

カーボンナノチューブの長尺化をめざした新製法の研究

日 方 威

Study of Manufacturing Process for Longer Length Carbon Nanotubes — by Takeshi Hikata — | Carbon nanotube (CNT) has excellent properties for use in electric wires and cables. It is expected that CNT achieves lighter weight than aluminum and lower electrical resistivity than copper. The authors propose the “Carbon Transmission Method (CTM)” as the novel production method for realizing higher quality and longer length CNT. In CTM, the supply of carbon source gas and the growth of CNT can be independently controlled in different atmospheres through the use of fibrous catalyst. The authors demonstrated growing CNT on the end of a Fe fibrous catalyst in an isolated Ar gas atmosphere by transmitting carbon along the fibrous catalyst from the other end in a mixed carbon source gas atmosphere (a mixture of CH₄, H₂ and Ar). As the result, the formation of multi-walled CNTs 10 to 50 nm in diameter and over 100 μm in length was observed on the ends of catalyst fibers.

1. 緒 言

近年の地球温暖化の進行は、危機感を持って語られることが多くなった。地球温暖化の主要原因となる大気中の二酸化炭素等の温暖化ガスの増大を如何に抑制できるかは、今後の人類の生存と発展に関わる重要な問題として、洞爺湖サミットでも議論の主要なテーマとして掲げられている。大気中の二酸化炭素濃度は、産業革命以降の人類の産業、経済活動の活発化とともに増大し続けており、しかも近年の中国やインドなどを始めとする発展途上国や中進国の経済発展と共に、ますます加速度的に地球温暖化が進行することが懸念されている。これまで世界の経済成長を支えてきたのは、個人個人がより快適な生活を送りたいという欲求に答えることをベースにした産業・経済活動に基づいており、その方向性を変えて、単純に我慢するという方策をとることは極めて難しく、地球温暖化を抑制しかつコスト的にも妥当性のある革新的な新技術の開発が必要な社会状況になっている。現在、風力や太陽光発電等の自然由来のエネルギーの利用や発生した二酸化炭素を地中に封じ込める等の様々な対策が試みられている。

現在銅電線は、電力ケーブルや自動車、家電製品や産業機械等あらゆる機器の中で使用されている。世界の主要5カ国で2006年に生産された銅電線は約700万トンで⁽¹⁾、もしこれらの銅電線を二酸化炭素の固定化という形で銅と同等レベルの導電率を持つ炭素（カーボンナノチューブ）からなる電線に置き換えることができたとして仮定すれば、単純計算で実に約500万トンもの二酸化炭素を電線材料として固定化できることになる。更には電線の軽量化による運輸関連の燃費向上を中心とする省エネルギーや銅精錬に伴う膨大なエネルギー消費及びその工程における二酸化炭素ガ

スの排出等の低減を加算すれば、地球温暖化ガス排出の低減に大きな影響力を持つことがわかる。

カーボンナノチューブ（CNT）は、グラファイト層を丸く筒状に丸めた単純な構造であるにも関わらず、表1に示すようにその1次元的な導電特性から銅並み以下の低抵抗となることが期待されている^{(16), (17)}。しかも、アルミよりも軽量で、かつ鋼よりも高強度になると見られており、従来の金属材料を凌駕する特性を持つ次世代の電線材料になる可能性がある。

表1 カーボンナノチューブと銅の特性の比較

	CNT	銅 (Cu)
導電率 ρ	0.5 ~ 10	1
重量 w	0.2	1
メリット係数 (ρ/w)	2.5 ~ 50	1
引張強度	200	1

現在カーボンナノチューブの成長は、主に金属ナノ粒子触媒を用いる触媒CVD法が採用されているが、残念ながら長くても10mm程度の短尺で、かつ比較的欠陥の多い低品質のCNTしか得られていない。その理由は炭素原料ガスの影響で触媒ナノ粒子表面に阻害炭素が付着し、触媒活性が短時間で低下することにより、図1に示すとおりCNTの成長が比較的短時間で停止してしまうことと、触媒活性の維持のために微量添加した水分等を含む炭素原料ガスが生成したCNTに悪影響を及ぼし、CNTを構成するグラフェ

