カーボンナノチューブの大量合成と触媒効果

吾郷浩樹*^{,**}·大嶋 哲**·湯村守雄**

*九州大学 先導物質化学研究所 〒816 8580 福岡県春日市春日公園61 **産業技術総合研究所 ナノカーボン研究センター 〒305 8565 茨城県つくば市東111

(2004年2月23日受理)

Catalytic Effects in the Large-scale Synthesis of Carbon Nanotubes

Hiroki Ago^{*},^{*}*, Satoshi Ohshima^{**} and Motoo Yumura^{**}

*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, Kasuga, Fukuoka 816 8580
* *Research Institute of Advanced Carbon Materials, AIST, Tsukuba, Ibaraki 305 8565

(Received February 23, 2004)

Carbon nanotubes have potential applications in a variety of fields, such as composites, field-emission displays, electrodes, gas adsorbent, and catalyst supports. For putting these applications into industry, it is very important to establish the mass production of nanotubes. Here, we introduce our recent progress on the large-scale synthesis of carbon nanotubes, in particular, single-wall carbon nanotubes (SWNTs), based on the gas-phase flow reaction. By spraying the Co-Mo nanoparticles dissolved in toluene to the vertical furnace, we succeeded in selectively obtaining SWNTs and multi-wall carbon nanotubes (MWNTs). It was found that the structure and quality of nanotubes depend on the concentration of the thiophene additives, the hydrogen gas flow rate, and the injection rate of the colloidal solution. The growth mechanism of SWNTs and MWNTs are discussed in terms of catalytic effects. Other large-scale synthetic methods for SWNTs, such as high pressure CO disproportionation (HiPco) and the supported catalysts-based fluidized bed reactions are also introduced.

1.はじめに

カーボンナノチューブは、1991年の発見以来,その 特徴的な構造と興味深い物性から,幅広い応用研究が世 界中で展開されている¹)。特に,単層ナノチューブ (SWNT)は,直径が数ナノメートルと極めて細く,量 子的な効果や内部のナノ空間の利用などが期待され大き な注目を集めている。複合材料やガス吸蔵材など多量の ナノチューブを必要とする用途の開発には,安価で大量 に,そしてできるだけ高品質で合成する技術の確立が不 可欠である。ナノチューブの合成法としては,アーク放 電,レーザー蒸発,そして化学蒸着(CVD)法があげ られる。アーク放電やレーザー蒸発法は黒鉛の蒸発を利 用しているので,大量に炭素源を導入することができず スケールアップが困難である。一方,CVD法は炭化水 素やアルコール等を炭素源として用いるので,原料の導 入が連続的かつ大量に行え,最も大量合成に適した方法 であるといえる²)。

本特集で取り上げられているように,ナノチューブの 成長にナノサイズの触媒微粒子は極めて重要な役割を果 たしている。大量合成において特に重要なのは,高活性 な触媒微粒子をいかに数多く作り出し,適切な温度で炭 素原料と接触させるかという点である。その際,熱によ る触媒微粒子の凝集を防ぐことも大切である。

CVD 法に基づくナノチューブの大量合成には主に2 つのアプローチが存在する。1つは細孔を多く有するア ルミナなどの無機材料に触媒金属を担持することで高温 でも安定な触媒微粒子を作り,それを大量に流通させな がら CVD 反応を起こす方法(流動床法)である。もう 一方は,担体を用いずに何らかの方法で気相中に触媒微 粒子を作り出し,それを核としてナノチューブを合成す る方法(気相流動法)である。前者は触媒微粒子の凝集 等が担体によって抑制できるため,触媒反応の制御が比 較的容易である一方,担体を除去しなければならない。

E-mail: ago@cm.kyushu-u.ac.jp

例えば筆者らの研究では,MgOを担体として直径13 nmのナノチューブを合成した場合,生成物のうち約75 wt%が担体と触媒金属であった³)。後者の気相流動法で は担体は使用しないが,高温の気流の中で触媒金属を凝 集させずにナノサイズの微粒子状態にし,かつ効率よく 炭素原料と混合・反応しなければならない。気相流動法 は古くは炭素繊維(VGCF)の大量合成に用いられ,近 年では炭素濃度や滞留時間を制御して多層ナノチューブ (MWNT)の大量合成が実現されている^{2,4})。最近,筆 者らはこの方法をSWNTの大量合成に適用することを 試みており,本稿ではこれまでに得られた結果と解決す べき問題点を中心に解説する。

