

令和元年6月6日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04899

研究課題名(和文) 鉄内包カーボンナノチューブの集合体形成によるフレキシブル永久磁石の創製

研究課題名(英文) Fabrication of flexible permanent magnet by aggregate formation of iron-filled carbon nanotubes

研究代表者

佐藤 英樹 (Sato, Hideki)

三重大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40324545

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、磁気特性に優れた鉄内包カーボンナノチューブ(Fe@CNT)を用いた、高性能でフレキシブルな永久磁石の作製を目的とし、(1)Fe@CNTの磁気特性向上、(2)磁気特性が制御されたFe@CNTバルクの作製に必要な高効率Fe@CNT集積化法、について研究を行った。その結果、酸化ニッケル触媒薄膜を用いることで、従来よりも優れた磁気特性を有するFe@CNTの合成に成功した。また、気体放電を使用する新規CNT配向堆積法を開発、配向したFe@CNTフィラメントが形成できることを確認した。以上の結果より、高い磁気特性を有するFe@CNTの集積化が可能であることが実証された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

鉄内包カーボンナノチューブ(Fe@CNT)は優れた磁気特性を有しており、このFe@CNTでバルク集合体を作製できれば、軽量で柔軟性を有する、従来にない特徴を有する永久磁石を作製することが可能となり、様々な電気機器の高性能化に貢献することができる。しかしながら、Fe@CNTを集積化してバルクを作製することは従来不可能であった。本研究成果は、このFe@CNTのバルク作製が可能であることを初めて示したものであり、Fe@CNTによる高性能永久磁石実現の端緒を開くものである。

研究成果の概要(英文)：Iron-filled carbon nanotubes (Fe@CNTs) show excellent magnetic properties such as high coercivity. It is expected that formation of bulk comprising the Fe@CNTs enables creation of a flexible and lightweight permanent magnet, which realize enhancement of performance and low power consumption of various electrical equipments such as motors. This study focused on the following two points to realize the fabrication of the Fe@CNT bulk magnet: (i) to synthesize the Fe@CNTs with higher magnetic property, (ii) to develop the method for fabrication of Fe@CNT bulk material. We confirmed that the coercivity of Fe@CNTs can be enhanced by using oxidized nickel catalyst film. In addition, we developed the novel method for the efficient formation of filaments that comprise aligned Fe@CNTs using gas discharge breakdown. The results of this study indicate that the formation of the formation of bulk comprising Fe@CNT with high coercivity is possible.

研究分野：ナノ材料工学

キーワード：鉄内包カーボンナノチューブ 永久磁石 集合体形成 化学気相成長法 高保磁力

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNT)の中空部に強磁性金属である鉄が高アスペクト比のナノワイヤ形状で内包された鉄(Fe)内包CNT(Fe@CNT)(図1)は、高い保磁力(=永久磁石の安定性を示す数値)を示す。さらにCNTの外層のグラファイト層は、その空洞内に内包される鉄ナノワイヤが大気に曝されるのを防ぎ、その酸化や腐食を防ぐ保護層として働く。そのため、これを集積化してそのバルクを形成することができれば、優れた磁気特性を有し、かつ軽量で柔軟性を有する永久磁石を作製できる可能性がある。このような特性を有する永久磁石は現在のところ存在せず、これが実現できれば、様々な電気機器の高性能化と軽量化を実現できる可能性がある。さらに、Fe@CNT繊維は鉄と炭素のみで構成されており、これにより高性能な磁石を作製できれば、希少な元素を利用しなくても高性能な磁石を作製できる可能性があり、これは元素戦略の観点からも有用である。

筆者らは、強磁性ナノワイヤ内包CNTの優れた磁気特性に早期から注目し、フェロセン $[(C_5H_5)_2Fe]$ を原料に用いた熱CVD法による、Fe@CNTの合成とその磁気特性制御に関する研究を実施、プラチナ(Pt)を添加することで、室温中で最大で2.3 kOe(184 kA/m)という極めて高い保磁力を実現した。しかしながら、コスト低減や元素戦略の観点から、Ptのような貴金属を使用せずに高保磁力を実現することが望まれており、また実用の観点からは、更なる保磁力の向上が求められる。さらに、Fe@CNTを集積化してバルクにするための方法は確立しておらず、またこれについての研究もこれまでほとんど行われていなかった。筆者らのグループではこれまで、スプレー堆積法により形成したFe@CNT薄膜を樹脂包埋する方法で、Fe@CNTの優れた磁気特性を維持しつつ、これを集合体に成型したFe@CNTシートの作製に成功した。

