説

# ヘリカルカーボンナノファイバ,ナノホーン, およびナノバルーンの合成と応用\* 滝 川 浩 史\*1

# Preparations of Helical Carbon Nanofibers (HCNF), Carbon Nanohorn (CNH), and Carbon Nanoballoon (CNB) and their Applications

# Hirofumi TAKIKAWA

Department of Electrical and Electronic Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi, Aichi 441-8580, Japan

#### (Received July 2, 2007, Accepted January 12, 2008)

This paper outlines the preparation methods and feasible applications of new nano-carbon materials; helical carbon nanofiber (HCNF), carbon nanohorn (CNH), and carbon nanoballoon (CNB). The HCNF is fibrilliform carbon materials with spiral and twisted shapes. The HCNF is divided into the groups of carbon nanocoil (CNC) and nanotwist (CNTw). They are synthesized by means of catalytic chemical vapor deposition (catalytic-CVD) with different catalysts. One of their applications is field emitter for next-generation plat panel display. The CNH is a particulate-form material and is produced by the evaporation of graphite with a laser or an arc discharge. The one of possible applications is the catalyst-supported electrode for fuel cell. The CNB is synthesized from an arc soot (or called arc black) and also from a particular-type acetylene black by means of high-temperature treatment under inert gas. Its potential applications are mentioned.

### 1. はじめに

フラーレン<sup>1)</sup>やカーボンナノチューブ(CNT; carbon nanotube)<sup>2)</sup>の発見以来,炭素物質から成る新しい素材として、ナノオーダーサイズのスケールを有するカーボン材料(ナノカーボン材料)に大きな期待が寄せられている.フラーレンは球状の分子構造を呈し、特定の原子数を有するのに対し、CNT は繊維状の構造を呈し、繊維軸方向の制限はないので、特定の分子数はない.フラーレンや CNT に関する研究は国内外の多くの大学・研究所や企業において活発に行われ、基礎物性解明が進むほか、応用も徐々に実用化されつつある.

フラーレンや CNT の主な合成方法は、アーク放電法3), レーザ蒸発法<sup>1)</sup>,および触媒 CVD 法<sup>4)</sup>である.フラーレン については燃焼法5)もある.これらの中でも、アーク放電法 と触媒 CVD 法は、レーザなどの特に高価な装置が必要でな いことから、ラボ実験用手法としては好適である. 例えば、 溶接用 TIG 装置(アーク溶接の一種)を用いれば、少量で はあるものの、大気中において極めて簡単に多層 CNT や単 層 CNT を合成することができる<sup>6-8)</sup>.筆者らの研究室で は、アーク放電法と触媒 CVD 法を用いて、ナノカーボン材 料の合成実験を進める中, ヘリカルカーボンナノファイバ (HCNF; Helical carbon nanofiber), カーボンナノホーン (CNH; carbon nanohorn), カーボンナノバルーン (CNB; carbon nanoballoon) などの他ではあまり見られない形状の 素材を見出した.現在,それらの量産技術や応用に関する研 究を推進している9-13). ここでは,それらの合成方法や応用 について紹介・概説する.

# 2. ヘリカルカーボンナノファイバ (HCNF)

#### 2.1 触媒 CVD 法

HCNF の合成法は触媒 CVD 法である. 触媒 CVD 法に は、大別して基板法と流動法とがある. 基板法とは、一般に 横型の高温炉(電気炉)を用い、その中に触媒を載せた基板 を配置し、基板上に炭素ナノ繊維を合成する方法である. 工 業プロセス的にはバッチ方式様である. これに対し、流動法 とは、縦型炉を用い、上方から触媒と原料とを投入し、それ らが炉を通過する過程において炭素ナノ繊維を合成する方法 である. 後者は連続プロセスが可能で、言うまでも無く量産 に向いている. しかし、残念ながら現状では HCNF の合成 には基板法が利用されており、流動法による合成の成功例は 見られない.