2. 気相流動法

2.1 基本概念

気相流動法は,高温の気流中を漂う触媒微粒子を核としてナノチューブを成長させる方法である。気相での反応時間は数秒と短いため,通常,担持触媒よりも高温(900 1200)で反応を行う必要がある。気流中で触媒 微粒子を均一に作製するため,我々はこれまで大きく分けて2つの触媒系を試みてきた。1つは有機金属錯体の熱分解とそれに続く凝集を利用して触媒微粒子とするものであり⁴⁾,もう1つは金属微粒子を予め調製しておいて反応炉の中に炭素源とともに導入するものである^{5~7)}。ナノチューブの構造は,触媒のサイズと組成に大きく依存するため,後者の方法がより直接的にナノチューブの構造を制御できる可能性があり興味深い。前者は既に他グループからも報告があることから⁸⁾,以下では後者を中心に述べる^{5~7})。

2.2 SWNT の合成

Fig.1 に示すように,実験用の CVD 装置の構成は比 較的シンプルである。縦型の反応炉(内径25mm)の 上部に設置したスプレーノズルから原料を導入し,炉内 を降下する気流中で触媒反応を起こし,下部でナノチュ ーブを回収する。原料はFig.2に示した Co-Mo を含む 微粒子(平均直径と標準偏差はそれぞれ 10.9 nm, 1.3 nm であり,組成はX線光電子分光(XPS)よりCo1M00.89 と求められた)の溶液に1 10 wt %のチオフェンを添加 したものである。Co-Mo 微粒子はトルエン中で界面活 性剤の存在下,金属塩化物を化学的に還元することで合 成されるため,微粒子がトルエンに分散したコロイド溶 液として得られる5)。ちなみにこのコロイド溶液はFig. 1のスプレーによる噴霧に限らず,インクジェットによ るパターニング⁹⁾にも適用可能である。気相流動法では, コロイド溶液中のナノ粒子が触媒,溶媒であるトルエン が炭素源として作用して、ナノチューブが成長する。な



Fig. 1. Setup for the gas-phase catalytic synthesis of SWNTs and MWNTs. The colloidal solution in a microsyringe is fed by an auto-feeder. The solution is mixed with hydrogen gas and sprayed into the quartz tube. The retention time is about 1 5 s and carbon nanotubes are collected at the bottom of the reactor.

お,キャリアガスは水素ガスを用いるが,その理由につ いては後で述べる。SWNTを合成するための典型的な 条件は,反応炉11001200,チオフェン添加量1wt%, コロイド溶液の導入量4080µl/min,水素流量1200 cm³/minである。一方,MWNTの合成条件は,目的と する MWNTの外径によって変わるが,それぞれ1200

, 5 10 wt%, 80 µl/min, 700 cm³/min 程度である。

反応後,回収部に黒いクモの巣状のものが得られる。 その走査型電子顕微鏡(SEM)像は,Fig.3に示すよう に直径10 30 nm の繊維と比較的大きな直径の粒子(10 300 nm)からなっていた。Fig.4の TEM 像から,これ らの繊維は直径12 nm の複数の SWNT からなる束であ ることがわかった。さらに SWNT 束の表面に直径10 nm 以下の小さな微粒子が付着しており,一部ではアモルフ ァス炭素が SWNT の表面を覆っていることもわかる。

この生成物のラマンスペクトルを Fig.5 に示す⁶ 。 SWNT 特有の振動に由来するラジアル・ブリージン グ・モード (RBM)のピークが 100 300 cm⁻¹ に観測さ れた。RBM のピーク位置 ω(cm⁻¹) と SWNT の直径 *d* (nm)の間には以下の式が成り立つことが知られてい る¹⁰ 。

$$\omega_{\rm r} = 223.75/d$$
 (1)



Fig. 2. TEM image of the as-prepared Co-Mo nanoparticles cast on a TEM grid. Inset shows the diameter distribution of the nanoparticles.



Fig. 3. SEM image of SWNT product obtained in the collector.

