

平成 2 6 年 6 月 1 7 日現在

機関番号： 1 3 6 0 1

研究種目： 基盤研究(C)

研究期間： 2011 ~ 2013

課題番号： 2 3 5 6 0 8 3 2

研究課題名（和文）反応場ナノ構造制御による連続した超長尺CNTの創成とその機構解明

研究課題名（英文）Synthesis and structure analysis of continuous long CNT by nanostructure control in reaction field

研究代表者

竹内 健司（TAKEUCHI, Kenji）

信州大学・カーボン科学研究所・准教授

研究者番号： 2 0 5 0 4 6 5 8

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,500,000 円、（間接経費） 750,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究は特異なナノ構造や物性を有しているカーボンナノチューブ（CNT）において、触媒CVD法を用いてCNTの精緻な反応場ナノ構造制御を行うことで、長尺CNTの創成とその特性向上を達成することを目的としている。目標を達成するために原料供給ゾーンと成長ゾーンと分けた新規手法に加えて従来手法を改良した生成法について検討した。殊に生成条件を最適化して精緻に構造制御することで、高品質の長尺CNTを得ることができた。よってCNTにおいて従来から最も困難であったCNTの高導電化を達成した。

研究成果の概要（英文）：Carbon nanotubes (CNTs) have extraordinary nanostructure and properties. Purpose of this research is achievement of the long CNTs and their improving properties by nanostructure precise control in reaction field using catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method. To achieve the purpose, the CNT synthesis was investigated using new method (separating of carbon source supply zone and the CNTs growth zone) and also modified conventional method. As a result, I have achieved the long CNTs of high quality CNTs and, also high electrical conductivity of the CNTs by optimizing the growth conditions using the CCVD method, controlling precise growth control.

研究分野： 工学

科研費の分科・細目： 材料工学・構造・機能材料

キーワード： ナノ構造 カーボンナノチューブ 構造制御

1. 研究開始当初の背景

ナノテクを先導する材料として大きな期待を集めているカーボンナノチューブ(CNT)は、最も活発な先端科学研究の一分野を形成している。他に類の見ない特異な構造や物性を持つCNTは、基礎科学と応用においてナノテクイノベーションを牽引する重要素材として、広範な分野で新技術と産業創出の観点からも大きな期待がかけられている。

しかしながら精緻な構造制御は未だ達成されておらず、その達成に不可欠なより詳細な触媒機構も解明されておらず、CNT本来の極めて優れた物性を生かし切れていないのが現状である。その大きな要因の一つにチューブ長が短く、長く制御できていないためである。現在、CNTの長尺化に関する研究が活発に行われているが、CNT本来の物性値からは程遠く、殊に電気特性は従来の炭素繊維を少し上回る程度の性能しか得られていない。

2. 研究の目的

構造制御や大量合成が容易なCNT生成法として広く用いられている触媒気相成長(CCVd)法により、これまで達成できていないCNTの精緻な成長および構造制御法を開拓する。本研究は材料科学の観点から、殊に新発想のCNT生成法や従来法の改良によってCNTの高結晶、高純度生成および長尺化やその成長機構を明らかとし、CNT本来の優れた物性値(導電性等)を達成する。

3. 研究の方法

本研究では特に縦型炉を用いて触媒を浮遊させて連続的にCNTを生成させる浮遊CCVD法を用いて、CNTの精緻な成長および構造制御の検討を行った。すなわち、炭化水素(アルコール、デカリン、エチレン等)と鉄触媒(フェロセン)をキャリアガス(水素ガス)によって電気炉内の反応場にスプレー噴霧することで熱分解させて連続的にCNTを生成した。反応場内を原料供給ゾーンとCNT成長ゾーンに分けることで触媒反応を伴わないアモルファスカーボンの付着による太さ成長を防ぐ新規な方法に加えて、従来法の生成条件の細部にわたる見直しによる最適化の両者により長尺化を検討した。

得られたCNTに対して、FE-SEM、球面収差補正TEM、トリプルラマン、フォトルミネッセンス等の先進分析機器を用いて構造解析や特性評価について検討した。

4. 研究成果

CNT本来の物性を得るには、直径の細径化、高純度、高結晶、長尺化、巨大バンドル化、等の達成が必要である。

まず反応場内を原料供給ゾーンとCNT成長ゾーンに分け、その境界壁に触媒を兼ねた金属極薄板を配置した新規なCNT生成システムの構築を行い、条件出しおよび得られた生成物の解析を行った。その結果、成長ゾーン側

