

小特集 微小重力環境を利用したプラズマプロセスへの誘い

6. 無対流アーク放電による炭素クラスター合成

三重野 哲

静岡大学理学部

(原稿受付：2006年12月6日)

単層炭素ナノチューブ、フラーレンや炭素ナノカプセルがアーク放電法により合成されるが、高効率、高品質合成のための改良が必要となっている。ここでは、無重力・無対流条件でのアーク合成の有効性について、弾道飛行実験と垂直振動塔実験の結果を紹介する。高温ガス相で、炭素原子が冷却・融合する過程の分析と制御が重要である。

Keywords:

production of carbon clusters, gravity-free arc discharge, heat convection, cooling process, parabolic flight, vertical swing tower, nanotube

6.1 はじめに

20世紀終わりに安定した炭素クラスター（フラーレンや炭素ナノチューブ）のアーク合成法が発見され、世界中で炭素クラスターのアーク合成法の研究が行われてきた。そして、オニオン状フラーレン、炭素ナノカプセル、フラーレン誘導体、炭素ナノコイルなどが同様に合成された[1-7]。これらの炭素クラスターは、構造材料、コーティング材、光電子材料、医療材料などへの応用が期待されているが、高効率に高品質な材料を作るところに問題があるため、材料コストが高くなり、社会への普及が進んでいない。よって、高品質・高効率合成法の確立が緊急な課題となっている。

著者は、アーク合成時に原子状に昇華した炭素が冷却・融合していく時の熱対流や拡散過程に注目し、これらの制御が合成法の改善に役立つと考えた。そして、無重力・無対流条件でアーク合成過程を調べれば、より効率的な合成の道が発見できると思い、垂直振動塔の繰り返し短時間無重力による合成とジェット機の弾道飛行を用いた無重力合成実験を行った。ここに、これまでの成果を紹介する。

6.2 現象の理論的説明

金属触媒含有炭素を直流アーク放電で昇華し、単層炭素ナノチューブを合成する過程を考える。図1にそのモデル図が示されている。ヘリウム約0.5気圧中アークプラズマの温度は10,000 Kに達する。陽極から昇華した炭素原子と触媒金属原子(Ni/Yなど)は、プラズマ周囲の1,000 Kオーダー以下の低温領域に拡散していく。すると、液滴状の炭化金属粒子が多数発生する。そして、周りの炭素粒子を吸収していく。更なる冷却と十分な炭素の吸収で過飽和状態になった金属粒子から、直径約1 nmの単層炭素ナノチューブが、結晶成長のように成長していく。拡散・冷却

・成長時間は、ガス温度の熱対流速度に依存して短時間に制限される。もし、長い時間の無対流状態を利用できれば、反応時間を大幅に延ばすことができる[8]。

球状炭素粒子が、無対流・ヘリウムガス中で拡散する時、古典的な2流体モデルから拡散係数を求めることができる[9]。図2に計算された拡散速度 v_d のヘリウムガス圧力依存性が示されている。アーク温度は5,000 K、アーク中心から3.0 cmでの C_2 , C_{60} , C_{1000} , C_{10000} 分子の拡散速度が示されている。分子は球形を仮定している。真空容器は、直径4.5インチとしている。地上重力で発生する熱対流速度 V_c は、SMAC法(みずほ情報研究所, Fuji-RIC/Alfa-Flow)を用いて計算され、これも図2に示されている。図2の結果より地上重力では、これらの炭素分子は、同一の速度で上方に運ばれるが、無重力状態では、大きく重たい粒子ほど拡散速度が小さくなり、アーク周囲で滞在することがわかる。図3は、無重力と地上重力条件でのアークプラズマ周囲のガス温度分布の時間変化の流体計算結果である[8]。これは、中心に球状アークプラズマがある装置の右半分の側面図に対応する。ここに、ヘリウムガス圧力は $p = 40$ kPa, $T = 500 - 5,000$ Kの等温線である。無重力条件(図3(a))では、球対称の高温球が単調に膨張している。熱エネルギーは蓄積する傾向にある。それに対し、地上重力条件(図3(b))では、アーク発生後0.5秒で、非対称的な温度分布が形成され、その後の変化は小さい。熱エネルギーは、定常的に上方に流れている。 $t = 0.5$ sにて500 - 5,000 Kの高温部分の体積を比較すると、無重力条件の体積は通常重力に比べ、約14倍に増加する。

