

平成 21 年 5 月 4 日現在

研究種目：基盤研究（C）
研究期間：2007～2008
課題番号：19540518
研究課題名（和文） 炭素クラスターのアーク合成におけるクラスター径と密度の空間分布測定
研究課題名（英文） Measurement of spatial distribution of cluster size and density in arc production of carbon clusters
研究代表者 三重野 哲（Tetsu Mieno） 静岡大学・理学部・教授 研究者番号：50173993

## 研究成果の概要：

単層炭素ナノチューブや金属内包フラーレンなどの高品質・高効率合成法の開発が重要であるがまだ研究途上にある。ここでは、アーク放電法による炭素クラスター合成時、気相へ昇華した炭素原子がどのようにクラスター集合体を作っていくか、その場測定をし、合成特性をあきらかにしたい。そこで、レーザーミー散乱法を用い、レーザー 2 重パルス変調法とロックイン検出法を採用した。その結果、アークプラズマ上方で凝集していくクラスター微粒子のサイズと密度を時間・空間分解して測定することに成功した。次に古典的ミー散乱理論を計算し、誘電体球モデルにおける粒子径と 2 方向（15° と 90°）散乱強度比の関係を導いた。そして、実験・理論の比較より粒子サイズと密度を見積もることができた。炭素クラスターのレーザーミー散乱測定は世界でも初めての実験と見ている。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2008 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：プラズマ科学

科研費の分科・細目：(分科) プラズマ科学 (細目) プラズマ科学

キーワード：炭素クラスター、アーク放電、ミー散乱計測、合成過程、拡散と融合、ナノチューブ、微小重力、無対流

## 1. 研究開始当初の背景

1990 年頃よりフラーレン、ナノチューブ、金属内包フラーレン、炭素カプセル合成の研究が世界中で活発に行われ、多くの試みと成果が公表された。しかし、高品質・高効率クラスター合成開発においては、まだ十分な成果は得られていない。長い単層炭素ナノチューブ、太さ・カイラリティのそろったナノチューブの大量合成はまだ研究途上である。申請者も高品質・長尺単層炭素ナノチューブ(SWNT)の合

成研究を行っており、無重力合成などで一連の成果をあげてきた。しかし、1 cm を超える長い SWNT 束の合成には成功していない。そこで、SWNT 合成・凝集過程の性質を明らかにするためその場測定法を開発した。

## 2. 研究の目的

フラーレン、ナノチューブなどの炭素クラスターがアーク放電法により合成されるが、合成過程

や合成の制御において、解明が必要である。アークプラズマ中で昇華した炭素原子は、He ガス中の多衝突条件で冷却する過程にて分子凝集を起こし、さまざまな炭素クラスターになる。この合成過程をその場測定する方法として、能動的ミー散乱法を提案し、より正確なクラスター状態を明らかにしたい。入射したレーザー光が炭素クラスターにて散乱の様子を正確に測定し、散乱角や偏光特性よりクラスターサイズとクラスター密度の空間分布を明らかにする。同時に、微粒子コレクター列をアーク上方に設置し、サンプルされたクラスターのサイズなどを分析する。これまで炭素クラスターのアーク合成に長年の経験が有り、受動的ミー散乱記録に成功している。また、シリコンクラスターでのミー散乱の成果を参考にする。炭素クラスターに対するミー散乱理論を確認しながら、高温ガス中のクラスター合成過程のミクロな計測手段として、測定方法を確立したい。

### 3. 研究の方法

#### 19年度

(1) すでに種々の炭素クラスターを合成するためのアーク合成装置を複数有している。ここでは、新たなレーザー散乱が測定できるアーク放電容器を導入する。容器体積を増やし、すすによる窓の汚れを防止する。アーク周囲を空間分解し、レーザーの90度散乱を測定できる。また、レーザーの前方・後方散乱の角度分布を測定できる視窓を付ける。微弱散乱光の測定のため、高出力(200 mW)のグリーンレーザーを導入する。2重パルス化したレーザーは、散乱後収束レンズ付き光ファイバーで受光し、バンドパスフィルターを通して、光電子増倍管に入れる。その電気信号は、デジタルロックインアンプで、積算し、記録する。