これは、Fe@CNTが繊維状に密集したシートであるが、Fe@CNTが単に集合体を形成しているのみならず、その磁化方向が制御されていることが特徴である。しかしながら、この方法ではCNTの配向性がまだ十分ではなく、さらなる改善が必要である。またシートの生成効率が極めて低く、これでバルクを作製するためには、その作製効率を劇的に向上させる必要がある。

以上のように、現状でFe@CNTのバルク磁石を作製するためには、解決すべき多くの課題が山積している状況であった。

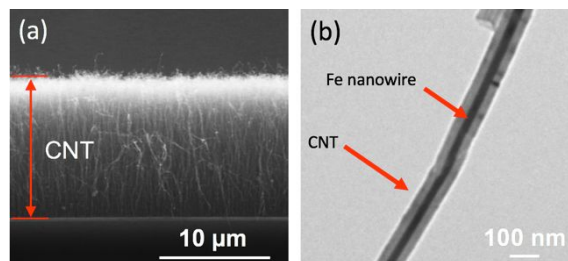


図1 (a) シリコン基板上に成長させた垂直配向Fe@CNTの断面走査電子顕微鏡観察像、(b) 1本のFe@CNTの透過電子顕微鏡観察像。

2. 研究の目的

前述のとおり、Fe@CNTのバルク磁石の実現のためには、Fe@CNTの磁気特性向上とともに、Fe@CNTの集積化を高効率で行うことが可能な方法の開発が必要である。とりわけ、Fe@CNTを集積化した状態でもその優れた磁気特性を発揮させるためには、Fe@CNTの配向方向を制御しつつ、これを集積化しバルク形成を行う方法の確立が急務であった。

前述の背景を踏まえ、本研究は、Fe@CNTのバルク磁石の実現のための基礎検討として、Fe@CNTの成長条件がその磁気特性に及ぼす影響の解明と磁気特性のさらなる向上、高配向性を有するFe@CNT繊維を高効率で形成する方法の検討、

の2点に着目し、を行うことを目的とした。Fe@CNT繊維形成は、シート状もしくは糸状の形態でFe@CNTを集積化することを想定した。これらが高効率で生成できれば、シートを重ねる、糸を束ねるなどして容易にバルク状のFe@CNTを作製することが可能になる。

3. 研究の方法

Fe@CNTを合成する方法として、本研究ではフェロセン $[(C_5H_5)_2Fe]$ を原料とする熱化学気相成長(TCVD)法を用いた。フェロセンは、150℃程度に加熱すると昇華するため、アルゴンなどのキャリアガスを用いることでCNT成長を行うTCVDリアクタ内への導入が可能となる。気化したフェロセンをTCVDリアクタ内で熱分解することによりFe@CNTの原料となる炭素と鉄が生成される。これらが、予め触媒金属薄膜を形成した熱酸化膜付きSi基板の上に到達することで、Fe@CNTがこの基板の上に成長する。本研究で用いた装置は、筆者らが独自に開発したものであり、その特徴はフェロセン導入系が独立した加熱機構とキャリアガス導入系を有している点である(図2)。これにより原料フェロセンのCVDリアクタへの安定導入が可能となり、安定したFe@CNT合成が可能となった。触媒薄膜(FeまたはNi)の成膜は真空蒸着法で行った。成膜時の膜厚は水晶発振式膜厚計を用いて制御した。合成したFe@CNTの形態観察には

