

L-67

気相熱分解法による金属内包カーボンナノチューブ生成 エタノールの流量依存性について

Synthesis of Metal encapsulated Carbon Nanotube by Vapor-phase Catalyst Pyrolysis Relationship between Ethanol Flow Rate and Metal encapsulated Carbon Nanotube

○前田翼¹, 貝塚健志², 胡桃聡³, 鈴木薫³*Tsubasa Maeda¹, Takeshi Kaitsuka², Satoshi Kurumi³ and Kaoru Suzuki³

Abstract: Metal encapsulated carbon nanotube is used as a probe of magnetic force microscope due to ferromagnetic metal nano particle encapsulation. In this work we study Ni filled carbon nanotubes onto mesh grid for transmission electron microscope directly by ethanol catalytic thermal decomposition method. Nanowires encapsulated in carbon nanotubes was deposited on silicon substrate where a current of 7.5A is applied. By controlling the flow rate of ethanol, the effect on microstructure was examined using field emission transmission electron microscope.

1. はじめに

カーボンナノチューブ(Carbon Nanotube: CNT)は中空部分を持つグラファイトの円筒であり、単層 CNT (Single-Walled CNT: SWCNT)である場合と、多層のもの、すなわち同心円で入れ子式のような多層 CNT (Multi-Walled CNT: MWCNT)の大きく二通りに大別することができる。CNT はその構造から直径は数 nm～数十 nm の範囲の値で長さは数 μm であり、アスペクト比が高く、また、ナノサイズの大きさそのものが特徴であると同時に、電気的(導電性から半導体性へと不純物ドーピングなしで両性質を持つ)・機械的(大きなヤング率を持ち強靱である)・化学的にも安定しているので幅広い分野へと応用が期待されている。近年の研究で、CNT の中空部分には金属が内包されている状態のものが見つかっており、CNT に内包される金属も様々な種類があることが分かっている^[1]。我々は、Si 基板に電流を流すことで発生するジュール熱によってエタノールを熱分解し、強磁性体である Ni の触媒作用を使って金属内包された CNT を生成することにより、スピンドバイスやナノ磁気プローブへの応用を考えている^[2]。デバイスへの応用には、金属内包された CNT の安定した生成、CNT の長さの制御など、どのような条件下で適切なものが出来るかを調べる必要がある。過去の研究結果から電流は 7.5 A 時安定して金属内包 CNT が生成されていた^[3]。本稿では流量を変えた際の金属内包 CNT の生成について比較、検討を行った。

2. 実験方法

今回の金属内包 CNT の生成方法には炭素供給源として気体状態のエタノールを使い、シリコン(Si)基板に

電流を流すことによって発生するジュール熱によって Ni 上に CNT を生成する気固界面熱分解法を用いている。Fig. 1 は本実験に用いた実験装置図である。Si 基板 (10×30 mm)に、触媒である Ni メッシュをのせ、電極を Fig. 2 のように挟み直流電源を接続する。セットしたものをチャンバー内に入れ、チャンバー内の空気を排出する。気体状態のエタノールをチャンバー内に流入させ、電極を通じて Si 基板に 7.5 A の電流を流す。ジュール熱による熱分解によって、Ni を触媒としてグラフェン構造が析出し金属内包された CNT が生成される。炭素供給源として使った気体エタノールをチャンバー内に流し込んだ。生成時間に用いた流量は 100 ccm～300 ccm であり、加熱時間は 300 s とした。出来た生成物を透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM)によって観察した。

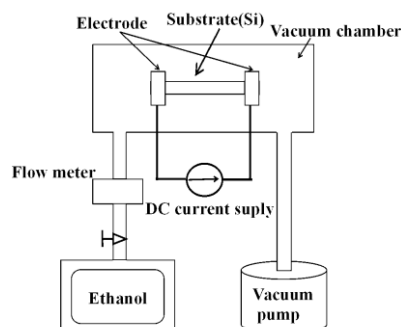


Fig. 1 Experiment apparatus

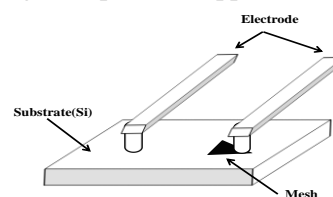


Fig. 2 Electrode

3. 実験結果

ジュール熱によってメッシュの加熱を行った結果 Ni メッシュ上に金属内包 CNT が見られた。Fig. 3 の画像は電流が 7.5 A で流量が 177 ccm の時であり、Fig. 4 は Fig. 3 の画像を拡大したものである。この CNT は Ni を内包した多層構造のものが生成されていることが確認できる。また、先端に向かうほどグラフェンの層が減っている。この CNT の長さは 144 nm 程度で、先端部分の直径は 17.77 nm になっており、先端部分の直径と長さから算出したアスペクト比は 8.10 ほどだった。流量を 266 ccm に増やした Fig. 5 の方では中空構造の CNT は確認されず、先端に Ni キャップがついたアモルファスカーボンと思われるものが見られた。これは流量が多すぎて熱分解によって CNT が生成される温度まで達しなかった為に、CNT ができなかったのではないかと考えられる。

