

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：13904

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630110

研究課題名(和文) ナノメートルサイズのコイルによる電磁誘導現象の観測

研究課題名(英文) Observation of electromagnetic induction phenomena of a nanometer-scale coil

研究代表者

須田 善行 (Suda, Yoshiyuki)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70301942

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノコイル(CNC)は、ファイバ直径が200 nm程度、コイル直径が数百nm～1 μmのソレノイドコイル形状の炭素ナノ材料である。CNCは電磁波吸収特性に優れていることが示されているが、ナノメートルサイズのコイルとしてナノインダクタに應用するという研究はその微小さ故にあまり進んでいない。本研究では集束イオンビーム装置内にて複数のCNCの電気抵抗率を測定した。CNCのコイル直径と抵抗率との相関を見いだした一方で、黒鉛化処理CNCの抵抗率はコイル直径に依存しなかった。モデルを用いてこの理由を検討した。これらの基礎研究はCNCの電磁誘導現象を観察する上で重要な知見である。

研究成果の概要(英文)：Carbon nanocoil is a carbon nanomaterial with solenoid construction. Though, CNCs are shown to be an excellent electromagnetic wave absorption material, the application of CNCs to nano-inductor is not quite advanced yet due to its smallness. I have developed manipulation technique for fixing one CNC on substrate using focused ion beam and measured the electrical resistivity. I obtained the correlation between the coil diameter and resistivity. The resistivity increased with the coil diameter. I compared the resistivity of CNCs with that of graphitized CNCs (GCNCs) which were prepared in argon gas at 2873K. The CNCs with smallest coil diameter had almost the same resistivity with GCNCs, and the resistivity of GCNCs was not changed with their coil diameters. These fundamental experimental results are quite important in order to achieve the observation of the electromagnetic induction phenomena of CNCs.

研究分野：プラズマ材料工学，カーボンナノ材料プロセス

キーワード：電磁誘導 カーボンナノコイル ナノマニピュレーション 電磁石 磁束

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノコイル (CNC) は螺旋構造を有する繊維状の炭素ナノ材料である。この特徴的な構造から、CNC はナノスプリングや電磁波吸収体、燃料電池用電極材料などさまざまな分野への応用が期待されている。しかし、デバイスなどへの応用のためには CNC 一本の機械・電気的特性の測定が不可欠である。これまでに単一の CNC の機械特性や電気特性の報告があり、CNC がバネ定数を持つ「コイルバネ」であること、またその電子伝導が Variable range hopping (VRH) 機構で説明できることが明らかとなっている。

2. 研究の目的

上記背景の元に、申請者は CNC の応用例として CNC の電磁誘導現象を観察することを目的に掲げた。当初に立てた具体的な計画は次の5点である。(1) 基板上への電極パターンニングと電極間への CNC 固定、(2) CNC 電気抵抗の測定および低抵抗化の検討、(3) 微小電磁石の作製および磁場測定、(4) 2系統の電流測定回路 (CNC、微小電磁石) の同期ならびに電磁誘導現象の観測、(5) 高透磁率材料の CNC 内挿入効果の検討。

3. 研究の方法

既に報告された実験では、透過型ならびに走査型電子顕微鏡内で単一の CNC をマニピュレートする手法が用いられた。申請者は新しい CNC マニピュレーションならびに試料作製手法として集束イオンビーム加工 (FIB) 装置を使用した。以下に CNC 試料の合成から電気特性測定用試料の作製手法まで順に説明する。

CNC は著者らの研究室で開発した逐次基板式連続化学気相成長 (CVD) 装置を用いて合成した。基板にはグラファイト基板を使用した。金属触媒として、Sn ディップコート用の溶液に Fe 粉末を混合した溶液 (質量比 Fe : Sn = 3 : 1) を基板上に滴下し、基板を大気中で焼成 (350、5 min) することで Fe と Sn の混合触媒を基板上に堆積させた。この触媒堆積基板を CVD 装置内に入れ、希釈ガスを N₂ ガス (流量 : 1400 ml / min)、原料ガスを C₂H₂ ガス (流量 : 350 ml / min) とし、合成温度 780 で 15 min、CVD により CNC を合成した。

合成した試料は複数の CNC が凝集している。このため、単一の CNC の特性を測定するためには CNC 凝集体の中から一本のみを抽出する必要がある。本抽出作業に FIB 装置を用いた。FIB 装置に据え付けてある直径数百 nm のタングステン (W) プロープの先端を CNC の片端に接触させた。この状態で FIB 内のガスインジェクション装置と集束