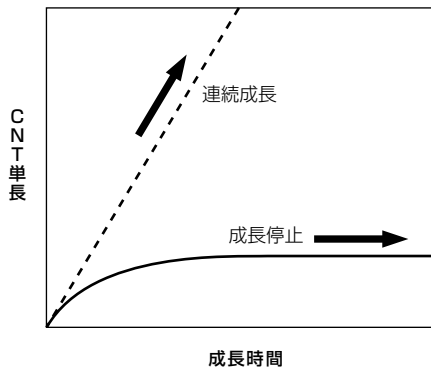


図1 カーボンナノチューブ成長の時間依存性

ン層に欠陥を生じさせてしまうことで高抵抗化してしまうことにある^{(2)~(6)}。従って、触媒CVD法ではCNTの長尺化と品質とがトレードオフの関係になってしまっており、高品質のCNTを連続成長により長尺化するためには、炭素原料ガスの影響がCNTの成長に及ばないように、触媒機能を原料炭素の供給とCNTの成長に分離し、独立に制御できるようにする必要があることがわかる。しかし、ナノ粒子を触媒として用いる限り、これらの機能の分離は実際上不可能であり、そのため我々はそれらの課題を解決する「炭素透過法」と呼ぶ新たな製造法を提案している^{(7)~(9)}。今回その実証実験で100 μm 長を超えるCNTの生成に成功したので、その研究開発状況を紹介する⁽¹⁰⁾。

2. 炭素透過法

図2に炭素透過法のコセプト⁽⁹⁾を示す。触媒基材の構造は、触媒への炭素原料ガス供給とCNT生成を分離するための銀箔からなるセパレーターとその銀箔を貫通するファイバー形状の鉄からなる触媒で構成されている。炭素透過法では、鉄ファイバー片端の露出部に対して炭素原料ガス

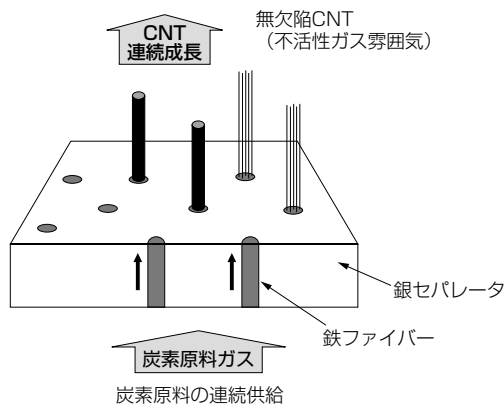


図2 炭素透過法によるCNT成長のコセプト

から原料炭素が連続的に供給され、鉄中に固溶した原料炭素は鉄中を拡散移動することにより反対側の鉄ファイバー先端部まで移動した後に、欠陥を生じない不活性ガス (Ar等) 雰囲気中で無欠陥のCNTを連続的に成長させることを狙っている。

炭素透過法に対しては、鉄ファイバー中を拡散により移動する炭素のスピードが律速になり、実用的なCNTの生成速度が得られないのではないかという疑問があげられることがあるが、以下の理由で実用的な速度を得ることは可能であると考えている。鉄の結晶粒中における炭素の拡散現象において、粒界近傍の拡散は結晶粒中央部のバルク中を拡散する場合に比べて非常に早くなることが知られており、粒界近傍の炭素の拡散係数は、バルク中に比べて1,000から10,000倍程度大きくなることが報告されている^{(11), (12)}。従って、炭素透過法触媒基材中の鉄ファイバー径をサブ μm 径レベルにすることにより、拡散速度が非常に速い領域を利用することができ、原料炭素をCNT生成サイトまですばやく移動できると考えている。通常、バルク鉄への炭素の拡散は工業的には歯車等の機械部品に対する浸炭加工として知られており、その場合の浸炭(拡散)速度はせいぜい1mm/h程度のオーダーであるが⁽¹³⁾、鉄ファイバー中の拡散を利用する炭素透過法の場合、その1,000倍の1m/h程度の製造速度実現を期待している。この1m/hという成長速度は、O. Suekaneらが報告している触媒CVD法の初期状態での最も速い成長速度220 $\mu\text{m/s}$ (約0.8m/h)と同等レベルで、図1の点線で示すように触媒CVD法による初期速度を維持したCNTの成長速度に該当するレベルということが言える⁽¹⁴⁾。

