

表面技術

2002
VOL.53
No.12

Journal of The Surface Finishing Society of Japan

HYGIEX53(12)787-963(2002)

特集 ナノテクノロジーと表面技術



社団法人 表面技術協会
The Surface Finishing Society of Japan

アーク放電によるカーボンナノホーンの簡易合成

滝川 浩 史*

*豊橋技術科学大学 電気・電子工学系 (〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1)

Simple Preparation of Carbon Nanohorns by Arc Discharge

Hirofumi TAKIKAWA*

*Department of Electrical and Electronic Engineering, Toyohashi University of Technology (1-1, Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi-shi, Aichi 441-8580)

Key Words : Carbon Nanohorn, Simple Preparation, Open Air, Cavity Arc Jet

1. はじめに

カーボンナノチューブ(CNT)の変形種にカーボンナノホーン(CNH)¹⁾がある。CNTはグラフェンシート(炭素の六員環ネットワークシート)が円筒状に丸まった構造を呈し、チューブ先端には6個の五員環が存在する。円筒状のグラフェンシートを閉じるため、幾何学的に必要であるからである。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。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。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²⁾。

CNH粒子は極めて表面積が大きいという特徴を呈し³⁾、燃料電池の触媒担持体電極⁴⁾、液体・気体燃料貯蔵体^{2),5)}、ガス分子ふるいなどへの応用の可能性が示されつつある²⁾。すでに、NEC・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。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。その他にも、メタン吸蔵材、ガス分子ふるい(選択性ガスフィルタ)などへの応用が検討されており、ドラッグデリバリー、コンポジットフィラ、細密浄化フィルタなどへの応用も考えられる。

2. 従来のカーボンナノホーンの合成法

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電法(以後、従来アーク法)において、これまでCNH構造体は稀に観察されていた^{6),7)}。その後、大量にかつ選択的に合成する手法としてレーザ蒸発法が見出された^{1),8)}。レーザ蒸発法によるCNHの合成は次のとおりである。Arガスを流した密閉容器内に配置したグラファイト丸棒にCO₂パルスレーザを照射する。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部で収集される。この手法によれば、CNHの収率が90%以上で、生産性が10g/h以上であると報告されている。

3. キャビティアークジェット法の開発

我々は近年、アーク放電法におけるMWCNTの成長メカニズムを実験的に追究する⁹⁾⁻¹¹⁾とともに、大気中においてMWCNTおよびSWCNTを合成する手法を開発してきた。それぞれ、トーチアーク(TA)法¹²⁾およびトーチアークジェット(TAJ)法¹³⁾である。TA法はすすを発生させるわけではなく、グラファイト黒鉛の表面をMWCNTに変化させる方法であり、その意味で表面処理(表面改質)法の一種であると見なせる。一方、TAJ法はすすを発生させる方法であり、そのすす中には、SWCNTが含まれる他、従来アーク法で合成したすす中よりも多くのCNHが含まれていた。

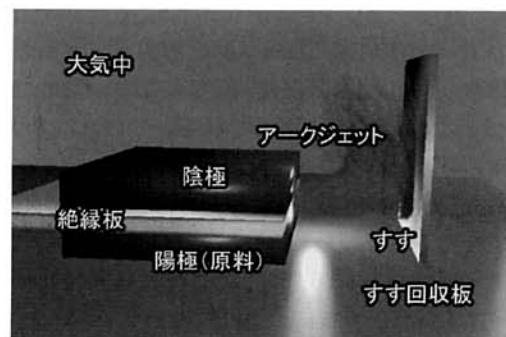
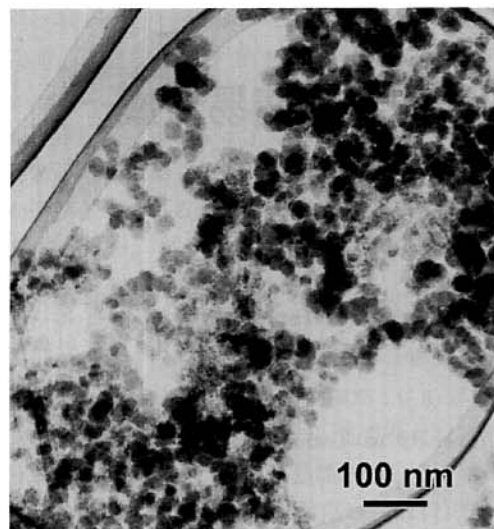
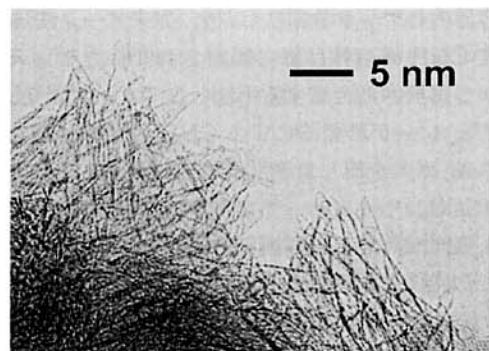


