

<p>サブテーマ名：I-1 制御された合成プロセスと大量合成装置開発 小テーマ名：I-1-1 カーボンナノコイルの大量合成装置・プロセスの開発</p>
<p>サブテーマリーダー：日新電機(株) 技術開発研究所 プロセス研究センター 研究員 東 勇吾 研究従事者：(財)大阪科学技術センター 雇用研究員 岡崎 信治・山中 祐</p>
<p>研究の概要、新規性及び目標</p> <p>①研究の概要</p> <p>1 炉内温度によるCNC合成過程のモニタリング法の開発 流動床CVD法によるCNC合成において、炉内温度および温度コントローラーの電力指示値により、CNC成長過程のモニタリングおよび合成された生成物の形状のある程度の予測ができることが分かった。また、CVD中の炉内の生成物流動停止といった生成物の動きもモニターできることが分かった。</p> <p>2 生成物形状による先端炭化物触媒の構造調査 CNC以外の生成物（直線形状の生成物、二重らせん生成物、生成物が嵩高く成長しない）が成長したときの、それぞれの生成物先端に存在する炭化物触媒の構造を調査し、生成物により炭化物触媒は形状に関わりなく立方晶のFe-In-Sn炭化物であり、触媒中のIn、Snの組成に違いがあることがわかった。</p> <p>②研究の独自性・新規性</p> <p>1 炉内温度によるCNC合成過程のモニタリング法について 流動床CVD法によるCNT合成では炉内温度を測定することが報告されているが、炉内温度による成長過程モニタリングに関する報告はなく、流動床CVD法という枠組みで考えても炉内温度による合成過程のモニタリングは新規性および独自性は高いと思われる。</p> <p>2 生成物形状による炭化物触媒の構造調査について 以前より、CNC形状となる先端の炭化物は立方晶Fe-In-Sn炭化物であることは報告されていた。 しかしながら、詳細に調査するとFe-In-Sn触媒から成長する生成物は形状に依らずFe-In-Sn炭化物であり、先端触媒に存在するInやSnの組成により形状が分離できることは今回新たに分かったことである。</p> <p>③研究の目標 フェーズII</p> <p>1 流動床CVDプロセスの再現性を検証し、同一触媒バッチを用いたCNC合成量を±10%以内にする。</p> <p>2 プロセスモニタープロファイルから得られる情報を科学的観点により検証する。</p> <p>3 CVD不安定要素やCNC大量合成時の触媒への影響を調べ、成長状態改良のために指標とする。</p>
<p>研究の進め方及び進捗状況</p> <p>1 炉内温度によるCNC合成過程のモニタリング法の開発 流動床CVD法におけるCNC合成のモニタリングを行うことができれば、合成バラツキ（合成量や生成物のバラツキ）に関して、どのような影響によりバラツキが生じるかの指針を得ることができると考えられる。流動床CVD法における炉内温度を測定すると、炉内温度が規則性のある上昇および下降を示すことが分かり、この上昇、下降を詳細に調べることにより、炉内温度によるCNC成長のモニタリングができると考えた。炉内温度の上昇・下降でCNC成長がどのような成長の過程を経ているかを炉内温度が特徴のある極大および極小を示す時間でCVDを止め（カーボンソース供給および炉加熱の停止）、それぞれのCVD時間での生成物の状態を調査した。その結果、CNC成長は①炭化物触媒生成過程、②CNC成長前期過程、③CNC成長後期過程、④嵩増加による流動変化、の過程を経ていることが分かった。また、これらの過程のうち、①の炭化物触媒生成過程における炉内温度の上昇下降の仕方が、合成後の生成物の形状により違うことも分かった。さらに、④の嵩増加による流動変化の過程において炉内温度および温度コントローラーの電力指示値の急激な変動が生じることがあり、この現象が起こる前後で生成物の流動状態を調べると、変動が生じる前は生成物の流動が見られ、変動が生じた後は生成物の流動が見られなくなり、この変動が生成物の炉内で流動停止したことを示すことが分かった。</p> <p>2 生成物形状による炭化物触媒の構造調査</p>

