

令和 5 年 6 月 10 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18858

研究課題名(和文)窒化ホウ素ナノチューブの実用合成法の開発

研究課題名(英文)Development of practical production methods of boron nitride 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) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：窒化ホウ素ナノチューブ(BNNT)は絶縁性で無色とカーボンナノチューブ(CNT)と反対の特徴を持つ。両者を組み合わせた多様なデバイスを構想できるが、BNNTは高価である。本研究では安価で扱い易いホウ素源を用いたBNNT合成を検討した。ホウ素と水蒸気の反応でB₂O₂蒸気を、ホウ酸の昇華や水溶液のミスト供給でH₃BO₃蒸気を供給、アンモニア窒素源と金属ナノ粒子触媒を用いて化学気相成長(CVD)法でBNNTを合成したが、質が悪く量も少なかった。そこで安価になったCNTを用いた鋳型合成を検討、ホウ酸水溶液の含浸担持とアンモニアによる窒化でCNT膜をBNでコート、CNTを燃焼除去してBNNT膜を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現状、BNNTは数千の高温で物理的手法により合成されており、1gあたり数万円と非常に高価である。より実用的なCVD法も検討されているが、高価で扱いの難しいホウ素源を用い微量合成することが多い。安価で扱い易いホウ素とホウ酸を用いたホウ素源供給は実用上の価値が高い。また、 $2B(s)+2H_2O(g) \rightarrow B_2O_2(g)+2H_2(g)$ の固-気反応による蒸気供給は、学術的にも意義がある。鋳型合成法は、量産と低コスト化の進んだCNTで予め所望の構造体を作り、BNコートとCNT除去によりBNNT構造体に変換する技術であり、透明エアロゾルフィルタや高耐熱性電池セパレータなどへの応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：Boron nitride nanotubes (BNNTs) are insulating and colorless, opposite to carbon nanotubes (CNTs). Various devices combining both can be envisioned, but BNNTs are expensive. In this study, the synthesis of BNNTs using an inexpensive and easy-to-handle boron source was investigated. Using B₂O₂ vapor from the reaction of boron and water vapor and H₃BO₃ vapor from sublimation of boric acid or mist supply of its aqueous solution, BNNTs were synthesized by chemical vapor deposition (CVD) using ammonia nitrogen as source and metal nanoparticle as catalyst, but of poor quality and in low quantity. Then, the template synthesis was investigated using CNTs, which have become inexpensive. CNT films were coated with BN by impregnation with a boric acid solution and nitridation with ammonia, and BNNT films were obtained by combustion removal of the CNTs.

研究分野：反応工学、材料プロセス、ナノテクノロジー

キーワード：窒化ホウ素ナノチューブ 化学気相成長法 鋳型合成法 実用合成プロセス ホウ素原料 ナノ材料

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

窒化ホウ素ナノチューブ(BNNT)はカーボンナノチューブ(CNT)と同様の円筒状1次元ナノ材料である。BNNTはCNTと同様に優れた引張強度・熱伝導性・安定性を持ち、また直径数nmという細さと数10 μm 以上という長さから、分散・濾過により紙漉きのように容易に自立した柔軟なスポンジ状の不織布を作製できる。一方で、BNNTは絶縁性で無色透明とCNTと反対の特徴も有す。CNTスポンジを導電性の黒色マトリクスに、BNNTを絶縁性の透明マトリクスに用い、各種材料を内部に包含させると、多様なデバイスを自在に構想できる。

CNTは分子構造により金属性と半導体性を示し、電子デバイスなど多様な応用が期待される。1990年代からの膨大な研究開発により合成技術も進歩、多層CNTは化学気相成長(CVD)法で量産され10円/gと安価になった。一方で、BNNTは絶縁性で電子デバイスでの主役たり得ず、研究開発が大幅に遅れていた(2020年10月時点でSciFinderにて、CNTは264千件、BNNTは4千件)。ICPプラズマやアーク放電を用いた数千 $^{\circ}\text{C}$ の高温プロセスによる多層BNNTの試薬販売(数万円/g)が始まったばかりで、CNTの20年前の状況にあった。ナノチューブのCVD合成ではナノ粒子触媒と気体原料が鍵だが、CNTでは各種炭化水素が容易に利用できるのに対し、BNNTでは窒素源は NH_3 が利用できるものの適当なホウ素源がなかった。安価で扱い易いホウ素源の開拓と、それにあった触媒・プロセス開発がBNNTの実用合成の鍵であった。

