

レーザー支援固液界面アーク放電法による NiCu 内包 CNT 生成

Synthesis of Ni-Cu filled carbon nano tubes by laser assisted liquid/solid interface arc discharge

©比田井裕貴¹,八木勇樹¹,近藤巧²,相良拓也³,胡桃聡⁴,松田健一⁴,鈴木薫^{4,5}Yuki Hidai¹, Yuki Yagi¹, Takumi Kondo², Takuya Sagara³, Satoshi Kurumi⁴, Ken-ichi Matsuda⁴, Kaoru Suzuki^{4,5}

Abstract: We attempted to synthesis of Ni-Cu filled carbon nanotubes (CNTs) by liquid-solid interface arc discharge method. In addition, the laser beam was irradiated during the CNT production. As a result, a long Ni-Cu filled CNTs (40~80 μ m) bended in the polarization direction of the laser beam was confirmed.

1. はじめに

カーボンナノチューブ (Carbon Nanotube, CNT) は蜂の巣のような六角格子構造をもった炭素 (グラフェン) シートが円筒状になったものである。CNT の特徴として直径が数 nm~数十 nm, 長さが数 μ m であることからアスペクト比が高い。また, 導電性に優れており, sp₂ 結合をもつため強い機械的強度を有している。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, 内包される金属の種類によって電子デバイス・磁気プローブへの応用が期待されている。我々は過去に固液界面アーク放電法を用いて, 金属内包 CNT の生成を確認している。しかし生成される金属内包 CNT の形状が均一でないため, これを応用していくためには成長制御が不可欠である。そこで固液界面アーク放電法による金属内包 CNT 生成時に外部からレーザーを照射し, 支援を行うことで成長制御を試みた。

2. 実験方法

Fig.1 に実験装置図を示す。SUS304 製の電極 (電極間距離 30 mm) にシリコン基板 (10×40×0.525 mm, n 型, 1~10 Ω cm) を固定し, 陰極側と Si 基板との間に扇形に加工された Ni-Cu 箔 (厚さ 20 μ m) を挟む。その際に Ni-Cu 箔の先端部分を少し折り曲げ, 箔先端を Si 基板に集中的に接触させる。電極及び Si 基板をエタノール (C₂H₅OH, 99.5 %) に浸し, Ni-Cu 箔に直流電流を通電させると, Ni-Cu が内包された CNT が折り曲げた箔の先端付近と Si 基板間のアーク放電によりエタノールを前駆体として箔先端付近に生成される。これに加え本実験では, CNT が生成される箔先端部分に, 赤外の波長をもつレーザーを照射し, 光学的・熱的支援を行うことで CNT の成長に影響を与え, 形状制御することを試みた。実験条件は通電電流を 7 A, 上りスルーレート 0.1 A/s にする。目標電流に達すると同時に

Ni-Cu 箔先端に垂直にレーザーを照射しつつ加熱を行い, 目標電流に達してから 30 s 継続した。半導体レーザーは波長 (808 nm), レーザ径 (1.0 mm) のものを使用し, レーザ出力 (0.1 W) をワイヤグリッド偏光板 (THORLABS, WP12L-VIS) で偏光し箔先端部分に照射した。生成された CNT は走査型顕微鏡 (Scanning Electron Microscope:SEM, 日立ハイテク, S-4500) で観察を行った。

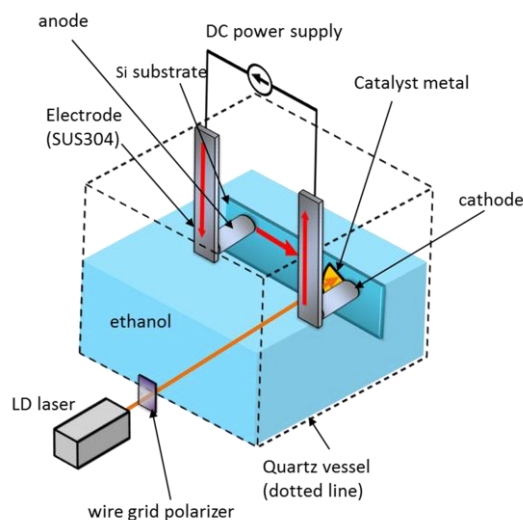


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

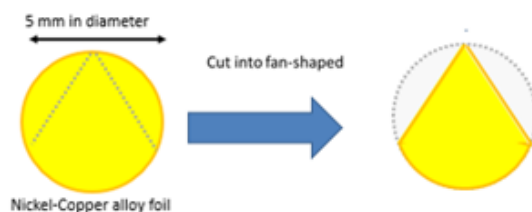


Fig.2 Method of processing catalyst metal

1 : 日大理工・学部・電気 2 : 日大理工・院・電気 (前) 3 : 産業技術高専・教員・電気電子
4 : 日大理工・教員・電気 5 : 先端材料科学・材料創造研究センター

Table1 Experimental conditions

触媒金属	Ni-Cu 箔 (Ni42~48 %, Mn0.5~2.5 %,Cu balance)
溶液	Ethanol (C ₂ H ₅ OH,0.1 A/s)
目標電流	7 A (スルーレート;0.1 A/s)
最大電圧	600 V
レーザ出力	0.1 W
レーザ波長	808 nm