イオンビームによってプロープと CNC との接触部分に Pt を堆積させ、CNC を固定した。そして、Ga イオンビームによるエッチングを利用して、CNC を合成物中から切り離すことで CNC 一本を抽出した。これと同時に基板を準備した。SiO₂ 基板上にカプトンテープでマスクし、イオンコータを用いて Au 薄膜を厚さ 100 nm 堆積させた。

本研究では、CNC の両端を FIB により固定し、電極を作成する方法を試みた。SiO₂ 基板上に堆積した Au 薄膜を FIB の Ga イオンエッチングにより 5 μm 四方の正方形に除去して SiO₂ を露出させた。この部分を架橋するように CNC を横たわせ、さらに FIB により Pt を堆積させて CNC 両端を Au 膜と固定した。次に CNC 片端の周囲の Au 膜を FIB の Ga イオンビームのエッチングによって切り離し電氣的に浮遊した Au 電極を作成した。これによって、CNC の端部同士が絶縁された。この浮遊した Au 電極部に測定用プロープを接触させることによって抵抗を測定した。

4. 研究成果

前記した手法で作製した複数の CNC 試料の電気抵抗を測定したところ、コイル直径と CNC 電気抵抗率との間に相関が見られた。これは報告されたことのない現象である。そのため、電磁誘導現象観測のための基礎特性を得る目的で、研究期間を通して複数の CNC 試料の測定を継続的に実施した。

12 本の CNC について電気抵抗を測定し、抵抗率を算出した。測定された抵抗率は $1.06 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ から $8.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ の間に分布した。また、コイル径によって電気抵抗率は増加する傾向を示した。CNC はアモルファス構造の炭素で構成されたカーボンナノファイバ (CNF) が螺旋状になったものである。そのため、電気抵抗率は形状によらず一定であると予想した。しかし CNC の電気抵抗率はコイル径によって電気抵抗率が増加していた。この原因が測定系にあるのか、あるいは CNC 自体の特性によるものなのかを検証する必要がある。このため、CNC 測定時と同じ測定系を用いて、CNC と同程度の繊維直径を持つ CNF についても電気抵抗を測定し、電気抵抗率を算出した。

CNF においては繊維直径にかかわらずほぼ一定の値となった。4 本の平均抵抗率は $1.6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。この抵抗率はこれまで報告されている CNF の抵抗率に対して約 10 倍であった。今回測定した CNF は CNC 合成時に成長したものを測定しており、結晶性が悪い可能性がある。このため他グループの報告例よりも抵抗率が高くなったのではないかと考えられる。4 本の CNF において繊維直径の最大と最少の間には 2 倍以上の差が存在した。この結果より、CNC において、コイル径により抵抗率が増加するという結

果は CNC 固有の現象であることが推察された。

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 10 件)

- (1) T. Yonemura, Y. Suda, H. Shima, Y. Nakamura, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, Y. Umeda, Real-time deformation of carbon nanocoils under axial loading, Carbon, 査読有, 83, 2015, 183-187, DOI:10.5796/electrochemistry.83.381
- (2) Y. Suda, K. Maruyama, T. Iida, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, Y. Umeda, High-Yield synthesis of helical carbon nanofibers using iron oxide fine powder as a catalyst, Crystals, 査読有, 5, 2015, 47-50, DOI:10.3390/cryst5010047
- (3) Y. Suda, Y. Ishii, T. Miki, K. Maruyama, H. Tanoue, H. Takikawa, Improvement of carbon nanocoil purity achieved by supplying catalyst molecules from the vapor phase in chemical vapor deposition, Journal of Materials Research, 査読有, 29, 2014, 2179-2187, DOI:10.1557/jmr.2014.247
- (4) Y. Suda, S. Kaida, M. Ozaki, Y. Shimizu, Y. Okabe, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, Use of carbon nanocoil as a catalyst support in direct methanol fuel cell, AIP Conf. Proc., 査読有, 1585, 2014, 77-88, DOI: 10.1063/1.4866623
- (5) Y. Okabe, Y. Suda, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, Improving the characteristic of electric double layer capacitors using oxidized carbon nanoballoon, Electrochimica Acta, 査読有, 131, 2014, 207-213, DOI: 10.1016/j.electacta.2014.01.141
- (6) K. Maruyama, Y. Suda, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, Y. Umeda, Improved mechanical properties of bucky paper achieved via the addition of carbon nanocoils, AIP Conference Proceedings, 査読有, 1585, 2014, 89-96, DOI: 10.1063/1.4866624
- (7) Y. Okabe, H. Izumi, Y. Suda, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, Improvement in the characteristics of electric double layer capacitor using a mixture of arc black and carbon nanoballoon, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 52,

