玉ねぎ状ナノ粒子およびその水中アーク放電による合成

Onion-Like Nano Particles and Synthesis by Arc in Water

佐野 紀彰

Noriaki Sano

Keywords : Arc, Water, Nano particle, Nanotube, Carbon onion

1. はじめに

フラレーン^{1, 2)}やカーボンナノチューブ^{3~5)}などのカーボンナノ材料は、材料研究の分野では特に熱い注目を受けて多くの研究者が力を注いでいる。この事実については今更解説する必要もない状況だと思う。ここまでカーボンナノチューブが流行する理由は、その面白い物理的特性に起因する。それらの特性の例を挙げると、(1) 硬くてしなやか。(2) 巻き方により金属にも半導体にもなる。(3) 水素の吸蔵剤として有望である。(4) シャープな形状から顕微鏡のプロブや電界放出源として有望である。また近年、フラレーンやカーボンナノチューブ以外の新しいナノカーボン材料も無視できない状況にある。カーボンナノホーン⁶⁾やカップスタック型ナノチューブ⁷⁾なども、単層カーボンナノチューブや多層カーボンナノチューブには無い性質を示すことが期待でき、ナノカーボン材料・粒子の製造および応用に関わる分野はますます面白くなってきている。以上のナノ材料に関しては数多く書籍や解説^{2, 4, 5)}などがあるので、本解説では、主に、玉ねぎのような多層球状構造のナノ粒子に注目する。ここでは、その多層構造のカーボン粒子をカーボンオニオンと呼ぶことにする。本稿では、カーボンオニオンや他の物質で生成されるナノオニオン粒子、および水中

アーク放電を用いてそれらの粒子を簡単に合成する新しい方法について概説し、将来のナノ材料開発に関する期待を述べたい。

2. カーボンオニオンについて

オニオンは言葉のとおり、玉ねぎのように多層にグラファイトの皮を被覆したような球状の構造で、バッキーオニオンとも呼ばれている。オニオン構造の観察は1980年にすでにあったようであるが⁸⁾、それが再確認されたのはフラレーンやカーボンナノチューブなどの発見の後のようである。カーボンオニオンは、カーボンナノチューブを合成したときにも不純物として生成されることもある。図1にヘリウム中でアーク放電を行って合成したカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。カーボンオニオンの生成は、高純度のカーボンナノチューブの合成が目的の場合はむしろ邪魔な存在で除去の対象になる。

しかしながら、カーボンナノチューブのみを集めるのではなく、カーボンオニオンに注目する価値もあるのである。図2に、後述する水中アーク放電により生成されたカーボンオニオンの凝集体の透過型電子顕微鏡像を示す。また、図3にその中の1つのカーボンオニオンを高解像度で観察した像を示す。カーボンオニオンに注目すべき理由は、カーボンオニオンはその形状からナノチューブでは得にくい面白い性質を備えていると考えられているからである。層間距離が粒子の中心ほど小さく、したがって中央付近では層間に働く力が大きくなり、中心では36GPaもの圧力が加わる場合があると計算されている⁹⁾。そこで、Banhartらが、700℃に加熱した状態でカーボンオニオンに加速電圧1000kV程度の電子線を照射して相転移するエネルギーを加えてやると、中心にダイヤモンドができることを発見している⁹⁾。

2002年9月26日受付
姫路工業大学大学院工学研究科機械系工学専攻生産プロセス部門
(〒671-2201 兵庫県姫路市書写2167) TEL 0792-67-4845

< 著者紹介 >

平成9年京都大学大学院工学研究科化学工学専攻博士後期課程修了。工学博士。平成9年から姫路工業大学助手。平成13年4月から平成14年3月まで英国ケンブリッジ大学工学部客員研究員。
専門：放電を利用した気体および水の浄化技術の開発。ナノ粒子。

図1 透過型電子顕微鏡 (TEM) 像：気体 He 中 (500mHg) のアーク放電により生成された多層カーボンナノチューブおよびナノ粒子：
(a) 低倍率像，多層ナノチューブとともにナノ粒子も混在している
(b) 11層カーボンナノチューブ高倍率像

カーボンオニオンにはいくつかの合成法が知られている。早くから知られている方法は、カーボンすの微粒子に高エネルギーの電子線を当てるものである¹⁰⁾。また、約 1300℃ のダイヤモンドナノ粒子¹¹⁾または約 2100℃ のカーボンすの加熱¹²⁾により作ること出来る。薄膜状に作る方法として、炭素イオン注入によりターゲット金属上に作ることも出来る^{13, 14)}。

