

レーザー支援気相熱分解法による Ni 内包カーボンナノチューブの生成

Synthesis of Metal encapsulated Carbon Nanotube by Laser-assisted Vapor phase Catalyst Pyrolysis

○伊下威¹, 貝塚健志², 相良拓也³, 胡桃聡⁴, 鈴木薫^{4,5}*Takeshi Inoshita¹, Takeshi Kaitsuka², Takuya Sagara³, Satoshi Kurumi⁴ and Kaoru Suzuki^{4,5}

Abstract: Metal encapsulated carbon nanotube is used as a probe of magnetic force microscope due to ferromagnetic metal nanoparticle encapsulation. In this work we study Ni filled carbon nanotubes onto mesh grid for transmission electron microscope directly by laser-assisted vapor phase catalyst pyrolysis. At the time generation supported by optical parametric oscillators. The effect on microstructure was examined using field emission transmission electron microscope and raman spectroscopy apparatus.

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 μ mであり、アスペクト比が高く、ナノサイズの大きさそのものが特徴である。またSWCNTはグラファイトの螺旋度(カイラリティ)によって金属や半導体の特性をあらわす。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発見されており、内包される金属も様々な種類があることが確認されている^[1]。我々は、シリコン(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、強磁性体であるニッケル(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]。本稿では、カイラリティ制御を目的とし、レーザー支援により波長を変化させた際に生成されたCNTについて比較検討を行った。

2. 実験方法

今回の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、Si基板の上に電流を流すことによって発生するジュール熱により、金属触媒上にCNTを生成する気固界面熱分解法を用いている。また同時にOPO(Optical Parametric Oscillators)波長可変固体レーザー(波長410nm~650nm)により、レーザー支援を行った。まずSi基板(5×30mm)の上に触媒となるNiメッシュをのせ、基板をFig.1のように電極で挟み、チャンパー内に固定する。チャンパー内の気圧を500Pa~600Paになるまで空気を排出し、気体状態のエタノールを200

ccmの流量で流し込みながら、電極に電流を10A流し、基板を60s加熱する。また、生成する際にOPOレーザーで波長456nm、650nmのレーザー支援を行い、これにより触媒上に炭素生成物を生成した。生成した試料は透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM, HF-2000s, 日立ハイテク)によって観察を行い、顕微ラマン分光装置(Renishaw System-1000)により、物性評価を行った。

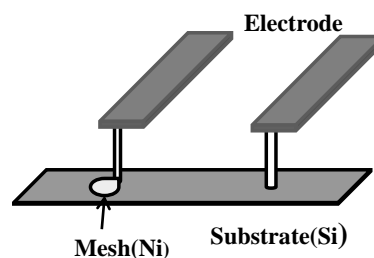


Fig. 1 Detail of electrode

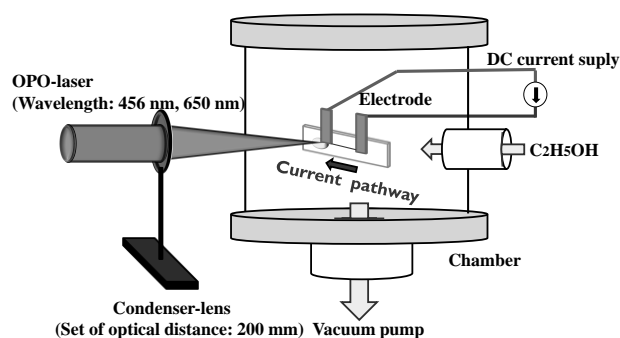


Fig. 2 Experimental apparatus

3. 実験結果と検討

Fig. 3はレーザー支援なしの場合と、650nmのレーザーを支援した場合のTEM画像である。(a)のレーザー支援

1 : 日大理工・学部・電気 2 : 日大理工・院(前)・電気 3 : 日大理工・院(後)・電気 4 : 日大理工・教員・電気
5 : 日大・材料創造・先端材料センター

