

ナノチューブの無重力アーク合成における微粒子の発生と拡散測定

静岡大・理 三重野哲

物質材料研究機構 竹口雅樹

Generation and diffusion of carbon particles in the arc-production of nanotubes under gravity-free condition

Tetsu Mieno

Dept. Physics, Shizuoka Univ., Ooya, Suruga-ku, Shizuoka-shi 422-8529

E-Mail: piero@sannet.ne.jp

Masaki Takeguchi

National Inst. Material Science, Sakura, Tsukuba-shi 305-0003

Abstract: Thermal and diffusion properties of hot gas around a dc arc-discharge under a gravity-free condition is investigated using a jet plane, in order to improve the arc production of carbon clusters. Spherically symmetric temperature distribution of He gas around the arc plasma, and monotonic slow expansion of the high-temperature region are observed by means of the passive-type Mie scattering method. Random slow diffusion of carbon clusters around the arc-plasma is clearly observed under the gravity-free condition. It is confirmed that larger bundles single-walled carbon nanotubes are produced under the gravity-free condition.

Key words: gravity-free arc discharge, production of carbon nanotube, convection-free, isotropic diffusion, reaction under cooling

1 序論

20世紀終わりに新炭素クラスター(フラーレン、ナノチューブなど)の大量合成法が発見され、その物性や応用について積極的に研究されている。[1,2] 種々の合成法が提案されているが、合成効率は高くない。また、ナノチューブの直径、長さ、層数、ねじれ度、欠陥密度を選んだ合成ができていない。よって、合成法の開発が必要である。炭素クラスターは0.1-1気圧のHeガス中アーク放電法で合成されるが、強い熱対流が昇華炭素粒子を直ちに上方の低温領域に輸送してしまい、高温反応時間が制限される。この冷却合成過程がクラスター反応の中心であり、制御が望まれる。

これまで、静岡大学における垂直振動塔実験により、無重力アーク放電が金属内包フラーレンや単層炭素ナノチューブ(SWNTs)の高効率合成に有効であることが分かった。[3-5] その後、合成における無重力・無対流効果を明らかにするため、日本宇宙フォーラムの支援でジェット機実験が行われ、地上実験と比較された。ここでは、炭素クラスターの発生場所、拡散過程を明らかにするため、受動的ミー散乱法を用いた測定を行った。また、無重力中でSWNTsを合成し、重力の影響を調べた。[6,7]

2 理論

半径 r_1 の球状合成容器内の中心にアークが有り、半径 r_0 のアーク球内で炭素クラスターが合成され、それが反応せずに等方的に拡散するモデルを考え

る。定常状態で、炭素クラスター密度 $n_c(r)$ と炭素クラスター流束 $J_c(r)$ は、Fickの法則より、[8]

$$n_c(r) = \frac{r_1 r_0}{r_1 - r_0} (n_0 - n_1) \frac{1}{r} + \frac{r_1 n_1 - r_0 n_0}{r_1 - r_0} \quad (1)$$

$$J_c(r) = D_c \frac{r_1 r_0}{r_1 - r_0} (n_0 - n_1) \frac{1}{r^2} \quad (2)$$

となる。ここに n_0 、 n_1 は、 $r=r_0$ と $r=r_1$ におけるクラスター密度である。炭素クラスターがHeガス中で拡散する時、その2成分の拡散係数 D_{CHe} は、

$$D_{\text{CHe}} = \frac{4\sqrt{2}}{3\pi^{3/2}} \left(\frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_{\text{He}}} \right)^{1/2} \frac{(\kappa_B T)^{3/2}}{p(d_c + d_{\text{He}})^2} \quad (3)$$

の様に書かれる。[9] ここに、 m_c 、 m_{He} はクラスターとHeの質量、 T 、 p 、 d_c 、 d_{He} はガス温度、ガス圧力、クラスター直径、He原子直径である。

