

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 17 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630358

研究課題名(和文)単層カーボンナノチューブの火炎合成への挑戦

研究課題名(英文)Challenge for flame synthesis of single-wall carbon nanotubes

研究代表者

野田 優 (NODA, Suguru)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：50312997

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：単層カーボンナノチューブ(単層CNT)は、直径1 nm前後の1次元ナノ材料で、多様な応用が期待されている。金属ナノ粒子を触媒に用いた化学気相成長(CVD)法が主流の合成法だが、数万円/gと非常に高価で実用化していない。本研究では、カーボンブラックやフラーレンの量産に実績がある火炎合成法により単層CNT合成に挑んだ。予混合火炎によりフェロセンを瞬時に熱分解して鉄蒸気を発生、硫黄を含むアルゴンガスと瞬時に混合して1000-1400℃に冷却してFe触媒粒子を核生成し、予熱したメタンガスと混合してCVDを行う独自設計により、単層CNTの合成を実現した。

研究成果の概要(英文)：Single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) are an one dimensional nanomaterial having diameter of ~1 nm and various potential applications. Chemical vapor deposition (CVD) using metal nanoparticles as catalyst is a major synthetic method, however SWCNTs are not practically used due to their very expensive price of ~hundreds of dollars per gram. In this research, we tried to synthesize SWCNTs using the flame synthesis method, which has realized mass production of carbon black particles and fullerenes. We proposed and developed an original flame synthesis method in which ferrocene vapor was decomposed into iron vapor instantly by a premixed flame, iron catalyst nanoparticles were nucleated by instant cooling of the iron vapor to 1000-1400℃ by mixing the flame gas with argon gas containing sulfur vapor, and CNTs were synthesized by mixing preheated methane gas with the iron catalyst nanoparticles. Our original method actually yielded SWCNTs.

研究分野：化学工学・材料プロセス

キーワード：単層カーボンナノチューブ 火炎合成 連続合成 化学気相成長法 ナノ粒子触媒

1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ(単層 CNT)は、直径 1 nm 前後で長さがミリメートルスケールにもなる究極の 1 次元材料である。良導性・高引張強度・化学的・熱的安定性という無機の特徴と、軽量性・柔軟性・印刷適合性など有機の特徴を併せ持ち、多様な応用が期待されているが、数万円/g と金より高価で実用化していない。金属ナノ粒子を触媒に用いた化学気相成長(CVD)法が主流の合成法だが、量産出来ていない。実用化済みの気相成長炭素繊維と比べ、単層 CNT は長さあたりの質量が数万分の 1 と軽量であり、しかも触媒は直径 1~2 nm 前後と微小で容易に拡散・凝集するため、触媒の供給濃度を単純には向上できない難題もある。一方、火炎合成法はカーボンプラックやフラーレンの量産に実績があるものの、CNT 合成では成功していない。高温では無触媒反応が促進され粒子状カーボンは得易いが、触媒反応による単層 CNT 合成を促進するのは容易ではないと代表者は考えている。

2. 研究の目的

代表者はこれまでに、予混合火炎で触媒原料蒸気を瞬時に分解し、炭素原料に吹き込み 1200 °C 程度に“急冷”して触媒粒子を高密度に核発生させ、火炎下流で CNT を成長させるというオリジナルなプロセスを発案・開発し、僅かな収量ながらも単層 CNT の合成に成功した。本研究では、火炎下流にて十分な滞留時間を確保し、単層 CNT の成長を促すことで、質・量ともに優れた単層 CNT の火炎合成法の基礎技術を確認することを目的とする。

3. 研究の方法

本プロジェクト開始前は、図 1 の実験装置を用いて少量ながら単層 CNT の合成に成功していた。しかし、反応ガスの速やかな冷却による CNT 成長の停止や、触媒原料蒸気と炭素源の直接の接触による触媒失活等が低収量の原因と考えられた。

