

強磁場・低温環境下におけるカーボンナノ物質生成実験 Experiments of Creating Carbon Nanotubes at Low Temperature and High Fields

重松利信¹, 川崎仁晴¹, 富岡孝裕¹, 高崎建¹, 今坂公宣², 淡路智³

¹佐世保高専, ²九産大・工, ³東北大・金研

T. Shigematsu¹, H. Kawasaki¹, T. Tomioka¹, K. Takasaki¹, K. Imasaka² and S. Awaji³

¹SASEBO National College of Technology

²Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University

³Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

飯島らが円筒状電子ネットワークを持つご状炭素物質（通称：Carbon Nano Tube）を1991年に発見して以来、その基礎的研究や実用化を目指した応用研究が国内外で盛んに研究されており[1], [2]、超高速電子デバイスへの応用や超高分解能顕微鏡への応用など様々な試案が成され、今後の産業界を大きく発展させる可能性のあるナノ技術に大きな期待が寄せられている。

我々は大量生産が可能な液体中放電実験に着目し、純水中での放電実験や液体窒素中、液体ヘリウム中での生成実験を行ってきた[3], [4]。純水中や液体窒素中での放電実験は国内外の機関でも成されているが[5][6][7][8][9]、液体ヘリウム中での放電実験は世界的にも例はなく、本研究が唯一である。我々はこれまでの研究によって、液体ヘリウム中放電法によるカーボンナノチューブの生成条件を導出し、生成に成功した[4]。

本研究を更に進めるためには、カーボンナノ物質の生成を強磁場下で行うことにより、カーボンのクラスタリングは指向性の強い生成が期待でき、新規なカーボンナノ物質の発見の可能性が非常に高くなると考えており、新規な物質の発見が本研究のモチベーションである。

2. 実験装置

実験装置の概略図を Fig.2 に示す。実験装置は魔法瓶構造を持つ透明なガラスデュワーと放電実験用部品から成っており、デュワーは液体窒素デュワーと液体ヘリウムデュワーの2種類からなる。液体窒素デュワーの上端部は大気解放であるが、液体ヘリウムデュワーはリークタイト構造とし、必要に応じて真空ポンプを通して排気が可能な構造としている。それによって、液体ヘリウム温度である4.2Kから超流動ヘリウム温度である2Kまでの実験を可能にしている。実験空間の温度はセル下部に取り付けた酸化ルテニウム温度計によって測定する。

デュワー下部は無冷媒型超伝導磁石の室温ボアに合わせて、最外径が100mmに設計した。今回の実験で使用した無冷媒型超伝導磁石は6T220-CSMであり、ボアは220であるために、寸法的には余裕があり、鏡を用いて放電の状況を確認するシステムを構築した。一方からLED光を入射し、その陰影で電極の放

電状況を確認する。確認は高速度カメラ(17000fps)で行った。

放電電極には陽極、陰極ともに99.99%のカーボンロッドを用いた。また、放電時の放電特性(電流電圧特性)は回路に直列に入れた1の標準抵抗の両端電圧測定から放電時の電流を、電極の両端の電

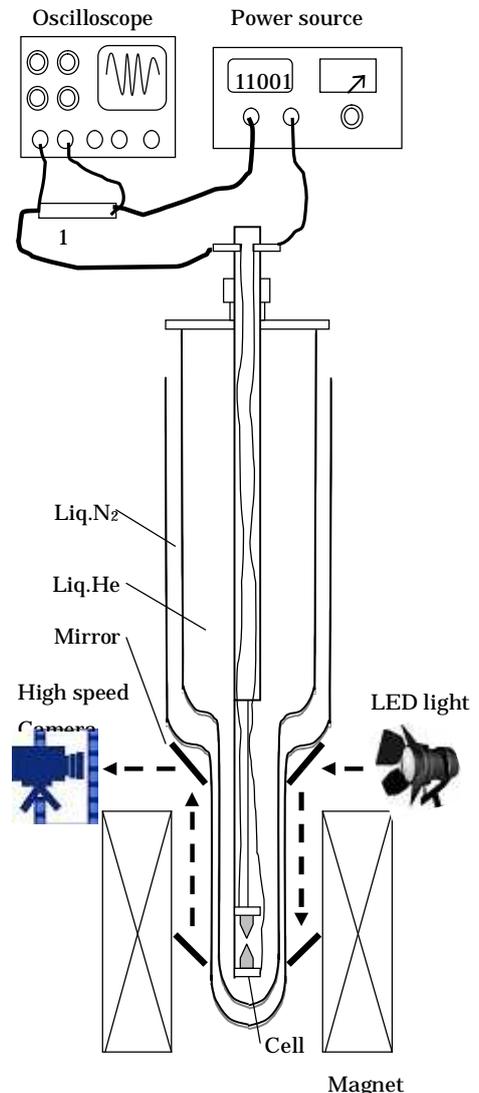


Fig. 1 Pulsed arc-discharge experimental setup.

