

カーボンナノチューブ黒体の開発

山口, 拓人 / Yamaguchi, Takuto

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

58

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2017-03-31

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00014155>

カーボンナノチューブ黒体の開発

DEVELOPMENT OF BLACK BODY MADE OF CARBON NANOTUBES

山口拓人

Takuto YAMAGUCHI

指導教員 明石孝也

法政大学大学院 理工学研究科 応用化学専攻 修士課程

In order to measure the specific heat and melting enthalpy of the high-temperature melt contained in a refractory metal cell based on the principle of high-speed electric heating calorimetry, it is the most important to accurately measure the sample temperature using radiation thermometry. In general, the accuracy of radiation thermometry can increase as the sample emissivity approaches unity. In this work, we have attempted to make the emissivity of tungsten substrates almost unity by covering their surfaces with carbon nanotube arrays synthesized based on a chemical vapor deposition process assisted by a simple mechanical surface treatment. Discontinuous films of alumina formed by the grit blasting act as the catalyst-support layer necessary for growing carbon nanotube (CNT) arrays on tungsten substrate. By using this method, we have obtained the carbon nanotubes blackbody that exhibits a reflectance of less than 1% in the visible region. Furthermore, we have succeeded in growing a uniform multiwall carbon nanotube layer on the surface of a tungsten tube, which has a curved surface. In addition, we have experimentally confirmed that the CNT films grown on tungsten substrates were maintained even after they were heated up to 2300K.

Key Words : Carbon nanotube, blackbody, CVD, alumina, grit-blasting

1. 緒言

原子力発電所での炉心溶融による事故の対策として、溶融核燃料の熱物性値を利用した事故シミュレーションを行う必要がある。しかし、2000℃超の高温域における高信頼性の溶融核燃料の熱物性値の報告例は皆無に近い。そこで産総研では、高速通電加熱装置を利用して試料を挿入した耐熱金属製チューブを高速通電加熱し、試料を間接的に加熱溶融させることで、熱量法の原理によって高温融体の熱物性を測定する技術開発を進めている。

本技術開発において、高温融体の正確な温度測定法を確立することが非常に重要である。高温物体の温度測定装置の一つに放射温度計が挙げられるが、測定の正確性を向上させるには測定試料表面の放射率を1に近づける必要がある。そこで、測温対象物表面に一般的な黒さを有する炭素材料によって黒化膜(黒体)を形成することが挙げられる。その中でもカーボンナノチューブ(CNT)の集合体は黒さが顕著であり、黒体炉とほぼ同等の黒さを有するため黒体として使用可能と考えられる。

一般的なCNT成膜プロセスである化学気相成長(CVD)法は前処理として、スパッタリング等により基材表面に触媒層及び触媒担持層の製膜が必要だが、曲面を有する3次元物体の表面を均一に成膜することが難しい。

そこで、本研究では高温領域で黒体として使用可能な放射率(ϵ)が1に近いCNT製黒化膜をタングステン(W)チューブ表面へ均一に成長させるため、粒子ブラスト(SB)を用いて触媒担持層を形成することを特徴とする3次元曲面へのCNT成膜プロセス[2]の開発及び成膜したCNTの特性評価を行った。

2. 実験方法

(2.1) 粒子ブラスト処理を用いた触媒担持層の形成

本研究でのCNT製膜プロセスにおける独創的な点は、W基材の表面にアルミナの粒子を用いたSB処理を行い、無数のアルミナ微粒子の残渣が分散した基材の最表面を触媒担持層に用いた点である。SB処理に用いたアルミナ粒子の直径は100 μm 以下であった。

(2.2) CVD法によるCNT製膜

SB処理した後、下記手順で鉄を触媒とするCVDによりW基材表面へCNT成膜を行った。W基材と触媒前駆体であるフェロセン($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$)の粉末を炉内に設置した後、アセチレンと窒素の混合ガス雰囲気中、360℃に加熱してフェロセンを昇華させ、発生した鉄蒸気中に基材を十分に曝露した。その後、W基材を780℃で5分間加熱して、基材表面でアセチレンを熱分解させCNTを成長させた。

(2.3) 特性評価

走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて CNT 製黒化膜の微視的構造を観察した。黒化膜の可視域分光放射率の角度依存性を評価するために、分光光度計を用いて 500~600nm の波長域にてプローブ光の入射角度を 5~85° の範囲で変化させて反射率を測定し、得られた反射率 (λ) を以下の式 (1) に代入して放射率を導出した。

$$\varepsilon = 1 - \lambda \quad (1)$$

高温における熱耐久性を評価するため、パルス通電加熱装置を用いて CNT 成膜した W 基材を真空中で加熱する耐熱試験を最高到達温度 (目標温度) 2000~2400 K まで 100 K 毎に設定した 5 つの条件を試みた。触媒担持層の微視的構造評価の一環として、オージェ電子分光法 (AES) で SB 処理した W 基材の最表面におけるアルミニウムの面分布分析を行った。