2013, 11NM05-1-4,

DOI: 10.7567/JJAP.52.11NM05

- (8) S. L. Lim, Y. Suda, K. Takimoto, Y. Ishii, K. Maruyama, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, Y. Umeda, Optimization of chemical vapor deposition for reducing the fiber diameter and number of graphene layers in multi-walled carbon nanocoils, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 52, 2013, 11NL04-1-7, DOI: 10.7567/JJAP.52.11NL04
- (9) Y. Suda, M. Ozaki, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, H. Muramoto, Supporting PtRu catalysts on various types of carbon nanomaterials for fuel cell applications, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, 433, 2013, 1-12, DOI: 10.1088/1742-6596/433/1/012008
- (10) 泉陽嵩, 須田善行, 滝川浩史, 田上英人, 植仁志, 清水一樹, カーボンナノコイルを用いた電気二重層キャパシタの作製と高スキャンレートにおける充放特性, 電気学会論文誌 A, 査読有, 133, 2013, 660-667, DOI: 10.1541/ieejfms.133.660

〔学会発表〕(計 9 件)

- (1) 中村康史, 須田善行, 滝川浩史, 植仁志, 清水一樹, 梅田良人, 島弘幸, 単一のカーボンナノコイルを対象とした電気特性測定系の構築と電気特性に与える黒鉛化処理の影響, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015.03.11-14, 東海大学(神奈川県・平塚市)
- (2) 清水慶明, 中村康史, 國本隆司, 須田善行, 滝川浩史, 植仁志, 清水一樹, 梅田良人, カーボンナノコイルを対象とした電気特性測定系の構築と電気抵抗率の評価, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014.09.17-20, 北海道大学(北海道・札幌市)
- (3) Y. Nakamura, R. Kunimoto, Y. Suda, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, Y. Umeda, Development of Measurement System for Electrical Properties of Carbon Nanocoil and Relationship of Resistivity with the Coil Shapes, 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, 2014.09.03-05, 名古屋大学(愛知県・名古屋市)
- (4) 中村康史, 國本隆司, 須田善行, 滝川浩史, 植仁志, 清水一樹, 梅田良人, 単一のカーボンナノコイルを対象とした電気特性測定系の構築と特性評価, 電気学会基礎・材料・共通部門大会, 2014.08.21-22, 信州大学(長野県・松

- 本市)
- (5) 須田善行, カーボンナノバルーンの合成と電気二重層キャパシタへの応用, 高分子同友会, 2014.03.05, 高分子同友会会議室(東京都・中央区)(招待講演)
 - (6) T. Yonemura, Y. Suda, Measurement of electric resistance of a single carbon nanocoil, International Conference on Small Science (ICSS 2013), 2013.12.15-18, Las Vegas (U. S. A.) (Invited)
 - (7) H. Shima, Y. Suda, Synthesis of helical carbon nanofibers and their energy application, International conference on processing & manufacturing of advanced materials (THERMEC 2013) 2013.12.02-06, Las Vegas (U. S. A.) (Invited)
 - (8) T. Yonemura, Y. Suda, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, Y. Umeda, Torsion fracture of carbon nanocoils, 2013 JSAP-MRS Joint symposia, 2013.09.16-20, Kyoto (Japan)
 - (9) Y. Okabe, Y. Suda, H. Takikawa, H. Tanoue, H. Ue, K. Shimizu, Electrical impedance spectroscopy of electric double layer capacitors using carbon nanoparticles: Arc-black and carbon nanoballoon, 9th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS2013), 2013.06.16-21, Okinawa (Japan)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等
プラズマエネルギーシステム研究室
<http://www.pes.ee.tut.ac.jp/enedev/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

須田 善行 (SUDA, Yoshiyuki)
豊橋技術科学大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 70301942

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者

滝川 浩史 (TAKIKAWA, Hirofumi)
豊橋技術科学大学・工学研究科・教授
研究者番号: 90222952

田上 英人 (TANOUE, Hideto)
北九州工業高等専門学校・電気電子工学科・講師
研究者番号: 50580578