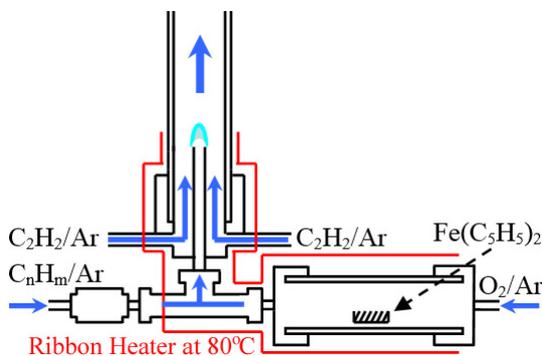


図 1. 本研究開始前の火炎合成装置

そこで本研究では以下の項目を検討し、単層 CNT の収量向上を目指した。

- (1) 加熱炉の併設による CNT 成長時間の確保
- (2) 触媒核生成促進ガスによる触媒活性向上
- (3) CVD ガスの予熱による CVD 温度場制御と、触媒核生成促進ガスへの助触媒添加

4. 研究成果

(1) 加熱炉の併設による CNT 成長時間の確保
本研究では安全性確保と研究資材の節減のため、内径 1~2 mm の細いバーナーを用いて検討を進めた。小型装置のため、周囲への伝熱により反応ガスが速やかに冷却することが、CNT の収量向上のための課題であった。

そこで、図 2 のように火炎合成装置に電気炉を併設した。なお、将来的な実用装置では電気炉の代わりに断熱材を用いる計画である。C₂H₄/O₂/Ar 予混合火炎の 2000~3000 °C の高温場にて、フェロセン Fe(C₅H₅)₂ を瞬時に分解して Fe 蒸気を生成し、CVD 原料ガスの C_mH_n/Ar と混合して 1000~1400 °C に冷却して Fe 粒子を生成し、その下流の電気炉部分にて CNT を成長させる設計である。

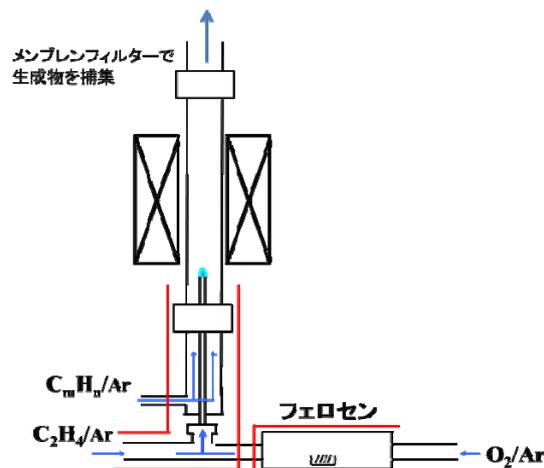


図 2. 電気炉を併設した火炎合成装置

図 3 にメンブレンフィルター上に捕集した生成物の走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す。従来法と同じ加熱炉を常温設定した際は、外管の C₂H₂/Ar 原料を 260 sccm に設定した際に CNT 収量が最も高く、加熱炉の温度を上げると CNT は生成せずに煤が生じた。温度が高くなりすぎたためである。外管流量を 300 sccm と増やすと加熱炉 750 °C 設定にて CNT が良好に生成した。

図 4 に、生成物のラマンスペクトルを示す。CNT のグラファイト構造由来の G-band ピークが強くシャープで、欠陥由来の D-band ピークが小さいほど、CNT の結晶性が良いことになる。また、100~300 cm⁻¹ 付近の RBM (radial breathing mode) ピークは単層 CNT 特有であり、このピークの発現から単層 CNT の生成が分かる。

電気炉非加熱で外管流量 260 sccm の条件での G/D 比 5.1 に比べ、電気炉 750 °C で外管流量 300 sccm の時の G/D 比は 22.2 と大きく改善し、良質な単層 CNT が生成したことが分かった。しかし CNT の収量は依然として小さく、更なる改善に向けて項目(2)を検討した。

