乾燥に関わる条件を適切に選ぶと、図 2(a) が示すように、CNT を良く分散した状態で反応器に供給できた。ある濃度までは、懸濁液中の CNT 濃度を高くすると、分散状態を保ったまま、捕集量を増加させることができた (図 2(b), (c))。

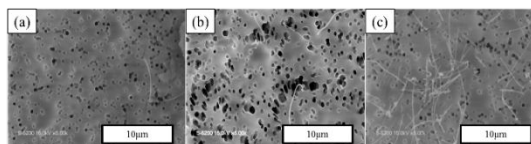


図 2 CNT のみを供給した場合の捕集物の SEM 像(懸濁液中の CNT 濃度: (a) 0.0025 wt%, (b) 0.005 wt%, (c) 0.01 wt%)

#### (2) 複合物の合成

被覆物の原料としてチタニウムテトライソプロポキシド (TTIP) を用いて、CNT エアロゾルと TTIP の同時供給による複合物の合成を行った。得られた複合物の SEM 像を図 3 に示す。CNT 上に固相がコーティングされた複合物が捕集できた。堆積実験の時間

を変化させてコーティング層の厚みの変化を観察したが、厚みには有意な変化が見られなかった。このことから、CNTのコーティングは浮遊状態で完了していると結論づけられた。

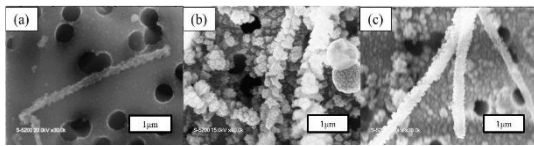


図3 合成した複合物のSEM像

### (3) 被覆物の形態と組成

図4(a), (b)に複合物のTEM像を示す。これらより、CNTはサイズが数nm~数十nmの粒子でコーティングされていることが確認できた。また、図4(c)に示したEDXによる元素分析結果から、被覆物はTiとOで構成されていることがわかった。

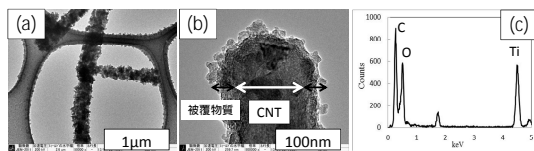


図4 複合物の形態と組成；(a) 低倍率TEM像、(b) 高倍率TEM像、(c) EDX分析結果

### (4) 被覆原料濃度の影響

CNTの被覆物が粒子状の構造になる理由を考察した。原子層堆積法でCNTと表面構造の同じグラフェンにTiO<sub>2</sub>を堆積させたとき、TiO<sub>2</sub>は島状構造で析出すると報告されている。これは、TiO<sub>2</sub>の前駆体ないしTiO<sub>2</sub>分子が表面拡散を経て局所的に集積し、そこで核を形成し粒子として成長するためと考えられている。そこで、本研究の被覆物の形成過程でも同様のことが生じたと考え、コーティングの機構を考察し図5に示した。反応場に供給された気体原料は、気相中およびCNT表面で反応する。表面に到達した被覆物や前駆体は表面拡散を経て核を生成する。この核を出発点として堆積物が成長していくため、粒子状のコーティングとなると考えた。

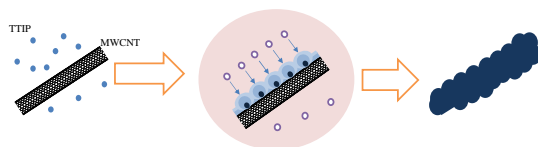


図5 コーティング機構の概念図

そこで、原料濃度の違いによって粒子の成長速度を制御できると考え、これによって被覆物の粒子径、すなわちコーティングの粗さを制御できるのではないかと考えた。図6に原料濃度を変化させて合成した複合物の

SEM像を示す。原料濃度が高いほど、より大きな粒子でコーティングされていることが分かった。これは、原料濃度が高いほど粒子が大きく成長したためである。ただし原料濃度が低すぎると、CNTは被覆されなかった。これらのことから、原料濃度が被覆物の構造に大きな影響を与えることが分かった。