図1には、 C_2 分子、 C_{60} 分子の拡散係数のHe圧力依存性の計算結果が示されている。ここに、測定点は、 $r=3\text{ cm}$ 、 $T_{\text{He}}=5000\text{ k}$ で、容器サイズは実験装置と同じにしている。通常重力下のHeガスの対流速度の計算結果も図1に示されている。この計算は、SMAC法を用いた流体計算プログラムを用いて計算した。これらの計算結果より、無重力状態では粒子の拡散速度が大幅に減少することが分かる。特にナノチューブの場合、 C_{60} 分子より更に拡散係数は小さくなる。拡散速度が小さくなると、炭素クラ

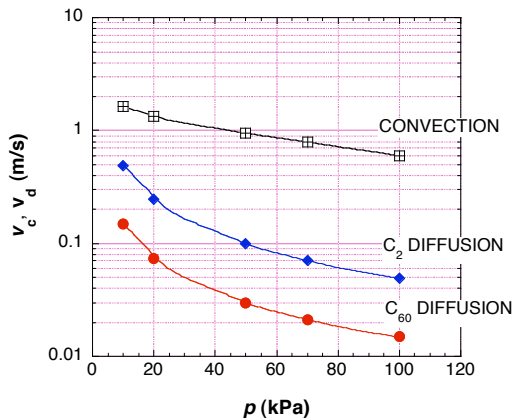


Fig. 1. He pressure dependence of thermal diffusion velocities V_d of C_2 and C_{60} molecules, and heat-convection velocity V_c of He gas under the normal-gravity condition. Calculation for $T=5000\text{ K}$ and $r=3.0\text{ cm}$.

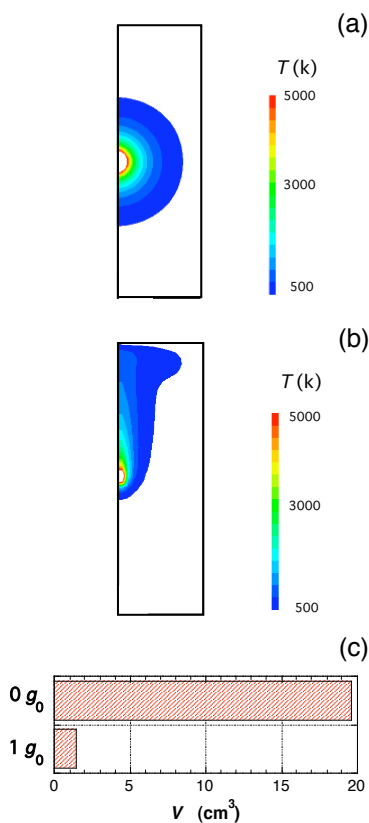


Fig. 2. Simulation results of temperature contours ($T=500\text{--}5000\text{ K}$) for the two gravity conditions: (a) $G=0$, $t=1.0\text{ s}$, $p(\text{He})=40\text{ kPa}$. (b) $G=1g_0$, $t=0.60\text{ s}$, $p(\text{He})=40\text{ kPa}$. (c) Volumes of high-temperature region ($T=5000\text{--}2000\text{ K}$) calculated under the two gravity conditions at 0.50 s after the arc is turned on.

スターの冷却反応時間が長くなる。[10]

流体計算法により、アーク周囲の He ガス温度の等温面の側面図を求めた。図 2 (a) は、無重力状態、 $t=1.0\text{ s}$ 、 $p=40\text{ kPa}$ での $500\text{--}5000\text{ k}$ の温度分布を計算した結果である。無重力条件では高温部分は球対称となり、ゆっくり膨張していく。定常状態になるためには 1 分以上の時間が必要である。一方、通常重力の場合の等温面分布は、図 2 (b) の様になる。ここに、 $t=0.60\text{ s}$ 、 $p=40\text{ kPa}$ 、 $T=500\text{--}5000\text{ k}$ である。この場合、 0.5 秒で等温面は定常状態になり、その後ほとんど変化が無い。粒子と熱エネルギーは、定常的に上方に輸送されて行く。 $t=0.50\text{ s}$ における $T=2000\text{--}5000\text{ k}$ の高温部分の体積を計算より求めて、2 つの重力条件で比較した結果が、図 2 (c) に示される。無重力ではこの体積は約 5 倍になる。