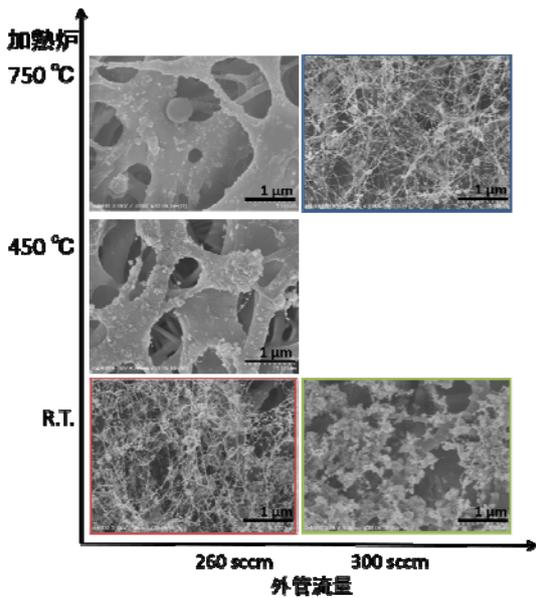


図 3. 電気炉併設で合成した CNT の SEM 像

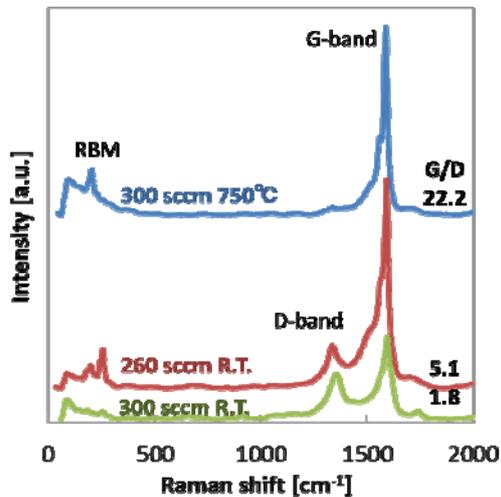


図 4. 図 3 の CNT のラマンスペクトル

- (2) 触媒核生成促進ガスによる触媒活性向上予混合火炎で Fe 蒸気を発生した後、1000–1400 °C への“急冷”で微小な Fe ナノ粒子を高密度に生成することを狙っている。但し Fe 触媒は炭化失活に弱いため、触媒核生成促進ガスを付加した図 5 の装置で検討を続けた。

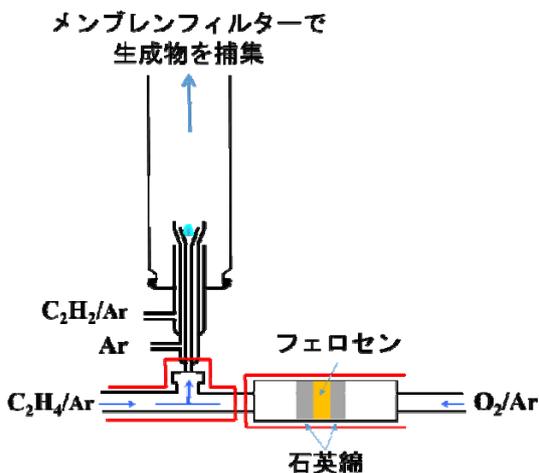


図 5. 触媒核生成促進ガス付・火炎合成装置

図 6 に生成物の SEM 像を示す。ここで示した温度は、燃焼熱をガスの熱容量で割ったものであり、実際の温度や断熱火炎温度と異なる。ガス組成が種々変わる火炎合成にて、実際の温度のフルシミュレーションは困難であり、一方でガス添加による温度変化等の見積りはこの単純な定義の温度が便利である。条件 G にて最も良質な単層 CNT が得られた。図 7 に、条件 G にて 20 分間合成して捕集した CNT のラマンスペクトルを示すが、G/D 比は 17 と良好で、単層 CNT 特有の RBM ピークもはっきりと現れた。しかし CNT の収量は依然として少なく、この触媒核生成促進ガス(図 5)と、電気炉併設(図 2)を掛け合わせた、項目(3)を検討した。

