低電流水中アーク放電法によるカーボンナノチューブの合成

金 勇一^a, 西川 英一^{a,*}, 喜岡 俊英^a

^a 東京理科大学 工学部 (〒102-0073 東京都千代田区九段北 1-14-6)

Preparation of Carbon Nanotubes by Low Electric Current Arc Discharge in Water

Yuichi KIM^a, Eiichi NISHIKAWA^{a,*} and Toshihide KIOKA^a

^a Faculty of Engineering, Tokyo University of Science (1-14-6, Kudan-kita, Chiyoda-ku, Tokyo 102-0073)

As described in this paper, we report the first successful trial of a facile carbon nanotube synthesis method yielding high-quality multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) using low current arc discharge in water. The low current arc (10 A, 20 V) discharge system obviated nearly all complex and expensive machinery that is usually required. Using this method, the low current underwater arc discharge process produced carbon nanotubes simply, easily, and inexpensively.

Keywords : Carbon Nanotubes, TEM, Arc Discharge, Low Electric Current, Water

1. はじめに

1991年に飯島澄男博士により発見されたカーボンナノチューブ¹⁾ (Carbon nanotube, CNT)は、ダイヤモンド、グラファイト、フラーレン(C₆₀)²⁾に続く4番目の炭素の同素体であり、炭素原子からなる直径が数~数十 nmの細長いチューブである。カーボンナノチューブは、炭素原子の配列の仕方によって金属や半導体となる特異な電気的特性、優れた機械的強度、良好な熱伝導性を示すなどの特徴を有することからナノテクノロジーの基幹材料として、ディスプレイの電子源や原子間力顕微鏡の探針などに利用されている。代表的なカーボンナノチューブの製造方法としては、グラファイトを炭素源として、真空中でアーク放電を利用する方法³⁾、不活性ガス雰囲気下でレーザーを照射する方法⁴⁾、また炭化水素を原料に、比較的低温で反応させる化学的气相法⁵⁾が挙げられるが、結晶性の高いカーボンナノチューブの合成には、アーク放電法が主に用いられている。

筆者らも、まず真空中でアーク放電を利用する方法でカーボンナノチューブの合成を試みた。真空ポンプで、真空チャンバー内を排気後、アルゴンガスを6.7Paまで導入して、2本の炭素電極間で電圧20V、電流20Aのアーク放電を30分行った。その結果、真空チャンバー内壁には煤が、陰極の炭素電極には突起状の堆積物が生じた。この堆積物を採取して精製し、電子顕微鏡で観察したところ、カーボンナノチューブの存在を確認することができた。しかしこの方法では、20Aという低電流でのアーク放電で、カーボンナノチューブが合成できる利点がある反面、真空中に排気してガスを導入するまでの手順に時間がかかる、またアーク放電を行うときに、電極間距離の調整が困難であり、安定したアーク放電を維持することが難しいなどの課題があった。他方、水中でのアーク放電法によりCNTを合成した例がある⁶⁾。水中でのアーク放電法は、真空中のアーク放電法に比べ、装置構成を格段に簡略化することが可能であり、CNTをはじめとする新しいナノマテリアルの合成法として注目されている。しかしながら、アーク溶接用電源を用い100Aもの大電流でアーク放電を行うため、外部からのマニピュレーションを行う必要がある。また、前後方向のマニピュレーションでアーク放電を行うため、陰極側炭素電極の先端部分にのみ、CNTを含む堆積物を生成する構成であり、アーク放電を繰り返し行うためには、その都度、陰極先端の堆積物を除去する必要があった⁶⁾。

我々は、複雑な装置を用いることなく、安全かつ簡単な装置構成でカーボンナノチューブの合成を試み、真空中で行った低電流アーク放電法を水中に適用した。さらには、炭素電極を操作する自由度を格段に向上し、容易にカーボンナノチューブを合成することを目的とした。

2. 実験

図1は低電流水中アーク放電法の模式図である。自作の直

Fig. 1 A schematic diagram of a low current arc discharge in water.

* E-mail : nisikawa@ee.kagu.tus.ac.jp

流電源(30V, 20A)から2mm ϕ のリード線を介して接続された正負2本の炭素棒電極を水中に沈め、両電極間に電圧を印加し、アーク放電を行う。図2(a)(b)はイオン交換水を入れた容器中で、絶縁手袋を使用してクリップで固定した直径5mm、長さ40mmの炭素電極2本を水中に沈めて放電を行う放電開始時の様子を示し、それぞれの枠内の図は、直流電源から20V, 10Aを電極へ印加したまま、両手で電極間距離を調整しながらアーク放電を行っている様子を示す。

アーク放電中には電極の接触部分から激しい閃光が生じていることがわかる。特に、図2(b)は炭素電極の側面部分を接触させてアーク放電を行っている様子を示しており、それぞれの電極を交差させてアーク放電を行うことで、アーク放電の3次元マニピュレーションが可能であり、従来の前後方向の1次元マニピュレーションに比べ、操作性の自由度が格段に向上している。

図3はアーク放電後の陰極側炭素電極上の堆積物の写真である。複数個の突起状の堆積物を確認できる。突起状の堆積物を1つ作製するのに要した時間はおよそ10分ほどである。この突起状の堆積物をピンセットで採取し乳鉢に入れて細かく粉砕した。これをエタノールに溶かし、マイクロ波を数分間照射してエタノールを蒸発させ、黒色の粉末状物質を作製した。この粉末をマイクログリッドに載せ顕微鏡観察用試料とし、試料の観察には日立製の透過型電子顕微鏡(TEM)(H9000型高分解能透過電子顕微鏡：加速電圧200kV)を使用した。

Fig. 2 Operation views of low current arc discharge in water: (a) arc discharge at the tips of both carbon electrodes, (b) arc discharge at the sides of both carbon electrodes.

