

## 論文の内容の要旨

氏名：相 良 拓 也

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：固液界面アーク放電法による金属内包カーボンナノチューブの創成に関する研究

カーボンナノチューブ(Carbon Nanotube, CNT)は、炭素棒を電極としたアーク放電法を用いて生成され、その構造が明らかにされた。CNTはグラフェンを円筒状に丸めた構造を持ち、中空構造になっている。この中空の部分には様々な物質が内包されることから、内包CNTに関する研究が現在も活発に続いている。金属内包CNTは、多層CNT(Multi-Walled Carbon Nanotube, MWCNT)に鉛を内包できることが報告された後、多くの内包CNTの生成が試みられている。特に単結晶金属を内包させたCNTは、内包した金属の磁気特性や電界放出特性などを失わせることなく保つことが期待される。また、CNTの生成を促進する触媒は強磁性金属である鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)が主に用いられる。これらのことから、強磁性金属内包CNTが盛んに研究され磁気記憶素子や磁気力顕微鏡(Magnetic Force Microscope, MFM)用の探針としての応用が期待されている。

本研究は、この強磁性金属を内包したCNTをMFMの探針やデバイスへ応用することに着目し、切断や接合などの加工が容易になるような直線的で、細く、長いCNTへの金属内包およびその構造制御を目的としている。固液界面接触分解法というエタノール液体中での通電加熱による熱分解反応によってCNTを生成する手法に、透過電子顕微鏡用の観察メッシュを電極の陰極側に設置したところ、アーク放電にみられる陰極点がメッシュに確認され、さらにメッシュの一部が融けてCNTに内包されることを見出した。そこで陰極点について検討し、強磁性金属であるNi、強磁性体金属を含んだステンレス合金(SUS304)および銅ニッケル(Ni-Cu)を内包したCNTの創成と構造解析、成長機構解明についての研究を行った。

### 第一章 序論

本章において、カーボンナノチューブとその中空部分への様々な物質の内包による効果について述べた。特に、金属内包カーボンナノチューブの生成法についての文献をまとめ、その応用に関して論じ、本研究の目的について明らかにした。

### 第二章 固液界面アーク放電とカーボンナノチューブについて

固液界面アーク放電法については、装置の構成について紹介し、陰極点の放電現象について検討考察を行った。実験は直流電流源に接続された電極とシリコン基板の間に扇形に加工された金属メッシュまたは金属箔を挟み閉回路を構成する。この回路を石英ガラス容器に満たされたエタノール溶液に潜水させ、直流電流を通電する事でSi基板を固定している陰極と陽極間でアーク放電を発生させる。この時、陰極側に設置された金属メッシュまたは金属箔の先端部分でアーク放電の陰極点が生じ、この陰極点の発生した箇所で金属内包CNTが創成される。

Niメッシュを用いた電圧(V)-電流(I)特性には絶縁状態からオーミック領域、飽和領域、増加特性領域といった暗流領域が表れた。更に、火花放電を経てグロー放電・遷移領域へと移行し、振動領域からアーク放電に至っている。振動領域やアーク放電時には陰極点が観測され、スパッタを伴って陰極点はメッシュを破壊しつつ約44 cm/sの速度で移動していた。また、Mckeownの式より近傍の空間電荷層には $E_c=7.5 \times 10^6$  V/cm から  $E_c=1.25 \times 10^7$  V/cm 程度の空間電荷電界が印加されていると計算された。また、空間電荷領域hは5 nm から 35 nm 程度であると見積もられ、エタノール気体中における平均自由行程 $\lambda=45$  nmと近い値を示した。

放電の発光スペクトルからは、プランクの放射則より発光部分の温度をもとめ、約1270 K( $I_{ac}=3.0$  A時)から約1730 K( $I_{ac}=5.0$  A時)の温度領域であることを明らかにした。この温度領域に関して各金属蒸気とエタノール分子についてSahaの式より熱電離度を計算したところ、 $1.0 \times 10^8$  m<sup>-3</sup>程度と少ないためCNTの成長は熔融した触媒金属より炭素原子が析出することで進むものと推察される。

### 第三章 Ni 内包カーボンナノチューブ

固液界面アーク放電によって直線的な Ni 内包 CNT の創成については、アーク放電によって損傷した Ni メッシュを走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 観察によって CNT 生成箇所を探し、透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) 観察によって高倍率観察を行った。観察された代表的な Ni 内包 CNT における内包された Ni の直径は約 10 nm、長さは約 170 nm であり、その直径に対する長さの比率であるアスペクト比は約 17 である。また、内包された金属が Ni であることをエネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX) により同定し、ナノビーム電子回折によって fcc の単結晶であることを示した。