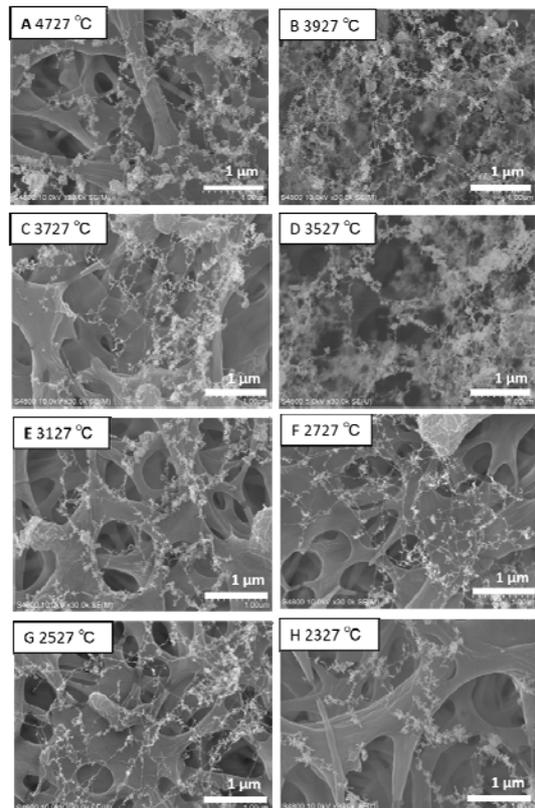


図 6. 触媒核生成促進ガスを用いて合成した CNT の SEM 像

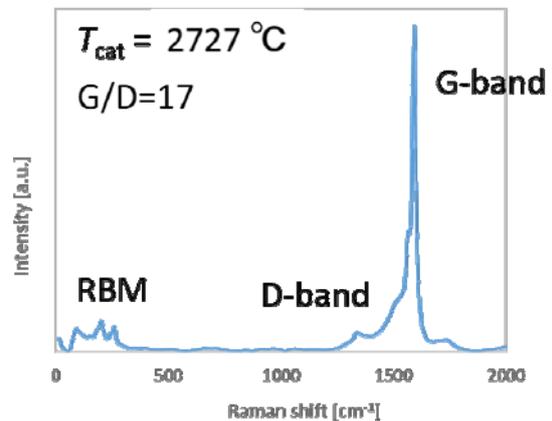


図 7. 図 6G の CNT のラマンスペクトル

(3) CVD ガスの予熱による CVD 温度場制御と、触媒核生成促進ガスへの助触媒添加

上記の検討結果を踏まえ、図 8 の装置を設計・作製し、合成検討を行った。下部の $C_2H_4/O_2/Ar$ 予混合火炎にてフェロセンを分解して Fe 蒸気を発生し、助触媒の硫黄蒸気を含む Ar を触媒核生成促進ガスとして供給して、両者の混合により Fe ナノ粒子(Fe-NPs)を核生成する。更に、二重の反応管の外管に CVD 原料ガスの CH_4/Ar 混合器を上部から供給、予熱した上で Fe ナノ粒子と速やかに混合し、反応管内管の下部から上部へと流通時に CNT を合成するというものである。硫黄は浮遊触媒 CVD 法にて、CNT 成長を促進する実績のある助触媒であり、Fe の表面エネルギーを下げることで、Fe ナノ粒子の核生成を促進すると代表者は考えている。

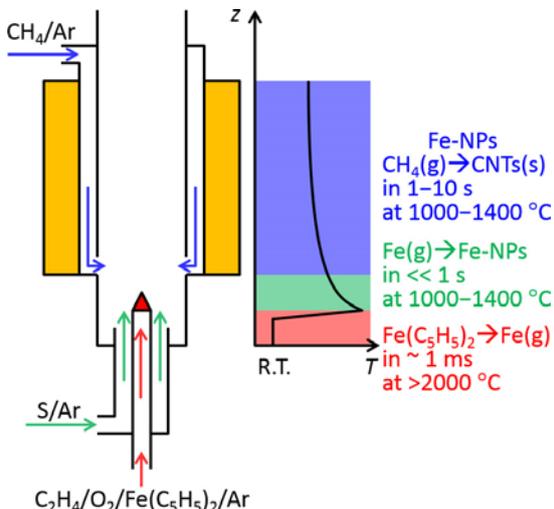


図 8. CVD ガスの予熱機構および触媒核生成促進ガス付・火炎合成装置と、想定する反応機構

本装置を用いて合成した CNT の典型的な SEM 像およびデジタルカメラ像を図 9 に示す。CVD ガスを十分に予熱できるため、より低活性な CH_4 を炭素原料に用い、電気炉 $900^\circ C$ 設定で行った。図中の S/Fe 比は、SEM 測定時のエネルギー分散 X 線分光(EDS)による組成分析結果である。CNT の収量が大幅に向上し、CNT が相互に絡まって自立膜を形成した。10 分間の合成により 5 mg 程度の収量が得られた。1 日換算で 0.2-0.3 g 程度であり、より大型の浮遊触媒 CVD のトップクラスの結果に近い収量である。一方で SEM 像により、CNT には多数の Fe ナノ粒子が付着しており、未だ触媒の活性化率が低く混入が多いことが分かる。

