

未来材料

Expected Materials for the Future

夢の環境調和型選択酸化触媒の開発

シルセスキオキサン（シリコンレジン）の構造と化学、そして先端材料へ

量産可能な新素材、カーボンナノバルーンの開発

クリーンルームのケミカル汚染対策用部材

鋼管とH鋼をつなげた連結鋼管矢板の開発と適用

Antigenase（スーパー抗体酵素）によるHIVの感染阻止を目指して

不可能？を可能にするデザイン

テラビット情報ナノエレクトロニクス

2005. 7

量産可能な新素材、 カーボンナノバルーンの開発

カーボンナノ材料の一種であるカーボンナノバルーンは、外殻がグラファイトで中身が空洞(中空)である風船様の新素材である。このカーボンナノバルーンは、グラファイトをアーク放電によって蒸発させて得られたアークスートを高温処理することによって合成できる。本稿では、アーク放電法によって合成できるカーボンナノ材料やカーボンナノバルーンへの変形について概説する。

滝川 浩史 Hirofumi Takikawa

豊橋技術科学大学 電気・電子工学系 助教授

1 はじめに

カーボンナノ材料は、今や、世界的に推進されているナノテクノロジーの象徴であるといっても過言ではない。フラーレンの発見に端を発したカーボンナノ材料の合成や応用に関する研究/開発は、年々激しくなってきた。フラーレンの代表はC₆₀分子であり、1985年の発見¹⁾から予想された年数より時間がかかったものの、ここにきてようやくボウリングのボウルやバドミントンラケットなどへの実用応用が始まっている。フラーレンは、最初グラファイトをレーザーで蒸発させた煤(スート)中に発見され、その後、準量産法としてアーク放電法²⁾が開発されたが、市場が要求するほどの低価格量産にはいたらなかった。現在では、燃焼法³⁾により低価格量産が進められている。

C₆₀フラーレンは、60個の炭素原子が、五角形と六角形とからなるサッカーボール状に結合した球形分子であり、直径は約0.7nm(1nmは10億分の1m)である⁴⁾。C₇₀フラーレンは、70個の炭素原子がラグビーボール様に結合した楕円球状分子である。

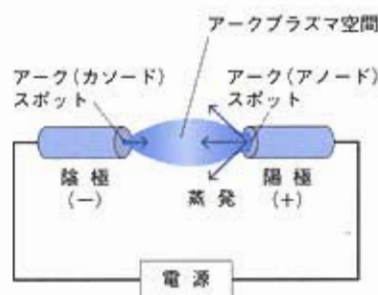
一方、フラーレンから遅れて、1991年アーク放電法によるフラーレン合成の研究過程において、カーボンナノチューブが発見された⁵⁾。カーボンナノチューブ⁶⁾は、名前のとおり炭素原子がチューブ状に結合したものである。結合構造はグラファイトと同じ六員環(炭素が六角形状に結合したものが基本である。明確な基準はないが、カーボンナノチューブの半径はおよそ1~50nmの範囲である。

その後、カーボンナノファイバー、カーボンナノコイル⁷⁾⁸⁾、カーボンナノホーン⁹⁾¹⁰⁾など、さまざまなカーボ

ンナノ材料が開発されてきている。カーボンナノ材料の合成法にはさまざまな種類がある。先に示したアーク放電法、燃焼法、レーザ蒸発法以外に、最近では化学気相成長法(CVD法：プラズマCVD法含む)が多く用いられている。

今回開発したカーボンナノバルーン⁽¹⁾はアーク放電法で合成した材料を原料としている。本稿では、アーク放電によって合成できるカーボンナノ材料とカーボンナノバルーンの合成について概説する。

(a) アーク放電



(b) カーボンナノ材料合成用アーク装置



図1 アーク装置

2 アーク放電とカーボンナノ材料

2.1 アーク放電法

電気放電は直交流放電と高周波放電に大別できる。直交流放電には、電流の低い順に、コロナ放電、グロー放電、アーク放電がある。つまり、アーク放電は大電流放電であり、放電の最終形態ともいわれる。ほかの放電の温度は比較的低い、アーク放電の温度は10,000°Cにも達する。高温であるためアークプラズマの導電性は高く、つまり抵抗が低く、したがって放電電圧は低い。古くから産業的に利用されている例として、金属溶接がある。