2. 研究の目的

本研究では、安価で取り扱いの容易なホウ素源を開発し、CVD法や鋳型合成法により1000 $^{\circ}\text{C}$ 程度の比較的低温でのBNNT合成を実現することを目的とした。

3. 研究の方法

安価で扱い易いホウ素源の供給方法として、ホウ素Bと水蒸気の反応による B_2O_2 蒸気生成と、ホウ酸 $\text{B}(\text{OH})_3$ の昇華・蒸発や水溶液のミスト供給による蒸気供給を提案し、 NH_3 との反応によるBNNT合成を検討した。BNNT合成の手法として、基板上担持触媒を用いた方法(1)、浮遊触媒を用いた方法(2)、およびCNTを鋳型に用いた鋳型合成法(3)を検討した。

(1) 担持触媒でのBNNTのCVD合成の深化

まず、既報の $2\text{B}_2\text{O}_3(\text{l})+2\text{B}(\text{s})\rightarrow 3\text{B}_2\text{O}_2(\text{g})$ をホウ素源とし、CNT合成で実績のある Fe/AlO_x 触媒を用いてBNNT合成に取り組んだ。 $\text{B}_2\text{O}_2(\text{g})$ の蒸気圧を高めるには1050 $^{\circ}\text{C}$ 程度の高温が必要で、 Fe 触媒が AlO_x 担体と反応して失活した。そこで Fe と反応しない黒鉛シート上に Fe を担持してBNNT合成に取り組んだ。

一方、黒鉛と Fe は相互作用が低いため、 Fe 粒子は凝集し密度が低下する。ホウ酸は蒸気圧が高いため、CVD温度を下げて Fe と Al_2O_3 の反応を抑えてBNNTの合成を試みた。また、 $2\text{B}(\text{s})+2\text{H}_2\text{O}(\text{g})\rightarrow \text{B}_2\text{O}_2(\text{g})+2\text{H}_2(\text{g})$ も熱力学的に進むため、この方法でもホウ素源を供給しBNNTの合成を試みた。

(2) 浮遊触媒でのBNNTのCVD合成への挑戦

上述の触媒と担体の反応の問題を解決するもう一つの手段として、反応ガス中に触媒粒子を浮遊させて合成する浮遊触媒CVD(FCCVD)法も検討した。ホウ酸蒸気とフェロセン蒸気とアンモニアを反応器に供給し、反応器内で Fe 粒子を形成、 Fe 粒子を触媒にBNNT合成を試みた。

(3) CNTを鋳型したBNNTの合成とBNNT構造体の作製

CNT表面をBNでコートしてからCNTを酸化除去することで、BNNTを合成できることが分かってきた。CNTの量産と低コスト化が進んだため、この方法は実用的なBNNT合成法となり得る。そこでCNTでネットワーク状薄膜やスポンジ状厚膜を作製し、その構造を反映したBNNT構造体の作製を試みた。ホウ素源蒸気と窒素源の NH_3 を同時供給する方法、およびホウ素源をCNTに堆積した後、 NH_3 と反応させ窒化する方法を検討した。

4. 研究成果

(1) 担持触媒でのBNNTのCVD合成の深化

CNT合成での一般的な温度700~800 $^{\circ}\text{C}$ に対して、BNNT合成は1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上と一般に温度が高いことが知られる。 Fe と反応しない黒鉛基板上に、 Fe の凝集を抑える Al_2O_3 層を薄く形成し、その上に Fe 触媒を担持して高温のCVDに利用できるようにした。蒸気圧が比較的高いホウ酸をホウ素源、アンモニアを窒素源にCVDを実施、短尺なBNNTの成長を確認したが、ホウ酸 $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{g})$ が脱水して酸化ホウ素 $\text{B}_2\text{O}_2(\text{g})$ となり、過剰の水蒸気が発生するため、BNNTの成長の改善は難しかった。一方で固体ホウ素と水蒸気の反応 $2\text{B}(\text{s})+2\text{H}_2\text{O}(\text{g})\rightarrow \text{B}_2\text{O}_2(\text{g})+2\text{H}_2(\text{g})$ による $\text{B}_2\text{O}_2(\text{g})$ 供給を検討、ガスクロマトグラフィーの分析により水蒸気は検出されず、この反応は完全に進行すると判断された。このホウ素源供給法を用い、 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒/黒鉛基板上に、 NH_3 との