のステンレス薄板上にCNTの成長を確認することができた。ゾーン壁と触媒源を兼ねる金属板の材質(鉄、各種ステンレス、等)や厚さ(5-50 μm)を様々変えて、またその他の生成条件(炭素源濃度・量、キャリアガス量、反応温度、等)についても系統的に検討した結果、成長ゾーン側にCNTの成長が確認できた(図1)。しかしながら、本手法では多層CNTが選択的に成長し、またパラメータを様々変えて詳細に検討したが、当初予想していた精緻な構造制御や長尺化は困難であった。

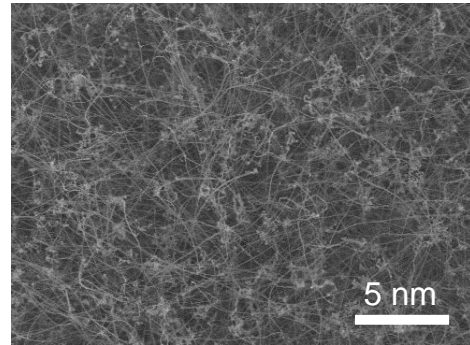


図1 新規法により得られたCNTのSEM像

そこで、当初の目標を達成するために従来CCVD法を改良した生成法を再検討した。かかる手法では、CNTの種類や直径をある程度制御することができる。まずCNTは、チューブ径が細い単層や二層の方が本来の優れた物性が発現し易いことが知られており、本研究では単層より構造が安定している二層CNTについて検討することにした。

CNTの主な生成パラメータは下記であり、これらを系統的に変えて高結晶・高純度・長尺になるように最適に調整した(原料投入量(炭素源+鉄触媒+助触媒)、炭素源に対する触媒と助触媒の比、反応温度、キャリアガス量、スプレー液滴サイズ、第二炭素源添加)。まずラマン解析によるCNTのD/G比が低くなる(高結晶)に従って抵抗率が小さくなり、両者には相関があることを確認し、このD/G比を指標に用いることにした。

原料投入量(40-1000 $\mu\text{l}/\text{min}$)はCNTの高品質化に大きく関係しており、それが少ない程(85 $\mu\text{l}/\text{min}$)高結晶なCNTが得られることが分かった。CNTの生成で最も重要なパラメータである炭素源に対する触媒と助触媒の比率(1-5)を様々に変えてCNTを調製した。その結果、フェロセン:チオフェン=1.5:1.5が最も安定してチューブ径が小さくなり(図2)。また、同様にラマン解析(D/G比)においてもかかる比率が最も高結晶になった。次に反応温度(900-1400 $^{\circ}\text{C}$)を変えてCNT生成を行い、1300 $^{\circ}\text{C}$ が最も結晶性が高くなった(D/G比)。また、キャリアガス(H_2)量が増えるに従って単層CNTの存在比率が増え(二層CNT減)、逆にガス量が減ると二層CNTの比率が増えることが分かった。興味深いこと

に単層 CNT の存在比率が小さい程、抵抗率が小さくなることが分かった。

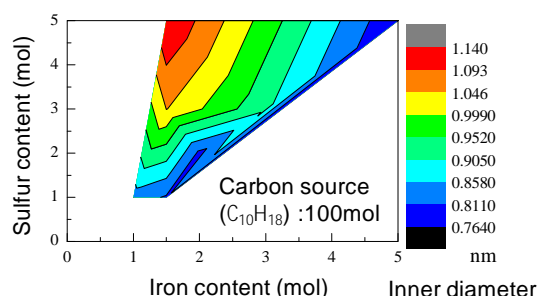


図2 炭素源 ($C_{10}H_{18}$: 100 mol) に対する触媒 (Fe) と助触媒 (S) の比率による二層 CNT 内層のチューブ径の変化

主炭素源に加えて第二炭素源の添加は重要で CNT の成長に深く関係している。そこで、エチレンを添加することでラマンの RBM 解析により、二層 CNT の直径を小さくできることが分かった (図 3)。TEM 像からも同様な結果が確認された。また、過酸化水素による表面処理を施すことで、半導体的から金属的に電気特性が変化し、導電性が大きく向上することを見出した (図 4)。

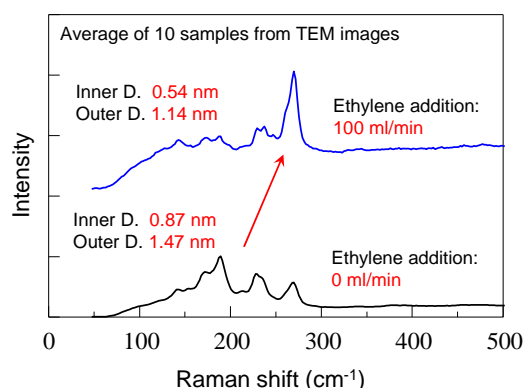


図3 第二炭素源 (C_2H_4) の添加前後のラマンスペクトル (RBM, TEM による細径化確認)

