

研究トピックス



カーボンナノチューブの マイクロ波加熱による高速合成

Rapid Synthesis of Carbon Nanotube by Microwave Heating

信州大学大学院総合工学系研究科スマート材料工学 太田 和親

〒386-8567 長野県上田市常田 3-15-4,

e-mail: ko52517@shinshu-u.ac.jp

1. はじめに

本研究の遠大な目標は、カーボンナノチューブ(CNT)を使ってセルロースエタノール(= バイオエタノール)を大量合成することである。そこで、その計画方針について最初に述べる。日本は、国土の約67%が森林で覆われており、先進国の中でも森林資源に恵まれた国である。ところが今日の日本の林業は、外国からの安い材木に押されて衰退している。そのため、毎年800万トンもの間伐材が、全く利用されずに山々に放置されている。もしもこれら放置された間伐材を超低コストで糖化できたら、セルロースエタノールの大量合成が実現できるだろう。しかしながら、現時点では極めて高価な天然酵素を用いなければならない。最近、豊田中研の福島は、セルロース系バイオマス、炭素系酸化物を触媒にしてマイクロ波加熱により、糖化できることを報告した¹⁾。しかしながら、炭素系化合物の原料となる炭素系化合物のカーボンナノチューブ(CNT)やグラフェンも極めて高価である。したがって、CNTが安く大量に合成できる方法が待たれていた。

そこで我々は発泡スチロールに注目した。日本では、年間14万1千トンも生産され、そのうち51%の7万2千トンがリサイクルされ、30%の4万3千トンが無駄に燃やされ、残りは環境に放置されている。このごみとして焼却や廃棄されている発泡スチロールを、マイクロ波を用いて蒸し焼きにして、CNTを安価で大量に合成することを企画した。安価に大量に合成されたCNTを酸化し、糖化触媒として利用できれば、これを使って、放置されているセルロース系バイオマスから

大量のセルロースエタノールが安価に合成でき、日本はエネルギー自立の道が開けるものと、考えられる。

従来のCNT合成法の主なものは次の3つが挙げられる：アーク放電法；レーザーアブレーション法；化学的気相成長法。しかしながら、これらの方法はいずれも、高価な装置や高エネルギー、高電圧、高真空が必要である。したがって、これらの短所のため、従来法では低コストで手軽にCNTを大量に生産することはできなかった。そこで、近年、我々はマイクロ波加熱を用いてCNTを安価で高速に合成するために、次の3つの新規な合成法をいままでに開発して来た：(1) 金属錯体法²⁾、(2) 混合法²⁾、(3) ナノファイバー法³⁾。

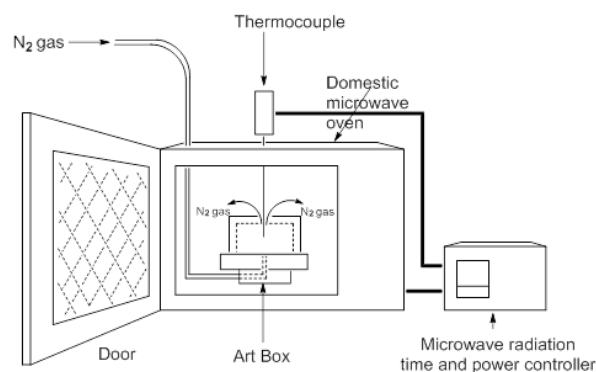


図1. 家庭用電子レンジを改造したCNT合成装置

マイクロ波加熱は、市販の廉価な電子レンジを改造した自作の装置とArt Box (別称：キルンアートボックス) およびその他を合わせた装置を用いる(図1)。その合計費用は、わずか約5万円である。このように、このマイクロ波加熱装置は、著しく低コストで省エネで

