

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月25日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2000～2012

課題番号：22686024

研究課題名（和文） ナノチューブ連続合成熱 CVD プロセスにおける直径と長さの独立制御

研究課題名（英文） Independent control of CNT diameter and length in continuous thermal CVD process

研究代表者

河野 正道 (KOUNO MASAMICHI)

九州大学・工学研究院・

研究者番号：50311634

研究成果の概要（和文）：連続生成が可能である気相流動 CVD プロセスにて CNT の直径と長さの独立制御を行った。本研究ではレーザーアブレーションで発生させたナノ粒子を 1 台目の DMA でサイズ選別し、それを触媒とする CVD 法で CNT を生成し直径を制御した。また 2 台の DMA をタンデム状に接続することによって、直径を制御した CNT を 2 台目の DMA にて、長さによるサイズ選別も行った。本技術はナノワイヤー状物質のオンライン計測や標準粒子の生成に貢献できるものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：Independent control of CNT diameter and length in a thermal Chemical Vapor Deposition (CVD) process is performed with a low pressure Differential Mobility Analyzer (DMA). CNT diameter is controlled by employing size selected catalyst metal nanoparticles. The nanoparticles are generated by laser vaporization and classified by a DMA which sorts them by diameter according to differences in electrical mobility. Controlling of CNT length is also applied to diameter controlled CNT by using tandem DMA system. This technique will contribute to on-line monitoring or preparation of standard substance of nano wire materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	8,400,000	2,520,000	10,920,000
2011年度	1,700,000	1,410,000	6,110,000
2012年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
総計	17,800,000	5,340,000	23,140,000

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：CNT、DMA、構造制御

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ（CNT：Carbon Nanotube）はその特異的な幾何構造および物性から、基礎・応用研究が活発に行われているが、CNT の発見時よりその構造を制御しての生成が重要な課題となっている。CNT の生成方法として、アーク放電法、レーザーオープン法、CCVD (Catalytic Chemical Vapor

Deposition) 法などの様々な方法が提案されているが、現在では CVD 法が最も一般的な手法となっている。CNT の構造制御は主に直径と長さの制御に分けられる。直径の制御に関しては、CNT を生成する際に用いられる触媒粒子と CNT 直径がほぼ同様となることから、触媒粒子のサイズを制御することによって、CNT 直径の制御を行った例が多く報告されている。一方、長さの制御に関しては基板上

に CNT を垂直に生成する垂直配向技術が有効である。生成時間を制御することにより、長さをマイクロからセンチメートルオーダーまで制御することが可能となっている。これに対して M. Zachariah らは基板を用いない直径と長さの独立制御法として、DMA を用いて選別した金属触媒粒子からの多層 CNT (Multi Wall nanotubes, MWNT) の生成および長さ制御を報告している。彼らの研究結果によると、金属触媒微粒子のサイズと MWNT の直径の分布はほぼ一致しており、DMA をタンデムに配置することにより、直径に加えて長さの制御も可能としている。しかしながら大気圧駆動の DMA (Differential Mobility Analyzer, 電気移動度測定装置) を用いていることから、CNT の発生させる場や分級における雰囲気圧力が大気圧に限られている。

2. 研究の目的

M. Zachariah らのシステムの駆動圧力が大気圧に限られているのに対して、我々は、低圧でも駆動可能な DMA を導入した。我々の手法はレーザーアブレーションでナノ粒子を発生させ、それを触媒とする CVD 法で CNT を生成する手法であり、この手法ではレーザーアブレーションによって触媒金属ナノ粒子を発生させるため、高純度の金属ナノ粒子を生成出来る利点がある。また、炭素源の種類・流量、触媒金属の種類、電気炉温度、圧力等を独立して制御することができるため、CNT の生成機構探究に適した方法と考えられる。そこでまず第一の目的を低圧下でも駆動可能なタンデム型 DMA 装置の設計・製作とした。第二の目的としては生成場の圧力が CNT 生成に及ぼす影響を把握することが挙げられる。さらに DMA 内での粒子の挙動は雰囲気圧力に大きく左右されることから、2 台目の DMA にて CNT の長さを分級する際の CNT の挙動の把握も本研究の目的とした。