(2) 典型的なアーク放電で炭素原子を昇華させ、クラスターの空間分布を測定する。90度と15度散乱光の強度比より、粒子のサイズ分布と密度分布を測定する。これらの測定を繰り返し、クラスターサイズと密度の空間分布と時間変化を決定する。

(3) 炭素クラスターに対するミー散乱モデルを数値計算し、実験・理論が整合するか明らかにする。測定の適用範囲や信頼性、問題点を明らかにする。

(4) 微粒子コレクターにより空間分解・微粒子サンプリングを行い、電子顕微鏡分析などでクラスターの形状を調べる。

(5) 重力環境を変え、He ガスの対流を変えた時の合成過程の変化を調べる。

#### 20年度

(1) 今年度、球型およびロッド型におけるミー散乱強度を、散乱理論から計算コードを確立し、実験データより微粒子の直径と密度を決定する。そして、アークプラズマ上方においてどのように微粒子が形成さ

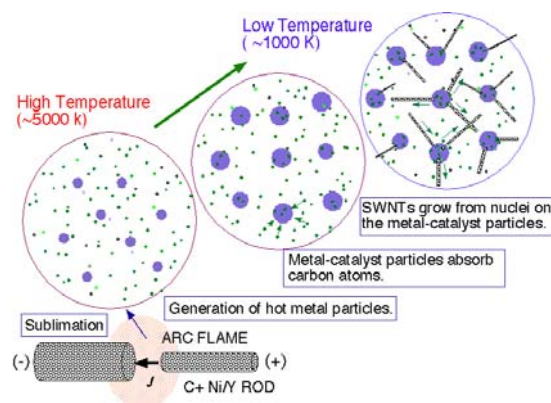


図1 He ガス中アーク放電でナノチューブが合成される過程のモデル図。

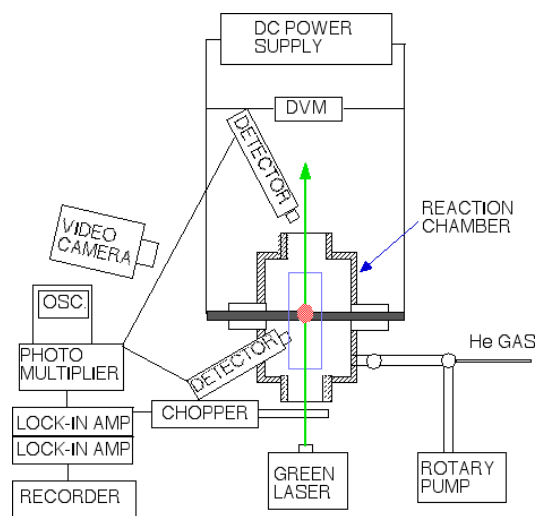


図2 実験装置の概略。

れているか解明する。

(2) 放電電力、ガス圧力、ギャップ長と発生微粒子の関係を実験的に明らかにする。微粒子コレクターにて空間分解して捕集した微粒子のサイズを、電子顕微鏡で測定し、ミー散乱測定結果と比較する。

(3) 19年度、日本宇宙フォーラムの援助による無重力実験に成功した。今年度、垂直振動塔と回転装置を用いて、定常加重力状態で対流の様子がどのようになるか実験する(1-3 G)。そしてミー散乱による微粒子発生が重力とともにどのように変化するか実験を行う。対流と重力の関係はSMAC流体コードで計算する。

(4) グリーンレーザーによる能動的ミー散乱計測法について、実験と理論から検討を行い、高温ガス中炭素微粒子のサイズ・密度決定の方法を確立することをめざす。球形以外の微粒子モデルに対するミー散乱計算を行い、散乱に対する形状効果を明らかにする。