3. カーボン以外のナノ粒子

カーボンオニオンと同様の構造は、カーボン以外の物質を用いても合成することができる。すなわち、カーボン同様に層状構造をとる物質であれば、ナノチューブやフラーレンのような構造を作ることが出来るわけである。例えば、固体潤滑剤としてよく使用され

図2 水中アーク放電で生成されたカーボンナノ粒子の透過型電子顕微鏡像 (枠内の部分の高倍率像は図3に示す)

る二硫化モリブデン (MoS_2) などである。 MoS_2 の結晶構造を図4に示す。 MoS_2 オニオンの生成および工学的応用の報告の例として、気相アーク放電法を用いて Chhowalla らが合成した MoS_2 オニオンを含む薄膜は、超潤滑性を有すると報告されている¹⁵⁾。この論文では、 MoS_2 オニオンを含むコーティング膜は、スパッタリングで製膜した MoS_2 コーティングと比較して約一桁小さい摩擦係数を示し、かつ耐久性が著しく大きいと報告されている。また、Tenne らは酸化物ナノ粒子 (MoO_x , WO_x) を H_2S ガスを用いた還元により MoS_2 や WS_2 のナノチューブやオニオン粒子

図3 水中アーク放電で生成されたカーボンオニオン

図4 層状 MoS_2 結晶構造

を大量に作る方法を開発し^{16, 17)}, それらの粒子を潤滑油に加えて摩擦試験を行い, 固体潤滑剤として優れた性能を示すことを報告している¹⁸⁾。これらの超潤滑性は, オニオン粒子の転がりやすい形状に由来していると考えられており, ナノベアリングボールと考えて良いものである。

さらに, オニオン構造を作ることができる物質として, BN, CN_x など既にオニオン構造もしくは多層ナノチューブを生成することに成功した物質を例として挙げるができる。BN 多層ナノチューブは気相中でのアーク放電を用いた方法¹⁹⁾, またはレーザー蒸発法²⁰⁾ で, CN_x オニオンはマグネトロンスパッタリング法で生成されている^{21, 22)}。

4. 水中アーク放電法

上記のようにオニオンナノ粒子には面白い工学的応用が期待されるのであるが, いずれの合成方法もバルク量のカーボンオニオンを得るための簡単な方法とは考えにくく, カーボンオニオンを工業的に積極的に応用しようという研究はカーボンナノチューブとは対照的に発達しなかった。しかし, 2001年に著者らは水中アーク放電で高密度のカーボンナノオニオンを極め

図5 水中アーク放電法のコンセプト

て簡単にバルク量合成できる可能性を Nature に報告した²³⁾。水中アーク放電とは, 水中にカーボン電極を入れてアーク放電を行う操作である。コンセプトを図5に示す。アークプラズマにより気化したカーボンは急速に冷却されてナノ粒子になる。こうして生成されたナノ粒子は, 凝集して水面に浮き上がる。粗い粒子は水底に沈み, 微粒子との分離が自動的に行われる。図6は, 水中でアーク放電を行っている様子を示す。アークプラズマの明るい部分から大きな気泡と細かく砕けた気泡が発生している様子が写し出されている。気泡は水蒸気以外に水素, 一酸化炭素などを高濃度を含んでいる²⁴⁾。直流で放電を行った場合, アノードのみが消費される。水面に浮かび上がるカーボン微粒子の生成速度は, 直径 12mm のグラファイトアノード

図6 水中アーク放電の様子

図7 水中アーク放電で生成された水面に浮遊するカーボン粒子

を使用した場合 6.2mg/min 程度である。図7に、生成したカーボン粒子の写真を示す。図2, 3に示すカーボンオニオンは水中アークにより生成されたものであるが、図2で示すカーボンオニオン凝集体の一部にはカーボンナノチューブも混在している。

