

垂直配向カーボンナノチューブ成長と 触媒ナノ粒子に関する研究

提出年月: 2023年2月

千葉大学大学院融合理工学府
先進理化学専攻 共生応用化学コース
有機ナノ界面化学研究室

櫻井 翔平

(千葉大学審査学位論文)

垂直配向カーボンナノチューブ成長と
触媒ナノ粒子に関する研究

提出年月: 2023年2月

千葉大学大学院融合理工学府
先進理化学専攻 共生応用化学コース
有機ナノ界面化学研究室

櫻井 翔平

目次

目次

本論文の概要

第1章 序論

1.1	カーボンナノチューブおよびその応用例	2
1.2	カーボンナノチューブの分類および電気化学的物性変化	4
1.3	カーボンナノチューブの合成方法	4
1.4	本研究の目的	5

第2章 LB膜を用いた垂直配向カーボンナノチューブの合成手法および分析手法

2.1	緒言	11
2.2	実験手法	11
2.2.1	ナノ粒子の合成	11
2.2.2	ナノ粒子 Langmuir-Blodgett 膜の作製	16
2.2.3	CVD法を用いたLB膜からのVA-CNT合成	19
2.3	分析手法	19
2.3.1	ナノ粒子の粒径分布	19
2.3.2	CNTの高さ、内径および外径	19
2.3.3	基板上ナノ粒子状態観察	20

第3章 AlFe₂O₄ ナノ粒子から成長させたVA-CNTの物性評価

3.1	緒言	22
3.2	結果と考察	22
3.2.1	異なる粒径のAlFe ₂ O ₄ ナノ粒子から成長させたVA-CNTの高さおよび直径変化	22
3.2.2	触媒展開面積比変化時におけるAlFe ₂ O ₄ ナノ粒子から成長したVA-CNTの形状変化	30
3.3	結言	

第4章 基板上ナノ粒子の状態がVA-CNTの高さおよび直径に与える影響

4.1	緒言	40
4.2	結果と考察	
4.2.1	水素還元温度がAlFe ₂ O ₄ ナノ粒子から成長したVA-CNTの高さおよび直径に与える影響	41
4.2.2	CNT成長プロセス中水素還元温度の差による基板上残存ナノ粒子の形状変化	44
4.3	結言	54

第5章 異なる種類のナノ粒子混合によるVA-CNTの高さへの影響

5.1	緒言	57
5.2	結果と考察	57

5.2.1	単体ナノ粒子系 LB 膜から成長させた VA-CNT の高さ比較	57
5.2.2	ナノ粒子混合系 LB 膜から成長させた VA-CNT の高さ比較	63
5.3	結言	68
第6章 総括		
	総括	71
	本研究における今後の展望	73
	謝辞	78
	研究業績の一覧	79

本論文の概要

本論文は、触媒ナノ粒子の種類、整列度合および化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition; CVD) プロセス条件を制御することにより垂直配向カーボンナノチューブ (VA-CNT) の直径、密度、および高さを制御することを目標として、触媒ナノ粒子の挙動変化による VA-CNT の成長機構変化について研究した結果をまとめたものである。基板に垂直に配向した VA-CNT はその特性から燃料電池電極などのユニークな応用が可能であり、その場合直径や高さ、密度などの物性が重要となる。そこで本研究では直径と密度を独立に制御する方法として Langmuir-Blodgett (LB) 法を用いて触媒ナノ粒子の整列を制御し、CVD 法にて VA-CNT を得ることとした。結果から、 AlFe_2O_4 ナノ粒子を用いた場合に一般的な Fe_3O_4 ナノ粒子に比べ長尺な VA-CNT が得られ、また高性能・高価な触媒 CoFe_2O_4 ナノ粒子と同程度の VA-CNT が得られたことから低コスト化を実現した。さらに異なる水素還元温度における AlFe_2O_4 ナノ粒子の状態変化を観察した所、水素還元中 AlFe_2O_4 ナノ粒子の熔融および再結晶化が成長する VA-CNT の物性を変化させる要因であることを明らかにした。また AlFe_2O_4 ナノ粒子に CoFe_2O_4 ナノ粒子を混合することにより、均一な VA-CNT 膜を得られることがわかった。以上の結果から、 AlFe_2O_4 ナノ粒子からの VA-CNT 成長機構を明らかにした。

第 1 章

序論

1.1 カーボンナノチューブとその応用例

カーボンナノチューブ (CNT) はナノオーダーの直径とマイクロ～センチメートルオーダーの長さを持つ炭素で形成された環状構造であり、飯島らの報告を皮切りに成長技術、応用方法の両面から研究が進められ、急速に発展してきた¹⁻¹⁾⁻¹⁻³⁾。CNT はグラフェンシートを円筒状に丸めた様な形状をしているため、優れた比表面積、機械的特性熱的特性および電気的特性を持つ¹⁻⁴⁾。例えば機械的強度を示すヤング率および引張応力は鋼と比べてはるかに高く、ダイヤモンドと比べて軽量かつ同程度以上の熱伝導率を、またグラファイトと同様の電気伝導性を示し、熱的および化学的にも安定である^{1-5), 1-6)}。そのため、最も応用に期待されている分野の一つとして複合材料分野が挙げられる。

複合材料分野では、銅やアルミニウム、マグネシウムなどの金属との CNT 複合材料では金属単体で用いた場合に比べ材料の軽量化や高強度化が可能であるため、燃料効率を向上できるとして自動車分野や航空分野、宇宙航空分野への応用が期待されている¹⁻⁷⁾⁻¹⁻⁹⁾。さらに金属のみでなく CNT をポリマーに分散させた複合材料を作製することでポリマー材料の導電性、硬度、強度を大きく引き上げることが出来ると期待され、宇宙航空分野やスポーツ用品分野、アクチュエータや風力タービンの翼など工業部品などへの応用が検討されている^{1-10), 1-11)}。しかし CNT が持つファンデルワールス力により CNT が凝集してしまうため、複合材料内に CNT を均一に分散させることが難しいことが複合材料分野の大きな課題となっている¹⁻¹²⁾。

また CNT の応用が最も期待される分野としてセンサーや電子材料への応用がある。例えばセンサーについて、熱的および科学的に安定であり、頑丈かつ特定の検体を選択的に必要な感度で識別できることが求められており、これに対し CNT はこれらの条件を満たせる上に加工を施すことで多種多様なガスに反応し、さらには高い比表面積から高感度な検知が可能、また常温で作動するセンサーの小型化および軽量化が狙える¹⁻¹³⁾。また CNT センサーは NH₃、NO₂、H₂、CH₄、CO、SO₂、H₂S、および O₂ といったガスの他に光センサーや生体分子センサーとしても働くことから多くの科学者から注目を浴びている¹⁻¹⁴⁾⁻¹⁻¹⁶⁾。

さらに電子材料への応用としてリチウムイオン電池や太陽電池の電極が挙げられる。リチウムイオン電池は Li イオンの移動を介して蓄電および放電が可能な電池であり、エネルギー密度が高く繰り返し使用できるため携帯電話などの

バッテリーとして広く利用されている¹⁻¹⁷⁾。このリチウムイオン電池の改善策としてナノマテリアルの利用による電気化学容量の大幅な向上が期待されているが、ナノマテリアルの体積変化による電気容量とサイクル寿命、また電気伝導度の低下が課題となっている¹⁻¹⁸⁾。これに対し CNT 内部にナノマテリアルを充填することで体積変化を抑制できるため、リチウムイオン電池の性能を大きく向上できると示唆されている^{1-19), 1-20)}。有機太陽電池に用いられる電極材料は電気変換効率が高く長寿命であることが求められるため、酸化インジウムやフラーレンが用いられるがこれらの材料は脆いことや光吸収率が不十分であることが問題となっている¹⁻²¹⁾。CNT を電極材料に用いた場合、その強度や比表面積、電気伝導性からこれらの問題が解決できるとして新たな太陽電池電極材料への応用が期待されている。ファイバー状の CNT を用いることでウェアラブル太陽電池としての応用も期待できるため、研究が進められている¹⁻²²⁾。

電気二重層キャパシタは一般的な電池と比べて 100 ~ 1000 倍の出力密度を持つ一方で、エネルギー密度が低いといった特徴を持つエネルギー貯蓄デバイスである¹⁻²³⁾。また電池では充電および放電中に酸化還元反応により体積膨張が発生するが、電気二重層キャパシタでは電気二重層に電荷を貯蓄するため化学反応を伴わないために体積膨張が発生せずサイクル寿命が長い特徴も持つ。CNT を電気二重層キャパシタに用いる場合、CNT 自体が持つ比表面積や比静電容量が大きく、CNT 成長時に C_2H_2 ガスとともに NH_3 ガスを混合することで CNT 内への窒素ドーピングによる導電率向上が可能であることから有望な素材として着目されている^{1-24), 1-25)}。また CNT を電気二重層キャパシタに用いる場合、CNT を電気化学的活性化させ整列させる必要があるが、VA-CNT を用いた場合ではもともと CNT が整列しているために電気化学的活性化の工程を省略できる利点がある¹⁻²⁶⁾。VA-CNT を電気二重層キャパシタに応用する際、VA-CNT のみを自立型電極として使用することは難しいため、成長基板が集電体としても機能するアルミニウム (Al) 基板などの金属基板上に VA-CNT を成長させることが望ましいとされる¹⁻²⁷⁾。しかし Al の融点は約 $660^{\circ}C$ であり、CNT 成長時に約 $700^{\circ}C$ ~ 約 $800^{\circ}C$ に加熱する熱 CVD 法では基板が溶解するため VA-CNT が得られないといった問題点がある。

CNT は触媒としても利用可能であり、燃料電池分野への応用も期待されている。燃料電池の一種である固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、水素を燃料とするためクリーンでロスの少ない発電ができ、動作温度も低いことから自動車の燃

料電池への応用が期待されている^{1-22), 1-28)}。しかし反応触媒として白金が必要であり、現行の PEFC では白金を多量に使用するため電極触媒のコストが高いことが課題の一つとなっている¹⁻²⁹⁾。この課題の解決策として、現行のカーボンブラックの代わりに、基板上に垂直に配向した CNT (Vertically Aligned CNT; VA-CNT) を触媒担体として用いることが提案されている。VA-CNT を用いた場合、白金触媒の電気伝導性やガス透過性が向上し、より効率的に酸化還元反応を進めることが出来るため白金使用量の低減が可能であると示唆されている^{1-30) - 1-32)}。さらに、CNT はカーボンブラックよりも強酸条件下での耐酸化性、耐腐食性が高いため、触媒担体としてより有効である^{1-33), 1-34)}。

このように CNT はその特徴的な物性から多くの応用先が期待されるため、さまざまな分野から注目され、研究が進んでいる材料の一つである。

1.2 カーボンナノチューブの分類と電気化学的物性変化

グラフェンシート層の数により CNT は単層 CNT (SWCNT)、二層 CNT (DWCNT)、多層 CNT (MWCNT) に分けられる。SWCNT は一枚のグラフェンシートを、DWCNT はグラフェンシートを 2 重に、MWCNT は多重にグラフェンシートを筒状に巻いた形状をしている CNT である。CNT は末端がフラーレン状のキャップで覆われており、また巻き方によりアームチェア、ジグザグ、キラルの 3 種類のキラリティーを示すことで電気化学的性質が変化し、半導体または金属の性質を示すなど挙動が変化する^{1-35) - 1-37)}。ただし半導体の性質を示す場合、すべての層が半導体の性質を示す必要があるため、SWCNT もしくは DWCNT では半導体の性質を示すことは可能であるが、MWCNT では実現は難しいためほぼ金属の性質を示すと考えてよい¹⁻³⁸⁾。CNT はナノメートルから数十ナノメートルの直径と、数マイクロメートルから十数センチメートルの長さを示す¹⁻³⁹⁾。近年では、Fe/Gd/Al を触媒として用いた 26 時間の成長により 14 cm の長さを持つ CNT を合成した報告があり、今後も CNT のさらなる長尺化が見込まれる¹⁻⁴⁰⁾。

1.3 カーボンナノチューブの合成方法

CNT の主な成長方法には、アーク放電、レーザーアブレーション、化学気相成長 (CVD) などがある^{1-41), 1-42)}。CVD は、メタンやアセチレンなどの炭素源と Fe、Ni、Co などの金属触媒を用いる。加熱処理によってナノ粒子化した遷移金属に炭素を溶解させ、溶解した炭素が飽和量を超えると CNT として成長する方

法である。CVD による CNT 合成の長所の一つとして、アーク放電 (合成温度: 4000~6000 K) やレーザーアブレーション (合成温度: 1200°C) に比べ 550~1000°C と比較的低温で容易に行うことが可能である。そのため、安価な大量生産と汎用化が可能となり、現在 CNT 製造に必要な高コストを削減できることから、工業的に有望とされている^{1-43), 1-44)}。CVD のもう一つの大きな利点は、基板に対して垂直に成長した CNT を成長させることが可能な点である¹⁻⁴⁵⁾。VA-CNT はブラシ状の構造を持ち、その配向性、機械的強度、導電性などの特性から、ヤモリをモチーフにした接着剤や電子デバイスなどのユニークな応用が可能である^{1-46), 1-47)}。

VA-CNT の PEFC への応用にはガス透過性と導電性が重要になってくるが、これらは VA-CNT の直径と密度に影響されるため、VA-CNT の直径と密度に影響する触媒ナノ粒子の粒径と密度の独立制御が重要である^{1-48), 1-49)}。CVD における既存の CNT 触媒担持プロセスとして代表的な方法はスパッタリング法である^{1-50), 1-51)}。この方法では、スパッタリングで作製した金属薄膜を熱凝集させ、触媒粒子を形成する。金属薄膜を加熱して生成した金属粒子の径や密度を制御する方法としてプラズマやアニールを用いる方法があるが、これらの方法では直径と密度を独立して制御することは難しい^{1-52), 1-53)}。これに対し、金属ナノ粒子を基板に直接担持させることで、直径と密度を独立に制御する方法がある。触媒金属ナノ粒子を基板に直接担持する方法としては、示差移動度分析装置 (DMA) やアポフェリチンなどを用いる方法があるが、これらの方法は特殊な装置または特殊な操作を必要とする^{1-54), 1-55)}。この問題を解決するために、CNT 成長用金属触媒を基板に担持する簡単で容易な方法として Langmuir-Blodgett (LB) 法が考案された。この方法では、まず水面に触媒ナノ粒子と VA-CNT の非成長フィラー分子を混合した油滴を滴下し、ドメインと呼ばれる斑点状に広がった複数の油膜を形成させる。この状態で油膜を圧縮し、触媒ナノ粒子とフィラー分子が整列したラングミュア膜 (L 膜) を形成する。形成された L 膜に対して触媒担持基板を垂直に昇降させることで L 膜を基板上に転写し、基板上に触媒ナノ粒子とフィラー分子の単分子膜 (LB 膜) を形成する。この LB 膜では、触媒ナノ粒子をあらかじめ合成しておくため触媒粒子径や触媒ナノ粒子の均一性を制御でき、触媒ナノ粒子とフィラー分子の比率を変化させることで基板上の触媒粒子密度を制御することができる¹⁻⁵⁶⁾。

1.4 本研究の目的

VA-CNT の PEFC への応用には、直径と密度だけでなく、高さも重要な条件であることが示唆されている¹⁻⁵⁷⁾。CVD で CNT を成長させる場合、一般的に Fe、Ni、Co などの金属が用いられる^{1-58), 1-59)}。得られる CNT の特性は触媒金属に依存するため、金属元素の選択は重要である¹⁻⁶⁰⁾。CNT 成長触媒粒子では、単一の遷移金属よりも 2 つの遷移金属を用いた場合に触媒性能が向上することが示唆されている¹⁻⁶¹⁾。そこで本研究では直径および密度を LB 法により制御しながら、様々なナノ粒子を用いることおよび様々な CNT 成長プロセス条件を設定することで VA-CNT の長尺化、密度制御、直径制御を目指した。さらに、CNT 成長プロセスにより変化した触媒ナノ粒子の形状が CNT 成長にどのように影響するかを調べ、ナノ粒子からの VA-CNT 成長機構を明らかにすることを目的とした。

参考文献

- [1-1] S. Iijima, *Nature*, 354, pp. 56-58 (1991).
- [1-2] M. F. L. D. Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart, *Science*, 339, pp. 535-539 (2013).
- [1-3] P. Ma, N. Siddiqui, G. Marom, J. Kim, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 41, pp. 1345-1367 (2010).
- [1-4] S. Wijewardane. *Sol. Energy*, 83, pp. 1379-1389 (2009).
- [1-5] X. Zang, Q. Zhou, J. Chang, Y. Liu, L. Lin. *Microelectron. Eng.*, 132, pp. 192-206, (2015).
- [1-6] A.V. Radhamani, H.C. Lau, S. Ramakrishna. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 114, pp. 170-187, (2018).
- [1-7] R. M. Sundaram, A. Sekiguchi, M. Sekiya, T. Yamada, K. R. Hata. *Soc. Open. Sci.*, 5, p. 180814 (2018).
- [1-8] G. Upadhyay, K. K. Saxena, S. Sehgal, K. A. Mohammed, C. Prakash, S. Dixit, D. Buddhi. *Metals*, 12 (8), p. 1392, (2022).
- [1-9] H. Kwon, M. Estili, K. Takagi, T. Miyazaki, A. Kawasaki. *Carbon*, 47, pp. 570-577 (2009).
- [1-10] X. Wang, Z.Z. Yong, Q.W. Li, P.D. Bradford, W. Liu, D.S. Tucker, W. Cai, H. Wang, F.G. Yuan, Y.T. Zhu. *Mater Res. Lett.*, 1 (1), pp. 19-25, (2013).
- [1-11] M.F. De Volder, S.H. Tawfick, R.H. Baughman, A.J. Hart. *Science*, 339, pp. 535-539, (2013).
- [1-12] S.K. Soni, B. Thomas, V.R. Kar. *Mater Today Commun*, 25, p. 101546, (2020).
- [1-13] M. Meyyappan. *Small*, 12, pp. 2118-2129 (2016).
- [1-14] D. R. Kauffman, A. Star. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 47, pp. 6550-6570 (2018).

- [1-15] N. Wei, Y. Liu, H. Xie, F. Wei, S. Wang, L. Mao Peng. *Appl. Phys. Lett.*, 105, pp. 73107-73112 (2014).
- [1-16] C. B. Jacobs, M. J. Peairs, B. J. Venton. *Anal Chim Acta* 662, (2), pp. 105-127 (2010).
- [1-17] M. Zhang, T. Wang, G. Cao. *Int. Mater. Rev.*, 60, pp. 330-352 (2015).
- [1-18] Y. Deng, L. Wan, Y. Xie, X. Qin, G. Chen. *RSC Adv.*, 4, pp. 23914-23935 (2014).
- [1-19] E. Thauer, A. Ottmann, P. Schneider, L. Moller, L. Deeg, R. Zeus, F. Wilhelmi, L. Schlestein, C. Neef, R. Ghunaim, M. Gellesch, C. Nowka, M. Scholz, M. Haft, S. Wurmehl, K. Wenelska, E. Mijowska, A. Kapoor, A. Bajpai, S. Hampel, R. Klingeler. *Molecules*, 25, pp. 1064-1084 (2020).
- [1-20] H. Jiang, H. Zhang, L. Chen, Y. Hu, C. Li. *Small*, 16, pp. 2002351 (2020).
- [1-21] J. Q. Wang, Z. M. Xie, J. T. W. Yeow. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 9, pp. 105004 (2020)
- [1-22] Y. Cao, T. Zhou, K. Wu, X. Yong, Y. Zhang. *RSC Adv.*, 11, pp. 6628 (2021).
- [1-23] J. R. Miller, P. Simon, *Science*, 321, pp. 651 - 652 (2008).
- [1-24] L. L. Xiang, T. Jin, G. Xin, A. N. B. Gang, *Acta. Phys. Chim. Sin.*, 29, pp. 111 - 116 (2013).
- [1-25] K. Y. Lee, Y. S. Lin, Y. M. Chen, Y. S. Huang, *Phys. E. Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, 42, pp. 2799-2803 (2010).
- [1-26] D.R. Chen, P.K. Adusei, M. Chitranshi, Y. Fang, K. Johnson, M. Schulz, V. Shanov, *Appl. Surf. Sci.*, 541, Article 148448 (2021).
- [1-27] R. Reit, J. Nguyen, W. J. Ready, *Electrochim. Acta.* 91, pp. 96 - 100 (2013).
- [1-28] Z.M. Bao, Z.Q. Niu, K. Jiao, *J. Power Sources*, 438 (2019).
- [1-29] J. Zhao, X. Huang, H. Chang, S.H. Chan, Z.K. Tu, *Energy Convers. Manag.* X, 10, p. 100087 (2021).
- [1-30] I. E. Stephens, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, *Science*, 354, pp. 1378-1379 (2016).
- [1-31] J. Nakamura, T. Kondo, *Top. Catal.* 56, pp. 1560-1568 (2013).
- [1-32] X. Zhang, J. Zhang, H. Huang, Q. Jiang, Y. Wu, *Electrochim. Acta.*, 258, pp. 919-926 (2017).
- [1-33] R. Lv, T. Cui, M.S. Jun, Q. Zhang, A. Cao, D.S. Su, Z. Zhang, S.H. Yoon, J. Miyawaki, I. Mochida, F. Kang, *Adv. Funct. Mater.*, 21, pp. 999-1006 (2011).
- [1-34] C.A. Campos-Roldán, G. Ramos-Sánchez, R.G. Gonzalez-Huerta, J.R. Vargas García, P.B. Balbuena, N. Alonso-Vante, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, pp. 23260-23269 (2016).
- [1-35] P. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, J. K. Kim, *Composites: Part A*, 41, pp. 1345-1367, (2010).
- [1-36] T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, *Nature*, 391, pp. 62-64, (1998).
- [1-37] J. H. Hutchison, N. A. Kiselev, E. P. Krinichnaya, A. V. Krestinin, R. O. Loutfy,

- A. P. Morawsky, V. E. Muradyan, E. D. Obraztsova, J. Sloan, S. V. Terekhov, D. N. Zakharov, *Carbon*, 39, pp. 761-770 (2001).
- [1-38] 丸山茂夫「カーボンナノチューブ」*化学と教育*, 56 卷 12 号, 602 (2008).
- [1-39] N.M. Nurazzi, M.R.M. Asyraf, A. Khalina, N. Abdullah, F.A. Sabaruddin, S.H. Kamarudin, S. Ahmad, A.M. Mahat, C.L. Lee, H.A. Aisyah, M.N.F. Norrahim, R.A. Ilyas, M.M. Harussani, M.R. Ishak, S.M. Sapuan. *Polymers (Basel)*, 13 (7), pp. 1047 (2021).
- [1-40] H. Sugime, T. Sato, R. Nakagawa, T. Hayashi, Y. Inoue, S. Noda. *Carbon*, 172, pp. 772-780 (2021).
- [1-41] D. Batani, T. Vinci, D. Bleiner, *Laser Part. Beams*, 32, 1 (2014).
- [1-42] H. J. Lai, M. C. C. Lin, M. H. Yang, A. K. Li, *Mater. Sci. Eng. C*, 16, 23 (2001).
- [1-43] Q. Zhang, J.Q. Huang, M.Q. Zhao, W.Z. Qian, F. Wei, *Chemsuschem*, 4, pp. 864-889 (2011).
- [1-44] K. A. Shah, B. A. Tali, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 41, pp. 67-82 (2016).
- [1-45] C. H. See, A. T. Harris, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, pp. 997-1012 (2007).
- [1-46] S. Hu, Z. Xia, L. Dai, *Nanoscale*, 5, pp. 475- 486 (2013).
- [1-47] X. Wang, Q. Li, J. Xie, Z. Jin, J. Wang, Y. Li, K. Jiang, S. Fan, *Nano Lett.*, 9, pp. 3137-3141(2009).
- [1-48] M. Bedewy, E.R. Meshot, A.J. Hart, *Carbon*, 50 (14), pp. 5106-5116 (2012).
- [1-49] P. B. Amama, C. L. Pint, S. M. Kim, L. McJilton, K. G. Eyink, E. A. Stach, R. H. Hauge, B. Maruyama, *ACS Nano* 4, p. 895 (2010).
- [1-50] N. Inami, M.A. Mohamed, E. Shikoh, A. Fujiwara, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 8, pp. 292-295 (2007).
- [1-51] Th. Dikonimos Makris, R. Giorgi, N. Lisi, L. Piloni, E. Salernitano, F. Sarto, M. Alvisi, *Diamond Relat. Mater.*, 13, pp. 305-310 (2004).
- [1-52] S. Lastella, Y. J. Jung, H. Yang, R. Vajtai, P. M. Ajayan, C. Y. Ryu, D. A. Rider, I. Manners, *J. Mater. Chem.*, 14, p. 1791 (2004).
- [1-53] J. Robertson, G. Zhong, S. Esconjauregui, C. Zhang, M. Fouquet, S. Hofmann, *Phys. Status Solidi B*, 249, pp. 2315-2322 (2014)
- [1-54] S. Sato, A. Kawabata, D. Kondo, M. Nihei, Y. Awano, *Chem. Phys. Lett.*, 402, pp.149 -154 (2005)
- [1-55] S. Kumagai, T. Ono, S. Yoshii, *Appl. Phys. Express*, 3, (1), p. 015101, (2010)
- [1-56] K. Nakamura, N. Kuriyama, S. Takagiwa, T. Sato, M. Kushida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55, p. 03DD06 (2016)
- [1-57] S. Murata, M. Imanishi, S. Hasegawa, R. Nambe, *J. Power Sources*, 253, pp. 104 - 113 (2014).
- [1-58] N. Tripathi, P. Mishra, B. Joshi, S.S. Islam Harsh, *Physica E*, 62, pp. 43-47 (2014).

- [1-59] H.J. Basheer, K. Baba, N. Bahlawane, *Phys. Status. Solidi. A*, 217, p. 1900704 (2020).
- [1-60] N. Halonen, A. Sapi, L. Nagy, R. Puskas, A. R. Leino, J. Maklin, J. Kukkola, G. Toth, M. C. Wu, H. C. Liao, W. F. Su, A. Shchukarev, J. P. Mikkola, A. Kukovecz, Z. Konya, K. Kordas, *Phys. Status Solidi B*, 248, pp. 2500-2503 (2011).
- [1-61] S.S. Lee, C. Zhang, Z.A. Lewicka, M. Cho, J.T. Mayo, W.W. Yu, R.H. Hauge, V.L. Colvin, *J. Phys. Chem. C* 116, p. 10287 (2012).

