

微小重力下ガス中蒸発プロセスの特徴と炭素系ナノ粒子合成への利用

薄葉 州、角館洋三、カステイヨ マーティン(AIST)、三重野 哲(静大)、白谷 正治(九大)

Characteristics of a gas evaporation synthesis under micro-gravity and it's application to the production of carbon nano-particles

Shu Usuba, Yozo Kakudate, Martin Catillo (AIST), Tetsu Mieno (Shizuoka Univ.), and Masaharu Shiratani (Kyushu Univ.), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST Central 5, 1-1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan

E-Mail: s-usuba@aist.go.jp

Abstract: The production of carbon-related nano-particles including fullerenes and nanotubes under microgravity condition showed clear differences in their yields and diameters from those produced under normal gravity condition. According to numerical analysis, it was expected that the cooling rate of a carbon rich vapor in a buffer gas would be more moderate under the microgravity than in the normal gravity. The gas evaporation under microgravity was expected to be advantageous in synthesizing any clusters having complex structures that required long residence times of their precursor clusters in high temperature state, such as endohedral metallofullerenes and single-walled nanotubes.

Key words; Fullerene, Nano-tube, Arc, Gas, Evaporation, Microgravity

1. はじめに

直流アーク放電を用いるガス中蒸発法は、フラーレン類[1-3]やナノチューブ[4, 5]等の炭素系ナノ粒子の巨視的量の合成方法として用いられている。ガス中蒸発法では、炭素を主成分とする蒸気を冷却ガス中に拡散させることで、種々の炭素系ナノ粒子を含むスス状生成物を得る。スス状生成物に含まれる特定のナノ粒子の収量は、冷却ガスの種類や圧力[6,7]、電極形状や電流値あるいは電極物質が含有する金属元素⁸⁾等の複数の要因に影響される。これら諸条件を最適化することが、ガス中蒸発法によって希少なナノ粒子、例えば金属内包フラーレン[9,10]や単層ナノチューブ[5]を合成する上で重要となる。

ガス中蒸発を重力下で行う場合、冷却ガス中に自然対流が生じるため、蒸気の冷却過程が自然対流によって影響を受けることが予測される。実際、三重野[11,12]や金井[13]らは、金属内包フラーレン La@C₈₂ や単層ナノチューブを垂直振動塔による繰り返し微小重力下のガス中蒸発法で合成したところ、通常重力下に比べて収率が増加することを見出し、ナノ粒子の成長過程が自然対流の有無に影響されることを示した。従って、ガス中蒸発法の合成条件の最適化を考える場合、自然対流が蒸気の冷却過程にどのような影響を及ぼしているかを知ることは重要である。

本報告では、微小重力下のガス中蒸発法によるフラーレンおよびナノチューブの合成実験に関する最近の研究を紹介し、微小重力下のガス中蒸発プロセスの特徴と利点について述べる。

2. C₆₀およびC₇₀フラーレンの合成

薄葉らによって行われた JAMIC を用いた微小重力下フラーレン合成実験の装置と結果を Fig.1-3 に示した[14,15]。ヘリウムを封入した内径 100 mm 高さ 100 mm のチャンバー内で炭素電極間のアーク放電 (30 A、10 秒) を行い、生成したスス状物質の重量を計測し、トルエン抽出によって C₆₀ と C₇₀ の収率を測定した。Fig. 2 と 3 に、電極重量の減少量、すなわちスス状物質の生成量と、スス中の C₆₀ 及び C₇₀ フラーレンの割合 (収率) のヘリウムガス圧に対する依存性を、通常重力下 (1 G) および微小重力下 (0G) について比較した。Fig.2 に示すように、スス状物質の生成量はヘリウムガス圧に大きく依存し、ガス圧が高いほどスス生成量は減少する。しかし重力の有無に関する明確な差異は観測されなかった。

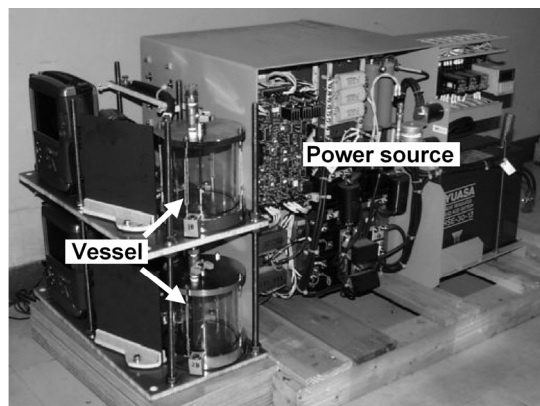


Fig.1 Gas evaporation apparatus consisting of arc vessels and programmable constant-voltage power sources developed for free-fall experiments.

