

工業材料

2002

9

Vol.50 No.9

特集

液体清澄化のための新技術と新材料

●プロセス技術開発 — カーボンナノホーン粒子を大気中、純度30%で簡易合成



X6H-S型
二軸延伸試験装置

www.toyoseiki.co.jp



東洋精機

カーボンナノホーン粒子を 大気中、純度30%で簡易合成

アーク放電法的一种であるキャピティアークジェット法により、カーボンナノホーン (CNH) 粒子を大気中で簡単に低コストで合成する技術を開発した。合成純度は約30%で、現在確立されているレーザー蒸発法以外では最高の水準となる。

豊橋技術科学大学 滝川 浩史*

CNTとCNHの概要

カーボンナノチューブ (CNT) の変形種として、カーボンナノホーン (CNH) がある¹⁾。CNTとは、グラフェンシート (炭素の六員環のネットワークシート) が円筒状に丸まったものである。通常、円筒が一重の単層カーボンナノチューブ (SWCNT) と、円筒が多重の多層カーボンナノチューブ (MWCNT) とに区別される。いずれのCNTの場合も、チューブ先端に6個の五員環が存在する。これは、円柱状に丸めたグラフェンシートの先端を幾何学的に閉じるために必要だからである。

一方、CNHはグラフェンシートを円筒状ではなく、円錐状に丸めた構造を呈する。シートが一重の単層である場合がほとんどである。円錐状の構造であるため、その先端には6個の五員環が存在するのではなく、5個以下の五員環しか存在しない。CNTとCNHとの先端構造の違いを紙モデルで作製してみた。これを写真1に示す。ただし、五員環の配置はこれ以外にも存在する。通常、CNHは単独で得られるのではなく、多くのCNHが凝集し、50~100nmの微粒子として得られる。外観的には、栗のイガ状、あるいはダリアの花状である。CNH自体を1次粒子とすれば、凝集したCNH粒子は2次粒子であると見なせる。CNH粒子の内部は融合しており、明確な構造はなかなか観察できない。

*たきかわ ひろふみ：電気・電子工学系 助教授
〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町字雲雀ヶ丘1-1
☎0532-44-6727



(a)



(b)

写真1 CNT (a) とCNH (b) の先端構造の紙模型 (塗りつぶし箇所が五員環)

