

無対流ガス中炭素クラスター合成過程のミー散乱測定

(プラズマ中微粒子の合成・拡散・構造化ワーキンググループ)

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

Mie-Scattering Measurement of Production Process of Carbon Clusters under Convection-free Gas Atmosphere (Working Group of Generation, Diffusion and Organization of Fine-articles in Plasmas)

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: piero@sannet.ne.jp

In order to make clear diffusion and fusion process of carbon clusters in a hot-gas atmosphere under micro-gravity, the growing process of carbon particles is measured by the laser-Mie-scattering method. We could measure scattered signals from the particles at two scattered angles. And the particle size is estimated by the Mie-scattering theory. Under micro-gravity, larger carbon particles are produced in the hot gas sphere.

1. はじめに

高温ガス中に原料原子・分子を導入し、高温気相反応によりクラスターや微粒子を合成することができる。この反応過程は重力(熱対流)に大きく依存し、冷却時間や拡散時間が変化する。よて、無重力で新しい反応のパスを見いだせれば、新しい微粒子や高品質微粒子を合成できる可能性がある。ここでは、単層炭素ナノチューブ(SWNT)のヘリウムガス中合成を取り上げ、無重力で高品質・長尺ナノチューブの合成の可能性を探っている。これまで、無重力・無対流条件で効率的な SWNT の合成成果を得ている。[1, 2] 今回、無対流条件での炭素微粒子の気相成長過程を、レーザーミー散乱法 [3, 4] を用いてその場測定する実験を試みた。そして、測定データとミー散乱理論から微粒子サイズを見積もることができた。微粒子サイズの時間・空間変化や放電パラメータ依存性を得ることができ、通常重力条件と比較することができた。この研究における無重力効果は、

- 1) 熱対流が無い為、粒子はランダム熱拡散となり、長時間の高温反応が得られる。冷却速度が遅い。
- 2) 熱伝達が下がり、球対称・大体積の高温ガス球を実現できる。よって、反応空間が格段と広がる。

[5] である。

図1は、アーク放電で炭素原子と触媒金属を昇華させた時、高温ガス中で、微粒子がどのように融合し、ナノチューブが成長するかを推測したモデル図である。約3000 K のガス中触媒微粒子の表面から放射状にSWNTが成長すると推測されている。そして、その過程は1000 K 以下の低温では止まってしまう。今回、3000 K以下の低温でナノチューブ・炭素粒子・触媒粒子が凝集した集合体のミー散乱を測定した。nm-

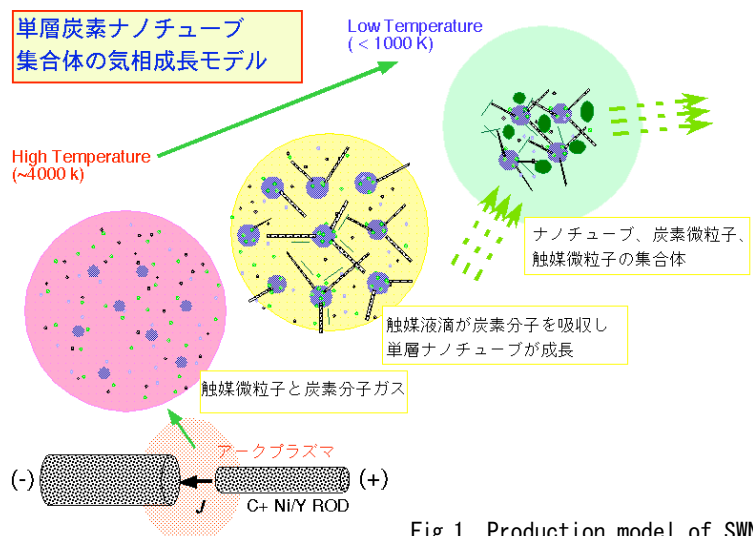


Fig.1 Production model of SWNTS.