3. 結果および考察

図4は、陰極堆積物を精製した後の黒色粉末のTEM観察結果の一例である。このカーボンナノチューブは、30層ほどのグラフエンシートからなり、直径25nm、長さが200nmの先端の閉じた多層カーボンナノチューブである。グラフエンシートの直線性や平行性の高さから、高結晶性を有する多層カーボンナノチューブであることがわかる。また図5からカーボンナノチューブが高密度で生成した様子が観察できる。多くのカーボンナノチューブは直径が20nm、長さが200から500nmの多層カーボンナノチューブであったが、その他にも、長さが短く直径の太い多層カーボンナノチューブが確認できる。

このように低電流での水中アーク放電法により合成した陰極堆積物中には、結晶性の高い多層カーボンナノチューブが

Fig. 3 Carbon deposits on a cathodic carbon electrode.

Fig. 4 High-resolution TEM images of a multi-walled carbon nanotube: (b) is a highly magnified view of (a).

Fig. 5 A high-resolution TEM image of carbon nanotubes obtained by our method.

含まれていることが確かめられた。しかし、低電流での水中アーク放電法には、その出力の小ささから単位時間当たりの収量が大電流に比べて少ないという欠点がある。20V, 10Aで運転を行った場合、単位時間当たりの陰極堆積物の収量は、数 mg/h ほどであった。また、アーク放電を連続して維持するために、常に電極間距離を微調整する必要がある、現時点では電極間の微調整を手先の感覚で行う必要がある。

しかしながら、アーク放電を低電流で行う長所を活かし安全かつ簡易な装置で、電極表面の先端部分のみならず電極の側面部分をも用いて電極全体でアーク放電を行えば、効率的に陰極堆積物を得ることが可能である。

すなわち、前述した真空アーク放電法やアーク溶接機用電源を用いた水中アーク放電法では、アーク溶接機用電源の太いリード線を用いるため、前後方向の1次元マニピュレータを用いて直線方向の電極間距離の調整しかできず、陰極の先端部分にのみ突起状の堆積物を生成することしかできなかった。また、アーク放電を繰り返す行うために陰極の先端部分に生じた堆積物をその都度除去する必要があった。

本方式では陰極の炭素電極の先端部分に限らず、陰極の側面にも、容易に突起状の堆積物を形成することが可能であり、電極に生成した堆積物を除去することなく、陰極側炭素電極表面の全箇所アーク放電を行うことが可能である。

よって、低電流でありながら効率的に陰極堆積物を生成することが可能な本システムを、並列化して運用することで、カーボンナノチューブの収量を格段に向上させることが期待できる。

4. まとめ

密閉された真空容器を必要とせず、操作性の自由度が高く、

容易にカーボンナノチューブを合成できる低電流水中アーク放電法を提案した。水中アーク放電法には、前述した大電流水中アーク放電によるカーボンナノチューブの合成やカーボンオキシオンの合成⁷⁾など、関連した研究も多くその解説⁸⁾も報告されている。これらの合成に使用されているのはいずれも50A以上の直流アーク溶接機用電源であり、電極のリード線は数十mmもの太さである。これらのことを知らずに自作の直流電源でナノチューブの合成の研究を進めてこれたことは幸運であった。すなわち、従来の水中アーク放電法や真空中アーク放電法は、いずれも高電流でアーク放電を行うため、リード線の太さや安全面から、簡易な装置で実験を行うことができなかったが、本実験では、電流値を低電流とすることで、簡易な装置で安全に実験を行うことができ、さらには、低電流でもカーボンナノチューブを合成することができるを見出した。

もし先駆の装置についての知識が少しでもあったならば、それにこだわり、安全性が高く、また、操作性の自由度の高い本方式の大胆な発想は決して生まれなかったであろう。

今後はこの方法を用いて、装置の自動化およびさらなる効率化を図ることで、カーボンナノチューブの低コストでの大量合成の可能性が期待できるとともに、さらには引火性のある溶液中など特殊な環境下でのカーボンナノチューブの合成が期待できる。

(Received November 17, 2008 ; Accepted March 5, 2009)

文 献

- 1) S. Iijima ; *Nature*, **354**, 56 (1991).
- 2) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley ; *Nature*, **318**, 162 (1985).
- 3) S. Iijima and T. Ichihashi ; *Nature*, **363**, 603 (1993).
- 4) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer and R. E. Smalley ; *Science*, **273**, 483 (1996).
- 5) A. M. Cassell, J. A. Raymakers, J. Kong and H. J. Dai ; *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6484 (1999).
- 6) Y. L. Hsin, K. C. Hwang, F. R. Chen and J. J. Kai ; *Adv. Mater.*, **13**, 830 (2001).
- 7) N. Sano, H. Wang, M. Chhowalla, I. Alexandrou and G. A. J. Amaratunga ; *Nature*, **414**, 506 (2001).
- 8) N. Sano ; *J. Vac. Soc. Jpn.*, **47**, 841 (2004).