

定常高重力下におけるナノチューブのアーク合成 – 対流効果 –

静岡大学・理学部 三重野 哲*、譚 国棟

産業技術総合研究所、高密度エネルギーチーム 薄葉 州

九州大学・システム情報科学研究所・電子デバイス工学専攻 古閑 一憲、白谷 正治

Arc Production of Carbon Nanotubes under High Gravity –Effect of Heat Convection –

Tetsu Mieno*, Tan Guodong Dept. Physics, Shizuoka University

Shu Usuba High Energy Dept., National Inst. Advanced Industrial Sci. & Technol. (AIST)

Kazunori Koga, Masaharu Shiratani Graduate School, Info. Sci. & Electrical Eng., Kyushu University

*E-mail: sptmien@ipc.shizuoka.ac.jp

Efficient production of long and high-quality single-walled carbon nanotubes (SWNTs) has not been realized. Previously, the gravity-free and convection-free synthesis of SWNTs was carried by the parabolic flight experiment, and the efficient production has been obtained. Here, by using a rotating acceleration generator, high-gravity synthesis of SWNTs by the arc discharge is carried out, and the gravity and convection effects are compared. Fluid simulations using the SMAC code are also carried out, and the theoretical results of temperature and velocity distributions depending on the discharge parameters are obtained.

1. はじめに

アーク放電法により単層炭素ナノチューブ (SWNTs) が合成されるが、長く高品質なSWNTsの合成に成功していない。気相でのナノチューブの高効率合成をめざして、パラボリックフライトの無重力・無対流条件を用いたナノチューブのアーク合成実験を行い、高効率合成や重力効果を明らかにすることができた。[1-3] 今回、この重力・熱対流効果をより明らかにするため、対照となる高重力条件でのナノチューブ合成特性を実験的に調べた。実験にはJAXA筑波センターが所有する旋回腕型加速度試験設備を利用した。[4] また、実験結果を支持する合成モデルを作る為、流体計算により装置内温度分布とガス速度分布のパラメータ依存性を調べた。[5, 6]

2. 実験装置と方法

図 1 に旋回腕型加速度試験設備 (三菱重工 50G-6500) の写真が示される。このアーム長は 6.5 m、回転数は 1.6-83 rpm、発生重力加速度は 0.02 g_0 -50 g_0 である。アーム端のプラットフォームに400 kg重までの装置を固定できる。また、供給電流は最大 200 A、遠隔制御と画像送信が可能である。アーム端に図2のアーク実験装置を取り付けた。装置全体が支柱からつり下げられており、加重力時に重力の方向が常に装置の底方向になるように工夫されている。アーク容器は、直径



Fig. 1 Photo of the Rotation Acceleration Generator at JAXA Tsukuba Center.



Fig. 2 Photo of the experimental set up on a platform.

160 mm、高さ 200 mmのステンレス鋼円筒型であり、側面のガラス窓部に2台のビデオカメラが取り付けられている。これらはプラズマ形状とミー散乱画像を記録する。装置の側面に、陽極 (6 mm角のNi/Y含有炭素ロッド)と陰極 (8 mm φ 炭素棒)が取り付けられ、陽極位置はモーターにより遠隔制御できる。導入ガスはヘリウムで、通常 50 kPaである。放電は、定電流型直流電源が用いられ、通常、DC50Aである。装置内には16個の銅製円柱型微粒子コレクターが配置され、アーク中心から $z=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ cm, $y=1$ cmの位置で微粒子を捕集している。ここでは、重力加速度 $1g_0, 2g_0, 3g_0$ にて実験した。

流体計算には、みずほ総研のアルファフローコード (SMAC法, 非圧縮流体計算)をUNIXにて計算した。ここに、境界条件は実験装置に合わせ、温度分布と速度分布のパラメータ依存性を計算し、可視化した。