3. 研究の方法

実験装置の概略図を図 1 に示す。実験装置はナノ秒パルス Nd:YAG レーザー (発振周波数: 10Hz, 第二高調波: 532nm, ビーム強度: 約 100mJ/pulse), 3 つのチャンバー, 2 台の電気炉, 2 台の DMA, 3 台のポンプから構成されている。DMA はサイズに分布のあるナノ粒子を電気移動度 (単位電界あたりの粒子の移動速度) の差によってサイズ選別する装置である。DMA は二重円筒状の構造をしており、電荷をもった粒子を外側のスリットから導入すると、粒子はシースガスから受ける鉛直方向力と、電場方向 (水平方向) の静

電気力を受け、その進行方向を曲げられる。その結果、特定のサイズの粒子のみが内側のスリットを通過するため、サイズ選別を行うことが出来る仕組みになっている。まず、3 台のポンプを用い装置内を真空にする。次に上流チャンバー内に設置された Ni ロッドにレーザーを照射し、Ni 微粒子を発生させる。発生した微粒子はキャリアガスに伴って流れ、1 台目の電気炉で球状化された後に 1 台目の DMA でサイズによる選別をされる。本実験では、微粒子直径が 20nm 程度になるように DMA に印加する電圧を設定した。選別された微粒子は 2 台目の電気炉へと流れ込み、炭素源であるアセチレンを含む窒素ガスと触媒活性化のための水素ガスと合流し、CNT を生成する。生成された CNT を 2 台目の DMA で選別し、下流のチャンバー内に設置された TEM グリッドに採取して TEM で観察した。キャリアガス及び DMA に用いるシースガスには He/H₂(5vol%) を用い、キャリアガス及びシースガスの流量はそれぞれ 800sccm, 4000sccm (1 台目 DMA), 15000sccm (2 台目 DMA), 水素ガスの流量は 200sccm, 炭素源となるアセチレンと窒素の混合ガス [N₂/C₂H₂(4vol%)] の流量は 20sccm, 前半部の電気炉温度は 800°C, 後半部の電気炉温度は 600°C にそれぞれ設定されている。生成雰囲気圧力は 5.3kPa, DMA 電圧は 1 台目を 20V (粒子径 20nm), 2 台目を 0V, 60V, 80V, 100V とそれぞれ変化させて実験を行った。ただし、2 台目の DMA に電圧を印加しない実験 (分級を行わない実験) ではシースガスは流しておらず、生成された CNT が全量 TEM グリッドへ流れるようにした。

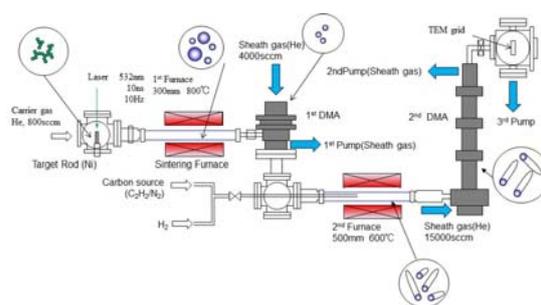


図 1 実験装置図

ナノ粒子はレーザーアブレーションで生成され、1 台目の DMA にてサイズ選別される。このサイズ選別されたナノ粒子を触媒として利用することで CNT の直径を制御する。2 台目の DMA では直径が制御された CNT に対して長さでのサイズ選別を行う。

表 1 典型的な実験条件

Career gas (He)	800sccm
Sheath gas flow rate (1 st DMA)	4000sccm
Sheath gas flow rate (2 nd DMA)	15000sccm
Reaction temperature	600°C (873K)
Total pressure	40Torr
H ₂ flow rate	200sccm
C ₂ H ₂ flow rate (partial pressure)	20sccm (4.2Pa)
1 st DMA Voltage	80V
2 nd DMA Voltage	60V,80V,100V