水中アーク放電を行う発想の元となったのは、液体窒素中アーク放電を行うとカーボンナノチューブが生成するという Ishigami らによる報告である²⁵⁾。この方法は、液体窒素の中でカーボン電極間でアーク放電を行うというものである。この論文には、液体窒素中でアーク放電を行うと容器の底にカーボン粒子が溜まり、その中に高品位質な多層カーボンナノチューブが存在していると報告している。この方法は真空系も電気炉もガスも必要とせず、簡単にカーボンナノチューブを生成できるという大きなメリットがある。液体窒素という低温の液体の中で数千度の高温に達するアーク放電を行うと、液体窒素が瞬時に蒸発してしまうのではと心配される方もおられるだろうが、液体窒素の蒸発熱を調べればアーク放電による液体窒素の蒸発は意外にゆっくりであることが分る。液体窒素中のアーク放電は極めて安定で、電極間距離を約 1mm に調節し続けられ電極または液体窒素が無くなるまで連続して行うことができる。現象として、グラファイト電極間の約 4000℃ のアーク放電部周辺は液体窒素が蒸発しているので気相バブルとなっており、陽極上のグラファイトが高温で気化し生成される炭素クラスターやイオンなどがその窒素バブル中で急速に固化し、ナノチューブができるようである。

水中のアーク放電は、液体窒素中のアーク放電と同様の操作と考えると良い。ただし、水は液体窒素と異なり電解質など溶質を簡単に溶解することができるという性質があるので、液体窒素の場合よりも変化に富んだ反応場を作ることができる。例えば、水中アーク放電に電解質を溶解した水を用いると、金属を内包し

表1 水中アーク放電で生成されたカーボンナノ粒子とカーボンナノチューブの比表面積

サンプル	比表面積
水中アーク放電 カーボンナノ粒子 [Sano et al. ²⁶⁾]	984 m ² /g
単層カーボンナノチューブ 多層カーボンナノチューブ混合 [Hernadi et al. ³¹⁾]	312 m ² /g
多層カーボンナノチューブ [Inoue et al. ³²⁾]	178 m ² /g
単層カーボンナノチューブ [Ye et al. ³³⁾]	285 m ² /g

たカーボンナノチューブを作ることでもあるという Hsin らの報告がある²⁴⁾。その論文では CoSO₄ 水溶液中でアーク放電を行い、S, Co, Co₄S₃ を内包したカーボンナノチューブを合成している。Hsin らの方法では放電中に水を攪拌し、水中に分散するカーボン粒子をフィルターでサンプリングしている。2001 年 Nature に発表した著者らの論文では、水を攪拌せず水中アーク放電を行い、その時にできる水面に浮遊する粒子を観察したところ、球状のオニオンが高密度で存在することを明らかにした。この方法では径の大きな粒子は水に沈むので、それら粗い粒子と微粒子は自然に分離が行われることが特徴である。

水中アーク放電により合成されるカーボンナノ粒子に関する種々の物理的特性は現在検討が行われているところであるが、窒素ガスを用いた BET 吸着による比表面積の測定結果は 935 m²/g と大きな値を示し、この値は他の単層カーボンナノチューブや多層ナノチューブの比表面積と比較して 3～5 倍大きい値である²⁶⁾。水中アークにより生成されたカーボンナノ粒子の比表面積と、数報のカーボンナノチューブの比表面積との比較を表1に示す。

ところで、水中アーク放電を用いたカーボンナノ粒子生成法を同様に用いれば、前述のようなカーボン以外の物質のナノ材料を連続的に製造することができる可能性があると考えられる。著者らは、この方法により無機フラーレンの製造を試みており、その成果は近く報告する予定である²⁷⁾。

5. カーボンオニオン粒子の利用

さて、水中アーク放電により生成される球状のカーボンオニオンの工業的利用について考えてみたい。

図8 カーボンオニオンによる固体潤滑剤（ナノベアリングボール）：C₆₀ は小さすぎる！

カーボンオニオンの形状から、MoS₂ オニオンと同様高性能の固体潤滑剤としての性能を示す可能性がある。1985年のC₆₀ フラーレン発見¹⁾に次いで1990年以降のフラーレン大量合成法の発見²⁸⁾の後、C₆₀ フラーレンの工学的利用に関する検討が開始された。その中でも、フラーレンが球状であることから固体潤滑剤として考え、潤滑油にフラーレンを加えて潤滑性がどの程度向上するかを検討する実験的検討も試みられたが、その性能はグラファイト粒子や、MoS₂ 結晶微粒子を用いた場合と比較して飛躍的なものではなかった^{29, 30)}。この理由としては、C₆₀ フラーレンは径が0.8nmとあまりにも小さいために、摩擦面の凸凹の接触を防げないと解釈できる。したがって、径が数十nmであるカーボンオニオンは、MoS₂ オニオンと同様高性能の固体潤滑剤としての性能が期待されるのである。この概念図を図8に示す。

