

微小重力場を利用した火炎カーボンナノチューブ生成 —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、中出祐介、藤田修

Flame Synthesis of Carbon Nanotube using Microgravity

-An activity of gas phase material synthesis WG-

Hiroyuki Ito, Tomoyasu Uchiyama, Yusuke Nakade 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: Flame synthesis method of carbon nanotubes(CNTs) is a promising way to form carbon nanotubes because it doesn't need large amount of electric energy and could be adapted to scale up. Microgravity field has an advantage to understand the phenomena of CNTs formation in a combustion field because the status of the combustion field where CNTs appear can be easily defined due to natural convection free condition. In this report CNTs synthesis region in microgravity flame and the synthesis conditions are discussed.

Key words; Microgravity, Carbon Nanotube, Flame, Synthesis, Ferrocene, Ethylene

1. まえがき

現在、多分野において応用が期待されているカーボンナノチューブ(以下 CNTs)の生成法の中で、火炎を用いる燃焼法は、CNTs 生成に必要なエネルギーが燃料そのものから得られること、大がかりな設備が不要であること、またスケールアップが容易であるなどの長を有し、近年注目され始めている。しかしながら、燃焼法による CNTs 生成に関する研究は開始されたばかりであり、その生成機構や生成条件について未解明な点も多い。

これまでいくつかの炭化水素[1]を燃料とした研究が報告されているが、CNTs 生成には生成場の温度や化学組成(当量比)、滞留時間が重要な影響を持つことが知られている。通常重力場では燃焼場への自然対流の影響が支配的であるのに対し、微小重力場では自然対流の影響を取り除くことができるので CNTs 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。本研究では、微小重力場においてエチレンを燃料とした並行流矩形バーナに形成した平面拡散火炎に生成する CNTs について、生成条件の検討を行った。

2. 実験

2-1. 実験装置および方法

本研究で使用した実験装置のバーナ部概略を Fig.1 に示す。100%Ar(1atm)で満たされた燃焼室内に設置された並行流矩形バーナ(C_2H_4 :幅 5mm, O_2+Ar :幅 8mm)×長さ 40mm)に平面拡散火炎を形成する。火炎周囲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。サンプリングは火炎周囲の生成分布が取得できるよう、16カ

所にて(微小重力環境へ移行 2sec 後)実施した。本研究ではフェロセン($(C_5H_5)_2Fe$)を燃料出口に設置したガラスウール上で昇華させ燃料流に混入し、金属触媒として火炎へ供給した。火炎周囲のガス温度を R-type 熱電対(コーティング付加)にて計測した。

なお微小重力実験は、無重量落下実験施設(落下時間 4.5 秒)にて実施した。

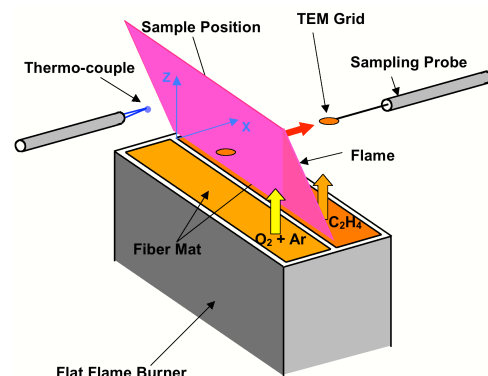


Fig.1 Schematic around the burner set up

2-2. 微小重力火炎構造および温度分布

Fig.2(a)に微小重力火炎(C_2H_4 : 30mm/s、75% $O_2+25\%Ar$: 30mm/s)を、(b)に同条件の火炎温度分布計算結果[2]を示す。燃料と酸素(Ar 希釈)を並行流で供給した場合、量論関係から燃焼反応は酸素供給側で生じるため火炎は酸素供給側へ傾き、未燃燃料が火炎の下流側へ拡散し逆拡散火炎と似た火炎構造を呈するのがわかる。

本研究では全てのカーボン物質採取位置のガス温度は概ね 1000~1500K 程度であり、Lee らの通常重力下における逆拡散火炎の CNTs 生成温度と同様であった。一方、サンプリング位置まわりの温度勾配