写真2 トーチ
アークジェット
(TAJ) 法で合成
した (a) SWCNT
と (b) CNH

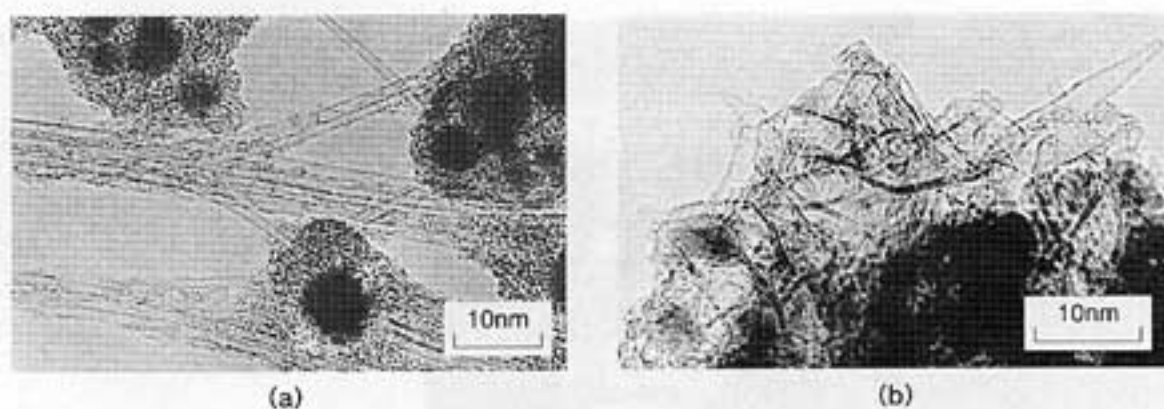
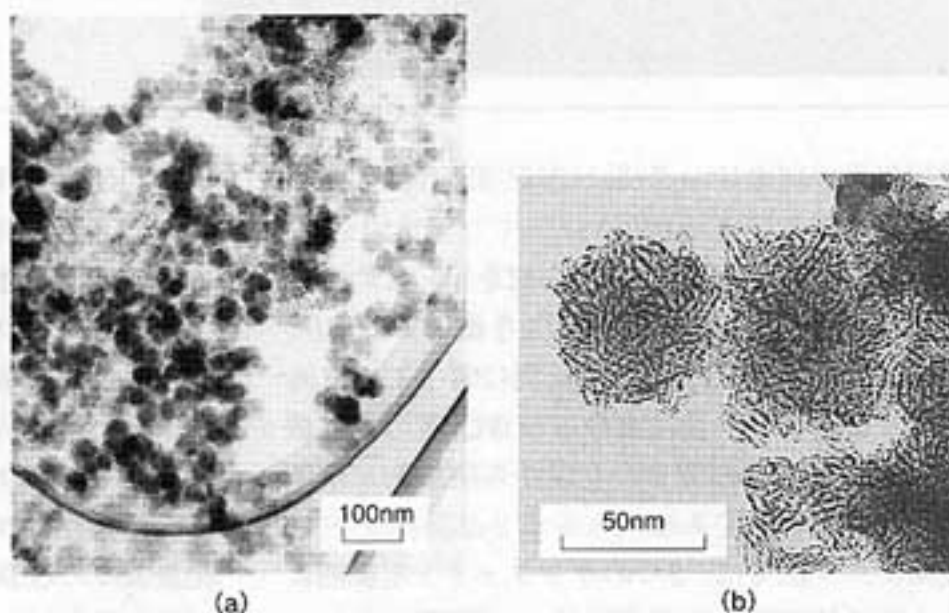


写真3 キャビティアークジェット
(CAJ) 法で合成した CNH 粒子：
(a) 低倍率像 (b) 高倍率像

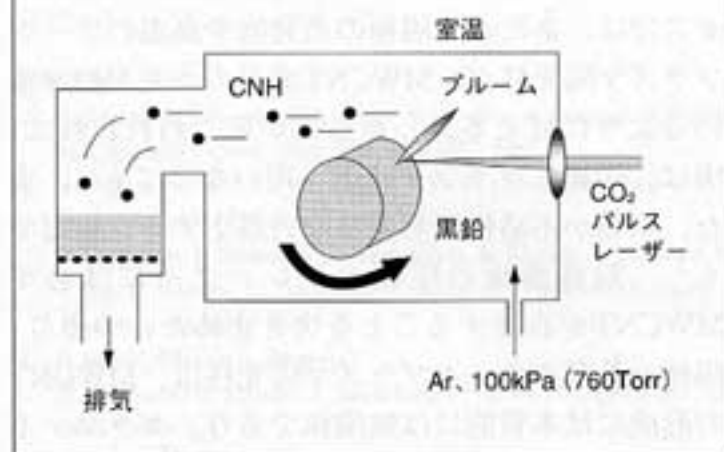


CNHの発見者である飯島教授は、数年後には応用面のブレイクスルーが期待できると予言している²⁾。すでに、NECと科学技術振興事業団、産業創造研究所のグループは、CNHをプラチナの担持体として利用した電極を用いた小型燃料電池を開発しており、従来の燃料電池に比べて2割の出力増であることを確認している³⁾。将来的には携帯用ノートパソコンなどの携帯情報端末への利用が展開されると予想されている。そのほかにも、メタン吸蔵材、ガス分子ふるい（選択性ガスフィルター）などへの応用が検討されており⁴⁾、ドラッグデリバリー、コンポジットフィルター、細密浄化フィルターなどへの応用も考えられる。

