平成21年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「ナノカーボン材料の大量合成方法の技術開発」

研究開発成果等報告書

平成22年3月

- 委託者 近畿経済産業局
- 委託先 株式会社インキュベーション・アライアンス

目

第1章 研究開発の概要	
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1 P
1-1-1 研究開発の背景	
1-1-2 研究開発の目的	
1-1-3 研究開発の目標	
1-1-4 研究開発の概要	
1-2.研究体制: (研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)	5 P
1-2-1 研究組織及び管理体制:	
1-2-2 管理員及び研究員	
1-2-3 研究者氏名・研究主担当	
1-3 成果概要(平成21年度)	6 P
1-4 プロジェクト担当窓口	
第2章 ナノカーボン材料の大量合成方法の技術開発	
2-1 溶液法による原料への金属担持法の検討	8 P
2-1-1 有機金属	
2-1-2 金属塩化物	
2-1-3 酸化物等	
2-2 CNTの直径サイズの制御	1 O P
2-2-1 気相成長温度の検討	
2-2-2 圧力の検討	
2-2-3 雰囲気ガス種類の検討	
2-3 生成したナノカーボン材料の構造解析	14P
2-3-1 インレンズSEM-EDX	
2-3-2 透過型電子顕微鏡(TEM)観察	
2-4 反応容器の最適化	21 P
2-4-1 材質検討、構造検討	
2-8 参照	22P

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-1-1 研究開発の背景

- ・カーボンナノチューブ(CNT)に代表されるナノカーボン材料は、優れた材料特性を有することから様々な用途での実用化が検討され積極的な研究開発がおこなわれている。CNTは、その強度を活かした極めて軽量な複合材料用添加剤、電気伝導性を活かした電界放出ディスプレイ、 導電性シート添加剤、また燃料電池向けの水素貯蔵材料などへの応用が検討され、一部の用途で 実用化が始まっている。
- ・フラーレンおよびその誘導体については、有機 EL や有機薄膜太陽電池向けのドナー、アクセプター、あるいは化粧品等への添加剤としての実用例があり、エレクトロニクス分野、医療分野を中心にその優れた特性を活かした応用研究が活発におこなわれている。
- ・また、炭素六角網面1枚であるグラフェン、カーボンナノホーン、グラフェンが様々な形態で 積層、繊維化したカーボンナノファイバー(CNF)などを含めたナノカーボンの応用の可能性 は幅広く、世界中の研究者の大きな興味を引き付け多くの研究論文が活発に報告されている。
- ・このように優れた特性を有し、無限の可能性を語られているナノカーボン材料の共通の課題は、
 著しく低い生産性と極めて高い生産コストである。CNTを除いてはその生成メカニズムについても、未だ不明確な部分も多く、生成したカーボンの中から、それぞれの成分を分離・抽出している状況であり生産性は著しく低い。
- ・CNTの現状での製造方法としては、1)アーク放電法;真空あるいは減圧下で炭素電極間に高電 圧をかけアーク放電し、局部的な超高温で気化した炭素を陰極に堆積させる。^{1,2,3}、2)レーザ ー蒸発法;触媒を混ぜた炭素に真空あるいは減圧下でレーザーを照射し、局部的な超高温で気化 した炭素を触媒上でCNTに成長させる。⁴、3)化学的気相成長法(CVD);炭素を含む気 体(炭化水素)と金属触媒を1000~2000℃に加熱させた反応チューブ内を通過させることによ り、触媒上でCNTを析出させる方法が一般的である。^{5,6,7}またフラーレンについても同様で はあるが、アーク放電法、あるいは炭素を含む気体(炭化水素)、酸素、アルゴンの混合ガスを 減圧下で燃焼させる燃焼法により製造されている。^{8,}
- ・アーク放電法、レーザー蒸発法では炭素が蒸発する昇華点(4050℃)までの超高温が必要であり、極めて大きなエネルギーが必要である。またアーク放電法、レーザー蒸発法では収率が低く、生成した多種多様のナノカーボンからCNT、フラーレンなどを選別するプロセスになっており比較的単層のCNT(SWCNT)が生成しやすいものの、数g/日程度の生産効率である。
 ・CVD法では触媒を担持させる基板が必要であり、二次元的な基板平面で生成反応が生じるため

