

ツイントーチアーク装置を用いたナノカーボン合成

豊橋技術科学大学	桶真一郎、篠原賢司、滝川浩史
双葉電子工業株式会社	伊藤茂生、山浦辰雄
東海カーボン株式会社	植 仁志
エナックス株式会社	榊原敏洋、菅原秀一
大研化学工業株式会社	大川 隆、青柳伸宜
株式会社湘南合成樹脂製作所	清水一樹

Synthesis of Nano Carbon by Twin-Torch-Arc Apparatus

Shinichiro OKE, Kenji SHINOHARA, Hirofumi TAKIKAWA, Shigeo ITOH¹, Tatsuo YAMAURA¹, Hitoshi UE², Toshihiro SAKAKIBARA³, Shuichi SUGAWARA³, Takashi OKAWA⁴, Nobuyoshi AOYAGI⁴, and Kazuki SHIMIZU⁵

Toyohashi University of Technology, ¹ Futaba Corporation, ² Tokai Carbon Co. Ltd.,

³ ENAX Inc. Daiken Chemical Co., Ltd., ⁴ Daiken Chemical Co., Ltd., ⁵ SHONAN PLASTIC MFG. Co., Ltd.

Abstract

Cocoon-like carbon nano-horn (CNH) which contained mainly amorphous could be supported catalytic metals such as Pt and Ru. A twin-torch-arc apparatus with two arc torch electrodes located with an angle of 90° in order to prevent materials from depositing on the cathode was developed. A constant amount of gas flew in the apparatus from the torches and was evacuated by the pump. Pressure in chamber was constantly controlled by a conductance valve, balancing the gas supply and exhaust. Arc-black (AB) including cocoon like CNH was synthesized by this apparatus. AB contained many cocoon-like CNH was synthesized under 80 kPa N₂ ambient. If C₂H₂ gas was added to chamber, synthesis rate of AB was increased. However, AB which synthesized in 10% C₂H₂ gas had graphite shell.

Keywords: Twin-torch-arc apparatus, Carbon nano-horn, Arc-black

1. はじめに

ナノカーボンの合成法として、古くからレーザー蒸発法¹⁾やアーク放電法²⁾が用いられてきた。アーク放電法においては、初期に用いられた減圧容器内における放電を利用する方法以外に、トーチアーク法³⁾、キャビティアークジェット法⁴⁾、水中アーク法⁵⁾などの様々な方法が考案され、フラーレン²⁾、カーボンナノチューブ²⁾、およびカーボンナノホーン^{1, 4, 5)}などのさまざまなナノカーボン粒子が合成できることが報告されてきた。これらのナノカーボンは、特徴的な形状やサイズ、大比表面積、高い熱・電気伝導性、高強度などを有することから、燃料電池や電気化学キャパシタなどの電極材料、フィールドエミッションディスプレイ

プレイなどの電子放出源などへの応用が進められている。特に、燃料電池や電気化学キャパシタへの応用においては、PtやRuなどの触媒金属微粒子の担持体としての利用が期待されている。

筆者らのグループでは、これまでに、アーク放電法を用いてナノカーボンを合成し、その中でもアークブラック（あるいはアークスート）と呼ぶ種類のものについて、直接メタノール型燃料電池や電気化学キャパシタなどの電極材料への応用を検討してきた⁶⁻¹⁰⁾。その中で、アモルファス成分が多く含まれた繭状のアークブラック凝集体は、PtやRuなどの触媒金属を2 nm程度の微粒子として担持できることを示した^{7, 8)}。また、繭状アークブラックを熱処理することにより、グラフ

アイト殻を持つ中空の粒子であるカーボンナノバルーンが作製できることを示した⁶⁾。

本論文では、アーク放電法を用いた新たなナノカーボン合成装置であるツイントーチアーク装置を用いて、さまざまな条件の下でナノカーボンを合成し、その性状を比較・検討した。