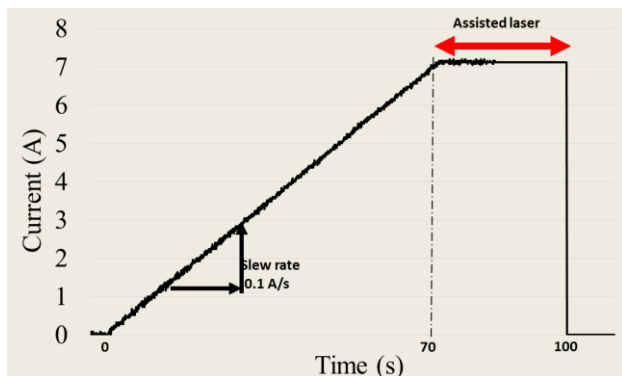


Fig.3 Current condition during measurement

3. 結果

Fig.4, Fig.5 は生成した CNT の SEM 像とその拡大図を示す. 先端に球状のキャップのある CNT が観察された. 過去の研究結果からこのキャップには Ni-Cu 箔が内包されていると予想される. また扇形に加工した触媒金属箔先端はアーク放電による影響で溶融し, 消失していることがわかる. Fig.4 で観察された金属内包 CNT の長さは約 20~30 μm のものが確認された. これに対しレーザ支援を行った Fig.5 の SEM 像では長さは約 40~80 μm と Fig.4 と比べ長い CNT が確認された. またレーザ支援のない Fig.4 とレーザ支援のある Fig.5 を比べると, Fig.4 では Ni-Cu 内包 CNT がアーク放電の電流の流れる方向に生成されているが, Fig.5 では Ni-Cu 内包 CNT の根元部分はアーク放電の電流の流れる方向に成長しているが, その後, レーザの偏光方向に曲げられている. また, Fig.4 に比べ CNT が大量に生成されていることがわかる. これらはレーザの光電界などによる影響ではないかと考えられる. また, レーザの有無で CNT の生成量が変化したのは, レーザによる熱的エネルギーによって成長が促進されたのではないかと予期される.

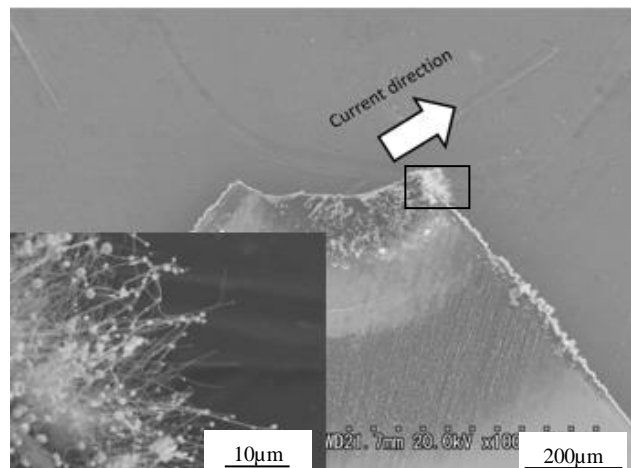


Fig.4 SEM image without laser beam assist

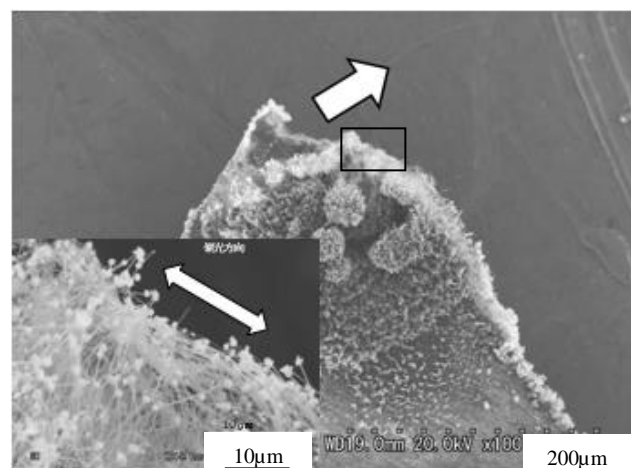


Fig.5 SEM image with laser beam assist

4. まとめ

本稿では, 偏光したレーザ光の照射を加えた固液界面アーク放電法により Ni-Cu 内包 CNT の生成を行った. レーザを支援しない場合は, 電流方向に CNT が成長されていた. レーザを当てた場合は, レーザの方向に CNT が曲がっていることが確認できた. そのため本手法において, 生成中にレーザ支援をすることで生成される CNT の形状制御が可能であることが示唆された.

5. 参考文献

- [1] S.Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature, 354, 56 (1991)
- [2] M N. Gamo, et al., "Liquid-Phase Deposition of Aligned Carbon Nanotubes Using Cobalt Catalyst", J. Appl. Phys, 6329, 46 (2007).
- [3] T.Sagara, S. Kurumi, K. Suzuki, "Growth of linear Ni-filled carbon nanotubes by local arc discharge in liquid ethanol", Appl. Surf. Sci, 292, 39 - 43 (2014).