また、前述したようにカーボンオニオンの比表面積が大きいということは、気体分子の吸着剤として使用

できる可能性を示している。特に、カーボンナノチューブは水素吸蔵剤として期待が持たれているので、カーボンナノチューブよりも大きい比表面積を示す水中アーク放電法で生成したカーボンナノ粒子は、ますます水素の吸蔵剤として期待が持たれるのである。カーボンオニオンはC₆₀ フラーレンなどとは異なり、5員環と6員環がサッカーボールのように結合して閉じているのではなく（5員環を用いると曲面の曲率が大きくなり、カーボンオニオンの緩やかな曲面を描くことはできない）、小さな紙片を張り合せて玉を作るように微細なグラファイト片が球の表面に何層も積み重なり全体として球状になっていると考えられる⁴⁾。したがって、1枚1枚の層はキズだらけということになる。このキズの重なりからできる細孔が、水素など小さな気体分子を吸収するようなことがあれば面白いと思う。また、ここで挙げた固体潤滑剤や気体吸蔵剤としての応用以外にも、将来様々な工学的利用を考えるとできるだろう。

6. おわりに

玉ねぎのような多層球状粒子であるカーボンオニオンおよび無機オニオンの生成法と工学的利用の可能性について概説した。また、カーボンオニオンを手軽に生成する方法として水中アーク放電を用いた方法を紹介した。今後、カーボンオニオンの大量生産が行われるようになれば、固体潤滑剤やガス吸着剤以外にもその工学的利用が盛んに検討されると期待される。また、水中アーク放電法を用いてカーボン以外の物質でも新しい機能性粒子の創製が将来必ず行われるであろうと思う。

引用文献

- 1) Kroto, H. W., J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley: "C₆₀: Buckminsterfullerene", *Nature*, **318**, 162-163 (1985)
- 2) 篠原久典, 斎藤弥八: "フラーレンの化学と物理", 名古屋大学出版会 (1997)
- 3) Iijima, S.: "Helical Microtubes of Graphitic Carbon," *Nature*, **354**, 56-58 (1991)
- 4) 斎藤弥八, 坂東俊治: "カーボンナノチューブの基礎", コロナ社 (1998)
- 5) 田中一義編: "化学フロンティア②カーボンナノチューブ", 化学同人 (2001)
- 6) Iijima, S., M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai and K. Takahashi: "Nano Aggregates of Single Walled Graphitic Carbon Nano Horns", *Chem. Phys. Lett.* **309**, 165-170 (1999)
- 7) Endo, M., Y. A. Kim, T. Hayashi, Y. Fukai, K. Oshida, M. Terrones, T. Yanagisawa, S. Higaki and M. S. Dresselhaus: "Structural Characterization of Cup-Stacked-Type Nanofibers with an Entirely Hollow Core", *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1267-1269 (2002)
- 8) Iijima, S.: "Direct Observation of the Tetrahedral Bonding in Graphitized Carbon Black by High Resolution Electron Microscopy", *J. Cryst. Growth*, **50**, 675-683 (1980)
- 9) Banhart, F. and P. M. Ajayan: "Carbon Onions as Nanoscopic Pressure Cells for Diamond Formation", *Nature*, **382**, 433-435 (1996)
- 10) Ugarte, D.: "Curing and Closure of Graphitic Net-