図1(a)に示すような二つの電極間で発生するアーク放電のエネルギーは、アークスポットとプラズマ空間とで消費される。アークスポットとは、固体である電極と電離気体であるプラズマとの境界領域を示している。アークスポットもかなりの高温となるため、電極材料の蒸発が生じる。直流アーク放電の場合、陰極にはカソードスポット、陽極にはアノードスポットが発生し、それぞれの電極が蒸発する。しかし、一般に高真空状態の場合を除き、

陽極の蒸発の方が激しい。その結果、陰極も蒸発しているものの、陽極蒸発量が圧倒的に多いため、蒸発物の一部は対向している陰極表面に堆積する。陽極蒸発物の残りは、容器内壁に煤(アークスート)として堆積する。カーボンナノ材料はこのような状態のアーク放電を利用して合成される。

図1(b)に筆者が用いているカーボンナノ材料合成用アーク放電装置の概略図を示す。雰囲気の規定するため、アーク放電領域は密閉容器に閉じ込められ、外部から電力供給が行われる。アーク放電の高温による容器の損傷を防ぐため、また放電領域からの温度勾配を大きくするため、放電周囲に水冷インナーを設けてある。また、陽極が蒸発し刻々と短くなるので、陰極陽極間の放電ギャップを常に均一に保つため、陽極側にはモーター駆動機構を配備してある。

2.2 カーボンナノ材料

フラーレンの準量産法として見いだされた直流アーク放電法は、その運転条件に応じて、さまざまなカーボンナノ材料を合成できる。純グラファイト

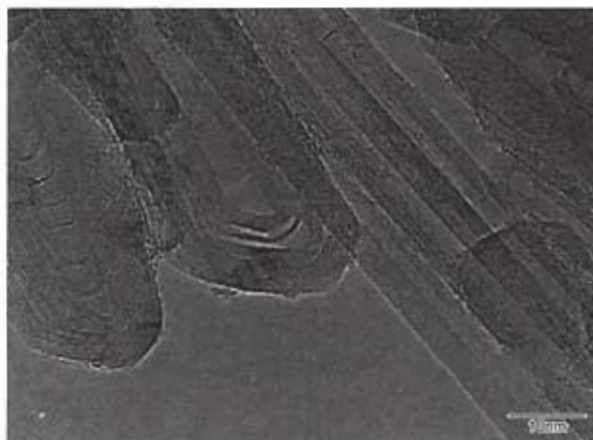
を陽極とし、10kPa程度のヘリウムガス雰囲気のアーク放電によって得られる粉末状アークスート中には、15%以上のフラーレンが存在する。純グラファイト陽極を用いた場合の陰極堆積物は、固いハードシェルとその内部に存在する光沢のない黒色を呈したソフトコアの二重構造である。フラーレン合成と類似の条件あるいはやや圧力が高い条件では、このソフトコア内に多層カーボンナノチューブが見いだされる。その多層カーボンナノチューブのTEM^{*}写真を図2(a)に示す。多層のチューブを軸方向に切ったような様子が観察できる。

また、グラファイト陽極にニッケル/イットリウムなどの金属を混ぜた場合、クモの巣状に絡み合ったようなアークスートが得られ、そこに単層カー

【TEM(透過型電子顕微鏡)】

電子ビームを観察試料に照射すると、試料の原子レベルの構造や成分の違いにより、位置によって透過する電子量が変化する。この変化をフィルムやCCDカメラ画像として観察する顕微鏡。観察試料を透かしたような観察像が得られ、SEMより高倍率・高分解能である。

(a) 多層カーボンナノチューブ



(b) 単層カーボンナノチューブ

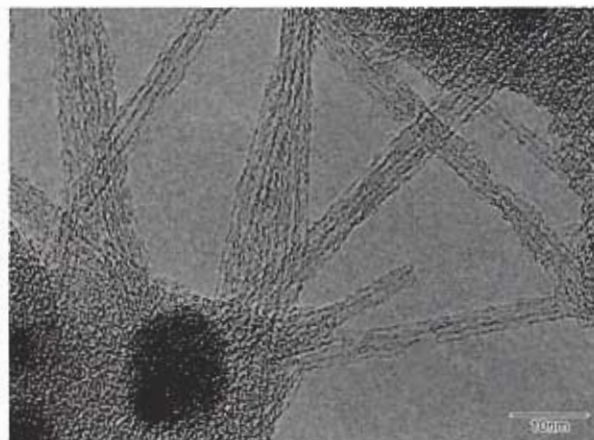


図2 多層カーボンナノチューブと単層カーボンナノチューブ

(a) とげありカーボンナノホーン粒子



(b) とげなしカーボンナノホーン粒子



(c) 蘭玉状カーボンナノホーン粒子



図3 カーボンナノホーン粒子のイメージモデル図

ボンナノチューブが存在している。その単層カーボンナノチューブのTEM写真を図2 (b)に示す。黒く写っている金属触媒粒子を結ぶように細いチューブの束が観察できる。これが束状の単層カーボンナノチューブである。