これらの計算結果より、大きく重たい粒子は、無対流条件でゆっくりした等方拡散を行う。また、アークプラズマ周囲の高温ガス領域に対し、無重力条件では、球対称・大体積の高温領域を作ることができることがわかった。

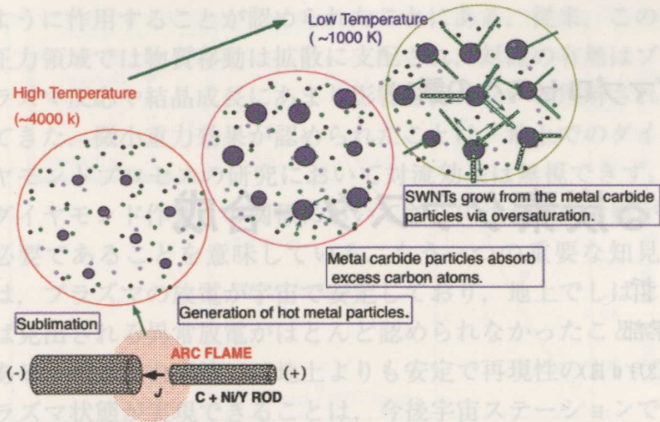


図1 アーク放電で単層炭素ナノチューブ(SWNT)を気相合成する時のモデル図[8].

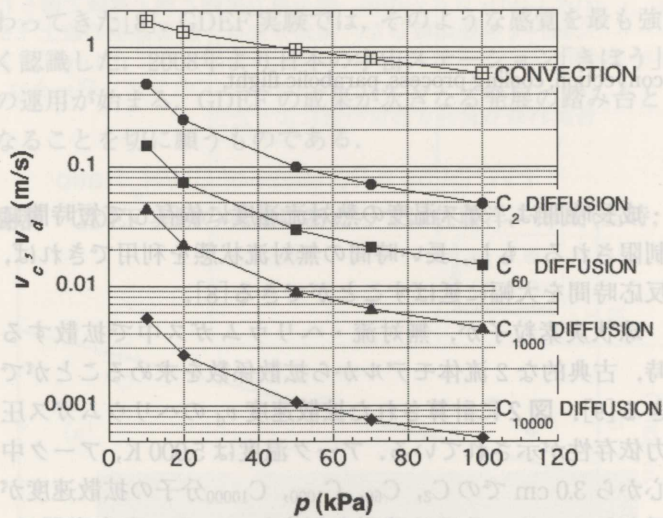


図2 各炭素の拡散速度と熱対流速度のヘリウム圧力依存性. 球形分子を仮定している (計算結果)[8].

6.3 12 m 垂直振動塔実験の方法

アーク合成における重力効果を調べるために、12 m 垂直振動塔が開発された[10, 11]. 静岡大学キャンパス内に設置された塔の概略が図4に示される. 2 m×2 m×12 mの直方体状の塔が鉄パイプにより作られた. 真空容器は鋼鉄ワイヤーと2 mのゴムロープによって吊るされている. ワイヤーを空圧ピストンで周期的に牽引することにより、真空容器は垂直方向に強制振動し、大きな単振動を起こす. 牽引周期を調整すると、振幅約 4 m_{p-p}, 周期約 2.3 秒(無重力時間約 1.1 秒)の定常振動を発生させることができる. 容積 1.6 L, 質量 6.0 kg の金属製真空容器には、水平方向の炭素電極対が付いており、直径約 5 mm のグラファイト陽極から炭素が昇華する. 容器内はあらかじめ真空排気され、He ガスを導入後密閉される. 重力スイッチにより放電電流は無重力時のみ増大され、炭素が昇華する. この放電を約30分続けると、積算して約13分の無重力合成時間が得られる. 典型的な C₆₀ 合成率は 0.4 g/h であった.