圧を直接測定することによって放電時の電圧を測定した。測定には 200MHz のデジタルオシロスコープを用いて観測する。

また、生成物は放電実験後、室温に戻した実験セル部から生成物を回収し SEM 或いは TEM を用いて精査する。

ところで、低温液体中の絶縁破壊電圧は原らによって表 1 のように実験的に決められているが[10]、これまでの我々の実験では、その何倍になっている可能性があった。そこで、今回の実験は絶縁破壊電圧も調べた。

Table 1 The relation between breakdown-voltage and gaps[10].

	絶縁破壊電圧 (ギャップ長 d)
液体窒素 at 77K	$29d^{0.8}$ kV
液体ヘリウム at 4.2K	$21.5 d^{0.8}$ kV
超流動ヘリウム at 2.0K	$21.5 d^{0.8}$ kV

3. 実験および結果

実験では室温から窒素温度に予冷した後に液体ヘリウムを輸送し、実験空間を液体ヘリウムで満たす。その後、無冷媒マグネット(6T220-CSM, 10T100-CSM)にセットし、磁場を印加し、放電実験を行う。この度の実験では 3T, 5T, 7T と 10T でのカーボン放電実験を行った。液体温度は、液体ヘリウムを用いて 4.2K, 2.0K と変化させた。それぞれの温度、それぞれの磁場で放電実験を行った後に、液体は蒸発させ内部のカーボン生成物を回収し、SEM 観察あるいは必要に応じて TEM 観察を行った。

Fig.2 に 2.0K 超流動ヘリウム中の磁場印加なしと 10T 印加時の代表的な放電特性を示した。どちらの場合も 100nsec 程度の早い反応であるが、10T 印加時の方が幾分激しい放電状態に入っていることが分かる。

Fig.3 - Fig.6 に SEM 観測結果を示す。Fig.3 は 4.2K 液体ヘリウム中、磁場無での放電でのカーボンナノ物質生成実験の結果、Fig.4 は 4.2K 液体ヘリウム中放電、磁場 10T でのカーボンナノ物質生成実験の結果、Fig.5 は 2.0 K 超流動ヘリウム中放電、磁場無でのカーボンナノ物質生成実験の結果、Fig.6 は 2.0K 超流動ヘリウム中、磁場 10T でのカーボンナノ物質生成実験の結果である。磁場 0, 3, 5, 7T で液体温度 4.2K, 2.0K での放電実験では、いずれもカーボンナノ物質の生成は確認出来なかった(Fig.3-5 と同様な SEM Imaging)。ところで、超流動ヘリウム中 10T での放電実験では針状のカーボンナノ物質の生成が確認できた(Fig.6)。しかしながら、生成率が非常に低く、TEM 像を観測するには至っていないので、大変残念ながら、ナノチューブかどうかは確認できていない。

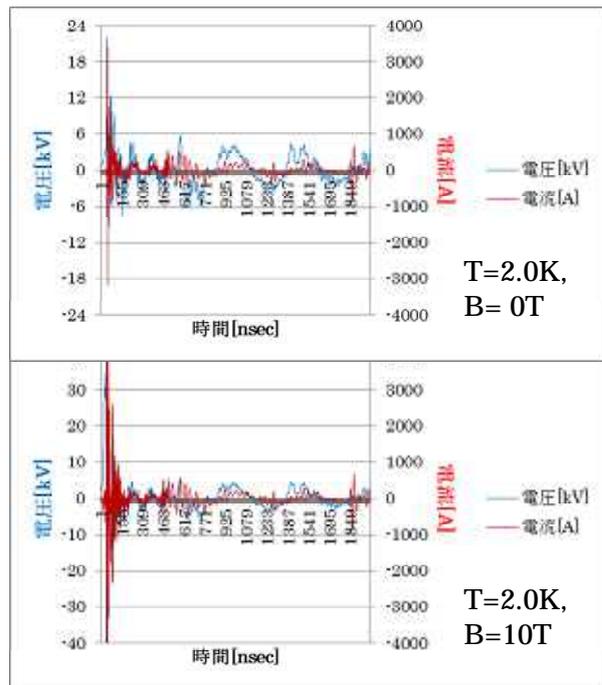


Fig. 2. Typical waveforms of voltage, current for intermittent arc discharge in superfluid liquid helium.