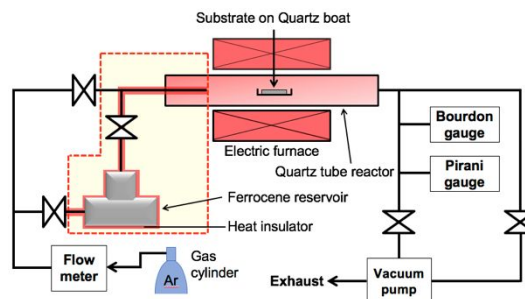


図2 Fe@CNT合成用CVD装置の概略図

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、本研究では以下の2つの方法を用いた。

スプレー堆積法によるCNTシート形成法

気体放電によるCNT集積化法

の方法では、熱酸化膜付きSi基板に成長した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基板にエアスプレーで堆積させ、乾燥させて溶媒を除去することでFe@CNTシートとした。の方法は、前述のスプレー堆積法によるFe@CNT集積化法とは異なるアプローチであり、気体放電によりFe@CNTを分散させ、これを電界中で繊維にするという、筆者が初めて見出したユニークな方法(気体放電誘起ドライスピニング法)によりCNT繊維の作製を行うものである。この方法は、Fe@CNTに限らず、様々なCNTやナノワイヤ状物質を繊維化する方法として利用できる可能性がある。本方法により、Fe@CNTのより高効率な集積化が行えることが期待できる。

4. 研究成果

(1) Fe@CNTの磁気特性向上: 触媒薄膜調製条件依存性

Fe@CNT成長用の触媒薄膜として、従来はFe薄膜が使用されていた。筆者らの先行研究の結果、触媒薄膜の材料としてFeの代わりにニッケル(Ni)を使用し、さらにこれに酸化処理を施すと、保磁力が大きく向上することが明らかになった。そこで本研究では、種々の条件で酸化させたNi薄膜をFe@CNT成長用触媒として用い、成長したFe@CNTの形態(長さ、直径、ナノワイヤ内包率)と磁気特性の関係を詳細に調べた。

触媒酸化温度依存性

まずNi触媒の酸化温度に対する依存性を調べた。酸化時間は60分とし、酸化温度を室温から600の範囲で変化させ、それぞれの酸化条件で処理したNi触媒薄膜におけるFe@CNTの成長特性と磁気特性を比較した。

成長特性に関しては、Ni触媒の酸化処理を行わない場合には、CNT膜厚(SEM断面観察によるCNT長さ: 図1(a)の矢印で示した部分)はおおよそ14 μm であったのに対し、100 $^{\circ}\text{C}$ の温度でNi触媒の酸化処理を行うと、CNT膜厚が9 μm 程度まで減少した。酸化温度をさらに上昇させると、CNT膜厚のばらつきが大きくなるものの、膜厚の平均値には大きな変化は観られず、その大きさはおおよそ7~10 μm の範囲で分布していた。

磁気特性に関しては、どの条件でも基板面直方向と基板面内方向で明瞭な磁気異方性を示し、基板面内方向と比較して基板面直方向の保磁力が高くなった。基板面直方向の保磁力は酸化温度200 $^{\circ}\text{C}$ ~300 $^{\circ}\text{C}$ で最大となり、このときの保磁力は2.20 kOeに達した。この値は、これまでに筆者が報告した、Fe触媒薄膜に貴金属であるPtを添加して成長させた鉄内包CNTが示す最大の保磁力に匹敵する値である。つまり、従来は貴金属を用いなければ得られなかった高保磁力が、非貴金属触媒を用いても実現できることを示している。

触媒酸化時間依存性

次にNi触媒の酸化時間に対する依存性を調べた。酸化温度は300 $^{\circ}\text{C}$ で固定し、酸化時間を0~60 minの範囲で設定し、それぞれの酸化時間で処理したNi触媒薄膜におけるFe@CNTの成長特性と磁気特性を比較した。

成長特性に関しては、酸化温度依存性の結果において観られたのと同様に、Ni触媒の酸化を行うと、酸化を行わない場合(膜厚14 μm)と比較して鉄内包CNTの膜厚が減少した。このとき、CNT膜厚のばらつきも大きく増加した。

磁気特性に関しては、基板面直方向の保磁力は酸化時間10分で保磁力が1.8 kOeまで増加するものの、これ以降は酸化時間にはほとんど依存せずほぼ一定の値を示した。このとき、保磁力のばらつきは酸化時間が長くなると大きくなる傾向が観られた。飽和磁気モーメントについては、酸化時間が長くなるにつれ減少し、さらにそのばらつきが大きくなる傾向を示すことが確認された。

(2) Fe@CNTの集合体形成

Fe@CNTで磁石を作製するための方法として、前述したとおり本研究ではスプレー堆積法によるCNTシート形成法、および気体放電によるCNT集積化法を検討した。以下にその結果について記述する。