6.4 垂直振動塔を用いた実験結果

垂直振動塔を用いた無重力合成と、重力条件以外は全く同じ条件の地上重力実験を行い、合成結果を比較した. 図5には円筒型真空容器上部、側面、底部に堆積したすすの表面密度が示されている. ここに、He 圧力 $p = 40$ kPa, 昇華時放電電流 $I_d = 40$ A, 放電時間 $T_d = 30$ min, ギャップ長 6 mm であった. 無重力条件にて、合成されたすすは等方拡散し、均一に堆積していることがわかる. 一方、地上重力では、強い熱対流が定期的にクラスターを上方に吹き上げていることがわかる. 計算で示されたように、熱対流の立ち上がり時間は約 0.3 秒である. 合成された全すす質量は、無重力で約 2 倍になった. 合成されたすす内のフ

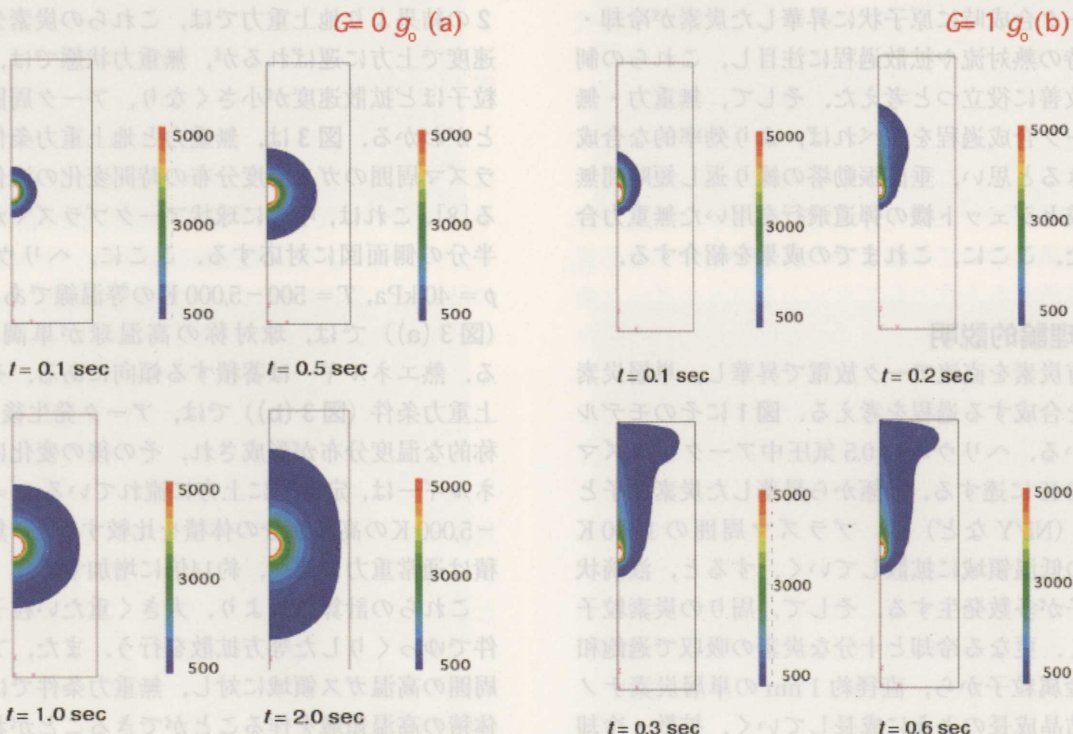


図3 三次元流体計算で得られたアーク周囲のガス温度分布(側面図, 直径 10 mm のアークの周りの等温線の時間変化が示されている)[8].

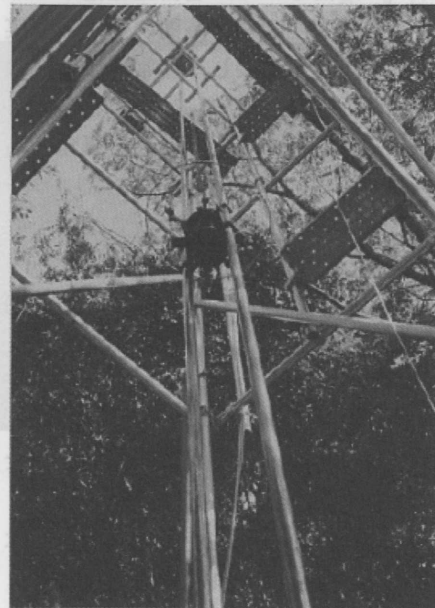
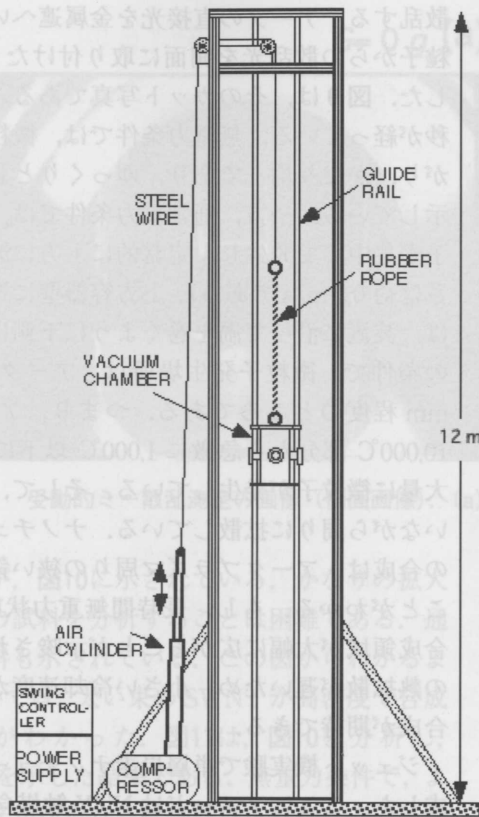