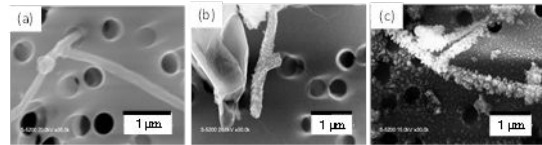


図6 原料濃度による被覆物の形態の変化 (a)  $3.14 \times 10^{-3}$  mol%、(b)  $7.34 \times 10^{-3}$  mol%、(c)  $10.5 \times 10^{-3}$  mol%)

### (5) 他物質でのコーティング

本プロセスの汎用性を確認するため、SiO<sub>2</sub>及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>によるCNTのコーティングを試みた。

SiO<sub>2</sub>コーティング：原料としてテトラエトキシシラン (TEOS) を用いた。生成した複合物の図7(a)のSEM像より、TiO<sub>2</sub>のときと比べて滑らかなコーティングとなっていることがわかった。図7(c), (d)に示したEDXでの元素分析結果から、SiO<sub>2</sub>でCNTをコーティングできていることが確認できた。図7(b)のTEM像は、被覆物はTiO<sub>2</sub>のような粒子状ではなく緻密なコーティングになっていることを示している。これは、TEOSがTTIPに比べてCNT表面での反応性が高いため、緻密に析出していったものと考えられる。

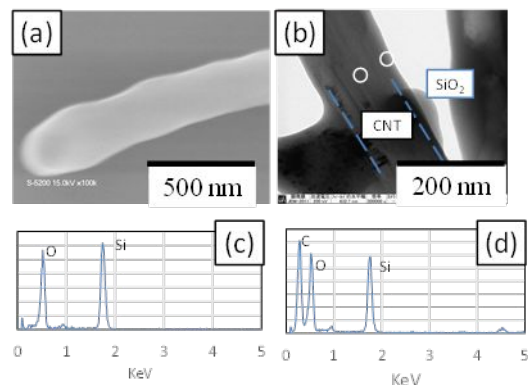


図7 SiO<sub>2</sub>コーティングで得られた捕集物 (a) SEM像、(b) TEM像、(c) 外殻部のEDX分析結果、(d) 中心部のEDX分析結果)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>コーティング：原料としてアルミニウムのアルコキシドを用いた。結果を図8に示す。図8(a), (b)のSEM像およびTEM像から、CNT全面を均一にコーティングできたことがわかる。また、図8(c)のEDXによる元素分析結果より、被覆物はAlとOで構成されていることも確認された。このことから、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>によるコーティングも可能なことがわかった。

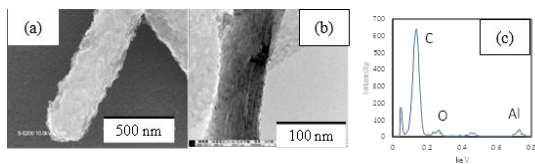


図 8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーティングで得られた捕集物 (a) SEM 像、(b) TEM 像、(c) EDX 分析結果)

#### (6) 被覆原料の影響

TiO<sub>2</sub> と SiO<sub>2</sub> のコーティングにおいて、金属原子に結合しているアルコキシ基の炭素数が異なる金属アルコキシドを被覆原料として用いた。

TiO<sub>2</sub> コーティング：結合しているアルコキシ基の炭素数が 2 であるチタニウムテトラエトキシド (TTE) を用いてコーティングを行い、TTIP (アルコキシ基の炭素数が 3) との比較を行った。TTIP による被覆は粒子状構造であったが、TTE の場合は、連続的で緻密な構造となった。

SiO<sub>2</sub> コーティング：結合しているアルコキシ基の炭素数が 4 のテトラブトキシシラン (TBOS) を用いてコーティングを行い、炭素数 2 の TEOS と比較した。TEOS を用いた場合は連続的な緻密なコーティングであったのに対し、TBOS を用いた場合は粗い構造のコーティングとなった。