反応で BNNT の合成を実現した(図 1)。ただし BNNT が太く短い課題があった。

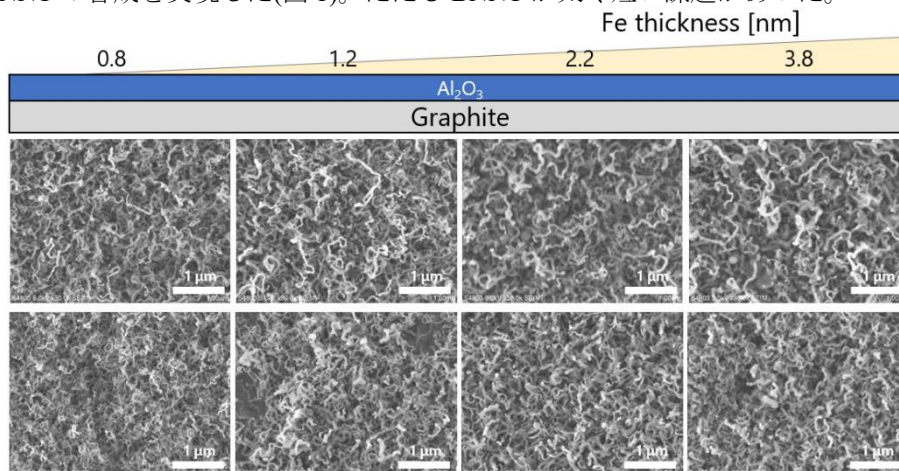


図 1. 固体ホウ素と水蒸気を用いたホウ素源とアンモニア素源により、Fe/Al₂O₃ 触媒/黒鉛基板上に合成した BNNT。Fe 平均膜厚に 0.8–3.8 nm と傾斜をつけることで、BNNT の成長条件を効率的に探索した。

(2) 浮遊触媒での BNNT の CVD 合成への挑戦

担持触媒の活性を高温で維持するのが難しいため、浮遊触媒も検討した。ホウ酸水溶液をミストで反応炉へ供給しホウ酸蒸気を生成、フェロセン蒸気供給により Fe 浮遊触媒を形成し、NH₃ との反応により BNNT 合成を試みた。1100°C の高温で BNNT の生成を確認したが、質・量ともに低かった。

(3) CNT を鋳型した BNNT の合成と BNNT 構造体の作製

方法(1),(2)ともに BNNT の合成はホウ素源と窒素源の触媒反応を同時に制御する必要があり、炭素源のみの触媒反応でよい CNT と比較してとても難易度が高いことが判明した。一方で CNT は流動層法等により大量合成が実現しており、安価になった CNT を鋳型にその表面に無触媒反応で BN を形成する方法のほうが実用化への近道であると判断した。

野田らは BNNT の分散・ろ過で作製したスポンジ状自立膜を耐熱セパレータとして応用、500 °C もの高耐熱を実現している。この応用を見据え、CNT の分散・ろ過で面密度 1 mg/cm²、厚さ約 30 μm の CNT スポンジ膜を作製して鋳型として用いた。比表面積 368 m²/g の CNT 表面を BN で一層コートするには、0.4 mg/cm² のホウ酸量が必要となる。ホウ酸の昇華・蒸発では融点近傍まで加熱して蒸気圧を高めるため、ホウ酸粉末の凝集と脱水により時間を延ばしてもホウ酸の担持量は低いままであった(図 2 左 a)。一方、ホウ酸水溶液のミスト供給では時間に比例して担持量が増えたが、多量の水蒸気が供給されるため CNT が燃焼する問題があった(図 2 左 b)。そこで CNT 膜表面を硝酸で酸化して親水化したうえでホウ酸水溶液を含浸担持したところ、十分量のホウ酸を担持できた(図 2 左 c)。続けてホウ酸を含浸担持した CNT 膜を NH₃ 雰囲気中でアニールしてホウ酸を BN へと変換、さらに CNT を酸素で酸化して除去することで、白色の BNNT 自立膜を得た。なお、この BNNT 膜は元の CNT 膜と比較して強度が落ちているため、柔軟性と強度の向上が今後の課題である。