図4 静岡大学キャンパス内に設置された12m垂直振動塔のモデル図と写真。

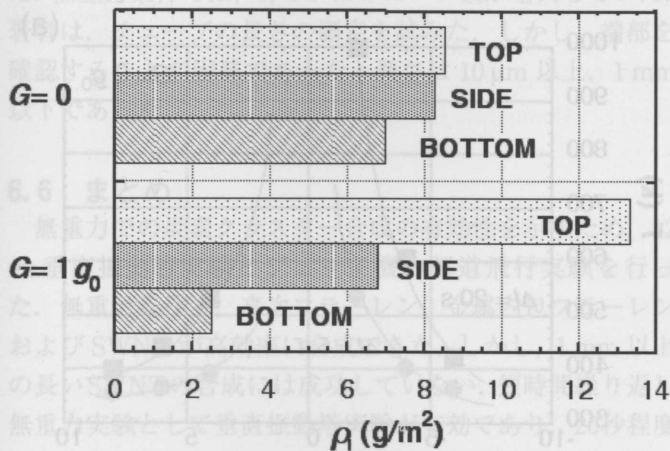


図5 合成容器内の3ヶ所での付着す密度の比較。 $p = 40 \text{ kPa}$, $I_d \approx 40 \text{ A}$, $T_d = 30 \text{ min}$ [10].

ラーレン含有量について調べてみた。無重力状態では、高次(大型)フラーレンの合成効率の上昇が期待される。レーザーイオン化飛行時間型質量分析器を用いてすす中の相対含有率を調べると、各クラスターの強度比 $I(C_{78})/I(C_{60})$, $I(C_{84})/I(C_{60})$ は、無重力条件で約10倍に増加した[12]。次に金属内包フラーレンの高効率合成を試みた。金属内包フラーレンは医療などへの応用が期待されているが、その合成率はC₆₀より格段に低い。酸化ランタン9.3w%含有炭素ロッドを用い、無重力条件、静止重力条件および、加重力条件で内包フラーレンを合成し、試料をキシレンでソックスレー抽出し、高速液体クロマトグラフ(HPLC, 日本分光社ガリバーシステムおよびNacaratetsue社, 5PBB Column)で分離抽出した。図6には

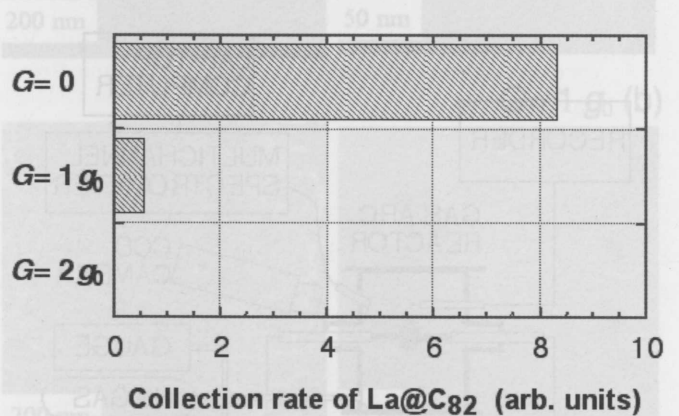


図6 3つの重力加速度での金属内包フラーレン La@C₈₂の収率の比較。 $p = 40 \text{ kPa}$, $I_d \approx 40 \text{ A}$, $T_d = 30 \text{ min}$ [7].

