



炭素透過法によるカーボンナノチューブの新製法の開発

日 方 威

Development of New Carbon Nanotube Production Technique “Carbon Transmission Method”——by Takeshi Hikata
 —— The authors propose a novel carbon nanotube (CNT) production technique called Carbon Transmission Method (CTM) that uses fibrous catalyst. The supply of carbon source and the growth of CNT can be independently controlled in different atmospheres at each end of a fibrous catalyst. The authors demonstrated that by diffusion of carbon from the one end of a Fe fibrous catalyst in CO gas, the growth of CNT can be observed on the other end of the catalyst in an isolated state in Ar gas. The use of the CTM technique allows the fabrication of high quality CNT that can be used for electric wire and cable applications.

1. 緒 言

現在、電力エネルギーの送電やインターネットなどの通信のために、様々な電線・通信線が使用されているが、その普及、発展に対する歴史的な流れを図1に示す。明治期より始まった電灯や産業機械などに供給する電力のための送電や電信・電話などの情報通信に対して、より便利で快適な社会を実現するための社会インフラのための素材として、まず銅電線が普及したが、その後、電力量や通信量の増大とともに、新たな新材料への変換が進み、インフラの充実が図られてきた。特に通信の分野では、ガラスからなる光ファイバーの出現により、情報量が爆発的に増大し、大きな社会変革が生じる事となった。一方、近年の電力エ

ネルギー増大に対しては、銅が相変わらず主な導電材料として使用されている。アルミや高温超電導などの新たな材料が検討されつつあるものの、比較的電気抵抗が低く、かつ扱いが容易で資源的にも問題が少ない優れた導電材料である銅が電線材料として歴史的に長く使用されてきた。しかし、消費エネルギーの増大に対する社会の認識は近年大幅に変化してきており、従来のより便利で快適な社会の実現重視から、徐々に地球温暖化防止をはじめとする持続可能な社会実現を強く意識した環境重視型社会へ変わりつつある。しかも、生活レベルは快適な状態を維持することが望まれるため、省エネルギー型で環境に優しい新たな技術革新が熱望されるようになってきており、新技術が採用されやすい社会状況が生まれつつある。

カーボンナノチューブ (CNT) は、アルミよりも軽量で、銅よりも大きな高強度特性を持ちながら柔軟性も持ち合わせる上に、1次元的な導電特性から銅並に低抵抗になることが予測されており、次世代の優れた導電材料とすることが期待される。図2に種々アプリケーションと要求される長さをまとめた図を示す。現在CNTは、リチウムイオン電池用電極材用途をはじめ導電性塗料・樹脂等の様々な領域で使われ始めているが、あくまでも短い短尺のCNTフィラメントを電極材等の中に混ぜ込む事で製品化されており、CNTそのものを長尺化した電線・ケーブルは実現されていない。電線・ケーブル等へのCNTの適用を考えると、実用的にはm長クラス以上の線材長さ (CNT単長) が必要である。しかし現在行われている触媒CVD法等では、たかだか数mm長のCNTしか得られておらず、技術的に大きなブレークスルーが必要となっている。そこで、CNTの従来製法である触媒CVD法を原理的な部分から見直し、CNTの