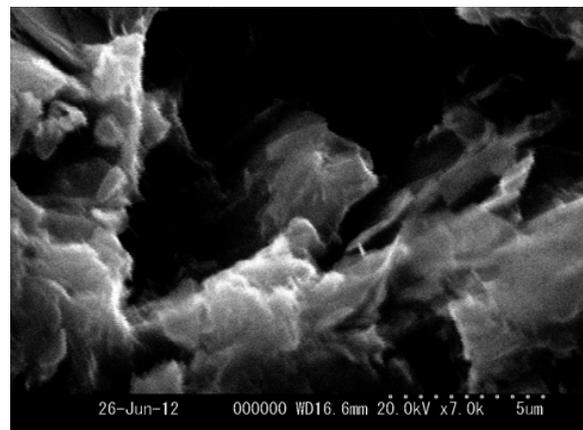


Fig. 3. SEM Imaging. At 4.2K, B=0T.

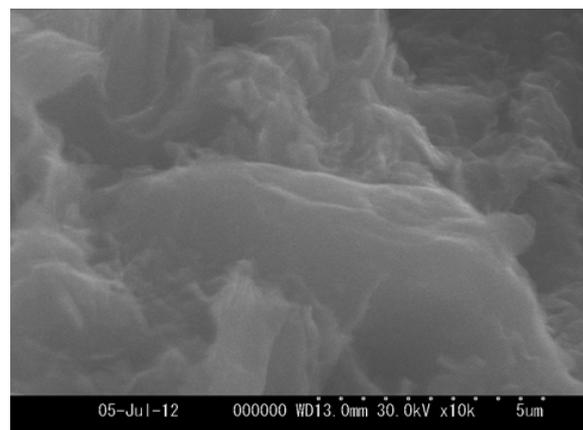


Fig. 4. SEM Imaging. At 4.2K, B=10T.

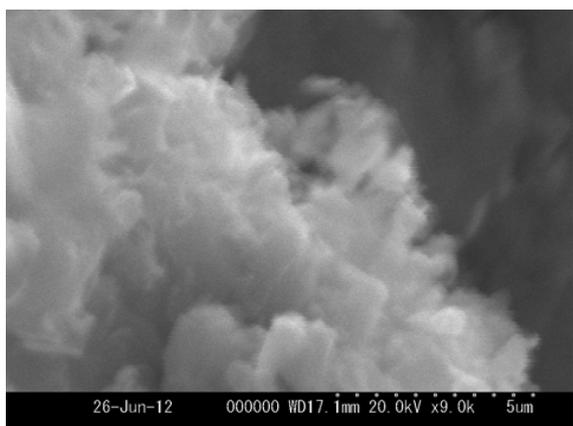


Fig. 5. SEM Imaging. At 2.0K, B=0T.

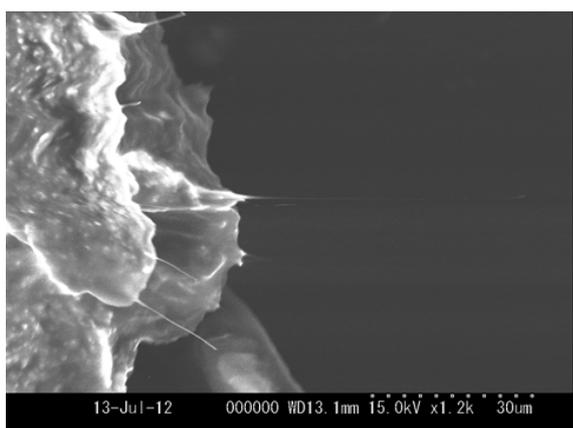


Fig. 6. SEM Imaging. At 2.0K, B=10T.

