研 究

アーク放電法によるカーボンナノ物質の 作製に関する研究*

吉村 敏彦*¹・山下 洋司*¹・稲見 和則*¹・筒本 隆博*²

(受理2003年11月6日, 掲載決定2004年4月3日)

Study on Production of Carbon Nanosubstance
by Arc Electric Discharge Method

Toshihiko YOSHIMURA*¹, Youji YAMASHITA*¹,
Kazunori INAMI*¹ and Takahiro TSUTSUMOTO*²

*¹Department of Mechanical Engineering, Kure National College of Technology
2-2-11 Agaminami Kure, 727-8506 Hiroshima

*²Machining and Processing Technology Division,
Western Hiroshima Prefecture Industrial Research Institute

(Received November 6, 2003, Accepted April 3, 2004)

The generation of a carbon nanotube was investigated in arc electric discharge in the mixed gas of helium and the atmosphere. A carbon stick and a carbon stick in which lithium is inserted were used for the negative electrode in the arc electric discharge. The carbon stick with lithium tends to accelerate the generation of carbon nanotube. It is found that the generation of a carbon nanotube is restricted in the range of atmosphere partial pressure from 10 kPa to 20 kPa and the ideal spherical substance with the size from several hundred nanometers to several micrometers is generated. If the atmosphere partial pressure is lower than those range, the spherical material change into carbon nanotube or carbon fiber.

1. 緒 言

カーボンナノチューブ¹⁾は、電界電子放射特性を利用したフィールドエミッションディスプレイや、水素貯蔵特性を用いた燃料電池等、様々な分野で実用段階に入っている。強靱な機械的強度¹⁾から、複合材料としての使用も検討されている。また、フラーレンやカーボンナノチューブの副産物として、フラーレン内包単層ナノチューブ等の新素材²⁾も見出されている。大量生産を目指し、当初から用いられてきたアーク放電法³⁾に代わり、触媒分解法⁴⁾やプラズマ合成法⁵⁾などの製作技術が開発

されてきた。アーク放電法では、1気圧以下のヘリウムガス中で、陽極陰極とも炭素棒、もしくは陽極を金属の電極として放電させ、陰極に堆積するナノチューブを採取する。従来アーク放電における雰囲気ガスの影響についての研究は行われているが、大気の影響については見あたらない。

本研究では、大気中でヘリウムガス溶接と同様の簡便な方法によりカーボンナノチューブを作製することができかどうかを探るため、ヘリウムガスと大気の混合ガス中で実験を行った。

2. 実験方法

Fig. 1 にアーク放電によるカーボンナノチューブ (CNT) の製造装置の概略図を示す。真空チャンバーはロータリーポンプで排気し、真空度はキャップスルダ

* 平成15年11月13日 第44回真空に関する連合講演会で発表

*¹ 呉工業高等専門学校機械工学科 (〒737-8506 広島県呉市阿賀南2丁目2番11号)

*² 西部工業技術センター (〒737-0004 広島県呉市阿賀南2丁目10番1号)

Fig. 1 Schematic diagram of instrument for production of carbon nanotube by arc electric discharge.

ヤルゲージで測定した。本アーク放電装置では、まず陰極、陽極とも炭素棒とし、陽極は針状に研磨した。また、陰極としてリチウムが中心に充填された炭素棒も使用した。これは、大気中のアーク放電で発生する可視光線を人体に照射することにより、疾病の治療を目指すという民間療法に用いられている炭素棒である。このような従来大気中で用いられていた炭素棒でも、カーボンナノチューブができるかどうかについても検討した。真空排気後、He ガス（純度：99.995%）を規定の量導入し、混合ガスの実験を行う場合には、さらにリークバルブより大気を一定量導入した。

電極を1~2 mm 程度離し、大容量スライダックから整流回路を通して電極に電流を流し、アーク放電を発生させた。整流回路にはコンデンサーを具備させず、パルス状の直流電圧を加えた。ヘリウムガスは、20~80 kPa まで変化させ、混合する大気は5~40 kPa に定め、ガスの混合比やガス圧の影響について調べた。また、放電時の電圧と電流は8~15 V, 20~30 A, 放電時間は1~11 秒であった。

3. 実験結果

アーク放電により生成される堆積物の中心には、Fig. 2 に示すような幾つかの粒子が積層した堆積物が形成される。この粒状堆積物の周辺部に多層カーボンナノチューブ（MWNT）形成される。ヘリウムのみ（20 kPa）でアーク放電を行った際に観察された物質のSEM 写真をFig. 3 に示す。高密度ではないが、直径数百 nm 程度のMWNT もしくはカーボンファイバーが認められる。

Fig. 4 にヘリウム40 kPa, 大気20 kPa の混合ガス中で形成されたカーボンナノチューブのSEM 写真を示す。ヘリウムガスのみのアーク放電に比べて、生成されるナノチューブが少ない。大気により、ナノチューブの生成が抑制されるものと考えられる。一方、カーボンナノチ

Fig. 2 Piled product formed on center of negative electrode.

Fig. 3 SEM photograph of MWNT or carbon fiber.

