

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 23 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390030

研究課題名(和文) 強磁性金属内包カーボンナノチューブによる機能性繊維の作製

研究課題名(英文) Fabrication of functional fiber using carbon nanotubes encapsulating ferromagnetic metal nanowires

研究代表者

佐藤 英樹 (Sato, Hideki)

三重大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40324545

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、強磁性金属である鉄を内包するカーボンナノチューブ(Fe@CNT)が優れた磁気特性を示すことに注目し、これを様々な磁気応用に供することを目的として、(1) Fe@CNTの磁気特性制御法の確立(保磁力向上)、(2) Fe@CNT繊維の紡績技術確立、の二点に注目して研究を実施した。本研究の結果、Fe@CNT合成用の触媒として大気中酸化させたNi薄膜を用いることにより、その保磁力を2.0 kOe以上に増強可能であることが明らかになった。また、平面基板上に成長させた薄膜状Fe@CNTを樹脂に包埋させることで、その磁気特性を維持したまま平面基板から剥離させたFe@CNTシートの作製に成功した。

研究成果の概要(英文)：Carbon nanotubes that encapsulate ferromagnetic iron nanowire (Fe@CNTs) exhibit remarkably high coercivity due to its high aspect ratio shape. Because of this characteristic, various applications of Fe@CNT have been expected. This study focused on the following two points that are required for the applications: (i) to find out growth conditions of Fe@CNTs that give further enhancement of those coercivity, (ii) to develop methods to fabricate sheets that comprise Fe@CNT fibers. It was found that the coercivity of Fe@CNTs was enhanced to more than 2.0 kOe by using Ni film with oxidation treatment as a catalyst for the growth of Fe@CNTs. In addition, the free-standing Fe@CNT sheet, which was the Fe@CNT film that was not supported by the substrate, was successfully fabricated by embedding the Fe@CNT film on the substrate in resin and detaching the film from it. This Fe@CNT sheet exhibited the same magnetic property as that before the detaching.

研究分野：ナノ材料工学

 キーワード：強磁性金属内包カーボンナノチューブ 鉄ナノワイヤ カーボンナノチューブ繊維 化学気相成長法  
鉄内包カーボンナノチューブシート

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNT)は炭素でできたナノサイズの直径のチューブで、筒状グラフェンの外壁層を持ち、内部は中空である。このCNTの中空部に強磁性金属を内包させれば、CNTに強磁性を付与することができ、様々な磁気応用への展開が期待できる。CNTは強磁性金属である鉄、ニッケル、コバルトなどのいわゆる鉄属金属を触媒として成長する。そのためこれら金属がCNT空洞内に微粒子状に内包されることは良く知られている。筆者らは早期にこの現象に注目し、その磁気特性を調べた。その結果、マイクロ波プラズマCVD法でシリコン(Si)基板上に垂直配向成長させたFe@CNTにおいて、基板垂直方向で約1.0 kOe (80 kA/m)の保磁力が確認された。鉄は代表的な軟磁性材料(=保磁力が小さい強磁性体)であることを考えると、これは極めて高い値である。しかしながらこれらCNT空洞内における鉄の充填率は低く、さらなる磁気特性の向上のためにはCNT空洞内への鉄内包率をさらに向上させる必要があった。

そこで筆者は、有機金属原料であるフェロセン[(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe]を用いるCNT成長法に注目した。この方法では、CNT空洞内に高効率で鉄を内包することが可能である。これにより、成長する個々のCNTの空洞の60%以上に、鉄をナノワイヤー形状で内包させた「鉄内包CNT(Fe@CNT)」(図1)の垂直配向成長に成功した。さらに筆者は、Fe@CNTの成長条件とその磁気特性に関して詳細に検討し、これまでに、Ptを添加することで室温において最大で2.33 kOe (184 kA/m)という、鉄単体としては極めて高い保磁力を実現している。この値は、これまでの文献を参照する限り、世界的にもトップクラスのデータである。他の研究者による理論的検討では、この保磁力は5 kOe (400 kA/m)以上に達する可能性が示されている。これは、希土類系磁石であるサマリウムコバルト磁石より大きな値であり、鉄のみで希土類系磁石なみの強力永久磁石を作製できる可能性がある。

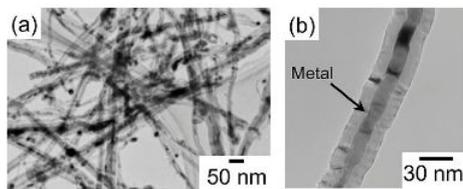


図1 鉄内包CNTの透過電子顕微鏡写真。(a)低倍率観察像、(b)高倍率観察像。

2. 研究の目的

Fe@CNTは、バルクの鉄と異なり高保持力を発現するため、永久磁石となる。逆に、保磁力が低い状態にすれば高透磁率材料となる。さらに、CNT内部の鉄ナノワイヤーはグラフェン層で覆われており、耐酸化性など高い耐候性が期待できる。もしFe@CNTを、