3. 実験結果

図3は、 $G=3g_0, p=50$ kPa, $I_d=45$ Aで7分間定常放電させた時の放電電圧の時間変化である。高重力加速度条件で、アーク放電が非常に安定化することが分かった。これは、強い熱対流がアークスポットを上方に固定し、電極表面の付着物をすばやく熱対流で取り除く為であると考えられる。

図4は、合成微粒子からのミー散乱像 [7, 8] をビデオカメラで記録した結果である (側面画)。この場合、アークプラズマからの直接光は金属板でさえぎり、粒子からの散乱光のみを記録している。上部の白い雲の部分が微粒子の存在領域である。時間が経つと、定常的な微粒子雲が発生している。

得られた試料を注意深く回収し、ラマン分光分析を行った。そして、G/D比 (炭素のグラファイト結合と乱層部結合の比) やSWNT直径を測定した。図5は、G/D比の重力、捕集位置依存性である。高重力では、ナノチューブが得られる領域が限られている。強い熱対流で上方に吹き上げられる微粒子にSWNT量は少なくなる。よって、全体としてSWNTsの合成量は、加重力ほど減少している。しかし、 $3g_0, z=10-30$ mmの部分でかなり高いG/D比を得ることができた。この部分のSWNT直径はそろっており、1.55 nm程度であった。高い重力加速度にて、合成試料は素早く低温領域へ吹き上げられ、十分な合成率が得られないが、一部領域で、高品質合成領域がある。

4. 計算結果

図6は、 $1g_0$ と $3g_0$ での2次元温度分布プロファイルの時間変化を示している。 $p=50$ kPa, $P_{in}=1$ kW。図7は、装置側面の右半分を示しており、 $t=0$ sでアーク放電を開始した。

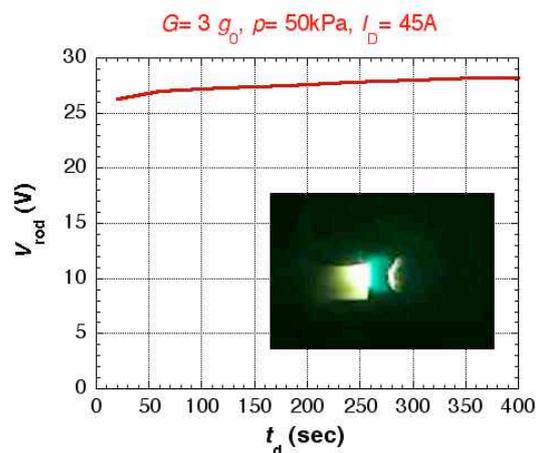


Fig. 3 Time variation of the discharge rod voltage under $3g_0$.

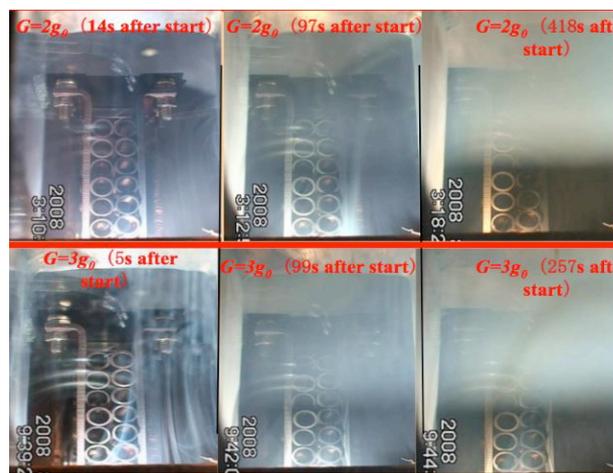


Fig. 4 Mie-scattered images of carbon clusters under $2g_0$ and $3g_0$. For each gravity, 3 times are selected.