Fig.1に筆者らが用いている基板法触媒 CVD 装置を示 す<sup>14)</sup>.高温炉は,直径45 mm,長さ500 mmの石英管の中央 部に長さ300 mmの管状電気炉を配置したものである.石英 管の一端から原料ガスと希釈ガスとを供給し,石英管中心部 に配置した触媒基板上に炭素ナノ繊維を合成し,石英管の他 端から排気する.排気ガスは水や油のバブラーを介して排出 する.原料ガスにはアセチレンやエチレンなどの炭化水素ガ スを用い,希釈ガスにはヘリウムやアルゴンなどの不活性ガ スを用いるのが通常である.また,原料ガスの分解を促進す るため,上流に熱フィラメントを配置する方法や,原料ガス をプラズマで分解する方法もある.

CNT の合成には基本的に Fe や Ni の単体を用いるのが一 般的であるが, HCNF の場合には複合触媒を用いる.例え ば,大阪府大の中山ら(現大阪大学)は Fe/ITO(鉄/イン ジウムスズ酸化物)を用いており<sup>15,16)</sup>,岐阜大の元島らはス テンレス系物質などを触媒として用いている<sup>17)</sup>.筆者らは 様々な種類の触媒を調査し<sup>18-20)</sup>,第1触媒として, Fe, Ni, Co あるいはそれらの酸化物,第2触媒として Cu, In, Sn,

240

<sup>\*</sup> 平成19年2月23日 日本真空協会2月研究例会・日本表面科 学会第53回表面科学研究会で発表

<sup>\*1</sup> 豊橋技術科学大学 (〒441-8580 豊橋市天伯町字雲雀ケ丘1-1)

Zn, Cr あるいはそれらの酸化物など,を組み合わせれば HCNF の合成が可能であることを確認している.更に,Sb などの第3触媒を添加する,あるいは第2触媒を2種添加 することで HCNF の形成が促進可能である.触媒基板の作 製法は様々である.真空蒸着,スピンコート・ディップコー ト,めっきなどで基板上に膜を形成したものが利用可能であ る.また,微粉末触媒自体を使用することもできる.

基板法を用いてできるだけ量産を進めるため,基板搬送式 CVD 装置を作製した.その概観を Fig.2 に示す.同装置は, 3 個のロボットアームを有し,搬入チャンバ内の基板カセッ トにセットした複数の基板を順次縦型電気炉へ送り,HCNF 製造後,回収(冷却)チャンバへ輸送するものである.同装



Fig. 1 Catalytic CVD apparatus with hot-filament.



Fig. 2 Semi-automatic catalytic-CVD system with substrate convey.

置を用いることで、基板のセット・取り出しのために電気炉 の昇温・降温を繰り返す必要がなく、また、炉のクリーニン グも基板の冷却と平行して行え、また基板サイズも大きいた め、従来の約25~1,500倍の速度で HCNF が合成できる.

#### 2.2 カーボンナノコイル (CNC)

HCNFには、スパイラル形状(スプリング形状)のカー ボンナノコイル(CNC; carbon nanocoil), 捻れ形状のカー ボンナノツイスト(CNTw; carbon nanotwist), 複数繊維が 共に捻れたような形状のカーボンナノロープ(CNR; carbon nanorope)がある. これらの HCNF の SEM 写真を Fig. 3 に示す. なお、CNR は比較的繊維径が太く、また、再現良 く合成できるには至っていない.

我々の研究室では CNC の合成には, Fe/Sn 系触媒を用い ている.この触媒の場合,平均的に,生成物の約40%が繊 維状物質(残りは非繊維状不定形炭素物質)であり,その内, 繊維状物質に対し,約90%が CNC,約5%が CNTw,約5 %が非 HCNF である.更に,CNC の純度を上げることが望 まれる.

