

ノ ー ト

カーボンナノファイバーの2段合成法の開発と基礎物性評価

田島 政弘*・塩村 隆信*

1. 目 的

カーボンナノファイバー(以下CNFと略す)は、カーボンナノチューブ(以下CNTと略す)と同様に、ナノメートルサイズの直径を有する繊維状炭素である¹⁾。両者の構造の模式図を図1に示す。CNTが繊維の中心に沿ってグラフェンシートを巻き付けた円筒状構造をしているのに対し、CNFは、グラフェンシートが繊維長方向に対して斜めに積層した構造(herring-bone および cup-stacked type)、または垂直に積層した構造(platelet type)²⁾をしており、繊維表面にグラフェンシートのエッジ面が露出していることが特徴である。

CNFは、CNTと同様の用途が考えられており、樹脂との複合化による強度向上および金属との複合化による軽量化、強度向上などが期待されている³⁾。また、高温処理により結晶性を高めたCNFは、高熱伝導性および高電気伝導性も期待できる^{4),5)}。

このように、CNFは、樹脂や金属へのフィラーとして応用できる材料であり、大量合成により生産量が増加すれば、容易に普及することが可能である。CNFの合成は、触媒を塗布した基板上にCNFを成長させる基板成長法と、炭素源と一緒に触媒原料を噴霧し、浮遊させながらCNFを成長させる気相成長法がある⁶⁾。現在、数社が気相成長法によりCNFを製造している。

気相成長法では、縦型炉を使用しており、連続生産が可能であるため大量生産に適している。しかし、1000℃近くの高温を必要とすること、また、CNFの成長時間が短いこと10μm以下の短繊維しか合成できないという問題があ

る。これに対して、基板成長法では、触媒上でCNFを合成することから600℃以下の低い温度で合成できる。さらに、成長時間を数時間と長く取れるため50μm以上の長繊維の合成が可能である。しかし、基板成長法の場合、基板上にしかCNFが成長できないため、生産量が少ないという問題がある。

本研究では、CNF製造法のうち小規模で製造可能な基板成長法を採用し、新規な2段合成方法による高効率なCNFの合成法を開発したので報告する⁷⁾。

2. 方 法

2.1 CNFの2段合成法

CNF合成用の原料は、ベンゼン(和光純薬製：吸光度分析用)を、触媒は、フェロセン(C₁₀H₁₀Fe)(和光純薬製：特級)を使用した。

次に、CNF合成装置の模式図を図2に示す。直径40mm、長さ700mmの石英管を管状電気炉にセットし、石英管の中心部にセラミックス板(aアルミナ製：150mm×30mm×2.5mm厚さ)を設置した。触媒としてフェロセンを使用し、入口側のセラミックスポートに約1.5g入れてセットした。CNFの2段合成法は、フェロセンを鉄触媒として用いる合成法である。以下に手順を示す。

