

2024年度 各務記念材料技術研究所共同研究報告書

研究課題名	カーボンナノチューブ成長触媒の超長寿命化に向けた触媒挙動解析
重点課題	Ⅲ－A（省エネルギーとプロセス），Ⅲ－B（省エネルギーと構造）
新規・継続	新規
研究代表者	イノウエ ヨク
氏名	井上 翼
所属機関・ 部局・職名	静岡大学・工学領域電子物質科学系列・教授

研究目的

カーボンナノチューブ (CNT) 合成プロセスにおける高密度化に向けた触媒ナノ粒子熱挙動解明を目的とする。基板上に垂直に配向して合成される CNT フォレストは、燃料電池電極や半導体素子冷却用層間熱伝導材料として活用されることが期待されている革新素材である。ただし、合成プロセス中に触媒ナノ粒子が熱的に形態変化し、合成反応には過渡的な変化が生じる。そのため、触媒は短時間で失活し、CNT 密度は合成時間と共に減衰することが問題となっている。本研究で触媒の熱挙動を調査し、反応中の安定化に資する知見を得て、高密度 CNT フォレストを実現する。

実験内容と研究成果

【実験内容】

化学気相成長法（CVD）により CNT を Si 基板上に合成した。基板に $\text{Al}_2\text{O}_3(4\text{nm})$ 及び $\text{SiO}_2(20\text{nm})$ を形成した後、 $\text{Gd}(0.9\text{nm})$ と $\text{Fe}(4\text{nm})$ をを堆積させた。原料ガスとしてアセチレンを使用し、アルゴン、水素、二酸化炭素などを希釈ガスとして供給した。本研究では Fe 触媒ナノ粒子が成長温度 700°C で熱拡散し粒子が消失することを抑制する効果を狙い、フェロセン（Fc）とアルミニウムイソプロポキシド（AIP）の蒸気をアルゴンで搬送して、CVD プロセスに追加供給した。成長中に CNT の長さをカメラで撮影し、リアルタイムで CNT 長さ変化を測定した。また、成長後に CNT の長さ重量密度を測定した。

【研究成果】

図 1 に CNT の成長時間と長さの関係を示す。Fe の下地 Gd 層の有無及び Fc と AIP の添加有無の異なる 4 条件の成長を行った。まず、Fc、AIP を添加しない場合では、約 1 時間程度で CNT フォレストの成長が停止した。Gd 形成したほうがやや長時間成長を継続したため 1.4mm となり、Gd 無しの 1.0mm より長くなった。さらに Fc、AIP を添加した場合は、Gd 層がない場合も成長は 10 時間程度まで継続した。触媒寿命が非常に長くなり、CNT は 6mm に達した。さらに Gd 層がある場合は 24 時間経過しても成長が停止しなかった。

10 時間程度までは Gd 層がない場合と同様な速度で成長し、その後成長速度が低下しながらも着実に CNT は成長した。最終的に 24 時間で 9mm 程度にまで CNT は到達した。この 24 時間以上に及ぶ触媒活性はこれまで報告された中でも極めて長い触媒寿命であり、特筆すべきことである。Gd による触媒の安定化に加え、Fc 及び AIP が鉄粒子の熱拡散運動を抑制して、触媒ナノ粒子が高温帯においてもより安定的に作用したと予想される。

これらの結果より、Gd 層及び Fc、AIP の添加は触媒の寿命を劇的に長くすることが分かった。そこで、CNT フォレストの高密度化に向けて、これらの効果をより詳細に検討した。図 2 に CNT の長さ重量密度の関係を示す。CNT フォレストは長くなるほど、密度が減衰する傾向がある。これは長時間合成するほど、鉄触媒ナノ粒子が拡散失活するため、根元ほど本数が減少することによるものである。図に示されるように Gd のみ及び Gd と AIP を作用させた場合、長さ重量密度の関係は既報の研究成果同様に右下がりのトレードオフ関係と同程度となった。一方 Fc を添加するとトレードオフラインを大きく上回る高密度 CNT フォレストが得られた。特に Gd に加え、Fc と AIP を供給した際には 1mm 程度で密度は $150\text{mg}/\text{cm}^3$ を超えるほどの超高密度 CNT となった。図 2 に示されるように、高密度な CNT は側面が光沢を示すほど緻密に CNT が形成していた。

これまで、Fc、AIP の長時間活性作用は報告されてきたが、本研究により短時間成長において CNT フォレスト密度を極めて高くする効果が明らかとなった。

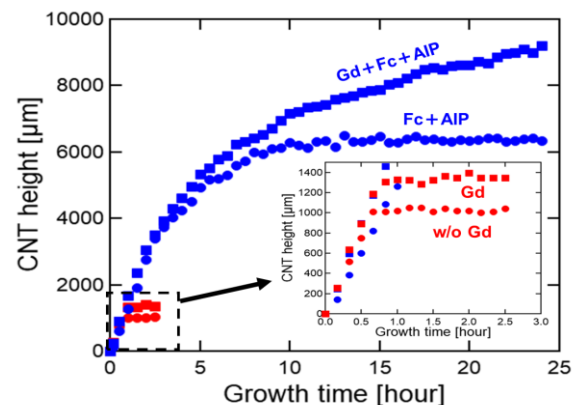


図1 CNT フォレストの合成時間と長さの関係

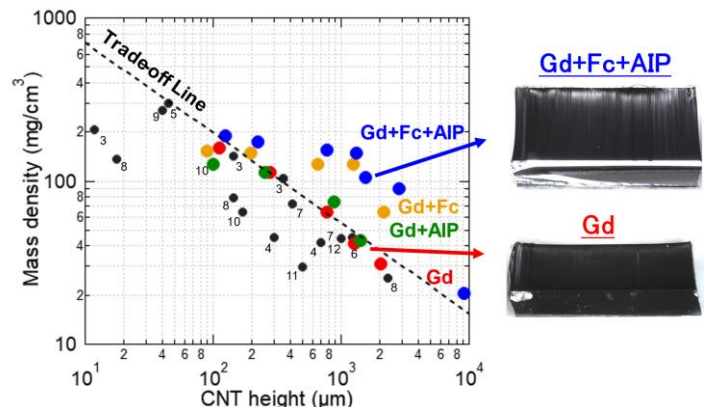


図2 CNT フォレストの長さ重量密度の関係

研究成果の公表状況（論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財）

学会発表

1. Ultra-dense CNT forests by adding ferrocene and aluminum isopropoxide to the growth process, Sota Goto, Takayuki Nakano, Hisashi Sugime, Yoku Inoue, The 24th International Conference on Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials, June 23-28, 2024, Cambridge, USA.
2. 触媒の拡散失活を低減した超高密度 CNT フォレスト合成とマクロ電気伝導特性, 後藤聡汰, 中野貴之, 杉目恒志, 井上翼, 第 51 回炭素材料学会年会, 2024 年 11 月 27 日, 九州大学
3. CNT 合成における Fe 触媒寿命への Y 層効果, レフイクーンユイ, 杉目恒, 中野貴之, 井上翼, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 2024 年 9 月 20 日, 朱鷺メッセ
4. Enhanced growth of ultra-high density carbon nanotube forests via Fe and Al vapor addition in a CVD process Sota Goto, Takayuki Nakano, Hisashi Sugime, Yoku Inoue, Carbon 243, 120537 (2025) .