に、生産量を上げるためには広大な面積が必要になる。このため大量生産を狙ったプロセスとし て三次元的な空間で反応させる流動床法などが開発されているが、炭化水素ガス(液体)、触媒 が流動的に接触するために精密な反応の制御が必要である。

- ・SWCNTを比較的大量に生産する製造プロセスとして HiPco 法が開発されている。これは、 原料にCOガスを使用し、1~40 bar の比較的高い圧力下、1000℃前後の反応容器内で触媒とし てフェロセンをノズルから噴射することでCNTを生成させるプロセスであり、比較的高い収率 でSWCNTが得られるとされている。⁹
- ・このように、CNT、フラーレンを高い生産性で製造することが課題とされているものの、依然 としてその収率は低く、多層CNTで生産性1kg~10kg/日、価格 30,000~100,000円/kg、 単層CNTで生産性 10~100g/日、価格 300,000~1,000,000円/kg、フラーレンで 生産性 40 ton/年、価格 500,000円/kgであり工業的には極めて高価な材料となっている。 CNT、フラーレンの特性を活かした用途展開を進めるには、画期的なブレークスルーにより 汎用材料並みの生産性、価格を実現する必要があるものの、その高価格故に普及が進まない現状 である。
- ・経済産業省作成の技術戦略マップ 2009 におけるナノテクノロジー分野では、CNT、フラーレンを中心にナノカーボンの技術的目標値が定められており、各産業分野、川上川下分野でもこれらの目標に向けた研究開発が精力的に行われている。CNTについては 2010~2015 年の最重要課題として、高速・高収量製造技術の開発が挙げられている。このロードマップにおいては定量的な目標値を定められない状況であるが、「カーボンナノチューブキャパシタ開発プロジェクト」基本計画においては、別途下記の技術的目標が 2020 年までの達成課題として示されている。
- (中期目標)グラフェンシート構造で構成され、層の数が1層で、外径が1nm~5nmの配向した 単層カーボンナノチューブについて、成長効率(生成物/触媒重量比)100,000% 以上、投入炭素原料に対する生成物収率10%以上、生産速度0.03g/h・cm2、もしく は100g/日の生産量以上の合成技術を開発する。
- (最終目標)成長効率(生成物/触媒重量比)200,000%以上、投入炭素原料に対する生成物収率 10%以上、生産速度0.06g/h・cm2以上、もしくは1,000g/日の生産量の合成技術を 開発する。

フラーレンについても同様に(1)合成メカニズムや電子構造・電子物性の解明、(2)測定・操 作技術の開発、(3)金属等内包技術の高度化、(4)化学修飾技術の高度化、(5)量産化、低価 格化、(6)高品質化などが 2030 年までの技術課題として示されている。 1-1-2 研究開発の目的

・本研究開発では新規な熱処理方法により、生産性向上、コスト低減を実現し、その実用化を促進することを目的とする。具体的には、新規に開発した高圧CVD法によりCNT、フラーレンなどのナノカーボン材料が、選択的かつ高生産性で製造できることを実証する。

1-1-3 研究開発の目標

・ナノカーボン材料であるCNT、フラーレンの大量生産技術、低コスト生産技術を確立するための 課題解決の定量的目標値を下記のように設定した。

(研究開発期間、平成21年度~平成24年度の最終目標値)

○CNTの低コスト大量生産技術

(多層CNT)

- ①生産性 : 50 kg/ バッチ・日
- ②コスト: 20,000 円/kg

(単層CNT)

- ①生産性 : 10 kg/バッチ・日
- ②コスト : 100,000 円/kg (単層 CNT)

○フラーレンの低コスト大量生産技術

- ①生産性 : 10 kg /バッチ・日
- ②コスト : 100,000円 / kg

(平成21年度の目標値)

- 【1】 CNTの直径サイズの制御
 - 10nm 未満のCNTにて 30%以上の収率
- 【2】 原料の処理
- 【3】 原料の高分子構造と生成するナノカーボンの相関の確認と最適原料の抽出。
- 【4】 生成したナノカーボン材料の構造解析
- 【5】 反応容器構造の最適化