- works under Electron-Beam Irradiation", *Nature*, **359**, 707-709 (1992)
- 11) Kusnetsov, V. L., A. L. Chuvilin, Y. V. Butenko, I. Y. Mal'kov and V. M. Titov: "Onion-Like Carbon from Ultra-Disperse Diamond", *Chem. Phys. Lett.* **222**, 343-348 (1994)
  - 12) de Heer, W. A. and D. Ugarte: "Carbon Onions Produced by Heat Treatment of Carbon Soot and Their Relation to the 217.5nm Interstellar Absorption Feature", *Chem. Phys. Lett.* **207**, 480-486 (1993)
  - 13) Cabioch, T., J. P. Riviere and J. Delafond: "A New Technique for Fullerenes Onion Formation", *J. Mat. Sci.* **30**, 4787-4792 (1995)
  - 14) Cabioch, T., J. C. Girard, M. Jaouen, M. F. Denanot and G. Hug: "Carbon Onions Thin Film Formation and Characterization", *Europhys. Lett.* **38**, 471-475 (1997)
  - 15) Chhowalla, M. and G. A. J. Amaratunga: "Thin Film of Fullerene-Like MoS₂ Nanoparticles with Ultra-Low Friction and Wear", *Nature*, **407**, 164-167 (2000)
  - 16) Feldman, Y., E. Wasserman, D. J. Srolovits and R. Tenne: "High-Rate Gas-Phase Growth of MoS₂ Nested Inorganic Fullerenes and Nanotubes", *Science*, **267**, 222-225 (1995)
  - 17) Rothschild, A., G. L. Frey, M. Homyonder, R. Tenne and M. Rappaport: "Synthesis of Bulk WS₂ Nanotube Phases", *Mat. Res. Innovat.* **3**, 145-149 (1999)
  - 18) Rapoport, L., Y. Bilik, Y. Feldman, M. Homyonfer, S. R. Cohen and R. Tenne: "Hollow Nanoparticles of WS₂ as Potential Solid-State Lubricants", *Nature*, **387**, 791-793 (1997)
  - 19) Chopra, N. G., R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie and A. Zettl: "Boron Nitride Nanotubes", *Science*, **269**, 966-967 (1995)
  - 20) Golberg, D., Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K. Kurashima and H. Yusa: "Nanotubes in Boron Nitride Laser Heated at High Pressure", *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2045-2047 (1996)
  - 21) Hultman, L., S. Stafstrom, Z. Czigany, J. Neidhardt, N. Hellgren, I. F. Brunell, K. Suenaga and C. Colliex: "Cross-Linked Nano-Onions of Carbon Nitride in the Solid Phase: Existence of a Novel C₄₈N₁₂ Aza-Fullerene", *Phys. Rev. Lett.* **87**, 225503.1-225503.4 (2001)
  - 22) Czigany, Z., I. F. Brunell, J. Neidhardt and L. Hultman: "Growth of Fullerene-Like Carbon Nitride Thin Solid Films Consisting of Cross-Linked Nano-Onions", *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2639-2641 (2001)
  - 23) Sano, N., H. Wang, M. Chhowalla, I. Alexandrou, G. A. J. Amaratunga: "Synthesis of Carbon 'Onions' in Water", *Nature*, **414**, 506-507 (2001)
  - 24) Hsin, Y. L., K. C. Hwang, Fu-Rong Chen and Ji-Jung Kai: "Production and in-situ Metal Filling of Carbon Nanotubes in Water", *Advanced Materials*, **13**, 830-833 (2001)
  - 25) Ishigami, M., J. Cumings, A. Zettl and S. Chen: "A Simple Method for the Continuous Production of Carbon Nanotube", *Chem. Phys. Lett.* **319**, 457-459 (2000)
  - 26) Sano, N., H. Wang, I. Alexandrou, M. Chhowalla, K. B. K. Teo, G. A. J. Amaratunga and K. Iimura: "Properties of nano carbon particles produced by an arc discharge in water", *J. Appl. Phys.*, **92**, 2783-2788 (2002)
  - 27) Sano, N., H. Wang, M. Chhowalla, I. Alexandrou, G. A. J. Amaratunga, M. Naito and T. Kanki: "Fabrication of Inorganic molybdenum disulphide fullerenes by arc in water", *Chem. Phys. Lett.* 印刷中
  - 28) Kratschmer, W., L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman: "Solid C₆₀: A new Form of Carbon", *Nature*, **347**, 354-358 (1990)
  - 29) Gupta, B. K. and B. Bhushan: "Fullerene Particles as an Additive to Liquid Lubricants and Greases for Low Friction and Wear", *Lubrication Engineering*, **50**, 524-528 (1994)
  - 30) Bhushan, B., B. K. Gupta, G. van Cleef, C. Capp and J. V. Coe: "Fullerene (C₆₀) Films for Solid Lubrication", *Tribology Transactions*, **36**, 573-580 (1993)
  - 31) Hernadi, K., A. Fonseca, J. B. Nagy and A. Lucas: "Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes Using Zeolite Support", *Zeolites*, **17**, 416-423 (1996)
  - 32) Inoue, S., N. Ichikuni, T. Suzuki, T. Uematsu and K. Kaneko: "Capillary Condensation of N₂ on Multiwall Carbon Nanotubes", *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4689-4692 (1998)
  - 33) Ye, Y., C. C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, J. Liu, A. G. Rinzler, D. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley: "Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes", *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2307-2309 (1999)