



ナノ炭素繊維の合成法

著者	中川 清晴, 小田 廣和
雑誌名	理工学と技術 : 関西大学理工学会誌 = Engineering & technology
巻	16
ページ	25-29
発行年	2009-12-01
その他のタイトル	Synthesis of carbon nanofilaments
URL	http://hdl.handle.net/10112/843

ナノ炭素繊維の合成法

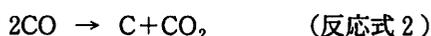
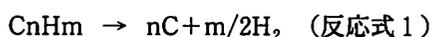
中川 清晴* 小田 廣和**

Synthesis of carbon nanofilaments

Kiyoharu NAKAGAWA and Hirokazu ODA

1. はじめに

炭素繊維の利用の歴史は古く、エジソンが電球の中に電気を通すフィラメントとして京都近郊の嵯峨野や八幡の真竹を原料として合成した炭素繊維を使用したのがはじまりと言われている¹⁾。また、各種の金属を触媒として、メタン、アセチレン、ベンゼンなどの炭化水素の熱分解反応または接触分解反応（反応式1）や一酸化炭素の不均化反応（反応式2）によって繊維状の炭素が生成することはおよそ100年前から知られており、カーボンフィラメント、カーボンファイバーと呼ばれていた。当時の利用目的・用途、分析精度の関係から炭素繊維の直径が μm 以上の直径のものを主に利用していた。



1950年代の宇宙開発によりロケットに使用する材料開発が盛んに行われ、1960年代にPAN (Polyacrylonitrile ポリアクリロニトリル) 系を原料とする炭素繊維の合成技術が開発され大いに注目を集めた。炭素繊維は軽量で優れた耐熱性と強度を持つ特性から強化プラスチックの補強材や複合材料の素材として使われ始め、製造コストの低減や加工方法の進歩により、ロケット、航空機、自動車などの輸送機器からテニスラケットなどの身近なレジャー用品にまで応用の幅を広げている。

近年、21世紀を担う新規材料としてフラーレン、カーボンナノチューブをはじめとした炭素系ナノマテリア

ルが注目を集めている（図1）。1980年代以降、サブミクロン以下の直径を有するフラーレン²⁾などの新しい炭素材料が注目され、1991年に飯島らによってナノサイズの炭素繊維（カーボンナノチューブ）の高分解の電子顕微鏡写真が紹介されて以来^{3,4)}、炭素繊維はnmオーダーの炭素材料としてこれまでの炭素材料の枠をさらに広げるとともに、従来からの炭素繊維に対する見方や考え方を大きく変えることとなった。これ以降、国内外においてこのナノ炭素材料を実用化に向けて多くの研究・開発が盛んに行われており、これらの材料系の持つ高いポテンシャルが明らかになっている⁵⁾。これまでのところ、これらの合成方法としてはアーク放電法^{3,4)}、レーザーアブレーション法⁶⁾、CVD

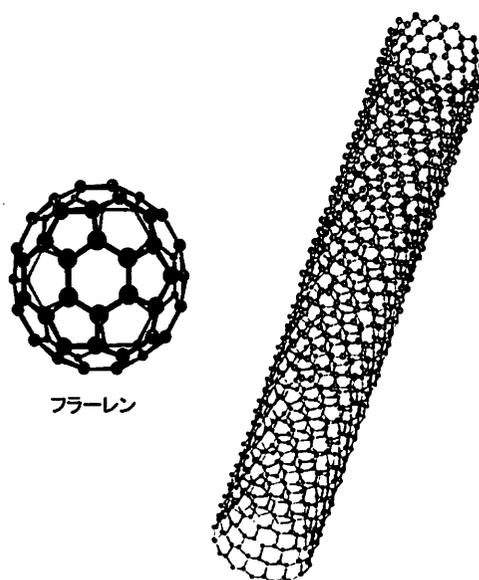


図1 ナノカーボン

原稿受付 平成21年9月7日

*環境都市工学部 エネルギー・環境工学科 助教

**環境都市工学部 エネルギー・環境工学科 教授

法⁷⁻¹⁰⁾などの合成法が主として用いられているが、副産物として圧倒的大量に発生するススの中から、精製・分離するなどのプロセスによってわずかに生成したカーボンナノチューブなどを抽出する必要があるため、効率の良いナノ炭素材料の合成法が未だ確立されていないのが実情である。

