

γ -Fe内包カーボンナノカプセルの合成とガス依存性

前田浩二 (機器・分析グループ)

はじめに

カーボンと金属からなる電極を用いてアーク放電を起こすことにより、金属を内包したカーボンナノカプセルやカーボンナノチューブの合成が可能である。この金属内包カーボンナノカプセルは金属がカーボンナノカプセル中にあることから、金属の酸化などによる特性の劣化を防ぐことが可能であり、新しい材料として注目を集めている。

そこで本研究では、現在までにバルク・薄膜・微粒子等いずれの形であれ、 γ -Feの合成がほとんど研究されていないことから、アーク放電による凝縮法により、表1に示すヘリウム(He)、窒素(N₂)、アルゴン(Ar)、クリプトン(Kr)という4種類のガス雰囲気中において、 γ -Fe微粒子内包カーボンナノカプセルの割合が多いカーボンナノカプセルの合成を試み、放電ガスに対する依存性を調べた。

表1 放電ガスのElement Data

ガスの種類	原子番号	原子量	密度 (g/l)
ヘリウム	2	4	0.17
窒素	7	14	1.17
アルゴン	18	40	1.66
クリプトン	36	84	3.48

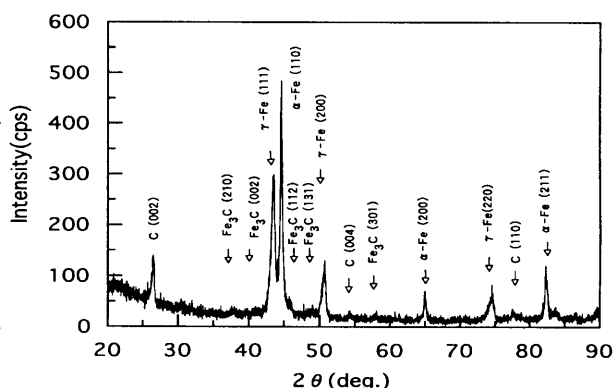


図1 Arガス圧900Torrで合成したFe内包カーボンナノカプセルのX線回折パターン

γ -Fe微粒子の合成割合の評価

Arガス圧900Torrで合成したFe内包カーボンナノカプセルのX線回折パターンを図1に示す。ここで γ -Fe(111)と α -Fe(110)のピークが $2\theta = 40^\circ \sim 50^\circ$ に存在し、また明らかにその他の γ -Feのピークも確認できた。図2は、 γ -Feの(111)と α -Feの(110)のピークの部分を拡大した図であり、図3は、そのナノカプセルの合成に用いたFeのX線回折パターンである。このようにカーボンナノカプセルに内包させる前のFeは α -Feのピークしか観察されず、fcc-Fe(γ -Fe)はアーク放電法により合成されたことがわかる。ここで図2より γ -Fe(111)と α -Fe(110)の2つのピーク強度の比を求めると、fcc:bcc=6:10であり、この2つのピーク強度の比をもって γ -Feの合成される割合を評価した。