- 1-1-4 研究開発の概要
- 【1】CNTの直径サイズの制御
 - 【1-1】溶液法による原料への金属担持法の検討
 - 【1-2】熱処理装置の断熱層、ヒーターの製作
 - 【1-3】CNT 直径サイズの制御
 - 【2】原料の処理
 - 【2-1】処理温度の検討
 - ・各温度での原料の処理をおこなう。
- 【3】原料の構造と生成するナノカーボンの相関の確認と最適原料の抽出。
 - ・当該構造とナノカーボン構造の相関を把握する。
- 【4】生成したナノカーボン材料の構造解析
 - 【4-1】透過型電子顕微鏡による構造解析
 - ・ナノカーボンとしての新規構造を同定する。
 - 【4-2】顕微ラマン分光スペクトルによる黒鉛構造、ダイヤモンド構造解析 ・上記構造解析結果を分光スペクトルから裏付ける。
 - 【4-3】高分解能 FE-SEM による形態観察
 - ・ナノカーボン生成の選択性を評価する。
 - 【4-4】電子線回折による構造解析
 - ・ナノカーボンとしての構造を確定する。
- 【5】反応容器の最適化
 - 【5-1】 材質検討
 - ・市販品各種にて相関を確認する。
- 【5-2】 構造検討(密閉構造、取り出し構造、肉厚など)
- 【6】処理パターンの最適化
- 【7】大型処理設備での試作
 - 【7-1】 大型反応容器の設計

1-2.研究体制: (研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)

1-2-1研究組織及び管理体制:

研究開発推進体制



1-2-2 管理員及び研究員

【事業管理者】 株式会社インキュベーション・アライアンス

氏 名	所属・役職	管理主担当	
水田和夫 新	総務部長	全般	
栂瀬喜美夫 🗄	主任	技術担当	
高瀬幸実	経理担当	管理担当	

1-2-3 研究者氏名・研究主担当

・株式会社インキュベーション・アライアンス

氏	名	所属・役職	<u>実施</u> [内容(番	号)	
村松一生	上 代	表取締役兼開発部長	Ι、Π、 VII	Ш, IV,	V,	VI,
鈴木 清	技	術部長	V、VI、	VII		
福岡 忍	主	幹	Ι、 Π、	III、IV、	V,	
			VI、VII			

·国立大学法人大分大学

氏 名	所属・役職	<u>実施内容(番号)</u>
豊田昌宏	工学部 応用化学科・教授	I 、IV
新井 保彦	工学部 応用化学科・技術職員	I 、 IV

1-3 成果概要(平成21年度)

総括:

・本研究開発の製造プロセスによりCNTを選択的に製造できることが確認できた。触媒としては、 少なくとも鉄、コバルト、ニッケルの遷移金属元素が適切な前処理を施すことにより触媒活性を発 現することを見出した。生成したCNTは、径サイズが100 nm レベルおよび10nmレベルで選択 的に製造が可能な多層のCNT(MWCNT)であり、透過型電子顕微鏡観察(TEM)よりグラ フェン構造の積層を確認した。CNT生成に必要な温度は基準温度-250℃未満、加熱時間は5時 間以内であり、既存の汎用大型装置を使用することにより5トン/バッチ・日レベルの極めて高い 生産性で製造が可能であることの見込みを得た。

研究開発の副次的な成果として、各種のカーボンナノファイバー(CNF)が選択的に製造できる 可能性が見出された。

【1】CNTの直径サイズの制御〈研究実施番号①〉

- ・有機金属を原料中に分散させる方法でCNT生成の触媒効果を確認した。
- ・錯体のアルコール溶液中に原料を分散させ吸着させる方法、沈殿させた錯体を分離・乾燥させ 原料と乾式混合する方法に取り組み、CNT 生成時に 10nm 程度のサイズに分散させることが 可能になった。
- ・熱処理温度の検討により CNT 生成の最適温度は基準温度未満であることが見出され、 汎用的なヒーターに切り替えることが可能になった。
- ・Co系触媒を使用し、各温度で加熱処理することにより、径 100nm レベル、および 10nm レベルの多層 CNT を選択的に生成させることができた。本研究開発のプロセスで生成 する CNT は Thin Wall ながら径サイズが大きいことが特徴であることも見出された。

【2】原料の処理〈研究実施番号②〉

- ・低温~高温で処理した原料を使用して試作を実施するとともに、CNT 生成のための原料の 最適熱処理温度を設定した。
- 【3】原料と生成するナノカーボンの相関の確認と最適原料の抽出。〈研究実施番号③〉
 - ・本年度は汎用原料を使用した試作を実施し、CNT 製造原料として実用可能であることを 見出した。