その軸方向を揃えた繊維状に成形(紡績)できれば、極めてフレキシブルで任意のサイズの永久磁石または磁気回路が製作可能である。繊維状であれば、これを編んで布状にしたり、撚ってケーブル状にすることも可能であり、強磁性という機能を有する、従来に無い機能性繊維の作製が可能になる。これらのようなFe@CNTの磁気特性を生かした様々な応用の実現のためには、さらなる磁気特性の向上が求められる。また、適切な方法により、Fe@CNTを繊維状に集積させる(紡績)技術の開発が必要である。そこで本研究では、

- (1) Fe@CNTの磁気特性制御法の確立
- (2) Fe@CNTの紡績技術の開発

の2つを目標とし、実用に堪える強磁性金属内包CNT(Fe@CNT)繊維の作製を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、Fe@CNTを合成する方法として、フェロセンを原料とする熱化学気相成長(TCVD)法を用いた。本方法は、フェロセンが加熱により昇華する性質を利用し、気化させたフェロセンをTCVDリアクタ内に導入し、これを熱分解させることによりFe@CNTを合成させるものである。Fe@CNTは、予め触媒金属薄膜を形成したSi基板上に成長させる。本研究では、Fe@CNTの高効率な合成が必要であるため、原料フェロセンの安定導入が可能なフェロセンリザーバを有するCVD装置を製作した(図2)。合成したFe@CNTの形態観察には走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)を使用し、磁気特性評価には試料振動型磁力計(VSM)を使用した。

Fe@CNTの集合体(繊維)の形成方法として、平面基板上的Fe@CNTを樹脂に包埋させる方法を用いた。このとき、(1)Si基板上に成長した垂直配向をそのまま樹脂で包埋させる、(2)Si基板上に成長したFe@CNTを溶媒に超音波分散させてFe@CNT分散液を作製、これをSi基板上にスプレー堆積したあと樹脂に包埋させる方法を試みた。

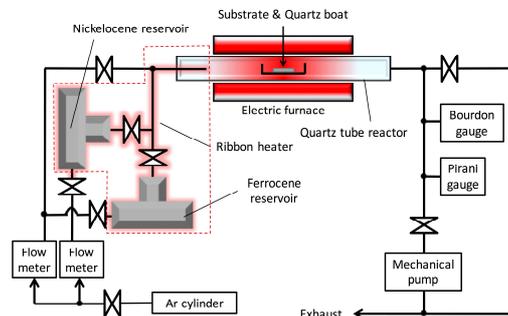


図2 Fe@CNT合成用CVD装置の概略図。

4. 研究成果

- (1) Fe@CNTの磁気特性制御  
触媒金属(Fe)への水素プラズマ処理によるFe@CNT成長への影響

基板上に形成する Fe 薄膜(触媒薄膜)にあらかじめ水素プラズマ処理を施すことにより,成長する Fe@CNT の直径や長さなどのサイズが増加することが確認された(図3)。これは,Fe 薄膜への水素プラズマ照射により鉄薄膜の微粒子化が促進され,微粒子サイズが増加することによる効果であることが明らかになった。これにより,これまで困難であった Fe@CNT のサイズ制御が可能となった。

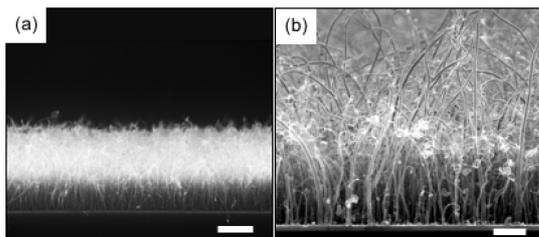


図3 触媒薄膜への水素プラズマ処理により Fe@CNT の成長形態が変化する様子。(a)水素プラズマ処理無し,(b)水素プラズマ処理あり(10 min.)。スケールバーは 2  $\mu\text{m}$ 。

#### Fe@CNT 成長の金属薄膜種依存性

従来触媒金属として用いていた Fe 薄膜以外の Ni,Al,Pt など各種薄膜を基板上に形成し,この薄膜上での Fe@CNT の成長特性を調べた。その結果,Ni および Al 薄膜では比較的高効率に Fe@CNT が成長することが確認された。また,触媒薄膜形成を行っていない SiO<sub>2</sub> 基板表面上でも比較的高効率で Fe@CNT が成長することが確認された。