カーボンナノフィラメント、カーボンナノチューブを合成する際に、Fe, Co, あるいはNiなどの金属が触媒として作用していることが多く、ナノサイズの金属微粒子の存在が必要不可欠であり、その触媒作用によって生成したものと考えられている。しかし、その触媒作用のメカニズムについては種々の提案がなされているが、完全に解明されていない。そのことが、効率の良いナノ炭素材料の合成法が確立されていない一因といえる。

本報では、新しいナノ炭素合成法の開発に成功したので紹介する。

2.1 マリモカーボンの合成方法および特徴

これまでにダイヤモンドの表面を化学修飾することでダイヤモンドの新しい特性を発現、制御する可能性の検討がなされてきた¹¹⁾。さらにこの過程で、表面が酸化された酸化ダイヤモンドを固体触媒の触媒材料(担体)としての特性について検討を行った結果、酸化ダイヤモンドに遷移金属を担持した触媒が低級炭化水素の転換反応の触媒として優れた触媒作用を示すことを明らかにしてきた^{12,13)}。

本研究ではNi, Co, Pdなどの遷移金属を酸化ダイヤモンド表面に担持した触媒を調製して触媒流動気相合成装置を用いて、メタン分解反応を行った。

図. 2にNi担持酸化ダイヤモンド触媒を用いて、反応温度550°Cにおけるメタン分解反応による生成物の走査電子顕微鏡(SEM)像を示す。球状の材料であることが分かる。さらに拡大してみるとこの球状の

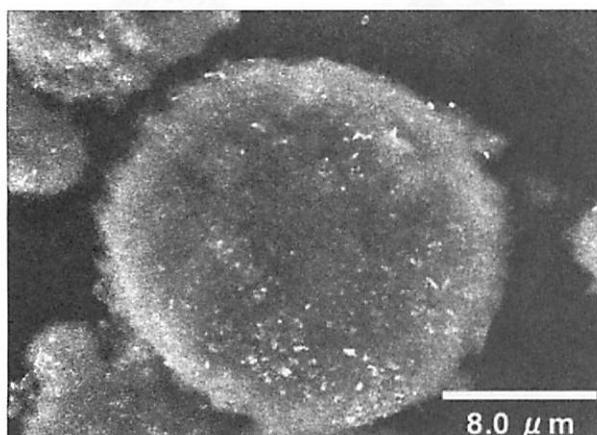


図2 マリモカーボンのSEM像

生成物は高密度のナノサイズの炭素繊維から構成されていることが明らかとなった(図. 3)。Ni担持酸化ダイヤモンド触媒を使用して触媒流動気相合成装置を用いてメタン分解反応を行うと、良質の炭素材料を再現性よく、ある程度まとまった量で合成が可能となった。

ナノ炭素材料合成に関して、従来のアーク放電法、レーザーアブレーション法では、圧倒的大量の副産物(スス)が、目的であるカーボンナノチューブ等と共に生成してしまい、合成後の分離、精製が大きな問題となっていた。これに対して、この新プロセスでは、高温でも安定であるダイヤモンドの微粉体を触媒担体とすることにより、図. 4に示すようなダイヤモンドを核として高密度でナノ炭素繊維が生成し、有核放射型マリモ構造を持つマリモカーボンのみが発達した。

天然のマリモは小さな糸状の藻が水の流れなどからまりあって球を作る。中心に石が入っているケースが多く、石に付着して長い年月をかけて数十センチメートルの球状になる。この構造は有核放射型マリモ構造