この式から 1.1, 1.2, 1.7 nm の直径の SWNT の存在が 確かめられた。最近では条件の最適化によって,より強 い RBM を示す生成物も得られるようになっている。結 晶性の指標となる D-バンド(1351 cm⁻¹付近)がグラ ファイト構造に由来する G-バンド(1576 cm⁻¹)に比べ て非常に弱いことから,欠陥や不純物の付着は少ないこ とが明らかとなった。

なお,ガス流量を落とすとアモルファス炭素の付着や 多層化が起こる傾向にある。このことは,触媒と関係の ない単なる熱励起によってトルエンが自己分解反応を起 こしたことを意味する。ちなみに,最近の研究ではトル エンはまずメタンとベンゼンに分解し,さらに高温では ベンゼンが反応性の高いアセチレンやエチレンに分解す ることを確かめている¹¹)。キャリアガスとしてアルゴン を用いた場合にもアモルファス炭素の付着が著しくなる ことから,水素ガスは触媒を還元して活性化するのに加 え,トルエンの自己分解反応を抑制する効果があると理 解している。この多層化については 2.5 でより詳しく述 べる。

2.3 反応機構

Fig. 4(b)で観察された微粒子について,そのサイズ と組成を検討した。Fig. 6に示す通りSWNTに付着した 微粒子の直径は0.5 5.5 nm と分布があり,平均直径は 2.2 nm であった。この結果は,管状炉に導入された平 均直径10.9 nmのCo-Mo微粒子が,反応途中でSWNT の直径にほぼ等しい微粒子にまで分裂したことを示唆す る。スプレーノズル(約100)を出たコロイド微粒子 は約1秒の間に1200の反応領域まで達しており,こ のような急激な温度変化が微粒子の熱膨張とそれに続く 分裂につながったのではないかと考えられる。

生成物に付着した微粒子からも Co と Mo の両方の元 素が検出されている(Fig.6)。そして Fig.7に示すよう な原料中の金属組成比を変えた実験から Co と Mo が共 存することの触媒作用, すなわち協働効果が起こってい て,それが Co: Mo=1:1の組成比で最も強いことがわ かった⁷⁾。今回の結果から直ちに Mo の役割を論ずるこ とはできないが, Mo 添加による触媒活性の向上は多く の系で報告されている^{12~14})。Mo はカーバイドに変化し て一時的に炭素を貯蔵し, SWNT 成長時に炭素(特に 芳香族系)の供給源として作用しているという説があ



Fig. 4. TEM images of the SWNTs produced by the gasphase catalytic reaction from the colloidal solution of the Co-Mo nanoparticles.

3¹², 13)

次にチオフェンの効果を考察する。チオフェンをコロ イド原料に加えない場合には、アモルファスのカーボン 粒子のみが生成し、ナノチューブのような一次元の構造 物は観測されない。また、チオフェンの量を10 wt %に 増やすと多層ナノチューブ(MWNT)のみが選択的に 成長するようになる(Cheng らもフェロセンを触媒とし て用いた気相流動法で指摘している⁸⁾)。チオフェンの 代わりに硫黄粉末を添加してもナノチューブが成長する ことから、チオフェン中の硫黄原子が重要な役割を果た していると考えられる。Fig.8 に示すように MWNT の 内径は先端の微粒子径に相当するが、その微粒子の直径



Fig. 5. Raman spectrum of the gas-phase synthesized SWNTs shown in Fig. 4 (the excitation wavelength is 514.5 nm). The inset is a magnified spectrum of the lower wave number region, showing the RBM peaks.



Fig. 6. EDX profile of the SWNT product. The CuK peak originates in the TEM grid. Inset shows the diameter distribution of the nanoparticles attached to the SWNT bundles.



Fig. 7. Total yield plotted against the Co molar ratio in the original micelle solution. The total metal concentration of the solution is set constant. The mass of the product was negligible for the Co concentrations of 0 and 100 wt %. The line is a guide for eyes.



Fig. 8. TEM micrograph of the MWNTs synthesized in the presence of 10 wt % thiophene. Inset: enlarged image of the tip of the MWNT containing the 6.3 nm nanoparticle.

は SWNT に付着していた微粒子(Fig. 6)よりも大きい。 このことから,チオフェンが触媒直径に大きな影響を与 えると推測できる。ちなみに,従来の VGCF の成長に 関しても,硫黄の重要性は指摘されている¹⁵)。硫黄は主 に(1)金属と炭素の共融点を低下させる,(2)触媒表 面に強く配位して被毒する,という2つの効果を与える と考えられる。金 チオールで代表される硫黄原子の強 い結合は,表面エネルギーが大きくて極めて不安定な直 径12nm 程度の微粒子状態を安定化するのに寄与して いるのではないかと考えている。