は約 50K/mm 以下と見積もられ、Lee らの通常重力下における温度勾配(約 330K/mm)に比べ非常に小さい値になっていると考えられる。

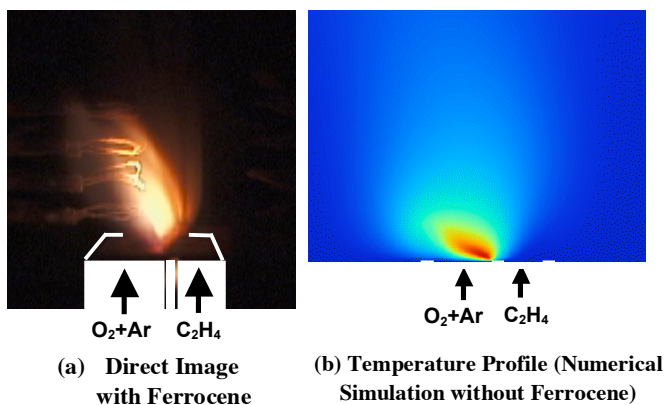
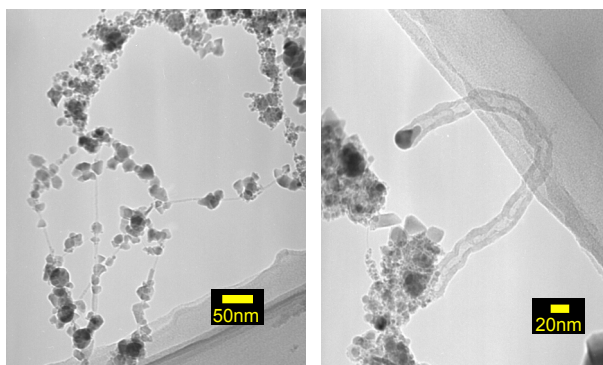


Fig.2 Microgravity Flame(C_2H_4 -75% O_2 +25%Ar, $V=30$ mm/s)

2-3. 微小重力火炎生成 CNTs

Fig.3 に微小重力火炎にて採取された CNTs の TEM 観察写真を示す。採取された CNTs は、Fig.3(a), (b) に示す外径の異なる 2 種類が観察された。これらは同一の採取位置 (グリッド) にて同時に観察されることが多かったが、本研究ではこれらの中間の外径 (10nm 程度) を持つ CNTs は見られなかった。



(a) Small Dia.(2~5nm) CNTs (X=-7.5mm, Z=13mm) (b) Large Dia.(15~30nm) CNTs (X=-2.5mm, Z=8mm)

Fig.3 TEM Images of Sampled CNTs (C_2H_4 -75% O_2 +25%Ar, $V=30$ mm/s)

2-4. 微小重力火炎 CNTs 生成領域

Fig.4 に、微小重力火炎 (75% O_2 +25%Ar) にて CNTs が採取確認された位置のマップを示す。サンプリングは X 方向に 7.5mm の範囲で行ったが、燃料側の上流位置(X=0mm, Z=3mm)を除くほぼ全域の広い範囲で CNTs が確認された。Lee らの通常重力下の逆拡散火炎(空気供給)では CNTs 生成域の幅は火炎より燃料側 1.5mm 程度の範囲に限られるのに対し本研究で用いた微小重力火炎では生成領域の幅が約 5 倍にまで拡大していることがわかる。これは自然対流の消失により燃焼域への燃料および酸化剤の供給が拡散支配となり燃焼反応が緩慢になったこと、および高温ガ

スの離脱速度が遅くなり高温場が広く形成されること等に起因していると考えられ、微小重力下の円管噴流拡散火炎[3]と同様に、微小重力火炎では CNTs 生成領域が広がったものと思われる。

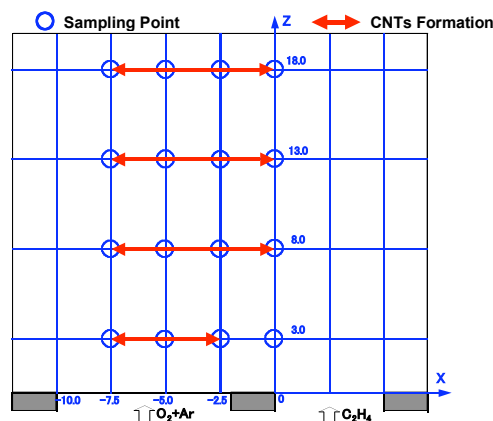


Fig.4 CNTs Formation Zone (C_2H_4 -75% O_2 +25%Ar, $V=30$ mm/s)

2-5. 酸素濃度の影響

本研究では、供給酸化剤を 35% O_2 -65%Ar に変えた実験も行った。全ての採取位置の温度は概ね 600~1300K 程度の温度であったが、全ての採取位置において CNTs 生成は見られなかった。拡散火炎を用いた CNTs 燃焼生成では、生成場の温度条件のみならず化学種濃度も生成に大きく影響していると予想される。

3. まとめ

微小重力場に形成したエチレン平面拡散火炎の CNTs 生成を観察し生成条件の検討を行った。その結果、本研究で用いた微小重力火炎では 2 種類の形態の CNTs が生成され、その生成領域は非常に広範囲にわたることがわかった。生成領域の温度は 1000~1500K 程度と見積もられ他の拡散火炎の CNTs 生成温度と同程度であったが、温度と同時に化学種濃度が CNTs 生成に大きく影響することが示唆された。

今後、微小重力火炎を用いて、燃焼法による CNTs 生成への化学種種類や圧力、触媒種類等の影響を調査していく予定である。

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) M.J.Height, et al., Carbon, 42, 2295-2307(2004)
- 2) 伊東,中出,内山,藤田,第 43 回燃焼シボジウム講演論文集:508-509(2005)
- 3) 藤田,藤沢,第 41 回燃焼シボジウム講演論文集:251-252(2003)