### 2.3 カーボンナノツイスト (CNTw)

CNTw の合成には,従来,Ni/Cu 系触媒を用いていた. この場合,CNTw は膜状にしか形成できず,そのため,生 産性は極めて少量であった.しかしながら,最近では,Ni/ Sn 系触媒を用いると,CNTw を粉末状に形成できることが わかり,従来の約1,500倍の速度で合成できるようになった. CNTw は,CNC と異なり,純度100%で合成できる.現在 の生産速度は650 mg/hour である.

#### 2.4 応用

HCNFの応用としては、**Table 1**に示すような応用が考え られる.研究室では特に電界放出素子への応用を手がけてい る.CVD法は、基板上に直接薄膜状にナノカーボン材料を 形成できるという利点もあるが、合成温度が500℃を超える 高温であるため、安価な基板が使えない.また、ディスプレ イの組立工程においても、大気中でできることが、製造コス トの関係上望ましい.従って、ナノカーボン材料を粉末状に 得て、ペースト化あるいはインク化して、スクリーン印刷法 やインクジェット法で形成することが望ましい.**Fig.4**に スキージ法で印刷した CNTwの二極管 FED (Field Emission Display)の発光の様子を示す.陰極-陽極は共に半径 2 mmの円である.同図では、2点でしか発光していないよう に見える.今後、全面光に向けて印刷方法などの改良が必要



(a) Carbon nanocoil (CNC)



(b) Carbon nanotwist (CNTw)Fig. 3 Helical carbon nanofibers.



(c) Carbon nanorope (CNR)

Table 1 Applications of HCNF

Category	Applications
Electronic & Electric	Filed emitter, Nano inductance, Antenna, EM shield, Sensor
Energy	$Converter \ (EM \ wave \rightarrow Induced \ current \rightarrow Heat)$
Chemical	Gas storage, Filter, Electrode for butteries, Addi- tives for composite, Sensor
Bio	Sensor, Substrate or template for DNA
Mechanical	Nano-spring, Nano-machine, Sensor



Fig. 4 Light emission of printed-CNTw FED.

である.

#### 3. カーボンナノホーン (CNH)

#### 3.1 アーク放電法

CNH<sup>21)</sup>は CNT の変形種ともみなされる. 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 在するのに対し,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し,先端には5個の五員環し 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,50~100 nm 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<sup>22)</sup>.CNH 粒子は極 めて表面積が大きいという特徴を呈し<sup>23)</sup>,燃料電池の触媒 担持電極<sup>24)</sup>への応用の可能性が示されつつある.

CNH は当初黒鉛のレーザ蒸発で得られたが,その後, アーク放電でも合成できることを明らかにした<sup>25,26)</sup>.従来の 対向電極アーク放電方式では量産が困難であるため,電極を 溶接トーチに似た構造とし,電極間を90°の角度で配置した



Fig. 5 Arc discharge apparatus for arc-soot production with twin arc torch placed with 90 degree.

連続合成機を試作している.試作機の写真を Fig. 5 に示 す.上方から見たもので、Y 字形状をしており、上部の2 軸にアークトーチが仕込んであり、下部は冷却および回収部 である.

## 3.2 アークスート (アークブラック)

レーザ蒸発法の場合,均一な CNH を合成できるが,アー ク法の場合,生成物中には様々なナノカーボンが含まれてい る.アーク放電法で作製したナノカーボンを,以下,アーク スート(あるいはアークブラック)と呼ぶ.例えば,80 kPaの窒素雰囲気中で合成したアークスート中には,**Fig.6** に示すような様々なナノカーボン材料が含まれている.

#### 3.3 燃料電池電極への応用

レーザ蒸発法で作製された CNH を燃料電池電極へ応用し ようとする取り組みがなされていることから,アークスート も燃料電池電極へ応用できる可能性は高い.そこで,アーク スートを用いた直接メタノール型燃料電池 (DMFC; Direct Methanol Fuel Cell)の開発を進めている<sup>27)</sup>. Fig. 7 に燃料 電池反応のための触媒である金属 (Pt/Ru) 粒子を担持した アークスートの TEM 写真を示す.黒く写っている小さな点 が触媒金属粒子である.触媒金属粒子が小さく,かつ,凝集 せずにたくさん分散しているものが,触媒反応が高い.同図 から,アークスートは燃料電池反応触媒の担持材として好適 であることがわかる.