3 実験装置と実験方法

ダイヤモンドエアサービス社所有のグラマン G-II ジェット機内に、専用の 2 つの実験ラックを固定した。図 3 に装置図の概略が示されている。直径 11.5 cm 、高さ 19.4 cm の真空容器内に 2 本の炭素電極 (6.0 mm ϕ の陽極と 10 mm ϕ の陰極) を取り付け、真空排気する。ジェット機の弾道飛行で重力

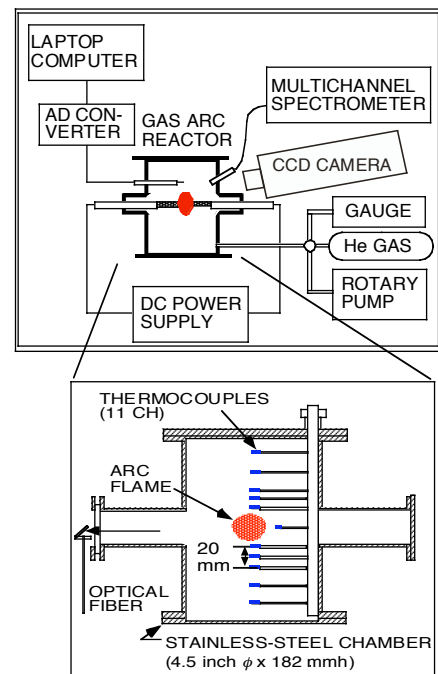


Fig. 3. Schematic of experimental setup in a jet plane.

が $2g_0$ から $0g_0$ になった時に、アーク放電を開始し、約 20 秒間の無重力時間と、その後の約 20 秒間の $1.5g_0$ の加重力時間の間アーク放電を維持する。装置内アーク上下に置かれた 11 本の熱電対により、ガス温度分布の時間変化を記録する。

クラスターの発生と拡散を測定するため、熱電対ではなく、金属遮へい板をアーク横に置く。そして、アークからの直接光を遮断し、微粒子からの散乱光をビデオカメラで記録する。

このジェット機実験では、無重力状態において、SWNTs を合成した。この場合、Ni/Y 含有炭素を陽極に使用した。そして、地上合成の試料と比較を行った。

4 実験結果と討論

図 4 は重力加速度 $G=0$ 、 $G=1.5g_0$ における、アーク上下方向のガス温度分布である。ここに、 $p(\text{He})=70\text{ kPa}$ 、放電電流 $I_d=40\text{ A}$ である。無重力条件では、 $t=0$ にてアークをオンにすると、高温部分は上下対称的にゆっくり広がって行くことが分かる。一方、通常重力状態では、 $t=5\text{ s}$ 、 $t=20\text{ s}$ で温度分布に変化は無い。つまり、すでに定常温度分布となっている。重力による温度分布の違いは理論計

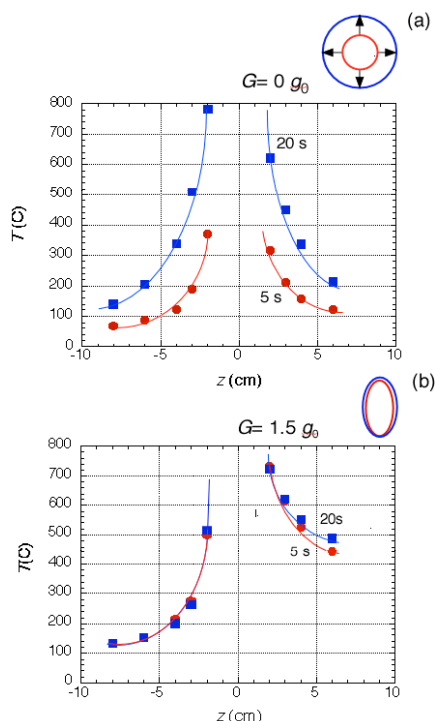


Fig. 4. Vertical temperature distributions over and under the arc at $\Delta t=5.0\text{ s}$ and 20 s after gravity becomes 0 (a) and after gravity becomes $1g_0$ (b). $p(\text{He})=70\text{ kPa}$ and $I_d=40\text{ A}$.