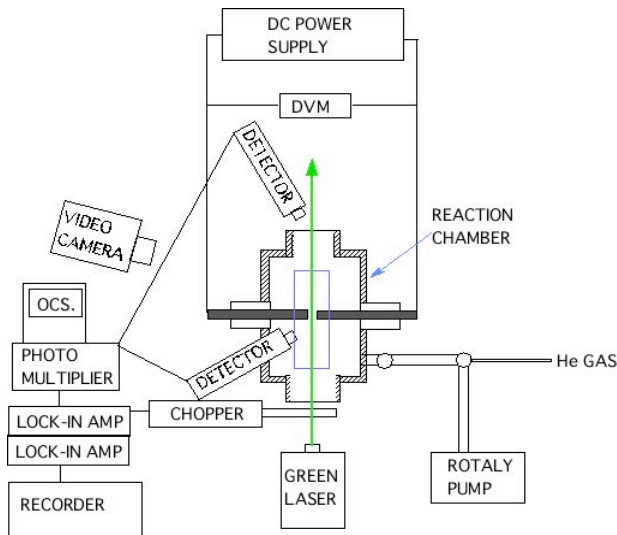


Fig. 2 Schematic of experimental setup.



Fig. 3 Photograph of the equipment set in the GII jet plane.

サイズのSWNT・1本の成長を散乱で計測することはできない。

2. 実験装置と方法

図 2 にミー散乱用アーク放電装置の概略が示されている。直径 6.5 inch、高さ 270 mm (容積約 1.8 L) のステンレス鋼製容器を用いる。6 mm 角の炭素陽極と直径 8 mm φ の炭素陰極を用いて直流アーク放電を行う。ここに、放電電流 $I_f = 20 \sim 70$ A、放電電圧 $V_f = 15 \sim 30$ V、ヘリウム圧力 $p = 10 \sim 80$ kPa、ギャップ長 $d_g = 5 \sim 10$ mm である。グリーンレーザー ($\lambda = 532$ nm, パワー 0~200 mW) は 1 kHz と 2 Hz で 2 重パルス 100% 変調されている。直径約 3 mm のレーザー光線は底部からアーク中心を通過して上方に入射される。z 方向指定場所からの散乱光 (90 度散乱と 15 度散乱) は石英ファイバーで受光され (集光レンズと狭帯域フィルター付き)、光

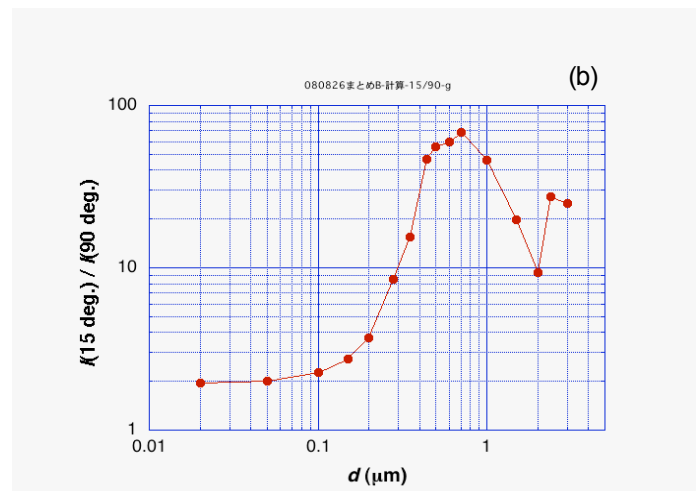
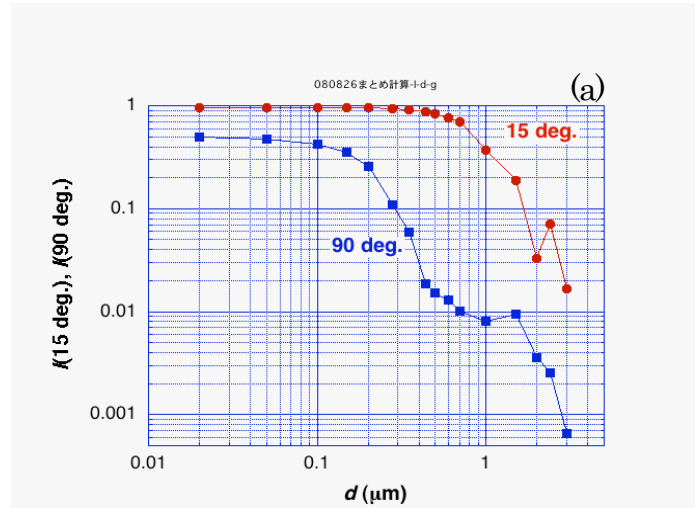


Fig. 4 Mie-scattered intensity vs. particle diameter at the two scattering angles (a). The intensity ratio vs. particle diameter (b). (Calculation).