3. 炭素透過法触媒基材と熱処理実験方法

炭素透過法触媒基材の製造方法を図3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

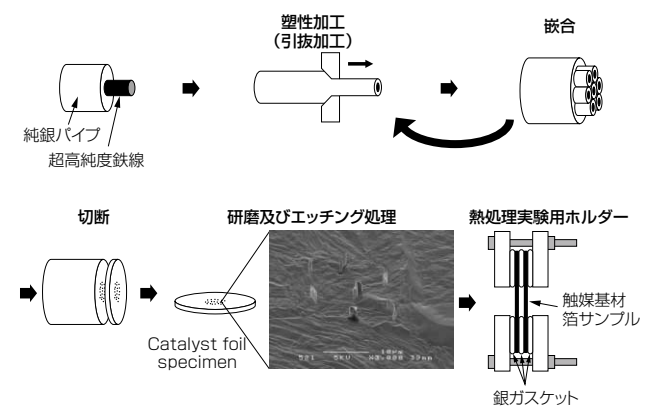


図3 炭素透過法触媒基材の製造方法及び熱処理ホルダー構造

ことにより、超高純度鉄線をサブ μm 径レベルまで細径化した。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⁽¹⁵⁾。出来た直径約 $10\text{mm}\phi$ の銀マトリックス／鉄ファイバー複合線材を薄く輪切りにし、研磨加工で $50\mu\text{m}$ 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水からなる混水溶液で化学エッチングすることにより銀を溶かし出し、鉄ファイバーを露出させた。鉄ファイバーの断面形状は、大体数百 nm 厚 \times 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法で熱処理するために、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3に示す。触媒基材サンプルと銀箔の間に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。この触媒基材ホルダーを炭素原料ガスをフローする熱処理炉中に挿入することにより、触媒基材の片面には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。

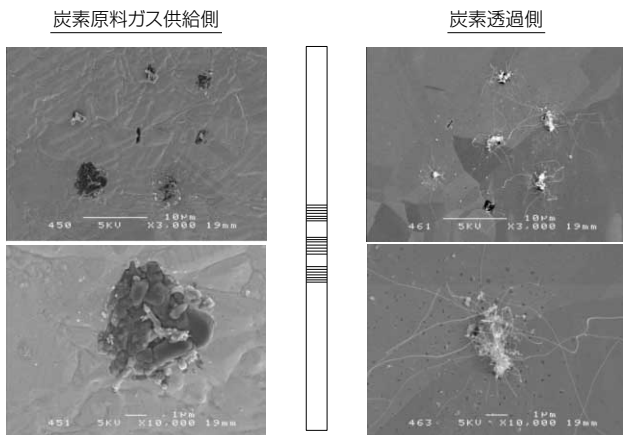


図4 炭素透過熱処理後の鉄ファイバー先端部近傍のSEM写真

熱処理はメタン (CH_4) ガス、水素 (H_2) ガス及びArガスからなる混合ガスを大気圧でフローした熱処理炉中で $850\sim 900\text{℃}\times 1\sim 2$ 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ファイバー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。熱処理でホルダーが昇温する際、Arガスで密封した領域はリークが無ければ密封領域中のガスの熱膨張によりふくれてバルーン化するので、密封した領域の機密性について確認することができる。

4. 実験結果および考察

図3で試作した炭素透過触媒基材を用いて炭素透過法熱処理実験を行った。図3の熱処理実験ホルダーの炭素原料ガス供給側に1気圧の混合ガス ($\text{CH}_4 : 200\text{cc}/\text{min}$, $\text{H}_2 : 400\text{cc}/\text{min}$, $\text{Ar} : 400\text{cc}/\text{min}$) をフローし、密封した側はArガスを充填した。その後、 850℃ で炭素透過法熱処理を実施した。熱処理後、炭素透過法触媒基材の各面に露出した鉄ファイバー先端部の状態をSEM (走査型電子顕微鏡) およびTEM (透過型電子顕微鏡) で観察した。鉄ファイバーのあった場所には、図4に示すような炭素形成物が観察された。原料ガス供給側にはCNTは観察されず、粒状あるいは板状のグラファイトと見られる形成物がSEMで観察された。一方、Arガスで密封した炭素透過側の鉄ファイバーがあった場所からは、多数のフィラメント状の炭素生成が観察された。この炭素フィラメントをTEMで観察すると、写真1に示すように中空部分のある多層カーボンナノチューブ (MWCNT) と中空部分までチューブが詰まったカーボンナノファイバー (CNF) からなっていることが分かった。これらの直径 $10\sim 50\text{nm}$ 程度のCNT, CNFの内部には、触媒CVD法では通常見られない様な直径数 $\sim 10\text{nm}$ 程度で、アスペクト比 (長さ/直径) が20を遙かに超えるような非常に長い鉄ナノフィラメントが含有されていることが分かった。写真2は、TEMで写真1の下側のCNFの根元を更に拡大して観察したものであるが、グラフェン構造がフィラメントに沿って形成されており、内部の鉄ナノ