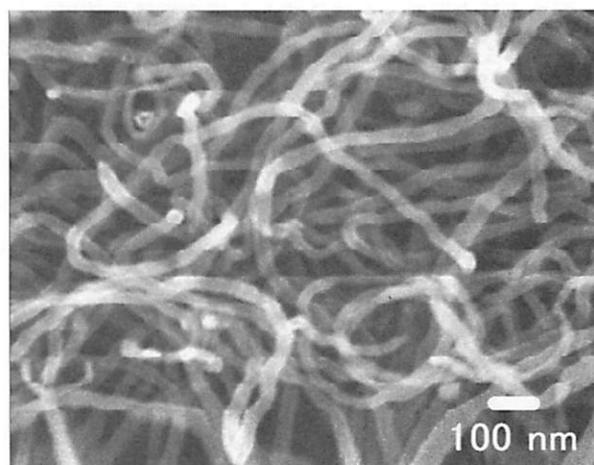


図3 マリモカーボンの拡大SEM像

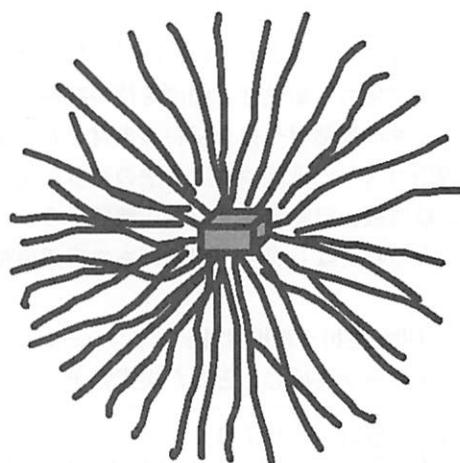


図4 マリモカーボンのモデル図

と呼ばれている。本研究で合成したマリモカーボンもナノ炭素繊維が絡まって球状になっているが、こちらの大きさはおよそ数 \sim 20 μm であった。天然のマリモにおける石の役目を果たしているのが触媒担体として用いた500nm以下の表面を酸化処理した酸化ダイヤモンドである。酸化ダイヤモンドは核の役目の他に、触媒担体として用いることにより、触媒金属微粒子がナノサイズに高分散に担体上に保たれ、反応時における触媒金属の凝集を抑制でき、さらに合成中は金属触媒のごく近傍だけで反応が進行するため、触媒上以外のところでの副産物の発生がほとんどせず、短時間で高密度のナノ炭素繊維の成長が可能となった。また図. 2のような球状粒子の粒径の制御も反応温度、時間を制御することで可能となった。今後、この粒径分布をさらに精密に自動制御できれば、ミクロンオーダーで均一な二次粒子が大量合成できることになり、複合材料としては大きな利点となる。

図. 5に炭素繊維の透過電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。この図から炭素繊維は中空状の構造を持つ、いわゆる多層カーボンナノチューブであることが分かった。さらにマリモカーボンを構成する1本1本のナノ繊維に関して、触媒活性金属種を適当に選択することにより、カーボンナノチューブ、カップ積層型カーボンナノフィラメント、コイン積層型ナノグラファイトなど様々な微細構造を有するカーボンナノ繊維を選択することが可能となった^{14,15)}。