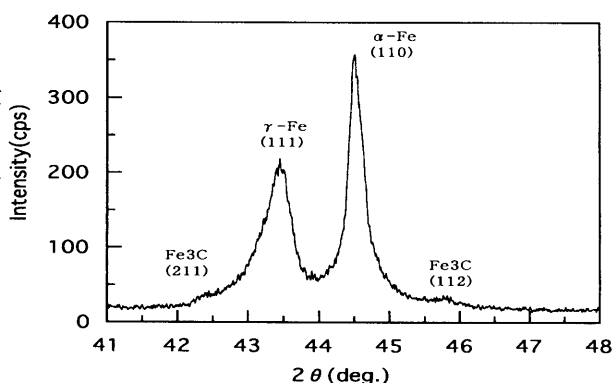


図2 上のX線回折パターンの一部を拡大した図

γ -Fe微粒子の平均粒径の評価

結晶粒子の大きさは電子顕微鏡を用いて調べるのが簡単であるが、写真を撮る上で最も

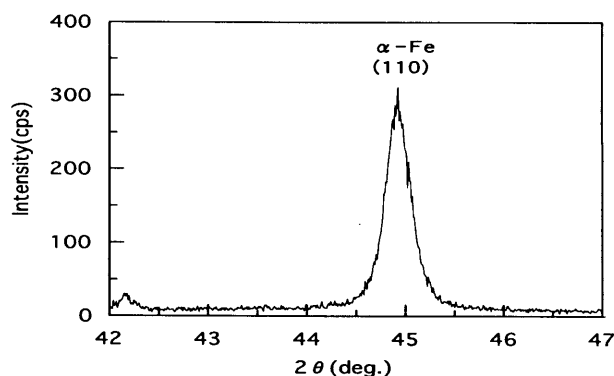


図3 試料に用いたFeのX線回折パターン

見やすい粒子，つまり，大きい粒子を選んで写真を撮る．また，試料の微粒子の集合状態によっては個々の粒子を明らかに観察することができない場合もある．従って，電子顕微鏡写真から計算した粒径は試料全体の平均粒径としては正しくない．測定する結晶粉末が細かくなると(0.1~0.2 μm以下)，回折X線の幅は広がり，強度は低下する．回折X線の幅は粒度（この場合の粒度とは単結晶としての結晶の大きさを言う）が小さくなれば増大するので，逆に回折X線の幅を測定することによって，結晶子の大きさを求めることが可能である．

ここで，Scherrerは結晶に不完全性がなくプロファイルの広がりが結晶子の大きさだけによると仮定し，また，その大きさが均一であることを前提として以下の実験式を導いている（図4参照）．

$$D_{hkl} = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Scherrerの式})$$

D_{hkl} ：結晶子の大きさ(h k l) に垂直方向の結晶子の大きさ) [Å]

λ ：測定X線波長 [Å]

β ：結晶子の大きさによる回折線の半値幅 [rad]

従って，回折線の幅を求めることにより，平均的な粒子の直径を求めることができる．ただ，ここでいう粒度は単結晶として見たときの結晶子の大きさで，測定された大きさは，測定に用いた回折X線の面 (h k l) に垂直な方向 [h k l] についてのものである．当然，電子顕微鏡写真などから求めた粒度とは異なるものである．また，回折X線の幅は結晶子の大きさだけでなく，結晶の不完全さ(例えば，格子の歪みや格子欠陥など)によっても広がり，結晶子の大きさによる広がりとは区別することは難しいので， D の値はだいたいの目安と考えたほうが良い．

図5はカーボンナノカプセルに内包されたfcc-Coの (111) 面のX線回折パターンである． 2θ は 44.2° ，半値幅 β は 0.4° λ は 1.54 \AA である．これらの値を上式に代入すると，試料の平均粒径は

$$\begin{aligned} D &= \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \\ &= \frac{0.9 \times 1.54 (\text{\AA})}{\frac{\pi}{180} \times 0.4 \times \cos \left(\frac{44.2}{2} \right)} \\ &= 214 [\text{\AA}] \end{aligned}$$

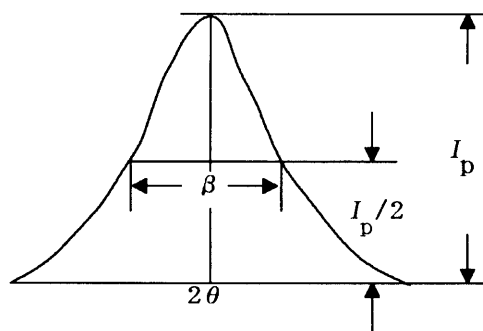


図4 X線回折ピークの半値幅 β

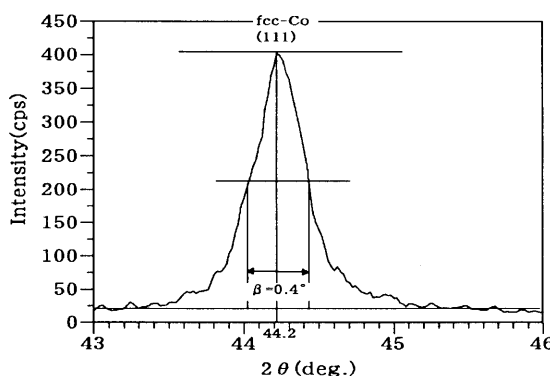


図5 fcc-Co(111)のX線回折パターン

となる。

実験結果

まずはじめに、ヘリウムガスと窒素ガスでアーク放電を行った場合の結果を示す。図6は放電ガス圧を50Torrから1000Torrまで変化させた時の γ -Fe(111)と α -Fe(110)の2つのピーク強度比の関係を示したものである。Heガスの場合はガス圧を高くするにつれ、強度比が0.1から0.4まで増加した。一方、N₂ガスの場合にはガス圧を変化させても強度比は約0.6でほぼ一定の値をとった。