第 2 章

LB 膜を用いた垂直配向カーボンナノチューブ
の合成手法および分析手法

2.1 緒言

本研究では、CNT 成長触媒として金属ナノ粒子を用いて Langmuir-Blodgett (LB) 膜を形成し、得られた LB 膜から熱化学蒸着法 (Chemical Vapor Deposition; CVD) にて本数密度および直径を独立制御した垂直配向カーボンナノチューブ (VA-CNT) を得ること、また得られる VA-CNT の長尺化を目指した。本章では、触媒ナノ粒子の合成方法、LB 膜の作製方法、CVD のプロセス条件を解説する。また、得られたナノ粒子、VA-CNT、および CVD 処理後 LB 膜累積基板の評価方法を示す。

2.2 実験手法

2.2.1 ナノ粒子の合成

本実験では触媒ナノ粒子として AlFe_2O_4 ナノ粒子、 NiFe_2O_4 ナノ粒子および CoFe_2O_4 ナノ粒子を合成した。以下に合成方法を示す。

AlFe_2O_4 ナノ粒子は Lee らの方法に修正を加えて合成した²⁻¹⁾。Figure 2-1 に AlFe_2O_4 ナノ粒子合成方法のフローチャートを示す。5.6 mmol の $\text{FeO}(\text{OH})$ を乳鉢と乳棒を使って粉碎した。粉末状の $\text{FeO}(\text{OH})$ (シグマアルドリッチ) を 2.4 mmol の $\text{Al}(\text{OH})_3$ (シグマアルドリッチ)、24 mmol のオレイン酸 (ナカライテスク) および 158 mmol の 1-オクタデセン (シグマアルドリッチ) と混合した。この混合物を Ar 雰囲気下で 120°C で 60 min 加熱し、混合物中の水分を除去した。混合物を 240°C で 30 min 加熱後、315°C-320°C にて 60 min 還流を行った。還流後、 AlFe_2O_4 ナノ粒子の洗浄を以下に示す方法で行った。室温まで冷却後、0.2 μm シリンジフィルター (Millex) で濾過した。濾液に 3-4 倍量のエタノール (EtOH; ナカライテスク) を加え、10,000 rpm で 10 min 遠心分離し、上清みを除去した。EtOH 添加、遠心分離および上澄み除去の操作を計 3 回行った。沈殿物を 50°C に加熱しながら一晩放置した。沈殿物にアセトン (ナカライテスク) 30mL を加え十分に分散したのちに 10,000 rpm で 10 min 遠心分離し、上清みを除去した。次にアセトンの代わりにヘキサン (ナカライテスク) 10 mL と EtOH 20 mL を沈殿物に加え十分に分散したのちに 10,000 rpm で 10 min 遠心分離し、上清みを除去した。洗浄した沈殿物を 50°C に加熱しながら再度乾燥させた。この試料に CH_2Cl_2 (ナカライテスク) 40 mL を加え、 AlFe_2O_4 ナノ粒子の懸濁液とした。

NiFe_2O_4 ナノ粒子は Lasheras らの方法に修正を加えて合成した²⁻²⁾。Figure 2-2 に NiFe_2O_4 ナノ粒子合成方法のフローチャートを示す。6 mmol の $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (東京化成工業) および 3 mmol の $\text{Ni}(\text{acac})_3$ (東京化成工業) を 60 mL のベンゾイルエ

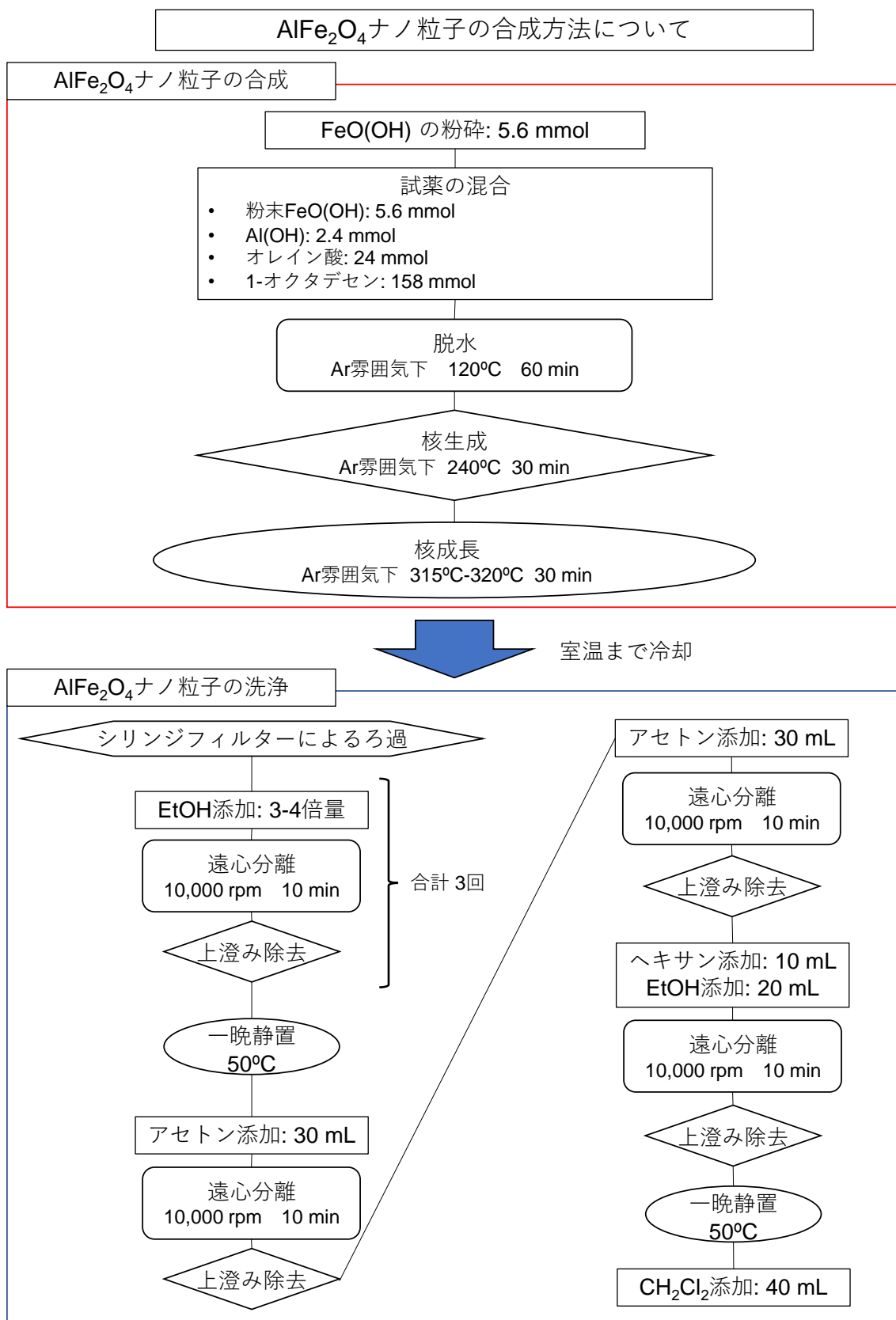


Figure 2-1. AIFe₂O₄ ナノ粒子の合成および洗浄プロセス

NiFe₂O₄ ナノ粒子の合成方法について

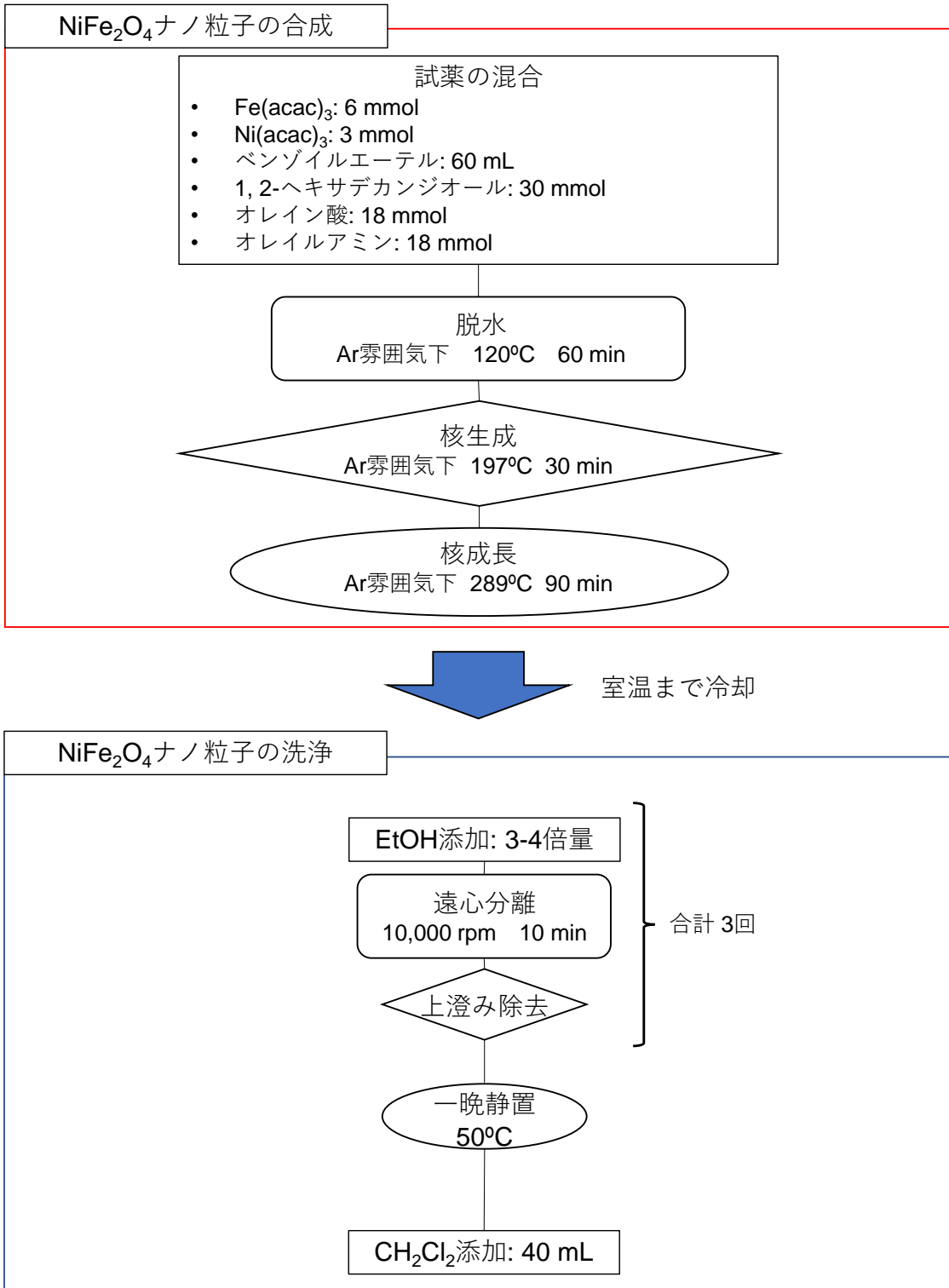


Figure 2-2. NiFe₂O₄ ナノ粒子の合成および洗浄プロセス

ーテル (ナカライテスク) に 30 mmol の 1,2-hexadecanediol (ナカライテスク)、18 mmol のオレイン酸および 18 mmol のオレイルアミン (ナカライテスク) とともに溶解させた。混合物を Ar 雰囲気下で 120°C で 60 min 加熱し、混合物中の水分を除去した。混合物を Ar 雰囲気下で攪拌しながら 197°C で 30 min 加熱し、284°C で 90 min 還流させた。NiFe₂O₄ ナノ粒子を含む溶液を 3-4 倍量の EtOH で洗浄し、その後 10,000 rpm で 10 分間遠心分離を行い、上澄みを除去した。EtOH 洗浄、遠心分離、および上澄み除去はそれぞれ 3 回ずつ行った。この試料に CH₂Cl₂ を 40 mL 加え、NiFe₂O₄ ナノ粒子の懸濁液を調製した。

CoFe₂O₄ ナノ粒子は NiFe₂O₄ ナノ粒子とほぼ同様の手順で合成した。合成法として Sun らと Cannas らによる方法に修正を加えて合成した^{2-3), 2-4)}。Figure 2-3 に CoFe₂O₄ ナノ粒子合成方法のフローチャートを示す。6 mmol の Fe(acac)₃ および 3 mmol の Co(acac)₃ (東京化成工業) を 60 mL のベンゾイルエーテルに 30 mmol の 1,2-hexadecanediol (ナカライテスク)、18 mmol のオレイン酸および 18 mmol のオレイルアミンとともに溶解させた。この混合物を Ar 雰囲気下で攪拌しながら 198°C で 30 min 加熱し、296°C で 60 min 還流した。CoFe₂O₄ ナノ粒子を含む溶液を 3-4 倍量の EtOH で洗浄し、10,000 rpm で 10 min 遠心分離を行った。EtOH 洗浄、遠心分離、および上澄み除去はそれぞれ 3 回ずつ行った。この試料に CH₂Cl₂ を 40 mL 加え、CoFe₂O₄ ナノ粒子の懸濁液を調製した。

AlFe₂O₄ ナノ粒子分散液を CH₂Cl₂ でさらに希釈し、AlFe₂O₄/CH₂Cl₂ とした。ファイラー分子としてパルミチン酸 (C₁₆; ナカライテスク) 7.6×10⁻⁵ M を用いて触媒展開面積比を以下の手順で調製した。100 mL メスフラスコを用いて C₁₆ 195 mg を CH₂Cl₂ に溶解させた。この溶液を再び 100 mL の CH₂Cl₂ で希釈し、C₁₆/CH₂Cl₂ と定義した。AlFe₂O₄/CH₂Cl₂ 分散液と C₁₆/CH₂Cl₂ (7.6×10⁻⁵M) を混合し、AlFe₂O₄/C₁₆ 分散液を得た。触媒展開面積比を下記式 (1) により算出し、触媒展開面積比を調整した各サンプルを用意した。

$$\text{Catalyst area ratio} = \frac{N_{\text{Al}}A_{0\text{Al}}}{N_{\text{Al}}A_{0\text{Al}} + N_{\text{C16}}A_{0\text{C16}}} \quad (1)$$

ここで、N_{Al} と N_{C16} は AlFe₂O₄ ナノ粒子と C₁₆ 分子の数、A_{0Al} と A_{0C16} はそれぞれ AlFe₂O₄ ナノ粒子と C₁₆ 分子の極限占有面積である。極限占有面積とは水面上で粒子が最密充填する場合の粒子 1 つが水面上で占める面積である。Figure 2-4 に水面上で最密充填したナノ粒子の模式図を示す。ナノ粒子を覆う様に 1 nm のオレイン酸による保護層が存在するため、粒子の直径は実際の直径に比べて

CoFe₂O₄ ナノ粒子の合成方法について

CoFe₂O₄ ナノ粒子の合成

試薬の混合

- Fe(acac)₃: 6 mmol
- Co(acac)₃: 3 mmol
- ベンゾイルエーテル: 60 mL
- 1,2-ヘキサデカンジオール: 30 mmol
- オレイン酸: 18 mmol
- オレイルアミン: 18 mmol

脱水

Ar雰囲気下 120°C 60 min

核生成

Ar雰囲気下 197°C 30 min

核成長

Ar雰囲気下 296°C 60 min

室温まで冷却

CoFe₂O₄ ナノ粒子の洗浄

EtOH添加: 3-4倍量

遠心分離

10,000 rpm 10 min

上澄み除去

一晩静置

50°C

CH₂Cl₂添加: 40 mL

合計 3回

Figure 2-3. CoFe₂O₄ ナノ粒子の合成および洗浄プロセス

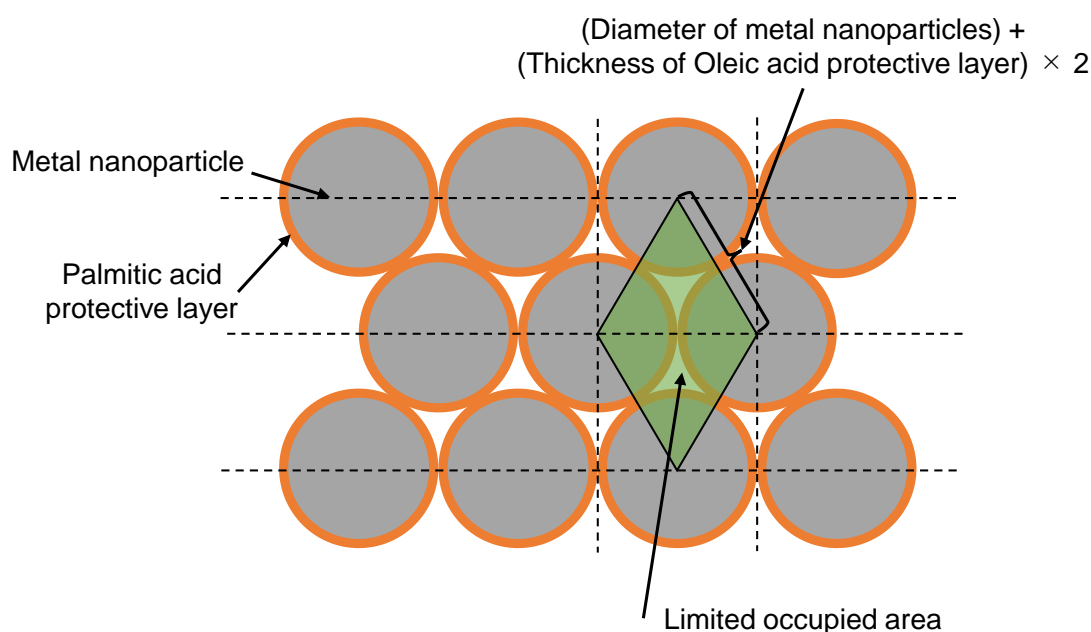


Figure 2-4. 水面上で最密充填したナノ粒子と極限占有面積の模式図

2 nm 大きい²⁻⁵⁾。例えば 5.1 nm の直径を持つ AlFe_2O_4 ナノ粒子は直径 7.1 nm の直径を持つ球と仮定した。極限占有面積は Fig. 2-4 に示す緑色のひし形部分であり、以下の式から計算した。

$$\frac{1}{2} \times (7.1)^2 \times \sin 60^\circ \times 2 = 43.7 \text{ nm}^2 \quad (2)$$

このため AlFe_2O_4 ナノ粒子の極限占有面積 $A_{0\text{Al}}$ は 43.7 nm^2 と計算した。 C_{16} の極限占有面積 $A_{0\text{C}_{16}}$ は 0.22 nm^2 であるため、 AlFe_2O_4 ナノ粒子ナノ粒子の濃度を操作すれば、触媒展開面積比を決定し、ナノ粒子密度を制御した LB 膜を作製することが出来る²⁻⁶⁾。

2.2.2 ナノ粒子 Langmuir-Blodgett 膜の作製

ウィルヘルミー型表面圧センサーを搭載した自作トラフを用いて LB 膜を作製し、 π -A 特性曲線を測定した。Figure 2-5 に自作トラフの模式図を示す。ここで、ウィルヘルミー型表面圧センサーは白金板および電子天秤を用いて構成している。このトラフでは、バリアと基板ホルダーを独立して駆動できるため、基板への LB 膜累積速度の制御が可能である。以下に LB 膜の作製方法を示す。蒸留水を満たしたトラフに 2.2.1 にて調製した分散液 $3000 \mu\text{L}$ を滴下した。滴下後、6 min 静置して CH_2Cl_2 を蒸発させ、バリアを圧縮することで水面上に浮かんだナノ粒子および C_{16} で構成された油膜を圧縮し、Langmuir (L) 膜を形成した。

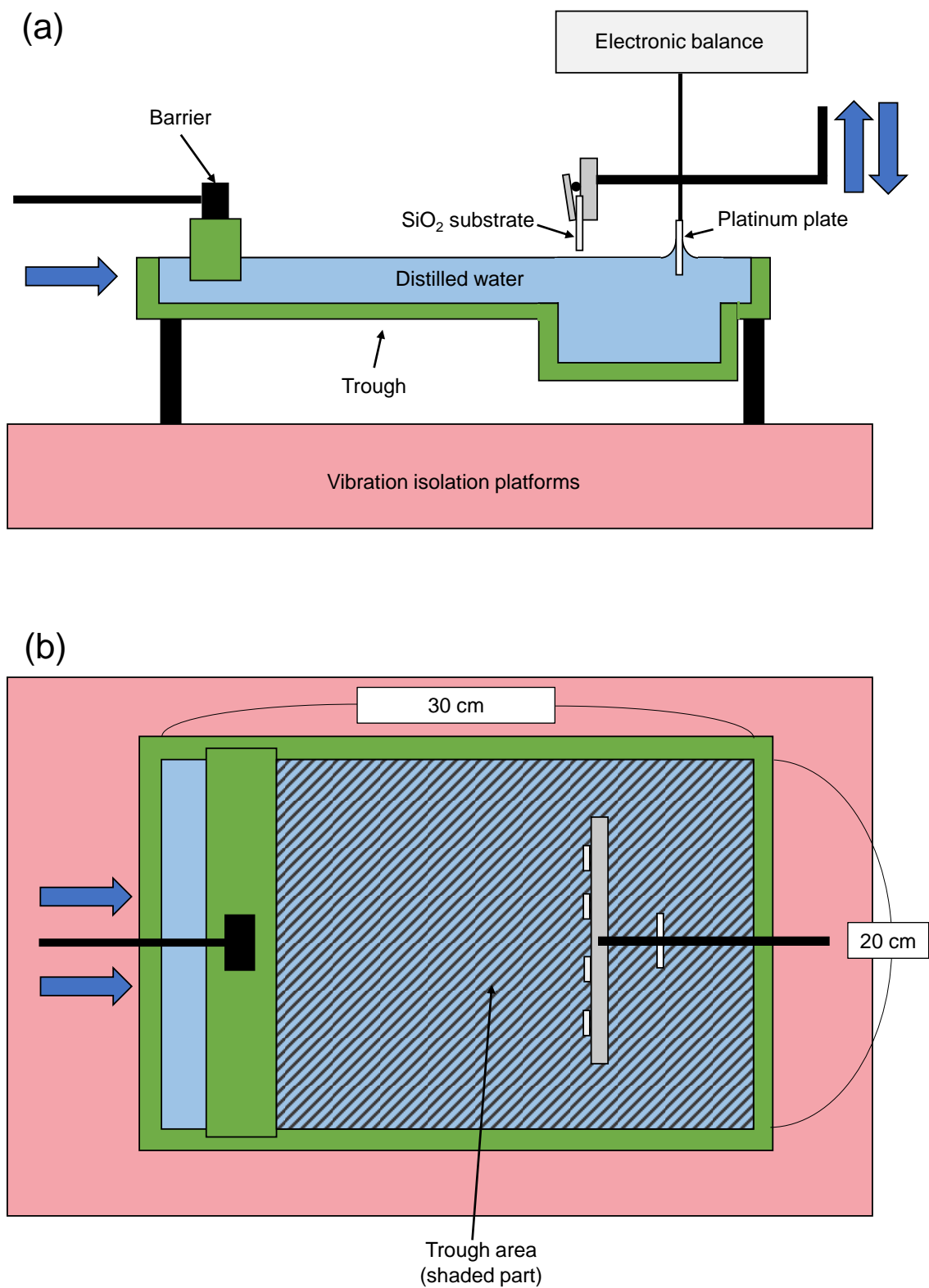


Figure 5. ウィルヘルミー型表面圧センサーを搭載した自作トラフの模式図

(a) 上面図および (b) 側面図

また L 膜の作製と同時に表面圧を測定した。表面圧が急激に上昇した面積を起点に、バリアを圧縮しながら SiO₂/Si 基板を上下に動かすことで LB 膜を 3 回基板に写し取った。

得られた表面圧特性から合成したナノ粒子分散液の濃度を計算した。ここでは一例として 5.1 nm の直径を持つ AlFe₂O₄ ナノ粒子分散液を 3000 μL 滴下した場合を考えた。Figure 2-6 に圧縮された L 膜の水面面積に対する表面圧変化の模式図を示す。表面圧はバリアで水面を圧縮しながら測定するため、時間経過とともにグラフ中の値は水面の面積が減少する方向へと変化している。Fig. 2-6 に示す表面圧の急激な上昇が得られた点はナノ粒子が最密充填構造をとった点である。グラフの傾きが最大となる箇所に接線を引き、その接線と X 軸との交点の値を極限水面面積として図中に示した。この値は水面上で AlFe₂O₄ ナノ粒子 (5.1 nmφ) が最密充填していると仮定した際の L 膜の面積を表している。そして、測定に用いたナノ粒子溶液の濃度決定は以下の(3)式を用いて行った。

$$\text{Concentration of AlFe}_2\text{O}_4 \text{ dispersion (number / mL)} = \frac{\text{Limited water surface area}}{\text{Limited occupied area of AlFe}_2\text{O}_4 \times \text{Amount of sample dropped}} \quad (3)$$

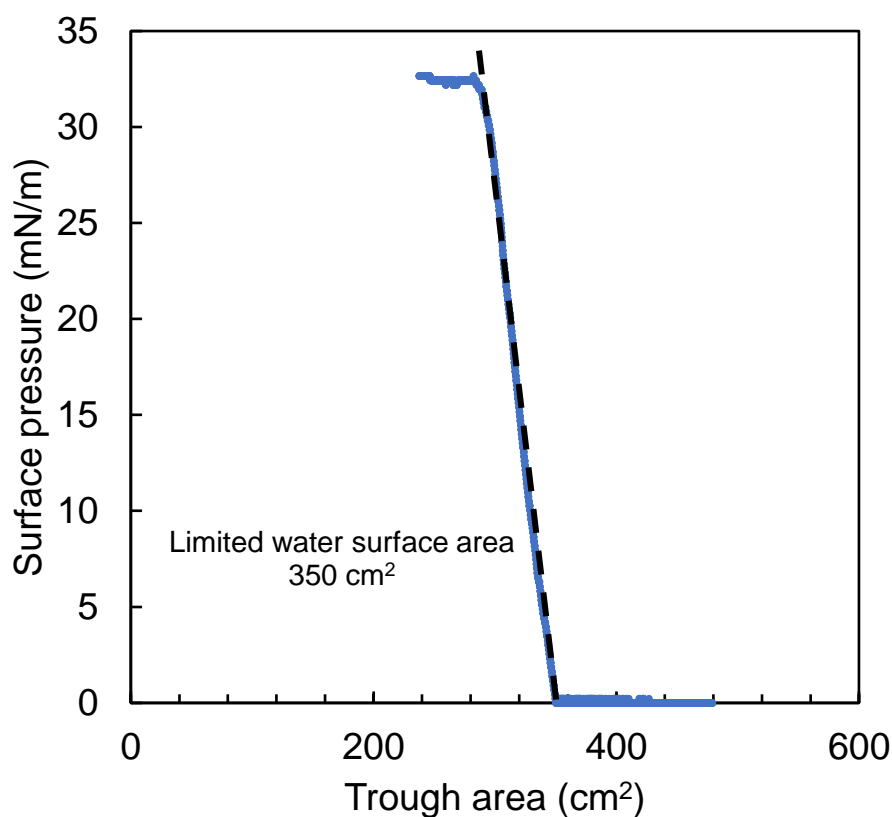


Figure 2-6. 水面面積変化に対する表面圧変化 (π -A 特性曲線)

AlFe₂O₄ ナノ粒子 (5.1 nmφ) の極限占有面積は 43.7 nm² であるため、滴下した AlFe₂O₄ ナノ粒子分散液の濃度を 2.67×10^{14} /mL と決定した。以上のようにナノ粒子分散液の濃度を求めた。

2.2.3 CVD法を用いたLB膜からのVA-CNT合成

ナノ粒子を含むLB膜からVA-CNTを成長させるために、LB膜中ナノ粒子に対し水素還元および熱CVDプロセスを実施した。水素還元および熱CVDプロセスでは、基板を電気炉で加熱しながらAr、Ar+H₂ (H₂ガス: 4%)、アセチレン (C₂H₂) を流量コントローラーで制御しつつ流すことで行った。水素還元について、Ar+H₂を500 sccm (mL/min、0°C、101.3 kPa) で流しつつ基板を500°Cまたは750°Cにて10 min加熱することにより実施した。熱CVDプロセスについて、495 sccmのAr+H₂と5 sccmのC₂H₂を流しながら、750°Cで20 min加熱することで行った。NiFe₂O₄ナノ粒子およびCoFe₂O₄ナノ粒子からのVA-CNT成長についても同様にそれぞれのナノ粒子を含むLB膜に対し水素還元および熱CVDプロセスを実施した。

2.3 分析手法

2.3.1 ナノ粒子の粒径分布

合成したナノ粒子の平均粒径を確認するために、透過型電子顕微鏡 (TEM; HITACHI H-7650) 観察を用いた。合成したナノ粒子懸濁液をCH₂Cl₂にて約10~30倍希釈し、TEMグリッド(エラスチックカーボン支持膜、応研商事)上に滴下した。50°Cに加熱しつつ一晩静置し、滴下したナノ粒子を乾燥させた。乾燥したTEMグリッド上ナノ粒子をTEMにて観察し、得られたTEM像からimage Jを用いて粒径を測定し、粒径分布を確認した。

2.3.2 CNTの高さ、内径および外径

得られたVA-CNTの高さを調べるために走査型電子顕微鏡 (SEM; JEOL 6510) を用いた。CNT成長プロセスを行ったSiO₂/Si基板をおおよそ1 cm × 0.5 cmの大きさにカットし、30°の傾斜を持つAl試料台にカーボンテープを用いて固定した。固定されたSiO₂/Si基板上に成長したCNTに対しピンセットを用いて一部をはぎ取り、VA-CNT膜の断面をSEMにて観察した。その後、得られたSEM像からVA-CNTの高さを測定し、実際の高さを計算した。

得られたVA-CNTの内径および外径を調べるために、TEMを用いた。合成したCNTを剥ぎ取り、1 mLのエタノールに加えた。これに超音波処理を30 min

行って CNT を分散させた後、TEM グリッド (マイクログリッド、応研商事) に滴下した。この TEM 試料を 50°C に設定したヒーターで半日以上乾燥させた後、TEM を用いて CNT 内径および外径の測定を行った。

2.3.3 基板上ナノ粒子状態観察

成長させた VA-CNT をピンセットにてはぎ取り、基板に残留した AlFe_2O_4 ナノ粒子を電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM; Regulus8230) を用いて観察した。VA-CNT を成長させた SiO_2 基板の 3 累積部分を約 2 ~ 4 mm × 約 1 cm の大きさにダイヤモンドカッターを用いて切り取った。FE-SEM 専用の試料台に切り取った SiO_2 基板をカーボンテープを用いて固定し、ピンセットを用いて同じ方向に VA-CNT を SiO_2 基板からはぎ取った。その後、オスミウムコータ (Neoc-ST) を 10 s 間用いて約 2 nm のオスミウムを試料にコーティングした。オスミウムコーティングした試料の FE-SEM 観察を加速電圧 5.0 kV の条件で行った。得られた FE-SEM 像から残存ナノ粒子密度、残存ナノ粒子粒径を測定した。一部の残存ナノ粒子は多角形であったため、多面体の面形状を調べるために残存ナノ粒子平均角度を測定した。粒子密度は得た FE-SEM 像における 500 nm × 500 nm の範囲に存在する粒子の個数を数えて算出した。

参考文献

- [2-1] S.S. Lee, C. Zhang, Z.A. Lewicka, M. Cho, J.T. Mayo, W.W. Yu, R.H. Hauge, V.L. Colvin, *J. Phys. Chem. C* 116, p. 10287 (2012).
- [2-2] X. Lasheras, M. Insausti, I. Gil de Muro, E. Garaio, F. Plazaola, M. Moros, L. De Matteis, J.M. de la Fuente, L. Lezama. *J. Phys. Chem. C* 120, pp. 3492-3500 (2016).
- [2-3] S.H. Sun, H. Zeng, D.B. Robinson, S. Raoux, P.M. Rice, S.X. Wang, G.X. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, pp. 273-279 (2004).
- [2-4] C. Cannas, A. Mussinu, A. Ardu, F. Orru, D. Peddis, M. Casu, R. Sanna, F. Angius, G. Diaz, G. Piccaluga, *Chem. Mater.*, 22, p. 3353 (2010).
- [2-5] Y. Justo, I. Moreels, K. Lambert, Z. Hens, *Nanotechnology* 21, 295606 (2010).
- [2-6] J. B. Peng, G. T. Barnes, I. R. Gentle, *Adv. Colloid Interface Sci.* 91, 163 (2001).

