

アーク溶接機を用いたカーボンナノチューブ合成 大量合成で拓かれるナノテクノロジーへの期待

編集部

1 はじめに

ナノメートル（100万分の1 mm）単位で、非常に小さなものを合成・加工したり、原子を意のままに並べてまったく新しい材料を超微細加工技術であるナノテクノロジー。世界的に取り組みが進んでいる。

その中で、炭素でできた直径数nm（ナノメートル）のチューブであるカーボンナノチューブ（図1）は、ナノテクノロジーを代表する新素材として大いに注目されており、熱伝導性、電気伝導性、機械的強度など従来の物質にない優れた特性を持つことが確認されており、次世代壁掛けテレビの電子原材料、Li電池の負極剤などの電池材料、水素などのガス貯蔵材料、複合樹脂材料まで幅広い用途への応用の可能性を持っていることから21世紀の産業を支える重要な物質になると期待されている。

カーボンナノチューブの合成方法にはアーク放電法、レーザ蒸着法、プラズマ合成法、炭化水素触媒分解法があり、アーク放電法ならびにレーザ蒸着法で合成されたナノチューブが市販されている。しかしながら、いずれもグラム当たり数万円の価格であり、研究室レベルで使用することはできても、工業レベルで使用することは難しい。そのため、カーボンナノチューブを工業材料として実用化を進める上で最大の課題が低コストで大量供給が可能な合成技術の確立となっている。

そんな中、豊橋技術科学大学の滝川浩史助教授らの研究グループでは、アーク溶接機を使ってカーボンナノチューブを容易につくる手法を開発。減圧した容器内で放

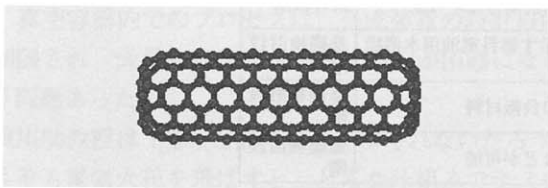


図1 カーボンナノチューブの概念

電したり、高温ガスを化学反応させてつくる在来手法とは異なり、減圧の必要が無く特別な装置も不要なので生産コストを抑えるというものだ。ナノチューブが効果的にできる条件を探ることで実用的な量産技術として確立されることが期待されている。

このように先端技術の世界でもアイデア次第で驚くようなことが時々起こる。1865年にウイデルが成功させたアーク溶接。以来、製造業における基盤技術となったこのアーク溶接が、現在世界中で競い合うように研究開発が行われている先端技術であるナノワールドとここにきて交わり、まったく新しいコラボレーションの展開を見せてきている。

本稿では、そもそもカーボンナノチューブとは何なのか、その製造技術開発動向、そして滝川助教授らがナノテクノロジーでアーク溶接を用いていかにして合成に成功したのか、その技術について紹介する。

2 カーボンナノチューブとは

カーボンナノチューブは、炭素6員環が連なったグラファイトの1層（グラフェンシート）を丸めた円筒状の物質で、直径が1 nmから数十nm程度、長さは約1 μ m程度である。これには1層のみからなる単層カーボンナノチューブと何層もが同心筒状になった多層カーボンナノチューブがある。図2にグラフェンシート、単層カーボンナノチューブおよび多層カーボンナノチューブの模式図を示す。

近年、カーボンナノチューブが多くの特徴的性質を有することがわかってきた。例えば、

- ① 形状（先端径が小さくアスペクト比が大きい）
- ② 電子物性（グラフェンシートの巻き方と直径により半導体的であったり金属的だったりする、共鳴トンネル効果、電界効果によるトランジスタ特性など）
- ③ 吸着特性