ある。同程度の大きさの電気炉と電子レンジの比較をしてみると、電気炉の電力消費量は電子レンジの約3倍であり、電気炉は大量の断熱材が使われているので、加熱も冷却にも時間がかかり遅い。一方、電子レンジ中にマイクロ波吸収発熱箱 Art Box を設置したこの装置は、ごく少量の断熱材しか使っていないので、加熱も冷却も非常に速い。Art box は、内壁に塗布したシリコンカーバイドがマイクロ波を吸収して、5分以内に900℃まで急速に加熱できる。我々の自作装置では、そのArt box 内部の温度は、熱電対と温度制御装置を使って制御できる。Art box を用いないで、直接、マイクロ波加熱すると一気に1500℃を超える灼熱が起り温度が制御できずに危険である。またCNTを合成するには温度制御が極めて重要であるので、Art box を使用している。

2. マイクロ波加熱を用いたCNT合成法

2-1. 金属錯体法

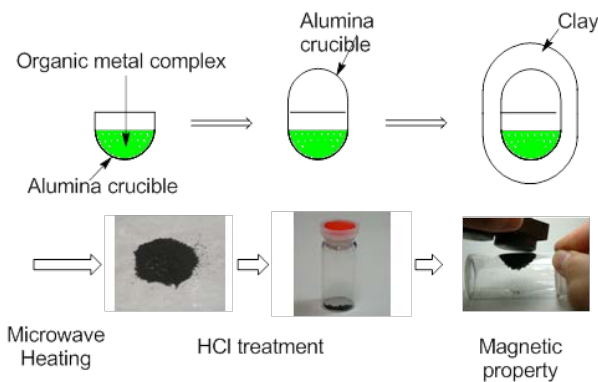


図-2. 金属錯体法によるCNT合成の概略

ニッケルステアレートのような有機金属錯体はディスコティックカラムナール液晶相を示す²⁾。その液晶相では、一次元のニッケル金属のワイヤーがステアリン酸の有機部分で周囲を取り囲まれている。このカラムナール構造はニッケル金属を内包したカーボンナノチューブ(CNT)とそっくりである。したがって、我々は有機金属錯体のカラムを蒸し焼きにすればCNTを合成できると考えた。図2のように、ニッケルステアレートを二つ合わせたるつぼの中に入れ、次に封印したるつぼをArt Boxの中に入れる。ニッケルステアレートは窒素気流下850℃、5分間マイクロ波加熱して焼成した。我々の予想通り、本法によりNi金属を内包したCNT

が合成できた。これは磁石にくっつく。しかしながら、本法には問題点があり、1gの有機金属錯体から約10mgのCNTしか合成できず、出発物質の有機金属錯体の合成に非常に時間がかかる²⁾。そこで、我々は原料のステアリン酸と塩化ニッケルからでもCNTを合成できるのではないかと考えた。

2-2. 混合法

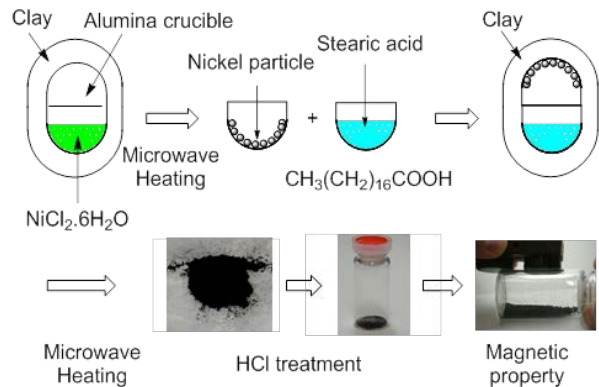


図3. 混合法によるCNT合成の概略

図3のように、上のるつぼの内壁にニッケル金属を塗布し、下のるつぼにはステアリン酸を入れる。そして、合わせたるつぼの中のステアリン酸を窒素気流下850℃、5分間マイクロ波加熱して焼成した。これらの出発物質から直接CNTを合成できた。この収率は金属錯体法よりも約4倍も高かった。この方法ではNi金属を内包していないCNTが合成できた。これは磁石にはくっつかない。しかしながら、本法には、上のるつぼの内壁にニッケル金属を塗布する工程に時間がかかるという、問題がまだある。