La@C₈₂の収率の比較が示されている ($p = 40 \text{ kPa}$, $I_d = 40 \text{ A}$, $T_d = 30 \text{ min}$)。無重力条件で、収率が通常の約14倍に増加していることがわかった[10]。また、加重力条件では収率が非常に小さくなることがわかった。金属内包フラーレン対しても無重力条件が高効率合成に役立っていることがわかった。また、単層炭素ナノチューブ合成実験にても、無重力効果が得られた[13]。

6.5 ジェット機を用いた無重力アーク実験

垂直振動塔では積算して長時間のアーク合成が可能である。しかし、1秒以上の長い時定数の無重力実験を行うことができない。そこで、ジェット機の弾道飛行実験を申請し、10回のジェット機実験を行うことができた[8,9,14]。専用実験装置がジェット機(Grumman社 G-II, ダイヤモン

ドエアサービス社所有)に装備された。名古屋空港から離陸したジェット機は、太平洋上空で約1時間の弾道飛行実験を行った。1-2名の実験者が搭乗し、通常約20秒間の無重力実験を10-20回行うことができた(高度21,000-28,000フィート)。図7は、搭載された実験装置の概略である。直径4.5インチ、高さ182mmの金属製真空容器、ロータリーポンプ排気装置、放電用直流電源、100V/200V変圧器、ビデオカメラ、AD変換器、ラップトップコンピュータが指定された2つのアルミラックに収納された。実験内容に対応して実験装置を取り換えた。

無重力および通常重力でのアーク上下方向のガス温度分布が、9本の細い熱電対を用いて測定された。図8(a)は、無重力条件でのアークオン後5秒後と20秒後に測定したデータである。高温部分は、上下対称の温度分布を示し、球対称にゆっくり膨張している。断熱性が良く、20秒ではまだ定常状態に達していない。一方、地上重力条件では、アークオン後5秒以内に温度分布は定常状態となる。図3の計算で示されたように、熱対流のため、温度分布は上下非対称の紡錘型になる。そして、熱エネルギーは定常的に上方に運ばれる。この条件では高温部分は膨張せずその体積は小さい。

次に、受動的ミー散乱法を用いて炭素微粒子の発生、拡散を測定した。直径0.5 μm 以上の微粒子は、可視光を強く

散乱する。アークの直接光を金属遮へい板でカットし、微粒子からの散乱光を側面に取り付けられたCCDカメラで記録した。図9は、そのカット写真である。アークオン後約15秒が経っている。無重力条件では、微粒子は装置全体に広がり、かなり均一であり、ゆっくりとしたランダム運動を示している。一方、通常重力条件では、アーク上方に微粒子が集中して発生し、定常的に上方に流れている(その速さは約0.5m/sである)。上方容器壁に達して微粒子の一部は、装置に沿って渦を巻くように下側に落ちてくる。両者の条件で、微粒子発生場所は、アークプラズマ端上方5mm程度のところである。つまり、アークプラズマ内の10,000 $^{\circ}\text{C}$ 部分から急激に1,000 $^{\circ}\text{C}$ 以下に下がったところで大量に微粒子が発生している。そして、微粒子は融合を行いながら周りに拡散している。ナノチューブ、フラーレンの合成は、アークプラズマ周りの狭い領域に限られていることがわかる。もし、長時間無重力状態が実現できれば、合成領域が大幅に広がることが示唆される。また、微粒子の熱拡散が遅いため、小さい冷却速度が実現し、長時間の合成が期待できる。

ジェット機実験で単層炭素ナノチューブ(SWNT)を合成した。ここにアノードはNi/Y触媒含有炭素(5mm \times 5mmの角形)、 $p = 65\text{ kPa}$ 、 $I_d \approx 50\text{ A}$ である。合成時間は、約200秒であった。合成されたすす(上フタ付着す)の透