【4】生成したナノカーボン材料の構造解析〈研究実施番号④〉

- ・各試作条件で生成した CNT および CNF は、FE-SEM 観察による絞り込みをおこない、 選択した試料についてインレンズ FE-SEM による開孔部の観察、TEM によるチューブ構造 の確認および格子像の確認をおこなった。
- ・熱処条件を最適化した試料について、径サイズ 100nm、10nm レベルの MWCNT、グラフェ ン積層型 CNF、SCREW 型 CNF が選択的に生成していることを確認した。MWCNT につい てはグラフェン積層の格子像、フラーレン内包 CNT、CNT 閉孔部、開口部を確認した。
- ・触媒効果の確認は主にインレンズ FE-SEM での EDX 機能を使用して、高倍率での元素マッ ピングにより確認した。
- 【5】反応容器構造の最適化〈研究実施番号⑤〉
 - ・市販材料について気相成長炭素材料の生成状況から材質を最適化した。
- 【6】処理パターンの最適化〈研究実施番号⑥〉
 - ・研究実施番号①の中でCNT直径サイズを制御するための最適処理パターンの方向性を見出し、特に最高到達温度が直径制御の重要な因子であることを確認した。
- 【7】大型加圧加熱設備での試作〈研究実施番号⑦〉
 - ・上記検討の中で最適化された製造条件について、汎用大型設備での反応容器の概略設計を 実施するとともに5 t o n / バッチレベルでの量産が計算上は可能であると見極めた。
- 1-4 プロジェクト担当窓口

管理団体:株式会社インキュベーション・アライアンス
担当:代表取締役 村松一生
住所:神戸市中央区脇浜町1丁目2番2号-402
電話:078-222-1167、ファックス:078-222-1165

第2章 ナノカーボン材料の大量合成方法の技術開発

2-1 溶液法による原料への金属担持法の検討

2-1-1 有機金属

① 概要

・遷移金属錯体をアルコールに溶解し、カーボンナノチューブ合成の際の触媒起点とする。 カーボンナノチューブ生成の触媒として、一般的なコバルト(Co)、鉄、ニッケル等(Fe, Ni等) を選択した。

②実験内容

・表1に作製した有機金属法による触媒担持原料の一覧を示した。

は当ちての支援	十注	右 機全屋	滚 柑	金属濃度	
武不平口	尿科	万法	1100000000000000000000000000000000000	谷妹	atm%
BJ	AF	沈殿	Co系	アルコール系	0.1
BK	AF	沈殿	Co系	アルコール系	0.5
BL	AF	沈殿	Co系	アルコール系	0.1
BM	AF	沈殿	Co系	アルコール系	0.5
BN	AF	沈殿	Co系	アルコール系	0.1
во	AF	沈殿	Co系	アルコール系	0.5
BP	AF	沈殿	Co系	アルコール系	0.1
BQ	AF	沈殿	Co系	アルコール系	0.5
BR	AF	沈殿	Fe系	アルコール系	0.1
BS	AF	沈殿	Fe系	アルコール系	0.5
BT	AF	沈殿	Ni系	アルコール系	0.1
BU	AF	沈殿	Ni系	アルコール系	0.5
СМ	AC	沈殿	Co系	アルコール系	0.1
CD、DI	AC	沈殿	Co系	アルコール系	0.5
CN	AC	沈殿	Co系	アルコール系	0.1
CL	AC	沈殿	Co系	アルコール系	0.5
CG、DJ	AC	吸着	Co系	アルコール系	10
СН	AC	吸着	Co系	アルコール系	10

表1. 有機金属法による触媒担持原料

2-1-2 金属塩化物

・金属元素を原料の表面に微細かつ均一に分散させる方法として、金属塩化物を水、アルコール 溶液として、金属を溶液中にイオン化させ、これを固体原料表面に吸着させることを試みた。