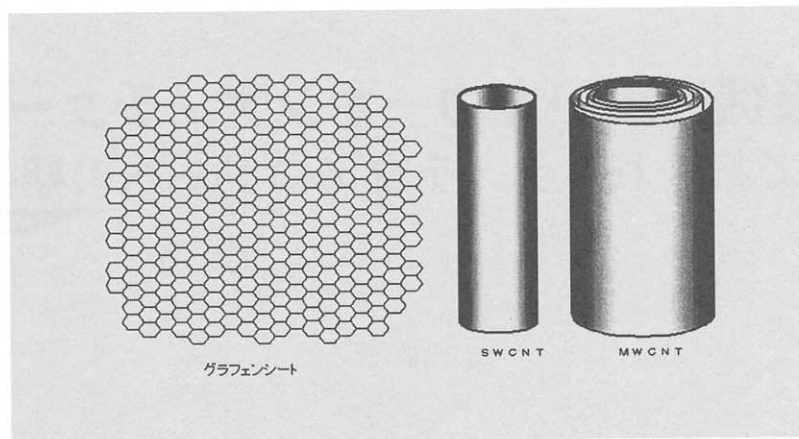


図2 グラフェンシートおよび単層・多層カーボンナノチューブの模式図¹⁾

④ 優れた機械的特性

これらの特徴を利用したさまざまな応用の可能性が拓けてきている。

2.1 期待される用途

カーボンナノチューブの応用開発の進展を反映して、特許出願は近年著しく増加する傾向にある。表に期待される応用例を示す。

この中でSPM短針は実用化されており、カーボンナノチューブをエミッタとして用いたFEDの試作機が発表されている。

2.2 製造技術開発の必要性

一方、上記のような応用連階が図られる中でカーボンナノチューブは現在のところ生産量がグラム単位という小スケールでしか製造できず、価格もグラム当たり1万円程度と非常に高い。これに対してとくに電界放出ディスプレイ用エミッタ、水素吸蔵材料、リチウム2次電池負極、複合材料に使用された場合のカーボンナノチューブ使用量は大量となり、しかも安価なことが必要となる。今後、カーボンナノチューブの実用化が進むためには低

コストで1日当たり数キログラム程度以上のまとまった量を合成する製造技術の開発が必須となる。

また、カーボンナノチューブには単層と多層があり、また同じカーボンナノチューブでもチューブ直径などの違いなどにより特性が変化するので、用途に応じてカーボンナノチューブをつくり分けることも必要となる。

2.3 一般的な合成法の概要

カーボンナノチューブは一般に、炭素または炭素原料を必要に応じて触媒の存在下、高温条件に置くことによって合成される。主な合成法の概要および特徴を以下に示す。

(1) アーク放電法

大気圧よりやや低い圧力のアルゴンや水素雰囲気下、炭素棒の間に20V、50A程度のアーク放電を行うと、陰極堆積物の中に多層カーボンナノチューブが生成される。また、炭素中にニッケル/コバルトなどの触媒を混ぜてアーク放電を行うと、容器の内側にすずとして付着する物質の中に単層カーボンナノチューブが生成される。アーク放電法では欠陥が少なく、品質のよいカーボンナノチューブが得られるが、まとまった量を得るのは

表 カーボンナノチューブの応用が期待される用途例¹⁾

用途	CNTを用いる利点	開発状況
走査型プローブ顕微鏡 (SPM) 深針	より微細構造の観察が可能など多くの利点	実用化段階
電界放出ディスプレイ (FED) 用エミッタ	発光ディスプレイ低消費電力化が可能	試作段階
水素吸蔵材料	高い水素吸蔵能力を示す燃料電池用水素吸蔵材料	基礎検討段階
リチウム二次電池負極	従来材料より大容量の負極材料	基礎検討段階
電界効果トランジスタ	集積回路の高密度化などが可能	基礎検討段階
複合材料	高性能な樹脂等の強化、伝導性付与材料	応用検討段階

難しいと言われている。

(2) レーザ蒸発法

ニッケル／コバルトなどの触媒を混ぜた炭素にYAGレーザーの強いパルス光を照射すると単層カーボンナノチューブが得られる。比較的高い純度の単層カーボンナノチューブを得ることができ、また条件変更によってチューブ径の制御が可能であるが、収量が少なくカーボンナノチューブの興行的製造技術としては難しいと言われている。

(3) 化学気相成長法 (CVD法)

炭素源となる炭素化合物を500～1,000℃で触媒金属微粒子と接触させることによりカーボンナノチューブが得られる。触媒金属の種類およびその配置の仕方、炭素化合物の種類などに種々のバリエーションがあり、条件の変更により多層カーボンナノチューブと単層カーボンナノチューブのどちらも合成することができる。また、触媒を基板上に垂直に配向したカーボンナノチューブを得ることも可能である。この方法は原料をガスとして供給できるために大量合成にもっとも向いている手法と言われているが、合成されたカーボンナノチューブは一般に欠陥が多い。

3 アーク溶接機でカーボンナノチューブを合成

以上挙げた製造技術の中で、とくにアーク放電法は前述したように欠陥が少なく、品質の良いカーボンナノチューブが得られる一方で、スケールアップが難しいとされてきた。

滝川助教授らはこのアーク放電法に着目した。

ナノチューブをつくるには方法の中でもっとも簡単なのはこのアーク電極法で、2つの炭素電極の間に電気火花を散らすと一方の電極表面にナノチューブがニョキニョキと伸びてくる。真空にした金属容器の中に炭素電極を置き、容器の内壁と電極の間で電気火花を飛ばして電極表面にナノチューブをつくることもできる。しかし、いずれも少量しかできず、ただのスも混じってしまう。

従来のアーク放電法は、不活性ガスの低圧中でナノチューブの合成プロセスが行われる。したがって合成装置には真空チャンバや真空排気装置などが必要になってくる。真空容器内でのプロセスは、合成装置の設計自由度が制限され、大量合成装置を構築するのが困難になるという問題あった。

