

**固液界面接触アーク放電法による
銅ニッケル内包カーボンマイクロチューブの生成及び電気的特性の測定**
Synthesis and Electrical Property Measurement of Carbon Microtubes Filled with Nickel Copper
by Solid/Liquid Interfacial Arc Discharge Method

○相良 拓也¹, 保坂 将志², 胡桃 聡³, 鈴木 薫³

*Takuya Sagara¹, Masashi Hosaka², Satoshi Kurum³, Kaoru Suzuki³

Abstract: Author reports on the synthesis of carbon microtubes (CMTs) that be filled with nickel-copper alloy by solid/liquid interfacial arc discharge method. As evaluation of the CMTs, transmission and scanning electron microscopies and raman spectroscopy are employed to observe the structure of the CMTs. Nickel-copper alloy filled in CMT is homogeneous structure in face-centered cubic oriented (111) plane to the axis. V-I characteristics of an isolated CMT filled with nickel copper was also measured by means of two probes method. As the results, ohmic property appeared in CMT half-filled with nickel copper, and insulating property appeared in CMT full-filled with nickel copper.

1. はじめに

炭素繊維材料の構造は、生成時に用いる触媒金属の種類や形状、合成方法の違いによって非常に多岐にわたる。特に炭素原子が規則的に結合した高結晶性のナノ繊維材料にカーボンナノチューブ(Carbon Nanotube : CNT)が挙げられ、直径が数 nm ~ 数十 nm 程度の中空の円筒構造を持つ^[1]。CNT の中空部分に金属を内包させたものを金属内包 CNT と呼び、著者らはこれまでに固液界面接触分解法^[2]を応用し、Ni 内包 CNT の伸長制御や内包のメカニズムを明らかにしている^[3]。

本稿では上記手法を応用した固液界面接触アーク放電法を用いて、銅ニッケル(Nickel-Copper alloy : Ni-Cu)箔上に Ni-Cu を内包した CNT や、数 μm もの直径を持ったカーボンマイクロチューブ(Carbon Micro-Tube : CMT)の生成と SiO₂/Si 基板上に移植した Ni-Cu 内包 CMT の電気的特性の結果について報告する。

2. 実験方法

Figure 1 に実験装置図を示す。ステンレス製の電極(電極間距離 35 mm center to center)に Si 基板 (10 × 40 × 0.525 mm, n 型, 1 - 10 Ωcm) を固定し、その陰極側と Si 基板との間に Figure 2 のように扇形に加工された Ni-Cu 箔(20 μm thickness)をはさむ。この電極および Si 基板をエタノール (C₂H₅OH, 99.5%) に浸し、直流電流を通電する。その際に Ni-Cu 箔の尖端部分と Si 基板間に発生するアーク放電によりエタノールを前駆体として箔尖端に Ni-Cu が内包された CNT が生成される。今回の実験では通電電流値を 6~8 A, 電流上昇速度は 0.1 A/s とし、目標電流値に到達してからの加熱時間を 60 s とした。加熱温度は標準光源によって感度補正された

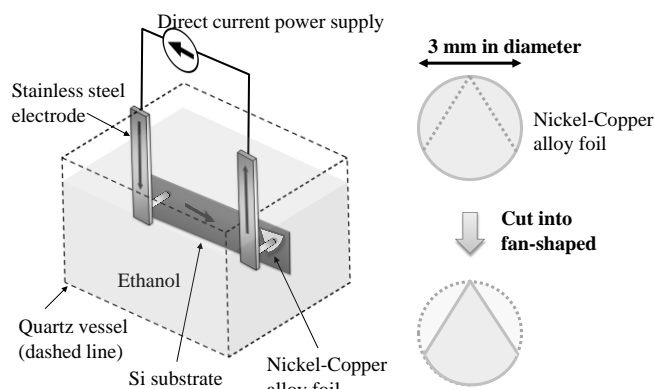


Figure 1 Experimental set-up Figure 2 Nickel-Copper alloy foil

マルチチャンネル分光器(StellarNet EPP2000-UVN-SR)を用いて発光スペクトルを実験中の間測定し、プランクの放射則より加熱温度を見積もった。Ni-Cu 箔の尖端上に生成された CMT はエネルギー分散型 X 線分光器(Energy Dispersive X-ray spectrum : EDX)を装備した走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM, 日立ハイテック製 S-3000N)と透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope : TEM, 日立ハイテック製 HF-2000S)により観察及び元素分析を行った。