2. 実験

2.1 ツイントーチアーク装置

ツイントーチアーク装置を Fig.1 に示す。本装置のチャンバ内には、溶接用トーチを模した2本のカーボン電極を非対向に設置した。合成時の電極間距離は約 1 mm である。一方の電極の径は $\phi 6$ mm、もう一方の電極の径は $\phi 10$ mm である。電極径が細かい方が、アーク電流密度が高く放電時に激しく蒸発が起こるので、 $\phi 6$ mm の電極を蒸発電極、 $\phi 10$ mm の電極を対設電極と呼ぶ。また、電極付近からチャンバ内にガスを導入し、その排出流量を制御することにより、チャンバ内にガス流を発生させて合成物を輸送するとともに、チャンバ内の圧力をほぼ一定に保つことができる。

非対向電極間に一定値以上の交流電圧を印加すると、電極間にアーク放電が発生し、カーボン電極は激しく蒸発する。蒸発したカーボンは、冷却水で冷やされたチャンバ内壁に付着するか、ガス流とともにチャンバ外に出た後、液体窒素で冷やされたコールドトラップや円筒ろ紙フィルタ

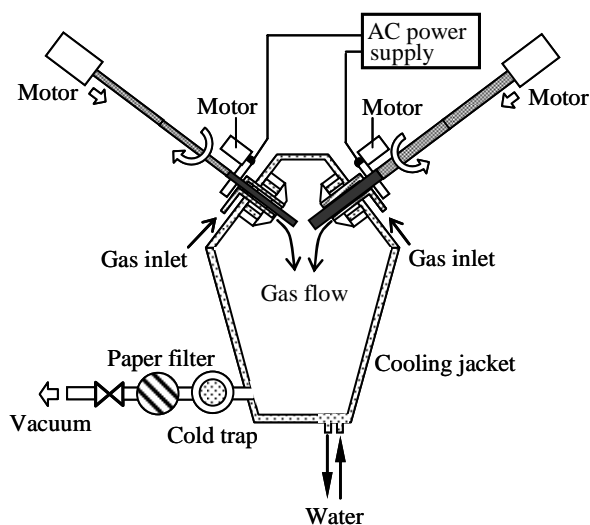
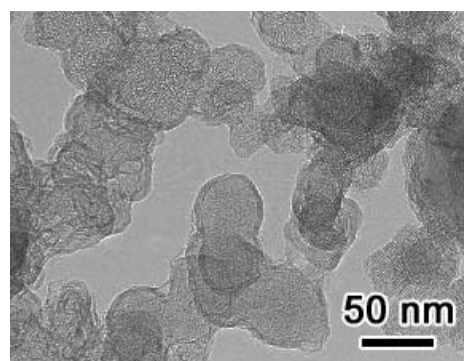


Fig.1 Twin-torch-arc apparatus.

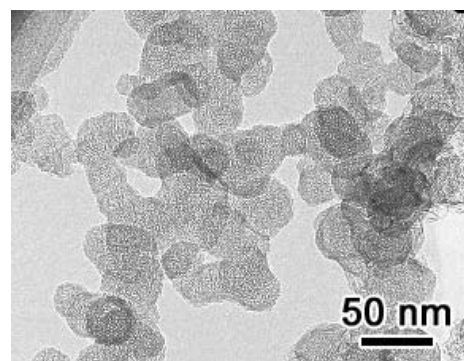
で捕集される。なお、蒸発によってカーボン電極は徐々に消耗するが、電極間距離が一定になるように電極を自動的に送り出す機構を備えているので、長時間にわたる連続合成が可能である。

2.2 実験内容

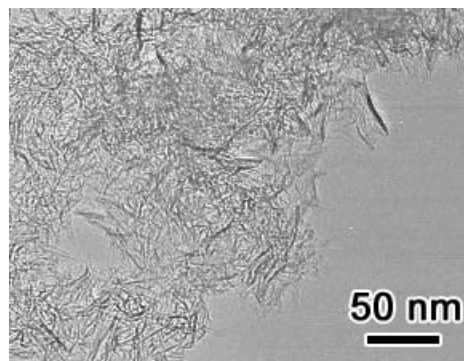
ツイントーチアーク装置のチャンバ内雰囲気ガスを N_2 、放電時間を 300 s とし、チャンバ内圧力を 60~100 kPa の範囲で、アーク電流を 70~210 A の範囲で変化させた。また、チャンバ内に炭化水素ガス（アセチレンおよびメタン）を注入した場合についても検討した。なお、炭化水素ガ



(a) 60 kPa



(b) 80 kPa



(c) 100 kPa

Fig.2 TEM images of as-prepared nano carbon.