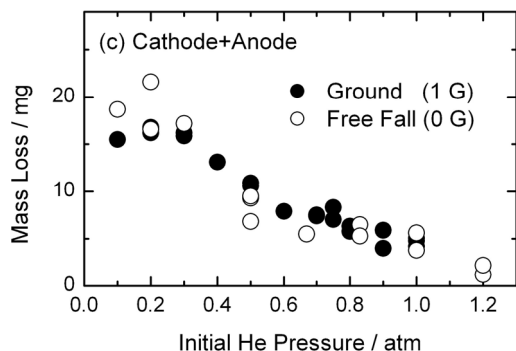


Fig.2 Pressure dependencies of the mass loss of the electrode, that was the mass of sooty product, under 1 G and 0 G.

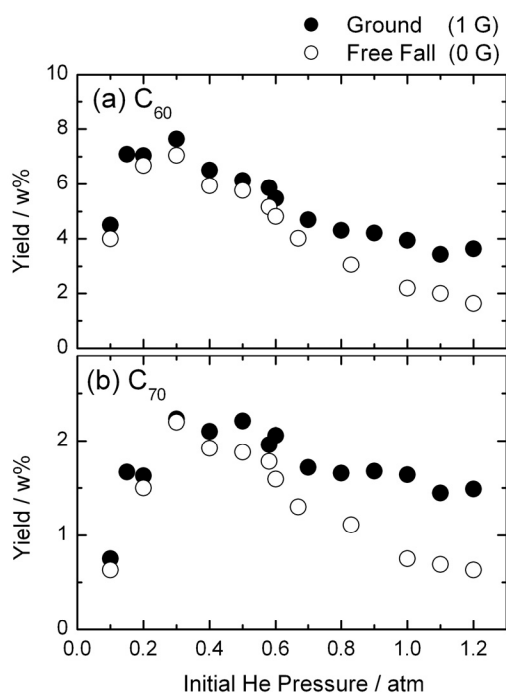


Fig.3 Pressure dependencies of the yields of C₆₀ (a) and C₇₀ (b) under 1 G and 0 G.

一方、スス中に含まれる C₆₀ と C₇₀ の収率に関しては、Fig.3 に示すように、重力の有無の影響が明確に観測された。即ち C₆₀ と C₇₀ の収率は、共に、ヘリウムガスが低圧側の特定の圧力条件で最大値を示し、ヘリウム圧を増すにしたがって収率が減少した。しかしヘリウム圧が高い合成条件では、微小重力下の収率は重力下のそれを下回り、この差は圧力の増加と共に顕著になった。冷却ガス中に発生する自然対流の強度は冷却ガスの圧力と共に増加するから、高压ガス条件で収率における重力・微小重力の違いが顕著化することは、自然対流がナノ粒子の成長過程に影響を及びしていることを示唆していた。

3. 単層ナノチューブ

Fig.4 と 5 に、三重野らによって行われた航空機

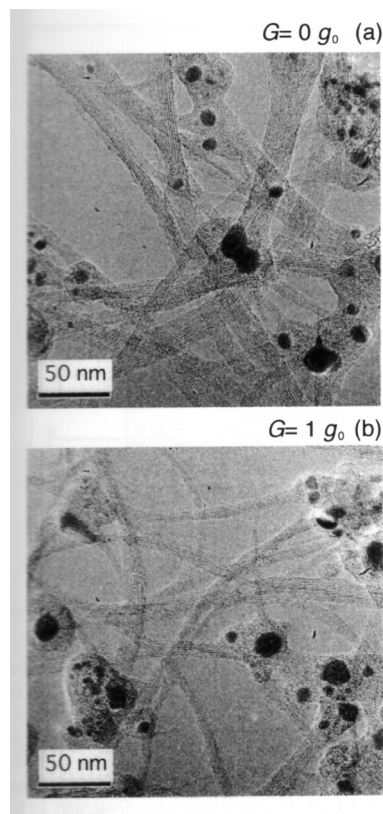


Fig.4 Typical TEM images of SWNTs obtained under the two gravity conditions in helium under the pressure of 65 kPa with the arc current of 50 kA.

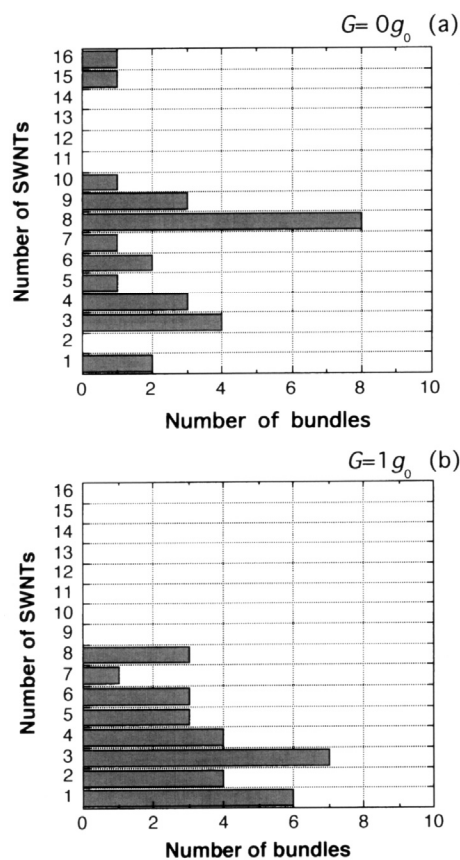


Fig.5 Number of observable SWNTs in a bundle counted from the TEM images in Fig.4. The shaded SWNTs in each bundle were not counted.

