

浸炭鉄破断時にブリッジ成長する 新規カーボンナノファイバー

Novel Carbon Nanofibers Bridge-Grown in Carburized Iron Substrate

日方 威*
Takeshi Hikata

東 勇吾
Yugo Higashi

大久保 総一郎
Soichiro Okubo

松葉 晃明
Teruaki Matsuba

宇都宮 里佐
Risa Utsunomiya

カーボンナノチューブ (CNT) の成長における触媒として必要な金属ナノ粒子や、グラフェン膜形成のテンプレートとして必要な基板を用いず、CNT 及び多層グラフェンシートを成長させることのできる原理的に新しい製法を開発した。本製法では、高純度鉄シートを酸化処理した後、アセチレンガス中で浸炭熱処理しながら破断すると、その破断面間の拡大に合わせてブリッジした状態で CNT や多層グラフェンシート等のカーボンナノファイバー (BG-CNF) を空間に引き出すように成長させることができる。酸化鉄を還元・浸炭熱処理していくと、鉄基材内部から炭素が大量に内部析出してくる現象が見出され、その段階で基材を破断すると、生じた破断部の微細構造に合わせて BG-CNF が成長することがわかった。本報告では、得られた新しい製法のプロセスを紹介すると共に、その実用化へ向けた可能性と課題について述べる。

We have developed a novel method of growing carbon nanofibers (CNFs), such as carbon nanotubes (CNTs) and multi layered graphene sheets, without using any metal nanoparticle for CNTs or template substrates for graphene sheets. CNFs are bridge-grown between the crack walls generated by oxidizing high-purity iron foil and carburizing it in acetylene gas flows. Bridge-grown (BG) CNFs are formed by internal carbon precipitation from reduced iron that contains a large amount of carbon as a solid solution by heat treatment in acetylene gas. We introduce the new fabrication process of BG-CNFs and its possibility for practical use.

キーワード：カーボンナノチューブ、グラフェン、ブリッジ、鉄、浸炭

1. 緒 言

カーボンナノチューブ (CNT) やグラフェン等のカーボンナノ材料はアルミより軽く、強度が鋼の10倍以上あり、銅並みの高い導電率を有する等の優れたポテンシャルを有することから、次世代の電線材料やデバイス等に対する有望候補として期待されている^{(1)~(6)}。しかし、その実用化のためにはCNT単体の優れた特性を反映させる必要があり、そのために必要なCNT単体の長尺化を目指した開発を進めている^{(7)、(8)}。今回その開発過程で、従来とは原理的に異なる新規のCNT及び多層グラフェンシート等からなるカーボンナノファイバー (BG-CNF) の成長法 (ブリッジ成長法) を見出したので報告する⁽⁹⁾。

あるが、個々のCNTフィラメント長が短く接続部分の特性が劣るため、導電性や強度の向上が課題である^{(1)~(4)}。

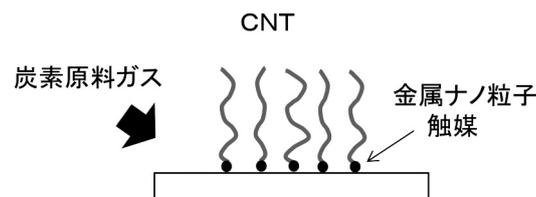


図1 金属ナノ粒子を用いる一般のCNT成長法

2. 従来のCNTおよびグラフェン製法と課題

CNTは通常、図1の模式図に示すように金属ナノ粒子触媒を用いて炭素原料ガスを供給することにより成長させる。一般的な触媒CVD法において、数nm径レベルの微小な鉄やニッケル等の金属ナノ粒子を分散した状態で、炭化水素やアルコール等の炭素含有ガスをフローしながら熱処理すると、個々の金属ナノ粒子の径に合わせてCNTが成長する。得られた多数のCNTフィラメントを束ねて撚り加工することにより、長尺の撚り線材を製造する製法が

CNTを安定的に成長させるためには、微小なナノ粒子触媒上に、相反するプロセスである炭素 (原料) の供給と炭素 (CNT) の排出を同時に満たす条件を作り出す必要があり、原理的に制御が難しい。そのため、炭素原料ガスに水分を微量添加する等の高い制御性が求められるが、安定的にCNTを成長させることは容易ではない。