スは、2本の電極の中間部に設けたノズルから注入した。合成したナノカーボンの外形および含まれる不純物を、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; TEM, JEOL, JEM-2010) および光学顕微鏡を用いて観察するとともに、電極蒸発量やナノカーボンの合成速度を評価した。また、導電性を評価するため、圧縮電気抵抗率 (圧縮面圧: 10.33 kgf/cm²) を測定した。

3. 実験結果と検討

3.1 実験結果

アーク電流を 210 A (蒸発電極電流密度: 7.5 A/mm²) とし、チャンバ内圧力を 60 kPa、80 kPa、および 100 kPa としたときに合成されたナノカーボンの TEM 写真を Fig.2 に示す。

同図から、チャンバ内圧力を 60 kPa および 80 kPa とした場合には、繭玉状のアークブラックが支配的に合成できたことがわかる。繭玉状のアークブラックはアモルファス成分を多く含むことが確かめられており^{7, 8)}、燃料電池などの触媒担持材としての利用が見込まれる。一方、チャンバ内圧力を 100 kPa とした場合には、針状にグラファイト結晶が成長したカーボンナノホーンが合成物に多く含まれていたことがわかる。このとき、カーボンナノホーンは互いに凝集しており、

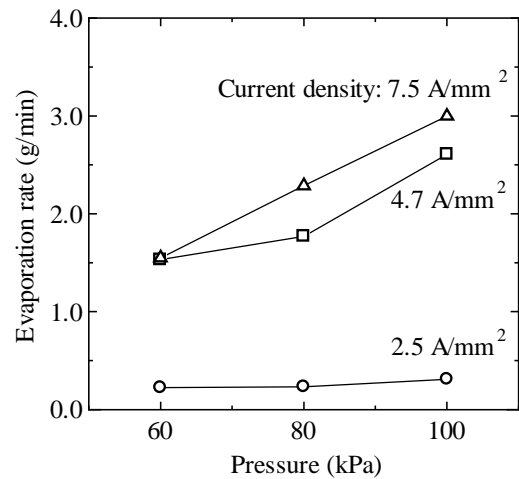


Fig.3 Dependence of evaporation rates on chamber pressure as a function of current density.

外側に針状の突起物があるダリヤ状の凝集体を形作っている。また、場所によっては、一本の長さが 10 nm 程度の短尺カーボンナノチューブの凝集体も見られる。

チャンバ内圧力とともに、アーク電流を 70 A (蒸発電極電流密度: 2.5 A/mm²)、130 A (同: 4.7 A/mm²)、および 210 A (同: 7.5 A/mm²) と変化させたときのカーボン電極の蒸発速度を Fig.3 に示す。同図から、蒸発電極電流密度を 2.5 A/mm² とした場合には、チャンバ内圧力にかかわらず蒸発速度が非常に小さくなったことがわかる。また、

