

金属硫化物ナノワイヤ内包カーボンナノチューブの一段階成長とその特性

One-step growth of carbon nanotubes filled with metal sulfide nanowires and their properties

三重大院工, °小塩 明, 野口 拓也, 白瀬 賢治, 富谷 利信, 宮林 卓史, 小海 文夫

Mie Univ., °Akira Koshio, Takuya Noguchi, Kenji Shirase, Toshinobu Tomitani,

Takashi Miyabayashi, Fumio Kokai

E-mail: koshio@chem.mie-u.ac.jp

【はじめに】カーボンナノチューブ (CNT) の空洞は一次元のナノ空間として, 様々な物質を内包できることが知られている。我々はアーク放電法や化学気相成長 (CVD) 法により, 一段階のプロセスでいくつかの金属ならびに金属化合物内包 CNT を生成することに成功している。例えばアーク放電法では銅ならびに硫化銅内包 CNT (Cu@CNT , CuS@CNT), CVD 法では CuS@CNT や垂直配向硫化ニッケル内包 CNT (Vertically-aligned NiS@CNT : VA- NiS@CNT), 硫化シリコン内包 CNT (SiS@CNT) などが高効率で生成できることを見出している。特筆すべきは一段階のプロセスにも関わらず, これらの内包 CNT すべてが末端から末端まで内包物が途切れることなく満たされており, 極めて高い内包率を実現できる点である。その構造は長尺のナノワイヤを内包した CNT (NW@CNT) であると言える。本発表では金属や金属硫化物ナノワイヤを内包した各々の NW@CNT の成長プロセス, ならびにナノワイヤと CNT の特異な一次元複合構造から発現する構造変化や光学特性などの特徴について報告する。

【実験】アーク放電法による NW@CNT (特に銅の場合) の生成には, 一般的な直流アーク放電装置を用いた。電極には炭素棒を用い, 陽極にのみ穴を開け銅粉末を充填した。 Cu@CNT の場合は水素ガスを用いて, アークプラズマを発生させ陽極の炭素棒と銅粉末を同時に蒸発させた。 CuS@CNT の場合は水素ガスの代わりに, エタノールと二硫化炭素の混合溶液をアルゴンガスでバブリングしチャンパー内に導入し, 同様の方法で放電を行った。CVD 法による NW@CNT の生成には, エタノールを原料としたアルコール CVD 法を用いた。種々の基板を電気炉の中心に設置し排気した後, エタノールと二硫化炭素の混合蒸気を導入し 1100°C 以下の温度で反応を行った。

【結果】アーク放電法ならびに CVD 法で形成される CuS@CNT は極めて内包率が高く, ほぼ 100% であった (Fig. 1(a))。直径は 2 分することができ, 太いもので $100\text{--}500\text{ nm}$, 細いもの (Fig.1(b)) で $2\text{--}50\text{ nm}$ であった。この CuS@CNT と同様に, Cu@CNT もアーク放電法によって高効率生成が可能である。CVD 法によって形成される NiS@CNT の内包率は約 80%, 長さは約 $3\text{ }\mu\text{m}$ で長尺ではないが, 基板に垂直に成長させることができる (Fig.2(a)(b))。この垂直配向構造をそのまま樹脂フィルムに包埋することで, 内包物の元素分析を可能にした。Fig.3 は CVD 法によって生成した SiS@CNT である。反応温度が高くなると外径は太くなったが, 内包されたナノワイヤ部分の直径 (約 10 nm) は変化がなかった。酸素中の熱処理により外側の CNT を除去すると, 黒色から灰色に変化した。熱処理直後の低倍率 TEM 観察では, 一次元のナノワイヤ構造を確認することができた。しかし熱処理後の生成物をエタノールに保存しておく, 溶解することが分かった。これらの結果と電子線回折の結果から, 不安定な SiS_2 ナノワイヤが内包されていると考えられる。

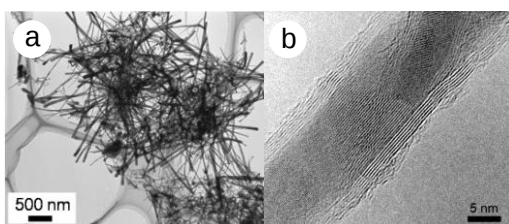


Fig. 1 (a) Typical and (b) high-magnification TEM images of CuS@CNTs .

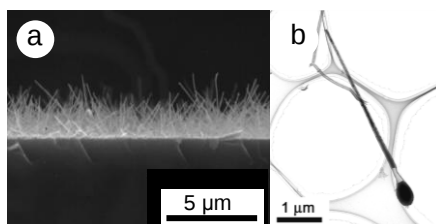


Fig. 2 (a) A cross-sectional SEM image of vertically-aligned NiS@CNTs and (b) a TEM image of single NiS@CNT .

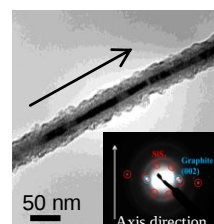


Fig. 3 A single SiS@CNT and its electron diffraction pattern.