4. 研究成果

(1) サイズ選別された金属ナノ粒子を触媒とした CNT 生成

まず直径を制御したナノ粒子を触媒とした CNT 生成を行った。炭素源にアセチレンを用いた炭素源と同時に水素も導入する必要がある場合が多いことが知られている。水素はこれまでの研究により、触媒ナノ粒子の表面に析出したナノチューブに成長しないアモルファスカーボン等をエッチングし、触媒の活性を保つ役割があるものと考えられる。今回は電気炉に導入する水素流量を 0 から 50, 100, 200sccm に変更して CNT の生成を行った。今回の実験条件では水素流量 200sccm で、ほとんどの粒子から CNT が生成されていたが、その他の条件では反応していない粒子が多く観察され、生成効率が低かつ

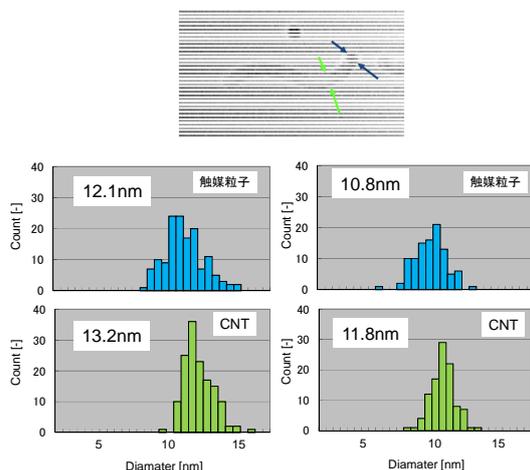


図 2 CNT の TEM 写真 (上) と、触媒としたナノ粒子の直径分布 (中) と CNT 直径分布 (下) の関係。

触媒粒子の平均粒径 12.7nm および 10.8nm に対して生成された CNT の平均直径は 13.2nm および 11.8nm となった。

た。特に水素を導入しない場合は CNT がほとんど生成されなかった。

図 2 に典型的な CNT の TEM 写真 (上) と、触媒としたナノ粒子の直径分布 (中) と CNT 直径分布 (下) の関係を示す。触媒粒子の平均粒径 12.7nm および 10.8nm に対して生成された CNT の平均直径は 13.2nm および 11.8nm となった。この他の条件においても触媒粒子の平均直径よりも CNT の平均直径が若干大きくなる傾向が見られたが、TEM 写真から分かるように触媒となるナノ粒子の直径分布と生成された CNT の直径分布がほぼ同様となることが分かる。

(2) CNT の長さによるサイズ選別

図 3 に長さでサイズ選別された CNT の TEM 写真を示す。選別前 (上) すなわち 2 台目の DMA の電圧が 0V の場合では様々なサイズの CNT や、触媒として機能しなかったナノ粒子が観測される。これらの CNT は既に 1 台目の DMA にてサイズ選別されたナノ粒子を触媒として生成されているため、CNT の直径がほぼ揃っている様子がうかが