以上より、TiO<sub>2</sub> と SiO<sub>2</sub> のどちらのコーティングの場合でも、結合しているアルコキシ基の炭素数が少ない原料の方が、被覆物の形態が滑らかとなることがわかった。TTIP のような金属アルコキシドは、おおむね、金属に結合しているアルコキシ基の炭素数が少ないほど反応速度が大きいことが知られている。このことから、CNT 表面での被覆物析出過程について考察した。原料の反応速度が小さい場合には、CNT 表面に到達した被覆物の分子ないしその前駆体が表面拡散と核形成を経て微粒子を生成するため、多数の粒子から成る被覆層になったと考えられる。他方、原料の反応速度が大きい場合には、被覆物質の表面への到達密度、頻度が大きくなるため、表面拡散を待たずに堆積層が形成されていく。そのため、粒子状成長が抑制され、滑らかな被覆となったと考えられる

#### <引用文献>

Sun, X. et al., Atomic Layer Deposition of TiO<sub>2</sub> on Graphene for Supercapacitors, J. Electrochem. Soc., 159, 2012, A364-9.

#### 5. 主な発表論文等

##### [雑誌論文](計 3 件)

1. Masaru Kubo, Hirofumi Kadomura, Manabu Shimada, In-Flight Coating of Multi-Walled Carbon Nanotubes, Mater.

Let., 査読有, 155, 2015, pp114-117, 10.1016/j.matlet.2015.04.137

2. Masaru Kubo, Yuuki Mantani, Manabu Shimada, Effects of Annealing on the Morphology and Porosity of Porous TiO<sub>2</sub> Films Fabricated by Deposition of Aerosol Nanoparticles, J. Chem. Eng. Japan, 査読有, 48, 2014, pp698-705, 10.1252/jcej.14we197

3. Masaru Kubo, Yuu Ishihara, Yuuki Mantani and Manabu Shimada, Evaluation of the Factors that Influence the Fabrication of Porous Thin Films by Deposition of Aerosol Nanoparticles, Chem. Eng. J., 査読有, 232 2013, pp221-227, 10.1016/j.cej.2013.07.097

##### [学会発表](計 19 件)

1. Manabu Shimada, Masaru Kubo, Yuki Mantani, Hidetaka Masuda, Fabrication and Annealing of Porous TiO<sub>2</sub> Films Consisting of Nanoparticles Deposited in Gas-phase, 2015 Asian Aerosol Conference (招待講演), 2015 年 6 月 24 日~27 日, 金沢東急ホテル(石川県金沢市)

2. Masaru Kubo, Hirofumi Kadomura, Manabu Shimada, Preparation of SiO<sub>x</sub> Layer on Carbon Nanotubes by In-flight Coating, 2015 Asian Aerosol Conference, 2015 年 6 月 24 日~27 日, 金沢東急ホテル(石川県金沢市)

3. 久保優、角村洋文、島田学、浮遊コーティング法によるカーボンナノチューブ上への金属酸化物層の形成化学工学会第 80 年会 2015 年 3 月 19 日~21 日、芝浦工業大学(東京都江東区)

4. 田井悠介、増田英高、久保優、島田学、気中混合堆積による Ag-TiO<sub>2</sub> ナノ粒子膜の作製、第 17 回化学工学会学生発表会(徳島大会)、2015 年 3 月 7 日、徳島大学(徳島県徳島市)

5. Masaru Kubo, Hirofumi Kadomura, Manabu Shimada, In-flight Coating of Carbon Nanotubes with Metal-oxide Films by PECVD, International Workshop on Nanodevice Technologies 2015, 2015 年 3 月 3 日, 広島大学(広島県東広島市)

6. 田口智也、久保優、島田学、気固原料 PECVD 法で合成した複合光触媒膜の性状評価、化学工学会中国四国支部大学院生発表会 2014 年 12 月 5 日、RCC 文化センター(広島県広島市)

7. 田口智也、久保優、島田学、気固原料 PECVD によるナノ複合膜の合成制御と光触媒活性評価、化学工学会第 46 回秋季大会、2014 年 9 月 17 日~19 日、九州大学(福岡県福岡市)

8. Masaru Kubo, Hirofumi Kadomura, Manabu Shimada, In-flight TiO<sub>2</sub> Coating of Carbon Nanotubes by PECVD, 2014 International Aerosol Conference, Aug.