第3章

AlFe_2O_4 ナノ粒子から成長させた

VA-CNT の物性評価

3.1 緒言

本章では、まず粒径の異なる AlFe_2O_4 ナノ粒子から VA-CNT を合成し、それぞれの AlFe_2O_4 ナノ粒子から成長させた VA-CNT の高さ、内径および外径について比較を行った。その後、 AlFe_2O_4 ナノ粒子から合成した VA-CNT に対し、先行研究にて得られた VA-CNT と高さ、内径、および外径の比較評価を行った。先行研究にて成長させた VA-CNT の比較対象として、最も広く CNT 成長に使用されている触媒である Fe をナノ粒子状態にて用いた Fe_3O_4 ナノ粒子と、 Fe_3O_4 ナノ粒子を改良した触媒である CoFe_2O_4 ナノ粒子を触媒に用いた VA-CNT を選択した^{3-1), 3-2)}。

3.2 結果と考察

3.2.1 異なる粒径の AlFe_2O_4 ナノ粒子から成長させた VA-CNT の高さおよび直径変化

AlFe_2O_4 ナノ粒子は Lee らの方法に修正を加えて合成した³⁻³⁾。Figure 3-1 に

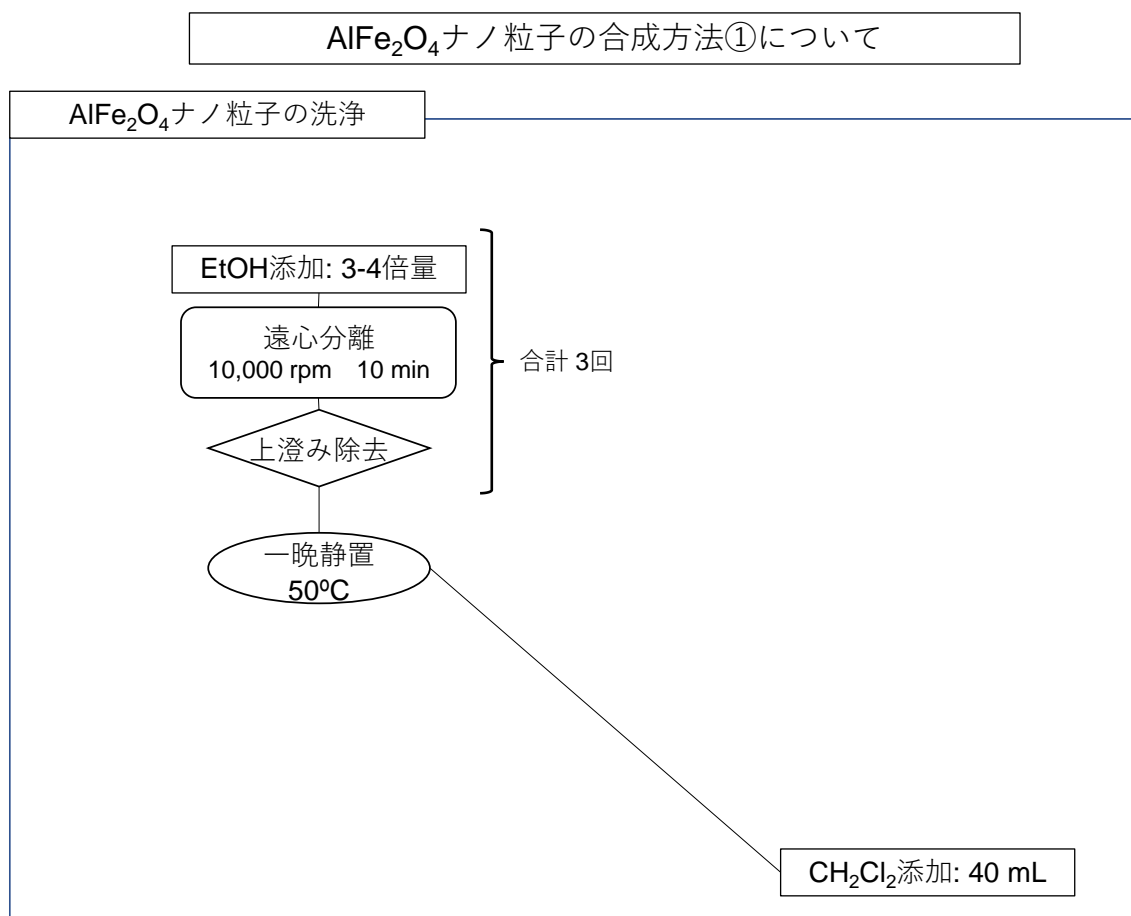


Figure 3-1. AlFe_2O_4 ナノ粒子の合成方法 ①における洗浄方法

AlFe₂O₄ ナノ粒子の合成方法①における洗浄方法のフローチャートを示す。5.6 mmol の FeO(OH) を乳鉢と乳棒を使って粉碎した。粉末状の FeO(OH) を 2.4 mmol の Al(OH)₃、24 mmol のオレイン酸および 158 mmol の 1-octadecene と混合した。この混合物を Ar 雰囲気下で 120°C で 60 min 加熱し、水を除去した。混合物を 240°C で 30 min 加熱後、318°C にて 60 min 還流を行った。還流後、AlFe₂O₄ ナノ粒子の洗浄工程に移った。室温まで冷却後、濾液に 3~4 倍量の EtOH を加え、10,000rpm で 10 min 遠心分離し、上清みを除去した。EtOH 添加、遠心分離、および上澄み除去の操作を計 3 回行った。沈殿物を 50°C に加温しながら一晩放置した。この試料に CH₂Cl₂ 40 mL を加え、AlFe₂O₄ ナノ粒子の懸濁液とした。Figure 3-2 に、合成した AlFe₂O₄ ナノ粒子の TEM 像と粒径分布を示す。ここで、Fig. 3-2 (a) は合成した AlFe₂O₄ ナノ粒子の TEM 像の一部を示し、Fig. 3-2 (b) は Fig. 3-1 (a) を含む TEM 像から測定した粒径分布を示している。Fig. 3-2 に示した AlFe₂O₄ ナノ粒子の平均粒径は 7.3 nmφ、CV は 27% である AlFe₂O₄ ナノ粒子を合成できたことを確認した。

Figure 3-3 に、Fig. 3-2 に示した平均粒径 7.3 nmφ の AlFe₂O₄ ナノ粒子を含む LB 膜から成長させた VA-CNT の SEM 像を示す。ここで、白い矢印で示した VA-CNT の高さを見かけの高さとした。Fig. 3-2 では、基板を 45° 傾けた状態で VA-CNT の高さを測定した。実際の VA-CNT の高さを算出するために、以下に示す計算式を用いた。

$$\text{Real height of VA-CNT} = \sqrt{(h_H / \sin 45^\circ)^2 + (h_V)^2} \quad (1)$$

ここで、基板の傾きに水平な方向の VA-CNT の見かけの高さを h_H 、基板の傾きに垂直な方向の VA-CNT の見かけの高さを h_V とした。

この時 SEM 像の見かけの高さは約 14 μm であったため、実際の高さ (Real value) は約 20 μm と算出した。Fig. 3-3 および他の SEM 像から平均高さを算出したところ、約 21 μm (CV: 2.3%) であった。

Figure 3-4 に AlFe₂O₄ ナノ粒子 (7.3 nmφ) から成長させた CNT の (a) TEM 像と (b) 内径および外径分布を示す。内径および外径分布は Fig. 3-4 (a) とその他の TEM 像からサンプル数 $N = 100$ で測定した。Fig. 3-4 (b) より、AlFe₂O₄ ナノ粒子 (7.3 nmφ) から成長させた CNT は、平均内径が 9.2 nmφ (CV: 18%) であり、平均外径が 19 nmφ (CV: 20%) であった。

また、先ほどの AlFe₂O₄ ナノ粒子合成方法にナノ粒子の洗浄工程を追加し、再度 AlFe₂O₄ ナノ粒子を合成した。改良した AlFe₂O₄ ナノ粒子合成方法②にお

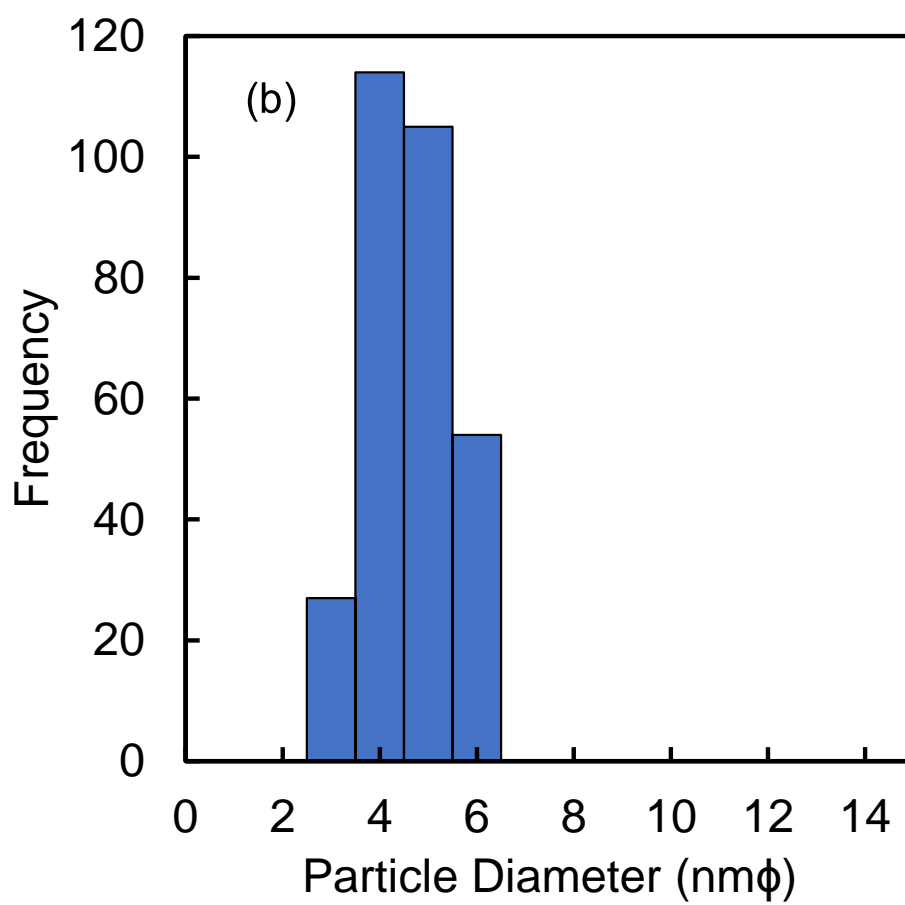
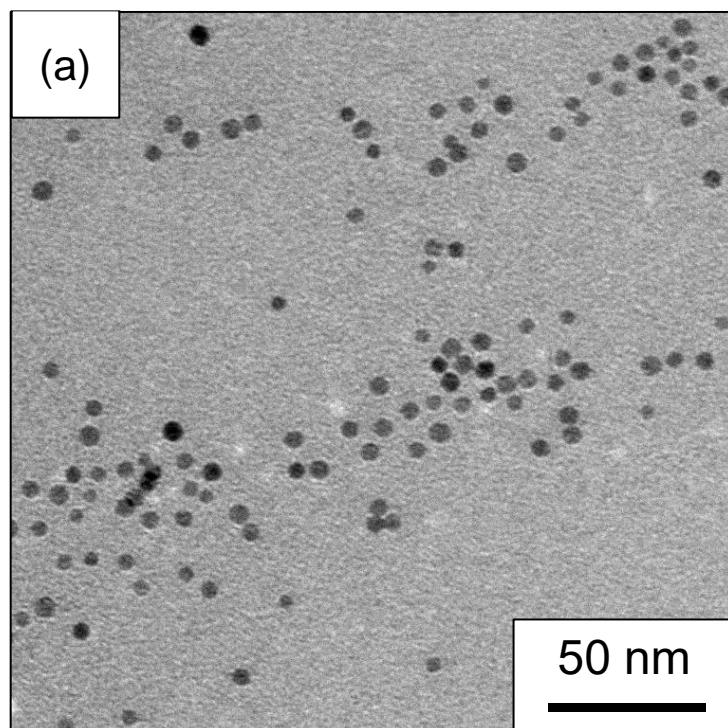


Figure 3-2. 合成方法①で合成した AlFe_2O_4 ナノ粒子の (a) TEM 像と (b) 粒径分布

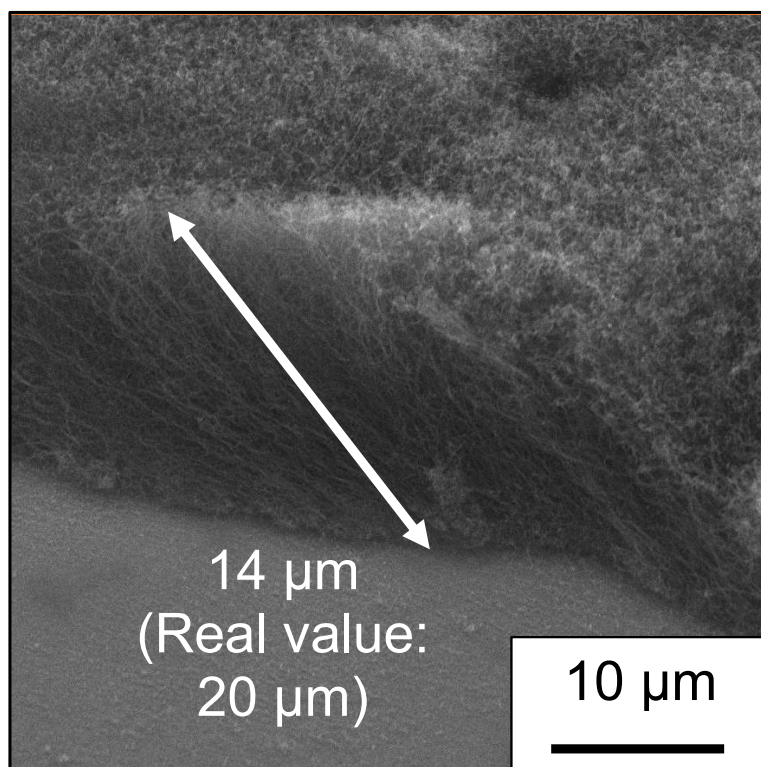


Figure 3-3. AlFe_2O_4 ナノ粒子 (7.3 nm ϕ) から成長させた VA-CNT の SEM 像

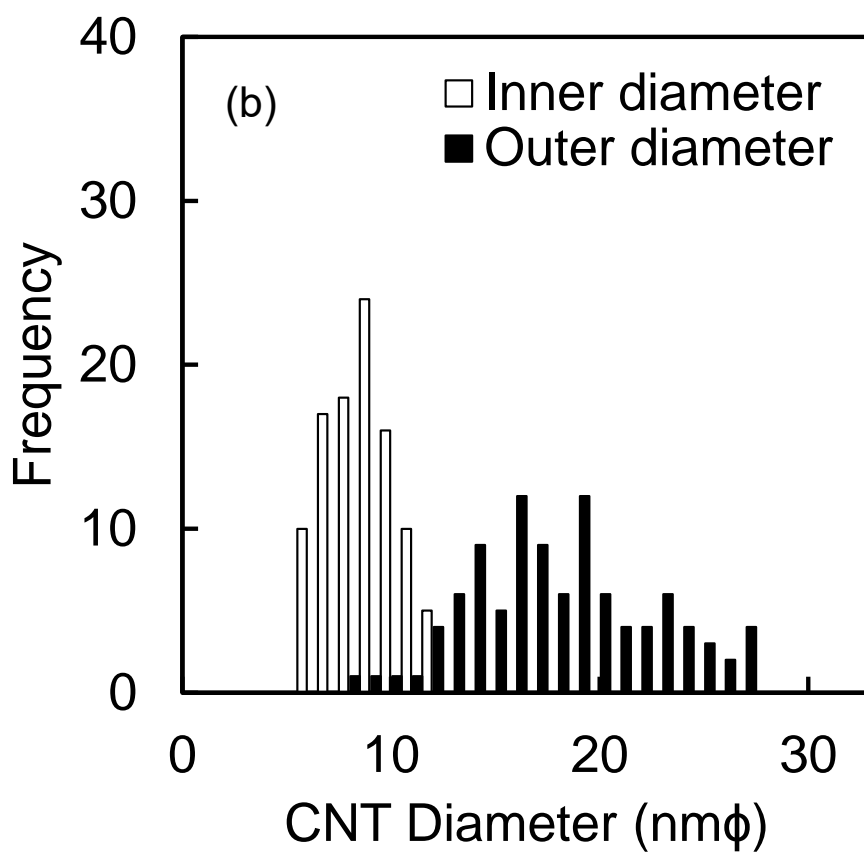
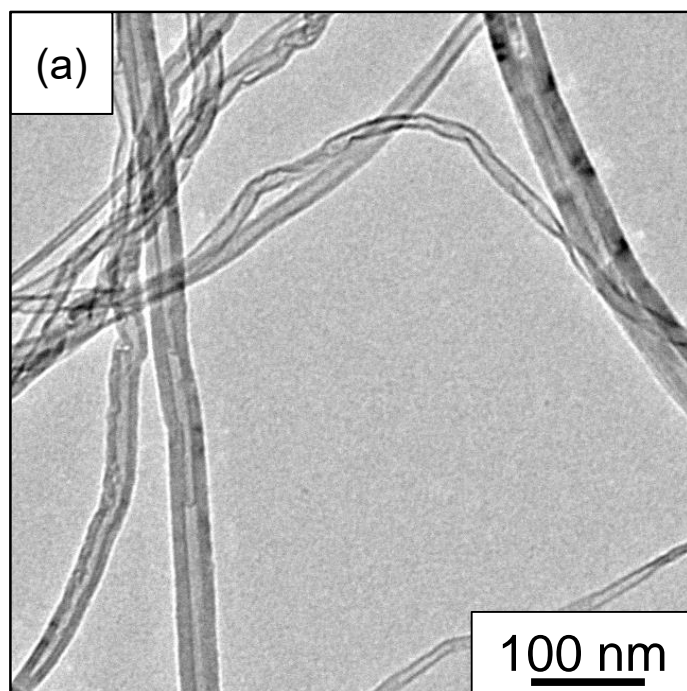


Figure 3-4. AlFe₂O₄ ナノ粒子 (7.3 nmφ) から成長させた CNT の (a) TEM 像および (b) 内径および外径分布

AlFe₂O₄ ナノ粒子の合成方法②について

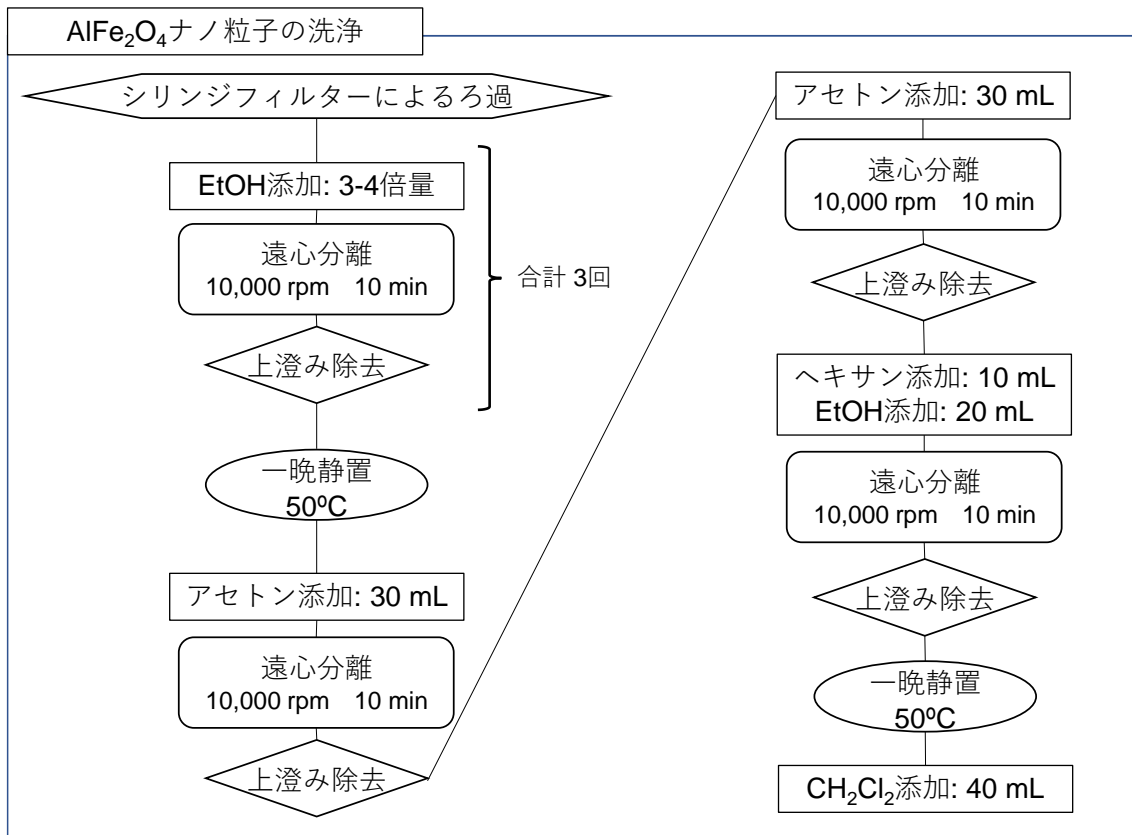


Figure 3-5. AlFe₂O₄ ナノ粒子の合成方法②における洗浄方法

る洗浄工程のフローチャートを Figure 3-5 に示す。5.6 mmol の FeO(OH) を乳鉢と乳棒を使って粉碎した。粉末状の FeO(OH) を 2.4 mmol の Al(OH)₃、24 mmol のオレイン酸および 158 mmol の 1-octadecene と混合した。この混合物を Ar 雰囲気下で 120°C で 60 min 加熱し、水を除去した。混合物を 240°C で 30 min 加熱後、316°C にて 60 min 還流を行った。還流後、AlFe₂O₄ ナノ粒子の洗浄工程に移った。室温まで冷却後、0.2 μm シリンジフィルターで濾過した。濾液に 3~4 倍量の EtOH を加え、10,000rpm で 10 min 遠心分離し、上清みを除去した。EtOH 添加、遠心分離、および上澄み除去の操作を計 3 回行った。沈殿物を 50°C に加熱しながら一晩放置した。沈殿物にアセトン 30mL を加え十分に分散したのちに 10,000rpm で 10 min 遠心分離し、上清みを除去した。次にアセトンの代わりにヘキサン 10 mL と EtOH 20 mL を用いて同様に分散、遠心分離、および上澄み除去の操作を行った。洗浄した沈殿物を 50°C に加熱しながら再度乾燥させた。この試料に CH₂Cl₂ 40 mL を加え、AlFe₂O₄ ナノ粒子の懸濁液とした。

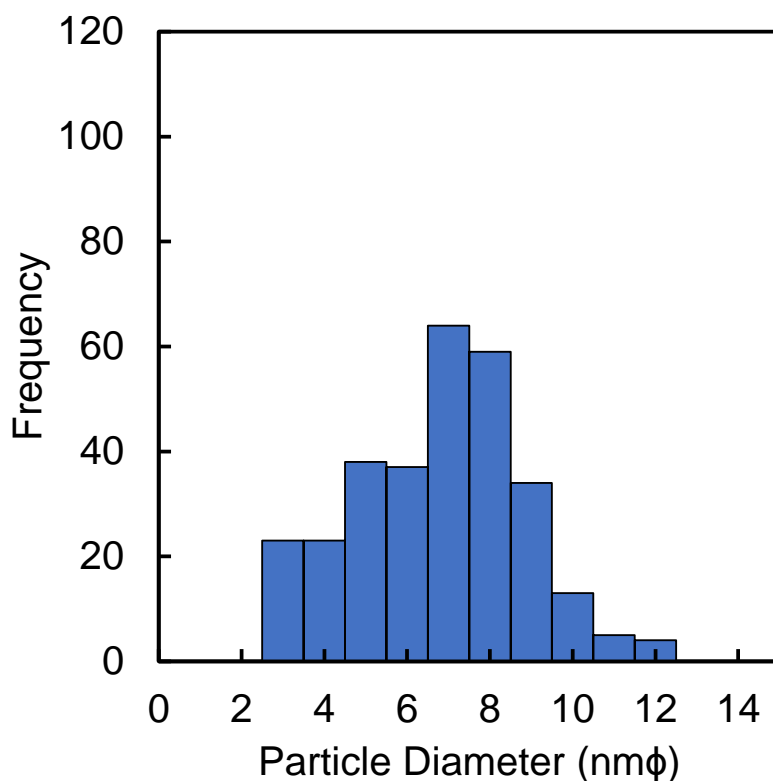


Figure 3-6. 合成方法②にて合成した AlFe_2O_4 ナノ粒子の粒径分布

Figure 3-6 に、上記の方法で合成した AlFe_2O_4 ナノ粒子の粒径分布を示す。粒径分布は Fig. 3-2 と同様に測定した。結果から、洗浄工程を改良した場合、平均粒径 $5.1 \text{ nm}\phi$ 、CV16%の AlFe_2O_4 ナノ粒子が合成できた。

Figure 3-7 に、Fig 3-6 に示した平均粒径 $5.1 \text{ nm}\phi$ の AlFe_2O_4 ナノ粒子を含む LB 膜から成長させた VA-CNT の SEM 像を示す。Fig. 3-7 では、基板を 30° 傾けた状態で VA-CNT の高さを測定した。以下に計算式を示す。

$$\text{Real height of VA-CNT} = \sqrt{(h_H / \sin 30^\circ)^2 + (h_L)^2} \quad (2)$$

この時 SEM 像の見かけの高さは約 $40 \mu\text{m}$ であったため、実際の高さ (Real value) は約 $80 \mu\text{m}$ と算出した。Fig. 3-7 および他の SEM 像から平均高さを算出したところ、約 $99 \mu\text{m}$ (CV: 2.1%) であった。Bedewy らの報告では、 $5\sim 35 \text{ nm}\phi$ の直径を持つ VA-CNT について、VA-CNT の成長速度はどれもほぼ一定であった一方で直径が小さい、つまり触媒粒子の粒径が小さいほど触媒寿命が長いと述べている³⁻⁴⁾。そのため $5.1 \text{ nm}\phi$ の AlFe_2O_4 ナノ粒子が $7.3 \text{ nm}\phi$ の AlFe_2O_4 ナノ粒子に比べ触媒寿命が長かったために VA-CNT が長尺化した可能性がある。

Figure 3-8 に AlFe_2O_4 ナノ粒子 ($5.1 \text{ nm}\phi$) から成長させた CNT の内径および外径分布を示す。Fig. 3-8 より、 AlFe_2O_4 ナノ粒子 ($5.1 \text{ nm}\phi$) から成長させた CNT は、

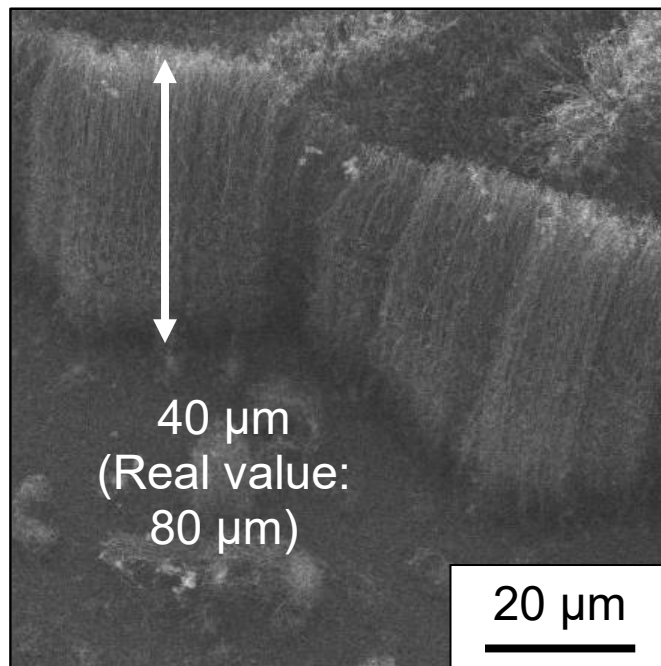


Figure 3-7. AlFe₂O₄ ナノ粒子 (5.1 nmφ) から成長させた VA-CNT の SEM 像

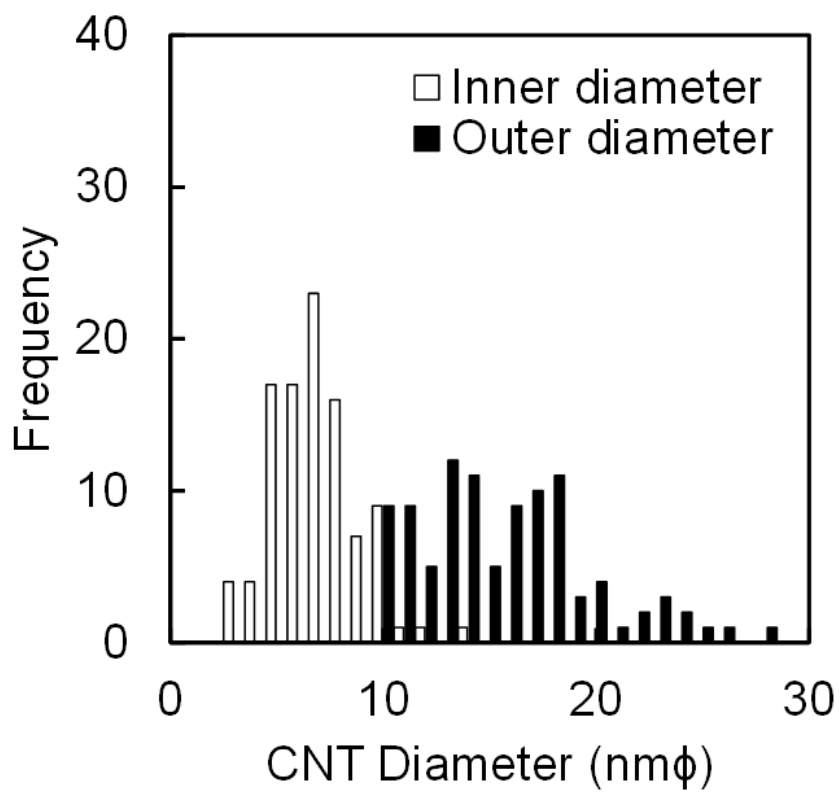


Figure 3-8. AlFe₂O₄ ナノ粒子 (5.1 nmφ) から成長させた CNT の内径および外径分布

平均内径が 7.5 nmφ (CV: 26%)、平均外径が 16 nmφ (CV: 28%) であった。AlFe₂O₄ ナノ粒子 (5.1 nmφ) から成長させた CNT の平均内径および外径は、AlFe₂O₄ ナノ粒子 (7.3 nmφ) から成長させた CNT のそれぞれ平均内径および外径よりも小さくなっていった。これは触媒ナノ粒子の粒径が拡大するほど比例して CNT の直径も拡大するため³⁻¹⁾、AlFe₂O₄ ナノ粒子の粒径 (5.1 nmφ) が AlFe₂O₄ ナノ粒子 (7.3 nmφ) の粒径と比較して小さいために内径および外径が減少したと考えられる。

3.2.2 触媒展開面積比変化時における AlFe₂O₄ ナノ粒子から成長した VA-CNT の形状変化

Figure 3-9 に大径 AlFe₂O₄ ナノ粒子 (7.3 nmφ) および小径 AlFe₂O₄ ナノ粒子 (5.1 nmφ) から触媒展開面積比を変化させて成長させた VA-CNT の高さ変化を示す。なお、小径 AlFe₂O₄ ナノ粒子 (5.1 nmφ) について、点線で示した近似曲線では触媒展開面積比 0.5 の場合を除いて示した。ここで、触媒展開面積比は AlFe₂O₄ ナ