図7に放電時のガス圧とシェラーの式から求めた平均粒子サイズの関係を示す。HeガスもN₂ガスもガス圧に関係なく、Heガスの場合はいずれも平均粒子サイズが約250 Åという値をとり、N₂ガスの場合は約100 Åという値をとった。

図8は縦軸に図6で示した γ -Fe(111)と α -Fe(110)の2つのピーク強度比をとり、横軸に図7で示した平均粒子サイズをとったものである。その結果、N₂ガスで放電を行った場合には、Heガスで合成した場合に比べて、総じて平均粒子サイズが細かくなり、 γ -Feの合成される割合が多くなることを示している。

次に、アルゴンガスとクリプトンガスでアーク放電を行った場合の結果を示す。図9は放電ガス圧を50Torrから1000Torrまで変化させた時の γ -Fe(111)と α -Fe(110)の2つのピーク強度比の関係を示したものである。ArガスとKrガスのいずれのガスにおいても γ -Feと α -Feの強度比はガスの圧力に依存することなく、ヘリウムガスや窒素ガスの時のような確たる傾向を見い出すことはなかった。

図10に放電時のガス圧とシェラーの式から求めた平均粒子サイズの関係を示すが、図9で示した結果と同じように平均粒子サイズがガス圧に依存するという事はなかった。

図11は縦軸に図9で示した γ -Fe(111)と α -Fe(110)の2つのピーク強度比をとり、横軸に

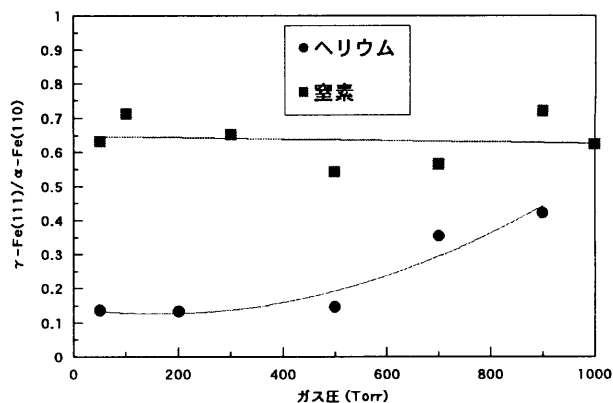


図6 Heガスと窒素ガスの強度比とガス圧の関係

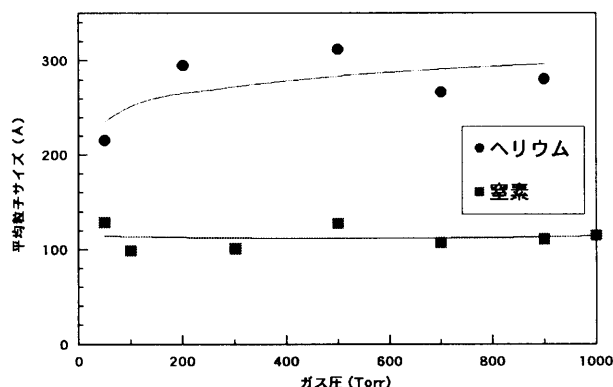


図7 Heガスと窒素ガスの平均粒子サイズとガス圧の関係

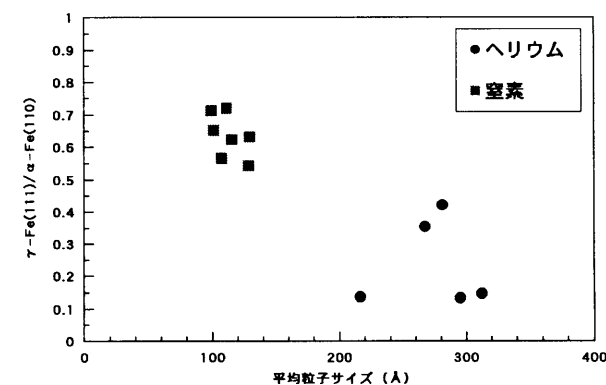


図8 Heガスと窒素ガスの強度比と平均粒子サイズの関係

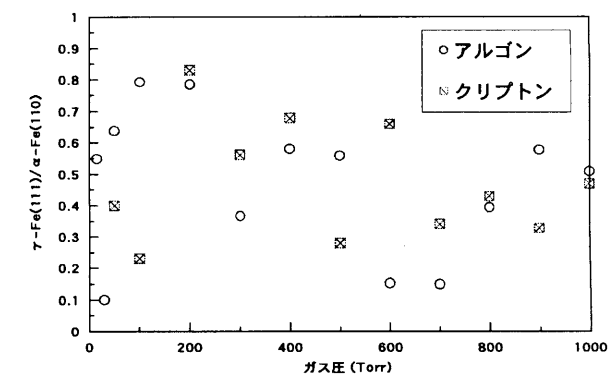