図 10 に硫黄添加量を変えて合成した CNT のラマンスペクトルを示す。硫黄を少量添加した S/Fe = 0.04 にて G/D 比が 28 と単層 CNT の質が大きく向上、S/Fe = 0.13 では G/D 比が

14 とやや低下するものの単層 CNT の質と量を両立する現状の最適解と分かった。今後、火炎位置に対し、触媒核生成促進ガス、CVD ガスの混合形式を改善し、触媒利用率を向上、単層 CNT の収量と純度の更なる向上を図る。

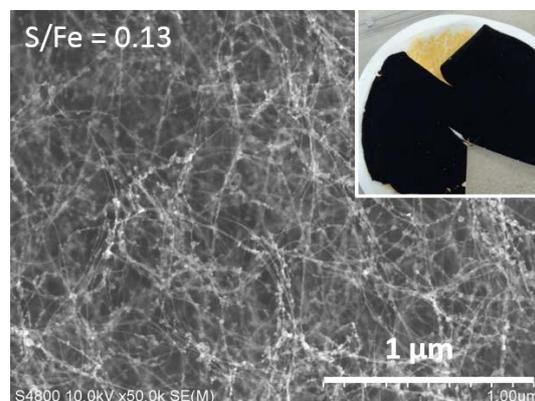


図 9. CVD ガスの予熱機構および触媒核生成促進ガス付・火炎合成装置(図 8)で合成した単層 CNT の典型的な SEM 像およびデジタルカメラ像

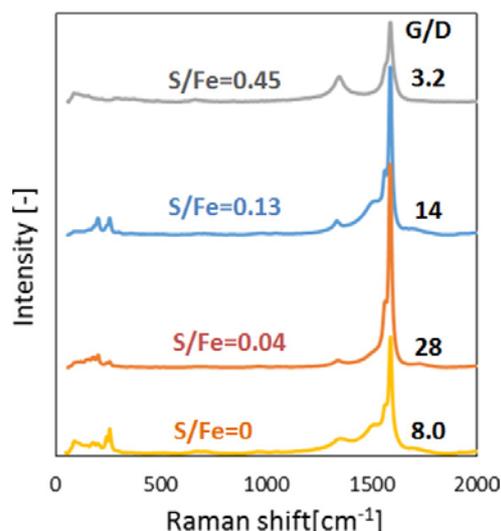


図 10. 単層 CNT 合成での硫黄添加効果

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)

[学会発表] (計 3 件)

- 山口麻衣, 長谷川馨, 大沢利男, 野田優 "Flame synthesis of single-wall carbon nanotube and control over the temperature field and reactions," 「単層カーボンナノチューブの火炎合成と、温度場・反応制御」第 48 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, 1P-19, 東京都文京区, 2015 年 2 月 21 日.
- 山口麻衣, 長谷川馨, 大沢利男, 野田優 「単層カーボンナノチューブの火炎合成と、温度場・反応制御」 化学工学会第 79 年会, SA1P81, 岐阜県岐阜市, 2014 年 3 月 18 日 (本部大会 学生賞 銀賞).

3. ○山口麻衣, 長谷川馨, 大沢利男, 野田優
「単層カーボンナノチューブの火炎合成
と、温度場・反応制御」化学工学会盛岡
大会, P132, 岩手県盛岡市, 2013年8月8
日(学生賞特別賞).

[産業財産権]

○出願状況(計1件)

名称: カーボンナノチューブの製造装置

発明者: 野田 優, 山口 麻衣, 大沢 利男

権利者: 学校法人早稲田大学

種類: 日本国特許出願

番号: 特願 2015-032114

出願年月日: 2015年2月20日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.f.waseda.jp/noda/index-j.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

野田 優 (NODA, Suguru)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号: 50312997

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし