

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 24 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011

課題番号：23656031

研究課題名（和文） 超音波照射を組み込んだ液中アークプラズマによる新規カーボンナノ材料の創製

研究課題名（英文） Creation of novel nanomaterials by arc plasma in liquid with sonication

研究代表者

佐野 紀彰 (SANO NORIAKI)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70295749

研究成果の概要（和文）：

水中アーク放電法によりカーボンナノオニオンやカーボンナノチューブを合成した。その合成時に、アークプラズマができる部分に超音波照射した。本年は、この操作を行うための装置を新たに開発、作製した。さらに、高速度カメラにより、反応場の高分解能撮影を行なった。実験結果では、今のところ超音波照射による生成物の構造の変化や特性の変化の確認はできていない。ただし、この結果は、水中アーク放電法におけるカーボンナノオニオンやカーボンナノチューブの生成過程を解明するために重要な情報を与える。すなわち、カーボンナノオニオンやカーボンナノチューブは水中アーク放電の反応場でできる気泡の気液界面近傍ではなく、その中心部あたり生成していると考えられることができる。追加実験として水中アーク放電法にチタン酸バリウムを電極内に入れた時、チタン酸バリウム由来の新規ナノチューブを合成することに成功した。

研究成果の概要（英文）：

Carbon onions and carbon nanotubes were synthesized by arc discharge in water system combined with sonication horn. In this year, a new system were newly developed and fabricated to realized such reaction field. Furthermore, high speed camera was used to obtain high-resolution videos of the arc discharge in water system. In the current result, the special effect of the sonication to cause any change in the product structures and their properties has not been found. Nevertheless, this result gives important information to elucidate the formation mechanism of carbon nanooions and carbon nanotubes. Namely, the formation of carbon onoins and carbon nanotubes were taking place in the central zone in the bubbles appearing in the submerged arc discharge system, but not in the zone adjacent to gas-liquid interface. As additional result, nanotubes derived from barium titanate was successfully synthesized as novel nanomaterials when barium titanate was put into the electrode in the submerged arc system.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：応用物理学・工学基礎

科研費の分科・細目：薄膜・表面界面物性

キーワード：プラズマプロセス、液中プラズマ

## 1. 研究開始当初の背景

液体中アークプラズマを用いたナノ材料の合成は申請者（代表者）が **Nature**[1]に報告

して以来パイオニアとして開発を行っている技術であり、これまでカーボンナノチューブ（単層、多層）、多層フラーレン状炭素ナ

ノ粒子、カーボンナノホーンや、それらの金属複合材料など、様々な機能性炭素ナノ材料をスピーディーに合成する技術として開発を進めている [2-4]。国内外では当研究を参考にして多くの液体中プラズマ場を用いた材料開発が進んでいるが、液体中高温アークプラズマの様々な構造のナノ材料合成への応用および反応条件に関する研究について申請者が先駆けている。その取り組みの中で、同反応系で反応条件を工夫することによって  $MgB_2$  ナノチューブや  $MoS_2$  フラーレンなど新規材料の合成に成功した経験があり、これらの経験から、今までに例の無い条件を与えることによって炭素系材料でも新規な構造を得ることを目的とした研究を行うことが可能であるという思いに至った。

文献 [1] N. Sano, et al., *Nature* 414, 506 (2001). [2] N. Sano, et al., *Chem. Phys. Lett.* 368, 331 (2003). [3] N. Sano, *J. Phys. D*, 37, L17 (2004). [4] N. Sano, et al., *J. Mater. Chem.*, 18, 1555 (2008)

## 2. 研究の目的

従来に例の無い条件の与え方として、液体中アークプラズマ反応場中に超音波を導入した。通常、液体中アークプラズマの反応場では、液体中に発生する気泡の中でグラファイト電極が蒸発することで生成する炭素ラスタが周囲の液体に急速に冷却されてカーボンナノチューブやナノホーン等のナノ材料が形成する。超音波照射の効果は次の3つ考えられた。

- (1) アークプラズマ領域に形成する気泡の形状を極小化させ、炭素クラスターの冷却速度を飛躍的に大きくする。
- (2) 超音波中で減圧時に発生する極微な気泡が液体中で圧壊するとき、表面張力由来の高圧によって温度が瞬間的に上昇し、反応活性なラジカル種ができる。このラジカル種が生成物の表面を修飾し、生成物の表面を親水化する。
- (3) 液体中に存在する金属成分が生成物に内包されやすくなる。

## 3. 研究の方法

水中アーク放電法の反応系の概略図を図1に示す。グラファイト電極を向かいあわせて水に沈め、電極の内一つを固定、もう一つを稼働式にする。電極を接触させてアークプラズマを発生させて、グラファイトの蒸発・それに続く急冷の効果をもつ反応場内で急速にカーボンナノチューブやカーボンナノオニオン等の炭素系ナノ材料ができる。生成物の一部は水に浮遊し、一部は水底に沈む。本研究では、超音波振動ホーンを水中に固定し、水中アークプラズマに向かって超音波を照射できる装置を開発した。水中アーク放電法の反応場は、目視による観察、高速度カメラに観察を行なった。生成物の量は少ないので生成速度や収率を求めることはできなかった。ただし、水底に沈む感じや浮遊する感じは目視で確認した。

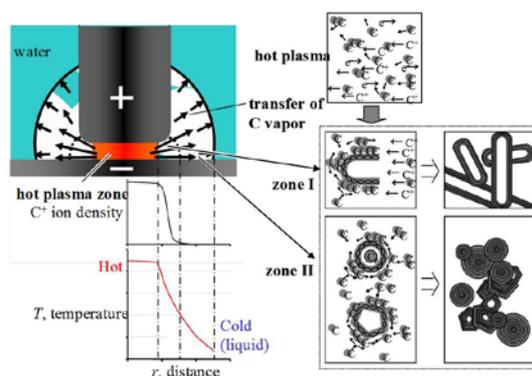


図1 水中アーク放電法の反応系の概念図

## 4. 研究成果

水中アーク放電法によりカーボンナノオニオンやカーボンナノチューブを合成した。そのときにできるはずのカーボンナノチューブ構造の TEM 写真を図2に示す。同図には、比較として化学気相成長法で合成したカーボンナノチューブの TEM 像も合わせて示す。アーク放電を用いて合成したカーボンナノチューブの特徴が、直線性が極めて良いということが分かる。

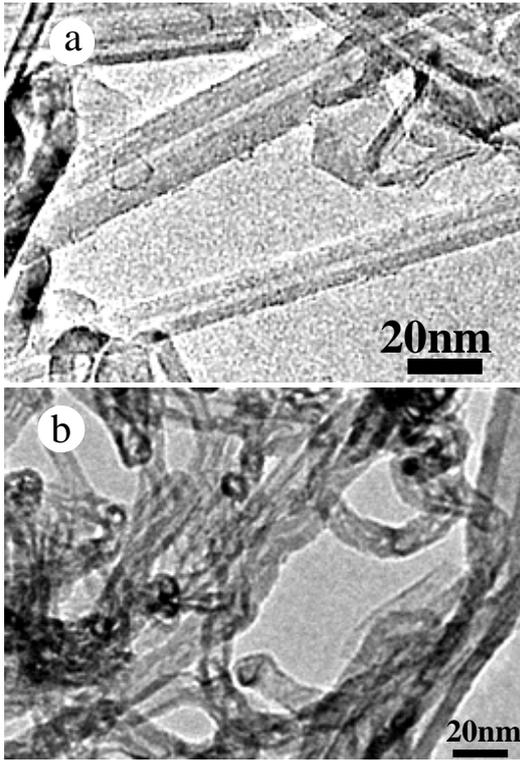


図2 水中アーク放電法で合成できるカーボンナノチューブ(a)および化学気相成長法で合成できるカーボンナノチューブ(b)

本研究では、合成時にアークプラズマができる部分に超音波照射した。今回、この操作を行うための装置を新たに開発、作製した。その写真を図3に示す。さらに、高速度カメラにより、反応場の高分解能撮影を行なった。実験結果では、今のところ超音波照射による生成物の構造の変化や特性の変化の確認はできていない。生成後の写真を図4に示す。ただし、この結果は、水中アーク放電法におけるカーボンナノオニオンやカーボンナノチューブの生成過程を解明するために重要な情報を与える。すなわち、カーボンナノオニオンやカーボンナノチューブは水中アーク放電の反応場でできる気泡の気液界面近傍ではなく、その中心部あたり生成していると考えられる。

本研究では新規ナノ材料を合成することが目的であったので、炭素に拘らず他の成分の電極を使用して新しい材料の合成を試みた。電極にモリブデンを使用し、アノード先端に穴を開けてチタン酸バリウムの粉を

入れて水中アーク放電を行なった。生成した構造のTEM像を図5に示す。ナノチューブが生成したことがわかる。チタン酸バリウム由来のナノチューブは過去に例がなく、新規なナノ材料である。まだ生成量が少ないために物性の評価や詳細な構造解析ができていないので、それらの作業は今後の課題である。



図3 超音波照射型水中アーク放電装置の写真



図4 生成後の写真(左:超音波あり、右:超音波なし)

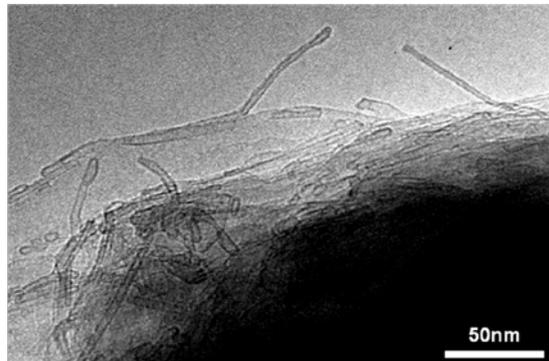


図5 チタン酸バリウムを原料として水中アーク放電法により合成したナノチューブ

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 2件)

1. 佐野紀彰, 田門肇, 液体中アークプラズマを用いた非炭素ナノチューブ材料の合成, 第27回応用物理学会学術講演会(2011年8月29日-9月1日), 山形 31a-ZD-3.
2. N. Sano, H. Tamon, Fabrication of thin films containing nano-structured particles by arc discharge in liquid, THERMEC' 2011, (2011, August 1-5), Quebec City, Canada, Abstract-p.210.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐野 紀彰 (SANO NORIAKI)  
京都大学・工学研究科・准教授  
研究者番号: 70295749

(2) 研究分担者

田門 肇 (TAMON HAJIME)  
京都大学・工学研究科・教授  
研究者番号: 30111933