2.4 SWNT 合成における問題点

コロイド溶液を用いた気相流動法では、ノズルから出

る液滴をできるだけ小さくかつ均一に噴霧することが非 常に重要であり,それを高度に制御する必要がある。噴 霧の条件が適当でない場合には,大きな液滴が導入され てしまい,触媒微粒子が反応温度まで加熱されないまま 反応炉を通過することになり,SWNT 収率の低下を招 いてしまうからである。

ところで,2.1 では有機金属錯体の熱分解と凝集を利 用した気相流動法の微粒子調製法があると書いた。例え ばフェロセン(Fe(CsH5)))は昇華させて溶媒とともに 蒸気として反応炉に導入することができるため,取り扱 いが容易である^{4,8})。さらに触媒を溶媒に溶解させるだ けで原料となるため安価である。ただし,分解後の凝集 粒子の直径を12nmに制御するのは容易ではない。ま た,フタロシアニンなどの他の錯体は,溶解度,昇華温 度,分解温度などでフェロセンほどナノチューブ合成に は適していないことを確かめている。フェロセンから形 成される微粒子は鉄の単一組成であり,Co-Mo 微粒子 のコロイド溶液で見られたような複合系の協働効果を得 るのは困難である。

2.5 MWNT の大量合成

MWNT の合成は,基本的に上述の SWNT の流動気相 法において,チオフェン量と原料導入を増やし,滞留時 間を延ばすことで行える。すなわち,微粒子サイズを大 きくし,かつ積極的に炭素付着を起こさせることによっ て所望の外径の MWNT を合成する。そういう点で, MWNT の合成は SWNT のそれよりもはるかに容易で, かつ高収率で大量に合成できる。

しかしながら,気相流動法で得られる MWNTは,-般的に結晶構造は良くない。すなわち, ラマンスペクト ルは強い D バンドを示し, TEM 像ははっきりとした層 構造を示さない。これは高温による炭素原料の自己分解 反応が起こり、アモルファス的な炭素として付着して、 太くなるからである。そのモデルを Fig.9 に示す。反応 初期は触媒反応により結晶性の高いナノチューブが成長 するが,そこにアモルファス的な炭素層が付着して MWNT として取り出される。そのため滞留時間が長い ほど太い MWNT ができることになる。通常,合成後に アルゴン雰囲気下で 2000 3000 でアニールして黒鉛 化を促進することによって,電気伝導度や機械的強度を 向上させている。気相流動法で合成した MWNT の1本 の電気伝導特性を調べたところ,内側の数層は結晶性が 優れているが,それより外側の層は悪いことが明らかと なり16),上述の推測を支持する結果が得られた。なお MWNTの大量合成は,既に産総研で実証され4),国内 では昭和電工17や日機装が同様の方法で生産を行ってい る。

injection 0 0 axial growth radial growth

Fig. 9. Proposed reaction mechanism of the MWNTs in the vertical furnace.

3. その他の方法

3.1 HiPco法

CVD 法に基づく SWNT の大量合成で世界的に広く知 られているのは,高圧の一酸化炭素を炭素原料に用いる HiPco (high pressure CO disproportionation)法¹⁸であろ う。鉄カルボニルの分解・凝集してできた微粒子を触媒 として用い,次式に示す一酸化炭素の不均化反応を利用 して SWNT を合成している。これも気相流動法の一種 といえる。

2 CO (SWNT)+ CO2

一酸化炭素,鉄カルボニルともに毒性が高く取り扱い に注意を要するが、この反応は比較的低温で進行し、ア モルファス炭素の析出が少ないといった SWNT の合成 に有利な特徴を有している。また反応式から明らかなよ うに,高圧になると平衡は右にシフトするので,高圧の 一酸化炭素と反応させることで収率を高めている。近年 では,精製された HiPco 法の SWNT が市販されており, 多数の研究者が利用している。

3.2 流動床法

ゼオライト,アルミナ(Al₂O₃),マグネシア(MgO) といった細孔性の担体を用いた担持触媒の調製は, 硝酸 鉄のような金属塩と担体を溶媒中で混合・乾燥するだけ で可能であり,ナノチューブの合成に広く利用されてい る。大量のナノチューブを合成するためには,担持触媒 の導入から生成物の回収まで連続的に行う反応プロセス の確立が必要である。下から大量の担持触媒を流動させ て MWNT を合成したという報告は多数あるが, SWNT の成長は触媒をボート内に静置する固定床式と比べると 難しいようである^{19,20}。ただ,上から粉末を降下させ て SWNT を合成したという報告21 も最近ではなされて いる。大きな課題は前述したとおり,担体の除去にコス トがかかることである。