Ni-Cu 内包 CMT の生成が確認された Ni-Cu 箔を熱酸化法により SiO₂が約 100nm 成膜された Si 基板上に擦り付けることで Ni-Cu 内包 CMT を移植し、その両端部を集束イオンビーム(Focused Ion Beam : FIB, SII 製 SMI2200)法により Pt 電極を形成して 2 端子法で V-I 特性を KEITHLEY SourceMeter2400 により測定した。

3. 実験結果

Figure 3 に Ni-Cu 内包 CMT の SEM 像とその EDX による元素マッピング像を示す。CMT の中空構造は明確に確認でき、その中空部分に内包された物質

1 : 日大理工・院 (後)・電気, Electrical Engineering, Graduate School of Science and Technology, Nihon-U. 2 : 日大理工・学部・電気 Electrical Engineering, CST., Nihon-U. 3 : 日大理工・教員・電気, Electrical Engineering, CST., Nihon-U.

は分析の結果, Fig. 3(b)と(d)より Cu と Ni であることが分かり, どちらも均質的に内包されていた。

生成された Ni-Cu 内包 CMT の内の一つを TEM 観察し, 制限視野電子回折(Selected-Area Electron Diffraction : SAED)によって Ni-Cu 内包 CMT の結晶構造を調べたものが Fig. 4 である. CMT の外径は約 140 nm, 内径は約 105 nm, グラファイトの壁厚は約 17.5 nm であった. グラファイト層の高分解能像は確認できなかったが Fig. 4(b)の SAED 図形からグラファイトの(002)面を示す回折点が表れていたことから, CMT はグラファイトが円筒構造を持ったものだと分かる. また他の回折点は面心立方格子の Ni と Cu からの回折で, どちらも近い格子定数(Ni: 3.524 Å, Cu: 3.615 Å)を持つため判別はできないが, 内包された Ni-Cu は CMT の軸方向に(111)面が配向していた。

SiO₂/Si 基板上に移植された CMT は Ni-Cu が半分だけ内包した CMT(Fig. 5 (a))と完全に内包した CMT(Fig. 5 (b))について V-I 特性を測定した. V-I 特性の結果を Figure 6 に示す. 半分内包の CMT はオーミック特性を示し, 完全内包の CMT は絶縁性を示した。

4. まとめ

固液界面接触アーク放電法によって Ni-Cu 内包 CMT の生成を行った. SEM-EDX と TEM による観察分析により, Ni-Cu はどちらも均質的に内包され, CMT の軸方向に面心立方格子の(111)面が配向していた. また, V-I 特性において Ni-Cu が半分内包した CMT はオーミック特性を, 完全内包した CMT は絶縁性を示した。

謝辞

本研究は日本大学学術研究戦略プロジェクト「N.研究プロジェクト」の成果によるものである。また、本研究を遂行するに当たり皆藤孝氏による CMT への電極形成に関する多大なご助力に感謝申し上げます。

参考文献

- [1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon" Nature, Vol. 354, p. 56 (1991).
- [2] M. N. Gamo, *et al.*, "Liquid-Phase Deposition of Aligned Carbon Nanotubes Using Cobalt Catalyst", J. Appl. Phys. Vol. 46, p. 6329 (2007).
- [3] T. Sagara, *et al.* "Growth of linear Ni-filled carbon nanotubes by local arc discharge in liquid ethanol", Appl. Surf. Sci. Vol. 292, p. 39 (2014).