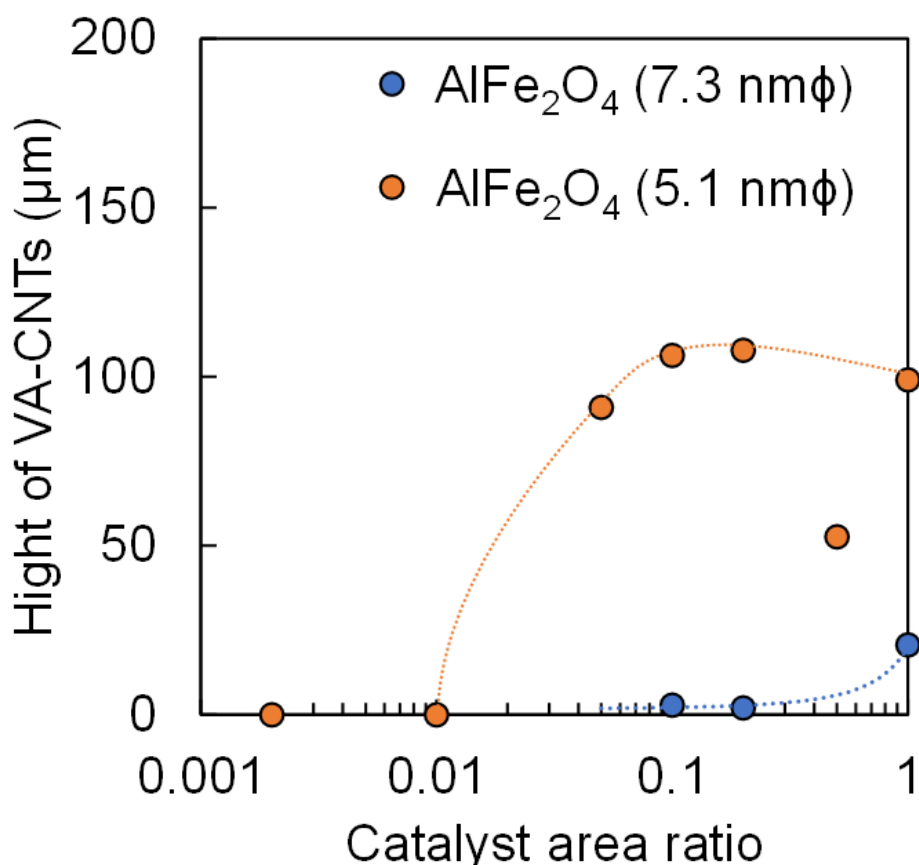


Figure 3-9. 大径 AlFe₂O₄ ナノ粒子 (7.3 nmφ) および小径 AlFe₂O₄ ナノ粒子 (5.1 nmφ) から成長させた VA-CNT の触媒展開面積比変化に対する高さ変化の比較

ノ粒子とフィラー分子であるパルミチン酸 (C₁₆) の混合面積比を示し、数値が低いほど AlFe₂O₄ ナノ粒子同士の距離が開いていることを示す。大径 AlFe₂O₄ ナノ粒子 (7.3 nmφ) を用いた場合、触媒展開面積比が 1.0 の場合、つまり大径 AlFe₂O₄ ナノ粒子 (7.3 nmφ) のみから VA-CNT を成長させた場合は平均高さが約 21 μm であった。しかし触媒展開面積比が 0.2、つまり AlFe₂O₄ ナノ粒子 (7.3 nmφ) と C₁₆ の混合面積比が 1:4 に低下すると VA-CNT の高さは約 2 μm まで低下し、さらに触媒展開面積比が 0.1、つまり AlFe₂O₄ ナノ粒子 (7.3 nmφ) と C₁₆ の混合面積比が 1:9 に低下した場合にも VA-CNT の平均高さが約 3 μm と触媒展開面積比 0.2 の場合とほぼ同様の高さを示した。小径 AlFe₂O₄ ナノ粒子 (5.1 nmφ) を用いた場合、VA-CNT の高さは触媒展開面積比が 0.5 の場合を除き、1.0 から 0.05 の間では、VA-CNT はほぼ同じ約 100 μm 程度の高さを示した。しかし、触媒展開面積比が 0.01 および 0.002 では基板上に CNT 塊を確認できたものの VA-CNT の成長は確認できなかった。これはナノ粒子密度が低かったために隣り合う CNT 同士がファンデルワールス力による支えあいを起こせず、結果として VA-CNT が成立しなかったためと考えられる。

Figure 3-10 は、触媒展開面積比が a) 0.1, b) 0.2, c) 0.5, d) 1.0 の小径 AlFe₂O₄ ナノ粒子 (5.1 nmφ) から成長させた VA-CNT の拡大 SEM 像をそれぞれ示したものである。SEM 像について、Fig. 3-10 a) に丸で示した様に、VA-CNT フォレストの中央部を拡大し観察した。拡大 SEM 像から、Enomae ら³⁻⁵⁾の方法を参考に、image J および FiberOri8single03 を用いて配向強度を算出し、Figure 3-11 にグラフとして示した。配向強度は配向の度合いを示す数値であり、1.1 以下では無配向、1.1~1.2 では弱い配向性を、1.2 以上では強い配向性を示す。そこで、Fig. 3-11 に配向強度 1.1 を青い点線で、配向強度 1.2 を赤い点線で示した。算出した配向強度について、触媒展開面積比が 0.1、0.2、0.5 および 1.0 の場合それぞれ 1.31、1.11、1.09 および 1.42 であった。この結果から、触媒展開面積比 0.5 の場合 VA-CNT は配向しておらず、触媒展開面積比 0.2 では弱い配向性を、触媒展開面積比 0.1 および 1.0 では強い配向性を示したことが明らかになった。このことから、触媒面積比が 0.5 の場合、VA-CNT がランダムに配向したことが起因となり、垂直方向ではなく様々な方向に曲がりくねった VA-CNT が成長したことが原因で、VA-CNT の高さが減少していることが示唆された。すべての触媒展開面積比で大径 AlFe₂O₄ ナノ粒子 (7.3 nmφ) を用いた場合よりも小径 AlFe₂O₄ ナノ粒子 (5.1 nmφ) を用いた場合に長尺な VA-CNT が得られたため、以降は小

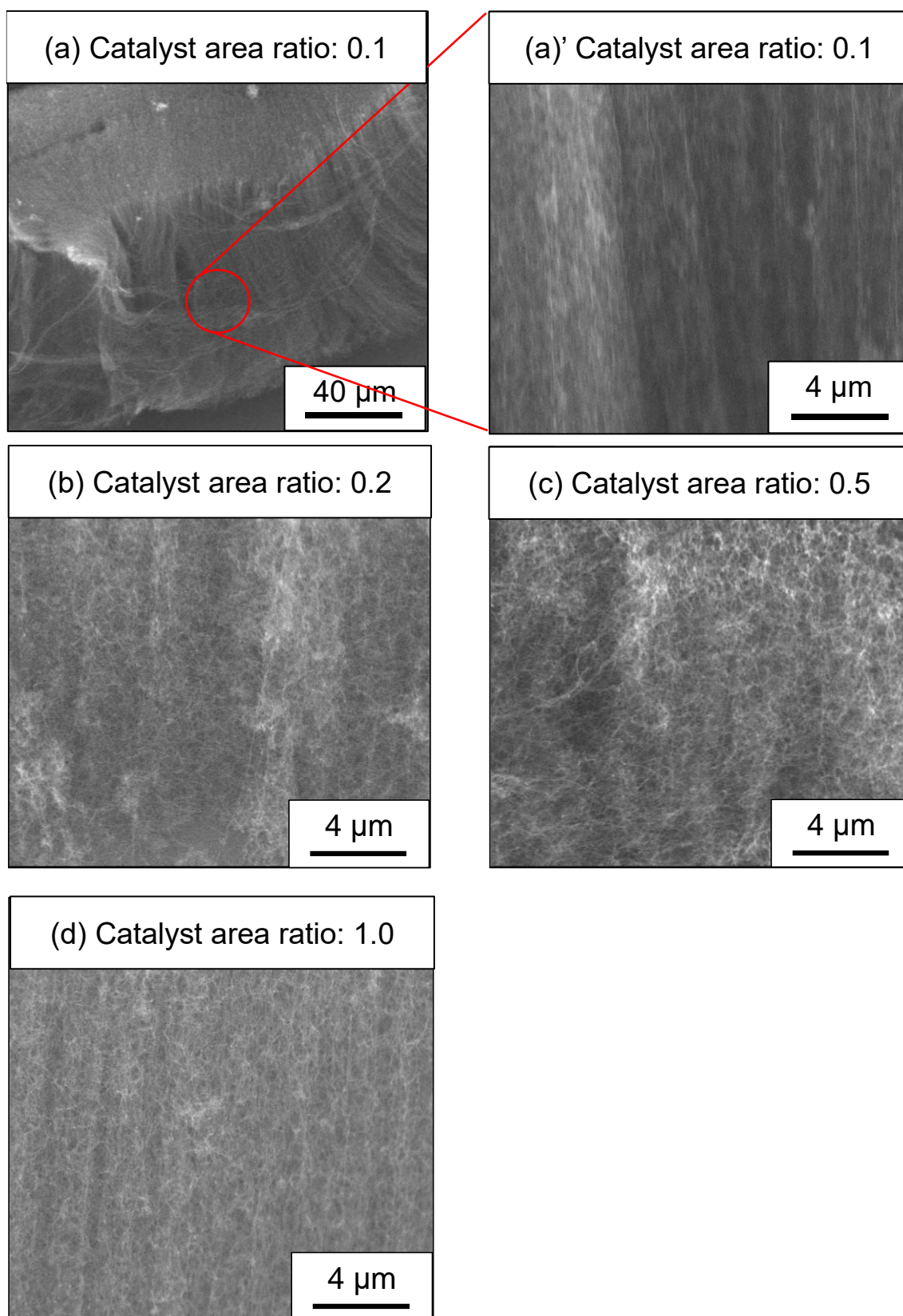


Figure 3-10. それぞれ触媒展開面積比 a) 0.1, b) 0.2, c) 0.5, d) 1.0 における AlFe_2O_4 ナノ粒子累積 LB 膜から成長させた VA-CNT の SEM 像

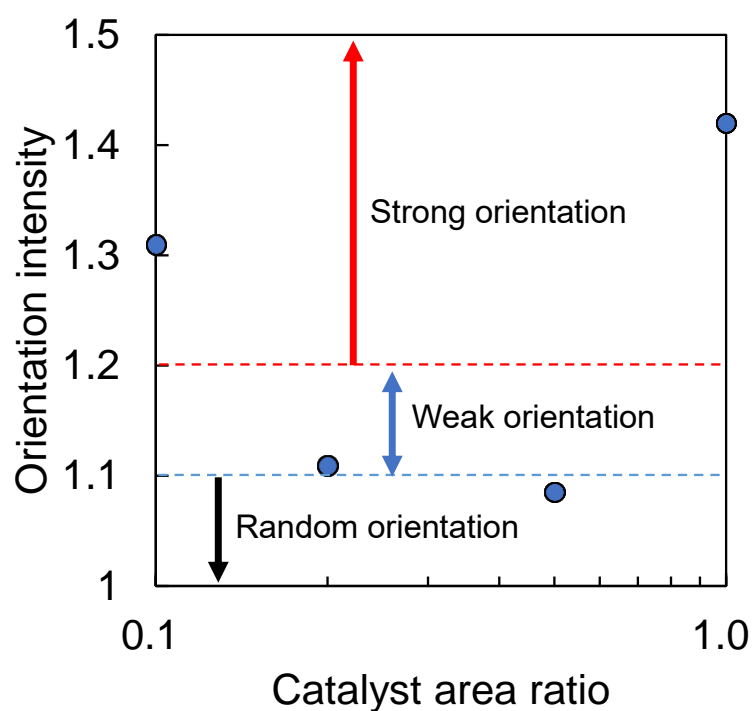


Figure 3-11. AlFe_2O_4 ナノ粒子累積 LB 膜から成長させた VA-CNT の触媒展開面積比変化に対する配向強度変化

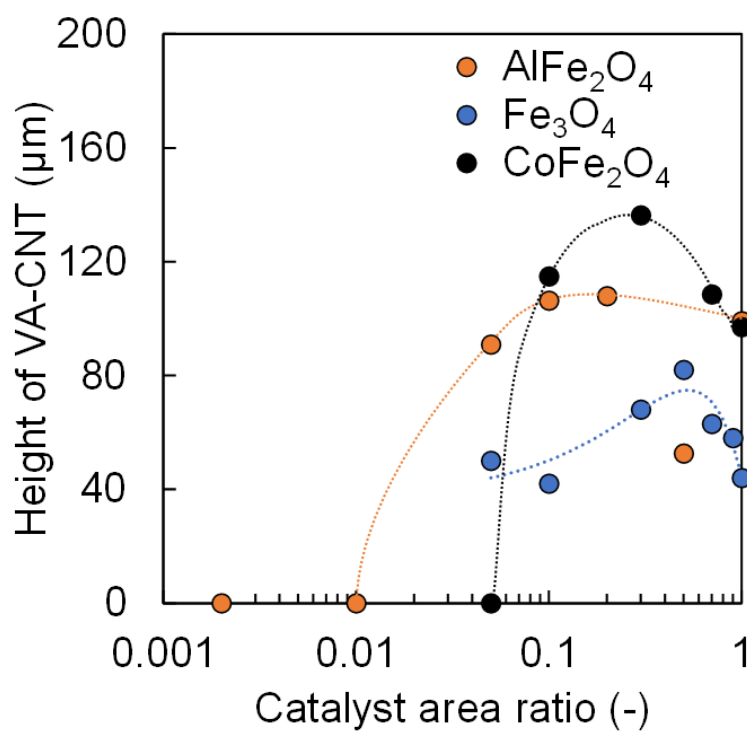


Figure 3-12. AlFe_2O_4 ナノ粒子 (5.1 nmφ) と先行研究^{3-1), 3-2)}における Fe_3O_4 ナノ粒子 (4.5 nmφ) および CoFe_2O_4 ナノ粒子 (4.0 nmφ) から成長させた VA-CNT の触媒展開面積比変化に対する高さ変化の比較

径 AlFe_2O_4 ナノ粒子 (5.1 nm ϕ) を AlFe_2O_4 ナノ粒子として用いることとした。

Figure 3-12 は、今回合成した AlFe_2O_4 ナノ粒子 (5.1 nm ϕ) から成長させた VA-CNT と、先行研究における Fe_3O_4 ナノ粒子 (4.5 nm ϕ) および CoFe_2O_4 ナノ粒子 (4.0 nm ϕ) から成長させた VA-CNT の触媒展開面積比変化による高さの変化を示した図である^{3-1), 3-2)}。3種類の触媒ナノ粒子 (AlFe_2O_4 ナノ粒子、 Fe_3O_4 ナノ粒子、 CoFe_2O_4 ナノ粒子) を用いた VA-CNT 同士の高さを比較すると、触媒展開面積比 1.0 では AlFe_2O_4 ナノ粒子および CoFe_2O_4 ナノ粒子を使用した場合に VA-CNT の高さはほぼ同じ値を示し、また Fe_3O_4 ナノ粒子を使用した VA-CNT よりも長尺化した。 Fe_3O_4 ナノ粒子を用いた場合は触媒展開面積比が 0.5、 CoFe_2O_4 ナノ粒子を用いた場合は触媒展開面積比が 0.3、 AlFe_2O_4 ナノ粒子を用いた場合は触媒展開面積比が 0.2 の場合に VA-CNT の高さが最も長くなった。最大の VA-CNT 高さを比較すると Fe_3O_4 ナノ粒子、 AlFe_2O_4 ナノ粒子、 CoFe_2O_4 ナノ粒子を用いた順に VA-CNT は長尺化した。また、 CoFe_2O_4 ナノ粒子を用いた場合には触媒展開面積比 0.05 では VA-CNT は成長しなかったが、 AlFe_2O_4 ナノ粒子を用いた場合には VA-CNT が得られた。Fig. 3-12 では、 AlFe_2O_4 ナノ粒子、 Fe_3O_4 ナノ粒子、 CoFe_2O_4 ナノ粒子でそれぞれ触媒展開面積比が 0.5 から 0.1、1.0 から 0.5、そして 1.0 から 0.3 と徐々に小さくなるにつれて VA-CNT が長くなっている。これは、フィラー分子である C_{16} 混合により触媒金属ナノ粒子間の距離が増加したことで、オストワルド熟成または熱凝集が抑制され、ナノ粒子密度が上昇したことで VA-CNT 密度が上昇したためと考えられる。

オストワルド熟成は焼結の一種であり、小さな金属粒子から金属イオンが大きな金属粒子に移動することで小さな金属粒子が大きな金属粒子に吸収される現象である。金属粒子が CNT 成長プロセス中に加熱された際、金属粒子はブラウン運動による金属粒子の衝突による熱凝集または/およびオストワルド熟成により焼結し、粒径が拡大する³⁻⁶⁾。ブラウン運動による金属粒子の衝突では金属粒子同士が合着するため元々の粒子よりも大きい粒径を持つ楕円状の金属粒子が形成される。一方でオストワルド熟成は大きな金属粒子に比べて小さな金属粒子の表面エネルギーが不安定なため、局所的に表面積を減少させることで安定した金属粒子に成長しようとするのが原因となり起こる^{3-7), 3-8)}。 Al_2O_3 薄膜を基板として用いた場合、Al-O 結合が Fe-O 結合よりもはるかに強くなるため、オストワルド熟成が抑制される^{3-9), 3-10)}。この効果は、Al をナノ粒子として供給した場合にも期待できるため³⁻¹¹⁾、基板上の酸化膜と AlFe_2O_4 ナノ粒子中の Al

との強い結合によりオストワルド熟成が抑制された可能性がある。オストワルド熟成が抑制されると触媒活性および触媒寿命が向上するため、 AlFe_2O_4 ナノ粒子から成長した VA-CNT は Fe_3O_4 ナノ粒子から成長した VA-CNT より長尺化した可能性が考えられる³⁻¹²⁾。

Figure 3-13 に AlFe_2O_4 ナノ粒子 (5.1 nm ϕ)、 Fe_3O_4 ナノ粒子 (4.5 nm ϕ) および CoFe_2O_4 ナノ粒子 (4.0 nm ϕ) から成長させた CNT の触媒展開面積比の変化に対する内径の変化を示す。 AlFe_2O_4 ナノ粒子 (5.1 nm ϕ) から成長させた CNT の内径は触媒展開面積比の減少に伴い徐々に減少し、最終的に各ナノ粒子のもともとの粒径に近い値となった。これは Fe_3O_4 ナノ粒子 (4.5 nm ϕ) および CoFe_2O_4 ナノ粒子 (4.0 nm ϕ) から成長させた CNT の内径も同様の傾向が見られた。

また Figure 3-14 に AlFe_2O_4 ナノ粒子 (5.1 nm ϕ)、 Fe_3O_4 ナノ粒子 (4.5 nm ϕ) および CoFe_2O_4 ナノ粒子 (4.0 nm ϕ) から成長させた CNT の触媒展開面積比の変化に対する外径の変化を示す。Fig. 3-14 について、内径と同様に AlFe_2O_4 ナノ粒子 (5.1 nm ϕ) から成長させた CNT の外径は触媒展開面積比の減少に伴い徐々に減少した。また Fe_3O_4 ナノ粒子 (4.5 nm ϕ) および CoFe_2O_4 ナノ粒子 (4.0 nm ϕ) から成長させた CNT も同様に外径が減少した。CNT の内径が触媒ナノ粒子の初期粒径に依存することから、触媒展開面積比を低減させた場合に触媒ナノ粒子間の距離が離れたために触媒ナノ粒子同士の熱凝集が抑制され、外径が減少し、また内径の値が初期粒径に近づいたと考えられる。

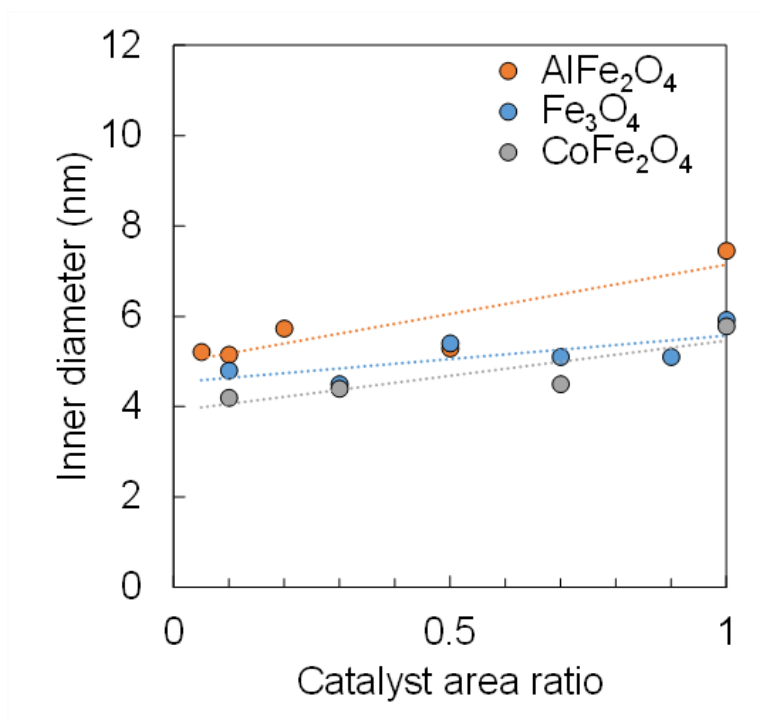


Figure 3-13. AlFe₂O₄ ナノ粒子 (5.1 nmφ)、Fe₃O₄ ナノ粒子 (4.5 nmφ) および CoFe₂O₄ ナノ粒子 (4.0 nmφ) から成長させた CNTs の触媒展開面積比変化に対する内径変化

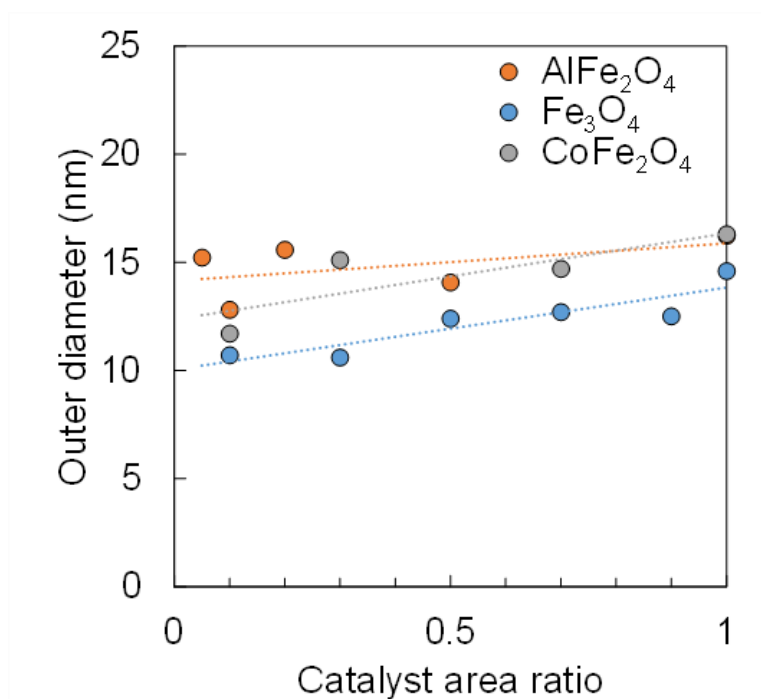


Figure 3-14. AlFe₂O₄ ナノ粒子 (5.1 nmφ)、Fe₃O₄ ナノ粒子 (4.5 nmφ) および CoFe₂O₄ ナノ粒子 (4.0 nmφ) から成長させた CNTs の触媒展開面積比変化に対する外径変化

3.3 結言

本章では、7.3 nmφ および 5.1 nmφ と粒径の異なる AlFe_2O_4 ナノ粒子から VA-CNT 成長を行った。結果から、5.1 nmφ の小径 AlFe_2O_4 ナノ粒子を用いた場合に VA-CNT が長尺化し、内径および外径も減少した。さらに触媒展開面積比を変化させた場合に 7.3 nmφ の大径 AlFe_2O_4 ナノ粒子からは VA-CNT は得られなかったが、小径 AlFe_2O_4 ナノ粒子からは触媒展開面積比を 0.05 まで低下させた場合にも平均 VA-CNT 高さが約 100 μm と安定した高さの VA-CNT が得られた。小径 AlFe_2O_4 ナノ粒子から成長させた VA-CNT と先行研究^{3-1), 3-2)}における Fe_3O_4 ナノ粒子 (4.5 nmφ) および CoFe_2O_4 ナノ粒子 (4.0 nmφ) から成長させた VA-CNT の高さ、内径および外径と比較したところ、 Fe_3O_4 ナノ粒子から成長させた VA-CNT と比べ長尺な VA-CNT が得られ、また CoFe_2O_4 ナノ粒子を用いた VA-CNT では得られなかった触媒展開面積比 0.05 の場合にも VA-CNT 成長が確認できた。Murata ら³⁻¹³⁾ は、VA-CNT を PEFC に適用する場合、CNT の凝集を防ぎつつ連続した細孔構造を維持するために、直径は 20 nmφ 以下、高さは 50 μm 以上、CNT 間距離は 150 nm 以上が望ましいと述べている。したがって、LB 膜を用いて AlFe_2O_4 ナノ粒子から成長させた VA-CNT は Fig. 3-12 に示すように Fe_3O_4 ナノ粒子や CoFe_2O_4 ナノ粒子から成長させた場合には VA-CNT が得られなかった触媒展開面積比 0.05 の場合でも直径が約 15 nmφ、高さが約 104 μm の VA-CNT が得られたことから、 Fe_3O_4 ナノ粒子や CoFe_2O_4 ナノ粒子から成長させた VA-CNT と比べて PEFC への応用が期待できる。さらに、より小径、高密度かつ長尺な VA-CNT を得ることが出来れば、PEFC への応用に加えて電気二重層キャパシタへの応用も可能となる³⁻¹⁴⁾。そこで次章では AlFe_2O_4 ナノ粒子 (5.1 nmφ) を用いて、より小径、高密度かつ長尺な VA-CNT 成長を目指す。

参考文献

- [3-1] K. Nakamura, N. Kuriyama, S. Takagiwa, T. Sato, M. Kushida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55, p. 03DD06 (2016).
- [3-2] T. Sato, K. Nakamura, S. Takagiwa, M. Kushida, *Thin Solid Films*, 616, pp. 662-672 (2016).
- [3-3] S.S. Lee, C. Zhang, Z.A. Lewicka, M. Cho, J.T. Mayo, W.W. Yu, R.H. Hauge, V.L. Colvin, *J. Phys. Chem. C* 116, p. 10287 (2012).
- [3-4] M. Bedewy, E. R. Meshot, A. J. Hart, *Carbon*, 50, pp. 5106- 5116 (2012).
- [3-5] T. Enomae, Y. H. Han, A. Isogai, *J Wood Sci* 54, pp. 300 - 307 (2008).
- [3-6] T. W. Hansen, A. T. Delariva, S. R. Challa, A. K. Datye, *Accounts Chem. Res.*, 46

- (8) pp. 1720 (2013).
- [3-7] K. Yoshida, A. Bright, N. Tanaka, *J. Electron Microsc.*, 61, pp. 99-10 (2012).
- [3-8] S. R. Challa, A. T. Delariva, T. W. Hansen, S. Helveg, J. Sehested, P. L. Hansen, F. Garzon, A. K. Datye, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, pp. 20672- 20675 (2011).
- [3-9] S.S. Lee, C. Zhang, Z.A. Lewicka, M. Cho, J.T. Mayo, W.W. Yu, R.H. Hauge, V.L. Colvin, *J. Phys. Chem. C*. 116, pp. 10287 (2012).
- [3-10] P. B. Amama, C. L. Pint, F. Mirri, M. Pasquali, R. Hauge, B. Maruyama, *Carbon*, 50, pp. 2396-2406 (2012).
- [3-11] P. B. Amama, C. L. Pint, A. M. Kim, L. McJilton, K. G. Eyink, E. A. Stach, R. H. Hauge, B. Maruyama, *ACS Nano*, 4, pp. 895-904 (2010).
- [3-12] R.V. Salvatierra, D. Zakhidov, J. Sha, N.D. Kim, S.K. Lee, A.O. Raji, N. Zhao, J.M. Tour, *ACS Nano*, 11, pp. 2724-2733 (2017).
- [3-13] S. Murata, M. Imanishi, S. Hasegawa, R. Nambe, *J. Power Sources*, 253, pp. 104-113 (2014).
- [3-14] W. Lu, L.T. Qu, K. Henry, L.M. Dai, *J Power Sources*, 189, pp. 1270-1277 (2009).