(5) 全体をまとめて論文公表する。

### 4. 研究成果

不活性ガス中アーク放電で昇華した原子状炭素

が冷却する過程で炭素クラスターが合成される。この合成過程は、通常重力条件では、自然熱対流によって決まり、制御が難しい。一方、無重力条件においては、熱対流は抑えられ、高温気相中分子はランダムな熱拡散運動を行う。高温ガス空間は球対称・大体積となる。

図1にはアーク放電法で合成される。単層炭素ナノチューブの合成過程のモデル図が示されている。金属触媒 (Ni + Y) を混合して焼結した炭素棒を陽極とし、He ガス約 50 kPa の反応容器内でこの原料をアーク昇華する。最初、約 10000 °C のプラズマ中で昇華した原料は原子状ガスとなる。そのガスが気相拡散し、冷却して行くと、触媒金属原子が 10 nm 程度の液滴微粒子となる。その触媒粒子上に周りの炭素分子が吸着し、表面拡散を行い、炭素結晶

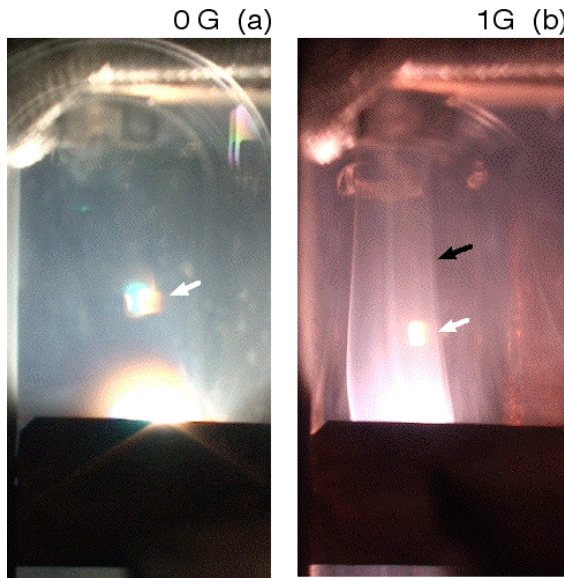


図3 アーク光のミー散乱により観察されるクラスター雲の様子。0 G と 1 G 条件での側面写真。白矢印は反射ダミー像。黒矢印は対流するクラスター。

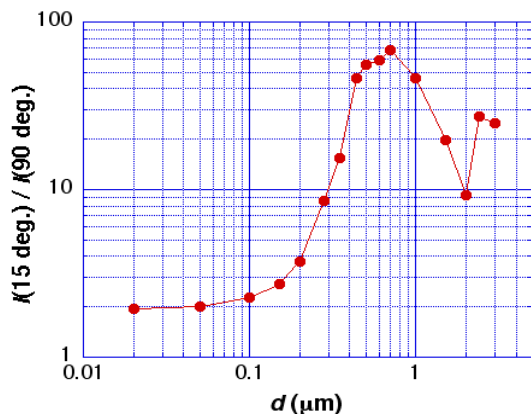


図4 レーザーミー散乱強度比と微粒子直径の関係の計算結果。 $\lambda = 532 \text{ nm}$ 、屈折率  $n = 1.5$  を仮定。

の核に到達する。そして、その核から SWNT が放射

状に成長していく (根元成長と呼ぶ)。この触媒微粒子が更に冷却され、約 1000 °C 以下になると、この SWNT 合成反応は止まり、浮遊炭素クラスターとなる。このクラスター同士は弱く付着し合い、綿状のナノチューブ集合体を作る。この集合体が反応容器に付着し、炭素層を形成する。まだ正確な化学反応素過程は解明されていないが、フラーレンや金属入り炭素カプセルの合成においても、似た気相合成モデルが考えられている。

定常無重力条件において、新しいクラスター合成過程を得る可能性があるが、宇宙での定常無重力実験は容易に行えない。そこで、ジェット機の弾道飛行で得られる短時間無重力時間 (約 20 秒) を用いて、無重力効果を調べる一連の実験を行った。