一方グラフェンは、近年透明導電膜や半導体デバイス等への適用可能性が注目されており、盛んに研究がなされるようになってきた^{(4)、(5)}。さまざまな製法があるが、図2に

示すように基本的にCVD法や触媒反応等による熱処理プロセスを経て、基板上にグラフェン膜が形成され、さらに必要に応じて透明フィルム等へ転写するプロセスになっている。たとえば、銅箔シートをテンプレート基材として用いる場合、その上にグラフェン膜を形成し、更に高分子フィルム上に転写することにより透明導電フィルム等を作製する。しかし、銅シート基材上のグラフェンシートは多結晶で、基板とのマッチングの違い等から歪みや欠陥ができ、グラフェン膜を大型化するに当たって、ドメインサイズ的大型化と高品質化が課題になっている。

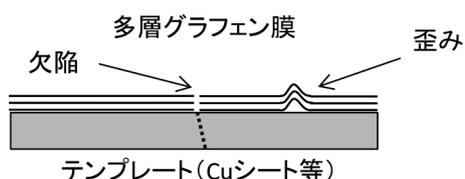


図2 テンプレートを用いる一般のグラフェン膜

3.ブリッジ成長法

ブリッジ成長法は、酸化処理した高純度鉄シート基材を浸炭熱処理しながら破断すると、破断面から架橋した状態で直線状のCNTや多層グラフェンが引き出されることを特徴としている。従来のCNTやグラフェンの成長法とは異なる製法で、形成されたCNFをBG-CNF (Bridge-grown CNF)と呼んでいる。

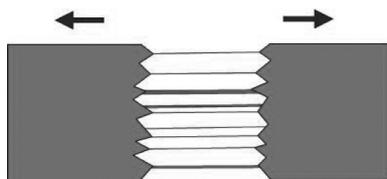


図3 ブリッジ成長法の模式図

本製法では、破断した基材間に架橋された状態でBG-CNFが成長するためナノ粒子触媒は用いられず、また基材間に浮いた状態で引き出されてくるため、グラフェン膜を形成するための基板も用いない。

4. 実験方法および結果

50 μm 厚の高純度の電解鉄シート（純度4~5N）を準備し、850 $^{\circ}\text{C}$ で1分間大気中熱処理した。その結果、高純度鉄

シートは酸化鉄 (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) となり、サンプルの厚みは100 μm 厚に増大した。その後、管状電気炉の石英管中にサンプルをセットして、炭化水素ガス（5%アセチレン、95%窒素）フロー中850 $^{\circ}\text{C}$ で2~60分間浸炭熱処理した。

写真1に20分間浸炭熱処理したサンプル表面のSEM写真を示す。サンプル表面に多数の亀裂が生じていることがわかるが、殆どすべての亀裂部に亀裂が開く方向にBG-CNFが形成されていることがわかった。また、さらに詳細に見ると、写真2に示すように亀裂部のBG-CNFは、開いた亀裂間を架橋するように直線的に形成されている。

架橋したBG-CNFの末端と亀裂部壁面との接触部を電子顕微鏡で観察すると完全に接合されており、また亀裂部の途中で破断したBG-CNFも見られるが、殆どが根元では無くBG-CNF自体が破断していることから、亀裂部とBG-CNFの接合部はしっかりと結合されており、後からBG-CNFが付着したとは考えられないことがわかった。従って、アセチレンガス中での熱処理と共に亀裂が発生して開くと、BG-CNFが亀裂部の分断壁間に架橋しながら成長したと推定される。