Ni 上で Fe@CNT 成長が行えることは,Fe-Ni 合金内包 CNT 成長を行う上で有利であると考えられる。そこで,Ni を触媒薄膜に使用した場合における Fe@CNT の成長特性及びその磁気特性を詳細に調べたところ,その成膜方法に大きな影響を受けることが解った。スパッタリング法で成膜した Ni 触媒薄膜を使用すると,Fe@CNT の成長長さが 10  $\mu\text{m}$  を超えることが確認された。さらに,これを大気中酸化処理したものをを用いて Fe@CNT 成長を行ったところ,その磁気特性は Fe 触媒薄膜の場合に比べ大幅に増大し,最大 2.10 kOe 程度に到達する結果を得た(図4)。以上より,Fe@CNT の成長促進および磁気特性向上のどちらの観点からも,Ni を触媒薄膜として用いることが有効であることが確認された。

一方,金属薄膜無しの場合,すなわち SiO<sub>2</sub> 基板表面上でも Fe@CNT が成長することが確認された。これはフェロセンが分解して生成された Fe が基板上に堆積し,これが触媒として作用することによるものと考えられる。この場合,磁気特性は触媒形成ありのものには劣るものの,Fe@CNT の大量合成を行う上で有利である。

#### (2) Fe@CNT 繊維の紡績

Fe@CNT を薄膜状に合成するためには, Si 単結晶などの固体平面基板が不可欠である。

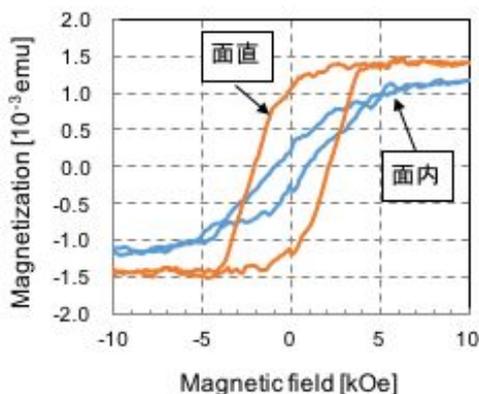


図4 大気中酸化させた Ni 触媒薄膜状に合成した Fe@CNT の磁化曲線。面直方向に 2.10 kOe の保磁力が得られている。

本研究では,この固体表面上の Fe@CNT 薄膜を基板から剥離させ,基板から自立した Fe@CNT シートを作製する方法を検討した。種々の方法を検討した結果, Si 基板上に成長した Fe@CNT を薄膜に酢酸ビニル樹脂を塗布,乾燥させたのち,樹脂に包埋した状態の Fe@CNT を基板から剥離させる方法を用いることで,基板から自立した状態の Fe@CNT シートを容易に作製できることを見出した(図5)。この方法により,従来困難であった Fe@CNT 繊維の作製(紡績)方法を確立した。これは,酢酸ビニル樹脂をマトリックスに用いたものであるので,厳密には紡績により作製した繊維とは言えないが,従来不可能であった Fe@CNT 薄膜が自立したシートとして利用可能になったという点で特筆すべきものである。



図5 基板から自立した Fe@CNT シート。

この Fe@CNT シートの磁気特性を測定したところ,平面基板上に成長している状態と全く同様の面直方向への磁気異方性が維持されていることを確認した。そこで,Fe@CNT シートの磁化方向を任意に制御するための方法を検討した。

具体的な方法として,まず Fe@CNT 薄膜に外力を加えて CNT を一定方向に配向させ磁化方向を制御する方法を試みた。しかしながらこの方法では Fe@CNT の配向制御は困難であることが解った。そこで次に,Fe@CNT を溶媒中に分散させ,これを磁場印加した状態で基板上にスプレー堆積させる方法を試みたところ, CNT が外部磁場方向に配向することが確認された(図6)。さらにその磁気特性を

測定したところ、外部磁場方向に保磁力が増加していることが確認された。図7に示すとおり、磁場印加なしで堆積させた Fe@CNT 薄膜では、面内の各方向 (Para<sub>x</sub>, Para<sub>y</sub>) に対する保磁力にほとんど差が無いのに対し、磁場印加ありで堆積させたものでは、Para<sub>x</sub>, Para<sub>y</sub> の各方向に対する保磁力に明瞭な差が観られる(表1)。以上より、磁場印加を行いながら Fe@CNT をスプレー堆積させる方法で、任意の方法に磁化方向が配向した Fe@CNT 繊維(シート)の作製可能であることが確認された。