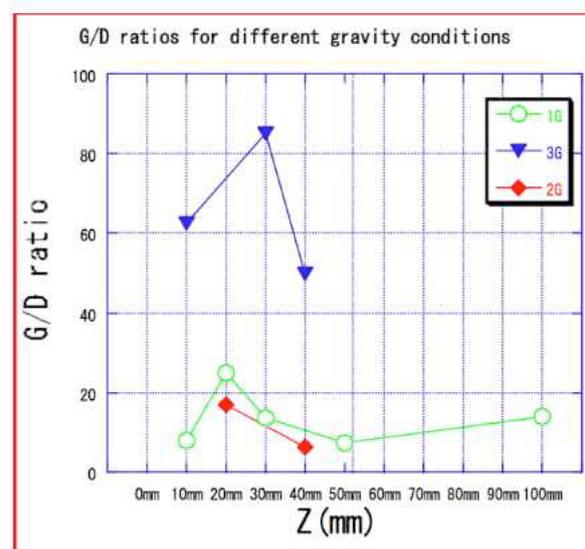


Fig. 5 G/D ratio in Raman spectra versus collected position under 3 gravity conditions. $p=50$ kPa, $I_d=50$ A.

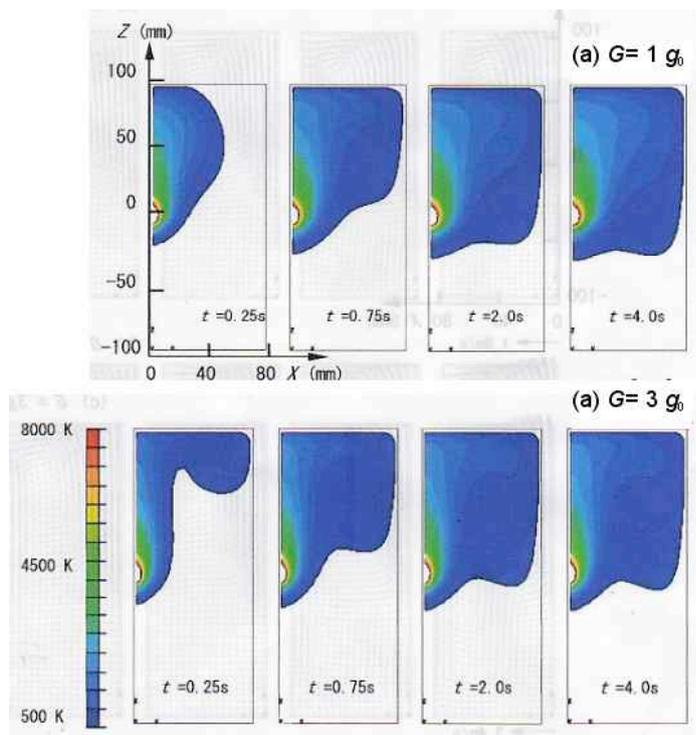


Fig. 6 Calculated gas temperature profiles under $1 g_0$ (a) and $3 g_0$ (b). The flames corresponds to the right side of the reactor.