図9 ArガスとKrガスの強度比とガス圧の関係

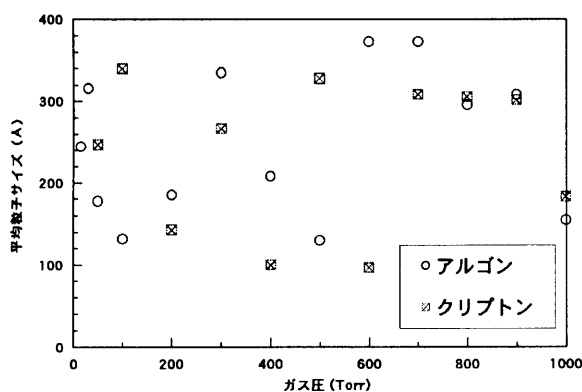


図10 ArガスとKrガスの平均粒子サイズとガス圧の関係

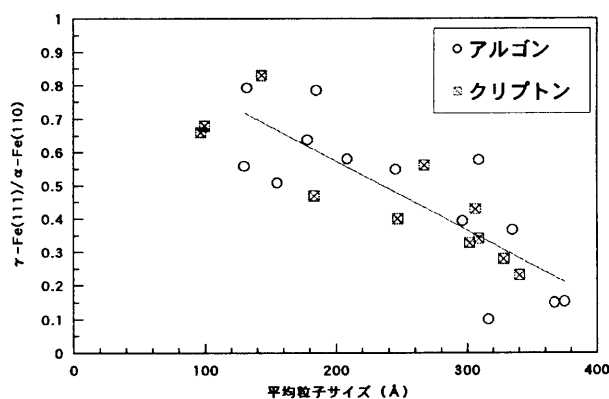


図11 ArガスとKrガスの強度比と平均粒子サイズの関係

図10で示した平均粒子サイズをとったものである。その結果、Arガスで放電した場合もKrガスで放電した場合も平均粒子サイズが細かくなればなるほど、 γ -Feの合成される割合が多くなることが分かった。

まとめ

以下に示す4種類のガスを用いて、50Torr~1000Torrまでの圧力範囲においてアーク放電を行い、Fe内包のカーボンナノカプセルの合成を行った。

ヘリウムガス

平均粒子サイズと強度比 (γ -Fe/ α -Fe) の関係はほぼ250 Åで強度比が約0.2程度であった。

窒素ガス

平均粒子サイズと強度比 (γ -Fe/ α -Fe) の関係は放電ガス圧に関係なく100 Åで0.6程度であった。

アルゴンガスとクリプトンガス

強度比 (γ -Fe/ α -Fe) と平均粒子サイズは放電ガス圧に対して依存性が見られない。しかしながら平均粒子サイズと強度比 (γ -Fe/ α -Fe) の関係では粒子サイズが小さくなれば強度比は大きくなることが分かった。

このようにアーク放電時の使用ガスをヘリウムガスから窒素ガスに変えることにより、平均粒子サイズが小さくなり、 γ 鉄を含む割合が多くなった。また、アルゴンガス、クリプトンガスではガス圧に対して、強度比も平均粒子サイズも依存性はないが、粒子サイズが小さくなれば γ -Feの合成比が大きくなることが分かった。この要因として、粒子が小さい程、より急速に微粒子が冷却されるためと思われる。したがってより小さな微粒子の合成を試みることにより、 γ -Feの合成の割合を高めることが可能であると考えられる。