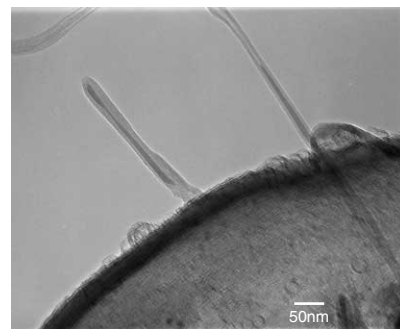


写真1 炭素透過側から生成したCNT、CNFのTEM写真

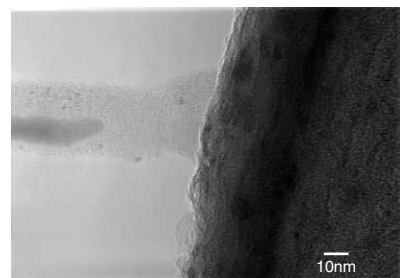


写真2 CNFの根元側のTEM写真

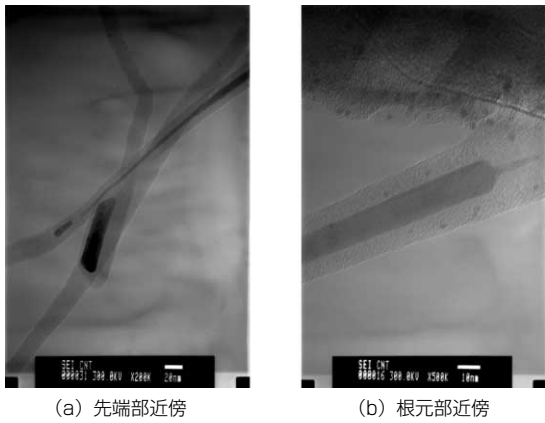


写真3 鉄ナノフィラメントを含有するCNFのTEM写真

フィラメントは完全に埋め込まれたような構造になっている。写真3に別のCNF中に埋め込まれた鉄ナノフィラメントの両端付近のTEM写真を示す。鉄NFは先端に行くに従って、細くなっているが、外周のCNFの直径はあまり変わっていないことが分かる。また、細くなった先端部の更に先に太くなった鉄ナノフィラメントの切れ端のようなものが見られるが、外周のCNTの径もそこではあまり変化していない。一方、反対側の太くなった鉄ナノフィラメントの先端部には、細いテールが引いた部分があることが観察された。これらの現象は、図5に示すように根元の鉄ファイバーから細い鉄ナノフィラメントを伴ってCNT、CNFが成長していることを示唆している。鉄ナノフィラメントの根元だけからグラフェンが析出して、先端部分から析出しない場合は、中空部分のあるCNTが生成し、鉄ナノフィラメントの先端部からもグラフェンが析出する場合は、中空部分のないCNFになったものと考えられる。CNT、CNFが成長していく過程で、鉄ナノフィラメントの途中の内部からもグラフェンの析出が始まった場合は、鉄ナノフィラメントを分断して引きちぎるようにCNFが成長するため