開発の経緯

これまで、CNHはレーザー蒸発法で合成されてきた¹⁾。レーザー蒸発法の構成を図1に示す。Arガスを流した密閉容器内に配置したグラファイト

図1 レーザー蒸発法



丸棒にCO₂パルスレーザーを照射する。その結果、グラファイト表面が蒸発し、雰囲気中のArガスによって冷却され、CNH粒子が形成される。CNH粒子はArガス流の下流に置かれたフィルター部で収集される。一方、フラーレンやナノチューブを合成するのに用いられる従来の真空容器内のアーク放

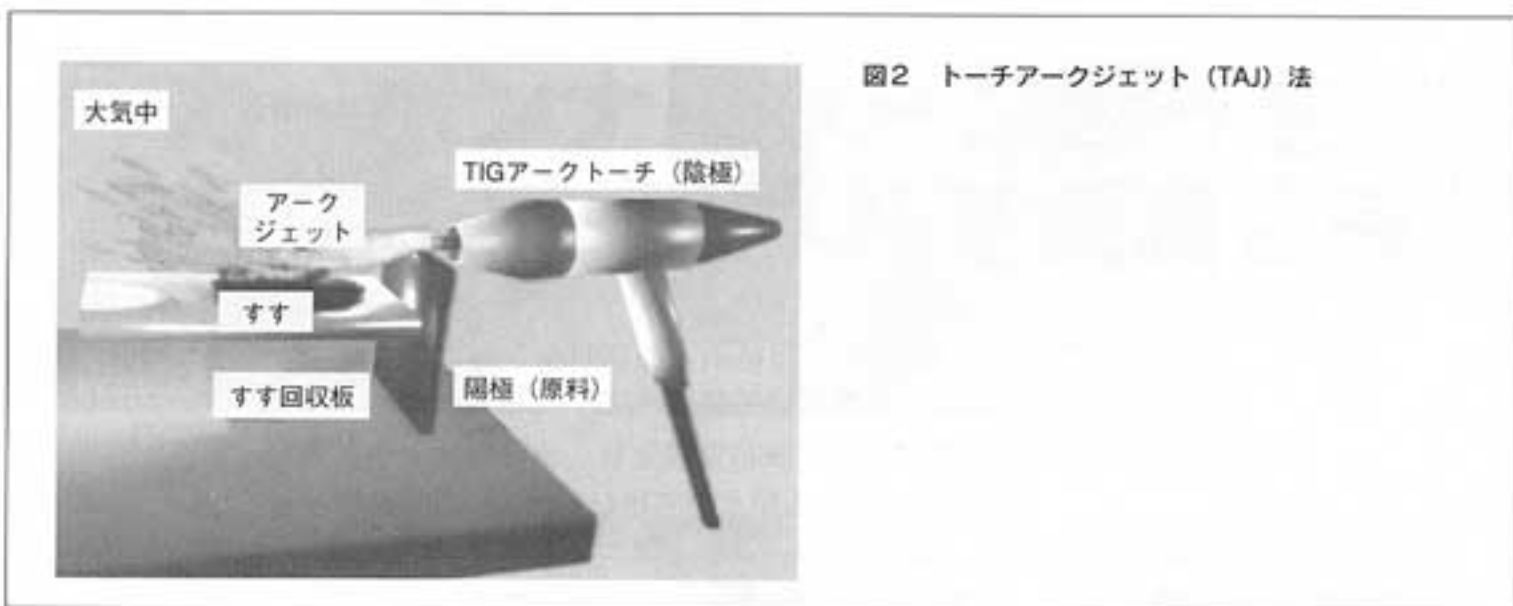


図2 トーチアークジェット (TAJ) 法

電法（以後、従来アーク法）では、CNHは偶然見つけられる程度であった。

われわれは最初からCNHの合成を狙っていたわけではない。順を追って開発展開を紹介しよう。

まず、カーボンナノ材料の研究に着手したきっかけは、従来アーク法におけるMWCNTの形成機構を放電プラズマ研究者の立場から実験的に解明しようとしたことである。

従来アーク法では、2つのグラファイト電極間に発生させた直流アーク放電により、陽極のグラファイトを蒸発させる。この蒸発物は高温のアークプラズマ陽光柱内を飛行し、対向する陰極グラファイト表面にMWCNTとして堆積する。このプロセスでは、あたかも陽極の蒸発物や高温のアークプラズマ陽光柱が、MWCNT成長のカギを担っているように見える。しかしながら、われわれは、実は、陽極にグラファイトを用いなくても¹⁾、また、陽極が不活性で蒸発しない真空アーク放電でも²⁾、陰極表面の陰極点クレーターには必ずMWCNTが存在することを突き止めた。つまり、陽極の蒸発やアークプラズマ陽光柱は、MWCNTの形成には本質的には無関係であり、グラファイト表面上にアーク陰極点（アーク陽光柱プラズマと陰極固体材料との境界領域）が存在することが本質であるということを見出したのである。