4. まとめ

流量を 177 ccm～266 ccm に変化させて実験・観察を行った結果、エタノールを増やすと温度をもっと上げた状態でないと CNT がうまく生成されないと考えられ、また、磁気プローブに応用していく金属内包 CNT は高アスペクト比であり、直線性の良いものを生成しなければいけないので、CNT の成長妨げない適切なエタノールの流量を探していく必要がある。

5. 参考文献

- [1] Radinka Kozhuharova, Manfred Ritschel, Dieter Elefant, Andreas Graff, Albrecht Leonhardt, Ingolf Monch, Thomas Muhl, Stefka Groudeva-Zotova, Claus M. Schneider: Well-aligned Co-filled carbon nanotubes: preparation and magnetic properties, Applied Surface Science, Vol.238, pp355-359, 2004.
- [2] 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, Vol.2009, pp4, 2009.
- [3] 久保聡、相良拓也、胡桃聡、鈴木薫：「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」、平成 22 年度日本大学学術講演会予講習、L-48

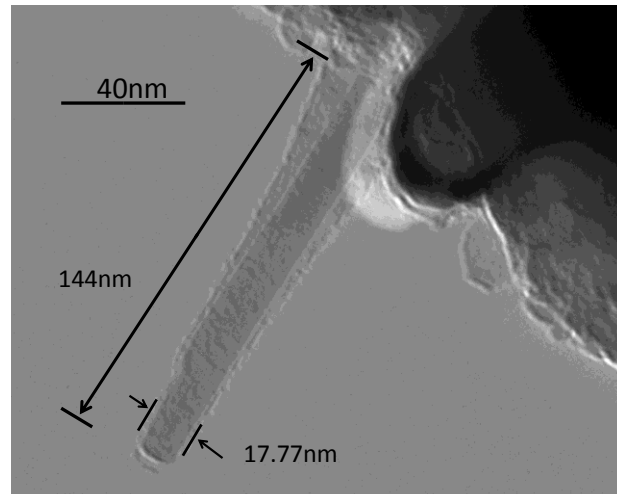


Fig. 3 TEM image of Ni mesh (177 ccm)

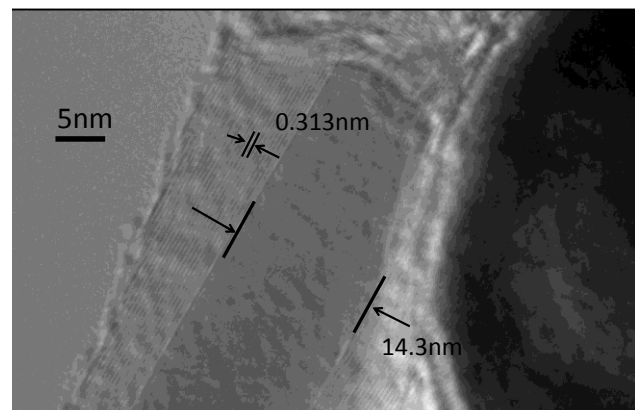


Fig. 4 TEM image of Ni mesh (177 ccm)

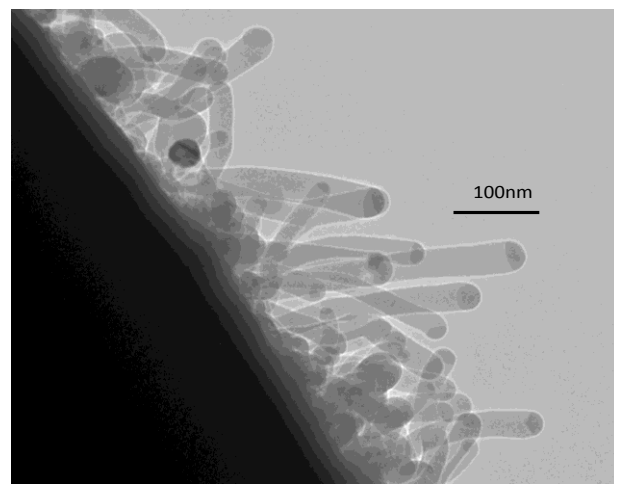


Fig. 5 TEM image of Ni mesh (266 ccm)