図2は、用いた実験装置の概略図である。直径約 166 cm、高さ 270 cm の円筒型ステンレス鋼製反応容器の両側に炭素電極を取り付け (陽極は 6×6 mm の角棒型、陰極は直径 8 mm の丸棒型)、前面のガラス窓からアーク放電の様子を観察する。装置は、グラマン G-II ジェット機内の 2 ラック内に収納される。この容器をロータリーポンプで 1 Pa 以下に排気した後、He

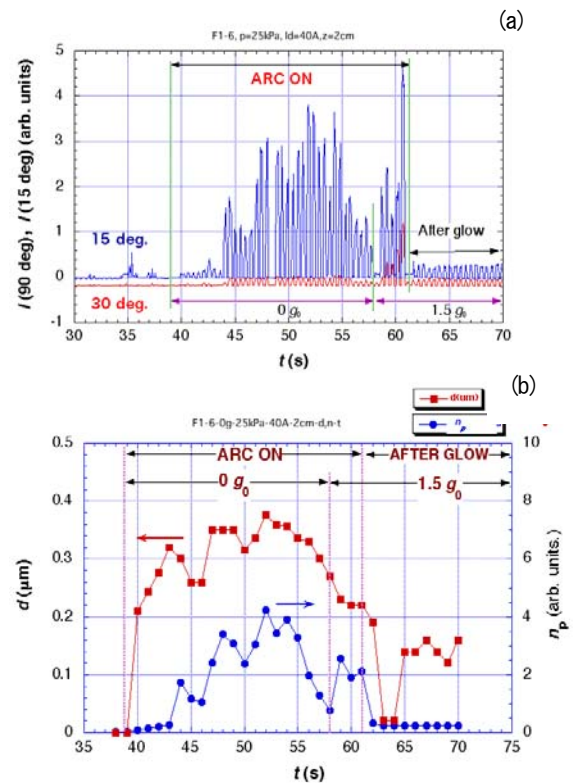


図5 無重力条件で放電開始した時に、レーザー散乱強度の時間変化 (a)。重力が変化した後に放電オフ。その時の微粒子直径と微粒子密度の見積もり値 (b)。 $p = 25 \text{ kPa}$ 、 $I_c = 40 \text{ A}$ 、 $z = 2 \text{ cm}$ 。

ガスを導入して密閉する。接触点弧によりアー

ク放電を発生させ、ギャップ長を調整する。電源には、直流定電流電源（ダイヘン社、VRTP-200）を用いた。アークプラズマ像は、減光フィルター付きビデオカメラで記録する。発生クラスターの拡散の様子は、受動的ミー散乱法（直接光を遮へい板でカットし、散乱光のみを受光）でビデオ録画する。発生クラスターのサイズと密度の空間密度測定では、アークプラズマ下方から入射したパルス変調レーザー（ $\lambda=532\text{ nm}$ ）を2角度散乱方向（ $15^\circ$  と  $90^\circ$ ）で受光し、その強度比より見積もる。この時に、光チョッパー、光ファイバー式光検出器（集光レンズ付き）、光電子像倍管、ロックインアンプを用いる。合成されたクラスターの組成の空間分布は、装置内に置かれた銅円筒製微粒子コレクター列（内径  $8\text{ mm}$ 、長さ  $20\text{ mm}$ 、縦  $8$  列）で捕集し、TEM、ラマン分光器などで分析する。

発生微粒子の様子を受動的ミー散乱法で測定した例（正面図）が図3に示される。ここに、アーク発光部分は帯状金属板（下の黒い帯）によって遮断されている。無重力条件（a）においては、クラスター（薄い雲状分布）は均一であり、非常にゆっくりとしたランダム運動をしている。ただし、白矢印で示した白い部分は壁での鏡像であり、散乱と関係が無い。一方、通常重力条件（b）においては、クラスターは、定常的に上方に流れる白い筋として観測され（上側の黒矢印）、その速さは  $0.5\text{ m/s}$  程度で、一定である。白矢印部分は散乱と関係ない鏡像である。アーク光を利用して、このように微粒子の動きを観