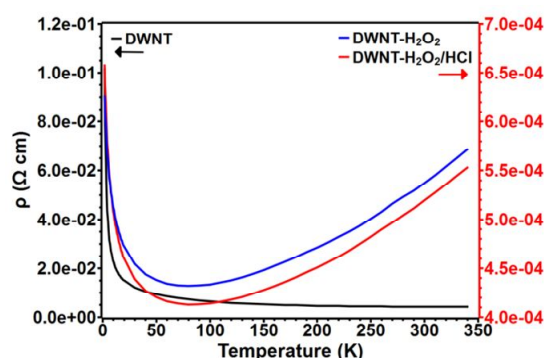


図4 二層 CNT の表面処理 (H_2O_2) 前後における抵抗率の温度依存性

これらの検討により、精緻に構造制御することで、高品質な長尺化二層 CNT を得ることができた (図 5、図 6)。二層 CNT 単体の直径は 1-2nm で制御し、長尺 CNT 束 (直径 0.4mm、長さ 30cm) を得ることができた。

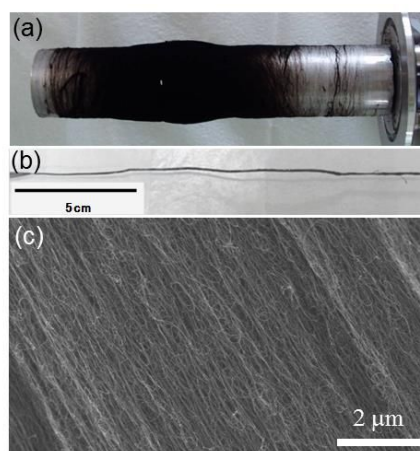


図5 得られた二層 CNT (直径 1-2nm) の (a) 回収管取後、(b)二層 CNT 束、(c)SEM 像

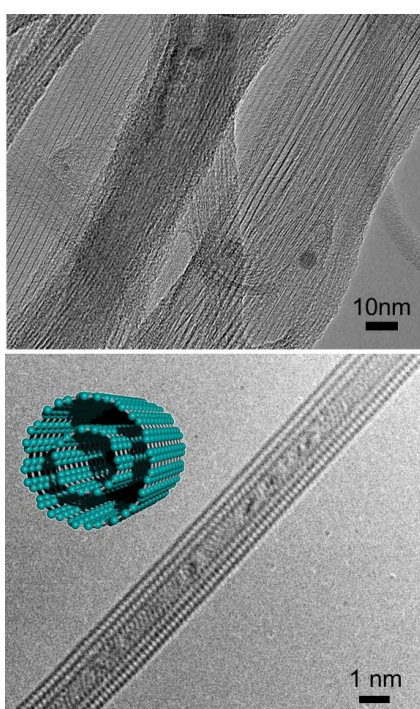


図6 得られた二層 CNT の TEM 像 (a)バンドル、(b)単体)

CNT の高導電化は、従来から最も困難であったが、四端子法により得られた二層 CNT 束の抵抗率を計測し、世界最高値 ($1.3 \times 10^{-5} \cdot \text{cm}$) を達成した。また、更なる検討 (ドーピング処理等) によって 10^{-6} オーダーも可能と考えられる。

本研究における CNT の基礎科学に関わる成果が、CNT 科学の更なる発展に貢献できることを念願している。本研究を通して信州大学で開発された浮遊 CCVD 法の優位性や可能性を再認識することができた。今後、本課題で得られた研究成果を更に進化させて、CNT の様々な応用展開を図っていきたい。

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1件)

竹内健司、Growth and Structure Control of Carbon Nanotubes、5th PCGMR / NCKU Symposium on “ Nano-Technology / -Materials for Energy, Electronics and Others. ” , 12 Dec., 2013、National University of Tainan (Taiwan)

〔図書〕(計2件)

竹内健司 他、エヌ・ティー・エス、高分子ナノテクノロジーハンドブック、1.2.3 (2014).

竹内健司 他、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、3.3.4, 11.3.1, 11.3.2 (2011).

6. 研究組織

(1)研究代表者

竹内 健司 (TAKEUCHI, Kenji)
信州大学・カーボン科学研究所・准教授
研究者番号：20504658

(2)研究分担者

なし。

(3)連携研究者

遠藤 守信 (ENDO, Morinobu)
信州大学・カーボン科学研究所・特別特任教授
研究者番号：10021015

テロネス マウリシオ (TERRONES, Mauricio)
信州大学・カーボン科学研究所・特別特任教授
研究者番号：20597877