更に、今回の実験では、あらかじめ予測した放電開始電圧（絶縁破壊電圧）で放電が起こらないことがあった。そこで、液体窒素中、液体ヘリウム中、更に液体直上での絶縁破壊電圧とギャップの関係を調べた。

Fig.7 に液体窒素中及び液体窒素直上での絶縁破壊電圧とギャップの関係を示した。ギャップが 0.1 mm程度と小さい時には原らの経験式とよく一致しているが、0.2mm, 0.3mm となるに従って、開きは大きくなる。

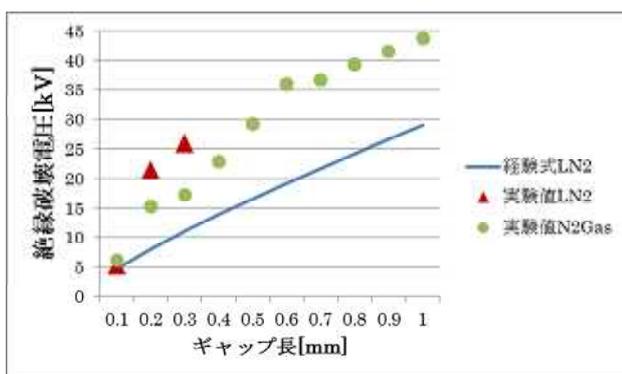


Fig. 7. Breakdown-voltage vs. gaps in liquid nitrogen.

Fig.8 に液体ヘリウム中及び液体ヘリウム直上での絶縁破壊電圧とギャップの関係を示す。液体窒素の場合とまったく様相が異なり、ギャップが小さい時には原らの経験式とよく一致しているが、0.5mm では急激に大きくなり比例的とはいえない結果となった。

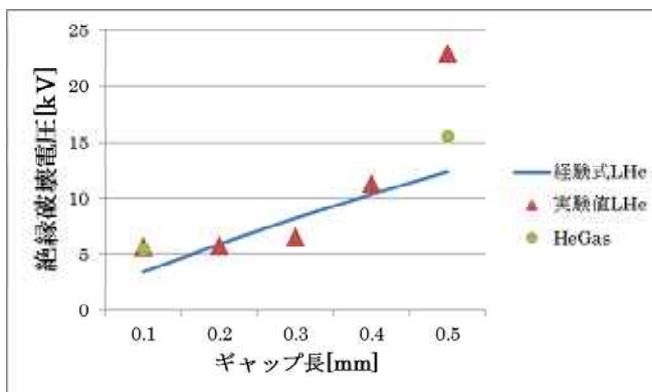


Fig. 8. Breakdown-voltage vs. gaps in liquid helium.

4. まとめ

我々は低温液体中で、かつ強磁場中での放電実験に、カーボンナノチューブの生成実験を行った。その結果、初めて超流動液体ヘリウム、10T の磁場中放電で初めてカーボンナノ生成物を観測できた。しかし、生成率が非常に低く、その詳細までの観測には至っていない。まだ詳細な実験条件の導出には至っていないので、その点を踏まえ今後の実験へと繋げたい。

また、今回の実験で低温液体中での絶縁破壊電圧とギャップの関係を新たに調べたところ、これまで言われていたものと数倍の開きがあることが分かった。

参考文献

- [1] J. Kong, N. Franklin, C. Zhou, M. Chapline, S. Peng, K. Cho and H. Dai, *Science* **287** p.622 (2000).
- [2] C. Cantalini, L. Valentini, L. Lozzi, I. Armentano, J. Kenny and S. Santucci, *Sensors Actuators B* **93** p.333 (2003).
- [3] H. Kawasaki, T. Ohshima, Y. Yagyuu, Y. Suda, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **33** [3] p.655 (2008).
- [4] T. Shigematsu, H. Kawasaki, Y. Johno, T. Ohshima, Y. Yagyuu, W. M. Guan and Y. Suda, *J. Plasma Fusion Res. SERIES*, **8**, p599 (2009).
- [5] K. Ong, K. Zeng and C. Grimes, *IEEE Sensors J.* **2** p.82 (2002).
- [6] N. Sano, J. Nakano and T. Kanki, *Carbon* **42**, pp. 686 (2004).
- [7] O. Varghese, P. Kichamber, D. Cong, K. Ong and C. Grimes, *Sensors Actuators B* **81** p.32 (2001).
- [8] J. Tamaki, J. Niimi, S. Ogura, S. Konishi, *Sensors and Actuators B*, **117**, p.353 (2006).
- [9] J. Suehiro, K. Imasaka, Y. Ohshiro, G. Zhou, M. Hara and N. Sano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** pp. L 1483 (2003).
- [10] M.Hara et. al, *Cryogenics Eng.*, **24** pp. 72 (1989).