3. 実験結果・考察

SEM 及び TEM による微細構造の観察結果 (Fig.1) から、黒化膜は 10 層程の均一な直径の多層 CNT が絡み合った構造であることが判った。

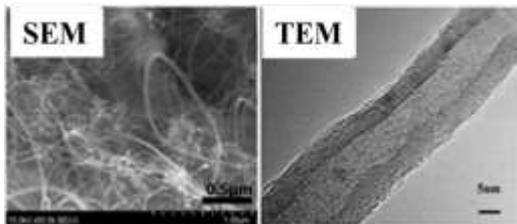


Fig.1 SEM and TEM images of the black film grown

反射率の角度依存性測定は 2 種類の装置で行い、両方の結果を Fig.2 に示す。両結果とも反射率が 1% を下回ったことから、本プロセスによって CNT を成長させた 3 次元物体表面の放射率は可視域で 0.99 以上であると判った。

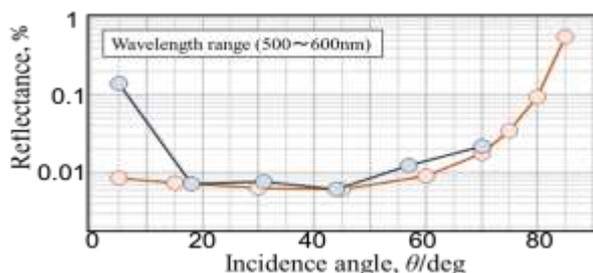


Fig.2 Angular dependence of the visible reflectivity of CNT

耐熱試験で加熱中に放射温度計により得た試料輝度温度の変化曲線を Fig.3 に示す。目標温度 2000~2300 K に設定した実験では、指定した通電加熱時間 (500ms) の間で、正常に温度を制御できたが、目標温度 2400 K に設定した

実験では、加熱開始から 400ms 経過後に輝度温度が突然低下して、温度制御不能になり、実験後の W 基材からは CNT 黒化膜が消失した。以上より、2300 K までであれば真空雰囲気において 500ms の間は CNT 製黒化膜は安定であることが判った。

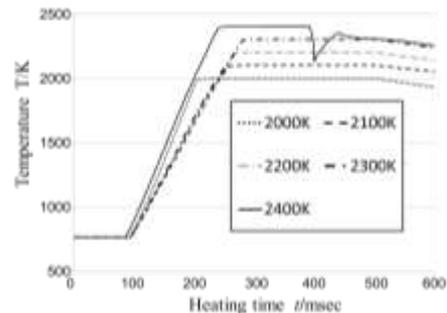


Fig.3 Time evolutions of the sample temperatures during various high-speed pulse current heating.

SB 処理した W 基材表面の SEM 像 (a) と、同一視野でのアルミニウム (Al) の面分布分析 (b) の結果を Fig.4 に示す。SEM 像から表面に nm オーダーの凹凸が分散して存在することを確認した。また、Al 面分布との比較から凹凸部に Al すなわちアルミナ粒子の残渣が付着していることが判る。そしてこの W 基材表面に CNT 成長したことから、SB 処理により基材表面に分散したアルミナナノ粒子が CNT の成長に必要な鉄触媒の担持媒体として機能することが判った。

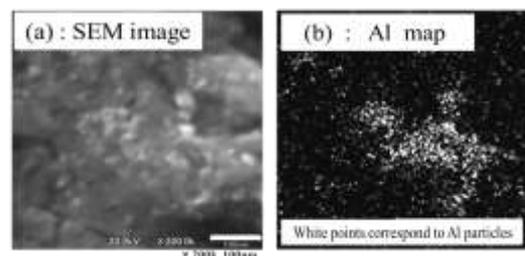


Fig.4 SEM image (a) and Al distribution map (b) of the top surface of a grit-blasted tungsten substrate.

4. 結言

SB 処理により形成したアルミナ不連続膜は W 基材へ CNT 製黒化膜を成長させるために必要な触媒担持層に使用できる。本プロセスによって CNT 製黒化面を 3 次元物体試料表面に形成することで、真空雰囲気下において高精度な放射温度計測が 2300K まで行えることが判った。

参考文献

- 1) H. Watanabe and Y. Yamashita: *Rev. Sci. Instrum.*, 83 (2012) 014904.
- 2) H. Watanabe, J. Ishii, and K. Ota, *Nanotechnology*, 27 (2016) 335605.