察することができる。

さらにこの様子を時間・空間分解して測定するため、能動的ミー散乱法を用いた。図2の装置において、アーク上方  $z$  の位置のクラスターにより散乱したレーザー光を、散乱角  $15$  度と  $90$  度で同時に測定し、その散乱強度比を計測する。アーク発光が非常に強いため、弱いレーザー散乱光検出用に、レーザーパルス2重変調法（ $f_1=1\text{ kHz}$ 、 $f_2=2\text{ Hz}$ ）とロックイン増幅法を用いた。この強度比からクラスターの直径と密度を見積もるために、ミー散乱理論を用いた。散乱モデルとして、球状誘電体からの電磁波の散乱を計算した（ここにレーザー波長  $\lambda=532\text{ nm}$ 、屈折率  $n=1.5$  を仮定している）。得られた計算結果が図4に示される。散乱強度比より、粒子直径（ $d=0.02\text{ }\mu\text{m}-0.7\text{ }\mu\text{m}$ ）を見積もることができる。この方法により、無重力条件でアーク放電を発生し、2角度レーザー散乱光の時間変化を測定した結果が図5(a)に示されている。放電開始と共に散乱強度が増加し、定常的になる。その後、 $1.5\text{ G}$  の加重力条件で散乱強度は減少し、アフターグロー時に弱い信号となる。この測定結果を散乱理論により分析し、微粒子直径と密度の時間変化にしたのが図5(b)である。無重力条件で直径約  $0.35\text{ }\mu\text{m}$  の微粒子が発生していることが分かる。次に、クラスター径と密度のHe圧力依存性を測定した。その結果が図6(a)に示される。ここに放電電流  $I_d=40\text{ A}$ 、測定位置は、アーク上方  $z=2\text{ cm}$  である。圧力と共にクラスター