一方、大気圧あるいはその近傍の圧力において、雰囲気（空気あるいは窒素）とすると、アークスタート中にカーボンナノホーンを合成できる。カーボンナノチューブは、軸に対して外形が一定のチューブであるが、カーボンナノホーンは軸に対し円錐状に広がる形状を呈する。カーボンナノチューブは個々に存在できるが、カーボンナノホーンは凝集し、30~100nmの二次粒子として存在する。図3にカーボンナノホーン粒子のイメージモデル図を示す。図3 (a)は、ナノホーンがとげ状に発達したとげありカーボンナノホーン粒子、(b)はナノホーンの成長がやや未熟なとげなしカーボンナノホーン粒子、(c)は成長がほとんど未熟な蘭玉状カーボンナノホーン粒子である。

なお、カーボンナノホーン粒子は、最初、レーザー蒸発法で合成されたもの

であり、現在、ダイレクトメタノール型燃料電池の金属触媒担持用電極素材として量産化が進められている。ホーンとホーンとの間に数nmの金属粒子を分散させるのに都合がよい形状であるからである。

③ カーボンナノバルーン

カーボンナノバルーンは、アーク合成のカーボンナノホーンを不活性雰囲気中で加熱し、どのような変化が生じるかを観察している過程で見いだした。80kPaの窒素雰囲気中で合成したアークスタート中には、さまざまなカーボンナノ材料が存在する。アークスタートのSEM*写真を図4に示す。アークスー

【SEM(走査型電子顕微鏡)】

電子ビームを試料表面上にスキャン(走査)しながら照射し、各スキャン点からの反射電子(または二次電子)を検出し、テレビ信号のように2次元の顕微鏡像を形成する。試料表面の形状や凹凸の様子が観察できる。

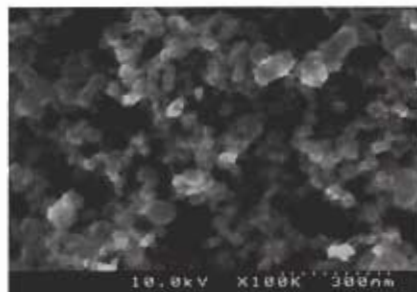


図4 アークスタートのSEM写真

トは概略球形物質の集合体であることが分かる。

図5にアークスートのTEM写真の一例を示す。アークスート中には、図3で示したようなカーボンナノホーン粒子や、短いカーボンナノチューブ状のカーボンナノ物質が含まれている。

図4および5に示したアークスートを、不活性ガス中で加熱した結果を図6に示す。加熱温度が高くなると、外周に徐々にシェルが形成され、内部が中空になる様子が見られる。2,400°C以上に加熱すると、完全に中空となり、外周のシェルは明確なグラファイト構造を呈する。これがカーボンナノバルーンである。シェルはグラファイト面の張り合わせで構成されているため、フラーレンのように完全な球体構造ではなく、概略は球形であるものの、角張っている部分をもち、多少いびつである。

カーボンナノバルーンは中空状であるため、その内部空間を利用するためには、ピンホールを開けることも要求される。図7に、ピンホールを形成したカーボンナノバルーンのTEM写真とモデル図を示す。これは、カーボンナノバルーンを空气中625°Cで酸化処理したものである。グラファイト面の接合箇所に存在する五員環が酸化し、その位置においてピンホールが形成されていることが分かる。つまり、五員環とグラファイト構造である六員環との酸化温度や酸化速度の違いから、カーボンナノバルーンにピンホールを形成することが可能である。

