界面活性剤を用いた泡中アーク放電による
カーボンナノチューブの合成*Study of Carbon Nanotube Synthesis and Dispersion using Arc Discharge
in Foam Made with a Surfactant金 勇 一**
KIM Yongil西 川 英 一**
NISHIKAWA Eiichi渡 邊 康 之***
WATANABE Yasuyuki

Abstract Relative to the vacuum method, there are drawbacks to the underwater arc discharge method, including weak discharge intensity, low discharge sustainability, and low production volumes of CNTs. Likewise, there are also disadvantages to the arc discharge method in foam as the method requires additional distillation processes to eliminate the beer foam after the production process in spite of its advantages. This study, therefore, investigates an alternative method by replacing the conventional beer foam, used for the discharge location, with foam made from a surfactant (SDS). Experimental results indicated that CNTs can be produced feasibly and efficiently in the same way as in the conventional beer foam method. Further studies were performed to determine whether CNT synthesis and dispersion processes are carried out simultaneously when the CNTs, produced by the arc discharge in SDS foam, are dispersed in the SDS.

Keywords: Carbon nanotube, Surfactant, Arc discharge, Foam

1. 緒 言

カーボンナノチューブ（以下、CNT）は、1991年に飯島澄男博士によって発見された炭素の新しい同素体である [1]。CNTは直径数ナノメートルでありながら、長さが数マイクロメートルに及ぶ高アスペクト比（～数千）をもち、sp²カーボンの強固な化学結合のみから構成されるユニークな構造により金属材料も凌駕する非常に優れた機械的強度や、電気伝導度、熱伝導性を持ち合わせており、各種分野への応用が期待されている物質である。

CNTの合成方法は大きく分けてアーク放電法 [2]、レーザ蒸発法 [3]、化学気相成長法（CVD法） [4]の何れかの方法で合成することができる。このうち、アーク放電法は、アーク放電によって陰極

の炭素から放出された電子が、陽極の炭素に衝突することで、陽極先端の炭素が高温となって蒸発し、蒸発した炭素原子が再結合することによりCNTが合成される方法であり、特に、直線形状で高品質なCNTを生成することができるといった長所がある。

しかしながら、通常、アーク放電法は、真空中でアーク放電を行うため、装置構成が複雑であり高コストといった欠点がある [3, 5]。このため、簡単な装置構成かつ低コストでカーボンナノチューブを合成する方法として、水中でアーク放電を行う水中アーク放電法が提案された [6, 7]。

水中アーク放電法は真空装置を必要とせず、簡単な装置構成でカーボンナノチューブを合成することが可能なメリットがある。しかしながら、

* Received: 28 September 2017 / Accepted: 20 December 2017 / Published online: 18 May 2018

** 東京理科大学工学部電気工学科 〒125-8585 東京都葛飾区新宿 6-3-1

TEL: (03)5876-1717 E-mail: kim@rs.tus.ac.jp

*** 諏訪東京理科大学工学部電気電子工学科

水中アーク放電法では、真空中のアーク放電法に比べて、アーク放電の放電強度が弱く、放電持続性が低いなどの欠点があり、単位時間当たりの CNT の生成量が少ないといった問題があった。

そこで、単位時間当たりの CNT の生成量を増加すべく、放電強度と放電持続性を高めるために、放電環境を真空中と水中の中間の環境である、泡中アーク放電法が提案された [8]。

泡中アーク放電法のメリットは、真空装置を用いず放電環境を泡中とする簡単な装置構成であり、放電環境が水中と比べて真空中の環境に近い。ため、放電強度や放電持続性が水中に比べて格段に良好であり、結晶性の高い CNT を簡単に合成することが可能である。しかしながら、泡中アーク放電法では、放電環境の泡にビールの泡を用いており、CNT 合成後にビールの泡を除去するための精製作業が必要であった。

他方、一般にアーク放電によって合成された CNT は、ファンデルワールス力により束（バンドル）を形成しやすいため、水や汎用の溶媒には分散困難である。超音波照射により一部分散するが、水や有機溶媒は CNT を十分に溶媒和できないため、超音波照射を止めるとすぐにバンドル状態に戻ってしまうといった問題がある [9]。このため、CNT を分散するための分散剤として、陰イオン性界面活性剤のドデシル硫酸ナトリウム（以下「SDS」と略記する）を CNT 溶媒に加えて超音波処理をすることにより、CNT を分散する方法が知られている [10-13]。