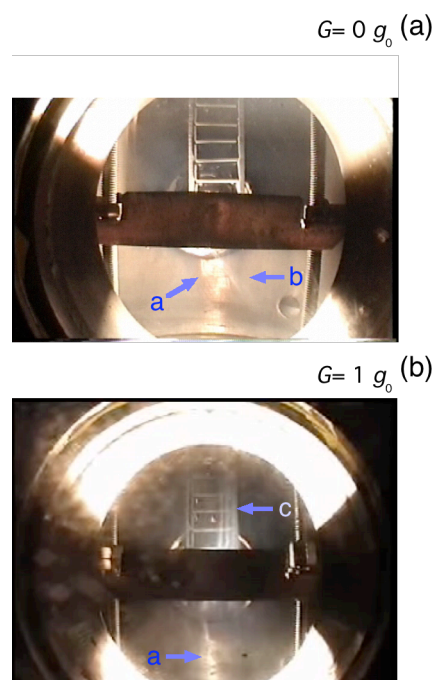


Fig. 5. Mie scattered light observed from a side port under (a) $G=0$ and (b) $G=1g_0$. SWNTs are synthesized around the arc flame. $p(\text{He})=40\text{ kPa}$, $I_d\sim 50\text{ A}$.

算と良く合う結果である。

受動的ミー散乱法を用いた測定画像の典型例が図 5 に示される。ここに $p=40\text{ kPa}$ 、 $I_d=50\text{ A}$ である。無重力の場合 (図 5 (a))、微粒子は等方拡散し、ゆっくりとランダムな動きをしている。その速さは 1 cm/s 以下である。図中矢印 a は、装置壁からの反射である。矢印 b は、時々発生する陽極からの分子線である。不均一な電子流がこのバースト状の拡散を引き起こすので、注意深い制御が必要である。一方、通常重力 (図 5 (b)) では、微粒子の流れははっきりとアーク上方部分に現れ、定常的な流れ (約 0.5 m/s) が確認される (矢印 c)。狭い上方部分にクラスター流が集中している。

両方の重力条件で、直径約 500 nm の微粒子発生場所は、アークプラズマの縁か 1 cm 以内である。つまり、アークプラズマが消滅し急激に温度が 1000 k 以下に下がる狭い部分で、クラスターの相当部分が発生していることが分かる。合成空間は有効に利用されていない。

SWNTs が無重力状態で合成された。ここに、 $p=65\text{ kPa}$ 、 $I_d=50\text{ A}$ 、反応時間約 3 分である。図 6 に、2 つの重力条件での合成試料の典型的な TEM 写真が示されている。無重力条件では、SWNTs の太い束が確認される。この写真を基に、ナノチューブ束に含まれる SWNTs 数の分布を調べ、度数グラフに