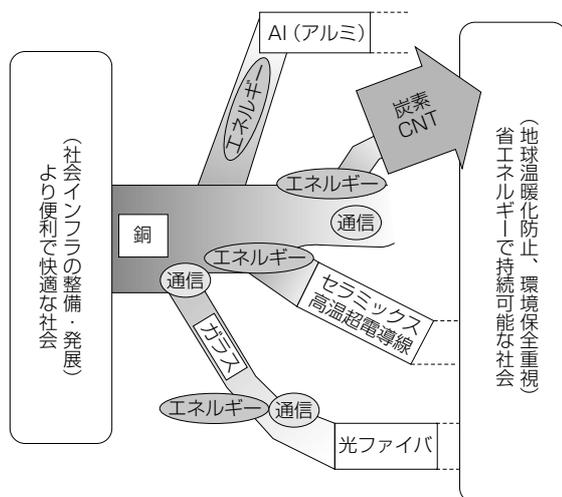


図1 電線・通信線材料開発の歴史的流れ

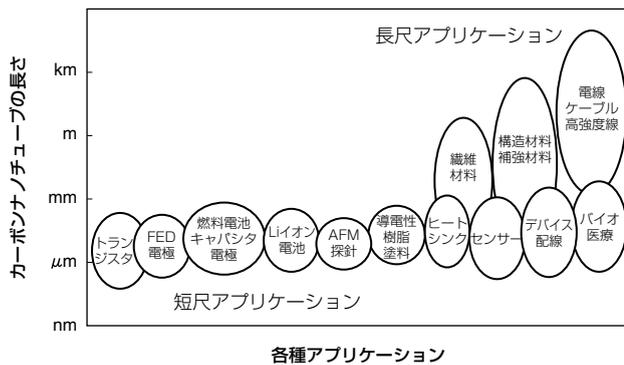


図2 CNTのアプリケーションと必要長さ

連続製造を狙った新製法である「炭素透過法」を開発したので紹介する。

2. 触媒CVD法の課題と炭素透過法

現在一般に行われている触媒CVD法^{(1)~(6)}は、金属触媒ナノ粒子を炭化水素やアルコール、一酸化炭素等からなる炭素原料ガス雰囲気中で熱処理することにより、金属触媒ナノ粒子よりCNTが生成する。しかし、課題として以下の2点があげられる。第1にCNTが生成する過程において、触媒ナノ粒子からのCNTの成長速度が時間と共に鈍化し、ついには成長が停止することが問題としてあげられる。原因は、**図3**に示すように、アモルファスカーボン等の不要な炭素物質が触媒ナノ粒子の周囲を覆って、炭素原料ガスが直接触媒に接触できなくなることから、触媒活性が低下してしまうからである。第2に原料ガス中または分解ガス中で成長するCNTは、ガス雰囲気の影響を受けて、欠陥の多いCNTとなることが知られており、低抵抗化を考えた場合、欠陥の少ないCNTをいかに作るかは重要な課題となる。

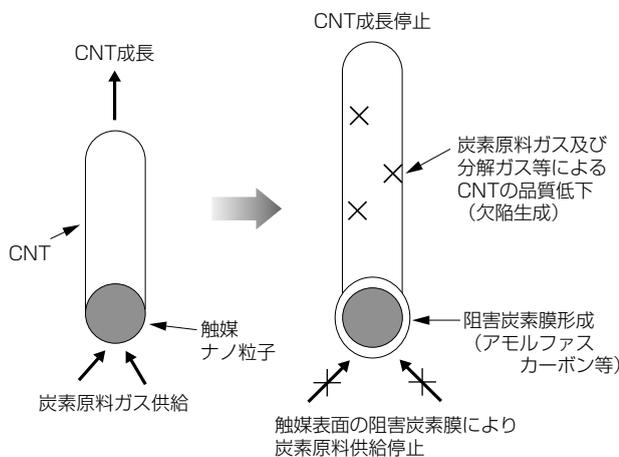


図3 触媒CVD法におけるCNT成長、停止メカニズム

特に、近年長尺化するために、触媒ナノ粒子に付着したアモルファスカーボン等の阻害炭素を除去する目的で、原料ガス中に水分や二酸化炭素等の酸化性ガスを微量添加することが行われており、これらの酸化性ガスがCNTの欠陥を増やす原因ともなっている。つまり、CNTを連続成長させるために、炭素原料ガスに酸化性ガスを添加すると、同時にCNT自身を劣化させてしまうために、CNTの連続成長と品質がトレードオフの関係になってしまっているのである。従って、この問題を解決するためには、触媒への炭素原料ガスの供給とCNTの生成を独立に行えるように、触媒を機能分離する必要があることが分かる。