創成された Ni 内包 CNT の電流依存性に関して統計をとったところ、アーク電流を  $I_{ac}=3.0\text{ A}$  から  $5.0\text{ A}$  にすることで直径を 5 nm から 20 nm に、長さを 25 nm から 120 nm に変化させることが可能であると判明し、 $I_{ac} = 4.5\text{ A}$  において最大アスペクト比が 50 であることを示した。

アーク放電による加熱時間を  $t_c = 1\text{ s}$  と  $30\text{ s}$  に変えて実験を行ったところ、 $t_c = 1\text{ s}$  ではアモルファスカーボンに覆われた Ni 微粒子が、 $t_c = 30\text{ s}$  では粒径 40 nm 程度の Ni 微粒子が根本部分のみグラファイトに覆われて堆積していた。これより Ni 内包 CNT の成長機構として、CNT の内壁圧による軸方向への伸長と VLS (Vapor-Liquid-Solid) 機構および表面拡散機構が組み合わさること、空間電荷電界による電界張力による伸長作用の 2 つが関わっていると考察した。顕微ラマンの評価では HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) や MWCNT の文献値と比して、MWCNT に類似するラマンスペクトルを得た。

### 第四章 固相分離合金内包カーボンナノチューブ

陰極点を発生させる金属メッシュをステンレス (SUS304) 合金メッシュに変更し、固液界面アーク放電法により実験を行った。V-I 特性は Ni メッシュの場合と同様の特性を得た。アーク放電の発光スペクトルにおいて連続スペクトルと線スペクトルが確認された。連続スペクトルから 1450 ~ 1770 K の融点程度の温度領域を持つこと、実験中に生じるスパッタより発せられる線スペクトルの内 Fe I 線種から 3066 K と 6645 K の 2 種類の温度を有する結果を得た。3066 K のスパッタが発生した場合、固相分離合金内包カーボンナノ構造体 (Stainless Alloy with Solid Phase Separation filled Carbon Nano-structure, SASPS-CNS) が得られ、6645 K のスパッタが発生した場合、固相分離合金内包カーボンナノチューブ (SASPS-CNT) が創成された。この線スペクトルは Cr のイオン化エネルギーが他の元素より小さいことから、Cr のイオン化によって引き起こされたと考えられる。SASPS-CNS は 3 つの相を持ち、Fe と Cr の酸化物と合金に分かれていた。SASPS-CNT の場合も同様に 4 つの相に分離されており、直線的な構造を持っていた。SASPS-CNT の場合、EDX 元素分析より、Cr が固相分離の要因として Fe-Cr-Ni の合金状態図に着目し考察したところ、Ni と Cr の共晶系における偏析による相分離現象であることを提唱した。

### 第五章 銅ニッケル合金カーボンナノチューブ

銅ニッケル (Ni-Cu) 合金内包カーボンナノ/マイクロチューブ (Carbon Nano/Micro-tube, CNMT) の創成に関して述べた。Ni-Cu 合金内包 CNMT の創成には Ni-Cu 箔 (Ni; 42 ~ 48%, Mn; 0.5 ~ 2.5%, Cu; balance, 20  $\mu\text{m}$  厚) を用いた。創成の際、他の金属での実験と比較して V-I 特性の振動領域が非常に広がっていた。低融点金属である Cu が加わったことで電界放射型のアーク放電の成分が増え、陰極点の移動が大きくなったため大量創成を実現した。Ni-Cu 合金内包 CNMT は、その直径と長さが Ni 内包 CNT の 10 倍近く、直径は 20 ~ 540 nm、長さは 2 ~ 17  $\mu\text{m}$  と非常に細くて長い CNT が創成できた。内包された Ni-Cu 合金は fcc 構造の単結晶と一部の多結晶構造となっていた。この Ni-Cu 合金内包 CNMT の 1 本の V-I 特性を測定した結果、Ni-Cu 合金を半分だけ内包した CNMT はオーミック特性を、完全内包した CNMT は絶縁特性を示した。

### 第六章 総論

本章において、第一章から第五章までの内容について本論文を通して有意であると考えられる重要な要素を目的に沿ってまとめた。また、本論文では達成し得なかった課題と今後の応用への期待について言及した。