4.おわりに

本稿では大量合成法の進展,特にSWNTの合成を中 心に紹介した。気相流動法で SWNT を合成しようとす ると,アモルファス炭素の付着や MWNT 化を抑制する ため,短い滞留時間で反応しなければならない。しかし, これは収率の低下を招いてしまう。さらに,これまでの 我々の研究から, SWNT の成長は MWNT に比べて極め て狭いウインドウ(温度やその勾配,炭素濃度の条件) で起こると考えられ,化学工学的な取り扱いが非常に重 要となってくる。市販されている SWNT でも純度や結 晶性は十分とはいえず,今後は反応プロセスの改良はも ちろん,触媒反応のさらなる制御によってより高収率・ 高結晶性の SWNT 合成技術を確立する必要がある。こ の SWNT の大量合成技術の確立は,透明な導電性複合 材,燃料電池の電極,フラットディスプレイ,そして過 飽和吸収を利用した光学材料などの産業応用に大きな貢 献をするものと期待している。

文 献

- 1) 田中一義編:"カーボンナノチューブ ナノデバイ スへの挑戦 "(化学同人, 2001).
- 2) 湯村守雄: 化学工学 63, 321 (1999); 吾鄉浩樹, 湯 村守雄:アロマティックス 53,174 (2001); 吾郷浩 樹:金属 72,859 (2002); 吾鄉浩樹, 大嶋 哲, 湯 村守雄: 真空 45,65 (2002); 吾郷浩樹,湯村守雄: 触媒 44,7(2002);大嶋 哲,湯村守雄:化学と工 業 55, 1211 (2002).
- 3) H. Ago, K. Nakamura, S. Imamura and M. Tsuji: Chem. Phys. Lett. in press (2004).
- 4) S. Ohshima, H. Ago, H. Inoue and M. Yumura: New Diamond Front. Carbon Tech. 11, 437 (2001).
- 5) H. Ago, S. Ohshima, K. Uchida and M. Yumura: J. Phys. Chem. B 105, 10453 (2001).
- 6) H. Ago, S. Ohshima, K. Uchida, T. Komatsu and M. Yumura: Physica B 323, 306 (2002).
- 7) H. Ago, S. Ohshima, K. Tsukagoshi, M. Tsuji and M. Yumura: Curr. Appl. Phys. in press.
- 8) H.M. Cheng, F. Li, G. Su, H.Y. Pan, L.L. He, X. Sun and M.S. Dresselhaus: Appl. Phys. Lett. 72, 3282 (1998).
- 9) H. Ago, K. Murata, M. Yumura, J. Yotani and S. Uemura: Appl. Phys. Lett. 82, 811 (2003).
- 10) S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A.M. Rao, L. Gigorian, E. Richter and P.C. Eklund: Phys. Rev. Lett. 80, 3779



(1998).

- 11) S. Ohshima and M. Yumura: 私信.
- 12) A.M. Cassell, J.A. Raymakers, J. Kong and H. Dai: J. Phys. Chem. B **103**, 6486 (1999).
- W.E. Alvarez, B. Kitiyanan, A. Bogna and D.E. Resasco: Carbon 39, 547 (2001).
- Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi and S. Maruyama: Chem. Phys. Lett. 377, 49 (2003).
- 15) 稲垣道夫:"炭素材料工学"(日刊工業新聞社,1985).
- 16) K. Tsukagoshi, A. Suzuki, I. Yagi, E. Watanabe, Y. Aoyagi, H. Ago, S. Ohshima and M. Yumura: J. Appl. Phys. 94, 3516 (2003).

- 17) 湯村守雄: AIST Today 8, 17 (2001).
- 18) P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith and R.E. Smalley: Chem. Phys. Lett. **313**, 91 (1999).
- D. Venegoni, P. Serp, R. Feurer, Y. Kihn, C. Vahlas and P. Kalck: Carbon 40, 1799 (2002).
- 20) P. Mauron, C. Emmenegger, P. Sudan, P. Wenger, S. Rentsch and A. Züttel: Diamond Rel. Mater. 12, 780 (2003).
- Y.L. Li, I.A. Koch, M.S.P. Shaffer, J. Geng, B. Johnson and A.H. Windle: Chem. Phys. Lett. 384, 98 (2004).