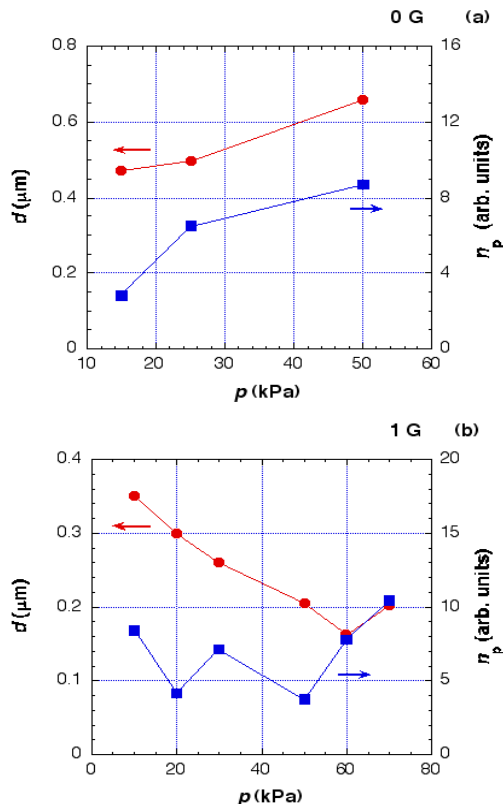


図6 2角度散乱測定より得られた微粒子直径と密度のHe圧力依存性。  $I_d=40\text{ A}$ 、 $z=2\text{ cm}$ 。

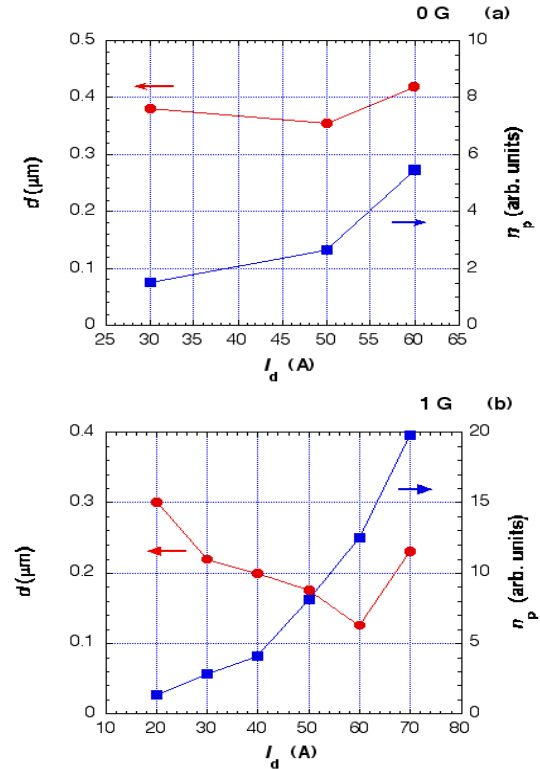


図7 2角度散乱測定より得られた微粒子直径と密度の放電電流依存性。  $p=40\text{ kPa}$ 、 $z=2\text{ cm}$ 。

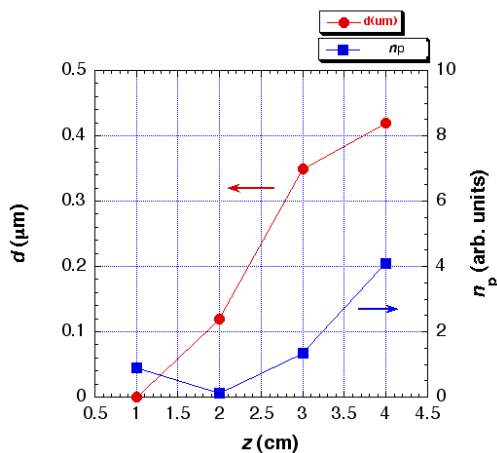


図8 2角度散乱測定で得られた微粒子直径と密度の位置依存性。zはアーク中心から上方の位置。無重力条件、 $p = 40$  kPa,  $I_d = 40$  A。

直径が  $0.47 \mu\text{m}$  から  $0.65 \mu\text{m}$  まで増加し、その密度（相対値）も増大している。圧力が高いほど熱拡散速度が小さくなることと関連すると思われる。一方、比較のため、通常重力で行った実験結果が図6(b)に示される。この場合には、粒子径は圧力と共に減少する傾向に有り、 $0.35 \mu\text{m}$  から  $0.2 \mu\text{m}$  程度まで下って行く。クラスター密度はおおよそ一定である。圧力により熱対流の状態が変化すると推測される。

次に、放電電流依存性を調べた結果が図7(a)に示される。ここに、 $p(\text{He}) = 40$  kPa,  $z = 2$  cm である。無重力条件下では、放電電流に対して、クラスター径はほぼ一定であり、クラスター密度は、放電電流と共に増加して行く。入力電力の増加により発生炭素分子数が増加し、クラスター数も増加していると考えられる。対応する地上重力実験結果が図7(b)に示される。この場合、クラスター直径は、放電電流と共に下がる傾向にある。直径  $0.3 \mu\text{m}$  から  $0.2 \mu\text{m}$  程度に減少している。クラスター密度は、放電電流と共に上昇していく。入力電力の上昇が熱対流速度を増加させる影響では無いかと考えられる。この様に、直径  $0.02 \mu\text{m}$  から  $0.7 \mu\text{m}$  までのクラスターサイズと密度を、このレーザー散乱法でその場計測することができる。そして、無対流条件において、より大きな炭素クラスターが発生している様子がその場測定できた。

散乱位置と微粒子直径の関係が測定され、図8に示されている。ここに、無重力条件、 $p(\text{He}) = 40$  kPa,  $I_d = 40$  A である。アーク中心から上方、 $z = 1$  cm あたりから粒子は単調に成長していることが確認された。

無重力条件では、合成量が約3倍に増大する。合成された試料のうち、上フタに付着した試料のTEM像を観察すると、直径約  $1.5 \text{ nm}$  のSWNT束と直径数  $10 \text{ nm}$  程度の触媒微粒子および、触媒を覆う直径約  $100 \text{ nm}$  の球状炭素が綿状に集まって集合体を作っていることが分かっている。観察した範囲では、無重力条件で、SWNT束の太さが太くなり、その含有率が通常重力の場合の2倍以上となっている。こ