① 濃縮法

- ・塩化コバルト(CoCl2・6H2O)を0.6M エタノール溶液を作成し、原料に対してCo濃度が1.0wt%に相当するように作成した塩化コバルトエタノール溶液を加え、原料が湿潤する程度にエタノールを追加し、よく混合した。ホットプレート上で温度を調節しながら、撹拌しエタノールを蒸発させることにより原料+塩化コバルトの混合物を作成した。
- ・乾燥器でよく乾燥させた原料+塩化コバルトの混合物を磁性坩堝に挿入し、大気中で電気炉により400℃の温度で熱処理し、塩化コバルトの酸化処理を試みた。他の金属塩化物にも同様の処理をおこない、金属担持原料を試作した。試作した金属種類等について表2にまとめて示した。
- 2 濾過法
- ・塩化コバルト(CoCl2・6H2O)のエタノール溶液を作成し、原料を加えて十分に撹拌した後、 セラミックフィルターにて濾過した。濾過後の試料をエタノールですすぎ、乾燥機にて乾燥させ て過剰のエタノールを除去した。
 乾燥後、大気中で電気炉により熱処理し、塩化コバルトの酸 化処理を試みた。他の金属塩化物にも同様の処理をおこない、金属担持原料を試作した。試作し た金属種類等について表2にまとめて示した。

試験のの「「肉料」	士注	全属 店 滚 成 金属濃度	金属濃度	焼成温度	焼成時間		
計1月史1日	尿科	刀法	立禹垣	/谷外	wt%	°C	hr
BW	AF	濃縮	塩化コバルト	エタノール	2	450	2
BX	AD	濃縮	塩化コバルト	エタノール	3	410	0.75
BY	AD	濃縮	塩化コバルト	エタノール	3	400	2
BZ	AC	濃縮	塩化コバルト	エタノール	3	400	1.5
CA	AT	濃縮	塩化コバルト	エタノール	3	400	1
СВ	AC	濃縮	塩化コバルト	エタノール	3	400	1
СК	AC	濃縮	塩化ニッケル	エタノール	3	400	1
СО	AC	濾過	塩化コバルト	エタノール	3	400	1
CP	AC	濾過	塩化ニッケル	エタノール	3	400	1
CQ	AC	濾過	塩化アルミ	エタノール	3	400	1
CR	AC	濾過	塩化マグネシウム	エタノール	3	400	1
CS	AC	濾過	塩化カルシウム	水	3	400	1
DA	AC	濾過	塩化亜鉛	エタノール	3	400	1
DK	AC	濾過	塩化銅	エタノール	3	400	1
CU	AP	含有	塩化コバルト	エタノール	3	500	1

表2. 試作した金属塩+原料混合物

2-1-3 酸化物等

 ・有機金属、金属塩化物以外に、金属シリコン粉末、二酸化ケイ素粉末、酸化チタン粉末、 アルミナ粉末、ダイヤモンド粉末について、原料との乾式混合により試料を作製し、気相成長 プロセスに供した。

≣井木江口	百兆	七注	各h h甘	触媒濃度
市式不平10	/示 个 ት	力运		wt%
DL	AD	乾式混合	酸化亜鉛	1
DM	AD	乾式混合	酸化チタン	1
СС	AD	乾式混合	金属Si	20
DN	AG	乾式混合	人造ダイヤモンド	10
DO	AG	乾式混合	天然ダイヤモンド	10

表3. 作製した酸化物等の担持試料

- 2-2 CNTの直径サイズの制御
- 2-2-1 気相成長温度の検討

①試験条件

- ・有機金属、金属塩化物、金属酸化物を担持させた原料を、気相成長プロセスに供し、CNT生成の 有無、生成したCNTの径サイズと処理温度の相関を確認した。
- ・温度は基準温度Aを設定し、この基準温度から処理温度を低下させていきCNTの生成状況を確認 した。表4には試験条件の一覧を示した。
- ・処理後の試料は、目視、ビデオマイクロスコープで外観を確認し、気相成長物が確認できたもの についてFE-SEMでの観察をおこない、CNTの形態、径サイズの概略を確認した。

手段の	=+ ¥11D	温度	処理時間
ロバ洞大ID	市式不平10	°C	hr
2-1	9L03BJ02A	А	5
2-2	9L03BK02A	А	5
2-3	9L03BL02A	А	5
2-4	9L03BM02A	А	5
2-5	9L03AD02A	А	5
2-6	0A14BY07A	-50	7
2-7	0A28CG09A	-50	5
2-8	0A21CD08A	-250	6
2-9	0B09CB11A	-450	5
2-10	0B09CL11A	-450	5
2-11	0B09CN11A	-450	5
2-12	0C19DI14A	-550	5
2-13	0C19DJ14A	-550	5
2-14	0C19DL14A	-550	5
2-15	0C19DM14A	-550	5
2-16	0B04CB10A	-650	5
2-17	0B04CH10A	-650	5
2-18	0B04CK10A	-650	5