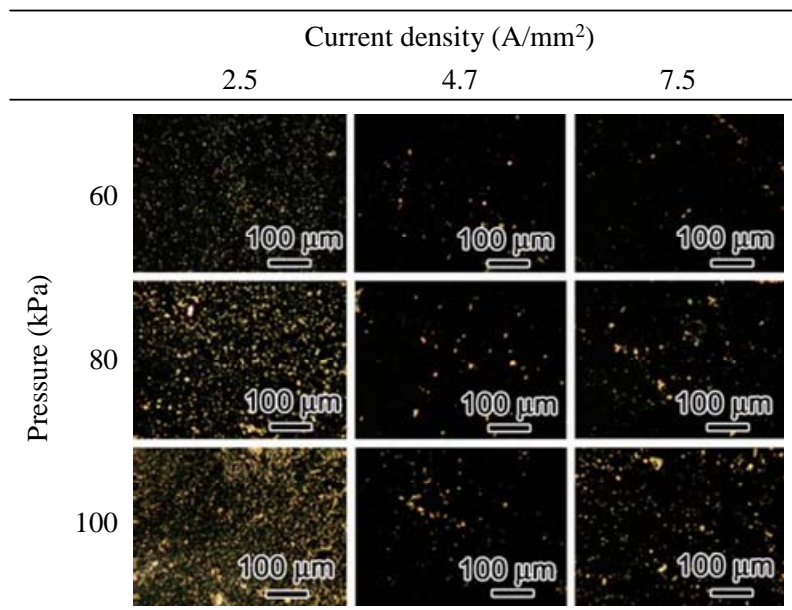


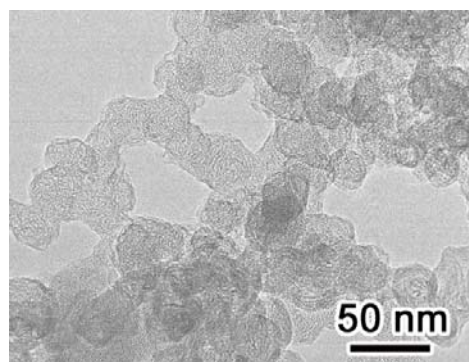
Fig.4 Dark field optical micrographs of arc black prepared under various conditions.

チャンバ内圧力を高くするにつれて蒸発速度が増大することがわかる。チャンバ内圧力を 60 kPa としたときは、電流密度による蒸発速度の違いはあまりないが、チャンバ内圧力を 80 kPa および 100 kPa とした場合には、蒸発電極電流密度が 7.5 A/mm^2 のときの方が、 4.7 A/mm^2 のときよりも 10~20% 程度、蒸発速度が大きい。

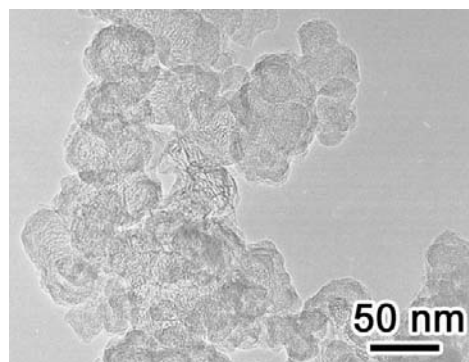
Fig.4 に、それぞれの条件で合成したアークブラックを光学顕微鏡（暗視野）で観察した様子を示す。同図中で白く見えるものは合成物中のマクロ粒子であり、ナノカーボン材料においては不純物として取り扱われるものである。同図から、蒸発電極電流密度を 2.5 A/mm^2 とした場合、合成物中には非常に多くのマクロ粒子が混入することがわかる。また、**Fig.3** で示したように、そのときはカーボン電極の蒸発速度も小さいことから、ナノカーボンはほとんど合成されないことになる。

固体カーボン電極に加えて炭化水素ガス（アセチレン、メタン）をチャンバ内に注入し、ナノカーボン合成量の増加を狙った。このときの合成条件は、チャンバ内雰囲気ガス： N_2 、放電時間：300 s、チャンバ内圧力：80 kPa、アーク電流：210 A（蒸発電極電流密度： 7.5 A/mm^2 ）とした。**Fig.5** に、チャンバ内にアセチレン（ C_2H_2 ）を注入して合成したナノカーボンの TEM 写真を示す。同図(a)~(c)は、それぞれアセチレン濃度：1%、5%、および 10% の場合である。同図(a)から、アセチレン濃度を 1% とした場合には、繭玉状アークブラックが支配的であり、**Fig.2** に示した固体カーボン電極のみをカーボンソースとした場合とあまり違いはないことがわかる。それに対して、アセチレン濃度を 5% とすると、繭玉状アークブラックの外縁部には薄い殻状の構造が形成される。さらにアセチレン濃度を上げて 10% とした場合には、それがよりはっきりと形成される。これらはグラファイトでできた殻であり、アセチレン濃度を高くするにつれて殻の厚さが増加する。