スプレー堆積法によるCNTシート形成法

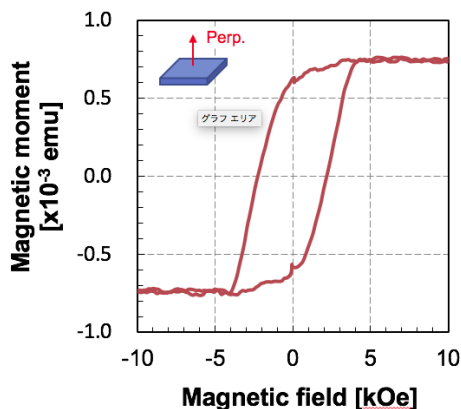


図3 Ni触媒薄膜状に合成したFe@CNT面直(Perp.)方向の磁化曲線。2.2 kOeの高保磁力が得られていることが確認できる。

筆者は先行研究で、外部磁場を印加しながら CNT をシリコン基板上にスプレー堆積することで、Fe@CNT が磁場印加方向に配向し、保磁力もこの配向方向に対して高い値を示す、すなわち磁気異方性を制御できることを確認した。本研究では、これをさらに詳細に検討し、Fe@CNT の磁気異方性制御に適したスプレー堆積条件の検討を行った。まず 0~500 mT の範囲で印加磁場の大きさを変化させて、磁場印加方向 (Para.Y 方向) に対する保磁力 $H_{c\parallel}$ と、これに垂直な基板面内方向 (Para.X 方向) に対する保磁力 H_c の比 $H_{c\parallel} / H_c$ を評価した。その結果、印加する外部磁場の強度ほぼ比例して、 $H_{c\parallel} / H_c$ 比が増加することを確認した。およそ 500 mT の印加磁場で $H_{c\parallel} / H_c = 1.5$ に達した (図 4)。これは従来の値の 1.3 を上回るものである。使用装置の制限により、これ以上の強度での磁場印加は行うことができなかったが、本研究の結果は、印加する外部磁場強度を単純に大きくすることで、さらなる配向性の向上が期待できることを示している。一方、印加する外部磁場がある一定以上でなければ、保磁力の配向は見られないことが分かった。これは Fe@CNT と溶媒の間の相互作用、あるいは複数の Fe@CNT 間の相互作用など Fe@CNT の磁場による配向を妨げる要因が存在していることを示している。これらは、使用する溶媒の性質や Fe@CNT の分散状態がその磁場による配向制御に影響していることを示唆しており、これらの影響を今後明らかにすることで、さらなる配向性の向上に寄与すると考えられる。

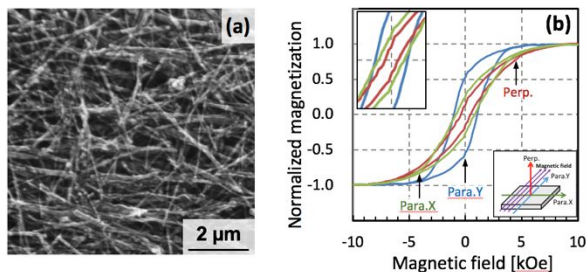


図 4 (a) 磁場を印加しながらスプレー堆積法で Si 基板上に形成した Fe@CNT 薄膜の SEM 観察 (b) (a) の Fe@CNT 薄膜の各方向に対する磁化曲線。Perp.X 方向と Perp.Y 方向の最大保磁力比 1.5 が得られている。

気体放電による CNT 集積化法

前述の通り、この方法は、気体放電により Fe@CNT を分散させ、これを電界中で繊維にする方法である。図 5 に、気体放電による Fe@CNT フィラメント形成実験に用いた電極構造と、実際に電極間に発生している気体放電の様子を示す。Fe@CNT を平行平板電極の陰極側に塗布し、この電極間に Ar ガス雰囲気中で直流電圧を印加し、気体放電を発生させることで電極間に CNT フィラメントが形成される。電極間に形成された Fe@CNT フィラメントの様子を図 5 (b) に示す。Fe@CNT が繊維状に連なり形成された、Fe@CNT フィラメントが多数、電極間に架橋している様子が確認できる。これらのフィラメントは、その延伸方向に配向した多数の Fe@CNT により形成されており、その磁気特性もフィラメントの延伸方向に大きな磁気異方性を示すことが期待できる。しかしながら、現在のところ、その磁気特性を確認するには至っていない。その理由として、延伸した Fe@CNT フィラメントの取り出しが難しいことが挙げられる。本方法で作製した Fe@CNT フィラメントの強度は現状では十分ではなく、VSM による磁化測定を行うためにはフィラメントの取り出し方に工夫が必要である。これはすなわち、このフィラメントをどのように束にして、さらにこれをどのようにバルク化するかという課題と直結している。現在、フィラメントの取り出しに適した電極構造を作製、実際にフィラメントの取り出し実験を行っているところであり、まもなく磁気特性に供するためのフィラメント集合体の作製が行える見込みである。