本研究では、泡中アーク放電法の放電場として、界面活性剤（SDS）の泡を用いることで、CNT の合成と分散とを一連の工程で簡単に行うことを目的とした。

2. 実験方法

本実験では従来法との比較のため、ビールの泡中と界面活性剤の泡中との、それぞれ異なる環境でアーク放電を行ない(2.1 節, 2.2 節)、生成物である CNT の結晶性について評価するとともに分散性について評価した。

すなわち、放電後の泡に付着した生成物を採取し、電子顕微鏡により観察することで、生成物に含まれる CNT の結晶性や直線性を評価し(3.1 節, 3.2 節)、さらには、放電後の泡を超音波分散することで、CNT 分散溶液を作製し、それぞれの分

散性について比較した(3.3 節)。

2.1 ビールの泡中でのアーク放電実験

①Fig.1 に示すように、電極には陰極、陽極ともに炭素棒を使用し、500ml のビーカーにビール（アサヒスーパードライ, 350ml）を入れ、ポンプ（ β 2000, 定格電圧 100V, 定格消費電力 2.5W）で空気を送り込み、ビールの泡を連続的に発生させる。

②炭素電極が完全に埋没させるまでビールの泡を満たした後、直流電源より 20V、20A の直流電圧を印加し、炭素電極間のアーク放電を 30 分間行った。

③通常、泡中のアーク放電では、アーク放電に伴う急激な温度上昇により泡が膨らみだす。このとき、小さい泡が破裂するとともに泡の表面張力が作用して、隣接する泡同士が再び合体するため、放電空間の泡が壊れることなく、泡中でも安定したアーク放電が可能である。

④放電後に、ビールの泡に付着した生成物を採取し、透過電子顕微鏡により観察した(3.1 節)。他方、放電後のビールの泡を超音波分散処理することで、分散溶液を作製し、分散溶液中の生成物を透過電子顕微鏡により観察した(3.3 節)。

Fig. 1 A schematic of the experimental setup for the arc discharge in foam method.

2.2 界面活性剤の泡中でのアーク放電実験

①界面活性剤の泡中アーク放電を行うにあたって、ビールの泡と同等の泡を作製するために、蒸留水 100ml に対し界面活性剤の濃度を調整して泡の持続性を比較した。

②すなわち、蒸留水 100cc に対し、ドデシル硫酸ナトリウム粉末 0.01mg を溶解させたものを、界面活性剤濃度 0.01%とし、0.01%から 0.05%まで 0.01%刻みで濃度を調整し、5 種類の界面活性剤の濃度について、泡立ちと泡の消えやすさを比較することで界面活性剤の最適な濃度を求めた。

泡の発生は、界面活性剤の溶液中に配置したポンプから連続して空気を送り込むことで、界面活性剤の泡を持続的に発生させた。

③Fig.2 に示すように、ビーカー上端までの泡の上昇時間と、ビーカー上端から 500 cc 目盛り (Fig.3)までの泡の降下時間とをそれぞれ比較した。0.01%の濃度では他の濃度に比べて、泡の上昇時間が長く、泡の降下時間が短いことがわかる。

すなわち、界面活性剤の気泡は、水の濃度が上がると、相対的に界面活性剤の濃度が下がるため、時間の経過とともに気泡が壊れやすく気泡の持続時間が短いためである。

これに対して、界面活性剤の濃度 0.03%以降では、気泡を生成するための界面活性剤の濃度が相対的に上がるため、泡の上昇時間が短く、泡の降下時間が長いことがわかる。界面活性剤の濃度 0.03%以降では泡の持続時間は変わらないことから、界面活性剤濃度 0.03%の溶液を用いることとした。

④Fig.3(a) に示すように、ビーカーに濃度を 0.03%に調整した界面活性剤溶液を入れ、炭素電極が完全に埋没させるまでビールの泡を満たし、Fig.3(b)に示すように、直流電源より 20V、20A の直流電圧を印加し、「2.1 ビール泡中でのアーク放電実験」と同様の条件下、炭素電極間のアーク放電を 30 分間行なった。

⑤放電後に、ビールの泡中でアーク放電を行う場合と同様に、界面活性剤の泡に付着した生成物を TEM 観察用のマイクログリッドで採取し、生成物の状態 (CNT の結晶性や直線性) を観察した(3.2 節)。

他方、界面活性剤の泡を超音波分散して分散溶液を作製し、溶液の分散性、および溶液中の CNT の分散性の評価を行った(3.3 節)。

Fig.2 Comparisons of foam sustainability due to differences in the density of surfactants (blue: rising time [s], orange: receding time [s]).