表4. CNT生成温度の検討における気相成長条件

②試験結果

(基準温度A)

 ・基準温度で処理した試料中には気相成長黒鉛が多量に生成した。Coを有機金属より添加した試験 番号2-1、2-2、2-3、2-4では繊維状の気相成長黒鉛が生成しており、触媒が存在する ことにより、気相成長の方向性が制御されることが確認された。生成した気相成長物はカーボンナ ノファーバー(CNF)、およびカーボンマイクロファイバー(CMF)と呼ばれる範疇のもので あり、チューブ状のMWCNTは観察されなかった。

(基準温度A-50℃)

・この温度域でも基準温度と同様にCNF、CMFが多量に生成し、部分的に先端がチューブ形状に 類似した針状の気相生成物が確認された。この針状の気相生成物の径は根元部分では500nm程度 であり、先端にいくほど径は細くなり、先端部分では100nm以下のサイズであった。 (基準温度A-250℃)

・試験番号2-8 (Co有機金属より担持)の気相成長物のFE-SEMをFig. 1に示した。 径サイズ100nmレベルのチューブ状のCNTが多量に生成した。径のサイズは比較的そろって おり、有機金属より添加したCoが触媒として機能を発現したものと推定された。



Fig. 1 (基準温度-250℃)で生成したMWCNTのFE-SEM

(基準温度A-450℃)

- ・有機金属よりCoを担持させた試験番号2-10、2-11の処理後の資料のFE-SEMを Fig. 2、Fig. 3にそれぞれ示した。基準温度A-250℃に比較して明らかに径サイズの 減少したCNTが多量に生成した。
- ・生成したCNTの径は10nmレベルであり、直線性の高いものと、コイル状にカールした形状の ものが混在した。
- ・一方、塩化物からCoを担持させた試験番号2-9は、CNTを生成せず、コバルトが塩化物として表面に板状に析出した。このため、Coは金属および酸化物の状態ではなく、塩化物として存在した確立が高く触媒機能を発現しなかった。



Fig. 2 (基準温度-450°C)で生成したMWCNTのFE-SEM



Fig. 3 (基準温度-450°C)で生成したMWCNTのFE-SEM

(基準温度A-550℃)

- ・有機金属よりCoを担持させた試験番号2-12、2-13ではCNTの直線性が減少し、 カール状のCNTが増える傾向になった。
- ・酸化亜鉛を添加した試験番号2-14、酸化チタンを添加した試験番号2-15については CNT、CNF、気相成長黒鉛は生成せず、この温度域では触媒効果は発現しなかった。

(基準温度A-650℃)

・有機金属よりCoを担持させた試験番号2-17、塩化物よりCoを担持させた試験番号2-16、 2-18のいずれの処理においてもCNTは生成しなかった。これにより、Co、Fe、Niの触媒を 使用した場合に、CNTが生成できる下限の温度が確認された。

2-3 生成したナノカーボン材料の構造解析

2-3-1 インレンズSEM-EDX

・生成したナノカーボン材料の形態をより詳細に解析するために、また触媒の分散状況およびその 効果を確認するために100万倍程度までの高倍率観察が可能なインレンズ式FE-SEM (日立製作所製 S-5500)を使用して観察した。

①試験番号2-6

・繊維状の生成物の先端は開いてなく、径が200nm程度の直線性のCNFであることが確認された。また、グラフェン積層型のCNFは、グラフェンが20nm程度に積層したものが連続的に結びついた繊維状のCNFであった。また、EDXの確認では顕著なCoの局在は確認できなかった。Fig. 4~Fig. 6に結果を示した。



Fig. 4 試験番号2-6で生成した直線状のCNF



Fig. 5 試験番号2-6で生成したグラフェン積層型のCNF





Fig. 6 試験番号2-6で生成した直線型CNF先端部のEDX

②試験番号2-8

・径が100nm程度のCNTであることが明確に確認できた。また、このCNTの先端ではCoが検 出され、Coが触媒として機能したことが確認できた。SEM写真をFig. 7に、先端部の EDXの結果をFig. 8に示した。この結果より100nmサイズでのCoの分散が確認できた。