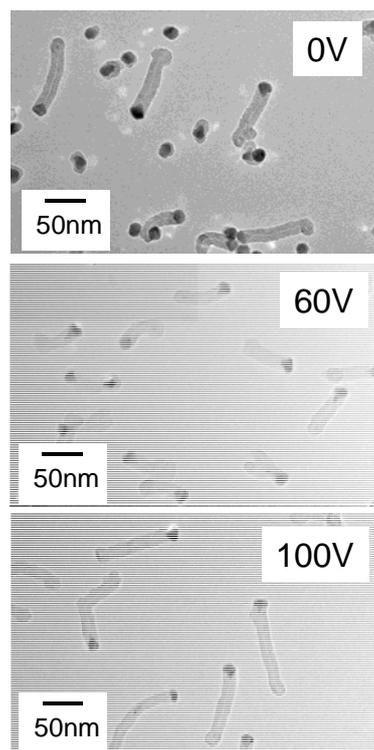


図 3 長さでサイズ選別された CNT の TEM 写真。

選別前 (DMA 電圧 0V) では様々な長さの CNT が観測されるが、選別後 (DMA 電圧 60V,80V) では長さが揃っていることが分かる。

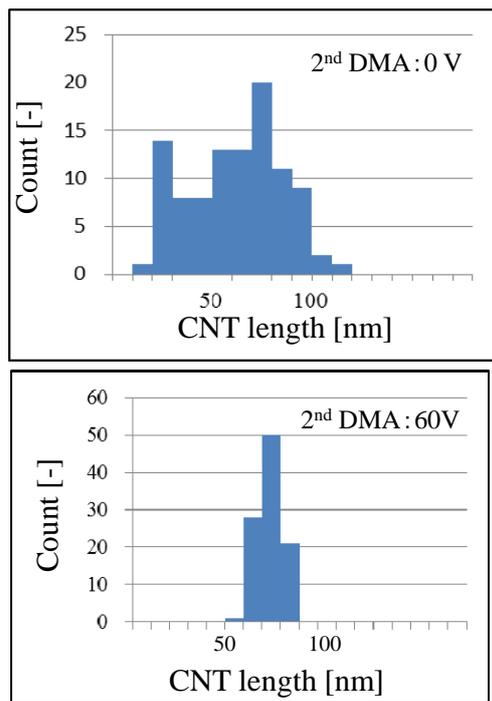


図4 2台目のDMAに0V(上)および60V(下)の電圧を印可してCNTの長さ選別を行った際のサイズ分布図

える。一方、DMAに電圧を印可し、CNTを長さで選別後(下)のTEM写真を見ると、一部のCNTは曲がった構造をしているものの、CNTの長さがほぼ揃っていることが分かる。この様に2台のDMAをタンデム型に接続することで、CNTの直径と長さを独立制御することを可能とした。

図4に2台目のDMAにそれぞれ0V(上)および60V(下)の電圧を印可してCNTの長さ選別を行った際の分布図を示す。横軸はCNTの長さ(nm)で縦軸は観測された個数である。電圧を印可しない場合(0V)はCNTの長さの分布が10nm~100nm以上となっているが、電圧を印可することで長さの分布が狭まっていることが分かる。

これらの実験値を元にCNTの傾きがサイズ選別に及ぼす影響を検討した。CNTはその幾何構造がワイヤー状であるために球形の粒子と違いDMA内におけるCNTの姿勢がサイズ選別精度に影響されることが知られ、DMA中における姿勢はCNTのブラウン運動および電場による効果によって支配される。図5にDMA電圧と選別されるCNTの長さに及ぼすCNTの姿勢の影響を示す。横軸はDMA電圧で縦軸は選別されるCNTの長さである。例えばDMA電圧が100Vの場合、CNTの姿勢が電場に垂直であればサイズ選別さ

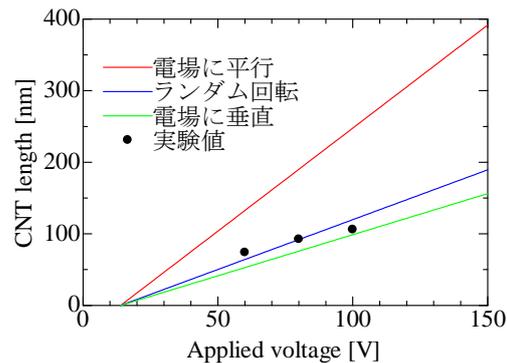


図5 DMA電圧と選別されるCNTの長さの関係にCNT姿勢が及ぼす影響。

れるCNTの長さは100nm程度であるのに対して、CNTの姿勢が電場に平行であればサイズ選別されるCNTの長さは250nm程度になることが分かる。今回の我々の研究では、電圧が60V程度であればCNTの姿勢は電場方向に対して平行(DMAを流れるシースガスに対しては垂直)になる傾向があり、電圧を100V付近まで上昇させるとCNTの姿勢は電場方向に対して垂直(DMAを流れるシースガスに対しては平行)になる傾向があることが分かった。

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6件)

- ① Kazuhide Shibata, Masamichi Kohno, CNTs synthesis in Gas Flow with Size Selected Metal Particles under Low Pressure, Proceeding of ISTP-23, 査読有, Paper no.187, 2012
- ② Kazuhide Shibata, Yohei Tasaki, Yasuyuki Takata, Makoto Hirasawa, Takafumi Seto, Masamichi Kohno, Size classification of CNTs in gas flow with differential mobility analyzer (DMA), Proceeding of The Third International Forum on Heat Transfer, 査読有, Paper no.186, 2012
- ③ Masamichi Kohno, CNTs Synthesis in Gas Flow with Size Selected Metal Nano Particles Prepared By Laser Ablation Technique, Proceedings of the Eighth KSME-JSME Thermal and Fluids Engineering Conference, 査読無, FR11-009, 2012
- ④ Masamichi Kohno, Teppei Kawahara, Masahiro Tomoda, Yasuyuki Takata, Shuhei