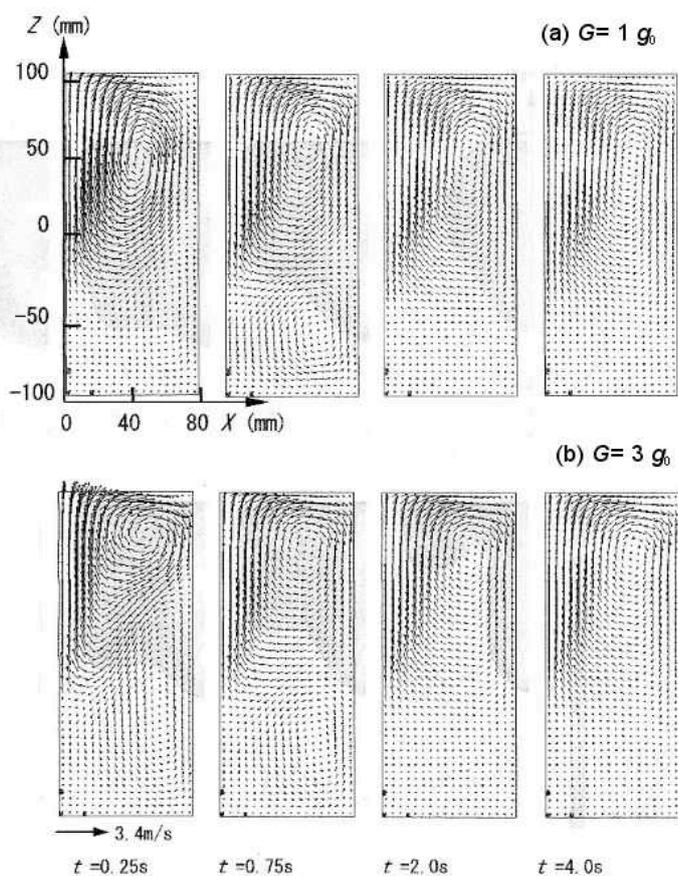


Fig. 7 Calculated velocity vector profiles under $1 g_0$ (a) and $3 g_0$ (b).

$3 g_0$ 条件にて、高温部分の体積は小さくなり、高温部分が上方に集中している。図8は、 $1 g_0$ と $3 g_0$ での2次元速度分布プロファイルの時間変化を示している。条件は図6と同じである。アーク上方に1つの大きな渦が発生していることが分かる。

この計算より、ガス温度分布とz方向速度の垂直方向分布を描いた結果が図9に示されている。 $3 g_0$ 重力条件、 $t = 10.0 s$, $x = 11 mm$, $y = 0 mm$, $p = 50 kPa$, $P_{in} = 1 kW$ である。高重力にてガス温度が全体に下り、対流速度が大きくなっていることが分かる。つまり、合成の高温反応時間が、高重力で短くなっている。

それでは、部分的に高いSWNT合成効率を得られた理由は何であろうか？図9に $3 g_0$ での速度分布計算結果とミー散乱プロファイル画像を示している。この図より、発生微粒子は熱対流に乗って上方に流されて行く。しかし、一部の粒子はガスの渦に入り、装置内を回転しつづけ、壁に到達しない。この間、粒子は加熱・冷却を繰り返すので、結

果として高温反応が積算されることになる。この渦の現象が、部分的な高効率合成を支えているのではないかと推測している。

5. 考察とまとめ

- 1) 旋回腕型加速度試験設備を利用し、定常高重力条件でのアーク合成に成功した。高重力下において、放電状態は非常に安定化した。
- 2) 高重力下で試料合成率は高まる。熱対流が高重力で大きくなり、合成クラスターは素早く上方に運ばれる。つまり、高温反応時間が短くなる。
- 3) ラマン分光により、高重力条件でSWNT合成率が減少する。しかし、限られた部分では、太さのそろった、G/D比の高い(結晶性の良い)SWNTsができている。
- 4) SMAC法により、実験の流体をモデル計算した。そして、温度分布と速度分布のパラメータ依存性(重力、放電電流、圧力など)を計算することができた。結果は、モデルから予測される内容であった。
- 5) 高重力下では、プラズマ上方に1つの大きな渦ができる。この渦内のクラスターは冷却・加熱を繰り返すので、より質の高いナノチューブができる可能

性がある。

謝辞

この研究の一部は、文部科学省科学研究費、基盤 (C) によっておの援助により行われた。また、旋回加速実験において、JAXA筑波センターとAES社の協力に感謝する。

参考文献

- [1] T. Mieno & M. Takeguchi, J. Appl. Phys. **99** (2006) 104301.
 [2] T. Mieno, New Diamond & Frontier Carbon Technol. **16** (2006) 139.