亀裂部に形成されたBG-CNFを取り出して、TEMで観察した。写真3で示すBG-CNFは、片端が壁面に接合され

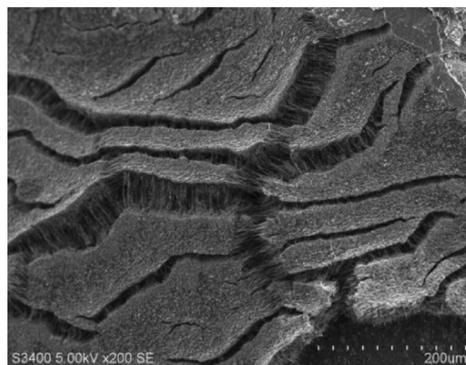


写真1 熱処理後のサンプル亀裂部に形成されるブリッジ成長CNF

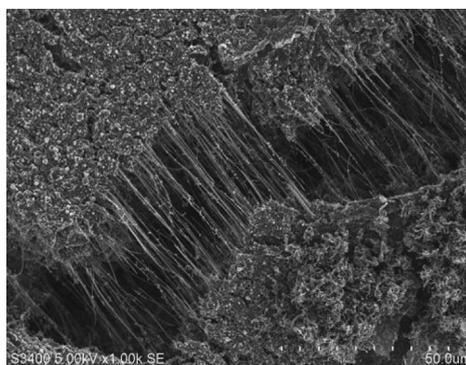


写真2 サンプル亀裂部に形成されたBG-CNF

た状態で、反対側の端部は破断している。破断した端部の先端を観察すると、中空になっておりチューブ状のBG-CNT (Bridge-grown CNT) であることがわかった。電子線回折により構造解析すると、アモルファスではなく多層グラフェンからなる結晶構造であることが確認された。

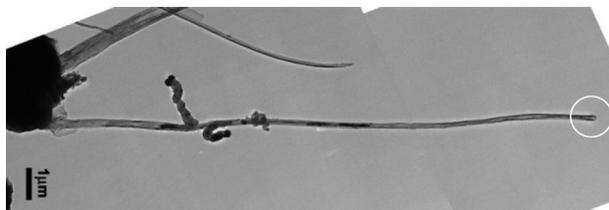


写真3 BG-CNTのTEM写真



写真4 BG-CNFのTEM写真

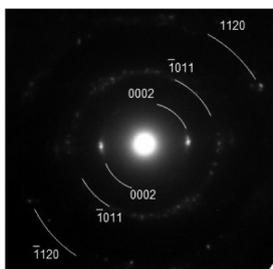
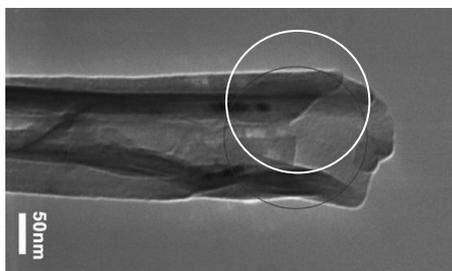


図4 BG-CNT先端部のTEM写真と電子線回折像

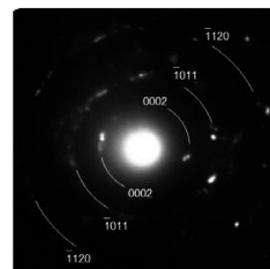
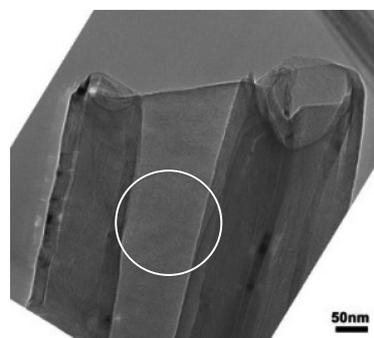


図5 BG-CNSのTEM写真および電子線回折像

観察されるBG-CNFは、チューブ状だけでなく、シート状のBG-CNS (Bridge-grown Carbon nanosheets) も数多く観察される。写真4、図5に示すとおり、観察したBG-CNSは薄いシート状になっている。図5に示すBG-CNSは、シートの両端がスクロール状に巻かれた構造になっていた。電子線回折像からは、多層グラフェンからなる結晶構造であることが確認できた。

これらのBG-CNFの構造は、顕微ラマン分光分析からも確認でき、図6に示すように、シャープなGバンドと2Dバンドピークが確認できている。従って、BG-CNFはアモルファスカーボンのような不定形炭素ではなく、CNTや多層グラフェンシートが破断面から垂直方向に成長したものであることがわかった。