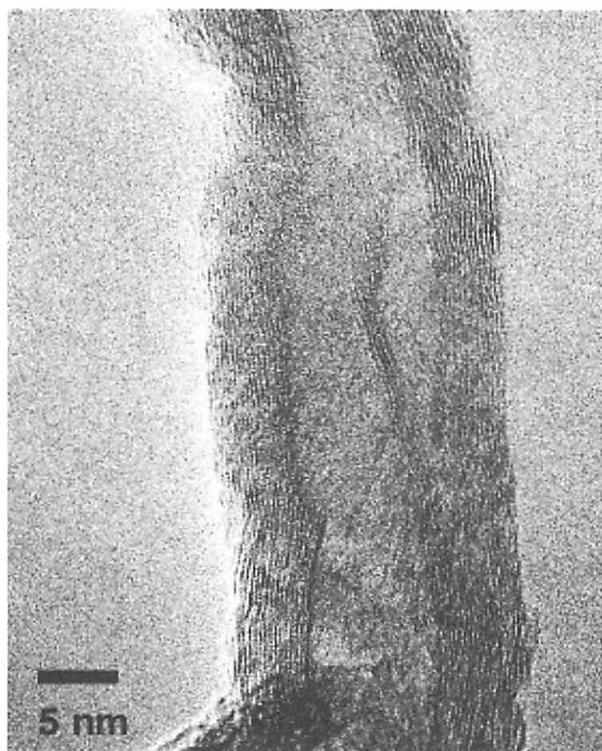


図5 炭素繊維のHRTEM像

2.2 固液界面接触分解法による高配向カーボンナノチューブの合成

もう一つの新しい合成法である固液界面接触分解法^{16,17)}は有機化合物液体中 (アルコール、炭化水素など) で触媒となる Fe, Co, Niなどをナノサイズに分散した基板を通电加熱や誘導加熱により直接加熱することで、基板表面と原料液体との間に急峻な温度勾配を発生させる。基板表面は高温で有機分子の分解反応が進行するが、反応場を取り囲む液体が室温程度に保たれるので、分解反応自体は基板表面でのみ起こるが、基板表面と液体間に温度や化学ポテンシャルに大きな非平衡が生じる。このような大きな非平衡反応条件下では、カーボンナノチューブ、ナノフィラメント、ナノグラファイト、ナノダイヤモンドライクカーボンなど新規ナノ構造を持つ炭素材料が高選択率、高効率で迅速合成できる。図. 6に液相合成装置の模式図を示す。本法ではメタノール、エタノールなどのアルコールおよびオクタンなどの炭化水素を原料として反応を行うことができる。Si基板にマグネトロンスパッタ法により Fe および FeOx を微量蒸着し触媒として用いて、Si基板に直流通電により基板を加熱して反応を行った場合の生成物のSEM像を図. 7に示す。1-オクタノール中、800 $^{\circ}\text{C}$ 、5分での反応においてSi基板上に合成を行った。この断面図から、全体にびっしりと高配向カーボンナノチューブが基板からほぼ垂直方向に生成していることがわかる。カーボンナノチューブの密度、チューブ径は触媒としてSi基板に蒸着さ