電子像倍管にて電流信号に変換される。強いアーク光を除去する為に ロックインアンプが用いられる。

この装置がグラマン G-II ジェット機に搭載された。図 3 にその写真が示されている。奥のラックの上側に反応容器、下側にレーザーが固定されている。手前のラックには放電電源、2 台のロックインアンプおよび記録計がセットされている。弾道飛行時、 $2 g_0 \rightarrow 0 g_0$ 時にアークをオンとし、測定を行い、 $0 g_0 \rightarrow 1.5 g_0$ 後にアークをオフする。得られた 2 方向の散乱強度データの比より、散乱点での微粒子サイズを見積もる。通常 $p(\text{He}) = 40$ kPa、放電電流 $I_f = 40$ A、散乱点 $\neq 2$ cm (アーク中心より上方の位置) にて測定を行った。

3. 計算

ミー散乱強度は古典的散乱理論を用いて数値計算した。[6] ここでは誘電体球から散乱モデルを用いた。図4は、散乱角

15 度と 90 度の散乱強度の粒子径依存性の計算結果である。ここに、波長 $\lambda = 532 \text{ nm}$ 、屈折率 $n = 1.5$ を仮定している。粒子径が大きくなると、おおそ散乱強度は減少している。2 強度の比と粒子径の関係を測定した結果が図4(b) に示される。粒子直径 $d = 0.02 \mu\text{m} - 0.7 \mu\text{m}$ の範囲で単調な関係があり、強度比より粒子径を見積もることができる。この波長の散乱では、粒子の測定範囲はこの範囲に制限される。

4. 実験結果

装置側面の視窓より、発生微粒子のミー散乱光を観察できる(ビデオ録画を行った)。無重力条件では、微粒子はアークの周りで非常にゆっくりしたランダムウォークを行っている。その速さは 1 mm/s 程度であり、微粒子雲の広がり球対照的であった。一方、地上実験では、微粒子の動きは単調であり、細い帯となって、 1 m/s 程度で上方に流れている。粒子存在部分は、アーク上方に限られる。動画からも微粒子運

動の大きな差異を確認できる。

弾道飛行において散乱強度比の圧力依存性測定し、散乱点 $z = 2 \text{ cm}$ での散乱強度比と粒子径を見積もった。結果が図5(a) に示される。図5(b) は地上での対照実験結果である。ここに放電電流 $I_d = 40 \text{ A}$ 、 $\lambda = 532 \text{ nm}$ である。無重力条件において直径が圧力と共に $0.65 \mu\text{m}$ まで徐々に増大している。一方、地上実験では、圧力と共に減少する傾向に有り、 $0.16 \mu\text{m}$ まで小さくなっている。無重力条件では、拡散速度が抑えられ、長い反応時間が可能である。一方、地上重力条件では熱対流速度が圧力と共に増大し、反応時間を抑えていると考えられる。

次に、粒子径の放電電流依存性を測定し、その結果を図6 に示した。ここに、He 圧力 $p = 40 \text{ kPa}$ 、 $\lambda = 532 \text{ nm}$ である。無重力条件 (a) では放電電流と弱い関係に有り、直径が $0.4 \mu\text{m}$ 程度である。しかるに、地上重力条件 (b) では、直径が放電電流と共に減少し、 $0.13 \mu\text{m}$ 程度になっている。やはり、

