

アルコール気相触媒熱分解による金属内包生成物の生成 Synthesis of Metal encapsulated Carbon Nanotube by Alcohol Catalyst Pyrolysis

久保聡¹、相良拓也²、胡桃聡³、鈴木薫³Satoshi Kubo¹, Takuya Sagara², Satoshi Kurumi³, Kaoru Suzuki³

Abstract: Metal encapsulated carbon nanotube is useful in as a probe of magnetic force microscope due to ferromagnetic metal nano particle encapsulation. In this paper we report on synthesizing Ni filled carbon nanotubes onto mesh grid for transmission electron microscope directly by alcohol catalytic thermal decomposition method. Ni filled carbon nanotube which is suited for high resolution magnetic force microscope probe was generated at 1003K. The obtained products were examined by a field emission transmission electron microscope.

1. はじめに

カーボンナノチューブ(Carbon Nanotube: CNT)はグラファイトを円筒状に巻いた中空の構造を持ち、直径が数 nm から数十 nm 程度で長さが数 μm 以上という高アスペクト比を有する。加えて機械的に有意な特性を持っているため、走査型プローブ顕微鏡の探針に応用される。さらに、強磁性体の金属を内包させたものは磁気力顕微鏡(Magnetic Force Microscope: MFM)への応用が考えられている¹。我々は先の研究においてアルコール溶液中での熱分解実験にて、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)観察用のニッケル(Ni)メッシュ上に、CNT 内部に Ni が充填された CNT を見出し、MFM プローブへ応用することを考えた²。本稿では気相熱分解により金属内包 CNT が生成されたことについて報告する。

2. 実験方法

Fig.1 は実験装置図である。直流電源を接続したシリコン(Si)基板(10×40×0.525mm, 1~10 $\Omega \cdot \text{cm}$)を入れ、チャンバ内を排気して7~8Aの電流を通電することでジュール熱により720°C~740°Cの加熱温度を与えた。CNTを構成する炭素の供給源としては気体エタノールを用い、流量を200ccm~300ccmとしてチャンバ内に流し込んだ。Fig.2にSi基板を挟む電極部の詳細を示した。電極とSi基板の間にCNTに内包させる金属(TEM観察用のメッシュ)を図のように挟み加熱を行った。今回は金属としてNiメッシュを扇状に加工したものをを用い、生成物の観察はTEM(日立ハイテク HF-2000S)を使用した。

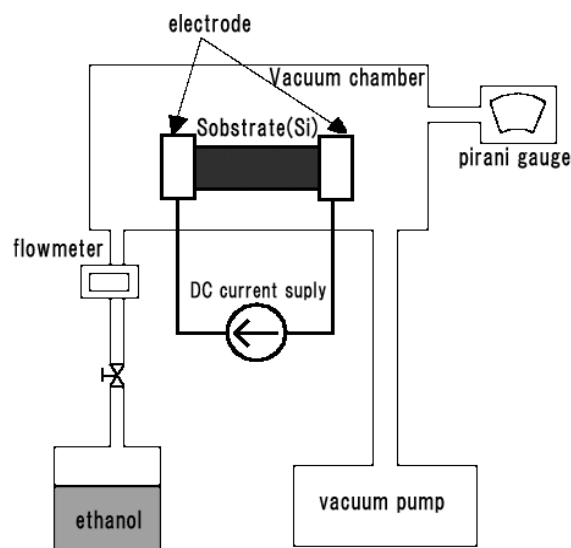


Fig.1 Experiment apparatus

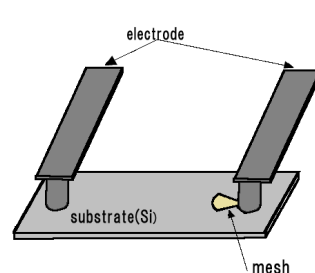


Fig.2 Electrode

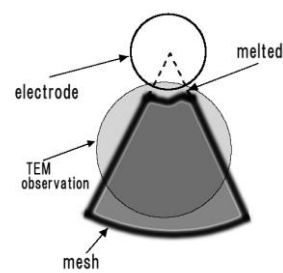


Fig.3 heated mesh

3. 実験結果

メッシュの加熱を行った結果 Fig.3 のようにメッシュには熱による損傷が確認された。損傷した部分は電極との接触部分である。TEMによる生成物の観察はこの損傷した部分を観察した。Fig.4は7Aの電流を流し720°Cの加熱を行ったときのTEM像である。メッシュ

