

微小重力火炎を用いた CNT 生成～DC 電場付加の効果 (微小重力燃焼による材料気相合成WGの研究例紹介)

北海道大学大学院工学研究科 伊東弘行、内山友康、藤田修

CNT Synthesis in Microgravity Flame – The Effects of DC Electric Field
(An Activity of Gas Phase Material Synthesis WG)

Hiroyuki Ito, Tomoyasu Uchiyama and Osamu Fujita

Dept. of Mechanical and Space Engineering, Hokkaido University,

N13 W8 kita-ku, Sapporo 060-8628

E-Mail: itohiro@eng.hokudai.ac.jp

Abstract: Although there are many studies on carbon nanotube(CNT) synthesis, a detail of the formation mechanism, especially in flame method, is not fully understood. In the present work, the effects of DC electric bias on CNT formation in ethylene planar diffusion flame is investigated by using microgravity condition. The results showed that electric bias strongly affects the CNT formation. It is found that there is a specific condition to generate large amounts of CNT with aid of DC bias, where no CNT was formed without the DC bias.

Key words; Microgravity, Carbon Nanotube, Flame, Synthesis, Electric Field, Direct Current

1. まえがき

カーボンナノチューブ(以下 CNT)生成法の一つである火炎法は、装置設備が簡便であることやカーボンブラック大量生成の実績などから、CNT 大量合成手法として注目されている。しかしながら、火炎法によるCNT生成に関する研究は開始されたばかりであり、その生成条件や生成機構など未解明な点も多い。本研究では火炎への自然対流の影響を取り除くため微小重力(μG)環境を利用した。 μG 下では自然対流が生じないためCNT生成現象の理解や生成領域の条件を制御するのに有利である。

CNT生成への電場印加の効果について現在まで幾つか研究がなされており、CNTの配向成長や成長速度の増大が示唆されている[1]。しかしながら、詳細な電場印加効果や影響のメカニズムについては明らかになっていないのが現状である。本研究では、サンプリング時に火炎に電場を付与し、CNT生成への電場の効果を調べた。

2. 実験装置および方法

本研究で使用した火炎形成部概略を Fig.1 に示す。パイレックスガラス製の並行流矩形バーナ(C_2H_4 :幅 5mm, 75vol% O_2 +25%vol%Ar:幅 8mm)×長さ 50mm)に平面拡散火炎を形成する(30mm/s)。各スロット出口には整流のためガラスウールを設置した。火炎周囲にはバーナに平行にAr(30mm/s)を供給した。フェロセン($(C_5H_5)_2Fe$)をCNT生成の際の金属触媒として用い、燃料スロット上流部で電熱線加熱により昇華させ、火炎へ供給した(約 0.21mg/min)。

火炎中のカーボン生成物は、プローブに支持された Cu 製 TEM(透過型電子顕微鏡)グリッドを火炎に挿入することによりグリッド上に採取される。採取された試料は透過型電子顕微鏡により分析される。サンプリング期間は約 0.7s とした。

本研究ではCNT生成への電場印加の効果を調べた。サンプリングプローブ(H.V.)と酸化剤側に設置したステンレスメッシュ製の電極板(GND)の間にDC2.5kVの電圧を印加した。

なお μG 実験は航空機を利用した(DAS, μG 時間約 20s)。燃焼室内は大気圧に保持した。

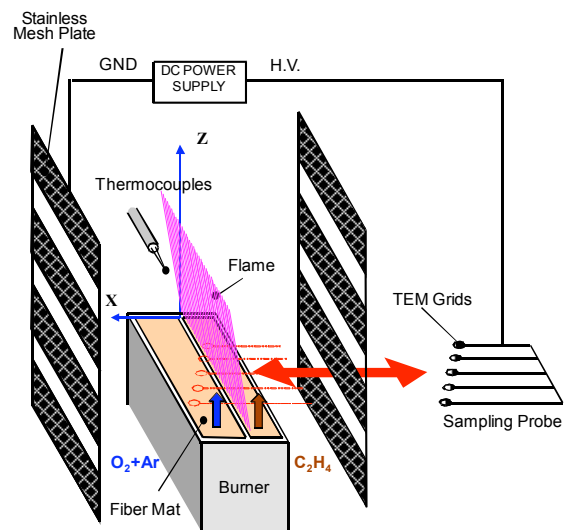


Fig.1 Burner Set Up

3. 結果および考察

3-1. 1G 火炎生成 CNT への電場の効果

1G 火炎の CNT 生成範囲を Fig.2 に示す。本条件で生成された CNT は外径 2nm 程度で壁面が真っ直ぐな CNT のみが観察された(Fig.3(b)と同様)。電場を印加しない場合、バーナ出口高さ(Z)3mmの位置にCNT生成が見られるが、Z=13mm位置では見られない。サンプリングプローブにDC2.5kVを印加することにより火炎はイオン風効果[2]により酸化剤(電極板)側へ傾きCNT生成領域も酸化剤側へ移動する。しかしZ=13mm高さではCNT生成は見られず、生成領域高さが限定されている。