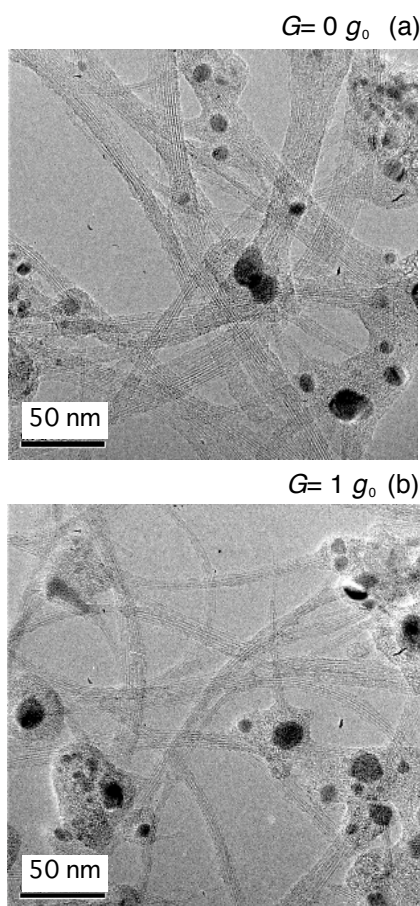


Fig. 6. Typical TEM images of SWNTs obtained under the two gravity conditions with $p(\text{He})=65 \text{ kPa}$, $I_d \sim 50 \text{ A}$.

した結果が図7である。無重力条件では、より太い束ができてることがわかる。ナノチューブの太さについては、無重力で 1.5 nm 、通常重力で 1.3 nm の太さが平均となっていた。残念ながら長さの比較は困難であった。からまったナノチューブの始点と終点を確認することは困難であった。 $10\text{-}100 \mu\text{m}$ のナノチューブが合成されている。

5 まとめ

- 1) クラスタ合成用アーク放電では、アーク周囲の温度不均一性から強い熱対流が発生し、冷却合成反応が制限される。無重力条件では、拡散速度が非常に遅くなり、冷却合成反応が長い時間となる。
- 2) 無重力状態では、アーク周囲の温度分布は球対称となり、大体積、低温度勾配となる。
- 3) ミー散乱法により微粒子の動きを記録でき、重力の影響が可視化できる。
- 4) ナノチューブの合成効率が無重力条件で改善されるが、より詳しい実験が必要である。

謝辞

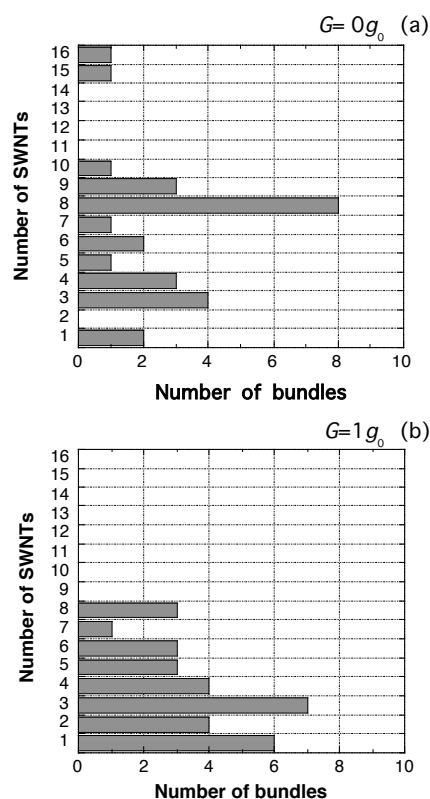


Fig. 7. Number of observable SWNTs in a bundle counted from the TEM images in Fig. 6. Shaded SWNTs in each bundle were not counted. $p(\text{He})=65 \text{ kPa}$, $I_d \sim 50 \text{ A}$.

この研究は、日本宇宙フォーラムの公募地上実験費によって行われた。ダイヤモンドエアサービス社のスタッフの方々と静岡大学学生、加藤大造君の実験協力に感謝する。

参考文献

- 1 S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- 2 S. Iijima, and T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- 3 T. Mieno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L761 (1998).
- 4 M. Kanai *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2967 (2001).
- 5 T. Mieno, *Plasma Phys. Control. Fusion* **46**, 211 (2004).
- 6 T. Mieno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L960 (2003).
- 7 T. Mieno, M. Takeguchi, *J. Appl. Phys.* (2005) (to be published).
- 8 E. L. Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems* (Cambridge University Press, New York, 1984) p. 19.
- 9 R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena* (John Wiley & Sons, New York, 1960) p. 510.
- 10 Usuba, H. Yokoi, and Y. Kakudate, *J. Appl. Phys.* **91**, 10051(2002).