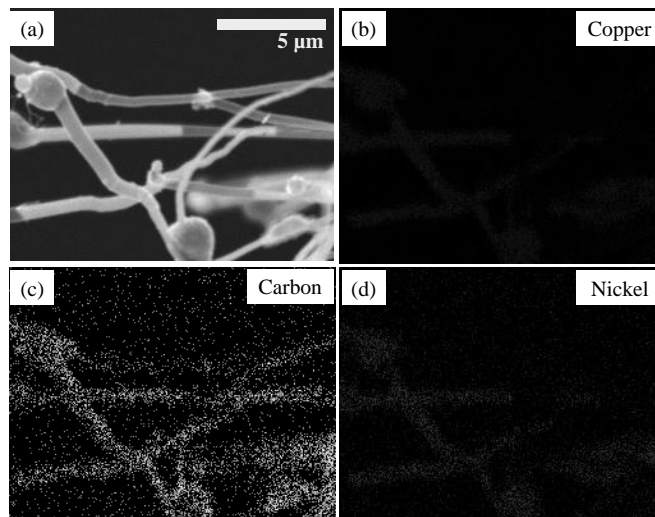


Figure 3 EDX mapping images of CMTs filled with Ni-Cu. (a) secondary electron image of the CMTs, (b)copper is blue part, (c)carbon is yellow part, (d) nickel is red part.

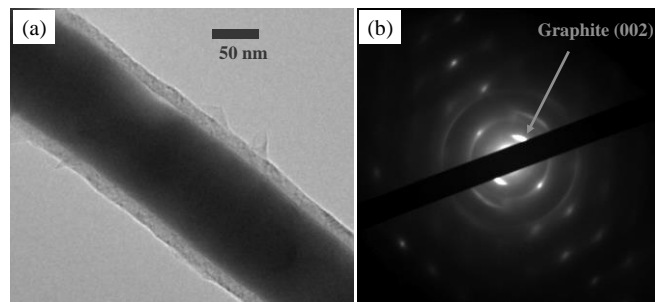


Figure 4 (a) TEM image of the CMT filled with Ni-Cu; external diameter is about 140 nm and inner diameter is about 105 nm, and (b) pattern of selected-area electron diffraction.

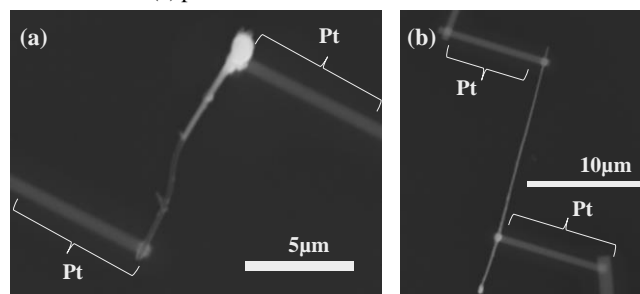


Figure 5 (a) SEM image of the CMT half-filled with Ni-Cu (Length = 11.5μm, inner diameter = 107 nm, external diameter = 318 nm in approximately.), and (b) the CMT full-filled with Ni-Cu (Lmgth = 24.5 μm, external diameter = 295 nm in approximately.).

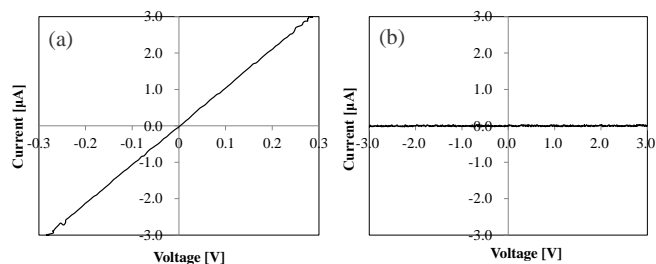


Figure 6 V-I characteristics of (a) the CMT half-filled with Ni-Cu and (b) the CMT full-filled with Ni-Cu.