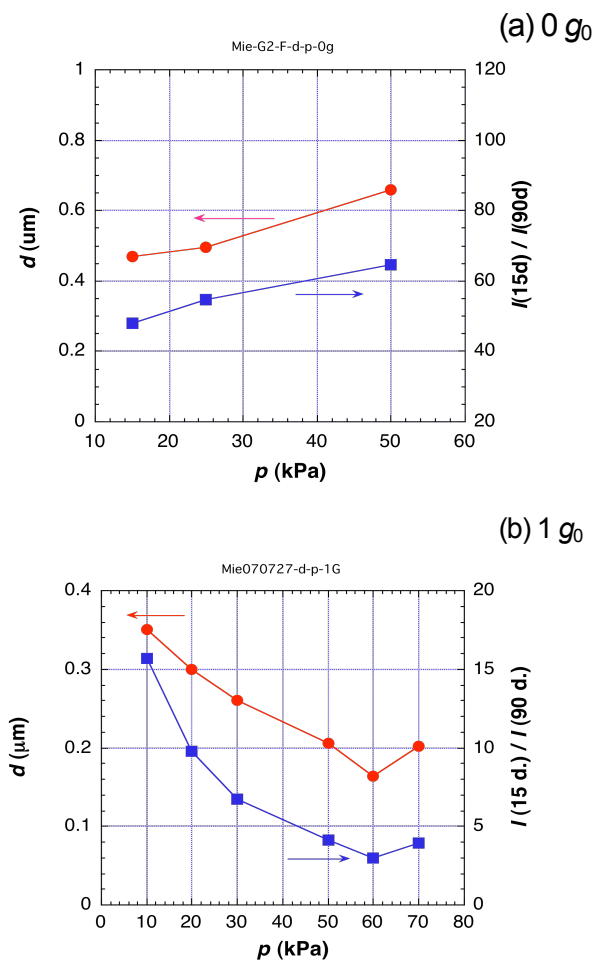


Fig. 5 The scattered intensity ratio & estimated diameter vs. He pressure under 0 g_0 (a) and 1 g_0 (b). $I_d = 40 \text{ A}$ & $z = 2 \text{ cm}$.

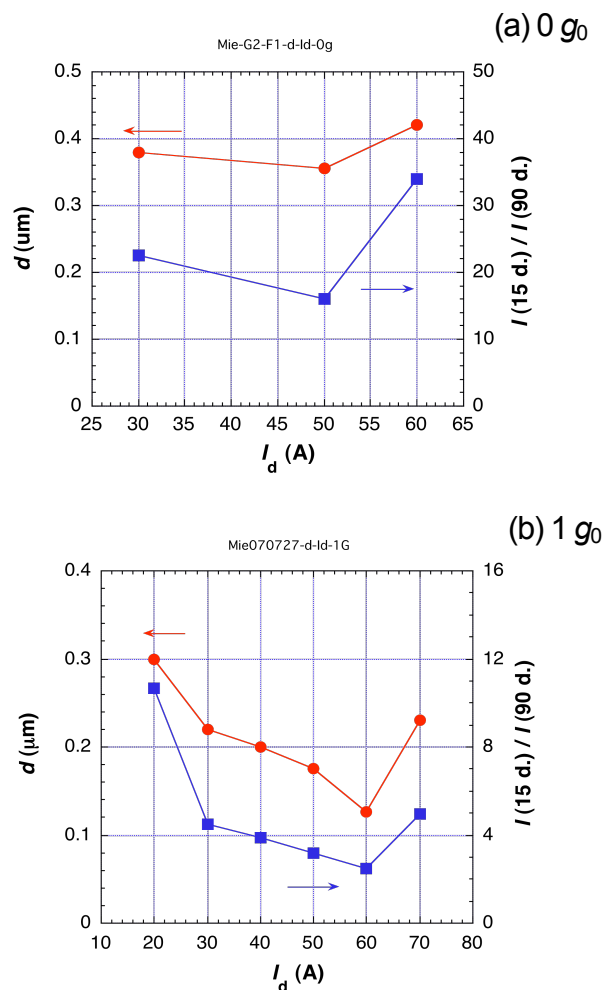


Fig. 6 The scattered intensity ratio & estimated diameter vs. discharge current under 0 g_0 (a) and 1 g_0 (b). $p = 40 \text{ kPa}$ & $z = 2 \text{ cm}$.