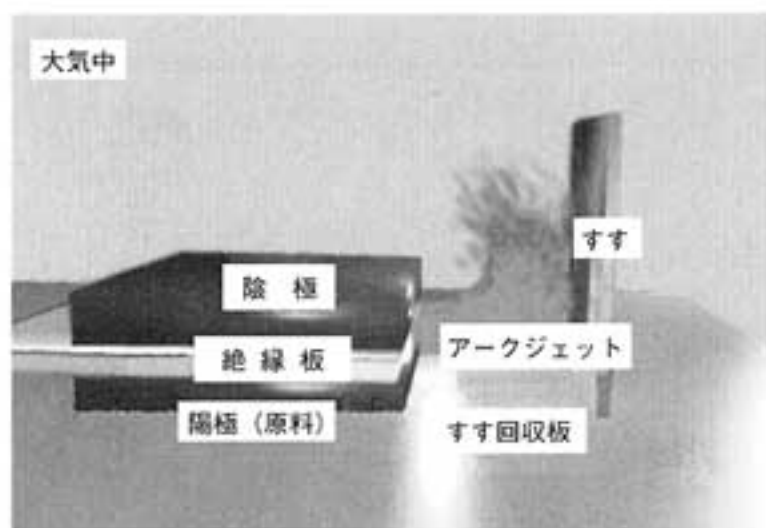
この知見から、従来アーク法のように何も低圧容器内でアーク放電を発生させてMWCNTを作る必要はないとの結論に至り、直感的に閃いたのが、金属溶接用のTIGアークトーチを用いる方法であ

る。TIG溶接はアルミの溶接の場合には交流電流が用いられる。交流電流であれば、アークが照射される被加工物基板が周期的に陰極となる。実際、交流TIGアークをグラファイトに照射すると、照射によって形成されたアークスポット（陰極点と同じ）には、大量のMWCNTが存在した³⁾。この大気中トーチアーク法によるMWCNTの合成は、表面処理法（グラファイト表面からナノチューブ化表面への改質）の一種であると見なせる。

引き続き、TIGトーチを用いて、SWCNTを合成する手法を模索した。MWCNTとは異なり、SWCNTは炭素蒸気と触媒金属との反応が必要である。そこで、従来アーク法でSWCNTを合成するのに用いられるニッケル/イットリウム (Ni/Y) 混合グラファイトをTIGトーチアークで蒸発させ、すすを回収する方法を考案した⁴⁾。その概念図〔トーチアークジェット (TAJ) 法〕を図2に示す。この手法で得られたすすを透過型電子顕微鏡で観察した。すすには、同前頁の写真2 (a) に示すSWCNTのほか、写真2 (b) に示すようなCNHがわずかではあるものの、比較的頻繁に観察された。このことは、アーク放電を用いても、条件さえ整えれば、CNHを選択的に合成できる可能性があることを示唆した。