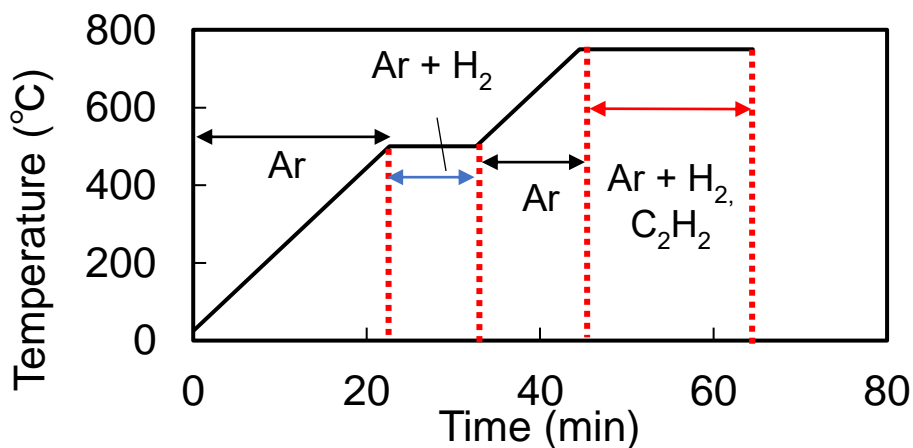
第4章

基板上ナノ粒子の状態が VA-CNT の
高さおよび直径に与える影響

4.1 緒言

本章では、 AlFe_2O_4 ナノ粒子 ($5.1 \text{ nm}\phi$) を用いて成長させた VA-CNT の長尺化を目指し、水素還元温度に着目した。Al の融点はバルクの状態では 660°C であり、 750°C 下にて水素還元および熱 CVD プロセスを行った場合に AlFe_2O_4 ナノ粒子が溶融し、粒子の挙動が変化することで成長する VA-CNT の高さに影響を与える可能性がある。実際に、Gul らは薄膜からの VA-CNT 合成にて Al 層の上に Fe 薄膜を形成した場合、 600°C を境目として水素還元温度を変化させることで Fe ナノ粒子の状態が変化し、VA-CNT の高さに影響したことを報告している⁴⁻¹⁾。そこで、Al-Fe 薄膜だけでなく、 AlFe_2O_4 ナノ粒子を含む LB 膜でも同様の

(a)



(b)

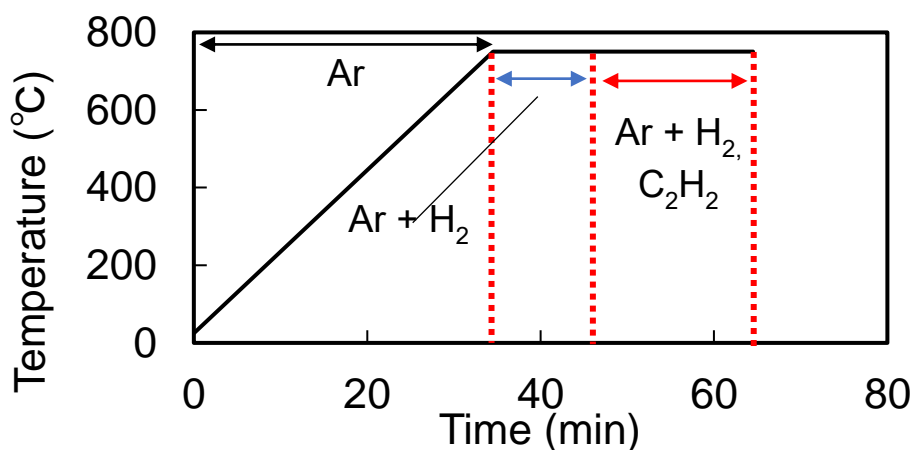


Figure 4-1. a) 水素還元温度 500°C および b) 水素還元温度 750°C における CNT 成長プロセス模式図

効果が得られるのではないかと考え、それぞれ Figure 4-1 に示したプロセス模式図の様に 500°C および 750°C の 2 通りの異なる温度で水素還元、その後 750°C で CNT 成長を行い、成長した VA-CNT の高さ、内径および外径を比較評価した。さらに、触媒ナノ粒子とフィラー分子であるパルミチン酸 (C₁₆) の混合割合を示す触媒展開面積比を変化させた場合に VA-CNT の高さ、内径および外径がどのように変化するかを評価した。また、VA-CNT 成長前後における基板上に残った触媒ナノ粒子を観察し、触媒ナノ粒子の形状、密度および粒径変化を確認した。

4.2 結果と考察

4.2.1 水素還元温度が AlFe₂O₄ ナノ粒子から成長した VA-CNT の高さおよび直径に与える影響

Figure 4-2 に触媒展開面積比 1.0 の条件で a) 水素還元温度 500°C または b) 水素還元温度 750°C で処理を行った LB 膜から成長させた VA-CNT の SEM 像を示す。Fig. 4-2 の SEM 像について、VA-CNT を一部はぎ取った基板を 30 度傾けて観察したため、白い矢印で示した測定値から VA-CNT の高さを算出した値を実際の値とした。また Figure 4-3 に、Fig. 4-2 を含む SEM 像から測定した、水素還元温度 500°C および 750°C における触媒展開面積比変化に対する VA-CNT の高さ変化を示す。

Fig. 4-3 に示すように、触媒展開面積比が 1.0 の場合、水素還元温度 500°C では約 409 μm の高さを持つ VA-CNT が成長し、水素還元温度 750°C で成長させた VA-CNT (高さ：約 99 μm) の約 4 倍の高さを示した。しかし水素還元温度 500°C にて触媒展開面積比を変化させつつ成長させた VA-CNT の高さは、触媒展開面積比が 0.8、0.6、0.5 と減少するにつれて急速に減少し、触媒展開面積比 0.2 以下では束状 CNT や CNT 塊の成長は見られたものの、VA-CNT の成長は見られなかった。また水素還元温度 750°C における VA-CNT の高さに着目すると、前章で述べた通り触媒展開面積比が 0.05 まで減少しても、触媒展開面積比 0.5 の場合を除き VA-CNT の高さはほぼ一定であった。この結果から、水素還元温度 500°C では触媒展開面積比 1.0 で VA-CNT は最長の値を示すが触媒展開面積比を減少させた場合、触媒展開面積比に比例して VA-CNT が急激に短尺化する傾向を示し、また水素還元温度 750°C では触媒展開面積比を 0.05 まで低下させても VA-CNT の高さはほぼ一定であり、触媒展開面積比を 0.01 以下まで減少させると VA-CNT を得られない傾向を示したことから、水素還元温度が 500°C および

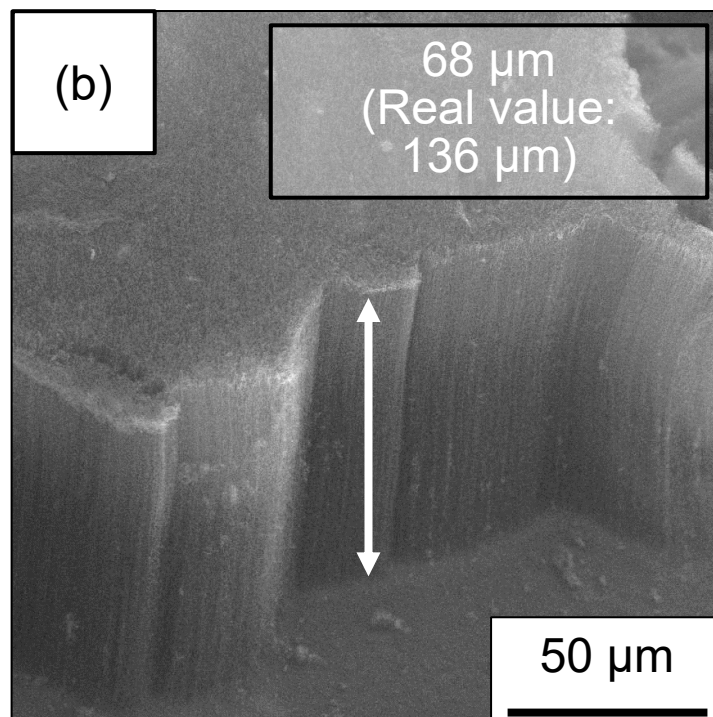
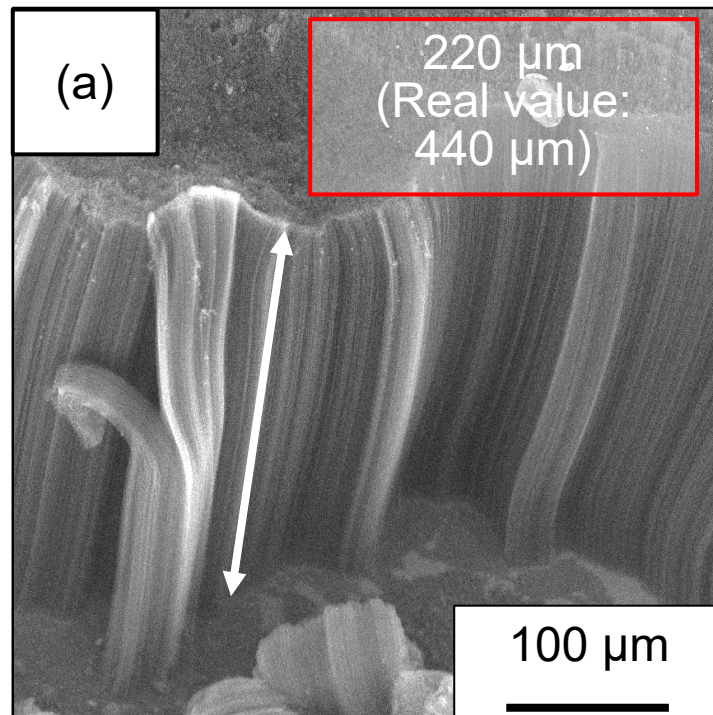


Figure 4-2. a) 水素還元温度 500°C および b) 水素還元温度 750°C の条件にて触媒展開面積比 1.0 の LB 膜から成長させた VA-CNT の SEM 画像

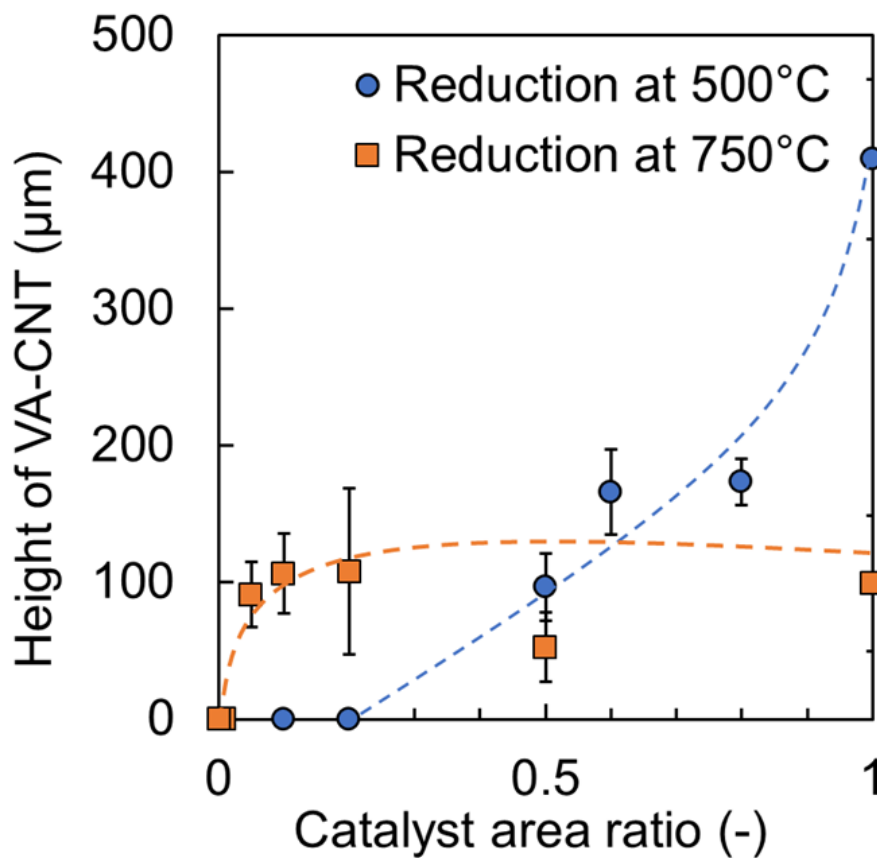


Figure 4-3. 異なる水素還元温度下で成長させた VA-CNT の触媒展開面積比変化に対する高さ変化

750°C と変化する場合、CNT 成長を促す CVD プロセスについて 495 sccm の Ar+H₂ と 5 sccm の C₂H₂ を流しつつ 750°C で 10 min 加熱するといった同様の操作を行ったにもかかわらず VA-CNT の高さ変化の傾向が大きく異なることがわかった。

Figure 4-4 に水素還元温度 500°C および 750°C における触媒展開面積比変化に対する成長した VA-CNT の内径および外径変化を示す。触媒展開面積比が小さくなると、750°C の水素還元温度で成長させた VA-CNT の内径はほぼ一定に保たれるが、500°C の水素還元温度では触媒展開面積比が減少すると内径が拡大する傾向があることがわかる。外径も内径と同じ傾向を示し、水素還元温度 750°C にて成長させた VA-CNT は触媒展開面積比が減少しても外径はほぼ一定である一方で、水素還元温度 500°C の場合には成長させた VA-CNT は触媒展開面積比が減少するにつれ外径が拡大していた。

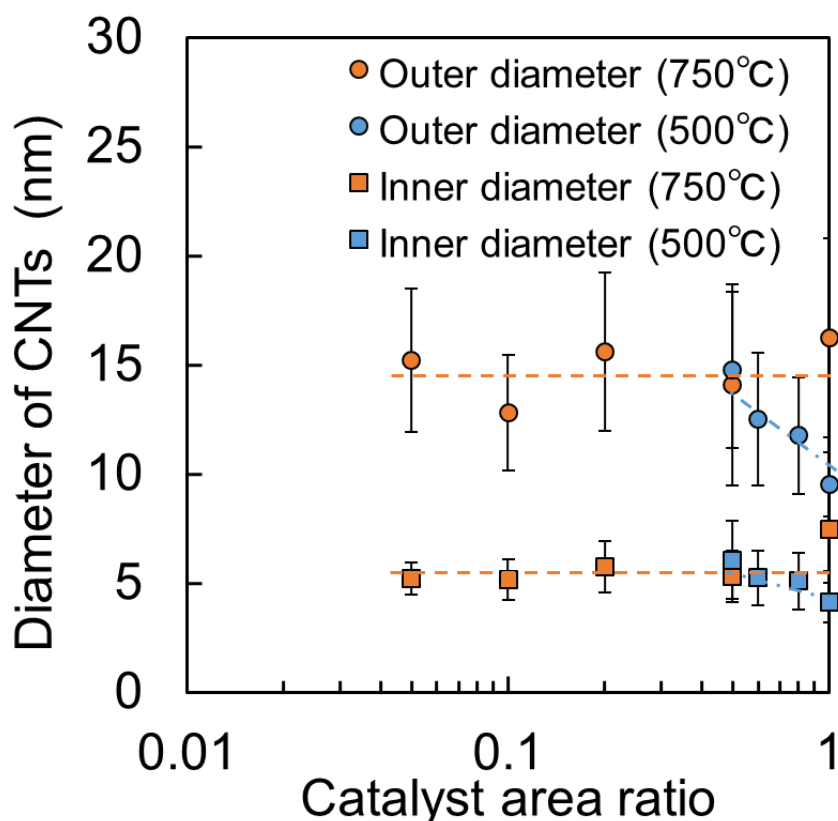


Figure 4-4. 水素還元温度 500°C または 750°C における触媒展開面積比変化に対する VA-CNT の内径および外径変化

4.2.2 CNT 成長プロセス中水素還元温度の差による基板上残存ナノ粒子の形状変化

Figure 4-5 に、水素還元温度 500°C、触媒展開面積比 (a) 0.1 および (b) 1.0 における CVD 後基板上残存ナノ粒子の FE-SEM 像を示す。なお基板は Fig. 4-1 (a) における赤い両矢印部分のプロセスを経た後に、成長した VA-CNT をはぎ取る処理を行い、観察したものである。Fig. 4-5 に示した赤い円に囲まれたナノ粒子と青い円に囲まれたナノ粒子は FE-SEM 像での見え方が異なったことから、基板上に存在するナノ粒子に高さの差が生じていると考えられる。これに対し青い円で囲まれた部分にフォーカスを調節しようとしたが合わせることが出来なかった。Al のバルクでの融点は 660°C であることから水素還元初期に AlFe_2O_4 ナノ粒子から Al が溶出し、形成した Al 層にナノ粒子が沈み込む/表面に浮上することで Fig. 4-5 の赤い円および青い円に示した様に基板上ナノ粒子に高低差が生じた可能性がある。また Figure 4-6 に水素還元温度 750°C、触媒展開面積比 (a) 0.1 および (b) 1.0 における CVD 後基板上残存ナノ粒子の FE-SEM 像を示す。

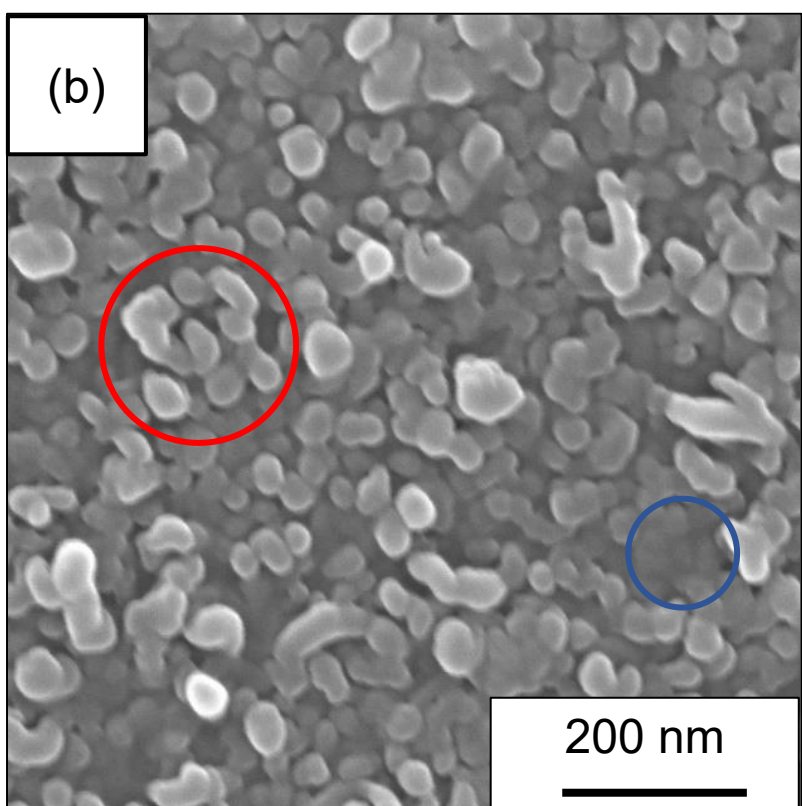
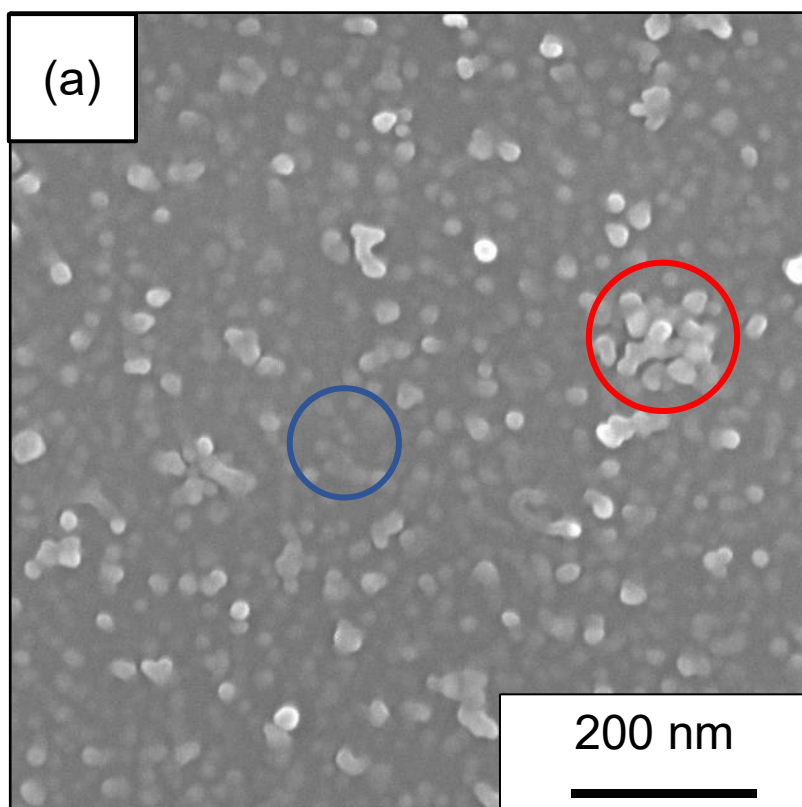


Figure 4-5. 水素還元温度 500°C、触媒展開面積比 (a) 0.1 および (b) 1.0 における CVD 後基板上残存ナノ粒子の FE-SEM 像

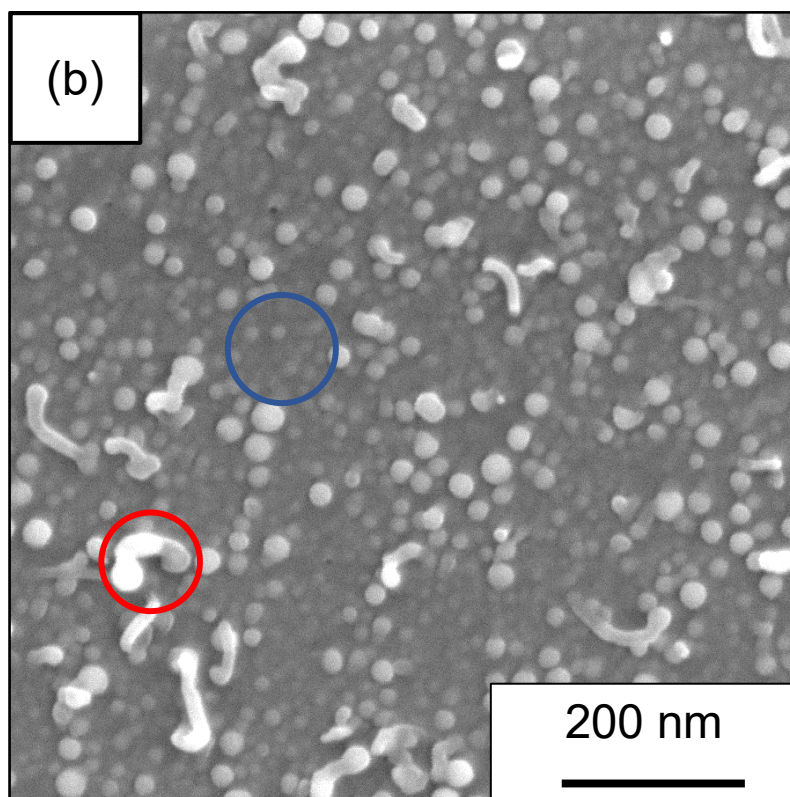
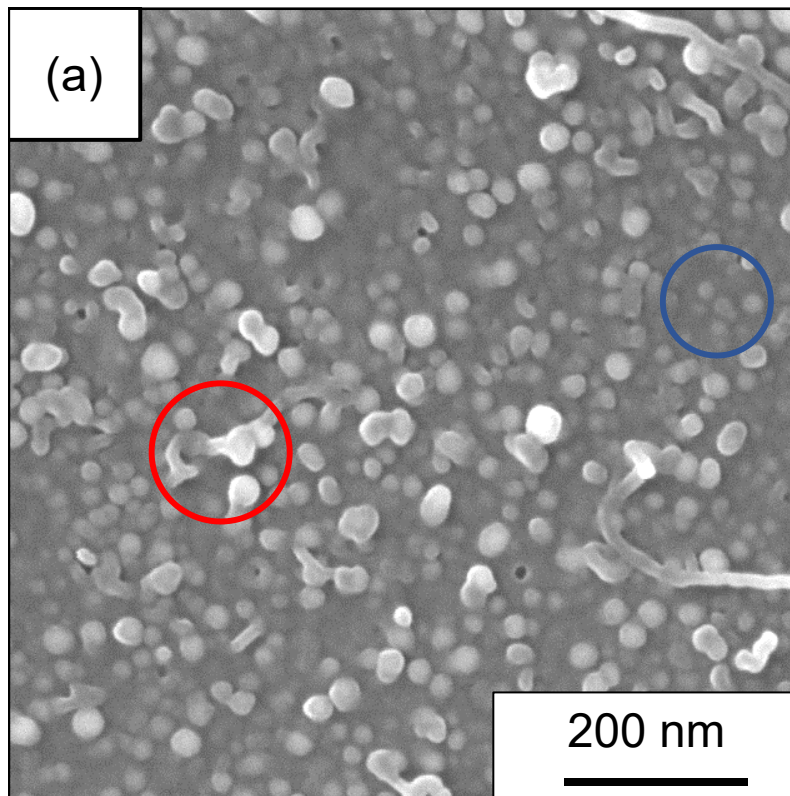


Figure 4-6. 水素還元温度 750°C、触媒展開面積比 (a) 0.1 および (b) 1.0 における CVD 後基板上残存ナノ粒子の FE-SEM 像

こちらの基板も同様に Fig. 4-1 (b) における赤い両矢印部分のプロセスを経た後に、成長した VA-CNT をはぎ取る処理を行い、観察したものである。Fig. 4-6 においても Fig. 4-5 と同様に赤い円および青い円に示した部分にフォーカスを調節出来なかったことから、同様に Al 層に沈んだ/表面に浮上したナノ粒子が存在すると考えられる。Table 4-1 に Fig. 4-5 および Fig. 4-6 を含む他 3 枚の FE-SEM 像から測定した水素還元温度および触媒展開面積比変化時における CVD 後基板上残存ナノ粒子の個数密度と平均直径を示す。

Table 4-1. 水素還元温度および触媒展開面積比変化時における CVD 後基板上残存ナノ粒子の個数密度と平均直径

Catalyst area ratio	Reduction at 500°C		Reduction at 750°C	
	0.1	1.0	0.1	1.0
Number of density ($\times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$)	5.5 ± 1.0	4.8 ± 0.5	6.3 ± 0.4	7.0 ± 1.4
Average particle diameter (nm ϕ)	20 ± 4	49 ± 10	28 ± 6	28 ± 5

なお、基板上残存ナノ粒子の個数密度は 500 nm \times 500 nm 四方におけるナノ粒子を 3 枚の FE-SEM 像から、また基板上残存ナノ粒子の平均直径はサンプル数 $N = 100$ にて算出した。Table 4-1 において、触媒ナノ粒子として用いた AlFe_2O_4 ナノ粒子の元々の触媒粒径は 5.1 nm ϕ であり、水素還元温度を変化させた場合、もしくは触媒展開面積比を変化させた場合のいずれでも基板上残存ナノ粒子の粒径が元々の触媒ナノ粒子の 4~10 倍に拡大した。これは水素還元および CVD 中に熱凝集もしくはオストワルド熟成が起こったため、ナノ粒子の焼結が発生した結果と考えられる。500°C で水素還元を行った場合に触媒展開面積比を 0.1 から 1.0 に上昇させると、個数密度はあまり変化しなかった一方で粒径が約 2.5 倍に変化した。また水素還元を 750°C にて行った場合、触媒展開面積比を変化させたにもかかわらず、残存粒子の触媒粒径および個数密度は大きく変化しなかった。水素還元温度を 500°C から 750°C に変化させた場合、個数密度の増加が見られた。

Figure 4-7 に (a) 水素還元温度 500°C における (a) CVD 直前基板上残存ナノ粒子および (b) 水素還元直後の基板上残存ナノ粒子の FE-SEM 像を示す。ここで、Fig. 4-7 (a) は Fig. 4-1 (a) における青い両矢印部分のプロセスを経た基板を観察しており、Fig. 4-7 (b) は Fig. 4-1 (a) における赤い両矢印のプロセスを開始する直前で冷却した基板を観察している。500°C における水素還元について、Fig. 4-

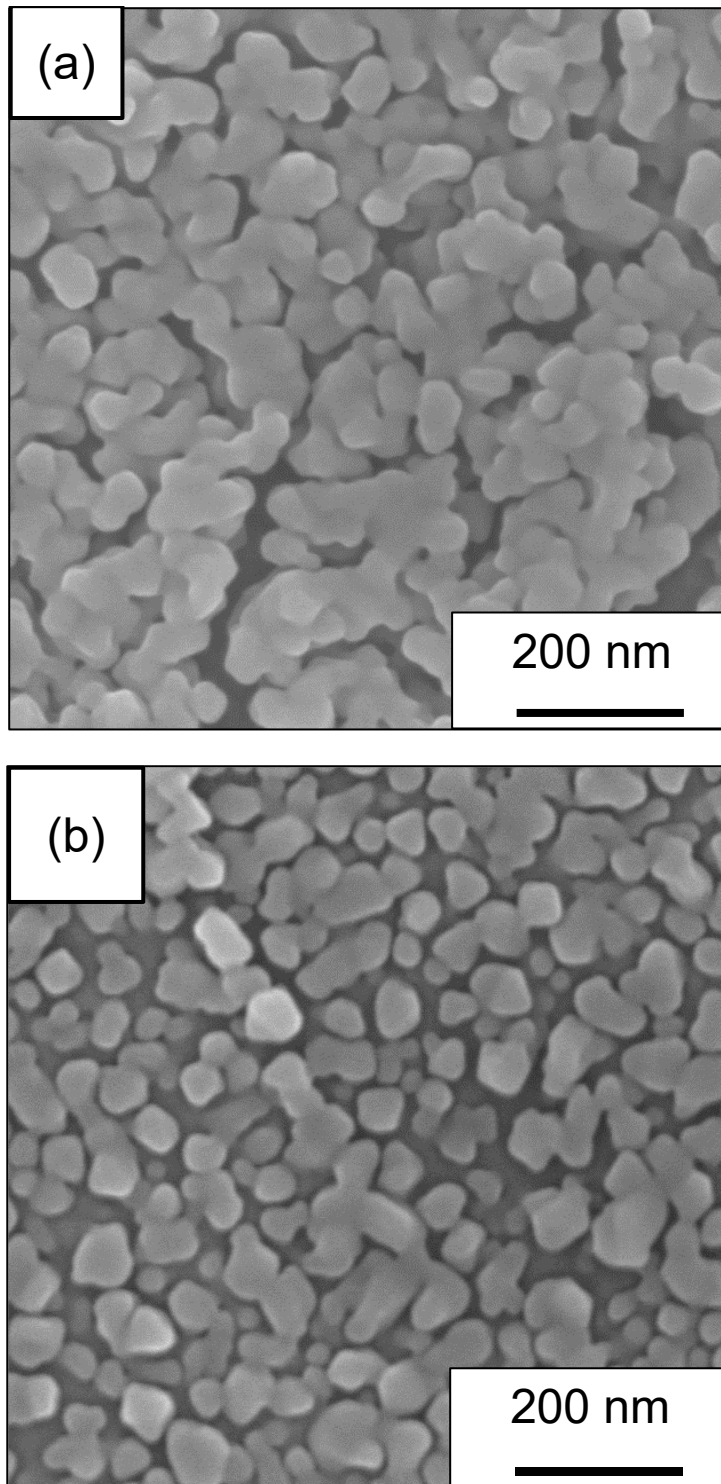


Figure 7. 水素還元温度 500°C における (a) CVD 直前基板上残存ナノ粒子 および (b) 水素還元直後の基板上残存ナノ粒子の FE-SEM 像