滝川助教授は「もっと簡単に多くつくれないだろうか。そもそも電気火花を飛ばすと、どんな仕組みでナノチューブができるのか」と原点にもどって考えた。

その結果、真空チャンバや真空装置を必要としないで、基本装置も溶接用のティグアークトーチを用いる「大気中トーチアーク法によるカーボンナノチューブの合成」技術を開発した。

3.1 トーチアーク法

トーチアーク法による多層カーボンナノチューブ合成の開発に至った経緯は、

- ① 従来の2つのグラファイト電極間の低圧アーク放電法（陽極蒸発法，陽極昇華法）において，雰囲気ガスが酸素や窒素でも多層カーボンナノチューブを合成できること
- ② 従来の低圧アーク放電法においてニッケル－イットリウムを混合したグラファイトを陽極に用いると陽極表面上に多層カーボンナノチューブが合成されること
- ③ 溶接用ティグアークはトーチ電極が陰極で，被溶接物が陽極であること

である。したがって、大気中でもナノチューブの合成が可能であり、ティグトーチが利用できると判断した。図3に装置構成を示す。

この技術では、通常使うタングステン電極の代わりに先端を丸めた直径3mmの炭素電極を取り付け、これを直径数 μm のニッケルとイットリウムの微粒子を混ぜた炭素基板に2mmまで近づけて大気中でアーク放電させる。要領は通常のアーク溶接とまったく同様。約100Aのアーク放電を1秒間起こしたところ、電極を近づけた基板の直径2～3mmの領域にナノチューブを含む炭素材料ができる。ナノチューブの内径は1nm以下、外径は数十nm、長さは数百nm～1 μm 。

放電時に炭素基板内のニッケルやイットリウムの微粒子がジェットのように飛び出し、この際に炭素原子もたたき出す結果、基板表面で効率よくナノチューブの合成が進む。装置を大型化すればさらに大量のナノチューブ

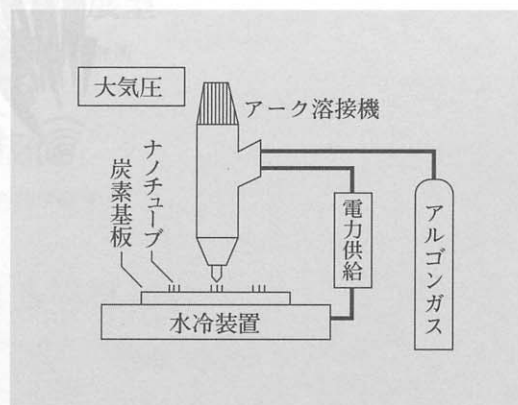


図3 開発したナノチューブ合成法の概略

を合成でき、ナノチューブの大量生産性が期待される。

3.2 従来法との比較

・多層カーボンナノチューブ

従来の低圧アーク法は、陽極を蒸発させて陰極表面に多層カーボンナノチューブを堆積させる方法で、したがって従来法は陽極蒸発法と呼べる方法である。一方、トーチアーク法は、基板表面をグラファイトから多層カーボンナノチューブに変形させる方法であるため、蒸発を利用しているわけではなく、表層変質法とも言える技術である。

・単層カーボンナノチューブ

従来の低圧アーク法による単層カーボンナノチューブの合成法は、多層カーボンナノチューブの合成と同様に陽極蒸発法である。ただし、陽極には金属触媒を含んだ黒鉛を用いる。さらに多層カーボンナノチューブのように陰極表面に堆積するのではなく、一般に陰極側面やチャンバ壁面に堆積したススの中に存在する。単層カーボンナノチューブは陽極から蒸発した炭素が金属微粒子を触媒として成長する。開放大気中でプロセスを行うトーチアーク法でも単層カーボンナノチューブの合成にはこの理屈を応用している。ただし、陽極の蒸発メカニズムは従来法とはやや異なる。従来法の場合は、プラズマ中の電子が陽極に衝突して陽極が蒸発するが、トーチアーク

法の場合ではグラファイトに混入させた低融点の金属が爆発的に蒸発する現象を利用している。

4 おわりに

わが国で発見されたカーボンナノチューブは、そのユニークな特性からさまざまな用途への応用が期待されるナノ材料である。今後、カーボンナノチューブの応用開発を進める上で、製造技術は重要技術の一つと考えられる。その一つのカギを握っているのが「溶接」技術であることは興味深いことである。

一方、カーボンナノチューブの需要見通しはいまだ確定していないことも事実で、一般の合成方法では製造条件がやや特殊でスケールアップ検討の費用がかかることから企業におけるカーボンナノチューブ製造法への取り組みはあまり進んでいないように思われる。そのため、低コストで大量合成に道を付けた滝川助教授の今後の研究成果に期待がかかるとともに、大学を中心とした基礎研究の成果について工業化検討を得意とする企業への橋渡しによりナノテクノロジーの応用の可能性がますます広がることを期待したい。

参考文献

- 1) 科学技術動向研究センター

