

論文審査の結果の要旨

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

審査委員：（主査） 教授 鈴木 薫
（副査） 教授 山本 寛 教授 小野 隆
准教授 松田 健一

炭素原子が六員環ネットによって円筒状に自己組織化するカーボンナノチューブ(CNT)は、炭素棒を電極とした気中のアーク放電法を用いて生成されたが、気中へ拡散するため回収は困難であった。また、電極の炭素棒に様々な異種金属を混合することによってCNTの中空の部分に様々な金属が内包される。金属内包CNTは、多層CNT(MWCNT)に鉛やパラジウムなどが内包され、水素吸蔵材料やナノ温度計などへの応用が試みられている。しかし、CNTの先端にキャップされたものが多く、完全に充填された事例は少ない。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)が主に用いられており、これを単結晶金属として内包できれば磁気記憶素子や磁気力顕微鏡(MFM)用の探針としての応用が期待される。

申請者は液体のエタノールと固体のシリコン(Si)基板における界面でのアーク放電により、CNTの大量生成を目指した。さら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することにより、アーク放電にみられる陰極点がメッシュに確認され、メッシュの一部が融けてCNTに内包されることや、陰極点がメッシュ上を移動するため金属内包CNTが残留することを見出した。そこで陰極点が形成されるメッシュとして、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検証を行った。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ために、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、長い金属内包CNTの創成と、その構造制御を意図して行われたものである。

本論文は全六章から構成されている。

第一章は序論であり、研究の背景とし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ている。特に、金属内包カーボンナノチューブの生成法や成長機構についてまとめ、その応用に関して論じている。本研究の目的としては、強磁性金属を内包した直線的で、細く、長いCNTを創成することであるとしている。これを実現するために、固液界面アーク放電法という独自の手法を創意したことは評価できる。

第二章では、固液界面アーク放電とカーボンナノチューブについて述べている。固液界面アーク放電法の装置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んだ閉回路で構成されている。これ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というものであり、申請者の工夫が伺える。陰極側に設置された金属メッシュまたは金属箔の尖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金属内包CNTが創成されることを見出している。放電現象の機構を検硬討するために、Niメッシュを用いた電圧(V)-電流(I)特性を測定し、電圧の上昇に伴って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を示す特性を得ている。更に電流を増加させると、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。この電圧波形と電流波形に認められる振動現象が出現する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高速度で移動しており、興味深い現象である。陰極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、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ており、エタノール気体中における平均自由行程に近い値を示している。また、陰極点付近の温度として、約1270 Kから約1730 Kの温度領域であることや、この温度領域における各金属蒸気とエタノール分子の熱電離度が 1.0×10^8 m⁻³程度と計算され、CNTの成長は溶融した触媒金属から炭素

原子が析出することで進行するための概ね妥当な値を得ている。

第三章では Ni 内包カーボンナノチューブについて述べている。固液界面アーク放電によって損傷した Ni メッシュの先端部分を走査電子顕微鏡に付属したエネルギー分散型 X 線分光法により元素分析し、炭素の堆積を確認している。更に、透過電子顕微鏡によって、代表的な CNT の直径は約 10 nm、長さは約 170 nm であり、アスペクト比は約 17 の、長軸方向に面心立方格子 (fcc) 構造の Ni 単結晶が内包されている。先端部分は数層のグラフェンで覆われ、根元部分では約 20 層に拡大しているが、直線的で細く長い単結晶金属内包 CNT が創成されたことを示している。Ni 内包 CNT はアーク電流に依存し、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ことを示した。また、アーク放電による加熱時間が短い時にはアモルファスカーボンに覆われた Ni 微粒子が、放電時間を長くすることによって粒径数十 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おり、更なる時間の経過によって直線的に伸長していることを見出している。これらのことから、Ni 内包 CNT の成長機構は 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、有意な考察をしている。

第四章では固相分離合金内包カーボンナノチューブについて述べている。金属メッシュをステンレス (SUS304) 合金メッシュに変更し、前章と同様な固液界面アーク放電法により金属内包 CNT の創成を行っている。V-I 特性は Ni メッシュの場合と同様に、絶縁領域から暗流領域を経て、火花放電からグロー放電・遷移領域、振動領域、アーク放電領域へと移行している。アーク放電の発光スペクトルにおいて、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や、線スペクトルから 3066 K と 6645 K の温度が観測され、特異な組成分布を有する固相分離合金内包カーボンナノ構造体 (SASPS-CNS) や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。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ることを示している。また、SASPS-CNT においても 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ており、興味深い結果である。

第五章では銅ニッケル合金カーボンナノチューブについて述べている。Ni-Cu 箔を扇形に加工して陰極側に設置し、通電した際の V-I 特性には他の金属と同様に絶縁領域から暗流領域を経て、火花放電からグロー放電・遷移領域、振動領域、アーク放電領域へと移行しているが、振動領域が拡大している。Ni-Cu 合金内包 CNT は直線的で、直径が 20 ~ 540 nm、長さが 2 ~ 17 μm と非常に細くて長いカーボンナノ/マイクロチューブ (CNMT) 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おり、約 40 層のグラファイトに覆われている。この Ni-Cu 合金内包 CNMT の 1 本を切り出し、電極を形成して電気伝導特性を測定したところ、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 は絶縁特性を示すという興味深い結果を得ている。

第六章は総論であり、Ni 内包カーボンナノチューブやステンレスによる固相分離合金内包カーボンナノチューブ及び銅ニッケル合金カーボンナノチューブの創成に関する装置への創意や電気的特性、CNT や内包金属の構造を評価している。また、各章における重要な要素の特徴をまとめ、今後の応用への期待について言及している。

本論文の申請者が行った研究の成果を要約すると、液体のエタノールと固体のシリコン基板の界面にアーク放電を発生させ、陰極に挟んだメッシュや箔の金属をカーボンナノチューブの中空部分へ内包できることを示したことである。また、直線的で細く長いカーボンナノチューブに強磁性体のニッケルや、固相分離合金及び銅ニッケル合金を内包できることを明らかにしている。本研究で創成された金属内包カーボンナノチューブは探針や磁気抵抗デバイスなどの製作に必要な技術開発に資する多くの有益な実験的知見となっている。

このことは、本論文の申請者が自立して研究活動を行い、又はその他の高度な専門的業務に従事するために必要な能力及びその基礎となる豊かな学識を有していることを示すものである。

よって本論文は、博士 (工学) の学位を授与されるに値するものと認められる。

以 上

平成 27 年 9 月 10 日