- 28-Sep. 2, 2014, Busan (South Korea)
9. Manabu Shimada, Masaru Kubo, Masanori Horie, Yasuo Morimoto, Takeshi Sasaki, Preparation of Aerosol Particles for Inhalation Tests by Spray-drying Combined with Droplet Breakup, 2014 International Aerosol Conference, Aug. 28-Sep. 2, 2014, Busan (South Korea)
10. 二反田努、久保優、島田学、長池宏史、減圧環境下に浮遊するナノ粒子の測定手法の開発、第 31 回エアロゾル科学・技術研究討論会 2014 年 8 月 6 日～8 日、筑波大学(茨城県つくば市)
11. Masaru Kubo, Yuuki Mantani, Yui Ishihara, Manabu Shimada, Fabrication of Porous TiO<sub>2</sub> Films by Nanoparticle Deposition in Gas-phase, 8th Asian Aerosol Conference, Dec. 3-5, 2013, Sydney (Australia)
12. 角村洋文、久保優、島田学、カーボンナノチューブの浮遊コーティング、化学工学会第 45 回秋季大会、2013 年 9 月 18 日、岡山大学(岡山県岡山市)
13. 萬谷勇樹、久保優、島田学、ナノ粒子堆積膜の焼成による構造制御、化学工学会第 45 回秋季大会、2013 年 9 月 18 日、岡山大学(岡山県岡山市)
14. 久保優、石原悠、萬谷勇樹、島田学、異種ナノ粒子の気相堆積による薄膜の形成、第 30 回エアロゾル科学・技術研究討論会 2013 年 8 月 29 日、京都大学(京都府京都市)
15. 久保優、唐崎健太郎、島田学、気固原料の同時供給による複合膜の合成、化学工学会第 78 年会、2013 年 3 月 17 日、大阪大学(大阪府豊中市)
16. 久保優、石原悠、萬谷勇樹、島田学、ナノエアロゾル粒子の混合堆積による薄膜の形成、化学工学会第 78 年会、2013 年 3 月 17 日、大阪大学(大阪府豊中市)
17. 島田学、ナノサイズ物質の気相堆積による表面形成、化学工学会第 44 回秋季大会(招待講演)、2012 年 9 月 21 日、東北大学(宮城県仙台市)
18. 唐崎健太郎、山本洋彰、久保優、島田学、気固原料 CVD による複合膜の合成と形態制御、第 29 回エアロゾル科学・技術研究討論会、2012 年 8 月 28 日、北九州学術研究都市会議場(福岡県北九州市)
19. 石原悠、萬谷勇樹、久保優、島田学、気相合成ナノ粒子を用いた空隙膜の形成と制御、第 29 回エアロゾル科学・技術研究討論会、2012 年 8 月 28 日、北九州学術研究都市会議場(福岡県北九州市)

〔図書〕(計 1 件)

1. 小幡誉子、坂根稔康、飛永芳一、八巻努、吉村英徳、大竹一男、三原豊、夏目秀視、式田光宏、上野浩晶、高橋智一、中里雅光、黒野 祐一、金井靖、柴田隆行、深水秀一、永井萌土、原景子、島田学、久保優 他、技術

情報協会、注射剤・経口製剤に代わる新しい薬剤投与デバイスの開発、2014、363

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

島田 学 (SHIMADA, Manabu)  
広島大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号：70178953

### (2) 研究分担者

久保 優 (KUBO, Masaru)  
広島大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号：00633752

### (3) 連携研究者

磯本 良則 (ISOMOTO, Yoshinori)  
広島大学・大学院工学研究院・准教授  
研究者番号：40127626