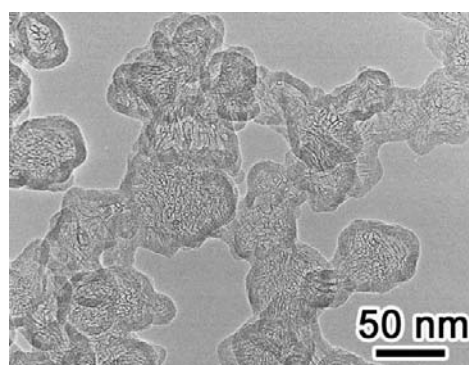
次に、チャンバ内に濃度 5% のメタン（ CH_4 ）を注入してナノカーボンを合成したところ、メタンが燃焼するのを確認した。合成物を TEM で観察したところ、**Fig.6** に示すような花卉状のグラファ



(a) 1%



(b) 5%



(c) 10%

Fig.5 TEM images of as-prepared nano carbon synthesized with (a) 1%, (b) 5%, and (c) 10% C_2H_2 .

イトシートが多く見られ、繭玉状アークブラックは少なかった。これは、合成時にメタンが燃焼する際に発生した高熱に起因する。

Fig.7 に、合成時に注入したアセチレンおよびメタン濃度と圧縮電気抵抗率との関係を示す。同図から、アセチレンの注入量とともに圧縮電気抵抗率が増加したことがわかる。また、アークブラックは市販のカーボンブラックと同程度の圧縮電気抵抗を有していることがわかる。

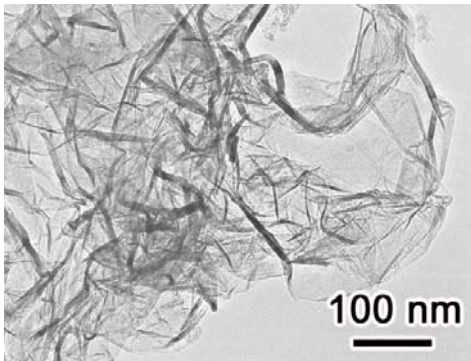


Fig.6 TEM images of as-prepared nano carbon synthesized with 5% CH₄.

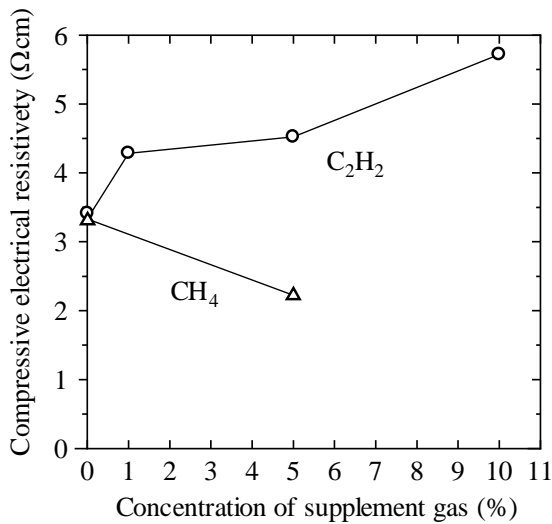


Fig.7 Compressive electrical resistivity of arc-black as function of concentration of supplement gases.

Fig.8 に、アセチレンおよびメタンを注入したときのナノカーボン合成速度を示す。同図から、アセチレン濃度を高くすることにより、ナノカーボンの合成速度が増加することがわかる。アセチレン濃度を 10% としたときのナノカーボン合成速度は、N₂ のみの雰囲気中で合成した場合より 70% 程度速い。一方、メタンを注入すると、合成速度は低下する。これは、合成中に発生した燃焼が原因と見られる。

3.2 検討

Fig.4 を画像解析し、それぞれの条件下におけるマクロ粒子の存在確率を求めた。その結果を **Fig.9** に示す。同図から、蒸発電極電流密度が 4.7 A/mm² の場合のマクロ粒子の存在確率は、同 7.5 A/mm²