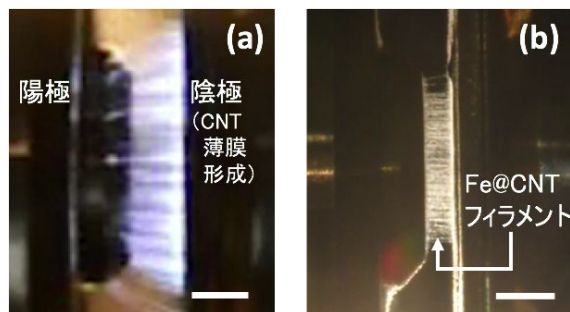


図 5 (a) Ar 雰囲気中で電極間に電圧を印加して発生した気体放電。(b) (a) の気体放電の後に電極間に計背された Fe@CNT フィラメント。多数のフィラメントが電極間を架橋している。

以上をまとめると、次のとおりとなる。

- (1) Fe@CNT の磁気特性向上に関して、酸化 Ni 薄膜触媒を用いることで、これまで 2.2 kOe の保磁力を達成した。これはプラチナなどの貴金属を使用した場合に得られる保磁力に匹敵する値である。
- (2) Fe@CNT の集合体形成に関しては、スプレー堆積法による Fe@CNT シート作製では、磁場印加による磁気異方性制御方法をほぼ確立した状態である。課題としてシート作製効率が低いことが挙げられ、これを解決することができれば今後極めて有用な Fe@CNT シート作製方法になると期待される。上記課題解決のため、気体放電による CNT 集積化法による CNT 集積化を試みた。これにより、高効率に Fe@CNT フィラメントを作製することに成功した。現在、これによる Fe@CNT バルク作製に向けた研究が進行中である。本研究期間では、目標である Fe@CNT バルク磁石の作製に到達することはできなかったが、

これに向けた道筋はできている状況である。今後も引き続き本研究を継続し、早期の目標達成を目指す。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

Seiji Funaki, Yuuki Mizushima, and Hideki Sato, Elongation and resistance change of carbon nanotube filaments formed by gas discharge breakdown, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 58, No. 1S, 2019, SAAE05 (5 pages).
DOI: 10.7567/1347-4065/aaec12

Yuuki Mizushima, Hideki Sato, Observation of carbon nanotube filament bridging induced by gas discharge breakdown between electrodes, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 57, No. 1S, 2017, 01AF09 (5 pages).
DOI: 10.7567/jjap.57.01af09

Hideki Sato, Yuuki Mizushima, and Yusuke Komatsu, Interelectrode bridging of carbon nanotube fibrous assembly induced by gas discharge breakdown, Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 110, 2017, 033101 (4 pages).
DOI: 10.1063/1.4973994

佐藤英樹, 気体放電を利用した繊維状カーボンナノチューブ作製プロセス, ケミカルエンジニアリング, 査読無, 2017, 62 巻, 2017, 22-27 .

[学会発表] (計 31 件)

Masatoshi Hiromura, Seiji Funaki and Hideki Sato, High Efficiency Formation of Carbon Nanotube Filaments Induced by Gas Discharge Breakdown using Metal Needle Electrode, 11th International Symposium in Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2019), Mar. 20, 2019, Nagoya Institute of Technology (Naogoya, Japan)

廣村雅俊, 船木星志, 佐藤英樹, 気体放電によるカーボンナノチューブフィラメント形成における電極形状の影響, 2019 年 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 2019.03.10, 東京工業大学 (東京都・目黒区)

岡昌良, 飯田望, 佐藤英樹, 藤原 裕司, 積層触媒薄膜上に成長させた強磁性金属ナノワイヤ内包カーボンナノチューブの磁気特性, 第 45 回炭素材料学会年会, 2018.12.05, 名古屋工業大学 (愛知県・名古屋市)