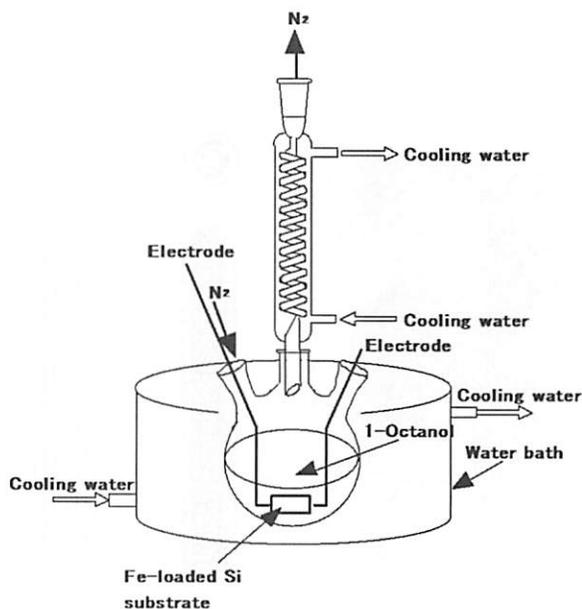


図6 有機液体中でのカーボンナノチューブ液相合成装置の模式図

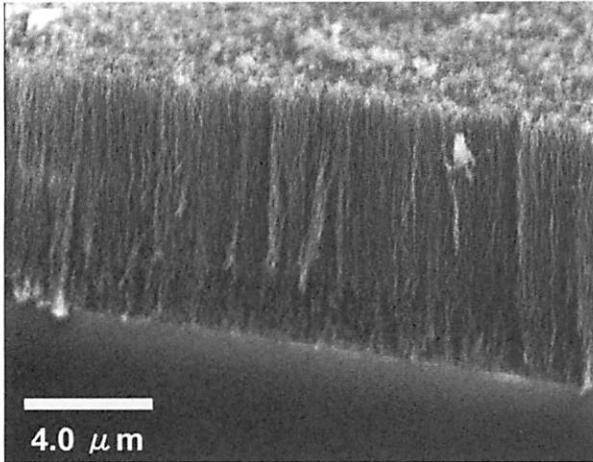


図7 1-オクタノール中でSi基板上に合成されたカーボンナノチューブのSEM像

せている Fe 薄膜の膜厚（触媒量）、基板温度、反応に用いる有機液体に依存して変化する。チューブの長さは反応時間に比例して長くなる。図. 8 に上述のカーボンナノチューブの TEM 像を示す。この図はナノチューブの束の一部を拡大し、1本1本のチューブを拡大した TEM 像である。外形がおよそ20nm、中空部の内径が約7-8 nm 程度の多層のカーボンナノチューブとなっていることがわかる。カーボンナノチューブの内部構造は図. 8 のモデルのようにグラファイトの網面が繊維軸に対して平行に配向しているが、内部の構造は触媒金属種や有機液体を変えることでチューブからグラファイトの網面が繊維軸に垂直になったプレートレット型やグラファイトの面が繊維軸に対して角度を持ち丁度、紙コップを重ねたようなカップ積層型あるいはヘリコンタイプと呼ばれる幾つかの異なった内部構造を持つナノ炭素繊維を合成することができる。

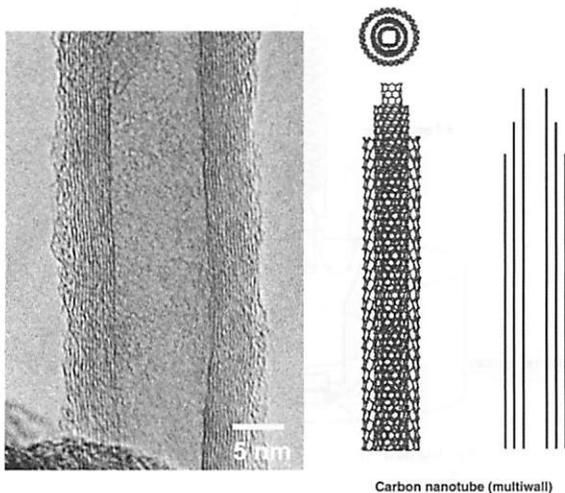


図8 合成された高配向性カーボンナノチューブの高分解透過電子顕微鏡 (TEM) 像

また、合成できるナノ炭素繊維は、カーボンナノチューブの様な直線性のものだけでなく螺旋（コイル形態）を持つカーボンナノコイルの合成も可能である。これらの構造や形状の違いはナノ炭素繊維の性質に強い影響を持っている。

3. 実用性

現在の市販のナノ炭素材料合成技術は、実用化のためには大きな課題を抱えている。一つは構造を制御してナノカーボンを選択的に合成できる技術がほとんど無く、大抵は大量の副産物の中にわずかに目的の生成物が得られているのが現状である。さらに、利用が期待されている分野、航空機、自動車用部材、エレクトロニクス、複合材料、電気二重層キャパシタ、燃料電池、触媒材料などの用途向けにリーズナブルな価格で、ある程度まとまった量で純度、品質を保証してナノ炭素材料をサンプルとしてさえも、付帯条件なしで提供、供給している例はほとんど無い。

紹介した二つの方法では、大量生産の可能であり、加えて触媒や反応条件を選定することにより副生成物を極少量に抑えることができる。従って、従来法のような分離精製操作が不要で、純度はアーク法の未精製の生成物の10倍以上が見積られる。また、生成物も触媒担体および触媒との組み合わせにより、単層、多層カーボンナノチューブ、ナノフィラメント、カップ積層型ナノフィラメント、コイル積層型ナノグラファイトなどナノ繊維の微細構造の制御が可能、この微細構造制御により各種物性が制御できる。