7 (a) および (b) における平均粒径はそれぞれ $41 \text{ nm}\phi$ および $40 \text{ nm}\phi$ であり、Ar 雰囲気下では 750°C まで温度を上げつつ加熱した場合には基板上残存ナノ粒子の粒径はあまり変化しなかった。また、水素還元により元々の AlFe_2O_4 ナノ粒子 ($5.1 \text{ nm}\phi$) から基板上残存ナノ粒子の粒径が約 8 倍に拡大したことから、 AlFe_2O_4 ナノ粒子の熱凝集が起こっていると考えられる。

Figure 4-8 に水素還元温度 750°C における CVD 直前基板上残存ナノ粒子の FE-SEM 像を示す。なお Fig. 4-8 は Fig. 4-1 (b) における青い両矢印で示した水素還元プロセスを行い、CVD プロセスを行う前に冷却した基板を観察している。この FE-SEM 像では、基板上残存ナノ粒子が球形ではなく角ばった多面体の構造をとっていることが見て取れる。多面体の平均角度を調べるために、Figure 4-9 に Fig. 4-8 およびその他の FE-SEM 像から算出した基板上残存ナノ粒子の角度分布を示した。角度は Fig. 4-8 に示した様に多角形における一部の辺と辺の間の角度を測定した。この時サンプル数 $N = 100$ で測定した。この結果から、分布図のピークが 60° または 110° を示しており、残存ナノ粒子が明らかに粒形ではなく多面体の構造を持つナノ粒子を生成していることがわかった。上田らの報告によると、Fe は体心立方格子構造をとり、超微粒子では切頭菱形正十二面体の結晶構造をとる⁴⁻²⁾。菱形正十二面体は 70° の鋭角および 110° の鈍角を持つため、Fig. 4-8 で確認できた多面体は Fe で形成された菱形正十二面体であると考えられる。この結果は、もとのナノ粒子は球形であったことから基板上ナノ粒子が溶解したのちに再結晶したためにナノ粒子の形状が変化したことを示唆している。

異なる水素還元温度および触媒展開面積比変化が VA-CNT の物性に与える影響について考察する。

水素還元温度が 500°C の場合、水素還元直後の基板上残存ナノ粒子の平均粒径と比べ Ar 雰囲気下で 750°C まで温度を上げつつ加熱した場合の基板上残存ナノ粒子の平均粒径はあまり変化しなかった一方で、水素還元により AlFe_2O_4 ナノ粒子の熱凝集が起こったと考えられる。CVD 初期段階では、 C_2H_2 の供給開始とともに比較的早期に初期 CNT が形成される⁴⁻³⁾。そのため 750°C で加熱した際、基板上ナノ粒子が溶解する前に CNT が成長し始めたため、CVD 前後でナノ粒子の粒径は大きく変化しなかったと考えられる。Fig. 4-4 に示した様に、触媒展開面積が 1.0 の場合、 500°C 水素還元では 750°C での水素還元時に比べ内径および外径の小さな VA-CNT が成長した。CNT の内径および外径は成長するナ

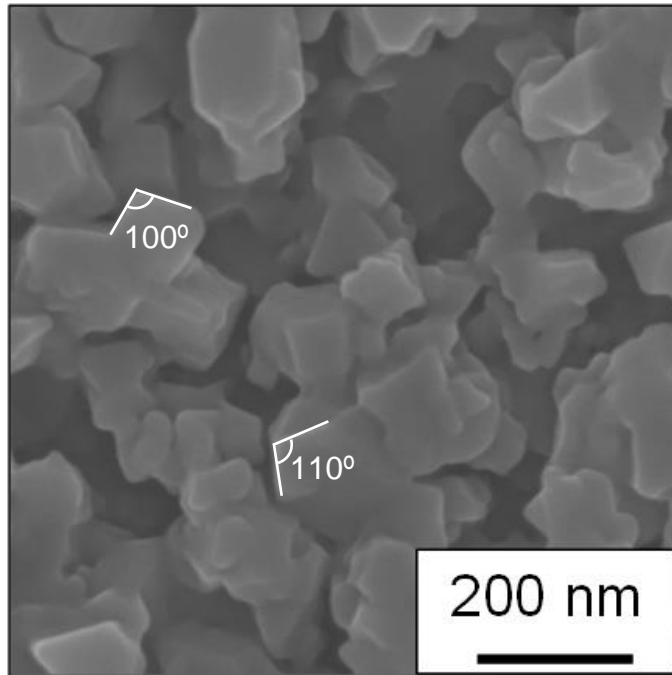


Figure 4-8. 水素還元温度 750°C における CVD 直前基板上残存ナノ粒子の FE-SEM 像

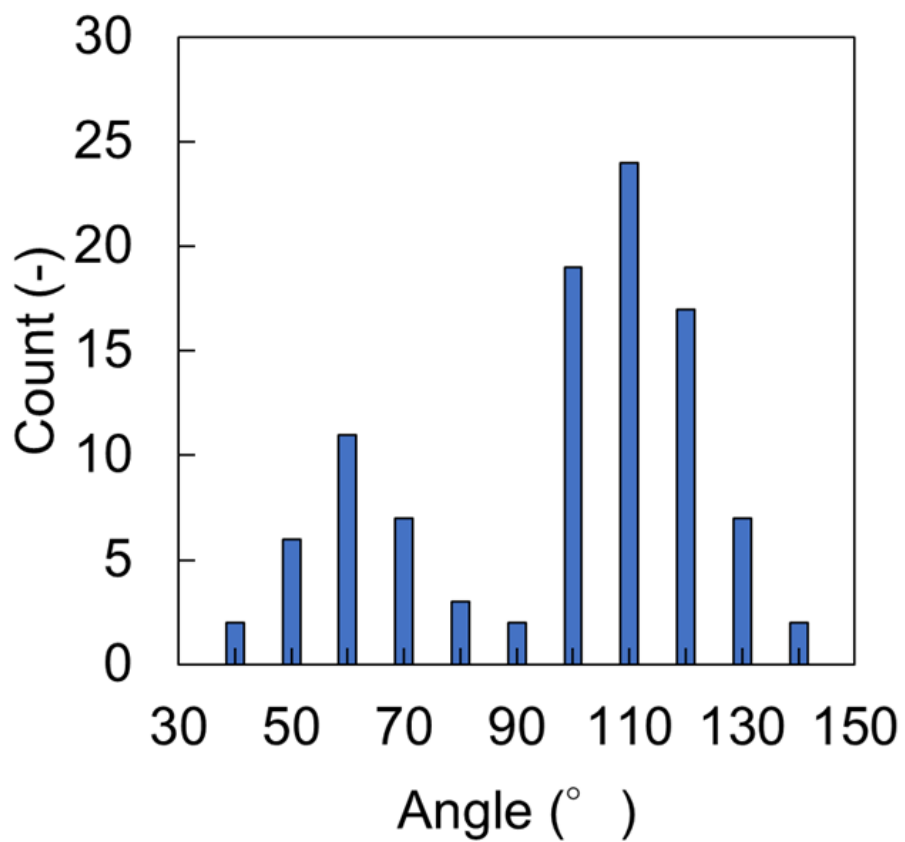


Figure 4-9. 水素還元温度 750°C における CVD 直前基板上残存ナノ粒子の角度分布

ノ粒子の粒径に比例するため、内径の小さな VA-CNT は小さいナノ粒子が集まった形状であるクラスター AlFe_2O_4 ナノ粒子塊から成長した可能性がある⁴⁻⁴⁾。小粒径のナノ粒子は大粒径のナノ粒子よりも触媒寿命が長いため、 500°C の水素還元で生成しクラスター化した AlFe_2O_4 ナノ粒子塊からの VA-CNT 成長では VA-CNT が長尺化したと考えられる⁴⁻⁵⁾。CNT は一般的に基板上に存在する触媒ナノ粒子の一部からしか成長しないことはよく知られている^{4-6), 4-7)}。また、触媒ナノ粒子同士が離れすぎると CNT 同士の化学結合が弱くなり CNT 間にファンデルワールス力が働かないため、CNT の密度が 10^9 cm^{-2} を下回ると CNT が互いに支えあうことが出来ないため、VA-CNT として立ち上がることが出来ない^{4-8), 4-9)}。触媒展開面積比 1.0 の場合に AlFe_2O_4 ナノ粒子がクラスター化したと仮定すると、Fig. 4-3 に示した水素還元温度 500°C の場合に触媒展開面積比の減少に伴い VA-CNT の高さが急激に減少した原因として、 C_{16} 混合量の増大により AlFe_2O_4 ナノ粒子間の隙間が広がり、 AlFe_2O_4 クラスターが形成できなくなったことによる CNT 密度の低下および CNT 間距離の開きによるファンデルワールス力の低下が発生し、また Fig. 4-5 (a) の青い丸部分に示した様に小径の AlFe_2O_4 ナノ粒子が Al 層に沈んでしまったために VA-CNT 成立条件を満たさなかったと考えられる。

水素還元温度が 750°C の場合、Al のバルクでの融点は 660°C であることから水素還元初期に AlFe_2O_4 ナノ粒子から Al が溶出し、Al 層を形成したと考えられる。また Fe 触媒が Al 層へ溶け込む現象である表面下拡散は 600°C 以上で発生することから、Fig. 4-6 の青い円で囲まれた部分の様に Fe 触媒が Al 層に表面下拡散により沈み込んだと考えられる⁴⁻¹⁰⁾。水素還元後期では、表面下拡散した Fe が再び Al 層表面に浮き上がることで水素還元によるオストワルド熟成やクラスター化によって Fe ナノ粒子が形成され、Fe ナノ粒子を触媒として VA-CNT が成長した可能性がある^{4-11), 4-12)}。Table 1 に示した水素還元温度 750°C における触媒展開面積比 0.1 および 1.0 における平均粒径がどちらも約 $28 \text{ nm}\phi$ である理由として、水素還元温度 750°C では表面下拡散した Fe のナノ粒子形成速度に依存して触媒粒子が形成されるために、触媒展開面積比を変化させた場合にも CVD 後の粒子密度および平均粒径はあまり変化せず、同時に VA-CNT の高さ、外径および内径がほぼ同じ値を示した可能性がある。以上の結果および考察を踏まえ、Figure 4-10 にそれぞれ (a) 500°C および (b) 750°C 下での水素還元および CVD プロセスによるナノ粒子の状態変化モデルの説明図を示す。水素還元温度

500°Cの水素還元では、基板上に累積した AlFe_2O_4 ナノ粒子がオストワルド熟成または熱凝集により焼結する (Fig. 4-10 (a) stage I - II)。焼結したナノ粒子は大部分がクラスター化し、一部がより大径のナノ粒子を形成する (Fig. 4-10 (a) stage II - III)。この状態または Ar 雰囲気下で 750°C まで加熱した状態から基板を冷却した場合、基板上ナノ粒子は AlFe_2O_4 ナノ粒子クラスターまたは大径のナノ粒子の状態が存在するため、水素還元直後と同様の粒径を持つ基板上ナノ粒子状態を示すと考えられる (Fig. 4-10 (a) stage III - IV')。水素還元後、基板上ナノ粒子に CVD プロセスを行う場合、温度が 750°C 下で Ar+H₂ ガスを流しつつ CNT 成長を行うため、 AlFe_2O_4 ナノ粒子からの Al 溶解と炭素による AlFe_2O_4 ナノ粒子の炭素被覆および炭素溶解が同時に発生すると考えられる。炭素により被覆した AlFe_2O_4 ナノ粒子は露出部分が減少するため、Ar+H₂ ガスおよび 750°C での加熱による AlFe_2O_4 ナノ粒子の溶解および熱凝集が阻害され、一部の AlFe_2O_4 ナノ粒子が溶解し Al 層を形成するものの、 AlFe_2O_4 ナノ粒子クラスターの状態が保たれたまま CNT が成長すると考えられる。結果として高密度および小径の AlFe_2O_4 ナノ粒子が存在するために長寿命および高活性の CNT 成長触媒として AlFe_2O_4 ナノ粒子が働き、長尺な VA-CNT が得られると考えられる (Fig. 4-10 (a) stage III - IV)。

水素還元温度 750°C では、600°C を超える温度で水素還元を行うため、水素還元初期に AlFe_2O_4 ナノ粒子から Al が溶出し Al 層を形成すると同時に Fe が Al 層への表面下拡散、気相中への蒸発、およびオストワルド熟成が発生する (Fig. 4-10 (b) stage I - II)。この時 Al 層が形成されるため、ナノ粒子同士の熱凝集は抑制されると考えられる⁴⁻¹³⁾。水素還元後期では Al 層に表面下拡散した Fe は Al 層表面に浮き上がり、ナノ粒子の形成および拡大を行う (Fig. 4-10 (b) stage III - IV)。この時 750°C まで加熱を行っているため Al 層に一部の Fe が残存しており、水素還元後に基板を冷却すると残存した Fe によりナノ粒子結晶の成長が促進するため、冷却後の基板上には多面体の構造を持つナノ粒子が形成される (Fig. 4-10 (b) stage IV - V')。水素還元後の基板に対し CVD プロセスを行うことで再形成した粒径の大きな触媒ナノ粒子から VA-CNT が成長するため、水素還元温度 500°C の場合と比べ直径の大きい VA-CNT が得られると考えられる (Fig. 4-10 (b) stage IV - V)。

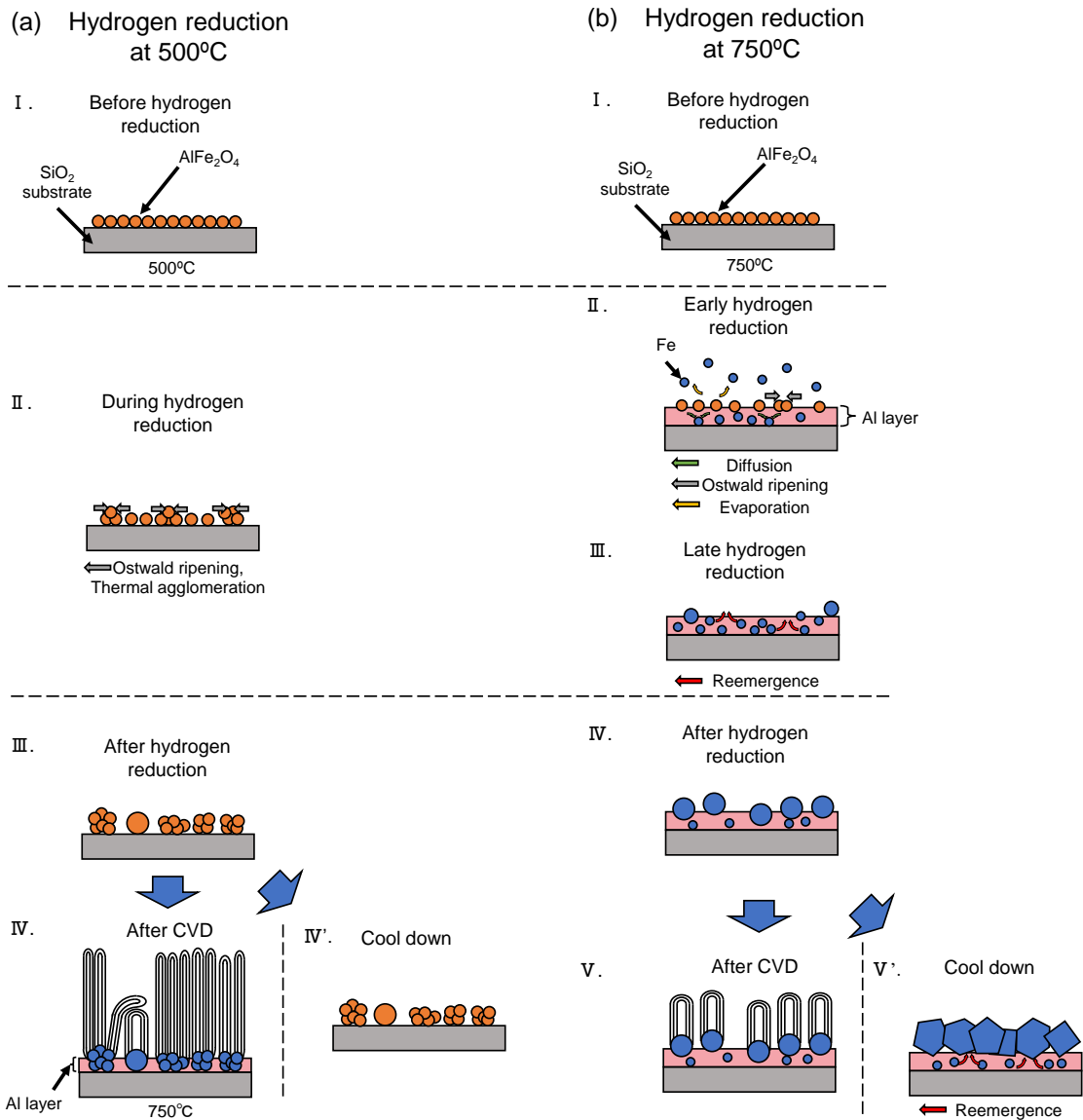


Figure 4-10. (a) 500°C および (b) 750°C 下での水素還元および CVD プロセスによるナノ粒子の状態変化モデル

4.3 結言

本章では、水素還元温度 500°C および水素還元温度 750°C と異なる温度での水素還元を AlFe_2O_4 ナノ粒子累積 LB 膜に対し行い、VA-CNT 成長を行った。結果として、水素還元温度 750°C では約 100 μm とほぼ一定の高さを示す VA-CNT が得られたのに対し、水素還元温度 500°C では触媒展開面積比 1.0 の場合には約 400 μm と長尺な VA-CNT が得られた一方で触媒展開面積比の減少に比例して VA-CNT の高さが急激に減少し、触媒展開面積比 0.2 以下では VA-CNT が確認できなかった。水素還元後および CVD プロセス後の基板上ナノ粒子状態を FE-SEM で観察したところ、水素還元温度 500°C および水素還元温度 750°C の間でナノ粒子状態が大きく異なっていた。以上より、水素還元時における AlFe_2O_4 ナノ粒子からの Al 溶融が基板上ナノ粒子の形状変化に影響し、その結果、VA-CNT の高さ、内径および外径変化に寄与している可能性を示した。

参考文献

- [4-1] O.T. Gul, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process., 12710 (127), pp. 1-11, (2021).
- [4-2] 宗宮重行, 守吉祐介「焼結-ケーススタディ」内田老鶴圃, pp. 311-327 (1987).
- [4-3] E.R. Meshot, E. Verploegen, M. Bedewy, S. Tawfick, A.R. Woll, K.S. Green, et al., ACS Nano, 6 (6), pp. 5091-5101 (2012).
- [4-4] C.L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, C.M. Lieber, J. Phys. Chem. B, 106 (10), pp. 2429-2433 (2002).
- [4-5] M. Bedewy, E. R. Meshot, A. J. Hart, Carbon, 50, pp. 5106- 5116 (2012).
- [4-6] G. Zhong, J. H. Warner, M. Fouquet, A. W. Robertson, B. Chen, J. Robertson, ACS Nano., 6 (4), pp. 2893-2903 (2012).
- [4-7] S. Mazzucco, Y. Wang, M. Tanase, M. Picher, K. Li, Z. Wu, S. Irle, R. Sharma, J. Catal. 319, pp. 54 - 60 (2014).
- [4-8] M. Bedewy, E. R. Meshot, H. Guo, E. A. Verploegen, W. Lu, A. J. Hart, J. Phys. Chem. C, 113, pp. 20576-20582 (2009).
- [4-9] M. Bedewy, B. Farmer, A.J. John Hart, ACS Nano., 8, pp. 5799 - 5812 (2014).
- [4-10] S.M. Kim, C.L. Pint, P.B. Amama, D.N. Zakharov, R.H. Hauge, B. Maruyama, E.A. Stach, J. Phys. Chem. Lett., 1 (6), pp. 918-922 (2010).
- [4-11] M. Schweiger, M. Schaudig, F. Gannott, M.S. Killian, E. Bitzek, P. Schmuki, J. Zaumseil, Carbon N. Y. 95, pp. 452-459 (2015).
- [4-12] R. Pezone, S. Vollebregt, P.M. Sarro, S. Unnikrishnan, Carbon, 170, pp. 384-393 (2020).
- [4-13] P. B. Amama, C. L. Pint, F. Mirri, M. Pasquali, R. Hauge, B. Maruyama, Carbon,

50, pp. 2396-2406 (2012).

第 5 章

異なる種類のナノ粒子混合による
VA-CNT の高さへの影響

5.1 緒言

本章では、 AlFe_2O_4 ナノ粒子 (5.1 nm ϕ)、 NiFe_2O_4 ナノ粒子 (10.6 nm ϕ)、および CoFe_2O_4 ナノ粒子 (8.4 nm ϕ) をそれぞれ単体および 2 種類の組み合わせにて用いた LB 膜から VA-CNT を成長させ、VA-CNT の高さ比較を行った。 AlFe_2O_4 ナノ粒子 (5.1 nm ϕ) を用いた VA-CNT では 750°C に比べ 500°C で水素還元を行った場合に VA-CNT の長尺化が見られたことから、他のナノ粒子 (NiFe_2O_4 ナノ粒子および CoFe_2O_4 ナノ粒子) を用いた場合にも同様に長尺化が可能であるのではないかと考え、実験を行った。実際に先行研究において、触媒展開面積 1.0 の場合における CoFe_2O_4 ナノ粒子 (4.0 nm ϕ) から水素還元温度 500°C にて成長させた VA-CNT の高さは約 97 μm であり、 CoFe_2O_4 ナノ粒子 (8.0 nm ϕ) から水素還元温度 750°C にて成長させた VA-CNT (高さ: 約 68 μm) よりも長尺化が見られた⁵⁻¹⁾、⁵⁻²⁾。ただしこの結果はナノ粒子が小径であったために長尺化した可能性があるため、注意が必要である⁵⁻³⁾。そのため同じナノ粒子を用いて水素還元温度 750°C および 500°C にてそれぞれ成長させた VA-CNT の高さを比較した。また AlFe_2O_4 ナノ粒子は CNT 合成時の金属ナノ粒子凝集を防ぐために、 NiFe_2O_4 ナノ粒子は高温での CNT 合成時に金属への炭素溶解度が高いために、 CoFe_2O_4 ナノ粒子は Fe_3C 形成を妨げ効率的に金属内に炭素を拡散できるためにそれぞれ Fe_3O_4 ナノ粒子を用いる場合に比べて VA-CNT の成長に有利である⁵⁻⁴⁾、⁵⁻⁶⁾。そのため異なるナノ粒子を混合した場合に異なる利点からより VA-CNT の長尺化が狙えると考え、異なるナノ粒子 2 種類を混合し、VA-CNT 成長を試みた。

5.2 結果と考察

5.2.1 単体ナノ粒子系 LB 膜から成長させた VA-CNT の高さ比較

Figure 5-1 に 500°C にて水素還元を行った a) AlFe_2O_4 ナノ粒子、b) NiFe_2O_4 ナノ粒子および c) CoFe_2O_4 ナノ粒子担持 LB 膜から成長させた VA-CNT の SEM 像を示す。Fig. 5-1 に示した水素還元温度 500°C の処理では VA-CNT が長尺化した系は AlFe_2O_4 ナノ粒子系のみであり、 NiFe_2O_4 ナノ粒子および CoFe_2O_4 ナノ粒子からは VA-CNT があまり成長しなかった。また Figure 5-2 に 750°C にて水素還元を行った a) AlFe_2O_4 ナノ粒子、b) NiFe_2O_4 ナノ粒子および c) CoFe_2O_4 ナノ粒子担持 LB 膜から成長させた VA-CNT の SEM 像を示す。750°C の水素還元時には Fig. 2 の SEM 像から AlFe_2O_4 ナノ粒子、 NiFe_2O_4 ナノ粒子および CoFe_2O_4 ナノ粒子すべての系から VA-CNT の成長が見られた。Figure 5-3 に Fig. 5-1 およびその他の SEM 像から得た a) 水素還元温度 500°C における VA-CNT の平均高さの

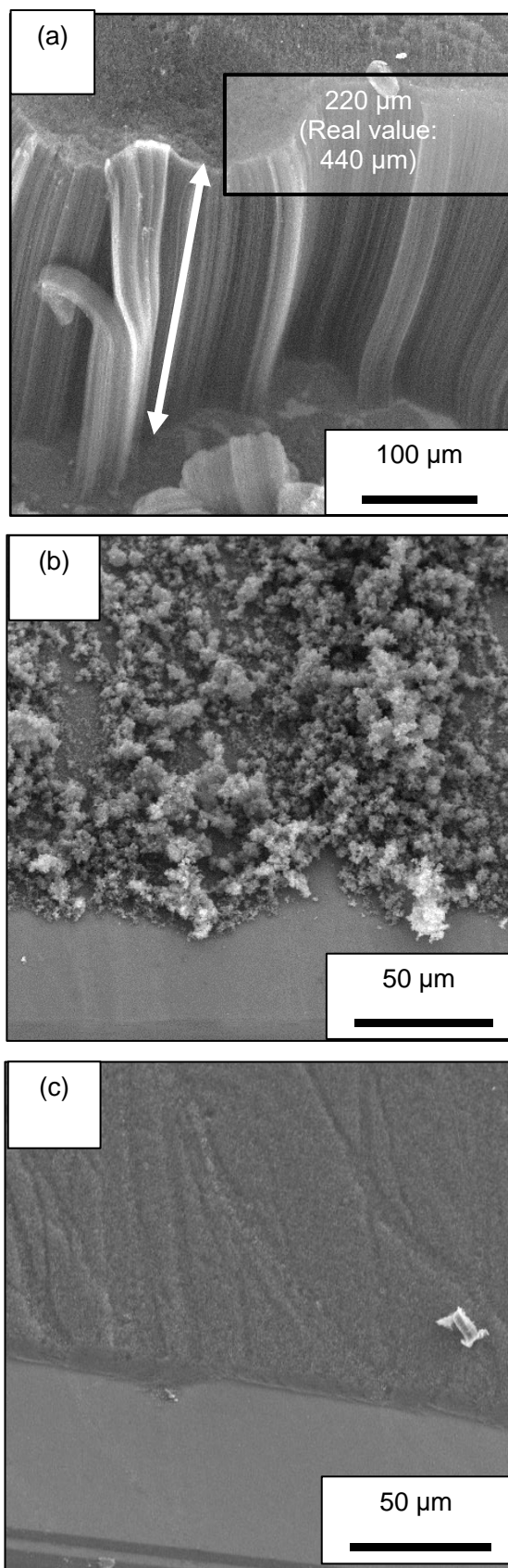


Figure 5-1. 水素還元温度 500°C にてそれぞれ a) AlFe₂O₄ ナノ粒子、b) NiFe₂O₄ ナノ粒子および c) CoFe₂O₄ ナノ粒子から成長させた VA-CNT の SEM 画像

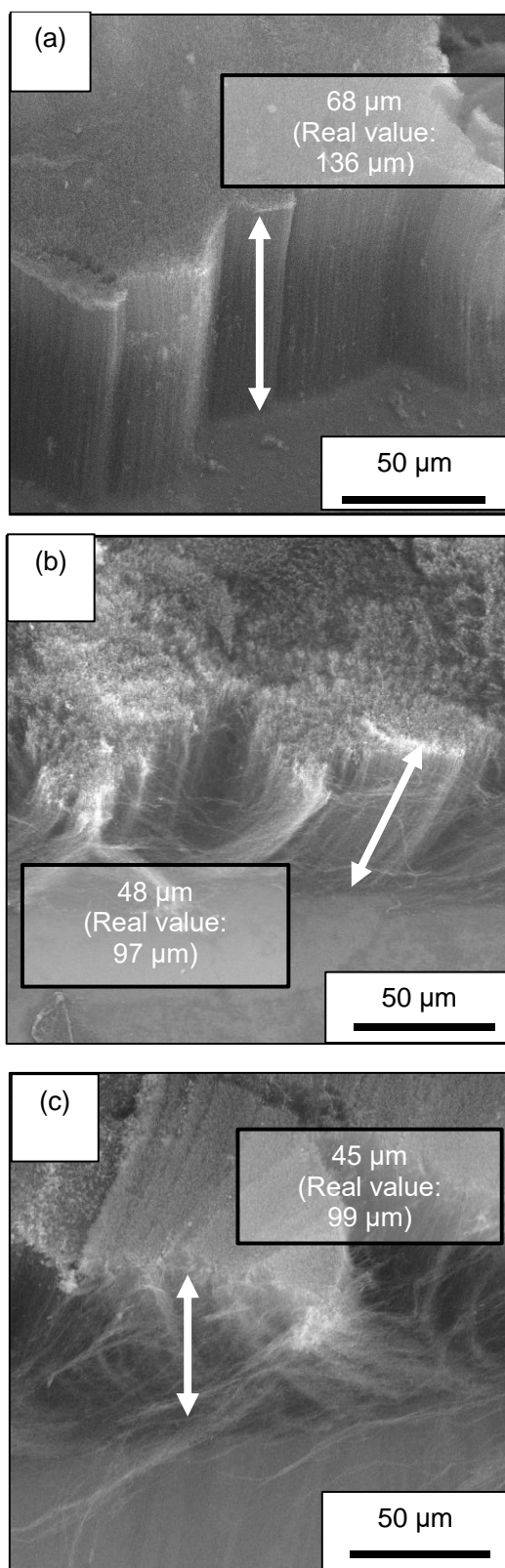


Figure 5-2. 水素還元温度 750°C にてそれぞれ a) AlFe_2O_4 ナノ粒子、b) NiFe_2O_4 ナノ粒子および c) CoFe_2O_4 ナノ粒子から成長させた VA-CNT の SEM 画像