前述のように、トーチアーク法においてMWCNTはグラファイト基板の表面に形成された。しかしながら、このMWCNTをグラファイト基板から採取する適当な方法が見つからなかった。そこで、MWCNTをグラファイト表面で合成する

図3 キャビティアークジェット (CAJ) 法



と同時に吹き飛ばして、空中で回収することを考えた。このような意図をもとに、修士学生であった池田光邦君とともに考案した方法が図3に示すキャビティアークジェット (CAJ) 法である。

CAJ法

CAJ法では、板状の黒鉛電極間に1枚の絶縁板を挟んだ構造を利用する。絶縁板の一部にはV字型の切れ込みが入れている。すなわち、この切れ込みと2枚の黒鉛板とが細孔 (キャビティ) を形成する。この状態で電極間に電力を投入すると、キャビティ内でアークが発生し、電極が激しく蒸発する。キャビティ内で発生する高温プラズマの体積は、幾何学的に制限されているキャビティの体積以上である。その結果、キャビティの出口から勢いよくプラズマジェットが放出される。

このプラズマジェットは炭素の高温蒸気であるので、これをジェットの前方に配置した冷却回収板に当て、すすとして堆積させて回収する。このすすを分析したところ、MWCNTはほとんど存在せず、p.107の写真3(a)に示すような直径30~150nmの微粒子であり、その微粒子の30%以上は写真3(b)に示すようなCNH粒子であった。

当初意図したMWCNTは得られなかったものの、CAJ法は、TAJ法で示唆されたCNH合成の条件を満足したと考えている。なお、CAJ法は、TAJ法と比べ、溶接用トーチも必要でなく、したがって、トーチに流すガスも必要でなく、装置構成がきわめて単純であるという特徴がある。

レーザー蒸発法によるCNH合成は、収率が90%以上で、生産性が10g/h以上であると報告されている。これに対し、CAJ法の場合、収率は30%程度であり、また、まだ連続的な製造装置を確立していないことから生産速度の評価は難しい。しかし、必要なのは基本的に電源と絶縁板とグラファイト材料だけであり、高価なCO₂パルスレーザーや消耗品となるガスが必要でないという利点がある。

今後の課題は、高収率合成条件の最適化および連続合成装置の確立であり、これらがクリアされれば、安価なCNH合成法として実用化される可能性は高い。

参考文献

- 1) S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai, K. Takahashi: Chem. Phys. Lett., 309, 165 (1999)
- 2) 田中 編: カーボンナノチューブナノデバイスへの挑戦, 科学フロンティア2, p.13, 化学同人 (2001)
- 3) T. Yoshitake, Y. Shimakawa, S. Kuroshima, H. Kimura, T. Ichihashi, Y. Kubo, D. Kasuya, K. Takahashi, F. Kokai, M. Yudasaka, S. Iijima: Physica B (in press)
- 4) S. Iijima: Physica B (in press)
- 5) H. Takikawa, O. Kusano, T. Sakakibara: J. Phys. D: Appl. Phys., 32, 2433 (1999)
- 6) H. Takikawa, M. Yatsuki, T. Sakakibara, S. Itoh: J. Phys. D: Appl. Phys., 33, 826 (2000)
- 7) H. Takikawa, Y. Tao, Y. Hibi, R. Miyano, T. Sakakibara, Y. Ando, S. Ito, K. Nawamaki: Trans. IEE Jpn. (電気学会論文誌), A-121, 495 (2001)
- 8) H. Takikawa, M. Ikeda, K. Hirahara, Y. Hibi, Y. Tao, P.A. Ruiz Jr., T. Sakakibara, S. Itoh, S. Iijima: Physica B (in press)
- 9) M. Ikeda, H. Takikawa, T. Tahara, Y. Fujimura, M. Kato, K. Tanaka, S. Itoh, T. Sakakibara: Jpn. J. Appl. Phys. 41, L852 (2002)