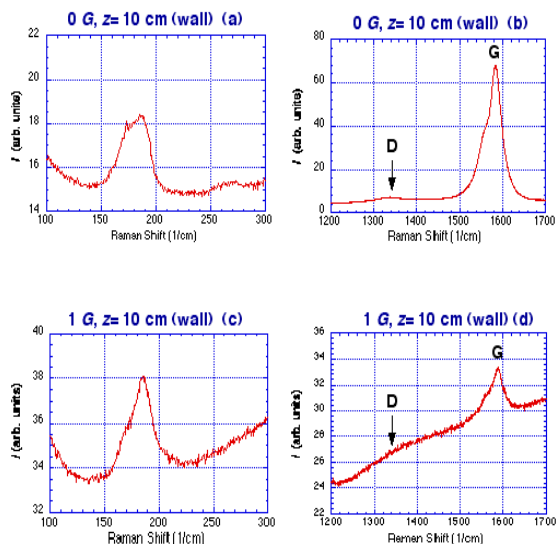


図9 0 G (a, b)と1 G (c, d) 条件、上ふた部でサンプルした試料のラマン分析結果。右は炭素のG, Dバンドを左はSWNTのRBMを示している。

のTEM観察像より、SWNTの太さの度数分布を調べた。無重力条件での太さは  $1.5 \text{ nm}$  が中心にあり、通常重力条件では  $1.4 \text{ nm}$  が中心になっている。この結果は、ラマン分析の結果とも合う。つまり、無重力条件では、より太いSWNTが合成される傾向に有る。合成試料のラマン分析の結果が図9に示されている。ここに、 $p = 50$  kPa,  $I_d = 40$  A である。上フタに付着した試料を分析した。右側のグラフには炭素のG-bandとD-band強度が、左のグラフにはSWNTの径方向呼吸モード(RBM)が示されている。無重力条件にて(a, b)、グラフェン層からの強いG-bandが検出され、乱層のD-band信号が非常に小さい。つまり、欠陥の少ない良質のSWNTが含まれている。一方、通常重力(b, c)では、G-bandのピークは小さく、アモルファス炭素によると思われる幅広い信号が得られている。つまり、この場合は、SWNT以外のアモルファス状炭素粒子や炭素膜がかなり含まれていると推測できる。RBMからはSWNTの直径が見積もられる、無重力条件では、 $1.3 \text{ nm}$  と  $1.5 \text{ nm}$  が、通常重力条件では  $1.3 \text{ nm}$  のチューブが主と考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)  
[雑誌論文] (計6件)

- (1) T. Ogata, Y. Tatamitani, T. Mieno, "A simple carbon growth mechanism using atomic carbon addition by ring opening", CARBON, **47**, 683-689 (2009) 査読有り
- (2) T. Mieno & S. Hasegawa, "Production of carbon clusters by impact reaction using light-gas gun in experiment modeling asteroid collision", Applied Phys. Express, **1**, 067006-1-3 (2008) 査読有り.