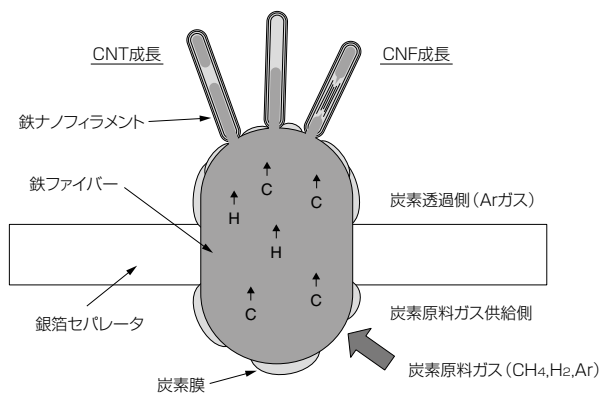


図5 炭素透過法によるCNT生成メカニズムの考察

に、途中で鉄ナノフィラメントが埋め込まれたような構造になるものと思われる。いずれにしても触媒CVD法では、このような非常に長い鉄ナノフィラメントが埋め込まれたような構造のCNTやCNFは見られないため、炭素透過法特有の構造であると言える。

写真4に現時点で最も長く成長したCNTのSEM写真を示す。熱処理条件は、900℃×2時間で、炭素透過側に100μm長を越えるCNTが多数生成していることが分かる。これまで実施した実験からは、1時間で生成するCNTの長さは10～20μm長程度なのに対して、2時間熱処理したサンプルでは100μm長前後の長さのCNTが得られており、CNTの成長速度は一律ではなく、1時間経過後に急速に長く成長している可能性のあることが分かった。おそらく、時間の経過と共に、CNTが形成しやすい起点(微小なキャップ構造)が形成されていったものと推定している。

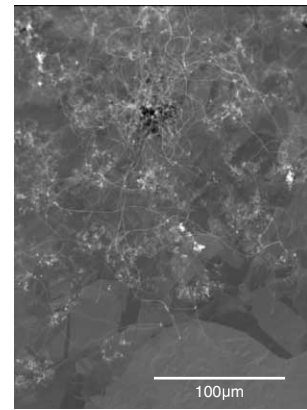


写真4 炭素透過側に生成した100μm長を超えるCNTのSEM写真

現在の実験方法では、炭素透過側の雰囲気は密封状態となっているために、熱処理中に水素が鉄ファイバー中の拡散を通して、密封領域内に浸透していると考えられ、密封した雰囲気はArガスから水素を含む還元雰囲気に徐々に変わっていくために、雰囲気のコントロールは困難である。そこで、今後炭素透過側の雰囲気もガスフローによりコントロールできるように実験装置を改良する予定である。炭素原料ガス供給側と炭素透過側の両方の雰囲気を制御し、最適な条件を見出すことにより、高品質CNTの連続成長を実現したいと考えている。

5. 結 言

炭素原料ガスの供給と、CNTの生成を分離することができる炭素透過法により、100μm長を超えるCNT生成を実現することに成功した。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CNTを生成させることができた。今後はメカニズムの解明と共に、CNTを連続的に成長させ、CNT電線実現に向けた、連続成長技術の研究開発に取り組んでいく考えである。

執筆者 _____
日方 威 : 電力・エネルギー研究所 主席 博士 (工学)

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) 「日本の電線産業」、社団法人日本電線工業会 (2008年2月)
- (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) 日方威、SEIテクニカルレビュー、第172号 (2008) 78.
- (10) T. Hikata, K. Hayashi, T. Mizukoshi, Y. Sakurai, I. Ishigami, T.Aoki, T.Seki and J. Matsuo : Appl. Phys. Exp., 1 (2008) 034002.
- (11) S. Z. Bokstein, M. A. Gubareva, I. E. Kontorovich and L. M. Moroz : Metal Science and Heat Treatment, vol.3, No.1-2 (1961) 6-9.
- (12) M. Audier and M. Coulon : Carbon, 23 (1985) 317.
- (13) 石神逸男、横山雄二郎、工業加熱 vol.36, No.4 (1999) 27.
- (14) O. Suekane, T. Nagasaka, K. Kiyotaki, T. Nosaka and Y. Nakayama : Jpn. J. Appl. Phys., 43 (2004) L1214.
- (15) T. Hikata, T. Nishikawa, H. Mukai, K. Sato and H. Hitotsuyanagi : Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) L1204.
- (16) T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, T. Thio : Nature, 382 (1996) 54.
- (17) H. Schmidt, "Developing the Quantum Wire" : Nanotechnology and Energy (Storage and the Grid) , Nov.15, 2005, at Rice University.