Fig.3 Image showing foam in a 0.03% concentration of surfactant. (a)surfactant foam (b)arc discharge in surfactant foam

3. 実験結果及び考察

①放電後の生成物の評価としては、まず、ビールの泡と界面活性剤の泡とに付着したそれぞれの生成物を透過電子顕微鏡 (TEM) により観察した。(アーク放電→泡の表面から生成物採取→TEM 観察)

これにより、放電直後のそれぞれの生成物を観察して結晶性などの違いを比較した(3.1 節, 3.2 節)。

②次に、ビールの泡と界面活性剤の泡をそれぞれ超音波洗浄機 (FU-2H、発振周波数 38kHz) により分散処理をかけ分散溶液を作製し、これらの

分散溶液を 72 時間経過後に目視により分散性を比較するとともに、電子顕微鏡により観察した（アーク放電→超音波処理→分散液から生成物の採取→TEM観察）（3.3 節）。

3.1 ビール泡に付着した生成物の観察

ビール泡中アーク放電後の、ビール泡に付着した生成物の TEM 画像を Fig.4(a)(b) に示す。

Fig.4(a)に示すように、直径 30nm 前後、長さ 400nm ほどの直線状の CNT が観察された。それぞれの CNT は、ファンデルワールス力により互いにバンドルを形成していることがわかる。さらに Fig.4(a)の枠部分を拡大して観察したところ、Fig.4(b)に示すように、結晶性および直線性の良好な CNT が観察された。

Fig. 4 TEM images of CNTs produced in beer foam.

3.2 界面活性剤泡に付着した生成物の観察

次に、界面活性剤泡中アーク放電において合成した生成物（界面活性剤泡に付着した生成物）を Fig.5(a)(b) に示す。

ビール泡中で合成した CNT の TEM 画像と同様に、界面活性剤の泡に付着した生成物からは、Fig.5(a) に示すように、CNT が密集した状態で観察された。さらに Fig.5(a) の枠部分を拡大して観察したところ、Fig.5(b) に示すように、ビール泡中と同様に結晶性および直線性の高い CNT が観察された。このように、ビール中で合成した CNT と SDS 中で合成した CNT でサイズや欠陥等の違いは見られず、界面活性剤の泡中においても、ビールの泡中と同様に直線性および結晶性が高い CNT が観察された。

Fig. 5 TEM images of CNTs produced in surfactant foam.

3.3 超音波処理後における分散溶液の分散性

放電後のビール泡と界面活性剤泡とを、それぞれ超音波洗浄機により 1 時間の超音波分散処理を行ない、それぞれの分散溶液を作製した後、さらに 72 時間経過させることで、分散溶液中の生成物の沈殿具合から分散性を比較した (Fig.6)。

超音波処理後のビール泡の分散溶液は、Fig.6(a) に示すように、72 時間経過後に観察すると、ビーカーの底部に生成物が沈殿しており、生成物の分散が不十分であった。

他方、超音波処理後の界面活性剤泡の分散溶液は、Fig.6(b) に示すように、72 時間を経過しても生成物が沈殿することがなく、液体が均一な黒色を維持しており、生成物が液体中に均一に分散されていた。

Fig. 6 Samples after ultrasonic dispersion
(a)beer foam (b) Surfactant foam.

さらに、それぞれの分散溶液を TEM 観察したものを Fig.7(a)(b) に示す。

Fig.7(a) に示すように、ビール泡中でアーク放電を行った分散溶液中の生成物からは、CNT が凝集したものが多数観察された。これにより、ビール泡中の生成物は、超音波分散をかけても十分な分散が困難であることがわかる。

他方、Fig.7(b) に示すように、界面活性剤の泡中でアーク放電を行った分散溶液中の生成物からは、個々の CNT やフラーレンが多数分離した状態で観察された。これは、界面活性剤の泡を超音波分散処理することにより、生成物の分散が良好に行われていることを示す。

すなわち、ビールの泡の主成分は水であるため、疎水性をもつ CNT は分散しにくい、界面活性剤の泡は、界面活性剤の作用により CNT が親水

性をもつことで分散が容易となったことと考えられる。しかしながら、Fig.7(b) に示すように、CNT のみならず多数のフラーレンが観察されることから、アーク放電の電圧・電流を制御することにより、CNT がより多く生成される条件を見つける必要がある。

このように、分散処理後のそれぞれの分散溶液を TEM により観察すると、ビール泡の分散溶液においては、CNT の分散が不十分であり、界面活性剤泡の分散溶液においては、CNT が分散されていることがわかった。

Fig. 7 TEM images showing products after ultrasonic dispersion processing in (a) beer foam and (b) surfactant.