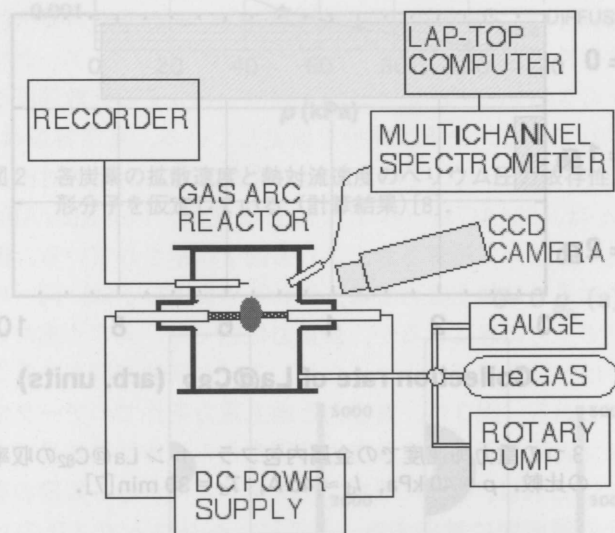


図7 ジェット機に搭載されたアーク放電実験装置の概略図と写真。

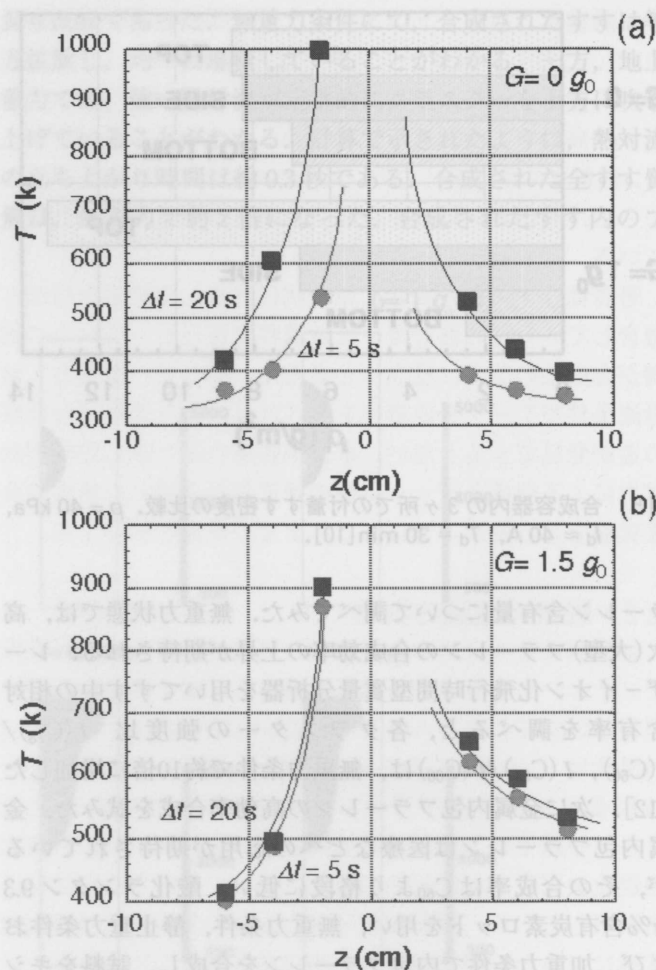


図8 アークプラズマ上下方向のガス温度。(a) $G = 0 g_0$ でアークオン後5秒後と20秒後の分布。(b) $G = 1.5 g_0$ にて5秒後と20秒後の分布。 $p = 40\text{ kPa}$ 、 $I_d = 40\text{ A}$ [14]。