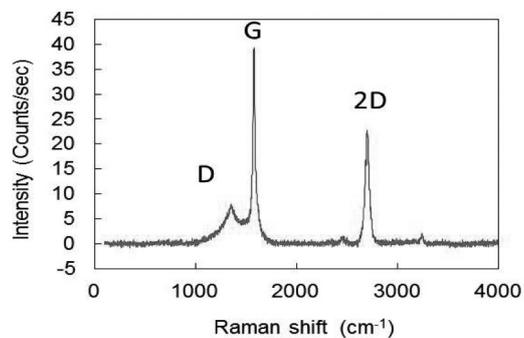


図6 BG-CNFのラマン分光分析

さらに、管状熱処理炉中の石英管中央部に引張り装置を設置し、熱処理サンプルを引張装置に固定後、アセチレンガスフロー中で浸炭熱処理しながら引張り加工する実験が筑波大学藤田研究室にて行われた。その結果、引張り加工により生じた破断面よりBG-CNFが引き出されることが確認された⁽¹⁰⁾。

5. 成長メカニズムの考察

酸化鉄シートを浸炭熱処理中に破断することにより破断した分離面間をBG-CNFがブリッジ成長する現象のメカニズムについて考察した。

破断した面を架橋するように直線的にBG-CNFが形成されているが、その中でも扇状に生じた亀裂部に注目した。写真5に扇状に開いた亀裂部のBG-CNFのSEM写真を示す。BG-CNFは、扇状に開く軌道に沿って少し湾曲して形成していることがわかる。

扇状に破断した亀裂部が開いていく際、扇の要に当たる部分の開く間隔は小さいため速度が遅く、先端部分の大きく動く部分の開く速度は速くなると考えられる。しかし形成されたBG-CNFは、うねることなく殆ど直線的に形成されており、これはBG-CNFが自律的に成長したのではなく、開く速度に応じて引き出されるように成長したと推定される。

従来のCNTが成長するメカニズムの解釈では、炭素原料ガスが金属ナノ粒子に供給されると、供給炭素の過飽和や表面反応等により固体炭素に転換されてCNTが成長するという自律的な反応で理解される⁽¹⁾。

一方、扇形状の亀裂におけるBG-CNFの成長においては、引き出し速度に応じて成長速度が変わっていると考えられるが、その場合の成長は、原料炭素供給に伴う従来の自律的な成長モデルでは説明が難しい。

そもそも、なぜ酸化鉄を浸炭熱処理すると鉄中から炭素(BG-CNF)が引き出されるのかについて考察した。鉄と炭素の状態図を見ると、炭素リッチ側では Fe_3C (セメンタイト)が最も炭素含有量が多い限界であり、炭素が元素比で全体の高々25%程度しか存在し得ないため、破断しても

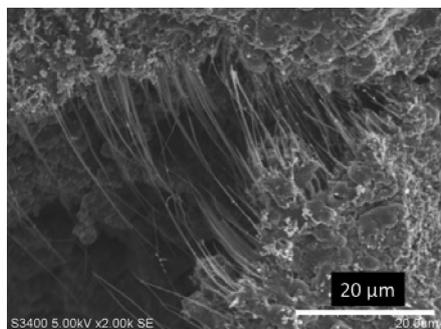


写真5 扇状に生じた亀裂部のBG-CNF

鉄中から固体の炭素であるCNTが中から引き出されてくることは、通常考えられない。

そこで、メカニズムを明らかにするため、浸炭熱処理した鉄基材の断面組織の観察を行った。図7は、酸化鉄シートに対して、850°Cで2分間、5%アセチレンガスフロー中で浸炭熱処理した基材断面の組織である。酸化鉄が還元されポーラスな鉄になり、その細孔内に炭素が析出している。一方、図8は、図7の場合と同じ条件で、浸炭熱処理時間を10分間まで延ばしたサンプルの断面組織である。そのサンプルでは鉄が微細な粒子状にバラバラになり、その隙間を炭素が埋まる構造になっている。浸炭熱処理時間2分の場合、ポーラスな鉄組織がメイン構造になっているのに対して浸炭熱処理10分の場合には鉄がバラバラに分割され、炭素がメインの構造になっており、全く逆の構成になっていることがわかった。これは浸炭熱処理時間の経過と共に、鉄自身を破壊して分断するように内部から炭素が