図1 CNH合成用キャビティアークジェット



(a) 低倍率像



(b) 高倍率像

図2 キャビティアークジェットで得られたすすの透過電子顕微鏡写真

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。さらにこれらの手法の改良過程で、CNHを選択的に合成する手法を見出した。キャビティアークジェット(CAJ)法である¹⁴⁾。

CAJ法の模式図を図1に示す。CAJ法では、板状の黒鉛電極間に一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、この切れ込みと二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。このすすを透過電子顕微鏡で分析したところ、MWCNTはほとんど存在せず、図6(a)に示すような直径30~150nmの微粒子であった。さらに、その微粒子の30%以上はCNH

粒子であった。図6(b)にCNH粒子の外周のCNHを示す。

4. おわりに

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。また、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、装置構成が極めて単純であるという特徴がある。現在のところ、収率はレーザー法より低く、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。

(2002-7-5 受理)

文 献

- 1) S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai and K. Takahashi; *Chem. Phys. Lett.*, **309**, 165 (1999)
- 2) S. Iijima; *Physica B*, **323**, 1 (2002)
- 3) K. Murata, K. Kaneko, W. A. Steele, F. Kokai, K. Takahashi, D. Kasuya, K. Hirahara, M. Yudasaka and S. Iijima; *J. Phys. Chem. B*, **105**, 10210 (2001)
- 4) T. Yoshitake, Y. Shimakawa, S. Kuroshima, H. Kimura, T. Ichihashi, Y. Kubo, D. Kasuya, K. Takahashi, F. Kokai, M. Yudasaka and S. Iijima; *Physica B*, **323**, 124 (2002)
- 5) J. Adeline Nisha, M. Yudasaka, S. Bandow, F. Kokai, K. Takahashi and S. Iijima; *Chem. Phys. Lett.*, **328**, 381 (2000)
- 6) P. J. F. Harris, S. C. Tsang, J. B. Claridge and M. L. H. Green; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**, 2799 (1994)
- 7) S. Iijima, T. Wakabayashi and Y. Achiba; *J. Phys. Chem.*, **100**, 5839 (1996)
- 8) D. Kasuya, M. Yudasaka, K. Takahashi, F. Kokai and S. Iijima; *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4947 (2002)
- 9) H. Takikawa, O. Kusano, T. Sakakibara; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **32**, 2433 (1999)
- 10) H. Takikawa, M. Yatsuki, T. Sakakibara and S. Itoh; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33**, 826 (2000)
- 11) H. Takikawa, Y. Tao, R. Miyano, T. Sakakibara, Y. Ando, X. Zhao, K. Hirahara and S. Iijima; *Mater. Sci. Eng. C*, **16**, 11 (2001)
- 12) H. Takikawa, Y. Tao, Y. Hibi, R. Miyano, T. Sakakibara, Y. Ando, S. Ito and K. Nawamaki; *Trans. IEE Jpn.* (電気学会論文誌), **A-121**, 495 (2001)
- 13) H. Takikawa, M. Ikeda, K. Hirahara, Y. Hibi, Y. Tao, P. A. Ruiz Jr., T. Sakakibara, S. Itoh and S. Iijima; *Physica B*, **323**, 277 (2002)
- 14) M. Ikeda, H. Takikawa, T. Tahara, Y. Fujimura, M. Kato, K. Tanaka, S. Itoh and T. Sakakibara; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L 852 (2002)