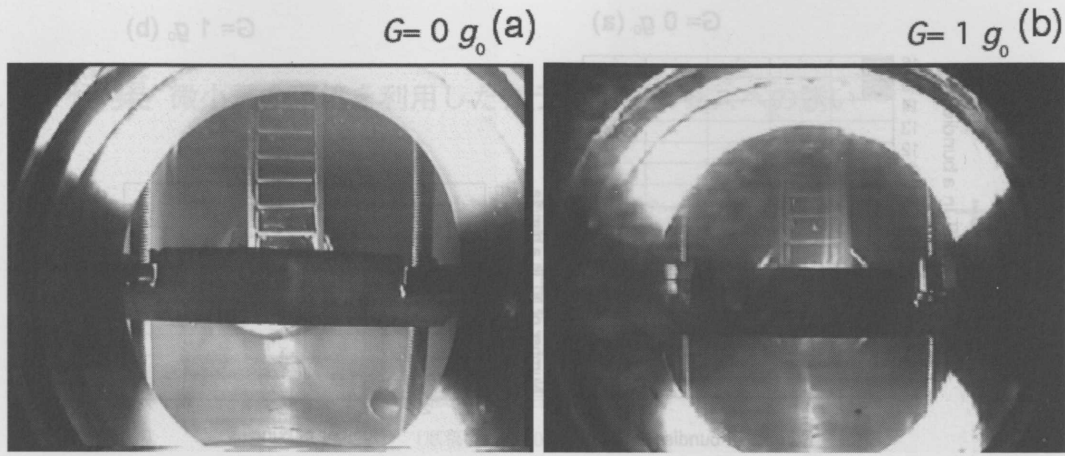


図9 受動的ミー散乱測定画像(側面画像). (a) $G = 0 g_0$, (b) $G = 1 g_0$. $p = 40 \text{ kPa}$, $I_d \approx 50 \text{ A}$ [9].

過電子顕微鏡写真が、図10に示されている。かなりの拡大をするので、大量の試料を分析することは困難である。通常重力での比較試料も示されている。この図からわかるように、通常重力条件では、太い束のSWNTが高密度で合成されていることがわかった。図11は、図10を分析し、SWNTの太さ分布を示した結果である。無重力条件で、より太いナノチューブが作られる結果が得られた。この結果は、Raman分析の結果と合致する。次に、個々のSWNT束内のチューブ数分布を測定し、その結果を図12に示した。無重力条件では、明らかにチューブ数が増大していた。著者は、チューブの長さの測定を試みた。しかし、端部を確認することが困難であった。長さは10 μm 以上、1 mm 以下であった。

6.6 まとめ

無重力での炭素クラスター合成の有効性を示すため、12 m 垂直振動塔実験とジェット機の弾道飛行実験を行った。無重力条件で、高次フラーレン、金属内包フラーレンおよびSWNTが高效率に合成できた。しかし、1 mm 以上の長いSWNTの合成には成功していない。短時間繰り返し無重力実験として垂直振動塔実験が有効であり、20秒程度の時定数実験では、ジェット機実験が必要であった。

無重力アーク放電では、アークプラズマ周りに球対称に高温ガス部分が作られ、断熱的にゆっくりと高温部分が膨張していく。ミー散乱測定より、アークプラズマ周囲(直

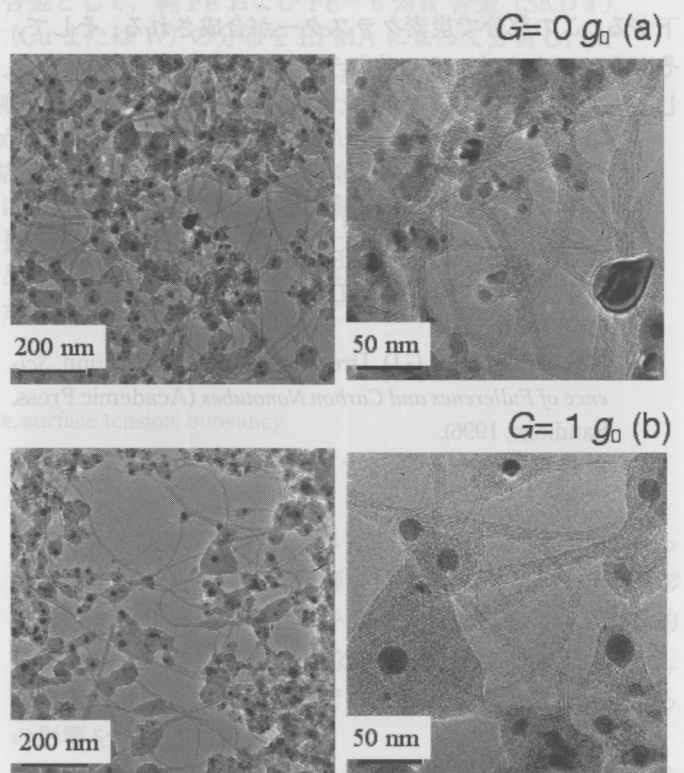


図10 2つの重力条件下で得られた単層炭素ナノチューブの透過電子顕微鏡写真. $p = 65 \text{ kPa}$, $I_d \approx 50 \text{ A}$ [8].