2-3. ナノファイバー法

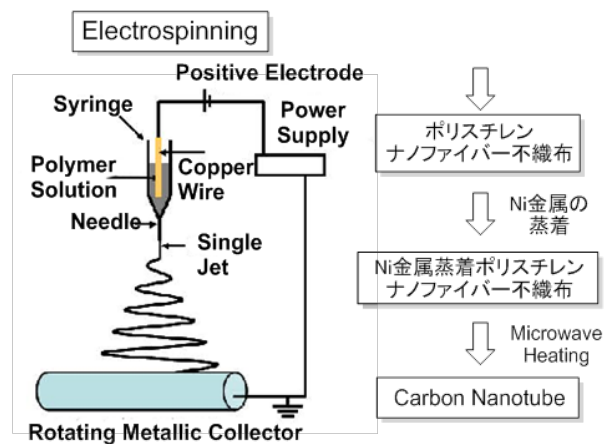


図4. ナノファイバー法によるCNT合成の概略

図4のように、ポリスチレン(PS)ナノファイバーをエ

レトロスピニングにより作製し、そのナノファイバーの上にニッケル金属を蒸着させる。そして、ニッケル蒸着ナノファイバーを石英試験管の中に入れ、窒素気流下 700-900°C で 5-20 分間マイクロ波加熱して焼成した³⁾。ポリスチレン(PS)ナノファイバーに蒸着したニッケル金属は非常に大きな表面積となり、ニッケル金属が触媒として効果的に働く。本法により Ni 金属を内包した CNT が合成できた。これも磁石にくっつく。しかしながら、本法はエレクトロスピンニングとニッケル蒸着に時間とエネルギーが要る。

以上のように、我々はマクロ波加熱を用いて CNT を高速合成する 3 つの方法を、新たに開発して来た。これらの方法は、従来法に比べて、CNT を短時間に省エネルギーで合成できる利点がある。しかしながら、これらの 3 つの方法には、まだ時間がかかったり、エネルギーを消費する工程があり、また低収率であるという問題が残った。

3. 新規な金属ナノ粒子法の開発

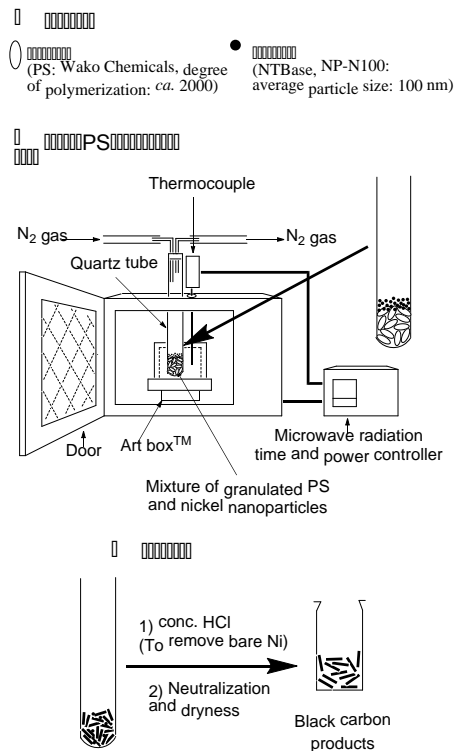


図 5. 金属ナノ粒子法による CNT 合成の概略

そこで我々は、「金属ナノ粒子法」というもう一つ新しい方法を開発した。この方法を用いれば、時間がかからず省エネで CNT を実験室でもグラム単位で大量

合成できる。工場で大型の装置を用いればキログラム単位で合成できるだろう。本法では、図 5 のようにして、市販の粒状ポリスチレンを、ニッケルナノ粒子と一緒にマイクロ波加熱で焼成する。なぜなら、ニッケルナノ粒子は、非常に大きな表面積を持っているので、触媒として効果的に働くからである。