4 未来に向けて

カーボンナノバルーンは、カーボンナノ材料の新しい仲間である。その構

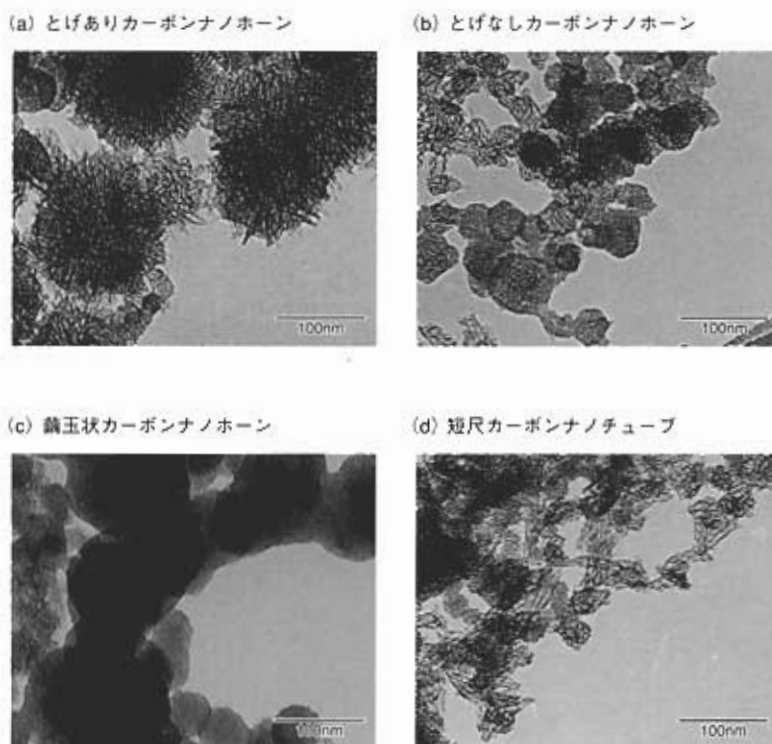


図5 アークスートのTEM写真

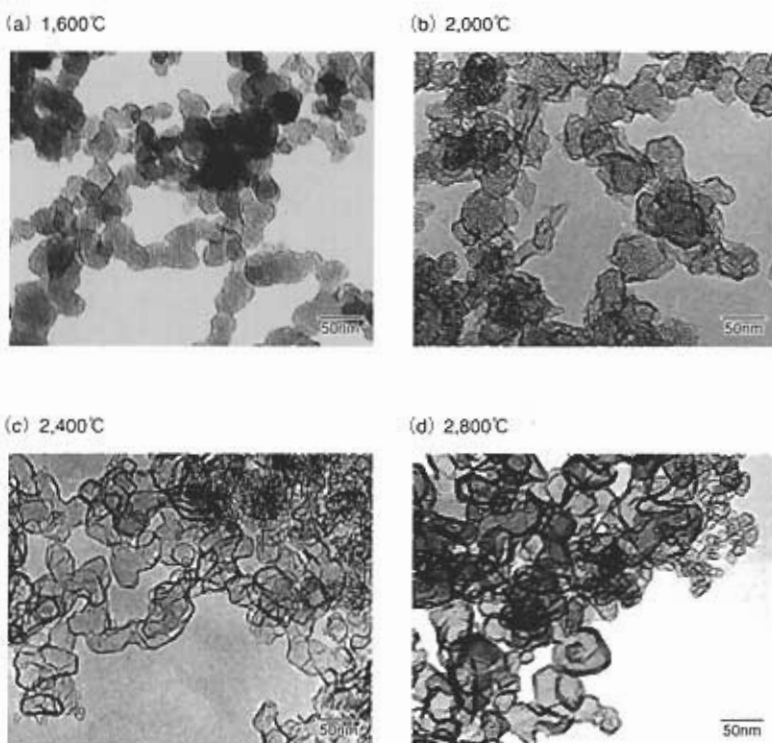


図6 カーボンナノバルーンへの変形(加熱温度依存性；アルゴン雰囲気)

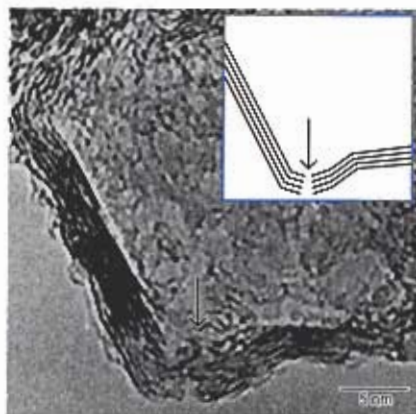


図7 穴あきカーボンナノバルーンのTEM写真とモデル図

造(グラファイトシェルの中空構造)と性状から、以下に予想される用途・応用の一例を列挙する。

- (1) 機械的応用：摺動材、強化材、熱伝導材、放熱部材、ブレーキ素材、タイヤ充填材
- (2) 電気電子的応用：各種電池電極、電磁波遮蔽材
- (3) 医療医薬応用：ドラッグデリバリーシステム用カプセル、生体培養活性化剤
- (4) 物理化学的応用：物理・化学反応のためのナノスペース