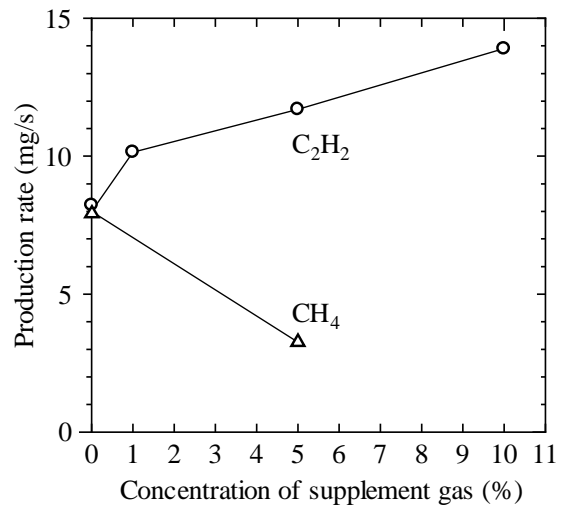


Fig.8 Synthesis rate of arc-black as function of concentration of supplement gases.

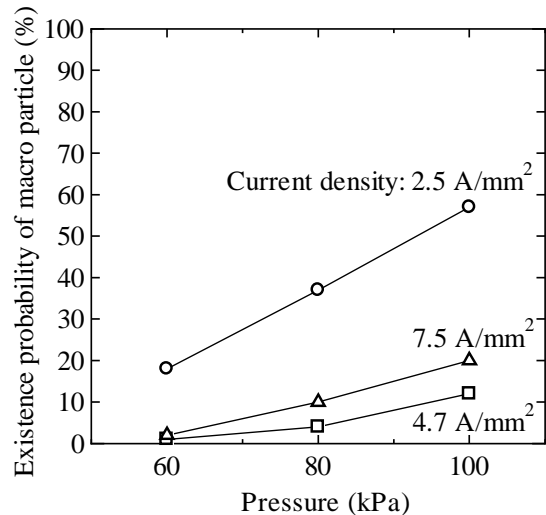


Fig.9 Dependence of existence probability of macro particle on chamber pressure as a function of current density.

の場合の 50~60% 程度であることがわかる。なお、電流密度にかかわらず、チャンバ内圧力を高くするとともにマクロ粒子の存在確率は増加する。とくに、蒸発電極電流密度が 4.7 A/mm² および 7.5 A/mm² のとき、チャンバ内圧力を 100 kPa とした場合のマクロ粒子の存在確率は、60 kPa とした場合の約 10 倍と飛躍的に増加する。

アークブラックの圧縮電気抵抗率は、アセチレンの注入量とともに増加する。これは、アセチレン濃度が高いときには導電率の高いグラファイト殻が成長するが、同時にアセチレンに含まれる水素がその表面に付着するためであると考えた。

一方、5%のメタンを注入すると圧縮電気抵抗率は低下する。これは、アセチレンを注入した場合に比べてグラファイト化が大きく進むためである。

4. まとめ

ツイントーチアーク装置を用いて、さまざまな条件下でナノカーบอนを合成し、その性状を比較・検討した。本研究で得られた主な知見は次の通りである。

- (1) チャンバ内圧力を 60 kPa ないし 80 kPa として合成するとアモルファス成分の多い繭玉状アークブラックが支配的となり、100 kPa として合成するとグラファイト成分の多いダリヤ状の凝集体が支配的となる。
- (2) 電流密度が小さいと、蒸発量が少ないことに加えて不純物であるマクロ粒子が大量に含まれたナノカーボンが合成される。蒸発量および不純物の量を考慮すると、チャンバ内圧力は 80 kPa 以下、蒸発電極の電流密度は 4.7 A/mm² 以上が適当である。
- (3) チャンバ内にアセチレンを注入することにより、カーボン電極のみをカーボンソースとした場合よりナノカーボン合成速度を増加することができる。しかし、注入する炭化水素ガスの濃度が高すぎると、粒子がグラファイト化するとともに導電率が低下するため、燃料電池などの電極材料として有用な繭玉状アークブラックにならない。また、メタンを注入すると合成時に燃焼が発生し、ナノカーボンの合成量が低下する。