を用いた微小重力下のガス中蒸発法による単層ナノチューブ(SWNT)の合成実験結果を示した[12,16]。冷却ガスとして 65 kPa のヘリウムを使い、ニッケルとイットリウムが添加された炭素電極間でアーク放電 (約 50 kA) を行って単層ナノチューブを含むスス状物質を得た。単層ナノチューブはスス中に束 (bundle) の状態で存在するが、Fig.4 と 5 に示すように、20 秒の微小重力下で得られた単層ナノチューブの束は、重力下のそれに比べ太くなる傾向が見られた。またススのラマンスペクトル観察の結果、微小重力下では単層ナノチューブ単体の太さも重力下と比べ増加したことがわかった。

4. 微小重力下ガス中蒸発法の特徴

Fig.6 は、航空機を用いた単層ナノチューブ合成実験において、微小重力、及び過重力 (1.5 g) が開始した時点から 5 秒後と 20 秒後における、冷却ガスの温度分布の実測結果である[12]。微小重力下ではアーク周辺の高温領域がゆっくりと拡大していくのに対して、重力下では定常的な温度場が迅速に形成された。これは自然対流による熱の対流輸送の効果と考

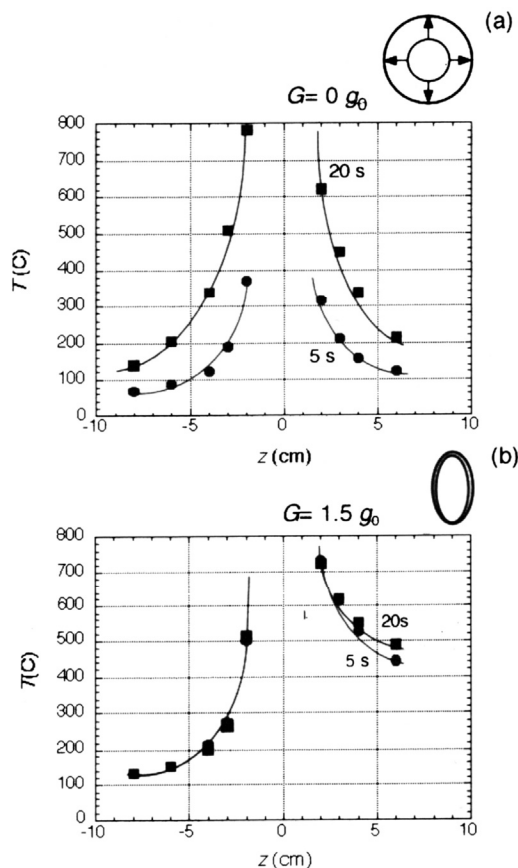


Fig.6 Vertical temperature distributions over and under the arc at 5 and 20 sec after the gravity became 0 (a) and 1.5g (b) in the parabolic flight experiment. Helium pressure and arc current were 70 kPa and 40 A, respectively.

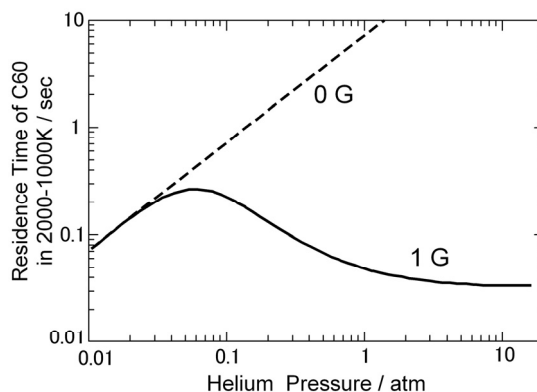


Fig.7 Calculated residence time of C₆₀ in the temperature range of 2000 - 1000 K.

