

<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： 大阪大学大学院 工学研究科 講師 平原 佳織</p>
<p>研究の概要、新規性及び目標</p> <p>①研究の概要</p> <p>高活性触媒開発の指針として、成長初期過程のCNC成長効率向上に着目し、電子顕微鏡観察を主体とした基礎的検討を行う。アセチレンガス導入直後のCNC成長初期過程では、担持材質と触媒の相互作用が、成長効率を大きく左右するとの見通しを得たことから、電子顕微鏡を用いた構造解析によりその要因を明らかにするとともに触媒本来の持つ活性の高さを明らかにし、それを十分に活かせる担持材質の探索を行った。さらに、高価なInに代わる元素を導入した新規組成触媒を探索する。これらの成果を最終的に組み合わせながらプロセス時間、原材料ともに無駄を低減したCNC成長が実現できる合成条件を調べ、担持材質と触媒の相互作用の観点から、CNC合成量（80%純度）400 g/hを達成するための高活性触媒開発の基礎的知見を得る。</p> <p>②研究の独自性・新規性</p> <p>流動床プロセスにおいてCVD開始から実際にCNC成長が確認されるまでのタイムラグ（インダクション時間）があることや、基板法、流動床法ともに、CVD後には成長したCNCと担持材質との間に触媒金属と黒鉛上物質からなる高密度な層状構造（炭化層）が形成されることが経験則上明らかになっていた。それらがともにプロセス時間、原料の浪費であることとらえたこと自体がまず新しい点である。さらに、それらの要因が、本来反応とは無関係なはずと考えられている基板材質が触媒構造のゆらぎに何らかの作用があることに着目し、触媒粒子1個レベルの構造変化という視点からグラム単位のマクロな合成系全体の無駄を排除するための原因を探った点も、電子顕微鏡研究ならではの独自性ある研究といえる。その結果を活かし、最終的に、新しい触媒組成や担持方法を提案するに至った。</p> <p>③研究の目標</p> <p>フェーズ I</p> <p>1) インダクション時間をなくす 2) 不活性触媒の除去 3) 触媒能力の均一化を目指して、Sn-Fe-O系触媒における、CNC成長開始時の触媒(=熟した触媒)のキャラクタリゼーションを行い、CNCの高速合成に適する「熟した触媒」の状態を明らかにすることを目的とする。</p> <p>1 成長初期の各段階における触媒粒子について、形状・組成などの構造解析を行う。 2 CNCの成長しない(失活した)触媒粒子とCNCが成長した触媒粒子との構造の違いを調べる。</p> <p>フェーズ II</p> <p>電子顕微鏡観察を主体とした触媒と担持粒子の相互作用に関する基礎的検討を行う。最終的に、担持材質と触媒の相互作用の観点から、触媒そのものの活性向上によるCNC収率向上とプロセス時間短縮の両面からCNC合成量（80%純度）400g/h（133g/h×3本）を達成するための高活性触媒開発の基礎的知見を得ることを目標とする。</p> <p>1 CNC合成装置でインダクションタイムの短縮が狙え、かつ触媒活性を高める担持材質の探索 2 成長初期過程における流動床CVDプロセスで使用する触媒と担持粒子の相互作用についての評価を行い、インダクションタイムの由来を明らかにする。 3 Fe-In_xMg_{1-x}-Sn-Co触媒のCVD条件の探索および電子顕微鏡観察を主体とする成長初期過程の解明</p>
<p>研究の進め方及び進捗状況</p> <p>I - 1 Fe-Sn系触媒をSi基板に担持した電子顕微鏡観察の行える系を作製し、これを用いたCVD合成を行った。CVD開始直後1秒単位での生成物を取り出し、触媒構造の解析を行った。</p> <p>I - 2 CNC成長に寄与した触媒粒子は基板から突出するように成長したCNC先端にあることから、それらの粒子と、CVD後に基板上に残留した(=CNC成長に寄与しなかった)触媒粒子についてそれぞれEDXによる元素分析を行い、組成に明らかな違いがあることを明らかにした。</p> <p>II - 1 担持材質の組成により、同じ触媒を用いてもインダクション時間が変化することを明らかにした。また、流動床プロセスで担持粒子として適用可能とされるアルミナの表面改質を試みた。</p> <p>II - 2 現行法で用いていた担持材質（アルミナ）と同組成の薄膜基板を作製し、Fe-Sn系触媒と接触</p>

した部分について、電子顕微鏡観察、像観察、組成分析による構造解析を行うことにより、成長初期過程における基板材質の影響の存在を明らかにした。

II-3 Mg, Coを採用することにより、高価なInを用いずに、従来法と同等以上のCNC生成量が得られるCVD条件を明らかにした。また、II-1で検討した基板材質と組み合わせた上で、成長初期過程でインダクション時間を要しない合成を可能とする触媒担持条件を提案した。

主な成果

- 触媒粒子の構造変化過程の観察から、CVD開始後わずか1秒で形状が変化し、5秒で粒子表面にCNC初期構造である黒鉛層が析出することが明らかになり、触媒そのものに由来するインダクション時間は、きわめて短いことが明らかになった。
- 現行プロセスにおけるインダクション時間は、触媒を担持するアルミナが還元されてSnと結合したために触媒中のSnが欠乏し、その結果として炭化層と呼ばれる不純物が形成されることに起因することを見いだした。代替担持材質として、シリカや、窒化ケイ素が有効であることを明らかにした。また、アルミナ表面に酸化錫層をあらかじめ形成することによって、アルミナの影響を低減することに成功した。
- Fe-In_xMg_{1-x}Sn-Co触媒を用いたとき、Mg-In混合比によってコイル形状が制御できることが見いだされた。
- Fe-Mg-Sn-Co触媒および酸化錫層をコートしたアルミナ基板を用いることにより、炭化層をほぼ形成することなく、高効率でCNCが合成できることを明らかにした。CVD開始後15分間で成長したCNCの長さは60μm以上で、従来系を用いたときの約3倍の成長速度を実現した。

特許件数：1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
 大量合成に資する湿式触媒を採用したCNC合成プロセスにおいて、今回着目した成長初期過程および担持材質との相互作用についての構造解析研究は、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。

2 実用化に向けた波及効果
 本研究成果で提案された触媒系や担持材質はCNC触媒1個レベルの基礎的かつ学術的知見を与え、今後大量合成プロセスというマクロな系における触媒開発へのブレイクスルーとなり得る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
 提案された触媒組成や基板材質を実際の流動床法による大量合成プロセスに展開していくためには、流動床法に特化したプロセス条件をより綿密に調整していく必要がある。フェーズⅢにおいては、生成物の解析など、必要に応じて基礎研究や学術的な面におけるサポートを行う。

	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	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
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	0	0	0	0	0	0	0	0	6,363	7,011	3,520	16,894	16,894
旅費	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	11	0	17	17
その他	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	18	0	19	19
小計	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6,370	7,040	3,520	16,930	16,930

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：

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。