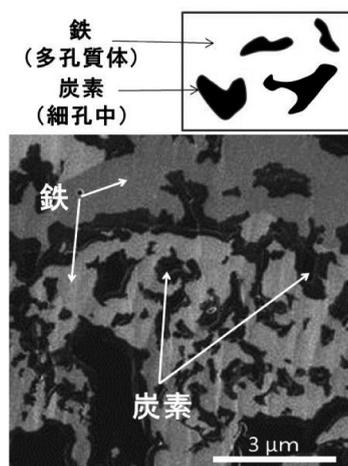


図7 浸炭熱処理時間2分後のサンプルの断面組織と模式図

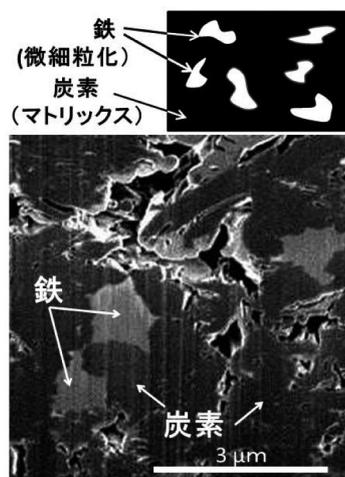


図8 浸炭熱処理時間10分後のサンプルの断面組織と模式図

析出してきたと考えられ、通常の鉄と炭素の状態図では理解できない現象が起こっていることがわかった。

このような鉄中からの炭素析出現象に対して、我々は高純度鉄を酸化処理した酸化鉄を浸炭熱処理の出発材料に用いたことに注目した。酸化鉄シートを浸炭熱処理すると、最初に酸化鉄は還元され、更に引き続き鉄中への浸炭反応が進む。緻密な酸化鉄 (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) を炭化水素ガスで還元すると、ポーラスな酸化鉄であるウスタイト (Fe_{1-x}O) になり、さらに還元が進むとポーラスな還元鉄になることが知られている⁽¹¹⁾。従って、酸化鉄 (Fe_{1-x}O) から酸素が引き抜かれた際に、骨格構造をある程度維持しながら、酸素の抜けた大きな空孔に炭素が入り込み、通常では考えられないような大量の炭素が鉄中に固溶した超高濃度の炭素を含有する特殊な鉄相が高温領域で出現したのではないかと推定している。そこで、その超高炭素濃度鉄を分断すると、内部より炭素が析出し、BG-CNFが亀裂間に形成されたと考えられる。

一方、鉄素材に純度が低い3Nの純鉄シートを用いた場合、同じように酸化処理した後、浸炭熱処理すると鉄基材は粉々の粉末状になり、基材としての形状を維持できず、BG-CNFを観察することはできない。今回得られたBG-CNFは、4N以上の高純度の鉄を使用することにより、初めて見出すことができた現象である。

まとめると、BG-CNFが形成されるプロセスは、**図9**のように推定している。高純度鉄を酸化処理し酸化鉄 (Fe_3O_4 , Fe_2O_3) にすると、鉄の間に酸素が入ってくることで体積は膨張し、厚みは約2倍になる。この酸化鉄をアセチレンで浸炭熱処理すると、酸化鉄は還元されて酸素が抜け、ポーラスな酸化鉄であるウスタイト (Fe_{1-x}O) になった後、さらに浸炭反応が進み、抜けた酸素のサイト

に過剰に炭素が入り込んだところで破断すると、破断した接点構造に応じた断面形状のBG-CNFが形成される。

6. 実用化へ向けた可能性と課題

BG-CNFの成長プロセスおよびメカニズムには、従来のCNTやグラフェンの製法にはない特徴がある。

CNTに関しては、本プロセスにおいて酸化鉄シートを出発材料として用いるため、取り扱いの難しい金属ナノ粒子を触媒として用いる必要がない。また、張力をかけながら引き出すプロセスを用いることにより、欠陥生成の原因となる蛇行したCNT成長を防止することができ、しかも基材間を架橋し浮いた状態で回収することが可能であるため、後工程で所定の場所に移動する等の処理が容易にできる。

一方、グラフェンに関しては、本プロセスにおいて単一ドメインの多層グラフェンシートを基材間の空間に直接引き出せることが特徴になる。従来製法では、銅やSi等の基板上にCVD等の高温の成膜プロセスで形成するため、基板とのマッチングや欠陥構造の束縛を受けるとともに熱膨張差による歪みも発生して、高品質のグラフェン膜を得ることが容易ではない。本製法では、グラフェンシートに張力がかかった状態で空間に引き出すことのできるプロセスであるため、基板とのマッチングの問題からは解放される。

実用化するためには、CNTもグラフェンも基板間の引き出し長さを長くする必要があり、熱処理条件と張力制御を最適化することにより、より長尺のCNTを安定して形成するための開発を現在進めている。