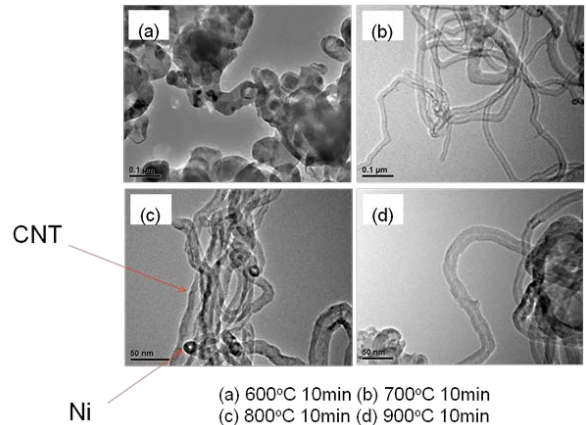


図 6. 600 および 700, 800, 900°C, 10 分で蒸し焼きにした時の生成物の TEM 写真.

合成は、970mg の粒状ポリスチレンと 30mg のニッケルナノ粒子の混合物を、反応温度：600°C または 700°C, 800°C, 900°C、反応時間：5 min, 10 min, 15 min, 20 min の 16 種類の異なる反応条件で蒸し焼きにした。収量は、反応温度が 600°C, 700°C, 800°C の順に上がるにつれ、増加した。しかし、900°C の収量は 600°C と同じ水準まで低下した。

また、図 6 を見てわかるように、Ni 金属内包の CNT は、700°C と 800°C では長く成長したものがたくさん見られるが、600°C では CNT はできず、Ni 内包カーボンナノカプセルができている。900°C では CNT はたくさんはできていない。このように、電子顕微鏡写真から、最適な反応温度条件は、700°C と 800°C であることがわかった。

600 あるいは 700, 800, 900°C で一定時間(5 あるいは 10, 15, 20 分)蒸し焼きにしてできた生成物の X 線回折パターンからも、CNT の最適合成条件を求めた。我々は、Ni(111) と グラフェン(002) 反射の強度に注目した。Ni(111) は CNT に内包されたニッケル金属に由来する。なぜなら、裸のニッケル金属は塩酸処理により完全に除去されているからである。そこで、600°C におけるグラフェン(002) に対する Ni(111) の反射を見ると、これら

の反射は、非常に弱い。このことはニッケル金属内包 CNT がほとんど生成していないことを意味する。これは、上で述べた TEM 写真の結果と一致する。一方、700, 800, 900°Cにおける Ni(111)の強度は、グラフェン(002)の強度よりも大きい。グラフェン(002)の強度は、反応時間が長くなればなるほど、大きくなっている。このことは、反応時間を長くするにしたがい、グラフェン骨格がさらに成長することを意味している。したがって、Ni(111)の強度に対するグラフェン(002)の強度比 (Gr/Ni ratio)は、ニッケル内包 CNT の成長速度の指標とすることができる。Gr/Ni 比が最大値を与えるのは、700, 800, 900°Cでは、それぞれ 15 分, 10 分, 5 分であった。このように、CNT 合成の最適反応時間は、温度が高くなるにつれて短くなっていた。