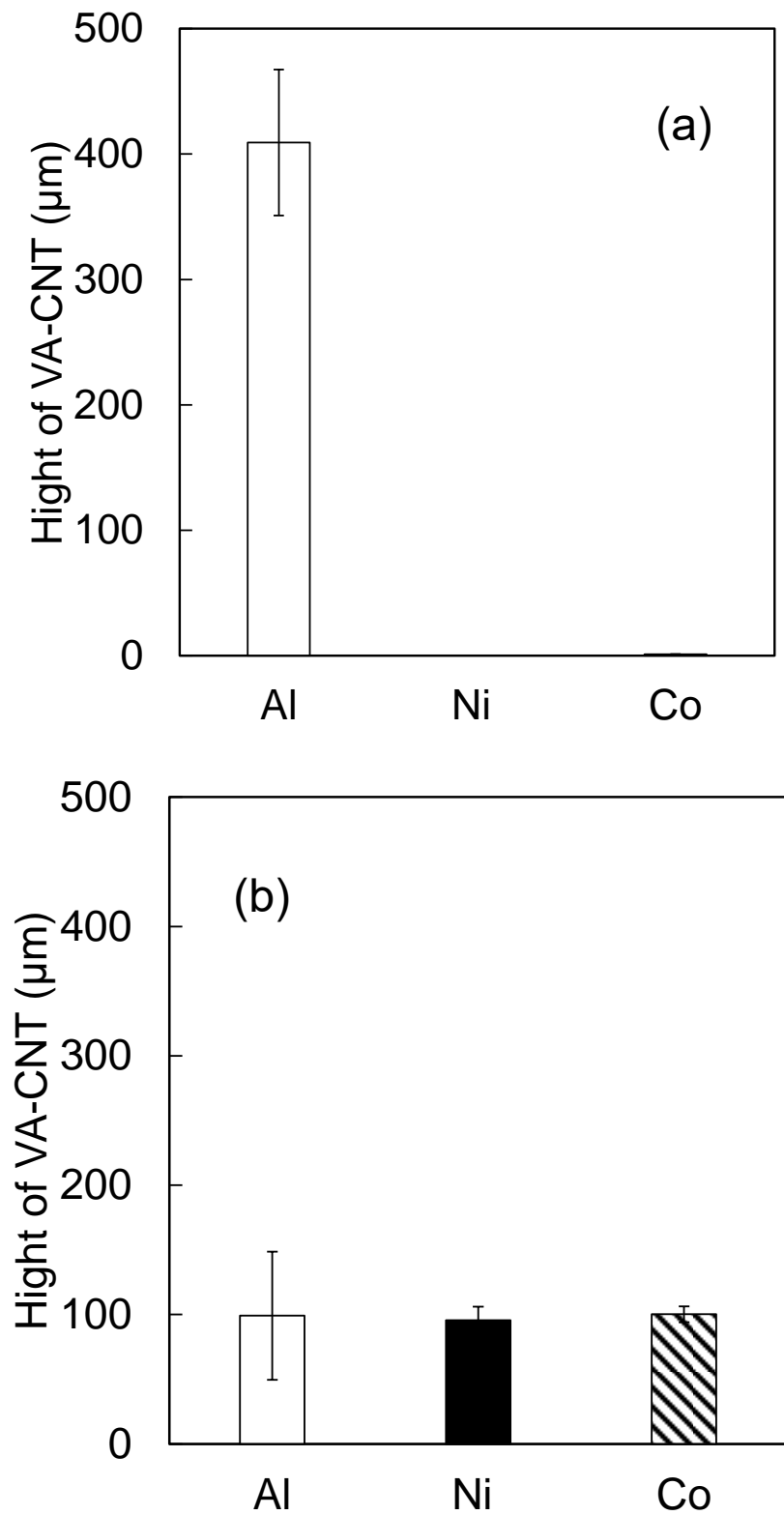


Figure 5-3. a) 水素還元温度 500°C および b) 水素還元温度 750°C における AlFe_2O_4 ナノ粒子、 NiFe_2O_4 ナノ粒子および CoFe_2O_4 ナノ粒子担持 LB 膜から成長させた VA-CNT の高さ

データを、また Fig. 5-2 とその他の SEM 像から得た a) 水素還元温度 750°C における VA-CNT の平均高さのデータを示す。水素還元温度 500°C の場合、NiFe₂O₄ ナノ粒子および CoFe₂O₄ ナノ粒子から成長した CNT 膜の高さは約 1 μm であり、ほぼ成長が見られなかった。一方で水素還元温度 750°C の場合、各ナノ粒子から成長した VA-CNT の平均高さはすべて約 100 μm であり、あまり差は見られなかった。CoFe₂O₄ ナノ粒子について先行研究と異なる結果が得られた理由として CVD プロセス条件が異なっていたことが原因として考えられる。先行研究¹⁾では水素還元を Ar+H₂ ガス雰囲気下 (流量: 200 sccm) で 60 min 行った後に CVD を Ar+H₂ ガス (流量: 180 sccm) および C₂H₂ ガス (流量: 40 sccm) 雰囲気下で 150 s 行うことで VA-CNT を得ている。本実験では水素還元を Ar+H₂ ガス雰囲気下 (流量: 500 sccm) で 10 min 行った後、CVD を Ar+H₂ ガス (流量: 495 sccm) および C₂H₂ ガス (流量: 5 sccm) 雰囲気下で 20 min 行うことで VA-CNT を得ているため、水素還元の時間が先行研究に比べて短かったことから水素還元が不十分であった可能性がある。Figure 5-4 に水素還元温度 500°C にて a), b) AlFe₂O₄ ナノ粒子、

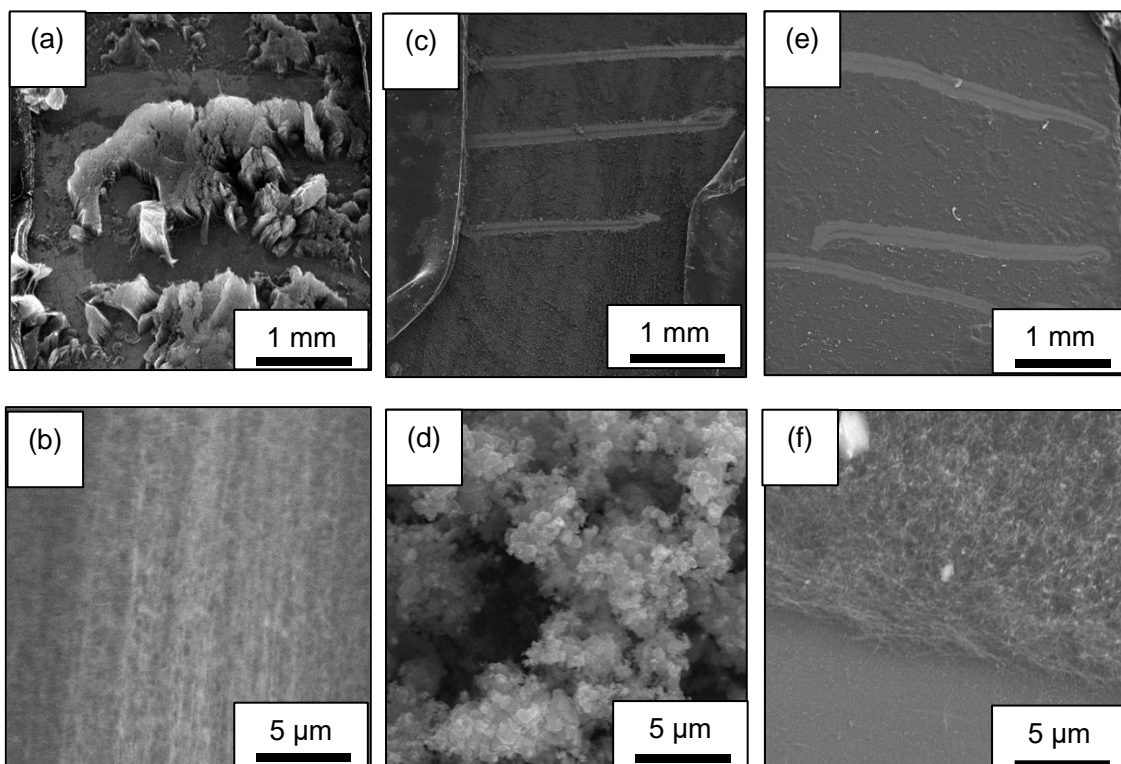


Figure 5-4. 水素還元温度 500°C にて a), b) AlFe₂O₄ ナノ粒子、c), d) NiFe₂O₄ ナノ粒子および e), f) CoFe₂O₄ ナノ粒子から成長させた VA-CNT の全体 SEM 像および拡大 SEM 像

c), d) NiFe_2O_4 ナノ粒子および e), f) CoFe_2O_4 ナノ粒子から成長させた VA-CNT の全体SEM像および拡大SEM像を示す。Fig. 5-4 c) および e) に示すように NiFe_2O_4 ナノ粒子および CoFe_2O_4 ナノ粒子から成長させた CNT 膜は全体に均一に成長している様子が見られたが、VA-CNT として成長している様子は見られなかった。Fig. 5-4 d) に示す NiFe_2O_4 ナノ粒子から水素還元温度 500°C にて成長させた CNT の拡大図では、カーボンナノオニオンもしくは NiFe_2O_4 ナノ粒子の凝集体が確認できた。また Fig. 5-4 f) に示す CoFe_2O_4 ナノ粒子から水素還元温度 500°C にて成長させた CNT の拡大図では、CNT が水平に成長した様子が見られた。Figure 5-5 に水素還元温度 750°C にて a), b) AlFe_2O_4 ナノ粒子、c), d) NiFe_2O_4 ナノ粒子および e), f) CoFe_2O_4 ナノ粒子から成長させた VA-CNT の全体 SEM 像および拡大 SEM 像を示す。Fig. 5-5 a) に示す水素還元温度 750°C にて AlFe_2O_4 ナノ粒子から成長させた VA-CNT は Fig. 5-4 a) に示す水素還元温度 500°C にて成長させた VA-CNT に比べまばらに VA-CNT が分布して成長した様子が見られた。一方で、Fig. 5-4 b) および c) に見られるように NiFe_2O_4 ナノ粒子および CoFe_2O_4 ナノ粒子

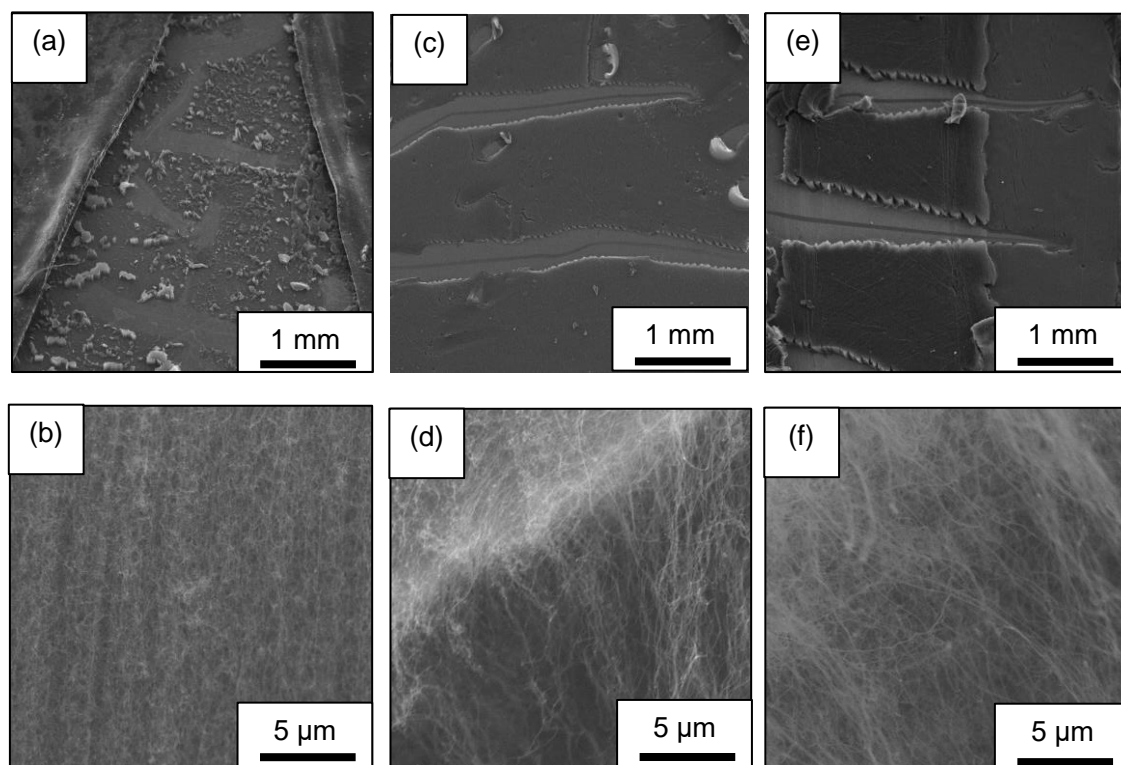


Figure 5-5. 水素還元温度 750°C にて a), b) AlFe_2O_4 ナノ粒子、c), d) NiFe_2O_4 ナノ粒子および e), f) CoFe_2O_4 ナノ粒子から成長させた VA-CNT の全体 SEM 像および拡大 SEM 像

から成長させた VA-CNT は水素還元温度 500°C および 750°C のどちらで処理を行った場合でも全体に均一に成長している様子が見られた。また Fig. 5-4 b), d), f) に示した VA-CNT の配向強度はそれぞれ 1.42、1.32、1.27 であり、どのナノ粒子からも強く配向した VA-CNT が成長していた。以上の結果から、水素還元時間が 10 min の場合、水素還元温度が 500°C から 750°C に上昇すると AlFe_2O_4 ナノ粒子から得た VA-CNT は短尺化する一方で、 NiFe_2O_4 ナノ粒子および CoFe_2O_4 ナノ粒子から得た VA-CNT は大きく長尺化することが明らかになった。

5.2.2 ナノ粒子混合系 LB 膜から成長させた VA-CNT の高さ比較

Figure 5-6 に水素還元温度 500°C にてそれぞれ a) AlFe_2O_4 ナノ粒子 - NiFe_2O_4 ナノ粒子混合系、b) AlFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系、c) NiFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系 LB 膜から成長させた VA-CNT の SEM 像を示す。500°C での水素還元時には AlFe_2O_4 ナノ粒子 - NiFe_2O_4 ナノ粒子混合系および NiFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系からは VA-CNT が成長せず、 AlFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系のみから VA-CNT が成長した。また Figure 5-7 に水素還元温度 500°C にて同様の LB 膜から成長させた VA-CNT の SEM 像を示す。2 種ナノ粒子混合系においてもナノ粒子単体系と同様に、750°C での水素還元時にはすべての系から VA-CNT が成長した。Figure 5-8 に (a) 水素還元温度 500°C および (b) 水素還元温度 750°C における AlFe_2O_4 ナノ粒子 - NiFe_2O_4 ナノ粒子混合系、 AlFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系、 NiFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系 LB 膜から成長させた VA-CNT のナノ粒子混合比変化に対する高さ変化を示す。ここで、X 軸はナノ粒子の混合面積比を、Y 軸は VA-CNT の高さを、Z 軸は混合したナノ粒子の種類を示す。Z 軸に示した混合したナノ粒子の種類について、 AlFe_2O_4 ナノ粒子、 NiFe_2O_4 ナノ粒子および CoFe_2O_4 ナノ粒子の頭文字を示した。例えば「AlCo」であれば AlFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系を示す。また X 軸のナノ粒子混合面積比について、Z 軸に示したナノ粒子の混合割合を示す。例えば「AlCo」の 100% は AlFe_2O_4 ナノ粒子のみから形成された LB 膜から得られた VA-CNT を示し、「AlNi」の 50% は AlFe_2O_4 ナノ粒子および NiFe_2O_4 ナノ粒子を展開面積比で 1:1 になるように混合した LB 膜から得られた VA-CNT を示している。Fig. 5-8 a) に示す様に、水素還元温度 500°C では AlFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系のみから平均高さが約 58 μm の VA-CNT が成長した。また Fig. 5-8 b) に示す水素還元温度 750°C における AlFe_2O_4 ナノ粒子 - NiFe_2O_4 ナノ粒子混合系、 AlFe_2O_4 ナノ粒子 -

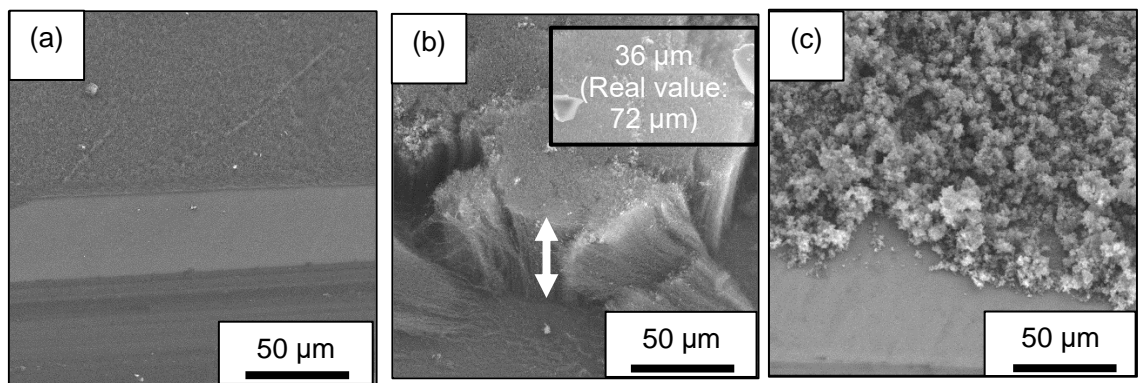


Figure 5-6. 水素還元温度 500°C にて a) AlFe_2O_4 ナノ粒子 - NiFe_2O_4 ナノ粒子混合系、b) AlFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系、c) NiFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系 LB 膜から成長させた VA-CNT の SEM 像

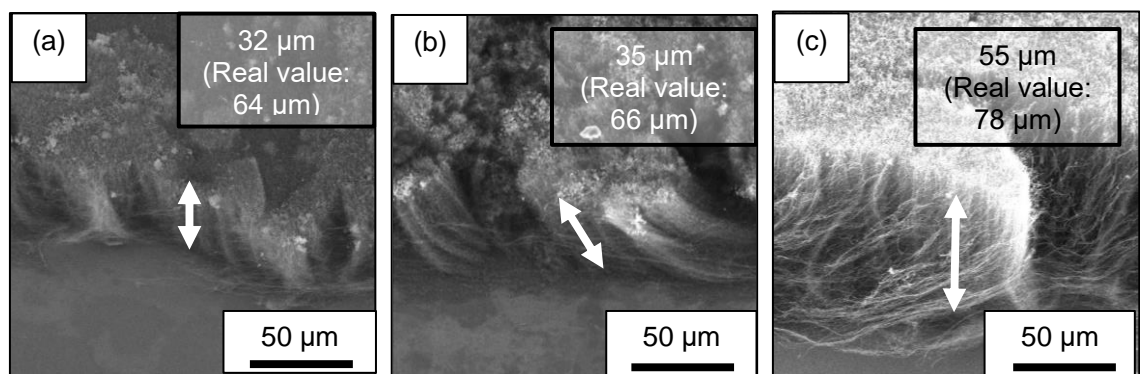


Figure 5-7. 水素還元温度 750°C にて a) AlFe_2O_4 ナノ粒子 - NiFe_2O_4 ナノ粒子混合系、b) AlFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系、c) NiFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系 LB 膜から成長させた VA-CNT の SEM 像

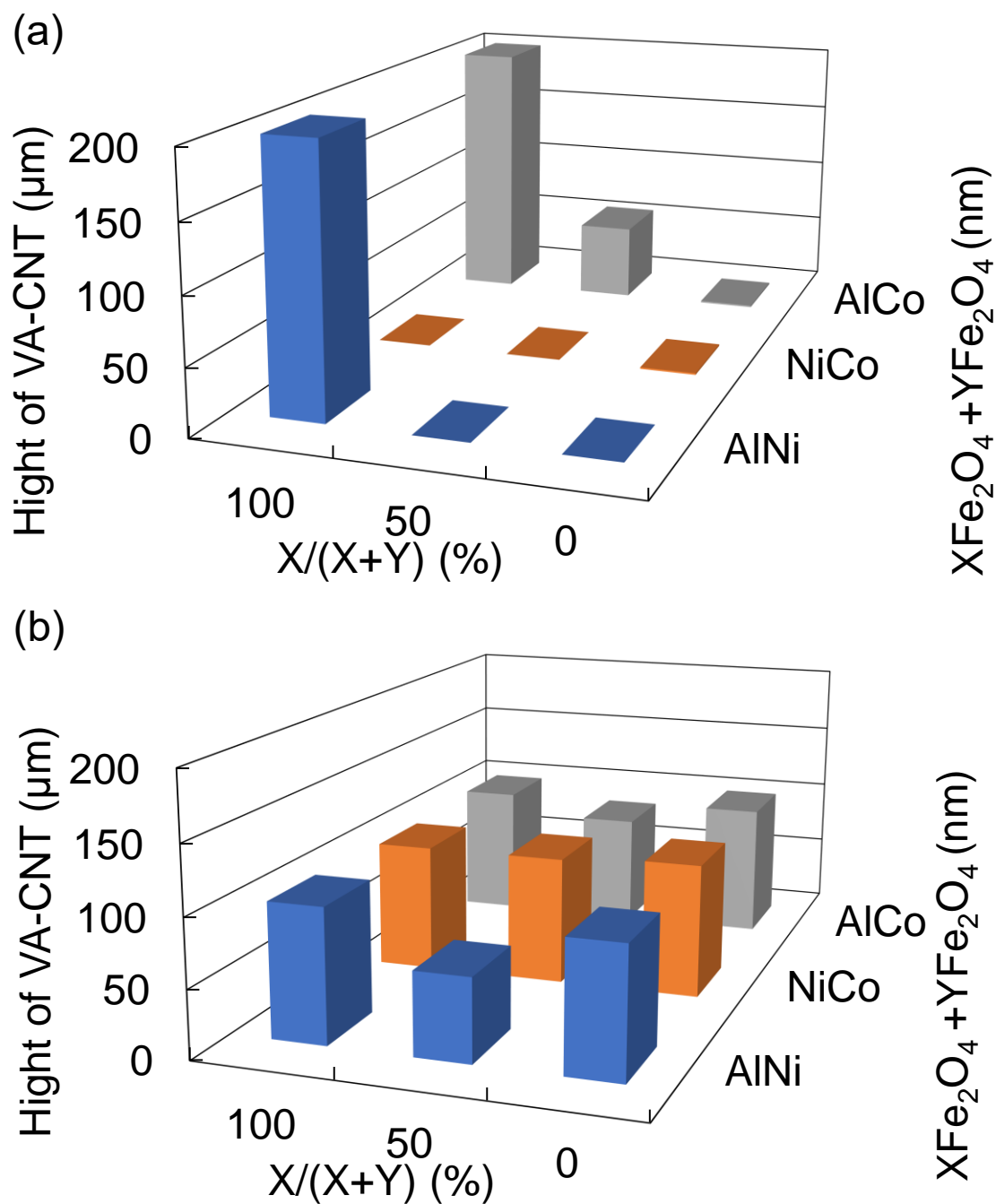


Figure 5-8. a) 水素還元温度 500°C および b) 水素還元温度 750°C における AlFe_2O_4 ナノ粒子 - NiFe_2O_4 ナノ粒子混合系、 AlFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系、 NiFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系 LB 膜から成長させた VA-CNT の高さ

CoFe₂O₄ ナノ粒子混合系および NiFe₂O₄ ナノ粒子 - CoFe₂O₄ ナノ粒子混合系から成長した VA-CNT の平均高さはそれぞれ約 61 μm、約 84 μm、および約 96 μm であり、NiFe₂O₄ ナノ粒子 - CoFe₂O₄ ナノ粒子混合系から成長した VA-CNT はそれぞれ単体 NiFe₂O₄ ナノ粒子および単体 CoFe₂O₄ ナノ粒子から成長させた VA-CNT とほぼ同じ高さを示したが、AlFe₂O₄ ナノ粒子および NiFe₂O₄ ナノ粒子または CoFe₂O₄ ナノ粒子を混合した系では VA-CNT の高さは単体系と比べて減少した。この理由として担持ナノ粒子のサイズ差とサイズ差による CV の増加が考えられる。NiFe₂O₄ ナノ粒子 - CoFe₂O₄ ナノ粒子混合系ではそれぞれの粒径が約 10.6 nmφ および 8.4 nmφ であるため粒径差は 2.2 nmφ 程、またナノ粒子混合時の CV は 19% であった。しかし AlFe₂O₄ ナノ粒子の粒径が 5.1 nmφ であるため AlFe₂O₄ ナノ粒子 - CoFe₂O₄ ナノ粒子混合系では粒径差は 3.3 nmφ、CV は 25% と NiFe₂O₄ ナノ粒子 - CoFe₂O₄ ナノ粒子混合系に比べ粒径差および CV が大きくなった。さらに AlFe₂O₄ ナノ粒子 - NiFe₂O₄ ナノ粒子混合系では粒径差は 5.5 nmφ、CV は 35% とナノ粒子混合径の中で最も粒径の差および CV が大きくなった。そ

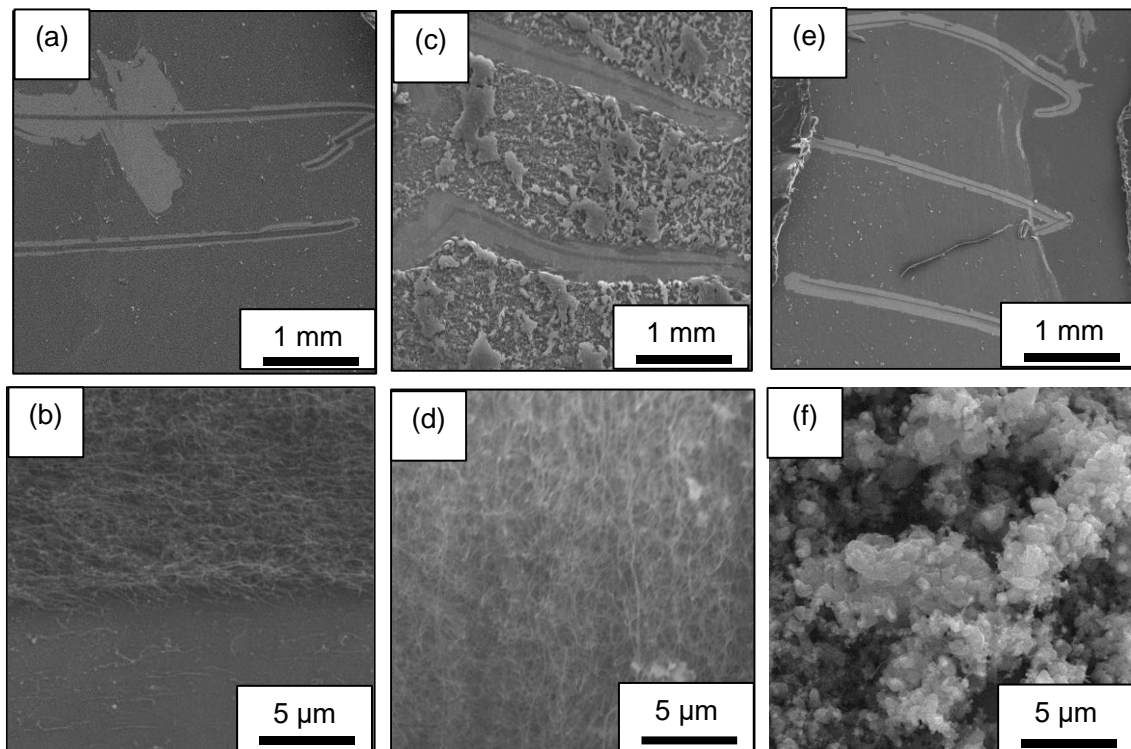


Figure 5-9. 水素還元温度 500°C にて a), b) AlFe₂O₄ ナノ粒子 - NiFe₂O₄ ナノ粒子混合系、c), d) AlFe₂O₄ ナノ粒子 - CoFe₂O₄ ナノ粒子混合系および e), f) NiFe₂O₄ ナノ粒子 - CoFe₂O₄ ナノ粒子混合系から成長させた VA-CNT の全体 SEM 像および拡大 SEM 像

のため水素還元時に粒子サイズ差および高 CV によるオストワルド熟成の効果が大きくなり、VA-CNT の成長が抑制されたと考えられる。

Figure 5-9 に水素還元温度 500°C にて a), b) AlFe_2O_4 ナノ粒子 - NiFe_2O_4 ナノ粒子混合系、c), d) AlFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系および e), f) NiFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系から成長させた VA-CNT の全体 SEM 像および拡大 SEM 像を示す。Fig. 5-9 a) および e) に示すようにそれぞれ AlFe_2O_4 ナノ粒子 - NiFe_2O_4 ナノ粒子混合系および NiFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系では VA-CNT 成長は確認できなかったが、CNT 膜または CNO 膜が基板上を覆っている様に見られた。一方で、Fig. 5-9 c) に示す AlFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系では Fig. 5-4 a) に示すような VA-CNT のまばらな成長が見られた。Fig. 5-4 b) に示したように水素還元温度 500°C においては CoFe_2O_4 ナノ粒子からは VA-CNT は成長せず AlFe_2O_4 ナノ粒子のみから VA-CNT が成長したことを考えると、水素還元温度 500°C における AlFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系では AlFe_2O_4 ナノ粒子のみから VA-CNT が成長したために VA-CNT 膜がまばらに成長したと考えられる。Fig. 5-9 b) に示す AlFe_2O_4 ナノ粒子 - NiFe_2O_4 ナノ粒子混合系の拡大 SEM 画像では、CNT が水平に成長した様子が見られた。 AlFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系では VA-CNT が成長したが AlFe_2O_4 ナノ粒子 - NiFe_2O_4 ナノ粒子混合系では水平に CNT が成長した理由として、粒径のサイズ差によるオストワルド熟成により CNT 密度が低下した可能性が考えられる。また Fig. 5-9 f) に示す NiFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系では Fig. 5-4 d) に示した様な造粒体が確認できた。これは NiFe_2O_4 ナノ粒子への炭素拡散が CoFe_2O_4 ナノ粒子への炭素拡散よりも速かったために NiFe_2O_4 ナノ粒子からの CNO 成長が有利となったことが理由である可能性がある^{5-5), 5-6)}。

Figure 5-10 に水素還元温度 750°C にて a), b) AlFe_2O_4 ナノ粒子 - NiFe_2O_4 ナノ粒子混合系、c), d) AlFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系および e), f) NiFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系から成長させた VA-CNT の全体 SEM 像および拡大 SEM 像を示す。Fig. 5-10 の全体図について、それぞれ AlFe_2O_4 ナノ粒子および NiFe_2O_4 ナノ粒子または CoFe_2O_4 ナノ粒子を混合した系である Fig. 5-10 a) および Fig. 5-10 c) では Fig. 5-5 a) に示す AlFe_2O_4 ナノ粒子単体系に比べ VA-CNT が均一に分布して成長したように見られた。またそれぞれ Fig. 5-5 c) および e) に示した様に均一に VA-CNT 膜が成長する NiFe_2O_4 ナノ粒子系および CoFe_2O_4 ナノ粒子系を混合した NiFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系では VA-CNT