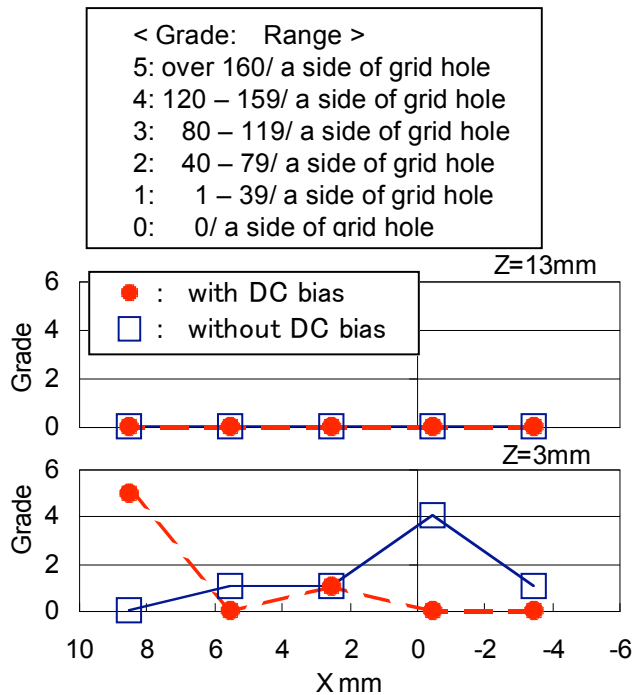


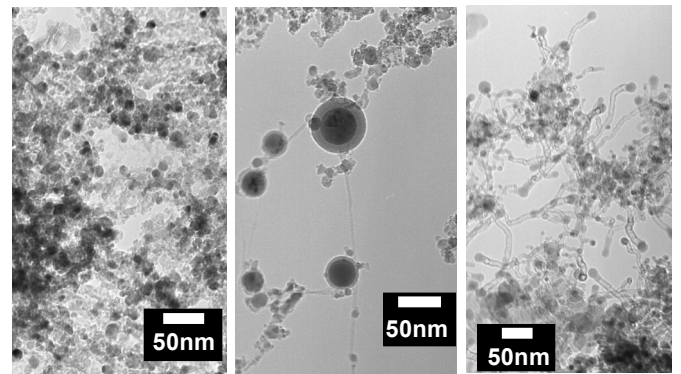
Fig.2 The distributions of formed CNT in 1G flame

3-2. μ G 火炎生成 CNT への電場の効果

上述(1G)と同条件の電場を印加しない μ G 火炎では CNT 生成が見られず、火炎からの採取物は金属触媒粒子がアモルファスカーボンに覆われた様相を呈していた(Fig.3(a))。 μ G 火炎で CNT 生成が見られなかったのは、1G 火炎に比べ自然対流による酸化剤の誘引がないため酸素が触媒に供給されにくく、Fe 触媒微粒子がアモルファスカーボンに覆われ失活したものと予想される。

一方、電場を印加した μ G 火炎では広い範囲で大量に CNT 生成が観察された(Fig.4)。 μ G 火炎で観察された CNT は、(a)外径が細く壁面が真っ直ぐな CNT(Fig.3(b))、(b)外径が太く壁面が波打つ CNT(Fig.3(c))、の 2 種類であった。

電場を印加することにより μ G 火炎では広い範囲で多量の CNT を生成することができた。これは電場を印加しない火炎で失活していた Fe 触媒微粒子が電場を印加することにより活性を取り戻したものと考えられる。火炎中にはイオンや電子が大量に存在し、火炎に DC 電場を印加することによりイオンや電子が各電極の方へ高速で移動する。金属触媒微粒子とアモルファスカーボンからなる凝集体にイオンや電子が衝突することにより比較的弱いアモルファスカーボンがエッチング・触媒表面が浄化され触媒金属が活性を取り戻した結果、CNT 生成の開始に至ったものと予想された[3]。



(a) Without bias (b) Thin type CNT (c) Thick type CNT
 Fig.3 Sampled formed carbonaceous product

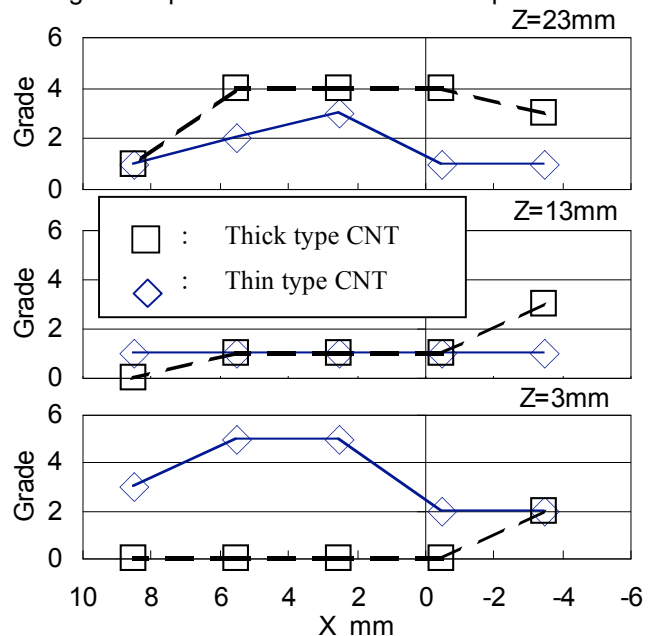


Fig.4 The distributions of formed CNT in μ G flame

4. まとめ

1G および μ G 下のエチレン平面拡散火炎中の CNT 生成を観察し、電場印加の効果調べた。その結果、電場なしで CNT 生成の生じない μ G 火炎に電場を印加することにより CNT 生成が開始される条件のあることがわかった。 μ G 火炎に電場を印加することにより 1G 火炎に比べ広い範囲に多量の CNT 生成分布を持つことが確認され、 μ G 環境を利用した火炎法においてより多くの CNT が生成される可能性が示された。

謝辞：本研究は、(財)日本宇宙フォーラム(JSF)による公募地上研究採択テーマの一部として実施されたものである。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) F.Xu, X.Liu, S.D.Tse, *Carbon*, 44, 570-577, 2006.
- 2) J.Hu, B.Rivin, E.Sher, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 21, 124-133, 2000.
- 3) H.Ito, Y.Nakade, T.Uchiyama, O.Fujita, *Proc. of 5th Int. Symp. on Scale Modeling*, 40-49, 2006.