#### 4. カーボンナノバルーン (CNB)

#### 4.1 合成法

CNBは、アークスートを不活性雰囲気で加熱し、どのような変化が生じるかを観察している過程で見出した. Fig. 6



Fig. 6 Nano-carbons in arc-soot (arc black).

J. Vac. Soc. Jpn.



Fig. 9 CNB with pinhole.

Fig. 7 Catalyst (Pt/Ru) dispersed arc-soot for electrode of DMFC.



Fig. 8 TEM micrographs of arc-soot after heat-treatment. (b) to (d) show CNB.

で示したアークスートを,不活性ガス中で高温加熱した結果 を Fig.8に示す.加熱温度が高くなると,外周に徐々にシ ェルが形成され出し,内部が中空になる様子がわかる. 2400℃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 CNB 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持ち,多少いびつで ある.

CNB 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.Fig.9に、ピ ンホールを形成した CNB の TEM 写真とモデル図を示す. これは、CNB を空気中625℃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は五員環が存在すると考えられ、 そこが酸化してピンホールが形成されると考えている.

#### 4.2 応用と課題

CNBは、ナノカーボン材料の新しい仲間である. その構造(グラファイトシェルの中空構造)と性状から、予想される用途・応用の一例を以下に列挙する.

- 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
- 電気電子的応用:各種電池電極,電磁波遮蔽材
- •医療医薬応用:ドラッグデリバリシステム用カプセル,

#### 生体培養活性剤

•物理化学的応用:物理・化学反応のためのナノスペース その他にも多くの応用が考えられる.これらの用途への応用 を実現するためには量産化が必要であるが,実は,市販され ているある種のアセチレンブラックを不活性ガス中で加熱す ると同等の CNB を合成できる.従って,需要さえあればト ンオーダーの供給も容易である. CNB は最も安価に供給で きるナノカーボン材料と見てよいであろう.ただし,現在製 造可能な CNB は, CNB の全てが個々に分離しているわけ ではない.従って,独立・孤立した粒子として利用したい場 合には,分離・単離技術の開発が必要である.

#### 4. おわりに

本稿では、ユニークな形状を呈する HCNF, CNH を含む アークスート (アークブラック)、および CNB について、 合成法と応用に関し概説した.これらの材料は、フラーレン や CNT とは異なり、基礎研究や応用開発研究がまだまだ盛 んではない.しかしながら、ポテンシャルを秘めている素材 であり、今後の機能解明や用途開発に期待したい.

#### 謝辞

本解説論文の一部は,双葉電子工業株式会社,東海カーボン株式会社,東邦ガス株式会社,湘南合成樹脂株式会社との

共同研究の成果である.また,豊橋技術科学大学未来技術流動研究センターの重点研究プロジェクト助成,ベンチャービジネスラボラトリプロジェクト研究,未来ビークルリサーチセンター連携融合プロジェクト研究,文部科学省21世紀 COE プログラム「インテリジェントヒューマンセンシング」,独立行政法人日本学術振興会(JSPS)の拠点大学交流 事業,科学研究費補助金などの支援を受けて行われた.