大きな入力パワーが対流速度を増やし、反応時間を短くして

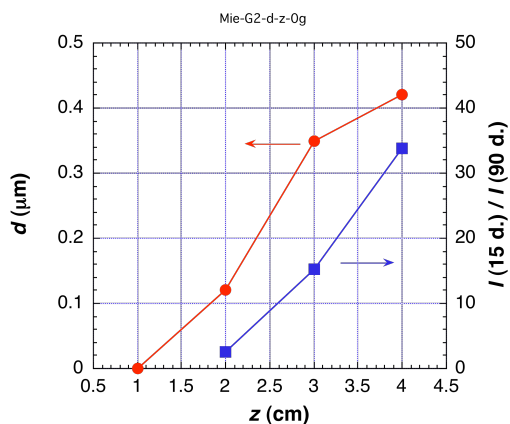


Fig. 7 The scattered intensity ratio and estimated diameter vs. scattering position. $I_0 = 40 \text{ A}$ & $z = 2 \text{ cm}$.

いるのではないかと考えられる。

散乱位置と粒子径の関係は、無重力条件で測定された。図7は、アーク中心からの上部位置 z に対する散乱強度比と粒子径の関係である。粒子は $z = 1 \text{ cm}$ 付近から増加を始め、 $z = 4 \text{ cm}$ まで単調に増大している。つまり、低温領域で粒子が徐々に冷却されると広い空間でクラスターが集合体を作っていると受け取れる。

これらの実験に対応し、合成された試料のSWNTについてアーク上方 $z = 0 \text{ cm}$, 1 cm , 10 cm にて試料を捕集し、ラマン分析を行った。その結果、

- 1) 無重力条件ではG/D比(グラファイト相と乱層の強度比)が常に大きく、欠陥の少ないSWNTが得られている。また、アモルファス的信号も小さい。一方、地上重力実験では、G/D比が0.5に近く、乱れた炭素結合がめだつ。また、アモルファス的信号も大きい。
- 2) SWNTの径方向呼吸モードについては、無重力条件で $z = 0 \text{ cm}$ からはっきり検知されており、広い範囲での合成が確認される(直径は1.40 nmと1.26 nm)。一方、地上重力条件では、 $z = 0 \text{ cm}$ で信号が無く、やや上方で合成が起きている(直径は1.26 nm が支配的)。

5. 考察とまとめ

◎パルス2重変調グリーンレーザーとロックインアンプを用いて、アーク光の影響を抑え、レーザーミー散乱光を測定することができた。

◎アーク上方 $z = 1-4 \text{ cm}$ の位置で15度散乱と90度散乱の光を測定し、その強度比から散乱点での粒子直径を見積もることができた。

◎装置をグラマンG-II ジェット機に搭載し、20秒の無重力条件で散乱光と記録することができた。

◎無重力条件と地上重力条件で、明らかに異なった微粒子の動きをビデオ記録することができた。

◎粒子直径は、無重力条件で大きく、パラメータ依存性が小さい。一方、地上重力条件では、対流が直径の増加を抑えているように見える。

◎ラマン散乱測定より、無重力条件では、アークプラズマ端からSWNT合成が行われている様である。そして、SWNT、触媒、炭素粒子集合体とその周りで効率的に凝集している。

◎この測定では、球状誘電体が計算モデルである。実際は、非球形・多孔質の綿状粒子と見なせる。非球体での散乱について検討し、補正が必要と思われる。このミー散乱法では、測定できる粒子径が10 nm-700 nm の範囲である。より広い範囲での測定の可能性を検討している。

謝辞

この研究は日本宇宙フォーラムによる第9回宇宙環境利用に関する公募地上研究費の援助により行われた。また、弾道飛行実験では、ダイヤモンドエアサービス社の協力下に4回の飛行を得ることができた。

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] Y. Watanabe, M. Shiratani & M. Yamada, Appl. Phys. Lett. **61** (1992) 1510.
- [4] 白谷正治、渡辺征夫、プラズマ・核融合学会誌、**73** 巻11号 (1997) 1240。
- [5] T. Mieno, Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) L960.
- [6] C. F. Bohren & D. R. Huffman, "Absorption and Scattering of light by Small Particles", John Wiley Sons, 1983.