図4に炭素透過法のコンセプト^{(7),(8)}を示す。触媒基材の構造は、フィラメント状に長く引き延ばされた鉄からなる触媒と不活性な銀からなるセパレーターで構成されている。鉄ナノフィラメントの片端から炭素原料ガスが供給され、鉄中に固溶した炭素は、鉄中を拡散し反対側の不活性ガス(Ar等)中の鉄ナノフィラメントの先端よりCNTを生成させる。通常、鉄中炭素の拡散現象において、粒界や界面に沿った拡散はバルク中の拡散に比べて非常に早い(約数千倍の拡散係数)と報告されており⁽⁹⁾、触媒をナノレベルの微細な径からなるフィラメント構造にすることにより、早い原料炭素の供給による高速でのCNTの成長が期待出来る。

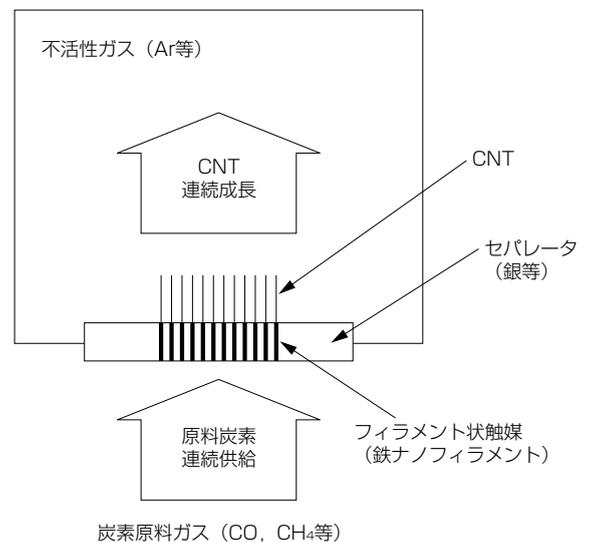


図4 炭素透過法によるCNT生成コンセプト

3. 触媒基材の試作と炭素透過法熱処理実験

炭素透過法触媒基材の製造方法を**図5**に示す。塑性変形能の高い超高純度鉄線(99.998wt%)と高純度銀パイプ(99.99wt%)を組み合わせて、伸線加工と嵌合を繰り返す事により、超高純度鉄線をサブ μm ~nmレベルまで細径化

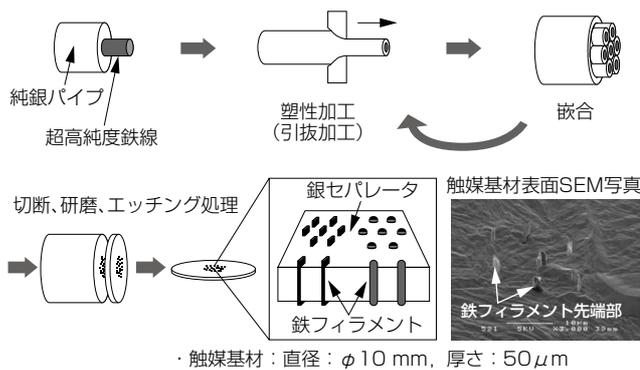


図5 炭素透過法触媒の製造方法

した。加工技術としては、伸線加工により多芯化した超電導フィラメントをもつ超電導線材を加工する技術と類似しており、非常に量産性の高い技術である。^{(10), (11)} 出来た直径約10mmφの鉄ナノフィラメントと銀マトリクスからなる金属複合線材を薄く輪切りにし、研磨加工で50μm厚まで薄くした箔形状にした後、表面の銀をアンモニアと過酸化水素からなる混合液で化学エッチングすることにより、鉄フィラメントを露出させた。鉄ナノフィラメントの断面形状は、約30～数百nm厚×1～数μm幅のテープ形状で、数μmの高さに露出させた。

出来上がった触媒基材を炭素透過熱処理するために、触媒基材の片側をArガスに封止するためのホルダーの構成を図6に示す。触媒基材サンプル2枚の間にArガスを封入しながら、銀製のホルダーとガスケットで挟み込んで、ステンレス製のボルトで締め込み固定する構造となっている。この触媒基材のホルダーを炭素原料ガスをフローする縦型の熱処理炉中に挿入することにより、触媒基材の片面には