- Inoue, Shinzo Suzuki and Shigeo Maruyama, Synthesis of single-walled carbon nanotubes using laser-vaporized metal nanoparticle catalyst, Journal of Mechanical Science and Technology, 査読有, Vol. 25, No.1, pp.1253-1260, 2011
- ⑤ Masahiro Tomoda, Teppei Kawahara, Yohei Tasaki, Yasuyuki Takata, Makoto Hirasawa, Takafumi Seto and Masamichi Kohno, Carbon Nanotube Synthesis From Metal Nanoparticles Size-Classified by a Differential Mobility Analyzer, Proceedings of the 8th ASME/JSME Thermal Engineering Joint Conference, 査読有, Paper No. AJTEC2011-44414, pp. T30086-T30086-6; 6 pages, doi:10.1115/AJTEC2011-44414, 2011
- ⑥ Takeshi Tomie, Shuhei Inoue, Masamichi Kohno, Yukihiro Mitsuura, Prospective growth region for chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotube on C-H-O ternary diagram, Diamond and Related Materials, 査読有, Vol.19, Issue 11, Pp.1401-1404, 2010.
- [学会発表] (計 12 件)
- ① 柴田和英ら, 気相流動中において低圧タンデム DMA を用いた CNT 分級, 第 50 回日本伝熱シンポジウム, 2013 年 05 月 29 日, 仙台
- ② Kazuhide Shibata et al., CNTs synthesis in Gas Flow with Size Selected Metal Particles under Low Pressure, The 23rd International Symposium on Transport Phenomena, November 20, 2012, The University of Auckland, New Zealand
- ③ Kazuhide Shibata et al., Size classification of CNTs in gas flow with differential mobility analyzer (DMA), The Third International Forum on Heat Transfer, November 13, 2012, Nagasaki
- ④ Masamichi Kohno et al., CNTs Synthesis in Gas Flow with Size Selected Metal Nano Particles Prepared By Laser Ablation Technique, The Eighth KSME-JSME Thermal and Fluids Engineering Conference, March 1, 2012, Incheon, Korea
- ⑤ Masamichi Kohno et al., CNT synthesis from metal catalytic nano-particles size-classified by DMA (Differential Mobility Analyzer), The 7th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena - Science and Engineering -, December 1, 2011, Iseshima, Mie
- ⑥ Yohei Tasaki et al., CNTs synthesis with laser-vaporized metal nanoparticle catalyst, The 11th International Conference on Laser Ablation, November 1, 2011, Cancun, Mexico
- ⑦ 田崎陽平ら, サイズ選別されたナノ粒子を用いた気相流動中 CNT 生成, 第 48 回日本伝熱シンポジウム, 2011 年 6 月, 岡山
- ⑧ Masamichi Kohno et al., CNT synthesis from size classified nanoparticles prepared by laser ablation technique, The 5th Korea-Japan Joint Seminar on Heat Transfer, May 1, 2011, Busan, Korea
- ⑨ 田崎陽平ら, DMA にてサイズ選別されたナノ粒子を触媒とした CNT 生成, 日本機械学会九州支部 第 64 期総会講演会, 2011 年 3 月 17 日, 福岡
- ⑩ Masahiro Tomoda et al., Carbon Nanotube Synthesis from Metal nanoparticles Size-Classified by a Differential Mobility Analyzer, ASME/JSME 2011 The 8th Thermal Engineering Joint Conference (AJTEC2011), March 17, 2011, Honolulu, The United States of America
- ⑪ 田崎陽平ら, DMA によりサイズ選別されたナノ粒子による CNT 生成, 熱工学コンファレンス 2010, 2010 年 10 月 30 日, 長岡
- ⑫ 友田正裕ら, DMA を用いてサイズ選別した金属ナノ粒子による CNT 生成の試み, 第 47 回日本伝熱シンポジウム, 2010 年 5 月 27 日, 札幌

6. 研究組織

(1)研究代表者

河野 正道 (KOUNO MASAMICHI)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：50311634