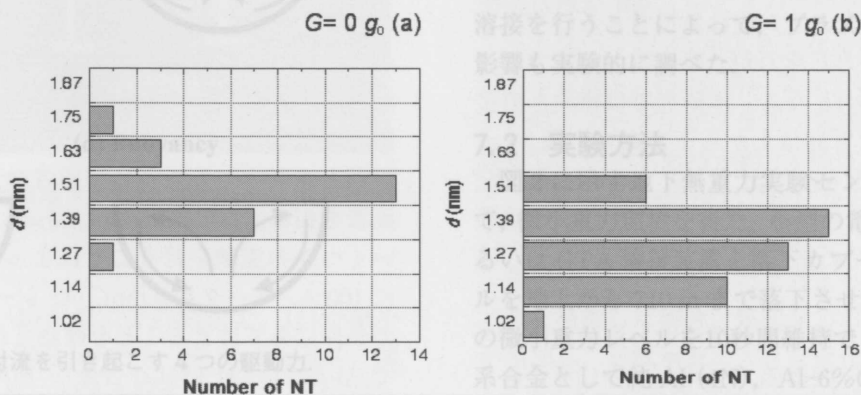


図11 図10から測定されたナノチューブの太さの度数分布.

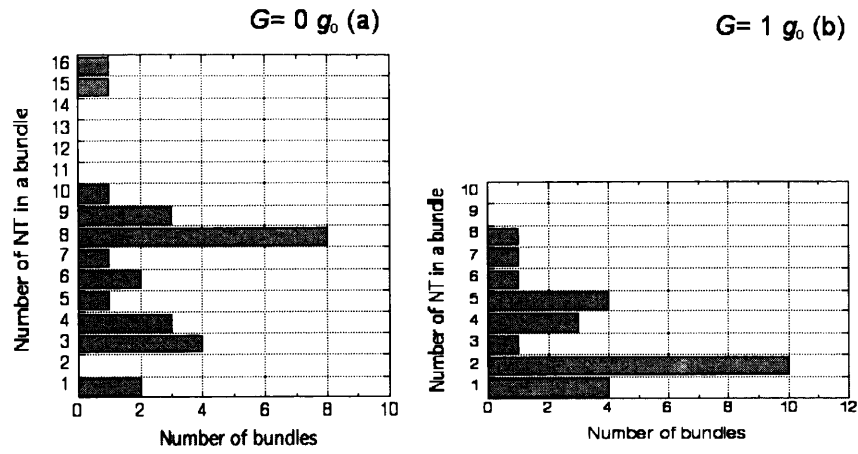


図12 図10から測定された、ナノチューブ束内のナノチューブ本数の度数分布の比較[9].

径15–30 mm)の部分で、ガス温度が急激に1,000°C以下に下がる。この部分で炭素クラスターが合成される。そして、そのクラスターは、ゆっくりランダムに等方拡散し、冷却していく。

参考文献

- [1] ジム・バゴット：究極のシンメトリー(白楊社, 1996).
- [2] W. Kraetschmer and D.R. Huffman, *The Fullerenes* (ed. H.W. Kroto, J.E. Fisher, D.E. Cox, Pergamon Press, Oxford, 1993) p. 5.
- [3] M.S. Dresselhaus, G.D. Dresselhaus and P.C. Ekund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, Sandiego, 1996).
- [4] 飯島澄男：カーボンナノチューブの挑戦 (岩波書店, 1999).
- [5] 斎藤弥八, 坂東俊治：カーボンナノチューブの基礎(コロナ社, 1998).
- [6] T. Mieno *et al.*, *J. Plasma Fusion Res.* **69**, 793 (1993) [in Japanese].
- [7] T. Mieno, *J. Plasma Fusion Res.* **75**, 896 (1999) [in Japanese].
- [8] T. Mieno, *New Diamond and Frontier Carbon Technol.* **16**, 139 (2006).
- [9] T. Mieno, *J. Appl. Phys.* **99**, 104301 (2006).
- [10] T. Mieno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L761 (1998).
- [11] T. Mieno, *Plasma Phys. Contol. Fusion* **46**, 211 (2004).
- [12] T. Mieno, *Proc. 2nd Int. Conf. Phys. Dusty Plasmas*, 1999, Hakone, Japan (Elsevier, Amsterdam, 2000) p.185.
- [13] M. Kanai *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2967 (2001).
- [14] T. Mieno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L960 (2003).