#### 〔文 献〕

- H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, & R. E. Smalley: Nature, **318** (1985) 162
- 2) S. Iijima: Nature, **354** (1991) 56
- 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 (1990) 8634
- M. Endo, T. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, H. W. Kroto: J. Phys. Chem. Solids, 54 (1993) 1841
- J. B. Howard, J. T. McKinnon, M. E. Johnson, Y. Makarovsky and A. L. Lafleur: J. Phys. Chem., 96 (1992) 6657
- H. Takikawa, Y. Tao, Y. Hibi, R. Miyano, T. Sakakibara, Y. Ando, S. Ito, K. Nawamaki: Trans. IEE Jpn, A-121 (2001) 495
- H. Takikawa, Y. Tao, Y. Hibi, R. Miyano, T. Sakakibara, Y. Ando, S. Ito, K. Hirahara, S. Iijima: Nanonetwork Materials; CP590, AIP (2001) 31
- H. Takikawa, M. Ikeda, K. Hirahara, Y. Hibi, Y. Tao, P.A. Ruiz Jr., T. Sakakibara, S. Itoh, S. Iijima: Physica B, **323** (2002) 277
- 9) 滝川浩史:表面技術, 53 (2002) 77
- 10) 滝川浩史:真空(J. Vac. Soc. Jpn), 47 (2003) 142
- 11) 滝川浩史:マテリアルインテグレーション,17 (2004) 17
- 12) 滝川浩史:機能材料, 24 (2004) 23
- 13) 滝川浩史:未来材料,5(2005)20
- 14) H. Takikawa, M. Yatsuki, R. Miyano, M. Nagayama, T.

Sakakibara, S. Itoh, Y. Ando: Jpn. J. Appl. Phys., **39** (2000) 5177

- L. Pan, T. Hayashida, M. Zhang, Y. Nakayama: Jpn. J. Appl. Phys., 40 (2001) L235
- 16) M. Zhang, Y. Nakayama, L. Pan: Jpn. J. Appl. Phys., 39 (2000) L1242
- 17) S. Yang, X. Chen, T. Hashishi, H. Iwanaga, S. Motojima: IUMRS-ICAM2003, A7-10-P10, Oct.8-13, Yokohama
- 18) T. Katsumata, Y. Fujimura, M. Nagayama, H. Tabata, H. Takikawa, Y. Hibi, T. Sakakibara, S. Itoh: Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 29 (2004) 501
- 19) B. Chen, Y. Fujimura, T. Kastumata, H. Takikawa, Y. Hibi, T. Sakakibara, S. Itoh: Trans. Mater. Res. Soc. Jpn, 29 (2004) 559
- 20) G. Xu, B. Chen, H. Shiki, T. Katsumata, H. Takikawa, T. Sakakibara, S. Itoh, T. Ina: Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) 1569
- S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai, K. Takahashi: Chem. Phys. Lett., **309** (1999) 165
- 22) S. Iijima: Physica B, **323** (2002) 1
- 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 (2001) 10210
- 24) T. Yoshitake, Y. Shimakawa, S. Kuroshima, H. Kimura, T. Ichihashi, Y. Kubo, D. Kasuya, K. Takahashi, F. Kokai, M. Yudasaka, S. Iijima: Physica B, **323** (2002) 124
- 25) M. Ikeda, H. Takikawa, T. Tahara, Y. Fujimura, M. Kato, K. Tanaka, S. Itoh, T. Sakakibara: Jpn. J. Appl. Phys., 41 (2002) L852
- 26) H. Takikawa, M. Ikeda, K. Hirahara, Y. Hibi, Y. Tao, P.A. Ruiz Jr., T. Sakakibara, S. Itoh, S. Iijima: Physica B, **323** (2002) 277
- 27) 東敬亮,丹羽宏彰,滝川浩史,榊原建樹,伊藤茂生,山浦辰 雄,徐 国春,三浦光治,吉川和男:プラズマ応用科学,13 (2005)99
- 28) G. Xu, H. Niwa, T. Imaizumi, H. Takikawa, T. Sakakibara, K. Yoshikawa, A. Kondo, S. Itoh: New Diam. Front. Carbon Technol., 15 (2005) 73
- 29) H. Niwa, K. Higashi, K. Shinohara, H. Takikawa, T. Sakakibara, K. Yoshikawa, K. Miura, S. Itho, T. Yamaura: Smart Processing Technol., 1 (2006) 57