1-4の拡大

Fig. 7 試験番号2-8で生成したMWCNT



Fig. 8 試験番号2-8で生成したMWCNT先端部のEDX

③試験番号2-11

- ・径10nmレベルのCNTが多量に生成していることが確認された。CNTはコロニー状で多量 に生成しており、径サイズは均一であることが確認できた。
- ・触媒のCoは同程度のサイズで分散しており、このCo触媒からCNTが生成していることが明確 であった。CNTは原料より成長しているものもあるが、多くは原料とはことなる部分でコロニー 状で生成しているようにも見える。
- ・Co触媒が、10nmサイズのCo、および酸化物として分散しており、これにより気相成長によるCNT生成が爆発的に生じている。
- ・SEM写真をFig. 9に示した。



Fig. 9 試験番号2-11で生成したMWCNT

2-3-2 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察

・インレンズ SEM-EDX で確認された CNT のより詳細な構造解析をおこなうために、試料を エタノールに分散させてマイクログリッド上に付着させ、TEM 観察をおこなった。 装置は電界放射型透過電子顕微鏡 FE-TEM 日本電子 JEM-2010F を使用しておもに 加速電圧 200kV で実施した。

①試験番号2-11

- ・Fig. 10に示したように、先端部分が閉じた典型的な MWCNT が確認された。これは Co触 媒部分から成長した際の先端部と思われる。
- ・Fig. 11に示したように、Coと思われる部分からCNTが生成している解析像が得られた。
 この部分についてTEM-EDXを実施した結果をFig. 12に示したが、明確なCoのピークが 得られており、径サイズ 30nmのCoが存在し、触媒として機能したことが確認された。
- ・MWCNT であることの確認のために高倍率にて観察をおこない、グラフェン積層面の格子像を 確認した。内壁は 14nm、内径 14 nm、外径 40nmの MWCNT であることが確認できた。 結果をFig. 13に示した。



×175,000





F i g. 11 MWCNT の根本部分(黒く見える部分が Co)





× 2,750,000

Fig. 13 MWCNTの格子像

2-4 反応容器の最適化

2-4-1 材質検討、構造検討

- ・反応容器材質および構造が本研究開発の気相成長プロセスの反応効率に与える影響を確認するため に気孔率の異なる材質で容器を製作し、無触媒にて気相成長黒鉛を生成させ、その真密度の値で 評価した。
- ・また、同じ材質で、より密閉性を高めた二重構造の容器を試作し、同様に無触媒にて気相成長黒鉛 を生成させ、その真密度の値で評価した。

- ・表12に結果を示したが、密閉性の高い材質である材質Bでは材質Aに比較して真密度の高い材料が得られた。無触媒での試作において、真密度の値は生成した気相成長黒鉛の生成比率が高く、反応効率が高いことを意味する。従って、本研究開発のプロセスにてナノカーボン材料を製造する際にも反応容器材質としては材質Bが優れていることが見出された。
- ・また、同じ材質で比較すると、密閉性の高い試験 I D 5 3 の方が、試験 I D 5 1 よりも高い 真密度の値が得られており、反応容器の密閉構造の工夫により、ナノカーボン材料の生成効率を 向上させ得ることが確認できた。

試験 ID	試料 ID	反応容器	原料	温度	真密度
5-1	0B17AC04A	材質 A	AC	А	2.07
5-2	0B17CW04A	材質 B	AC	А	2.14
5-3	0B17CX04A	材質Aの二重構造	AC	А	2.13

表12. 材質および容器の構造の検討

2-5 参照

1) S.Iijima and T.Ichihashi, Nature(London)363,6034(1993)

- 2) D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Goman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers, Nature(London)**363**, 605(1993)
- 3) C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. Delachapelle., S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and J. E. Fischer, Nature(London)388, 756(1977)
- A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley, Science 273, 483(1996)
- 5) J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett. 296, 195(1998)
- 6) A. M. Cassell, J. A. Raymakers, J. Kong, and H. J. Dai, Phys. Chem. 103,6484(1999)
- 7) M. Endo, Chemtech 18, 568(1988)
- 8) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O' Brien, R. F. Curl and R. E. Smauey, Nature, 318, 162 (1985)
- 9) D. Selbmann, B. Bendjemil, A. Leonhard, T.Pichler, C. Taschner, M. Ritschel, Appl. Phys. A90, 637-643(2008)

以上