えられた。このように、アーク周辺の冷却ガス温度場と流れ場は、重力の有無によって大きく異なることがわかる。ガス中蒸発プロセスでは、炭素蒸気を構成する粒子は冷却ガス中を拡散する過程で他の蒸気粒子と衝突し、結合や分離を起こしながら、フラーレンやナノチューブなどの粒子 (分子) へ成長していく。同時に、蒸気粒子は冷却ガス粒子との衝突によってエネルギーを失うため、ある温度以下まで冷却された時点で成長プロセスが終了する。前述のように、アーク周辺の冷却ガス温度場と流れ場は重力の有無によって大きく異なるため、その中を拡散する蒸気粒子の冷却過程もまた、重力下と微小重力下では大きな違いが生じるはずである。

Fig.7 は、ヘリウム中でアーク放電を行い温度場と流れ場が定常に達した場合の蒸気粒子の冷却過程を、重力下と無重力下について計算した結果である[14,15]。この計算では、蒸気を構成する粒子の代表として 1 個の C₆₀ 分子を考え、これがヘリウム中の拡散輸送と対流輸送の両方によって低温領域に移動するプロセスを考えた。アークから生じた C₆₀ 粒子 (初期温度 5000 K) が冷却されて 2000-1000 K の温度領域に滞在することができる時間が、ヘリウムガスの圧力の関数として示された。縦軸、つまり滞在時間が大きいほど、蒸気は緩慢に冷却されることを意味している。この結果を見ると、ガス圧が低い領域では粒子は高速に拡散するため滞在時間が短く、かつ、対流が弱いと重力の影響は小さい。しかし圧力を高くしていくと、重力下では対流輸送の効果が大きくなるため、滞在時間は特定の圧力 (図中では 0.7 気圧付近) で最大値をもち、さらに圧力を増していくと、滞在時間は逆に減少する。これは、対流輸送による急冷効果が増すためである。一方微小重力下では、拡散輸送のみが蒸気の冷却過程に関与するため、滞在時間は冷却ガスの圧力と共に単純増加する。即ち重力下では、対流輸送による急冷効果のためガス圧を増加しても蒸気の冷却速度をある値よりも低下させることができないのに対し、微小重

力下では、ガス圧を変化させることで、蒸気の冷却速度を自由かつ広範に調整可能となる。ガス圧だけでなくガス種を変えて密度を変化させても同様に冷却速度の広範な調節が可能である。これが微小重力下ガス中蒸発法の特徴である。

5. 結論

微小重力下でガス中蒸発を行うことで、重力下では困難な蒸気の冷却速度の広範な制御が可能になる。勿論重力下においても、高温炉等を後いて冷却ガスの温度分布をある程度能動的に調節することは可能であるが、アークプラズマのような 5000-10000 K の高温ガスの冷却プロセスの制御には限界がある。微小重力環境を利用することは、金属内包フラーレンや単層ナノチューブといった希少な物質をガス中蒸発法で合成するための、効率的な合成条件の探索に有効であると考えられる。

引用文献

- 1) H.W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley: *Nature*, 318 (1985) 162.
- 2) W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman: *Nature*, 347 (1990) 354.
- 3) R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. H. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl and R. E. Smalley: *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 8634.
- 4) S. Iijima: *Nature*, 354 (1991) 56.
- 5) Y. Saito, M. Okuda, M. Tomita and T. Hayashi: *Chem. Phys. Lett.*, 236 (1995) 419.
- 6) Y. Saito, M. Inagaki, H. Shinohara, H. Nagashima, M. Ohkohchi and Y. Ando: *Chem. Phys. Lett.*, 200(6) (1992) 643.
- 7) Takikawa, M. Kouchi, M. Imamura and T. Sakakibara: *J. Institute of Applied Plasma Science*, 5 (1997) 29.
- 8) H. Matsuo, H. Takikawa and T. Sakakibara: *Proc. 2nd Asia-Pacific Conf. on Plasma Sci. & Tech.*, D1-5 (1994) 135.
- 9) S. Bandow, H. Sinohara, Y. Saito, M. Ohkohchi and Y. Ando: *J. Phys. Chem.*, 97(23) (1993) 6101.
- 10) H. Shinohara, H. Sato, M. Ohkohchi, Y. Ando, T. Kodama, T. Shida, T. Kato and Y. Saito: *Nature*, 357 (1992) 52.
- 11) T. Mieno: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35 (1996) L591.
- 12) T. Mieno and M. Takeguchi: *J. Appl. Phys.*, 99(12) (2002) 104301.
- 13) M. Kanai, A. Koshio, T. Mieno, T. Sugai and H. Shinohara: *Abstract of 196th Meeting of Electrochemical Society, Hawaii, No.1489 (1999)*.
- 14) S. Usuba, H. Yokoi and Y. Kakudate: *J. Appl. Phys.*, 91(12) (2002) 10051.
- 15) S. Usuba, Yozo Kakudate, and T. Mieno, to be published in *J. Jpn. Soc. Microgravity Appl.*, Vol. 24, No. 1 (2007)
- 16) T. Mieno, *New Diamond and Frontier Carbon Technol.*, Vol. 16, No.3 (2006) 139