全体にアモルファス生成物が確認され、その先端には 40nm~70nm の直径を持つ Ni の微粒子を内包していた。720°C の加熱では CNT は生成されなかった。Fig.5 は 7.5A の電流を流し 730°C に加熱したときの TEM 像である。メッシュの損傷した部分において多層カーボンナノチューブ(Multi-Wall Carbon Nanotube: MWNT)の生成が確認できており、根元から先端まで Ni が内包されていた。その CNT の長さは 150nm 程度で直径が根元部分で 20nm、先端部分で 8.5nm の生成物で、先端部分の直径と長さから算出したアスペクト比は 17.64 と高い数値を示した。内包された金属の直径は 5nm で非常に細く MFM に応用が期待できる。MWNT の層間距離は 0.368nm であり MWNT の壁は根元から先端に向けて 1 層ずつ壁が減っていき、先端では単層カーボンナノチューブになっている。このような金属内包 CNT が 1 つのメッシュにおいて十数個ほど生成された。Fig.6 は 8A の電流を流したときの TEM 像である。メッシュの損傷部分から離れた部分において直径 37nm~40nm の MWNT が確認された。MWNT の中に途中まで直径 10nm の Ni が内包された。内包された Ni の拡大画像では、均一 Ni の模様が見られることから結晶性があるものと考えられる。

4. まとめ

7~8A の電流について実験・観察を行った結果、7A の電流で 720°C に加熱した場合には CNT の生成はなく、7.5A の電流で 730°C に加熱した場合には CNT の生成が電極付近で見られ、8A の電流で 740°C に加熱した場合には CNT の生成がメッシュの損傷部分から離れた位置で見られたことから、7A では生成に必要な温度が低く、8A では加熱温度が高かったためと考えられる。MFM へ応用する金属内包 CNT にはアスペクト比が非常に高く、均一で密に金属が内包されている 730°C の加熱により得られた CNT ものが最適である。

5. 参考文献

[1] Kei Tanaka, Masamichi Yoshimura, and Kazuyuki Ueda : High-Resolution Magnetic Force Microscopy Using Carbon Nanotube Probes Fabricated Directly by Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, Journal of Nanomaterials, Volume 2009, 4 pages

[2] 三浦大輔、相良拓也、岩戸裕亮、鈴木薫、「メッシュ金属を用いた固液熱分解法による金属内包 CNT の創製」、平成 21 年度日本大学理工学部学術講演会予稿集、L-38

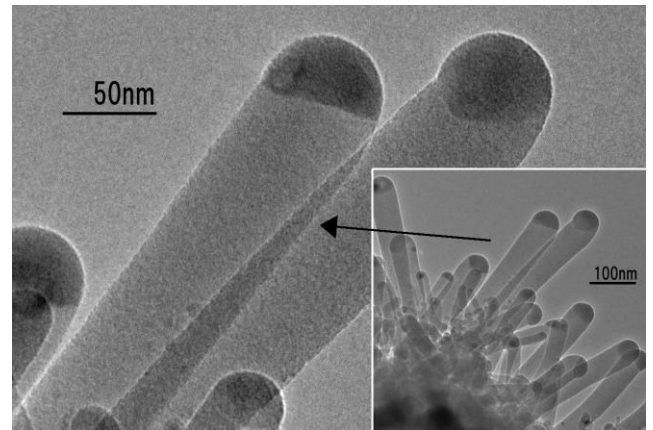


Fig.4 TEM image of 720°C, 7A

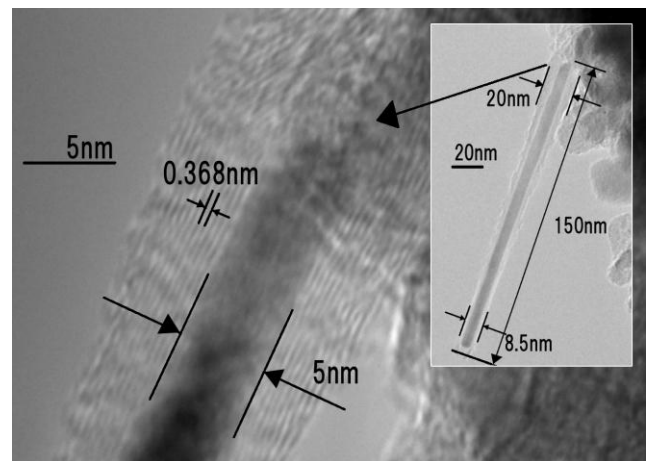


Fig.5 TEM image of 730°C, 7.5A

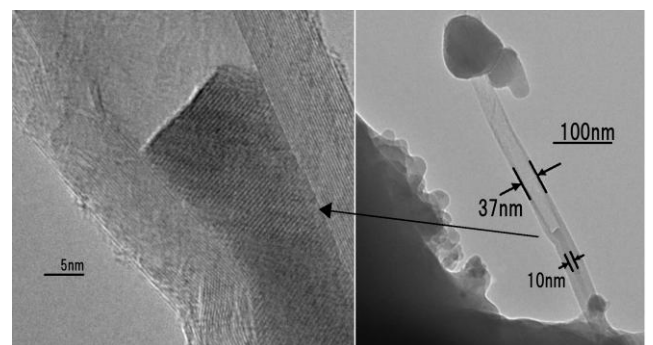


Fig.6 TEM image of 740°C, 8A