工程1：フェロセンを入れたセラミックスボードを石英管の手前に入れ、水素ガスのみを150mL/min導入しながら電気炉を1時間で600℃まで上昇させた。

工程2：バブリングによりベンゼンを含む水素ガスを導入しながら、フェロセンを入れたセラミックスボードを600℃に設定した石英管中央部に移動した。

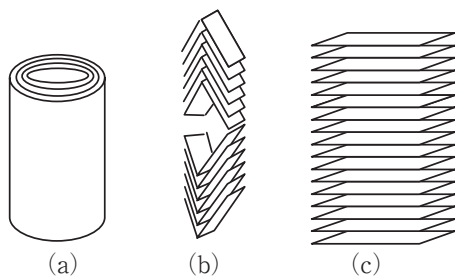


図1 CNTおよびCNFの模式図
(a)CNT (b)herring-bone type CNF (c)platelet type CNF

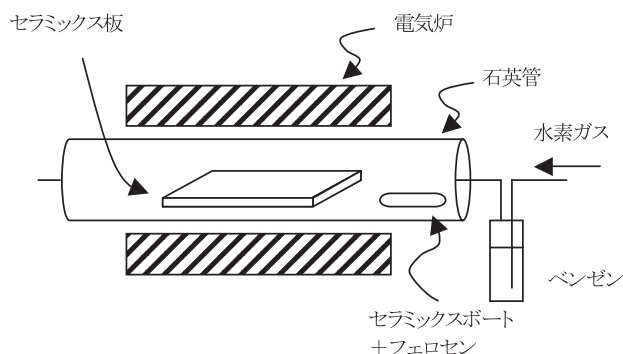


図2 CNF合成装置の模式図

*環境技術グループ

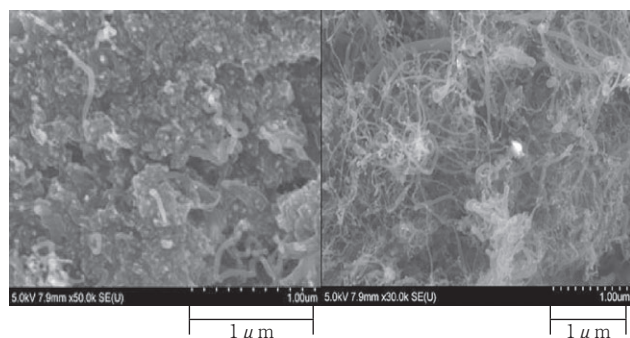


図3 第1段階の工程1後におけるセラミックス基板表面のSEM像

工程3：ベンゼンを含む水素ガスを導入しながら、600℃で2時間保持してCNFを成長させた。

工程4：反応終了後、ベンゼンの供給を中止し、アルゴンガスで石英管内を置換して室温に冷却した。

以上の操作を第1段階として実施した。続いて、合成の第2段階としてフェロセンを再びセラミックスポートにセットし、第1段階と同様に工程1から工程4の操作を繰り返してCNFを合成した。尚、合成の第2段階にあたっては、第1段階終了後の石英管をそのままの状態で用いた。

2.2 基礎物性の評価

CNFの基礎物性評価として、形態観察、比表面積測定、X線回折測定およびラマン分光分析を実施した。形態観察は、電界放射型走査電子顕微鏡(以下FE-SEMと略す)(日立ハイテクノロジー製：S-4800)および透過型電子顕微鏡(以下TEMと略す)(日本電子製：JEM-2010F)により行った。B.E.T.比表面積は全自動ガス吸着装置(カンタクローム製：AUTOSORB-1)を用いて窒素ガスの吸着により、X線回折(以下XRDと略す)はX線回折測定装置(理学電機製：RINT2500/PC)により、ラマン分光分析は、顕微レーザーラマン分光分析装置(RENISHAW製：JRS-SYSTEM2000)により測定した。

また、CNFの熱伝導率は、式(1)により算出した。

$$\text{熱伝導率} = (\text{熱拡散率}) \times (\text{比熱}) \times (\text{真密度}) \quad (1)$$

ここで、比熱は示差走査熱量計(セイコーインスツルメンツ製：DSC6200)を用いて測定し、熱拡散率はレーザーフラッシュ法熱定数測定装置(真空理工製：TC-7000)により測定した。真密度は、黒鉛の文献値⁸⁾ 2.27g/cm³を使用した。CNFの電気抵抗は、インピーダンスアナライザ(アジレント製：4294A)により測定した。

3. 結果および考察

3.1 CNFの2段合成法の開発

第1段階の工程1で、入口付近がフェロセンの昇華点である約100℃以上の温度になるとフェロセンが昇華し、石英管中央部に供給された。この時、石英管中央部は既に300℃を超えており、フェロセンは熱分解して鉄ナノ粒子

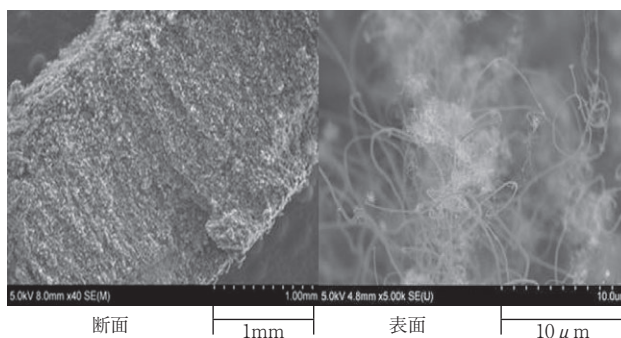


図4 第1段階終了後におけるCNFが成長した基板のSEM像

になり、基板および石英管内壁に堆積した。また、基板は黒色に変色し炭素の析出が認められた。

図3に工程1後の基板表面のSEM像を示す。表面に炭素の層ができており、鉄ナノ粒子がその表面に析出しているような形態を示した。部分的に直径約100nmのCNFが認められるが、繊維長は数μmと短かった。さらに、図3右図に認められるように直径が数10nmの細いCNFも観察された。CNTの直径の違いは、触媒となる鉄ナノ粒子の粒径により決定され⁹⁾、CNFも同様であるため、生成した鉄ナノ粒子の粒径に幅があると考えられた。ここで、基板上の析出炭素およびCNFの炭素源は、フェロセンの構成分子であるシクロペンタジエンである。なお、この工程1の終了時、フェロセンの約半分が昇華していた。