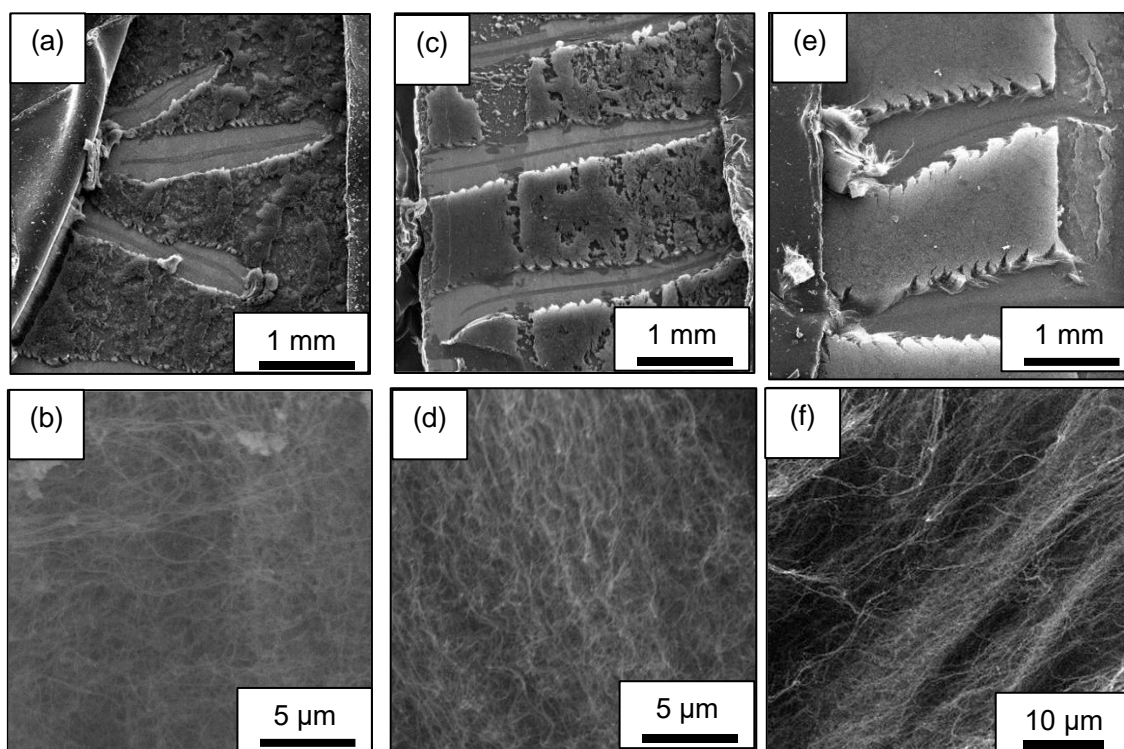


Figure 5-10. 水素還元温度 750°C にて a), b) AlFe_2O_4 ナノ粒子 - NiFe_2O_4 ナノ粒子混合系、c), d) AlFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系および e), f) NiFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系から成長させた VA-CNT の全体 SEM 像および拡大 SEM 像

は均一に形成されていた。また Fig. 5-10 b), d), f) に示される VA-CNT の配向傾向を見ると、 NiFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系の配向強度は 1.32 と強い配向性を示し、 AlFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系の配向強度は 1.20 であることから強い配向性を示し、 AlFe_2O_4 ナノ粒子 - NiFe_2O_4 ナノ粒子混合系の配向強度は 1.04 と無配向であることから、この順にランダムに VA-CNT が配向していたことでオストワルド熟成による VA-CNT 密度の低下が VA-CNT の平均高さに影響している可能性が高いことが分かった。

5.3 結言

本章では、まず AlFe_2O_4 ナノ粒子、 NiFe_2O_4 ナノ粒子および CoFe_2O_4 ナノ粒子からそれぞれ水素還元温度 500°C および 750°C にて成長させた VA-CNT の高さを比較した。結果として、水素還元温度 500°C の場合には NiFe_2O_4 ナノ粒子および CoFe_2O_4 ナノ粒子からは VA-CNT が成長せず、 AlFe_2O_4 ナノ粒子のみから VA-CNT が成長した。一方で、水素還元温度 750°C の場合には AlFe_2O_4 ナノ粒

子、 NiFe_2O_4 ナノ粒子および CoFe_2O_4 ナノ粒子のすべてで約 $100\ \mu\text{m}$ の高さをもつ VA-CNT を得られた。次に AlFe_2O_4 ナノ粒子、 NiFe_2O_4 ナノ粒子および CoFe_2O_4 ナノ粒子をそれぞれ 2 種類ずつ混合し CNT 成長を試みた所、ナノ粒子単体を用いた場合よりも VA-CNT は短尺化した。以上の結果から、単純に VA-CNT 成長に与える効果が異なるナノ粒子同士を混合しただけでは VA-CNT の長尺化は狙えないことが分かった。一方で、 AlFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系および AlFe_2O_4 ナノ粒子 - NiFe_2O_4 ナノ粒子混合系では AlFe_2O_4 ナノ粒子単体の場合に比べ VA-CNT が均一に成長したことから、ナノ粒子混合により VA-CNT 膜を均一化させる効果が確認できた。

参考文献

- [5-1] T. Sato, K. Nakamura, S. Takagiwa, M. Kushida, *Thin Solid Films*, 616, pp. 662-672 (2016).
- [5-2] S. Tamiya, T. Sato, M. Kushida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 57, Article 03EG15 (2018).
- [5-3] M. Bedewy, E.R. Meshot, A.J. Hart, *Carbon*, 50 (14), pp. 5106-5116 (2012).
- [5-4] P. B. Amama, C. L. Pint, S. M. Kim, L. McJilton, K. G. Eyink, E. A. Stach, R. H. Hauge, B. Maruyama, *ACS Nano* 4, p. 895 (2010).
- [5-5] D.J. Siegel, J. Hamilton, *Phys. Rev. B*, 68 (9), p. 094105 (2003).
- [5-6] V.L. Kuznetsov, D.V. Krasnikov, A.N. Schmakov, K.V. Elumeeva, *Phys. Status Solidi B*, 249, p. 2390 (2012).

第6章

総括

総括

本研究では VA-CNT 合成を通じて AlFe_2O_4 ナノ粒子の CNT 成長触媒としての性能を評価した。得られた知見は以下の通りである。

第 3 章では、それぞれ $7.3 \text{ nm}\phi$ および $5.1 \text{ nm}\phi$ と異なる粒径を持つ AlFe_2O_4 ナノ粒子を合成した。合成した AlFe_2O_4 ナノ粒子から触媒展開面積比を変化させつつ VA-CNT を成長させ、VA-CNT の高さ、内径および外径を比較した。得られた知見は以下の通りである。

- 小径 AlFe_2O_4 ナノ粒子 ($5.1 \text{ nm}\phi$) を用いた場合 (内径: $7.5 \text{ nm}\phi$ 、外径: $16 \text{ nm}\phi$)、大径 AlFe_2O_4 ナノ粒子 ($7.3 \text{ nm}\phi$) を用いた場合 (内径: $9.2 \text{ nm}\phi$ 、外径: $19 \text{ nm}\phi$ 、高さ: $20 \mu\text{m}$) に比べ内径および外径が小さい VA-CNT が成長した。
- 大径 AlFe_2O_4 ナノ粒子 ($7.3 \text{ nm}\phi$) を用いた場合、触媒展開面積比 1.0 でのみ VA-CNT の合成が確認できた。小径 AlFe_2O_4 ナノ粒子 ($5.1 \text{ nm}\phi$) を用いた場合、触媒展開面積比 1.0 - 0.05 の間ではほぼ一定の高さ (約 $100 \mu\text{m}$) を持つ VA-CNT を合成できた。小径 AlFe_2O_4 ナノ粒子から成長させた VA-CNT (高さ: 約 $50 \mu\text{m}$ – 約 $108 \mu\text{m}$) は大径 AlFe_2O_4 ナノ粒子から成長させた VA-CNT (高さ: \leq 約 $20 \mu\text{m}$) に比べ、すべての触媒展開面積比で長尺化した。

また、小径 AlFe_2O_4 ナノ粒子から触媒展開面積比を変化させつつ成長させた VA-CNT を、先行研究にてそれぞれ Fe_3O_4 ナノ粒子および CoFe_2O_4 ナノ粒子から成長させた VA-CNT と内径、外径、および VA-CNT の高さから比較を行った。得られた知見は以下の通りである。

- 触媒展開面積比 0.1 において小径 AlFe_2O_4 ナノ粒子から成長させた VA-CNT (高さ: 約 $106 \mu\text{m}$) は Fe_3O_4 ナノ粒子から成長させた VA-CNT (高さ: 約 $42 \mu\text{m}$) と比べ長尺化し、また CoFe_2O_4 ナノ粒子を用いて成長させた VA-CNT (高さ: 約 $114 \mu\text{m}$) と同程度の高さを示した。
- AlFe_2O_4 ナノ粒子から成長させた VA-CNT は Fe_3O_4 ナノ粒子および CoFe_2O_4 ナノ粒子から成長させた VA-CNT に比べ、より低い触媒展開面積比 0.05 での長尺な VA-CNT 成長が可能であった。

以上の結果から、 AlFe_2O_4 ナノ粒子を用いた場合、 Fe_3O_4 ナノ粒子にくらべ成長する VA-CNT の長尺化が見込めること、また CoFe_2O_4 ナノ粒子を用いる場合と比べ低コストで同程度の高さを持つ VA-CNT を得ることが可能であった。

第 4 章では、異なる水素還元温度、 500°C および 750°C にて処理した AlFe_2O_4

ナノ粒子から触媒展開面積比を変化させつつ VA-CNT を成長させ、内径、外径および VA-CNT の高さ変化を測定および比較した。得られた知見は以下の通りである。

- AlFe_2O_4 ナノ粒子のみを用いた LB 膜から成長した VA-CNT は水素還元温度が 500°C の場合 (高さ: 約 $409\ \mu\text{m}$) に、水素還元温度 750°C (高さ: 約 $99\ \mu\text{m}$) と比べ約 4 倍近く長尺化した。
- 水素還元温度 500°C では触媒展開面積比が減少するとともに水素還元温度 500°C の場合に VA-CNT の高さは急激に減少し、触媒展開面積比 0.2 以下では VA-CNT の成長は確認できなかった。
- 水素還元温度 500°C の場合、 AlFe_2O_4 ナノ粒子のクラスター化により触媒展開面積比 1.0 では長尺な VA-CNT が成長した一方で、触媒展開面積比の低下に伴いクラスター化が進行しなかったために VA-CNT が成長しなかった可能性がある。
- 水素還元温度 750°C の場合、水素還元時に AlFe_2O_4 ナノ粒子が溶解および再結晶化することで AlFe_2O_4 ナノ粒子の状態が変化したために、触媒展開面積比 1.0 - 0.05 の間で VA-CNT の高さがほぼ一定 (約 $100\ \mu\text{m}$) であった可能性が示唆された。

以上の結果から、水素還元時における AlFe_2O_4 ナノ粒子溶融の可否が触媒としてのナノ粒子の形状変化に影響し、結果 VA-CNT の高さ、内径および外径変化に寄与している可能性を示した。

第 5 章では、異なる触媒ナノ粒子、 AlFe_2O_4 ナノ粒子、 NiFe_2O_4 ナノ粒子、 CoFe_2O_4 ナノ粒子から VA-CNT 成長を行った。さらにそれぞれの触媒ナノ粒子に対し水素還元温度を 500°C および 750°C にて行い、成長させた VA-CNT の高さを比較した。さらに、 AlFe_2O_4 ナノ粒子、 NiFe_2O_4 ナノ粒子、 CoFe_2O_4 ナノ粒子を面積比が 1:1 になる様にそれぞれ 2 種類ずつ混合し、VA-CNT の高さ変化および VA-CNT 膜の均一性を比較した。得られた知見は以下の通りである。

- 水素還元温度 750°C の場合には AlFe_2O_4 ナノ粒子、 NiFe_2O_4 ナノ粒子、 CoFe_2O_4 ナノ粒子のすべてのナノ粒子から約 $100\ \mu\text{m}$ の高さを持つ VA-CNT が成長した。水素還元温度 500°C の場合には AlFe_2O_4 ナノ粒子のみから VA-CNT が成長した。
- AlFe_2O_4 ナノ粒子、 NiFe_2O_4 ナノ粒子および CoFe_2O_4 ナノ粒子をそれぞれ 2 種類ずつ混合し CNT 成長を試みた所、それぞれナノ粒子単体を用いた場合よ

りも VA-CNT は短尺化 (約 61 μm – 約 95 μm) した。結果から、単純に VA-CNT 成長に与える効果が異なるナノ粒子同士を混合しただけでは VA-CNT の長尺化は狙えないことが分かった。

- AlFe_2O_4 ナノ粒子 - CoFe_2O_4 ナノ粒子混合系および AlFe_2O_4 ナノ粒子 - NiFe_2O_4 ナノ粒子混合系では AlFe_2O_4 ナノ粒子単体の場合に比べ VA-CNT が均一に成長したことから、ナノ粒子混合により VA-CNT 膜を均一化させる効果が確認できた。

本研究における今後の展望

本研究では、長尺かつ CNT 間距離が制御可能な VA-CNT を簡便に合成でき、また量産化が可能な合成方法について研究した。先行研究では、LB 法および熱 CVD 法を用いつつ Fe_3O_4 ナノ粒子の代わりに CoFe_2O_4 ナノ粒子を用いることで量産化が可能なまま、より長尺な VA-CNT を得ることが出来たが、Co を使用することからコストが高い、また触媒展開面積比が 0.05 以下では VA-CNT が成長できないといった課題を抱えていた⁶⁻¹⁾。本研究ではこれらの課題を解決するために AlFe_2O_4 ナノ粒子を用いた。Al はバルクの状態で 2 $\$/\text{kg}$ と比較的安価であり、Co の価格である 52 $\$/\text{kg}$ と比べ約 0.04 倍の値段であることから AlFe_2O_4 ナノ粒子を用いて同程度の高さをもつ VA-CNT を成長できれば大幅なコストダウンを見込める。さらに Al は CNT 成長の際、Fe と同時に用いることで CNT 成長に不利なナノ粒子挙動を制限できることから CNT の長尺化が見込める⁶⁻²⁾。これらの理由から本研究において AlFe_2O_4 ナノ粒子から VA-CNT を成長させたところ、 CoFe_2O_4 ナノ粒子を用いた場合と同等の高さを持つ VA-CNT が得られ、さらに触媒展開面積比 0.05 の場合でも VA-CNT の成長が確認できた。このことから CoFe_2O_4 ナノ粒子の欠点である高コストおよび低触媒展開面積比での成長性を代替として AlFe_2O_4 ナノ粒子を用いることで改善できた。

また、660 $^\circ\text{C}$ と比較的低い融点を持つ金属である Al を Fe の合金として用いた所、融点を超える 750 $^\circ\text{C}$ での水素還元では AlFe_2O_4 ナノ粒子から Al が溶融し Al 層を形成することが示唆され、LB 膜中の AlFe_2O_4 ナノ粒子量を減少させた場合でもほぼ一定の高さを持つ VA-CNT を成長させることが出来た。融点を超えない 500 $^\circ\text{C}$ での水素還元では AlFe_2O_4 ナノ粒子がクラスター化する可能性が示唆され、結果として小径・長尺な VA-CNT を得ることが出来た。この結果からナノ粒子の粒径を制御するだけでなく、水素還元温度を制御することで CNT の直径を制御できることが明らかになった。750 $^\circ\text{C}$ 以下の加熱では融点が高いこと

からナノ粒子の溶融が発生しない CoFe_2O_4 ナノ粒子および NiFe_2O_4 ナノ粒子を用いた場合には、 750°C での水素還元では AlFe_2O_4 ナノ粒子と同程度の高さを持つ VA-CNT が成長したが、 500°C での水素還元ではナノ粒子の水素還元が十分に行われなかったために VA-CNT が成長しなかったと考えられる。以上の結果から、低い融点を持つ金属 (Al) を Fe の合金として用いたナノ粒子から VA-CNT を成長させる場合、VA-CNT 成長触媒として活性を示すものの高い融点を持つ金属 (Co, Ni) を Fe の合金として用いたナノ粒子よりも水素還元時の反応性が高く、低温・短時間でも十分に水素還元が行われることで VA-CNT の長尺化に悪影響をおよぼし直径の肥大化・ランダマイズ化を引き起こすナノ粒子の熱凝集を抑制でき、またナノ粒子のクラスター化による小径および長尺な VA-CNT 成長が期待できることが示唆された。このことから Al の代用品として同程度の融点を示す Mg (融点: 650°C) や Al 以下の融点を示す Zn (融点: 420°C) や Sn (融点: 232°C) を Fe の合金として用いた場合、水素還元効率が上昇することで、さらに水素還元の低温化・時間短縮が出来る可能性が判明した。

Fe とともに Al を CNT 成長触媒として用いた場合 CNT の長尺化が見込めるとして、多くの研究者が基板上に形成した Al 層の上に触媒として Fe 層もしくは Fe ナノ粒子を形成および担持させ CNT 成長を行っている^{6-2),6-3)}。本研究では Fe とともに Al を AlFe_2O_4 ナノ粒子として合成することで同様の効果を得られた。このことから基板上に Al を担持するだけでなく、CNT 成長触媒であるナノ粒子に対し Al を担持することで CNT 成長を促進できる可能性が示された。実際に、Wang らは基板上に形成した Fe_3O_4 ナノ粒子に対し Al_2O_3 層をコーティングすることでむき出しの Fe_3O_4 ナノ粒子から VA-CNT を成長させた場合に比べ、ナノ粒子の単分散化およびそれに伴う VA-CNT の長尺化が認められたことを報告している⁶⁻⁴⁾。このことから基板に対して Al を担持するほかに、触媒ナノ粒子に Al を担持する方法も VA-CNT の成長促進に効果的であることが判明した。

以上から、本研究では CNT 成長触媒の選択が VA-CNT の長尺化に重要であること、CNT 成長触媒として Fe に加え Al を基板上に担持するだけでなくナノ粒子に組み込むことで CNT 成長を促進できることを改めて示した。また Co の代わりに Al を Fe の合金として使用することでコストを下げつつも同程度の高さを持つ VA-CNT が得られること、得られる VA-CNT の直径がナノ粒子の粒径だけでなく水素還元によるナノ粒子の状態変化により大きく左右され、またナノ粒子の状態変化に伴い VA-CNT の高さも大きく変化することを新たに示した。

CNT の理論上機械的強度は他の材料と比べてはるかに高い一方で、実際の CNT 機械的強度は現時点では理論値よりも大きく下回っていることが多い。これを解消するために高アスペクト比、つまりより長尺な CNT 成長方法が産業分野への応用には重要となってくる⁶⁻⁵⁾。本成果を軸として、さらに CNT 成長時にコールドガス法やスーパーグロース法といった手法を組み込むことでミリメートルオーダーやセンチメートルオーダーといった、さらに長尺な VA-CNT の量産を実現できると考える^{6-6), 6-7)}。

また本研究から得られた知見から、得られた VA-CNT の PEFC および電気二重層キャパシタへの応用を考える。

PEFC に VA-CNT を応用する際の条件として、Murata ら⁶⁻⁸⁾は、VA-CNT を PEFC に適用する場合、CNT の凝集を防ぎつつ連続した細孔構造を維持するために、Pt 触媒を担持する表面積の確保のために直径が 20 nmφ 以下および高さが 50 μm 以上であること、またアイオノマーコロイドの浸漬に必要な CNT 間距離が 150 nm 以上が望ましいと述べている。本研究では、小径 AlFe₂O₄ ナノ粒子 (5.1 nmφ) を用いた場合、750°C の水素還元処理で高さが約 53 μm - 約 108 μm、また直径が約 15 nm の VA-CNT を得ている。さらに 500°C にて水素還元を行った場合、高さが約 96 μm - 約 409 μm、また直径が約 10 nm - 約 15 nm の VA-CNT を得られた。先述した Murata ら⁶⁻⁸⁾の条件と比較すると、VA-CNT の直径および高さ条件は達成している。一方でアイオノマー浸漬に必要な CNT 間距離は経験的な値として 150 nm であると述べられていることから、直径が約 10 nm ~ 約 15 nm の VA-CNT を用いる場合、本数密度に換算すると約 $39 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 以下である必要がある。この条件を達成するには触媒展開面積比を 0.0018 以下に設定する必要があるが、今回の結果では触媒展開面積比 0.01 以下では VA-CNT が成長しなかった。先行研究⁶⁻⁹⁾では VA-CNT が触媒ナノ粒子から 1:1 で成長すると仮定し、VA-CNT の本数密度を CNT 成長後の基板上残存ナノ粒子密度として算出しており、本研究では水素還元温度 750°C の場合この仮定が成り立つが、水素還元温度 500°C ではクラスター化したナノ粒子から VA-CNT が成長すると仮定しているため、VA-CNT が触媒ナノ粒子から 1:1 で成長するといった仮定は成り立たないと考えられる。水素還元温度 750°C の場合、触媒展開面積比 1.0 および 0.1 では基板上残存ナノ粒子密度はそれぞれ約 $7.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ および約 $6.3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ であり、触媒展開面積比 1.0 および 0.1 の場合におけるそれぞれの CNT 本数密度について理論値では約 $2.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ および約 $2.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ であること

から実際の本数密度は理論値と比べて低下していると考えられる。一方で、触媒展開面積比を変化させたにもかかわらず基板上残存ナノ粒子密度はあまり変化せず、また必要な CNT 本数密度に比べ値が高いことから条件を達成していなかった。また VA-CNT の本数密度が $1.0 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ を下回ると CNT が互いに支えあうことが出来ないため、VA-CNT として立ち上がることが出来ないと示唆されている^{6-10), 6-11)}。このことから逆説的に水素還元温度 750°C では触媒展開面積比 0.01 では VA-CNT が成長せず触媒展開面積比 0.05 では VA-CNT が成長したことから触媒展開面積比 0.05 の場合には CNT 本数密度は $1.0 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ に近い値を示す可能性がある。以上の結果から実際に CNT 本数密度を算出する必要があり、今後は TEM または SEM による断面の直接観察や空間分解小角 X 線散乱 (SAXS) および X 線減衰測定による本数密度測定を行う必要がある^{6-12), 6-13)}。

次に電気二重層キャパシタへの応用を考える。先述の通り、Al を基板として用いた場合には CVD 時に Al が溶解するため VA-CNT を得ることは難しい。本研究では AlFe_2O_4 ナノ粒子累積 LB 膜を用いて 750°C での水素還元を行った場合、 AlFe_2O_4 ナノ粒子から Al が溶解し Al 層を形成する可能性が示された。これは今回用いた SiO_2 基板上に Al 基板が形成され、Al 基板から VA-CNT が成長しているとみなすことが出来るため、 SiO_2 基板と Al 層を分離できれば VA-CNT を成長させた Al 基板が作成可能である。また、 AlFe_2O_4 ナノ粒子を用いる場合には LB 膜が形成可能であり 750°C での加熱で形状が変化しない材料であれば用いることが可能と考えられるため、様々な材質を基板として用いることが出来ると思われる。

参考文献

- [6-1] T. Sato, K. Nakamura, S. Takagiwa, M. Kushida, *Thin Solid Films*, 616, pp. 662-672 (2016).
- [6-2] P. B. Amama, C. L. Pint, S. M. Kim, L. McJilton, K. G. Eyink, E. A. Stach, R. H. Hauge, B. Maruyama, *ACS Nano* 4, pp. 895 (2010).
- [6-3] S. Takagiwa, O. Kanasugi, K. Nakamura, M. Kushida, M., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 16, pp. 3289- 3294 (2016)
- [6-4] X. Wang, P. J. Krommenhoek, P. D. Bradford, B. Gong, J. B. Tracy, G. N. Parsons, T. J. Luo, Y. T. Zhu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3, pp. 4180-4184, (2011).
- [6-5] Q. Liu, X. Shi, Q. Jiang, R. Li, S. Zhong, R. Zhang, *EcoMat*, 3, p. e12118 (2021).
- [6-6] P. B. Amama, C. L. Pint, L. McJilton, S. M. Kim, E. A. Stach, P. T. Murray, R. H. Hauge, B. Maruyama, *Nano Lett.*, 9 (1), pp. 44-49 (2009).

- [6-7] H. Sugime, T. Sato, R. Nakagawa, T. Hayashi, Y. Inoue, S. Noda. *Carbon*, 172, pp. 772-780 (2021).
- [6-8] S. Murata, M. Imanishi, S. Hasegawa, R. Nambe, J. *Power Sources*, 253, pp. 104-113 (2014).
- [6-9] K. Nakamura, N. Kuriyama, S. Takagiwa, T. Sato, M. Kushida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 55, p. 03DD06 (2016).
- [6-10] M. Bedewy, E. R. Meshot, H. Guo, E. A. Verploegen, W. Lu, A. J. Hart, *J. Phys. Chem. C*, 113, pp. 20576-20582 (2009).
- [6-11] M. Bedewy, B. Farmer, A. J. John Hart, *ACS Nano*. 8, pp. 5799-5812 (2014).
- [6-12] P. L. Chen, J. K. Chang, F. M. Pan, C. T. Kuo, *Diamond Relat. Mater.*, 14, pp. 804-809 (2005).
- [6-13] M. Bedewy, E. R. Meshot, A.J. Hart, *Carbon*, 50 (14), pp. 5106-5116 (2012).

謝辞

この研究は千葉大学大学院融合理工学府先進理化学専攻共生応用化学コースにおいて、2020年4月から2023年3月までの3年間に行ったものです。

本研究の審査を努めていただきました主審査員の岸川 圭希教授、副審査員の関実教授、山田 泰弘准教授、ならびに串田 正人教授に深く感謝いたします。

本研究について、博士課程の学生としてふさわしい人間となるように基礎概念から学会発表や論文の投稿等まで様々な事をご指導していただき、また研究室生活を充実させるよう日々気を配っていただき、真摯な態度で接していただいた串田 正人教授に深く感謝いたします。

本研究について FE-SEM の観察についての助力や貴重なアドバイスなどを頂きました小島 隆准教授に深く感謝いたします。

千葉大学 画像科学科の柴 史之准教授には TEM 装置を提供していただき様々なご指導をいただきました。深く御礼申し上げます。

ともに研究を進め、普段の生活においてもお世話になりました共生 17 研究室の皆様へ深く感謝いたします。

最後に、筆者の研究生活を暖かく支えてくれた家族に心から感謝の意を表します。

研究業績の一覧

1. レフリーのある学術論文

- [1] Shohei Sakurai, Mayu Iida, Kosei Okunuki, Masahito Kushida
Vertically aligned carbon nanotubes grown from Langmuir-Blodgett films with nano alloy particles. Japanese Journal of Applied Physics 第 61 巻 p. SD1026 (2022 年 6 月掲載)
- [2] Shohei Sakurai, Mayu Iida, Kosei Okunuki, Masahito Kushida
Effect of the state of catalytic nanoparticles on the growth of vertically aligned carbon nanotubes. IEICE Transactions on Electronics 第 106 巻 第 6 号 p. - (2023 年 6 月掲載予定)

2. 国際学会での発表

- [1] Shohei Sakurai, Mayu Iida, Kousei Okunuki, Masahito Kushida
Vertically aligned carbon nanotubes grown from Langmuir-Blodgett films with nano alloy particles. MNC 2021 (Oct 26- 29, Online)
- [2] Taiga Mitsuda, Kei Miyakawa, Shohei Sakurai, Masahito Kushida
Fabrication and evaluation of Polymer actuator using polyaniline. MNC 2021 (Oct 26- 29, Online)
- [3] Shohei Sakurai, Mayu Iida, Kousei Okunuki, Masahito Kushida
Effect of the state of catalytic nanoparticles on the growth of vertically aligned carbon nanotubes
12th International Symposium on Organic Molecular Electronics (May 26 - 28, 2022, Kanagawa, Japan)

3. 国内学会での発表

- [1] 櫻井 翔平、福士 竜大、宮川 慧、高濱 悠一郎、串田 正人、Langmuir-Blodgett 膜を応用した AlFe_2O_4 ナノ粒子より成長させた垂直配向カーボンナノチューブに圧縮率がおよぼす影響、第 68 回応用物理学会春季学術講演会 (2021 年 3 月 16 日、オンライン)
- [2] 宮川 慧、高濱 悠一郎、櫻井 翔平、串田 正人、ポリアニリン複合高分子アクチュエータの作製と特性評価、第 68 回応用物理学会春季学術講演会 (2021 年 3 月 16 日、オンライン)
- [3] 高濱 悠一郎、宮川 慧、櫻井 翔平、串田 正人、単層型および積層型アクチュエータの作製と特性評価、第 68 回応用物理学会春季学術講演会 (2021 年 3 月 16 日、オンライン)
- [4] 櫻井 翔平、飯田 真由、奥貫 航星、串田 正人、燃料電池内担持触媒用 CNT における成長率の変化、第 82 回応用物理学会秋季学術講演会 (2021 年 9 月 13 日、オンライン)

- [5] 飯田 真由、櫻井 翔平、筒井 達也、奥貫 航星、大咲 直也、串田 正人、
NiFe₂O₄ ナノ粒子 LB 膜を用いた CNT の合成と構造評価、第 82 回応用物理学会秋季学術講演会 (2021 年 9 月 13 日、オンライン)
- [6] 蜜田 大雅、宮川 慧、櫻井 翔平、串田 正人、ポリアニリン複合高分子アクチュエータの作製と評価、第 82 回応用物理学会秋季学術講演会 (2021 年 9 月 13 日、オンライン)
- [7] 櫻井 翔平、飯田 真由、奥貫 航星、串田 正人、AlFe₂O₄ ナノ粒子を用いた LB 膜からの垂直配向 CNT 成長、第 69 回応用物理学会春季学術講演会 (2022 年 3 月 23 日、オンライン)
- [8] 飯田 真由、櫻井 翔平、奥貫 航星、串田 正人、NiFe₂O₄ ナノ粒子 LB 膜を用いた VA-CNT の合成と成長評価、第 69 回応用物理学会春季学術講演会 (2022 年 3 月 23 日、オンライン)
- [9] 蜜田 大雅、大咲 直也、櫻井 翔平、串田 正人、電解質膜の作製条件模索とそのアクチュエータの特性評価、第 69 回応用物理学会春季学術講演会 (2022 年 3 月 23 日、オンライン)