今後は、合成したナノカーボンの諸特性を詳細に分析するために、ラマン分光分析や熱重量測定などを実施する予定である。

謝辞

本研究の一部は、豊橋技術科学大学未来技術流動リサーチセンター若手教員プロジェクト、同外部資金プロジェクト、同未来ビークルリサーチセンター連携融合プロジェクト、同 VBL 研究プロジェクト、文部科学省グローバル GOE プログラム「インテリジェントセンシングのフロンティ

ア」、科学研究費補助金、日本学術振興会拠点大学交流事業、および中部電力基礎技術研究所研究助成の支援を受けて行われた。

References

- 1) S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai, K. Takahashi: Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns, *Chem. Phys. Lett.*, **Vol.309** (1999) pp.165-170.
- 2) W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman: Solid C60: a new form of carbon, *Nature*, **Vol.347** (1990) pp.354-357.
- 3) H. Takikawa, M. Ikeda, K. Hirahara, Y. Hibi, Y. Tao, P. A. Ruiz Jr., T. Sakakibara, S. Itoh, S. Iijima: Fabrication of single-walled carbon nanotubes and nanohorns by means of a toach arc in open air, *Physica B*, **Vol.323** (2002) pp.277-279.
- 4) M. Ikeda, H. Takikawa, T. Tahara, Y. Fujimura, M. Kato, K. Tanaka, S. Itoh, T. Sakakibara: Preparation of carbon nanohorn aggregates by cavity arc jet in open air, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **Vol.41** (2002) pp.L852-L854.
- 5) N. Sano: Low-cost synthesis of single-walled carbon nanohorns using the arc in water method with gas injection, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **Vol.37** (2004) pp.L17-L20.
- 6) H. Niwa, K. Higashi, K. Shinohara, H. Takikawa, T. Sakakibara, K. Yoshokawa, K. Miura, S. Itoh, T. Yamaura: Optimum production-condition of arc soot as raw material for carbon-nanoballoon, *Smart Processing Technology*, **Vol.1** (2006) pp.57-60.
- 7) K. Higashi, H. Niwa, H. Takikawa, T. Sakakibara, S. Itoh, T. Yamaura, G. Xu, K. Miura, K. Yoshikawa: Synthesis of nanocarbon particle by arc discharge plasma and Pt-Ru catalyst dispersion, *J. IAPS*, **Vol.13** (2005) pp.99-104 (in Japanese).
- 8) S. Oke, K. Higashi, K. Shinohara, Y. Izumi, H. Takikawa, T. Sakakibara, S. Itoh, T. Yamaura, G. Xu, K. Miura, K. Yoshikawa, T. Sakakibara, S. Sugawara, T. Okawa, N. Aoyagi: Dispersion of Pt/Ru catalyst onto arc-soot and its performance evaluation as DMFC electrode, *Chem. Eng. J.*, **Vol.143** (2008) pp.225-229.
- 9) S. Oke, M. Yamamoto, K. Shinohara, H. Takikawa, H. Xiaojun, S. Itoh, T. Yamaura, K. Miura, K. Yoshikawa, T. Okawa, N. Aoyagi: Specific capacitance of electrochemical capacitor using RuO₂ loading arc-soot/activated carbon composite electrode, *Chem. Eng. J.*, **Vol.146** (2009) pp.434-438.
- 10) S. Oke, Y. Izumi, T. Ikeda, H. Uruno, Y. Suda, H. Takikawa, S. Itoh, T. Yamaura, H. Ue, T. Sakakibara, S. Sugawara, T. Okawa, N. Aoyagi: DMFC catalyst layer prepared using arc-soot nano-carbon by dry-squeegee method and its impedance analysis, *Electrochemistry*, **Vol.77** (2009) pp.210-213.