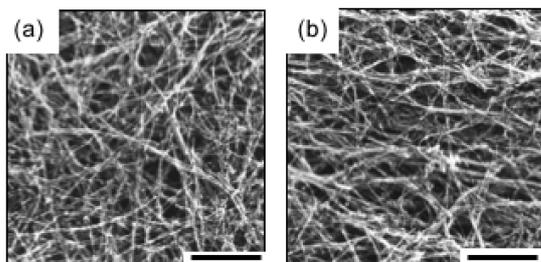


図6 スプレー堆積法により作製した Fe@CNT 薄膜の配向状態の走査電子顕微鏡による観察像。(a)磁場印加無しで堆積,(b)磁場印加しながら堆積。スケールバーは 2 μm。

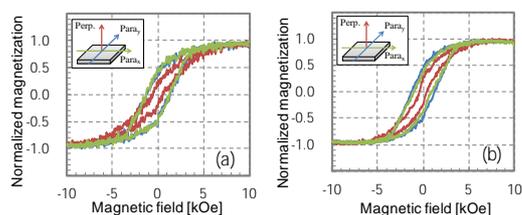


図7 スプレー堆積法により作製した Fe@CNT 薄膜の磁化曲線。(a)磁場印加無しで堆積させた Fe@CNT 薄膜。(b)磁場印加しながら堆積させた Fe@CNT 薄膜。

表1 スプレー堆積法により作製した Fe@CNT シートの各方向に対する保磁力

磁場印加	Perp. [kOe]	Para <sub>x</sub> [kOe]	Para <sub>y</sub> [kOe]
なし	0.53	1.27	1.30
あり	0.42	0.96	1.28

以上、本研究で得られた成果は以下のとおりとなる。

高保磁力の Fe@CNT を高効率で合成するための条件を決定することができた。

保磁力 2.10 kOe を有する Fe@CNT を得ることができた。

自立した Fe@CNT シートの作製法を開発し、その磁気特性制御するための指針を得ることができた。

以上の成果に基づき、今後はより高保磁力を有し、かつ磁化方向が制御された Fe@CNT シートの作製を行い、これを使用したフレキシブル永久磁石の実現、およびその各種用途への応用を目指す。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計6件)

Eisuke Tamaki, Hideki Sato, Nobuo Kubonaka, Yuji Fujiwara, Catalyst film preparation for efficient growth of carbon nanotubes filled with iron nanowires, Journal of Vacuum Science & Technology A, 査読有, 34, 2016, 02D105(6 pages).

Nobuo Kubonaka, Hideki Sato, Yuji Fujiwara, Influence of Underlayer on Growth of Carbon Nanotubes Filled with Iron Nanowires, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 査読有, 13, 2015, 295-300.

Hideki Sato, Nobuo Kubonaka, Atsushi Nagata, Yuji Fujiwara, Effect of hydrogen plasma irradiation of catalyst films on growth of carbon nanotubes filled with iron nanowires, Journal of Vacuum Science & Technology A, 査読有, 32, 2014, 2B102(7 pages).

Hideki Sato, Atsushi Nagata, Nobuo Kubonaka, Yuji Fujiwara, Control of Magnetic Properties of Carbon Nanotubes Filled with Iron, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 52, 2013, 11NL03(6 pages).

[学会発表](計24件)

Eisuke Tamaki, Hideki Sato, Nobuo Kubonaka, Yuji Fujiwara, Preparation of catalyst film for efficient growth of carbon nanotubes filled with ferromagnetic metal, The 13th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes, 2015.7.10, 京都リサーチパーク(京都府・京都市)

瑞樹 永祐, 佐藤 英樹, 笠原 一希, 藤原裕司, ニッケロセンを用いた強磁性金属内包カーボンナノチューブ成長, 2015年 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015.9.16, 名古屋国際会議場(愛知県・名古屋市)

Eisuke Tamaki, Hideki Sato and Yuji

Fujiwara, Control of Crystal Structures of Ferromagnetic Metal Nanowires Encapsulated in Carbon Nanotubes for Tuning of Their Magnetic Properties, 10th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '15 (ALC'15), 2015.10.28, くにびきメッセ(島根県・松江市)

久保中 伸雄, 佐藤 貴之, 佐藤 英樹, 藤原 裕司, 鉄内包カーボンナノチューブシートの作製と磁気特性評価, 第47回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2014.9.4, 名古屋大学(愛知県・名古屋市)

久保中 伸雄, 佐藤 英樹, 濱口 真, 藤原 裕司, 鉄内包カーボンナノチューブ成長における下地層の影響, 2014年 第61回応用物理学会春季学術講演会, 2014.3.17, 青山学院大学(神奈川県・相模原市)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: 直列に配向させた繊維状カーボンナノチューブ製造方法

発明者: 佐藤英樹, 水島悠貴, 古松佑介

権利者: 三重大学

種類: 特許

番号: 特願 2016-043335

出願年月日: 平成 28 年 3 月 7 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eds-m.elec.mie-u.ac.jp/top.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 英樹 (SATO, Hideki)

三重大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 40324545