第1段階の工程2では、ベンゼン蒸気の供給とともに、CNFの合成が開始された。また、残存フェロセンが完全に昇華することにより、触媒となる鉄ナノ粒子も新たに供給された。工程3では、CNFがさらに成長し、セラミックス基板上に数mmの厚さの層が形成された。また、石英管内壁にもCNF層の堆積が認められた。成長時間は、2時間に設定したが、最適化については今後の課題である。

図4に第1段階終了後のCNF層の断面と表面のSEM像を示した。基板上にCNFが成長し、約2mmの厚さになっていることが確認された。また、表面には、直径数100nmのCNFとさらに細いCNFの両方が認められた。ガス流量、電気炉温度などを種々の条件に変化させて合成を試みたが、CNF層は数mmを超える厚さにはならなかった。このため、この方法で合成できたCNFは1バッチあたり0.5g以下であった。

第2段階では第1段階と異なり、既に基板上や石英管内壁にCNFが生成している。したがって、第2段階で供給される触媒となる鉄ナノ粒子は、第1段階で既に生成しているCNF繊維の広い表面積を利用して、より高度に分散して堆積することができると考えられる。図5に合成第2段階工程1後の基板表面のSEM像を示した。基板上のCNFの上に直径数100nmの鉄ナノ粒子が多数析出していることが確認できた。この工程1では、直径数100nmの鉄