さらに、ナノカーボンは電気二重層キャパシタの材料や燃料電池用メタノール分解触媒の触媒材料（担体）として優れた性能を有することも明らかとなっている^{18,19)}。この他にも航空機および自動車用部材、高分子用導電性プラスチック、強化プラスチック、タイヤまたはゴムへの添加による導電性ゴム、ダイヤモンドなどとの複合による高耐久性複合材料への応用、微小電子放出源、微小プローブなどの電子デバイスへの応用、電気二重層キャパシタ、燃料電池、太陽電池などの電極への応用、触媒担体、水素吸蔵・分子吸着剤としての応用、バイオ応用として土壌改良材としての利用が期待できる。

4. まとめ

酸化ダイヤモンドを触媒材料として、触媒流動気相合成による新しい炭素材料である“マリモカーボン”の合成方法および液層法でカーボンナノチューブを合成する二つの新しい方法を紹介した。

今日、新規ナノ材料はこれまでのところ実際に材料

合成が成功している例はほとんどなく、材料としての合成技術の確立が求められている。ススなどの余分な副生成物がなく、繊維径、繊維の微細構造の制御も実用化に向けては大きな問題であるが、本新技術がこれらの問題解決の糸口になることを期待している。また、特に実用化を考えた場合には、材料の複合化などのため、その高次構造が問題となるが新たに見いだされたマリモカーボンの粒径のそろった二次粒子を提供できれば、様々な応用展開が可能となり、カーボンナノ材料の普及への大きなブレイクスルーとなる可能性がある。

本稿で紹介したカーボンナノチューブの新規炭素材料としての研究は途についたばかりであるので、今後もナノカーボンが有する新しい材料特性を数多く見いだしていきたい。

参考文献

- 1) T.A. Edison U.S. Patent 223898 (1880)
- 2) H.F. Kroto, J. R. Heath, S. C. O' Brien, R. F. Curl, and R.E. Smalley, *Nature*, **318**, 162 (1985)
- 3) S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991)
- 4) S. Iijima, and T. Ichihashi, *Nature*, **363**, 603 (1993)
- 5) M. Inagaki, "New Carbons -Control of Structure and Functions-", Elsevier Scientific Publications, Amsterdam, New York, 2000, pp. 1-240.
- 6) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smally, *Science*, **273**, 483 (1996)
- 7) A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama, *J. Cryst. Growth*, **32**, 335 (1976)
- 8) G.G. Tibbetts, *J. Cryst. Growth*, **66**, 632 (1984)
- 9) W.B. Down and R.T.K. Baker, *Carbon*, **29**, 1173 (1991)
- 10) K. Nakagawa, M. Yamagishi, H. Nishimoto, N. Ikenaga, T. Kobayashi, M.N. Gamo, T. Suzuki, T. Ando, *Chem. Mater*, **15**, 4571 (2003)
- 11) T. Ando, S. Inoue, M. Ishii, M. Kamo, Y. Sato, O. Yamada, T. Nakano, T., *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **89**, 749 (1993)
- 12) K. Nakagawa, M. Kikuchi, M. N-Gamo, H. Oda, H. Gamo, K. Ogawa, T. Ando, *Energy & Fuels*, **22**, 3566, (2008)
- 13) K. Nakagawa, H. Oda, A. Yamashita, M. Okamoto, Y. Sato, H. Gamo, M. N-Gamo, K. Ogawa, T. Ando, *J. Mater. Sci*, **44**, 221 (2009).
- 14) 安藤寿浩、中川清晴、特開2004-277925
- 15) 安藤寿浩、中川清晴、特開2004-277241
- 16) Y.F. Zhang, M. Nishitani-Gamo, K. Nakagawa, and T. Ando, *J. Mater. Res*, **17**, 2457 (2002)
- 17) Y. Sato, T. Minami, Y. Chiku, Y. Takasawa, M. N-Gamo, H. Oda, K. Ogawa, K. Nakagawa, and T. Ando, *Cryst. Growth Des.*, **6**, 2627 (2006).
- 18) 安藤寿浩、中川清晴、小川一行、小田廣和、蒲生美香、特願2004-101637
- 19) 安藤寿浩、中川清晴、小田廣和、特願2005-007682