以上の収量、TEM 写真、X 線回折パターンのすべての結果を考慮すると、金属ナノ粒子法における最適反応温度時間は 800°C, 10 分であることがわかった。

4. 生成する CNT の直径に及ぼす Ni ナノ粒子触媒の直径の影響

我々は触媒に、100nm の平均直径を持つ Ni ナノ粒子を用いてきた。その Ni ナノ粒子は、韓国 NT Base 社がプラズマ法を用いて製造したものであった。これは 100nm の平均直径を持つが、非常に幅広い粒径分布を持っていた。当時、狭い粒径分布を持つより粒径の小さな Ni ナノ粒子は、市販されていなかった。最近、大阪大学と新日鉄住金化学共同研究グループは、長さの異なるアルキル鎖長を持つ Ni[(dialkylamino)-(diformato)]錯体のオクタノール溶液を、マイクロ波加熱することにより、非常に狭い粒径分布で所望の直径を有する Ni ナノ粒子の合成に成功した。そこで、異なる直径(10, 20, 50, 90 nm)を持つこれらの Ni ナノ粒子を用いて、我々のさらなる研究として、次に触媒の Ni ナノ粒子の直径が、生成する CNT の直径に及ぼす影響を、系統的に調べた⁵⁾。

その結果、触媒となる金属ナノ粒子の直径が 1nm から 90nm の広い範囲で、触媒の金属ナノ粒子の直径(D_M)が 1nm 増加すると、生成する CNT の外径(D_{CNT})も約 1 nm 増加することが明らかになった。我々の知る限り、触媒金属ナノ粒子の直径がこのように非常に幅広い範

囲で、 D_M と D_{CNT} の間にこのような良い直線性が確立されたのは初めてである⁵⁾。

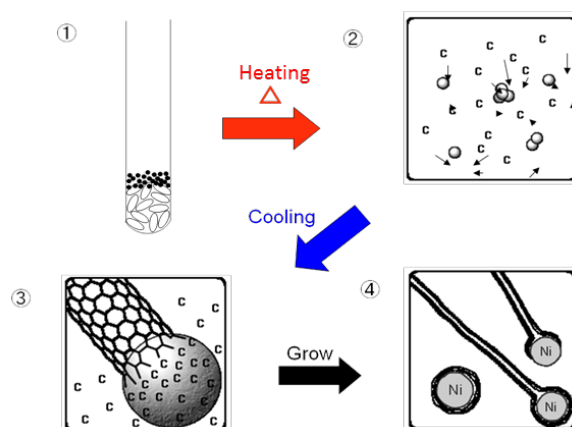


図 7. ポリスチレンをニッケルナノ粒子とともに蒸し焼きにすることにより CNT が生成する模式図。

図 7 に CNT が生成する模式図を示す。粒状ポリスチレンを 700°C または 800°C で加熱した時、それは原子状の炭素まで分解され、ニッケルナノ粒子にとけ込み、ニッケルと炭素の固溶体を形成する。冷却過程で、過飽和した炭素はナノ粒子の固溶体からニッケルナノ粒子の表面で再結晶化し、カーボンナノカプセルやカーボンナノチューブを形成する。さらに冷却を続けると、飽和した炭素が固溶体から分離して、カーボンナノチューブが成長し続ける。したがって、炭素が金属に融ける溶解度が、カーボンナノチューブ生成に対する決定的要因であると考えられる⁵⁾。

5. 終わりに

糖化触媒として用いるため、CNT への酸点付加は現在水中プラズマ法などで進行中である。

引用文献

- 1) H. Fukushima, *The 91st Spring Conference of The Chemical Society of Japan*, **2011**, 1S7-09.
- 2) Y. Takagaki, H.-D. Nguyen-Tran, K. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2010**, 83, 1100-1106.
- 3) T. Ohta, T. Ito, M. Shimizu, L. Tauchi, H.-D. Nguyen-Tran, J.-C. Park, B.-S. Kim, I.-S. Kim, K. Ohta, *Polym. Adv. Technol.*, **2010**; DOI: 10.1002/pat.1723.
- 4) 特許第 5874994; Y. Takagi, L. Tauchi, H.-D. Nguyen-Tran, T. Ohta, M. Shimizu and K. Ohta, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 14569-14574.
- 5) K. Ohta, T. Nishizawa, T. Nishiguchi, R. Shimizu, Y. Hattori, S. Inoue, M. Katayama, K. Mizu-uchi and T. Kono, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 2773-2780.