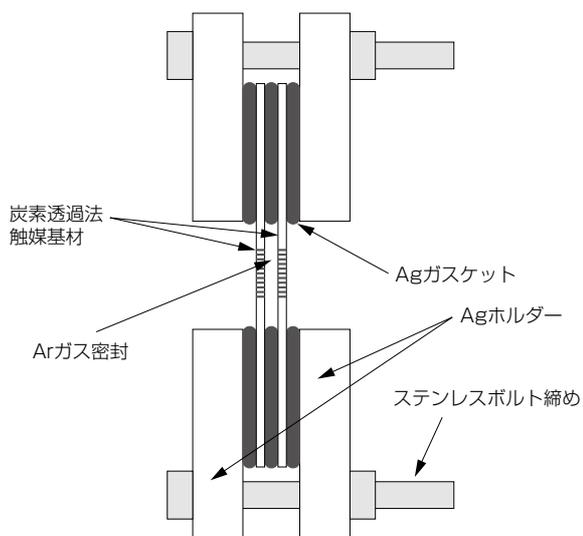


図6 炭素透過法触媒基材の熱処理ホルダー構成

炭素原料ガスを供給し、反対側の面には封入したArガスが接触するように設定した。熱処理は、COガスを大気圧でフローした熱処理炉中で850℃×1時間熱処理し、その後サンプルを取り出して、触媒基材の両面に露出した鉄ナノフィラメント先端に生成した炭素形成物をSEM, TEM, EDX等の分析手法を用いて観察した。

4. 実験結果および考察

図7に熱処理後の鉄フィラメント先端部の炭素原料ガス供給側と炭素透過側に生成した炭素生成物のSEM写真およびEDX分析データを示す。炭素原料ガス供給側には、塊状の炭素形成物が生成しているのに対して、炭素透過側には、フィラメント状炭素が生成されていることが分かった。EDX分析では、原料ガス供給側の塊状炭素には鉄が含有されているのに対して、炭素透過側の炭素ナノフィラメントには、鉄が殆ど含まれていない事が分かった。塊状になった炭素原料ガス供給側は、露出した鉄ナノフィラメントに直接COガスが接触し、激しく浸炭したために、鉄ナノフィラメントが分解して粒状になりながら、その周囲に炭素が付着したために、EDX分析データに鉄が現れたものと考えられる。一方、炭素透過側はArガス雰囲気中のため、露出した鉄ナノフィラメントは破壊されることなく、その先端部よりフィラメント状炭素が生成したものと考えられる。