そのほかにも多くの応用が考えられる。しかしながら、これらの用途への応用を実現するためには、量産化という大きな課題がある。アーク放電法の場合、グラファイト電極を蒸発させてカーボンナノバルーンの原料であるアークスートをいったん製造する。そのため、市場への低価格大量供給という観点からは、グラファイト原料のコスト、グラファイト電極の連続供給およびアークスートの連続回収の装置化、陰極への堆積によるグラファイト原料の損失

低減などの課題がある。現在、これらの課題を克服するため、次のアプローチで研究開発を進めている。

- (1) グラファイト電極を連続供給でき、かつ大量回収が可能なアーク装置の開発
- (2) アークスートを原料としないカーボンナノバルーン的大量合成

(1)については、燃料電池電極として利用できる付加価値の高いカーボンナノバルーンの量産も視野に入れている。しかしながら、グラファイト電極のコストを考えると、安価に供給できるかどうかは問題が残る可能性もある。

一方、(2)の合成法は一応の目途がつつつつあり、アーク放電法の場合の50分の1から100分の1程度の価格で市場供給ができるであろうという検討の最終局面にきている。

また、現在製造可能なカーボンナノバルーンは、カーボンナノバルーンのすべてが1個1個に分離しているわけではない。したがって、独立した個々のナノ粒子として利用したい場合には、分離技術の開発も必要である。

謝辞：カーボンナノバルーンの開発は、本学現修士2年丹羽宏彰氏、東海カーボン株式会社富士研究所近藤明氏、吉川和男氏、ならびに双葉電子工業株式会社伊藤茂生

氏のご協力を得た。この場を借りて謝意を表す。また、本研究の一部は、科学研究費補助金、21世紀COE「インテリジェントヒューマンセンシング」、豊橋技術科学大学未来技術流動センター研究プロジェクト、ベンチャービジネスラボラトリ研究プロジェクトの支援を受けて行われた。

[引用・参考文献]

- 1) H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley: *Nature*, **318**, 162 (1985).
- 2) R.E. Haufler, J. Conceicao, L.P.F. Chibante, Y. Chai, N.E. Byrne, S. Flanagan, M.M. Haley, S.C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W.E. Billups, M.A. Ciufolini, R.H. Hauge, J.L. Margrave, L.J. Wilson, R.F. Curl and R.E. Smalley: *J. Phys. Chem.*, **94**, 8634 (1990).
- 3) J.B. Howard, J.T. McKinnon, M.E. Johnson, Y. Makarovskiy and A.L. Lalleur: *J. Phys. Chem.*, **96**, 6657 (1992).
- 4) たとえば、篠原・斎藤：フラーレンの化学と物理、名古屋大学出版(1997)。
- 5) S. Iijima: *Nature*, **354**, 56 (1991).
- 6) たとえば、斎藤・坂東：カーボンナノチューブの基礎、コロナ社(1998)。
- 7) M. Zhang, Y. Nakayama and L. Pan: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L1242 (2000).
- 8) H. Takikawa, M. Yatsuki, R. Miyano, M. Nagayama, T. Sakakibara, A. Itoh and Y. Ando: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 5177 (2000).
- 9) S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai and K. Takahashi: *Chem. Phys. Lett.*, **309**, 165 (1999).
- 10) M. Ikeda, H. Takikawa, T. Tahara, Y. Fujimura, M. Kato, K. Tanaka, S. Itoh and T. Sakakibara: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L852 (2002).
- 11) G. Xu, H. Niwa, T. Imaizumi, H. Takikawa, T. Sakakibara, K. Yoshikawa, A. Kondo and S. Itoh: *New Diam. Front. Carbon Technol.*, **15**, 73 (2005).



滝川 浩史 Hirofumi Takikawa

豊橋技術科学大学 電気・電子工学系 助教授

略 歴：1986年豊橋技術科学大学大学院電気・電子工学専攻修士課程修了。1987年カナダ・シャープブルック大学応用化学工学科研究員、1990年豊橋技術科学大学電気・電子工学系助手、1994年鋼路工業高等専門学校電気工学科助教授などを経て、1996年より現職。工学博士。

専 門：カーボンナノコイル・カーボンナノホーンの合成と応用、真空アーク蒸着装置の開発と機能性薄膜合成、大気圧プラズマ装置の開発と表面処理に関する研究。

著 書：分担執筆「カーボンナノチューブの基礎と工業化への最前線」(エヌ・ティー・エス)ほか。