ューブの代わりに、Fig. 4(a)のように0.1~1 μm 程度の大きさを有する多数の球状物質が観察された。この球状物質は、巨大フラーレンとも考えられる。Fig. 4(b)にヘリウム40 kPa, 大気20 kPa の混合ガス中で、短時間（1 秒）の放電で形成された球状物質のSEM 写真を示す。図から分かるように、1 μm 以上の大きさとなっている。この球状物質をEDS 分析した結果をFig. 5 に示す。酸素や窒素は殆ど認められず、炭素のみからなる球状物質であることが明らかになった。

一方、大気を40 kPa まで増加させると、球状物質は形成されず、針状に凹凸を有する形状の堆積物が認められる（Fig. 6(a)参照）。逆に大気を9 kPa まで減少させると、球状物質は、ヘリウムのみと同様にカーボンナノチューブやカーボンファイバーの芽として作用し合体を始める。球状物質がもはや球状ではなく、ナノチューブやファイバーを生成し始めた様子をFig. 6(b)に示す。このように、大気導入量は少ないと球状物質を形成させ

(a) Duration of discharge: 11s

(a) Needle shape substance
(He:20kPa, air:40kPa)

(b) Duration of discharge: 1s

Fig. 4 SEM photographs of spherical substance.

(b) MWCT or carbon fiber
(He:27Pa, air:9kPa)

Fig. 6 SEM photographs of formed in the mixed gas of He and air in case of pure carbon negative electrode.

Fig. 5 EDS analysis results of spherical substance.

る効果が小さくなると考えられる。以上のように、適当な大気がヘリウムに混合されると、アーク放電時の炭素の自己組織化作用に影響を与え、ナノチューブやファイバーの形成よりはむしろ球状に自己組織化するのが安定になるものと推定される。このような大気の影響とそのメカニズムについては、今後の検討課題である。

次に、陰極にリチウムが充填された炭素棒を使用した結果について示す。Fig. 7(a)は、40 kPaのヘリウムガスのみでアーク放電させた場合に生成されたカーボンナノチューブである。炭素棒の場合に比較して、多量のMCNTやカーボンファイバーが認められる。従来、鉄やニッケル等を含有した炭素棒を用いると、鉄やニッケルが触媒として作用すると報告されている⁶⁾。本研究に

(a) Carbon nanotube (He:40kPa)

(b) Spherical substance (He:40kPa, air:20kPa)

(c) Spherical substance (He:20kPa, air:10kPa)

Fig. 7 SEM photographs of nanotube and spherical substance in case of carbon negative electrode with Li.

においても、リチウムがナノチューブやナノファイバーの形成を促進する触媒として作用したものと考えられる。以上の結果より、リチウム入り炭素棒はアーク放電の陰極として有望であることが明らかになった。

さらに炭素棒の場合と同様に、ヘリウムと大気の実混合ガス (He: 40 kPa, air: 20 kPa) でアーク放電を行うと、**Fig. 7(b)**に示すように数百 nm から数 μm までの球状物質が得られた。**Fig. 7(c)**は、混合ガスの導入量を減少させた場合 (He: 20 kPa, air: 10 kPa) の結果である

が、同様なマイクロセルが観察される。

カーボン球状物質は、カーボンナノチューブやカーボンファイバーになる前のいわゆる芽であるが、以上のように入真円度の高い球状になっていることが特徴である。また、球状物質が中空のマイクロセルなのか、高分子化したフラーレン⁷⁾であるかを決定する構造解析が急がれる。リチウム入りの炭素棒を用いた大気10~20 kPaの実混合ガス中でのアーク放電において、上述の真球度の高いカーボン球状物質が主に生成されるが、一部マイクロセルの大きさの球状物質から、葉状のカーボンナノチューブが成長しているものが認められた。SEM観察においてカーボン球状物質は、**Fig. 2**に示した堆積物の中心に形成される粒子状の堆積物と異なるコントラストを有し、理想的な球状の形態であること、さらには合体成長により多層ナノチューブやファイバーに成長することから、アーク放電時に自己組織化された物質、高分子化されたフラーレンであると考えの方が容易である。

現在のところ、カーボン球状物質の粒子径を制御することは出来ていないが、導入する大気量やヘリウムガス量の高精度調整や、電圧電流コントロール等によるサイズの制御も検討する必要がある。また、作成したカーボンマイクロセルの分離精製により、均一サイズのセルに揃えることも検討課題である。このようなカーボン球状物質の粒子径を、400 nm 以下に均一に制御することができれば、ピンポイントデリバリーの球状小胞体 (ベシクル)⁸⁾に代わるバイオ材料としても期待される。また、数ミクロンと比較的大きなカーボンマイクロセルを製造すれば、フラーレンでは小さすぎて有効に働かないトライボロジーにおける潤滑材としても利用できるものと考えている。

以上のように、大気導入によりナノチューブの生成は促進されないが、代わりに真球度の高い球状物質が得られることが明らかになった。

4. ま と め

He と大気の実混合ガス中でのアーク放電によるカーボンナノチューブの生成について検討し、以下の結論を得た。

(1) 陰極材料としてリチウム入りの炭素棒を用いることにより、炭素棒のみの場合に比べて、CNT 生成が促進される。

(2) ヘリウム20~40 kPa、大気10~20 kPaの実混合ガスでアーク放電させると、CNTは成長せず、数百 nm から数 μm までの球状物質が形成される。

なお本研究は、勸奨ろし産業振興機構の研究助成を受けて行ったものである。

〔文 献〕

- 1) S. Iijima: Nature, **354** (1991) 56.
- 2) M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen and J. M. Gibson: Nature, **381** (1996) 678.
- 3) B. W. Smith, M. Monthieux and D. E. Luzzi: Nature, **396** (1998) 323.
- 4) C. Journet, et al.: Nature, **388** (1997) 756.
- 5) H. Murakami, M. Hirakawa, C. Tanaka and H. Yamakawa: Appl. Phys. Lett., **76** (2000) 1776.
- 6) S. Iijima and T. Ichihashi: Nature, **363** (1993) 603.
- 7) J. Vacik: Proc. of 18th Fullerene Symp., Japan (2000-1).
- 8) Takuya Sugahara, et al.: Cytotechnology, **36** (2001) 93.