をしなかった場合には、先端に Ni が内包された CNT が確認できた。(b)の 650 nm のレーザ支援をした場合には、CNT は確認できず不均一なアモルファスカarbon が多数見られた。Fig. 4 は 456 nm の光を支援した場合の TEM 画像である。Ni を内包した CNT は確認できなかったが、長さ 1400 nm 直径が 4 nm 程度の直線的で非常に高いアスペクト比の CNT を確認することができた。456 nm はグラフェンのカイラリティ (6.6) + (7.4)、650 nm は (7.5) や (7.6) に共鳴吸収される波長スペクトルである。456 nm で CNT が確認できたのは、650 nm に比べ光学的エネルギーが高かったため (456 nm = 2.72 eV、650 nm = 1.91 eV) であると考えられる。Fig. 5 はラマン分光法による評価の結果である。1585 cm^{-1} 付近で現れるスペクトルは G-band といい生成物のグラファイト構造を示し、1350 cm^{-1} 付近で現れるスペクトルは D-band といいグラファイト構造の欠陥を示す^[3]。結果より生成物の結晶性を表す G/D 比は 456 nm の支援によるものが極めて高いという結果となった。次にラマン分光法から G^+ 、 G^- の波数より層 (MWNT=1585 cm^{-1} 、SWCNT=1593 cm^{-1} 付近) 及び特性(金属=1550 cm^{-1} 、半導体=1570 cm^{-1} 付近)を評価した結果、Fig. 6 より 456 nm の生成物は半導体型の CNT であると考えられる。また、100 cm^{-1} ~ 300 cm^{-1} の低周波数領域にあらわれるピークをラジアルブリージングモード(RBM)といい、観測している SWCNT の直径を評価することができるが、このスペクトルは確認できなかった。これは生成物が二層の CNT(DWCNT)であったためだと考えられる。

4. まとめ

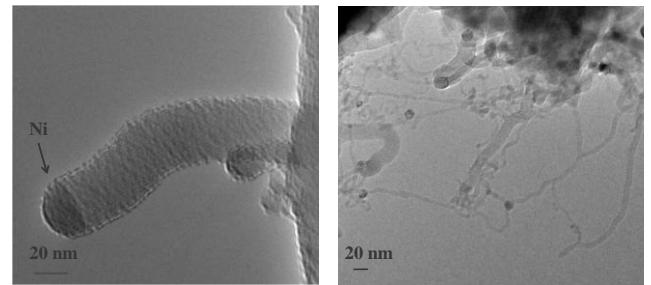
実験の結果 456 nm の光支援では、直線的で高アスペクト比な半導体型の CNT を生成することができ、650 nm では CNT の生成は確認できなかった。

5. 謝辞

本研究は、日本大学学術研究戦略プロジェクト「N. プロジェクト」の助成による成果である。

6. 参考文献

- [1] Radinka Kozhuharova: 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 Journal of Nanomaterials, Vol.2009, pp4, 2009.
- [3] 齋藤理一郎、篠原久典編 『カーボンナノチューブの基礎と応用』培風館, pp228-237, 2004.



(a) No assisted (b) 650 nm

Fig. 3 TEM image of Ni mesh

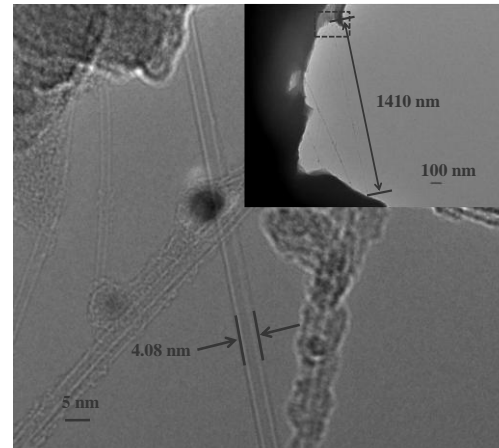


Fig. 4 TEM image of Ni mesh (456 nm)

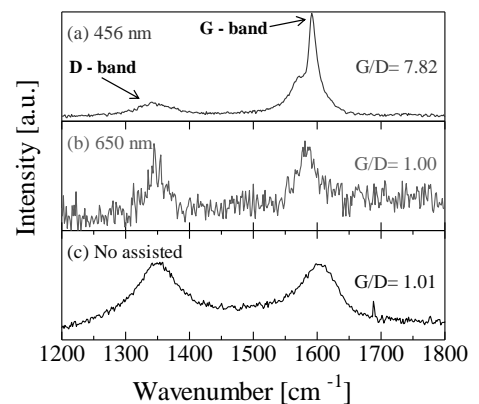


Fig. 5 Raman spectra of the samples

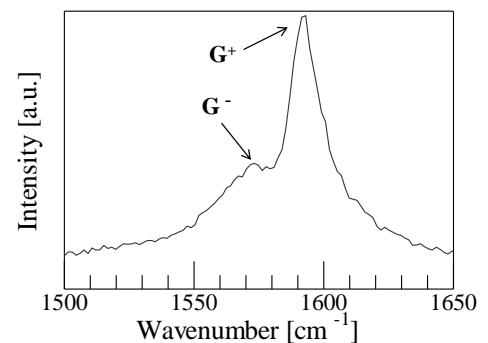


Fig. 6 The expansion result of raman spectra (456nm)