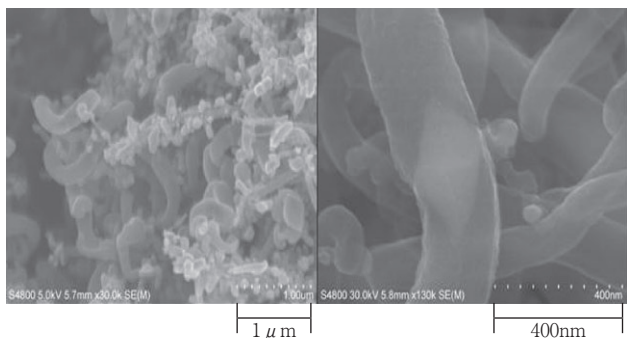


図5 第2段階の工程1後におけるセラミックス基板表面のSEM像

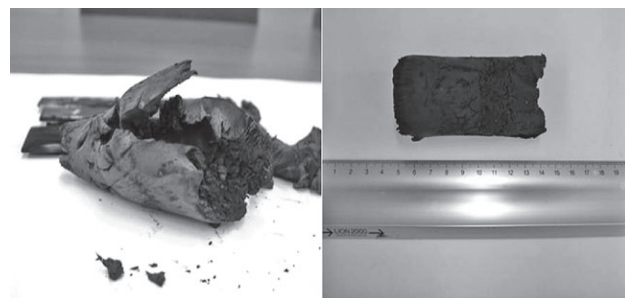


図6 第2段階終了時に形成されたCNF集合体の写真

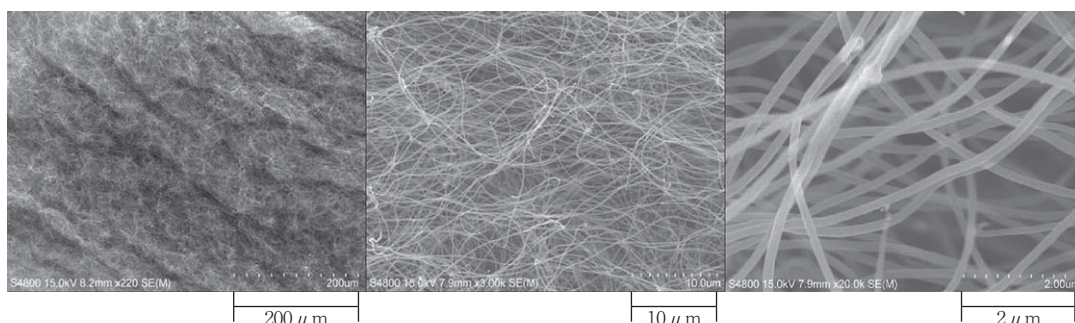


図7 2段合成法によるCNF集合体のSEM像

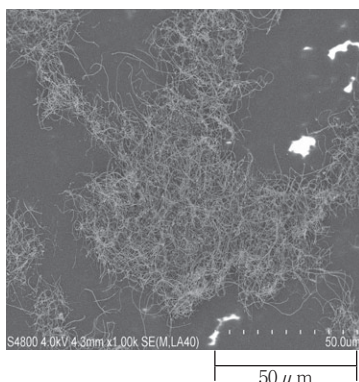


図8 2段合成法による長繊維CNFのSEM像

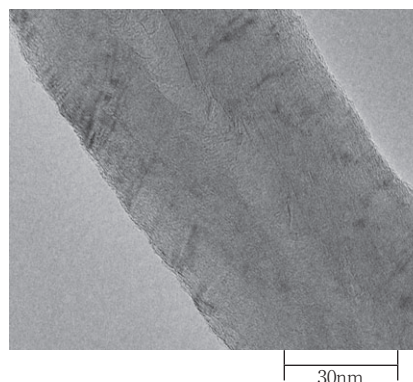


図9 2段合成法によるCNFのTEM像

ナノ粒子が選択的に合成されると考えられる。また、図5に示すようにCNF繊維中にひし形の鉄ナノ粒子が認められた。CNF中に認められるひし形の鉄ナノ粒子は、CNFが鉄ナノ粒子の両端から成長したためにCNF繊維中に取り込まれたような形となったと考えられ、同様のひし形状の触媒粒子は、CNFの合成過程において鉄触媒に限らず、他の触媒種でも認められている^{10), 11)}。

第2段階の終了時に、図6に示すように石英管内部を塞ぐほど大量のCNFが形成された。このとき得られたCNFは最大で1バッチについて10gを超える量であった。

合成されたCNFのSEM像を図7および図8に示す。CNFの直径は約200nmであり、ほとんどの繊維径が揃っており、ばらつきが少ないことがわかる。

また、CNFは長繊維であり長いもので50μm以上に達していた。しかもCNF集合体は、CNTのように直線的で

はなく、曲線的に繊維同士が強固に絡みついており、分散しにくいことが推測された。

本方法の特徴は、第1段階の反応により基板上に少量のCNFを形成した後に、第2段階の工程2でのベンゼン供給開始と同時に、さらにフェロセンを供給することである。この方法により、第1段階で形成された鉄ナノ粒子を触媒として成長しているCNF上に、鉄ナノ粒子が高分散して付着し、それを触媒としてCNFが効率よく成長できる。今回開発した2段合成法では、ほぼ同一の操作を2度繰り返すという単純な手法により、通常法である第1段階のみに比べてCNFの合成量を20倍以上に増加させることができ、大量製造が可能となった。

3.2 2段合成法CNFの基礎物性

2段合成法で作製したCNFの構造を調べるためにTEM像を観察した。結果を図9に示す。グラフェンシートは、

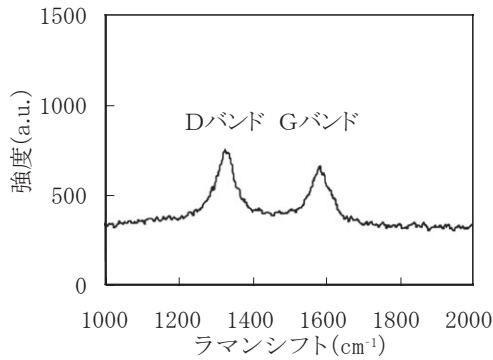


図10 2段合成法によるCNFのラマンスペクトル

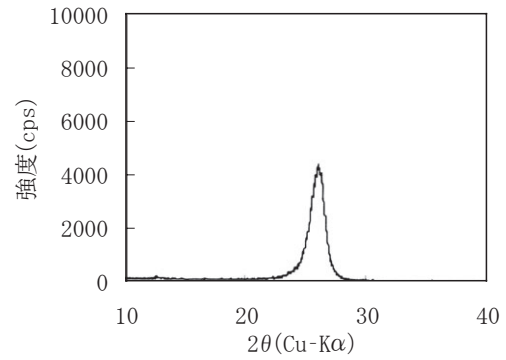


図11 2段合成法によるCNFのXRDパターン

繊維長方向に対して斜め方向に重なっており herring-bone タイプのCNFであることが判明した。

次に、合成したCNFのラマンスペクトルを図10に示す。ラマンスペクトルでは、 1300cm^{-1} 付近にDバンド、 1600cm^{-1} 付近にGバンドが観測された。Gバンドは、グラフェンシートの積層構造に起因するピークであり、Dバンドはグラファイト構造の欠陥に起因することが知られている¹²⁾。また、2段合成法CNFと類似の構造を有するカップスタック型CNFについてもDバンドが観測されている¹³⁾。

