

<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-1-2 カーボンナノコイル大量合成用触媒の開発</p>
<p>サブテマリーダー： 大阪府立産業技術総合研究所 化学環境部 主任研究員 久米 秀樹 研究従事者： 大阪府立大学大学院工学研究科 教授 秋田 成司、助教 潘 路軍、 北辰 章吾、金田 亮、藤田 博</p>
<p>研究の概要、新規性及び目標</p> <p>①研究の概要 CNC 高速成長のため必要な触媒の組成、分散状態、構造および成長初期過程を調べ、流動床 CVD プロセスにフィードバックする。</p> <p>②研究の独自性・新規性 コンビナトリアル的手法を用いて Fe-In-Sn 系薄膜触媒にさらに第4元素である Co を添加することで約2倍の成長速度が達成できる成長条件を見いだしており、さらに条件の最適化とともに、水添加の影響について検討する。これらから CNC 合成量 (80%純度) 400g/h (133g/h×3本) を実現する高活性触媒開発のための知見を得ることを目標とする。</p> <p>③研究の目標</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1 水分量依存性 CVD ガス中に含まれる水分量の成長に及ぼす影響について検討する。</li> <li>2 担持体上への薄膜触媒形成技術の検討 触媒には Fe-In-Sn-Co 系の4元系触媒を用いる。薄膜触媒形成にはスパッタ堆積法もしくは薄膜コーティングにより触媒を担持体粒子に展開し形成する。</li> <li>3 触媒形成法の差異の検討 湿式触媒、スパッタ薄膜触媒において成長初期過程をその場観察し、触媒の形態の違いの成長に及ぼす影響について検討し、何が CNC 成長の鍵になっているかの知見を得る。</li> </ol>
<p>研究の進め方及び進捗状況</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1 水分量依存性 <ol style="list-style-type: none"> <li>(a) CVD ガス中に含まれる水分量の成長に及ぼす影響 昇温時に水分を添加することで CNC 成長に寄与する触媒の酸化状態を制御できることを明らかにした。 X線回折、AFM 観察などの水分量依存性に関するデータを収集・検討し、Co を含む場合には水分濃度の増減によって Fe, Co が酸化される度合いが変化したと考えられる。</li> <li>(b) メカノケミカル法による担持体付き触媒に関する検討 メカノケミカル法による担持体付き触媒に関する検討した。先の結果と同様、昇温時の水分が触媒の酸化状態に影響を与え CNC 成長に大きな影響があることを明らかにした。</li> </ol> </li> <li>2 担持体上への薄膜触媒形成技術の検討 <ol style="list-style-type: none"> <li>(a) メカノケミカル法による担持体付き触媒に関する検討 [(1)-(b)と重複] 担持体付き触媒の横型炉での CVD の検証を行った。</li> <li>(b) Co 添加触媒を担持粒子に展開 スパッタ堆積法により触媒を担持粒子上に形成し、CNC を成長させ評価したが、最適化は行っていない。</li> </ol> </li> <li>3 触媒形成法の差異の検討 <ol style="list-style-type: none"> <li>(a) スパッタ薄膜触媒の堆積順序に関する影響 Fe-Sn の2元系触媒において順序を入れ替えてその効果を検討した結果、酸化状態が異なることがわかった。</li> <li>(b) 成長初期への Co 助触媒の効果 X線回折、AFM 観察などの基礎データを収集し検討を進めた。その結果 Co が CNC 成長初期において鉄触媒の炭化を促進することが明らかになった。</li> <li>(c) メカノケミカル法による担持体付き触媒に関する検討 [(1)-(b)と重複] メカノケミカル法と薄膜触媒の差違について検討したところ、水分量の影響の出方が異なることが明らかになった。</li> </ol> </li> </ol>

主な成果  
 具体的な成果内容

- 水分量依存性
  - Fe-In-Sn-Coの4元系触媒で、昇温中にのみ水分添加することで最大のCNC成長量を実現。
  - メカノケミカル法による担持体付き触媒で、昇温中に50ppm以上の水分を添加すると安定してCNCが成長した。
- 担持体上への薄膜触媒形成技術の検討
  - メカノケミカル法による担持体付き触媒で、粒子状触媒を横型炉に導入するため石英ホルダの製作と実験条件の摺り合わせを行い成長条件の最適化を行った。
  - Co添加触媒を担持粒子に載せてCVDしたところ、CNCは合成できたが、CNC純度が低く、炭化繊維物が多く成長していた。
- 触媒形成法の差異の検討
  - Fe-Sn-Co系の3元薄膜系触媒においてFe/Coの堆積順序を変化しCNCの成長状態を検討した。ここで、触媒組成比についてはコンビナトリアル的な手法で検討した。その結果、触媒堆積順序を変更すると、最適触媒組成が異なることが分かった。層構造においてFeが上層、下層に位置することでCNC合成に影響があるか検証した結果、何れの場合もCNCが合成されたのはFe:4nm以上のエリアであった。
  - CoがCNC成長初期において鉄触媒の著しい炭化を促進することが明らかになった。

研究成果に関する評価

- 国内外における水準との対比
 

CNC高速成長のため必要な触媒の組成、分散状態、構造および成長初期過程の研究は、ナノサイズの物質の成長過程には必ず調べられるべき重要な要素であるにもかかわらず、国内外ともにほとんどなされていなかった状態と言って良い。
- 実用化に向けた波及効果
 

実用化の際に必要な大量のCNCを合成するには高速合成が不可欠であり、本研究で得られた触媒組成、分散状態、構造および成長初期過程の基礎的かつ学術的知見がブレークスルーを生む重要な指針を与えるものと考えられる。

残された課題と対応方針について

- 水分量依存性
  - CVDガス中に含まれる水分量の成長に及ぼす影響について検討。  
定性的なことは明らかになってきたが具体的な変化やメカニズムについて検討する。
- 担持体上への薄膜触媒形成技術の検討
  - Co添加触媒を担持粒子に展開。CVD条件の最適化を行う。  
また、均一な担持のため担持中に担持体を回転させるなどの機構の導入を行う。
- 触媒形成法の差異の検討
  - スパッタ薄膜触媒の堆積順序を変化しCNC成長への影響を検討。  
定性的なことは明らかになってきたが、具体的な変化やメカニズム・4元系等について検討する。

	JST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	0	0	0	0	0	0	0	990	1,639	0	0	0	0	2,629	2,629
設備費	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
その他研究費 (消耗品費、 材料費等)	0	0	409	2,160	2,500	1,300	6,369	0	0	0	0	0	0	0	6,369
旅費	0	0	0	0	0	0	0	10	29	0	0	0	0	39	39
その他	0	0	8	0	750	0	758	0	0	0	0	0	0	0	758
小計	0	0	417	2,160	3,250	1,300	7,127	1,000	1,668	0	0	0	0	2,668	9,795

代表的な設備名と仕様 [既存 (事業開始前) の設備含む]  
 JST負担による設備：  
 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。