- (3) L. Joly-Pottuz, B. Vacher, T. Le Monge, J. M. Martin, T. Mieno, C. N. He, N. Q. Zhao, "The role of nickel in Ni-containing nanotubes and onions as lubricant additives", Tribology Letter, **29**, 213-219 (2008) 査読有り
- (4) T. Mieno, S. Usuba et al., "Measurement of Diffusion and Cohesion Process of Carbon Clusters by Mie Scattering", Proc. 25<sup>th</sup> Sympo. Plasma Processing, p.259-290 (2008) 査読無し
- (5) T. Mieno, S. Usuba et al., "In-situ measurement of synthesis process of carbon clusters under gravity-free arc discharge by the Mie scattering method", Proc. 18<sup>th</sup> Int. Sympo. Plasma Chemistry, 30P-130, p.1-4 (2007) 査読無し
- (6) T. Ogata, T. Mieno, "Synthesis of fullerene C<sub>70</sub> from C<sub>60</sub> by gaseous carbon insertions into CC bonds", Proc. Int. Conf. Carbon, B03-1-7 (2007) 査読無し
- [学会発表] (計 11 件)
- (1) 三重野哲, 譚国棟, 薄葉州, 古閑一憲, 白谷正治, 「無重力-加重力下アーク放電による炭素クラスター合成の差異」, 第 56 回応用物理学関係連合講演会シンポジウム, 2009.Apr.1, つくば市
- (2) 三重野哲, 譚国棟, 薄葉州, 古閑一憲, 白谷正治, 「無対流ガス空間中クラスターの凝集過程測定 (ミー散乱)」, 日本物理学会第 64 回年次大会, 2009.Mar.27, 東京
- (3) G. Tan, T. Mieno, "Arc production of nanotubes under high gravity by use of the rotating-acceleration generator", 2nd Int. Conf. Plasma Nano Technology & Science (IC-PLAN 2009), 2009. Feb.23, Nagoya.
- (4) G. Tan, T. Mieno, "Influence of gravity for the synthesis of carbon-nanotubes by arc vaporization", IUMRS Int. Conf. in Asia 2008, 2008,Dec.11, Nagoya.
- (5) T. Mieno, S. Hasegawa, "Production of carbon clusters on Titan satellite by impact reaction of asteroids -model experiment by light-gas gun-", 7th Int. Conf. Global Res. Education, (INTER-ACADEMIA), 2008,Sep. 15, Pecs, Hungary.
- (6) T. Mieno, G. Tan, S. Usuba, K. Koga, M. Shiratani, "In-situ measurement of production process of carbon clusters under gravity-free condition by the Mie-scattering method", Int. Conf. Plasma Phys. 2008, 2008.Sep.8, Fukuoka.
- (7) T. Mieno, S. Hasegawa, "Titan Satellite Would be a Carbon-Cluster Factory -From Light-Gas Gun Experiment", 26<sup>th</sup> Int. Sympo. Space

- Technol. & Sci., 2008.Jun.4, Hamamatsu.
- (8) 三重野哲, 譚国棟ほか, 「無対流高温ガス球まわりでのナノチューブ形成過程の測定 (ミー散乱)」, 第 24 回宇宙利用シンポジウム, 2008. Jan.17, 東京
- (9) T. Mieno, S. Usuba et al., "In-situ measurement of production process of carbon clusters around an arc plasma by the Mie-scattering method", 8<sup>th</sup> Work-shop on Fine Particle Plasmas, 2007.Dec.20, Toki.
- (10) T. Mieno, S. Usuba et al., In-situ measurement of production process of carbon clusters around an arc plasma under gravity-free condition by the Mie-scattering method, 3<sup>rd</sup> Int. Sympo. Physical Sciences in Space, 2007.Oct.23, Nara.
- (11) T. Mieno, A. Yamashiro, "Accumulative production of carbon clusters by using repetitive gravity-free time of a 12-m-high vertical-swing-tower", 3<sup>rd</sup> Int. Sympo. Physical Sciences in Space, 2007.Oct.23, Nara.

[図書] (計 1 件)

- (1) 三重野哲, 日本マイクログラビティ応用学会, 日本マイクログラビティ応用学会誌・特集, 「無重力下での炭素クラスター合成 (ナノチューブ, フラーレン, 炭素カプセル)」, Vo.1. 26, No.2, p.72-80, 2009, 9 ページ

[その他]

ホームページ:

<http://www.ipc.shizuoka.ac.jp/~sptmien/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三重野 哲 (MIENO TETSU)  
静岡大学・理学部・教授  
研究者番号: 50173993

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

○白谷 正治 (SHIRATANI MASAHARU)

九州大学・システム情報科学研究科・教授  
研究者番号: 90206293

○薄葉 州 (USUBA SHU)

産業技術総合研究所・第 5 事業所・主任研究員  
研究者番号: 90160259