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 先端物質化学研究所 ☎ 816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1^{**}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 1-1-1

(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1–3 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25 mm)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Co₁Mo_{0.89}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ンニング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1100–1200℃、チオフェン添加量1 wt%、コロイド溶液の導入量40–80 μl/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1–2 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_r (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⁾。

$$\omega_r = 223.75/d \quad (1)$$

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°C) を出たコロイド微粒子は約 1 秒の間に 1200°C 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 gas-phase catalytic reaction from the colloidal solution of the Co-Mo nanoparticles.

る^{12, 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1-2 nm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 ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) 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1-2 nm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、一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。

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つといえる。

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 (Al_2O_3)、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)；吾郷浩樹，湯村守雄：アロマティックス **53**, 174 (2001)；吾郷浩樹：金属 **72**, 859 (2002)；吾郷浩樹，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).
 - 13) W.E. Alvarez, B. Kitiyanan, A. Bogna and D.E. Resasco: Carbon **39**, 547 (2001).
 - 14) 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).
 - 19) 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).
 - 21) Y.L. Li, I.A. Koch, M.S.P. Shaffer, J. Geng, B. Johnson and A.H. Windle: Chem. Phys. Lett. **384**, 98 (2004).