4. まとめ

界面活性剤 SDS (ドデシル硫酸ナトリウム) を蒸留水に溶解し、0.03%に濃度を調整した界面活性剤泡中でアーク放電を行うことで、界面活性剤の泡中においても、ビール中で合成した CNT と SDS 中で合成した CNT でサイズや欠陥等の違いは見られず、ビールの泡中と同様に直線性および結晶性が高い CNT が合成することができた。

さらには、アーク放電後の界面活性剤の泡を超音波分散処理することにより、CNT の分散を容易に行うことができた。

よって、界面活性剤の泡中でアーク放電を行ない超音波分散処理を行うことにより、CNT の合成と分散とを一連の工程で行うことが可能であり、簡単な方法で結晶性および直線性の高い良質な CNT を合成し分散させることが可能である。

また、従来のビールの泡中で生成した CNT は、ビールの泡の成分が付着するため、そのままの状態サンプルを保管すると、数日後にはカビが発生するため、常温下での保存が困難であるが、これに対して、界面活性剤の泡中で生成した CNT は、常温下において数日間の保存をしてもサンプルの CNT に変化が生じることはなく長期間にわたり安定して保存が可能であった。このことから、界面活性剤の CNT 分散溶液を用いて CNT 薄膜の作製などに応用した場合にも、カビなどが薄膜に発生することなく、長期間にわたり安定した CNT 薄膜を維持することが可能である。

以上のように、本実験により、界面活性剤の泡を用いることにより、CNT の合成と分散とを同時に行うことが可能であることがわかった。しかしながら、泡中でのアーク放電では、CNT のみならずフラーレンなどのナノカーボンも同時に合成されるため、アーク放電の電圧・電流値による CNT の生成量の定量的な分布を確認することが今後の課題である。

謝 辞

本論文では、数々の実験を行ってくれた西川研究室の新堀君と関君に感謝の意を表する。

参考文献

- [1] Iijima. S, Nature, Helical microtubules of graphitic carbon, Vol. 354, 56 (1991).
- [2] Kroto. H. W, Heath. J. R., O'Brien. S. C., Curl. R. F., Smalley. R. E., C60: Buckminsterfullerene, Nature, Vol. 318 (1985).
- [3] Thess. A et al., Science, Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes, Vol.273, 483 (1996).
- [4] Cassell A. M., Raymakers J. A., J. Kong, and H. J. Dai, Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 6484.
- [5] Kratschmer. W, Lamb. L.D, Fostiropoulos. K, and Huffman. D.R., Solid C60: a new form of carbon, Nature, Vol. 347,354 (1990).
- [6] Sano. N, Wang. H, Chhowalla. M, Alexandrou. I and G. A. J. Amaratunga, Synthesis of carbon 'onions' in water, Nature, Vol. 414, 506 (2001).
- [7] Kim.Y, Nishikawa. E, Kioka. T, Preparation of Carbon Nanotubes by Low Electric Current Arc Discharge in Water, The Surface Finishing Society of Japan, Vol. 60 (5), 349 (2009).
- [8] Kim.Y, Nishikawa. E, Kioka. T, Multiwalled Carbon Nanotubes Produced by Direct-Current Arc Discharge in Foam, e-JSSNT, Vol. 6, 167 (2008)
- [9] Dyke. C.A and Tour J.M, Covalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Materials Applications, J. Phys. Chem. A, Vol. 108, 11151 (2004).
- [10] O'Connell. M.J., Bachilo. S.M., Huffman. C.B., Moore. V.C., Strano. M.S., Haroz. E.H., Rialon. K.L., Boul. P.J., Noon. W.H., Kittrell. C., Ma. J., Haugel. R.H., Weisman R.B., and Smalley R.E., Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes, Science, Vol. 297, 593 (2002).
- [11] Islam. M.F, Rojas. E., D.M. Bergey, A.T. Johnson, and A.G. Yodh, High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water, Nano Lett., Vol. 3, 269 (2003).
- [12] Richard. C, Balavonia. F, Schultze. P, T. W. Ebbesen, and C. Mioskowski, Supramolecular Self-Assembly of Lipid Derivatives on Carbon Nanotubes, Science, Vol. 300, 775 (2003).
- [13] Duesberg. G.S.B, Muster. M.J, Philipp. G and Roth. S., Separation of carbon nanotubes by size exclusion chromatography, Chem. Commun., 435 (1998).