流動床CVD法において、形状の異なる生成物が成長することがあるが、このような生成物の形状が異なるのは、生成物先端の炭化物触媒の構造の違いによると考え、その構造について詳細に調査した。本検討は、共同研究機関である日新電機㈱と共同にて行った。Fe-In-Sn触媒を用いた流動床CVD法において成長する生成物は、①直線的な繊維生成物、②二重らせん形状の生成物、③CNC、④合成後の嵩密度が高い場合に見られる生成物、に分類され、これらについて炭化物触媒の結晶構造および組成について調べた。その結果、①から④のいずれにおいても、炭化物の結晶構造は立方晶で、炭化物はFe-In-Sn炭化物であると同定された。一方、炭化物に含まれるInおよびSn組成については形状により分離できることが分かった。このことから、炭化物中のInやSnの組成が生成物の形状に影響していることが分かった。

主な成果
 具体的な成果内容：
 ① 流動床CVD法によるCNC合成中の炉内温度を測定することにより、CNC成長過程および生成物流動状態をモニターできることが分かった。
 ② 生成物先端の炭化物触媒の構造を調べた結果、いずれの形状であっても炭化物の結晶構造は同じ（立方晶Fe-In-Sn炭化物）であり、InおよびSnの組成が生成物により分類できることが分かった。
 特許件数：2件

研究成果に関する評価
 1 国内外における水準との対比
 CVDプロセスのモニターが炉内温度測定によりできることは、流動床CVD法による炭素生成物成長においても国内外に報告例はなく、また、炉内温度測定というのは簡便な方法であり、その他の流動床CVD法にも安価な設備で適用可能であると思われる高い水準であると言える。生成物先端の炭化物触媒構造の調査は、これまでの「Fe-In-Sn炭化物であればCNCが成長する」という既成概念を覆すことになり、炭化物中のInおよびSn組成が異なることと生成物形状が異なることが新たに見出されたことで、CNC成長メカニズム解明にかなり近づいた。これまで、CNC合成において、実験的にここまで成長メカニズムに近づけた例はほとんど無い。
 2 実用化に向けた波及効果
 安価な設備で可能な炉内温度によるプロセスモニタリングが可能となったことで、合成バッチによる成長のバラツキをモニターすることも可能でバラツキ要因の特定が安易になると考えられる。また、炉内での生成物詰まりなどのトラブルも大きな事故に繋がる前に成長をストップさせるなどできるため、安全対策面での効果も期待できる。

残された課題と対応方針について
 CNC成長の一般則の構築が課題として残っており、本研究で見出したプロセスモニタリングや炭化物触媒構造調査について、さらに詳しく調査する必要がある。炉内温度モニタリングによる生成物形状の予測は可能となったと思われるが、合成量バラツキとの関連性についてはもう少し調べる必要がある。

	J S T負担分 (千円)							地域負担分 (千円)							合計
	16年度	17年度	18年度	19年度	20年度	21年度	小計	16年度	17年度	18年度	19年度	20年度	21年度	小計	
人件費	141	4,631	3,509	2,334	4,519	4,254	19,388	0	0	0	0	0	0	0	19,388
設備費	2,030	0	0	29,700	4,043	0	35,773	0	0	0	0	0	0	0	35,773
その他研究費 (消耗品費、 材料費等)	1,708	5,832	1,279	7,608	3,956	951	21,334	0	0	0	0	0	0	0	21,334
旅費	7	155	148	14	56	11	391	0	0	0	0	0	0	0	391
その他	12	216	212	285	225	211	1,161	0	0	0	0	0	0	0	1,161
小計	3,898	10,834	5,148	39,941	12,799	5,427	78,047	0	0	0	0	0	0	0	78,047

代表的な設備名と仕様 [既存 (事業開始前) の設備含む]
 J S T負担による設備：カーボンナノコイル(CNC)合成試験装置(特別仕様品)、排ガス除害装置
 地域負担による設備：

※複数の研究課題に共通した経費については按分してください。