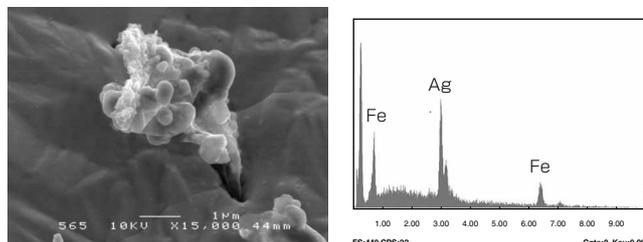


図7(1) 原料ガス供給側の炭素形成SEM写真およびEDX分析

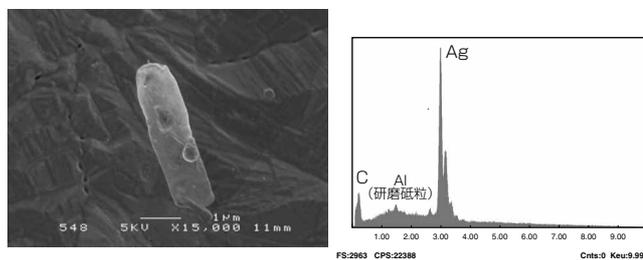


図7(2) 原料ガス供給側の炭素形成SEM写真およびEDX分析

炭素透過側に生成した炭素ナノフィラメントをTEMで観察したところ、図8に示すように、鉄ナノフィラメント先端よりチューブ状炭素ナノフィラメントが生成している



図8 炭素透過側の鉄ナノフィラメント先端から生成するCNTのTEM写真

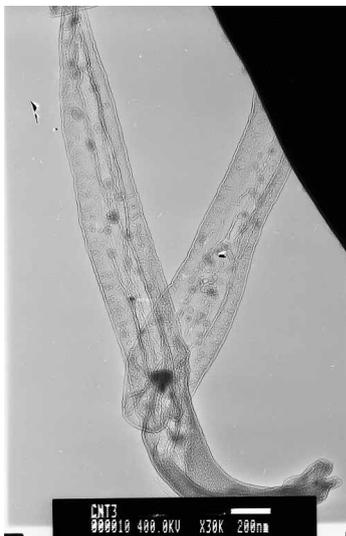


図9 炭素透過側に生成したCNTのTEM写真

事が分かった。また、図9に示すような炭素ナノフィラメントの形成も観察された。

触媒基材の片面から炭素原料ガスを供給し、Arガス中の反対側の面から炭素形成物を析出させる炭素透過法による現象は、ナノレベルだけの現象ではなく、高純度鉄箔を用いた実験でも見いだされる。20～50 μm 厚の高純度鉄箔の片面からCOガスを850℃～900℃で1時間供給したところ、反対側のArガス中の面に数 μm 厚の良質のグラファイト膜が形成される事がSEMで観察された。生成したグラファイト膜をラマン分光で分析すると、グラファイトを意味するシャープなGバンドのピークが現れ、欠陥を意味するDバンドのピークは殆ど現れなかった。これは、Arガス中でグラファイト膜が形成されたために、グラファイトを

構成するグラフェン層に欠陥が生じなかったためと考えられる。

5. 結 言

以上の実験結果より、炭素原料ガスの供給と、CNTの生成を分離する事ができる炭素透過法が実現可能であることを明らかにすることができた。炭素原料ガスが鉄ナノフィラメントの一端に供給され、浸炭により鉄中に炭素が固溶し拡散移動した後、反対側の鉄フィラメント端末部よりフィラメント状炭素を生成させることが出来た。今後は、炭素透過法のメカニズムの解明とともに、CNTの連続成長の実現が課題である。

6. 謝 辞

本研究は、京都大学大学院工学研究科附属量子理工学研究実験センターの松尾二郎准教授、瀬木利夫講師、青木学聡講師との共同研究、大阪府立産業技術総合研究所の石神逸男次長、水越朋之主任研究員、櫻井芳昭主任研究員との委託研究および協力の下、行われた。また本研究の一部は、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構の先導調査による研究開発成果によるものである。厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- (1) M. Audier and M. Coulon : Carbon, 23 (1985) 317
- (2) M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi and H. M. Kroto : J. Phys. Chem. Solids, 54 (1993) 1841
- (3) H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert and R.E. Smalley : Chem. Phys. Lett., 260 (1996) 471.
- (4) S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M.Kohno : Chem. Phys. Lett., 360 (2002) 229
- (5) K.Hata, Don N. Futaba, K.Mizuno, T.Namai, M.Yumura and S.Iijima : Science 306, 1362 (2004)
- (6) D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, K. Mizuno, M. Yumura and S. Iijima : Phys. Rev. Lett., 95, 056104 (2005)
- (7) 公開特許No.2005-238142、2005-350281、2005-330175
- (8) 平成18年度先導調査成果報告書、コードNo.100009951、「カーボンナノチューブの新製法に関する先導調査」、新エネルギー・産業技術総合開発機構
- (9) S. Z. Bokshtein, M. A. Gubareva, I. E. Kontorovich and L. M. Moroz : Metal Science and Heat Treatment, vol.3, No.1-2 (1961) 6-9
- (10) T. Hikata, T. Nishikawa, H. Mukai, K.Sato and H. Hitotsuyanagi : Jpn. J. Appl. Phys., 28, L1204 (1989)
- (11) K. Matsumoto, H. Takewaki, Y. Tanaka, O. Miura, K. Yamafuji, K. Funaki, M. Iwakuma and T. Matsushita : Appl. Phys. Lett., 64 (1994) 115

執 筆 者

日 方 威 : 電力・エネルギー研究所 主席 博士 (工学)