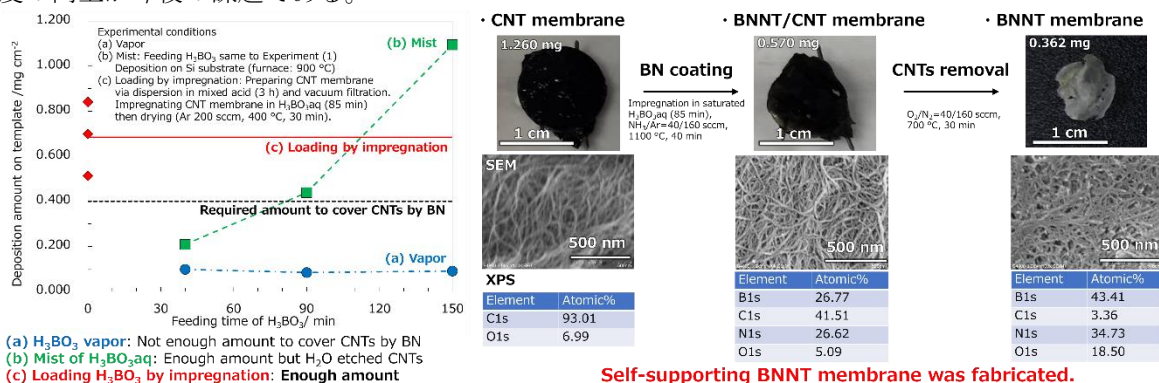


図 2. CNT スポンジ膜へのホウ酸担持と窒化による BNNT 構造体の作製。
 (左) 蒸気供給(a)、ミスト供給(b)、溶液含浸(c)によるホウ酸担持量の比較。
 (右) ホウ酸溶液の含浸担持、アンモニアによる窒化と O₂ 酸化で作製した BNNT 構造体。

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 2件）

1. 著者名 Li Mochen, Yasui Kotaro, Sugime Hisashi, Noda Suguru	4. 巻 185
2. 論文標題 Enhanced CO ₂ -assisted growth of single-wall carbon nanotube arrays using Fe/AlO catalyst annealed without CO ₂	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 264 ~ 271
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2021.09.031	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Li Mochen, Hachiya Soichiro, Chen Zhongming, Osawa Toshio, Sugime Hisashi, Noda Suguru	4. 巻 182
2. 論文標題 Fluidized-bed production of 0.3-mm-long single-wall carbon nanotubes at 28% carbon yield with 0.1 mass% catalyst impurities using ethylene and carbon dioxide	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 23 ~ 31
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2021.05.035	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 ° Takazumi Kaida, Hiromu Takahashi, Toshio Osawa, Hisashi Sugime, and Suguru Noda
2. 発表標題 Synthesis of boron nitride nanotubes using solid boron, water vapor, and ammonia
3. 学会等名 第61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
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 ° Sota Ebisu, Tetsuro Sawada, Toshio Osawa, Hisashi Sugime, and Suguru Noda
2. 発表標題 Synthesis of boron nitride nanotubes using mist of boric acid aqueous solution as a low-cost boron source
3. 学会等名 第61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
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 ◦ 甲斐田 敬済, 高橋 宏夢, 李 墨宸, 杉目 恒志, 大沢 利男, 野田 優
2. 発表標題 固体ホウ素と水蒸気の反応による酸化ホウ素蒸気供給と窒化ホウ素ナノチューブの合成
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 ◦ Shiori Nakamura, Toshio Ohsawa, Suguru Noda
2. 発表標題 Fabrication of self-supporting boron nitride nanotube thin film using carbon nanotube as a template
3. 学会等名 第64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
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 ◦ 蛭子 蒼太, 沢田 哲郎, 杉目 恒志, 大沢 利男, 野田 優
2. 発表標題 ホウ酸をホウ素源に用いた窒化ホウ素ナノチューブの合成
3. 学会等名 化学工学会第88年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

野田・花田研究室ホームページ http://www.f.waseda.jp/noda/index-j.html

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
---------	---------