廣村雅俊, 船木星志, 佐藤英樹, 金属針電極を用いた気体放電によるカーボンナノチューブフィラメント形成, 2018 年 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 2018.09.20, 名古屋国際会議場 (愛知県・名古屋市)

飯田望, 佐藤英樹, 藤原 裕司, 鉄内包カーボンナノチューブの磁気特性の酸化ニッケル触媒膜厚依存性, 2018 年 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 2018.09.18, 名古屋国際会議場 (愛知県・名古屋市)

Hideki Sato, Funaki Seiji, Mizushima Yuuki, Fabrication of Carbon Nanotube Fibrous Assembly by Gas Discharge Breakdown, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials Processing, Fabrication, Properties, Applications, July 10, 2018, Cite des Sciences et de l'industrie (Paris, France) (Invited)

船木星志, 水島悠貴, 飯田望, 佐藤英樹, 気体放電によって電極間に形成された鉄内包カーボンナノチューブフィラメント, 2018 年 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018.03.19, 早稲田大学西早稲田キャンパス (東京都・新宿区)

飯田望, 佐藤英樹, 藤原 裕司, 鉄内包カーボンナノチューブの短尺化が磁気特性に及ぼす影響, 2018 年 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018.03.19, 早稲田大学西早稲田キャンパス (東京都・新宿区)

Seiji Funaki, Yuuki Mizushima and Hideki Sato, Change of Electric Resistance of Carbon Nanotube Filaments Formed by Gas Discharge Breakdown during those Lengthening Process, 10th International Symposium in Advanced Plasma Science and

its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2018), 2018.03.05, 名城大学 ナゴヤドーム前キャンパス (愛知県・名古屋市)

Hideki Sato, Yuuki Mizushima and Seiji Funaki, Formation of Carbon Nanotube Filaments Induced by Gas Discharge Breakdown, 10th International Symposium in Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2018), 2018.03.05, 名城大学 ナゴヤドーム前キャンパス (愛知県・名古屋市)

船木星志, 水島悠貴, 佐藤英樹, 気体放電により形成される繊維状カーボンナノチューブフィラメントの形態の気体圧力依存性, 第 53 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, 2017.09.13, 京都大学宇治おうばくプラザ (京都府・宇治市)

飯田望, 佐藤英樹, 藤原裕司, 酸化ニッケル薄膜上に成長した鉄内包カーボンナノチューブにおける保磁力増加, 第 53 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, 2017.09.13, 京都大学宇治おうばくプラザ (京都府・宇治市)

Yuuki Mizushima, Seiji Funaki, Hideki Sato, Formation of interelectrode bridging of carbon nanotube filaments by gas discharge breakdown, The 14th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes (ISSP2017), 2017.7.5, 金沢工業大学 (石川県・野々市市)

佐藤英樹, 気体放電によるカーボンナノチューブフィラメント形成, 応用物理学会東海支部, ニューフロンティアリサーチワークショップ, 招待講演, 2017.04.28, 山梨大学 (山梨県・甲府市)

水島悠貴, 佐藤英樹, 気体放電により電極間に形成された架橋カーボンナノチューブフィラメントの電気抵抗のガス圧力依存性, 2017 年 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017.3.14, パシフィコ横浜 (神奈川県・横浜市)

瑞樹永祐, 佐藤英樹, 藤原裕司, 触媒薄膜の酸化が鉄ナノワイヤ内包カーボンナノチューブの磁気特性におよぼす影響, 2016 年真空・表面科学合同講演会 (第 36 回表面科学学術講演会・第 57 回真空に関する連合講演会) 2016.11.29, 名古屋国際会議場 (愛知県・名古屋市)

水島悠貴, 佐藤英樹, 気体の絶縁破壊に伴うカーボンナノチューブの自己整合的架橋現象, 2016 年真空・表面科学合同講演会 (第 36 回表面科学学術講演会・第 57 回真空に関する連合講演会), 2016.11.29, 名古屋国際会議場 (愛知県・名古屋市)

瑞樹永祐, 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磁化方向制御, 2016 年 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016.09.13, 朱鷺メッセ (新潟県・新潟市)

水島悠貴, 佐藤英樹, 気体の絶縁破壊により誘起されるカーボンナノチューブの電極間架橋現象, 2016 年 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016.09.13, 朱鷺メッセ (新潟県・新潟市)

〔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

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 藤原 裕司

ローマ字氏名: (FUJIWARA, Yuji)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。