このカップスタック型CNFと今回の2段合成法CNFのGバンド/Dバンド強度比を比較すると、2段合成法CNFの方が小さく、構造欠陥は、2段合成法CNFの方が多いと考えられた。また、2段合成法CNF繊維が直線的でなく、曲線的に成長していることから欠陥が多いことが推察される。つまり、CNF類は、構造欠陥が少ない時は、平面状のグラフェンシートが規則的に重なった構造を形成するため、直線的な構造しか取れない。しかし、構造欠陥が多いときは、部分的に結晶構造がゆがみ、曲線的な構造になると考えられる。また、図11に2段合成法CNFのXRDパターンを示す。XRDパターンでは、グラフェンシートが積層した層状構造によるピークが $2\theta = 26^\circ$ 付近に認められたが、その強度は弱く結晶性が低いことが確認された。

表1に、2段合成法によるCNF集合体の物性値を示す。従来の基板成長法によるCNFと比較した場合の特徴として、CNFの純度が高く鉄触媒が2wt%程度しか含まれていない。これは、CNFが長繊維となっているためと推測される。また、熱伝導率は $6.18\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であり、黒鉛の値¹⁴⁾である $120\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ に比べてかなり小さかった。さらに、電気抵抗も大きく電気伝導性も低かった。これらは、高密度が $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ と小さいことだけでなく、結晶性の低さも影響していると考えられる。

文 献

- 1) 林卓哉, 村松寛之, 金隆岩, 夏木俊明, 遠藤守信. 気相成長カーボンナノチューブ・ナノファイバーの合成とその構造解析. 表面科学. 2004, Vol.25, No.6, p.352-358.
- 2) Yoon Seong-ho et al. A conceptual model for the structure

表1 2段合成法によるCNF集合体の物性値

項目	物性値
繊維径	100~200nm
繊維種類	herring-bone type
純度	98 wt%
高密度	$0.1\text{g}/\text{cm}^3$
B.E.T.比表面積	$38\text{m}^2/\text{g}$
熱伝導率 (バルク未圧縮)	$6.18\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$
電気抵抗率 (バルク未圧縮)	$11.25\Omega\cdot\text{cm}$

of catalytically grown carbon nano-fibers, Carbon. 2005, 43, p.1828-1838.

- 3) 篠原久典編集. “カップ積層型カーボンナノチューブ”. ナノカーボンの新展開. 第1版, (株)化学同人, 2005, p.191-204.
- 4) 遠藤守信. 気相成長炭素繊維の新しい展開. 機能材料, 1984年7月号, p.1-11.
- 5) 田中一義, 中山喜萬, 矢田静邦, 村上裕彦, 谷垣勝己, 曾根田靖. “第7講 気相熱分解法によるカーボンナノチューブ、ナノファイバーの生成機構と超高性能複合材料の開発”. カーボンナノチューブの基礎と工業化の最前線. 初版, (株)エヌ・ティー・エス, 2002, p.223-254.
- 6) 遠藤守信. 炭化水素から誘導される新しい炭素繊維. 高分子加工. 1985, 34巻, p.240-245.
- 7) 島根県. カーボンナノファイバー集合体の製造方法. 特開2008-138348.
- 8) 日本化学会編. “2元素と単体の性質 2・1元素と単体の性質表”. 化学便覧 基礎編I. 改訂4版, 丸善株式会社, 1993, p.28.
- 9) 丸山茂雄. 単層カーボンナノチューブの生成と生成機構. 表面科学セミナー. 2003, 24th, p.1-16.
- 10) 阿部佳宗, 金井信宏, 竹中壮, 山中一郎, 大塚潔. 各種炭化水素分解によるカーボンナノファイバーの合成. 第90回触媒討論会 討論会A予稿集. 浜松. 2002-9-18/21. 触媒学会, 2002, p.358.
- 11) 阿部佳宗, 小林洋治, 竹中壮, 山中一郎, 大塚潔. Ni触媒上での炭化水素分解で生成するカーボンナノファイバーの生成機構. 第92回触媒討論会 討論会A予稿集. 徳島. 2003-9-18/21. 触媒学会, 2003, p.342.
- 12) 楠美智子, 鈴木敏行. “第2章9節炭化ケイ素の表面分解法によるジグザグ型CNTの選択的製造法”. ナノカーボンハンドブック. 初版, (株)エヌ・ティー・エス, 2007, p.76-82.
- 13) 柳澤隆, 遠藤守信. “第2章15節カップ積層型CNTの生成と構造”. ナノカーボンハンドブック. 初版, (株)エヌ・ティー・エス, 2007, p.117-125.
- 14) 日本化学会編. “6輸送現象 6・4熱伝導”. 化学便覧 基礎編II. 改訂4版, 丸善株式会社, 1993, p.69.