- [3] T. Mieno, Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) L960.
 [4] G. Tan & T. Mieno, Abst. IUMRS Int. Conf. Asia, Nagoya, 2008, NP-1.
 [5] G. Tan & T. Mieno, Thin Solid Film (2010) (in press).
 [6] G. Tan & T. Mieno, Jpn. J. Appl. Phys. (2010) (in press).
 [7] Y. Watanabe, M. Shiratani & M. Yamada, Appl. Phys. Lett. **61** (1992) 1510.
 [8] 白谷正治、渡辺征夫、プラズマ・核融合学会誌、**73** 巻11号 (1997) 1240.

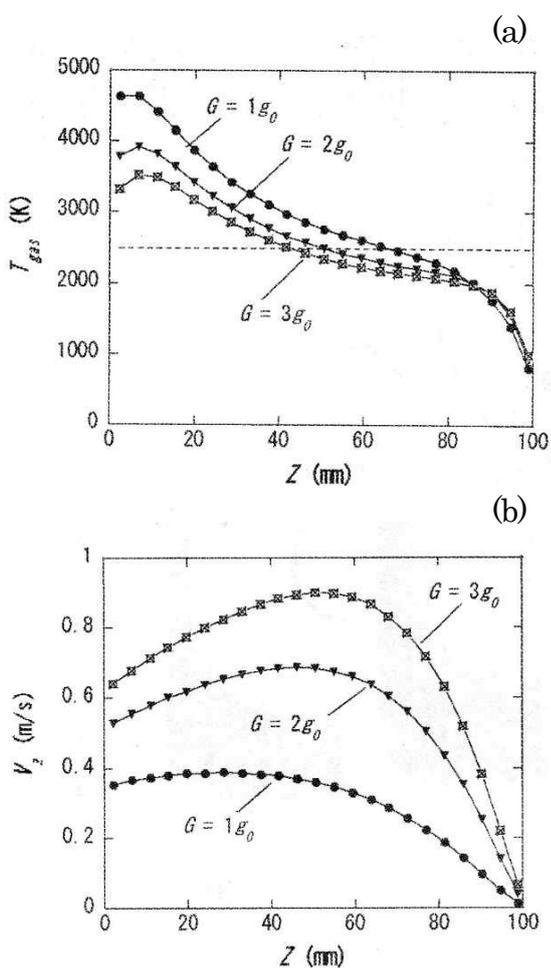


Fig 8 Calculated vertical distributions of (a) gas temperature and (b) V_z velocity. $t = 10.0$ s, $x = 11$ mm, $y = 0$ mm, $p = 50$ kPa, $P_{in} = 1$ kW.

$G = 3g_0, t = 4.0$ s

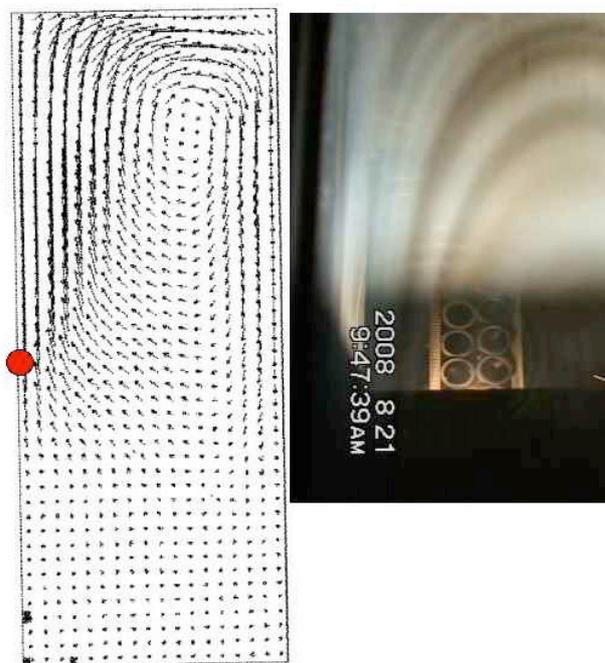


Fig. 9 Comparison of the calculated velocity vectors, which show one swirl, and the Mie-scattered image (profile) under $3g_0$.