現状のプロセスでは、CNTにしても、グラフェンシートにしても、断面形状を制御することが難しい。BG-CNFの断面形状は、分断時の接点形状により決まってくる。分断時に点接触であった場合は、チューブ状のCNTが形成され、接触点が線状であった場合は、多層グラフェンシートが形成されることが考えられる。現状のプロセスでは、断面形状の決定は偶然の要素が強いため、今後破断時の形状を制御するためのテンプレート構造等の検討が必要であると考えられる。

7. 結 言

我々はこれまで、カーボンナノ材料、特にCNTは微小な金属ナノ粒子から成長する特殊なナノの現象であると考えていたが、今回得られたBG-CNFは、バルクの基材から引き出されてくるマクロな現象である。

従来、鉄と炭素の状態図からは、純鉄中から炭素が析出することはあり得ないと考えていた。しかし今回酸化鉄を出発材料にすることにより、鉄中から炭素が析出し、かつ破断すると破断面よりBG-CNFが引き出し成長できることが明らかになった。

本プロセスで生じている現象は、まだ未解明の部分も多

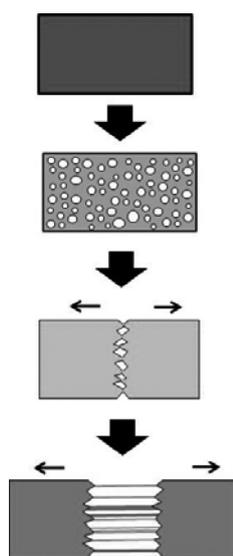


図9 ブリッジCNT成長プロセス

く、メカニズムの解明が必要である。今後、酸化鉄を還元・浸炭する熱処理プロセスと、熱処理中に引張り加工し張力をかける加工プロセスを組み合わせることで、より長尺で高品質のCNT線及びグラフェンシートの実現を目指して、開発を進めて行く考えである。

8. 謝 辞

本報告の一部は、筑波大学大学院数理物質科学研究科の藤田淳一教授、村上勝久助教及び、熊本大学大学院自然科学研究科の連川貞弘教授との共同研究により行われたものであり、厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- (1) A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama, *J. Cryst. Growth* 32, 335 (1976)
- (2) K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, and S. Iijima, *Science* 306, 1362 (2004)
- (3) N. Behabtu, C. Young, D. Tsentelovich, O. Kleinerman, X. Wang, A. Ma, A. Bengio, R. Waarbeek, J. Jong, R. Hoogerwerf, S. Fairchild, J. Ferguson, B. Maruyama, J. Kono, Y. Talmon, Y. Cohen, M. Otto, and M. Pasquali, *Science*, 339, 182 (2013)
- (4) R. Zhang, Y. Zhang, Q. Zhang, H. Xie, W. Qian, and F. Wei: *ACS Nano*, 7, 6156 (2013)
- (5) A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* 6, 183 (2007)
- (6) S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y. J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J. H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima, *Nat. Nanotech.* 5, 574 (2010)
- (7) T. Hikata, K. Hayashi, T. Mizukoshi, Y. Sakurai, I. Ishigami, T. Aoki, T. Seki and J. Matsuo, *APEX*, 1, 034002 (2008)
- (8) 日方威、SEIテクニカルレビュー第173号、33 (2008)
- (9) T. Hikata, S. Okubo, Y. Higashi, T. Matsuba, R. Utsunomiya, S. Tsurekawa, K. Murakami, J. Fujita, *AIP Advances*, 3, 042127 (2013)
- (10) 飯田栄治、村上勝久、日方威、大久保総一郎、藤田淳一、「浸炭鉄の人工的引き延ばしによる新規CNFの成長」、第74回応用物理学会秋季学術講演会、18a-B2-10 (2013)
- (11) 井口義章、林昭二、鉄と鋼、79巻、431-442 (1993)

執 筆 者

日方 威*：新領域技術研究所 主席
博士 (工学)



大久保総一郎：新領域技術研究所 主席



宇都宮里佐：日新電機(株) 材料技術開発研究所
主幹



東 勇吾：日新電機(株) 材料技術開発研究所



松葉 晃明：日新電機(株) 材料技術開発研究所



*主執筆者