

# 水中におけるパルスアーク放電による Co内包カーボンナノカプセルの作製の試み

前田浩二 (工学部技術部第一技術系第二班)

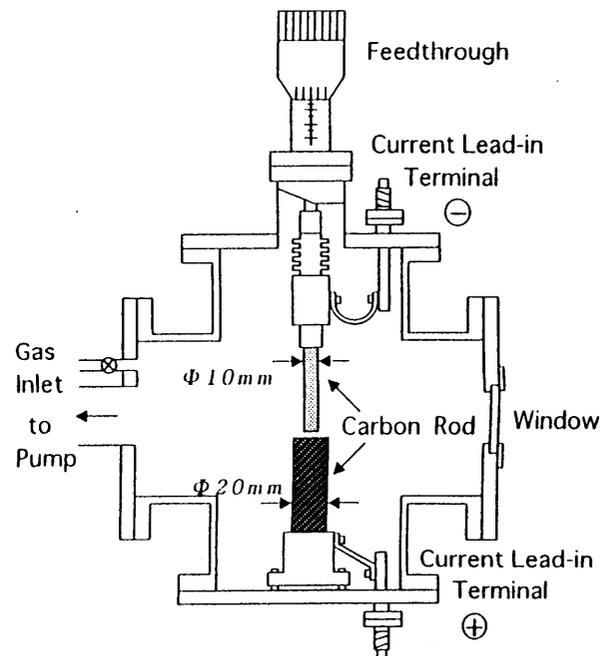
はじめに

現在の面内磁気記録では形状磁気異方性を利用した針状磁性粒子が磁気記録媒体として使用されているが、最近その記録密度を大きくする手段として、結晶磁気一軸異方性を利用した球状磁性粒子が有望視されている。

このようなことから前回、金属粒子を内包するカーボンナノカプセルが球状であり、また大気中においても非常に安定であることに着目して、ヘリウムガス中においてコバルト微粒子を内包するカーボンナノカプセルを作製し、その磁気特性を報告した。しかしながら、作製したコバルト微粒子の結晶構造は、高温で生成されたfcc-Co微粒子が、hcp-Coに相転移することなくヘリウムガス中で室温まで急冷されるために、期待されたhcp(最密六方)構造ではなく、fcc(面心立方)構造であった。

そこで今回はその改善策として、従来の直流電源ではなくパルス電源を用い、また放電加工の分野において材料の冷却を目的として、液槽(アルコール、ケロシン、純水など)中で放電加工を行なっていることに着目して、ヘリウムガス中ではなく水中(脱イオン水)においてアーク放電を行なうことにより、前回問題となったアーク放電時における温度上昇の抑制を試みたのでその結果を報告する。

以上の実験は、カーボン陽極中にコバルト顆粒のみを入れてアーク放電を行なったものであるが、最後に上記のような条件のもとで、コバルト顆粒に加えてあらゆる温度でhcp構造をとるルテニウム(Ru)、イットリウム(Y)、パラジウム(Pd)などを陽極中に添加することによりhcp-Coが誘導されることを期待し、放電を試みたのでその結果もあわせて報告する。



## 前回のまとめ

カーボンナノカプセルを作製する従来の装置概略図とCo内包カーボンナノカプセルの成長機構を図1に示す。陽

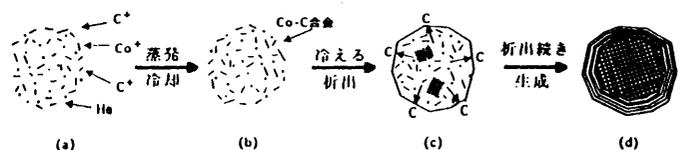


図1 アーク放電による金属内包カーボンナノカプセルの合成装置と成長機構

極、陰極ともにカーボン棒であり、陽極には適当な穴を開け、その中にCo粒子を充填する。装置内を真空排気した後、50~500 Torrの一定圧力のHeガス中において、この電極間でアーク放電を行なうと陽極側のCoとカーボンが蒸発する。それがHeガスと衝突することにより冷却され、液相のCo・カーボン合金微粒子が形成される。そして冷却がより進むと、カーボンの方が融点が高いためにグラファイトが析出し、グラファイト層が形成される。このようにして多層のグラファイト層におおわれたCo微粒子内包のカーボンナノカプセルが生成される。写真1は先程の装置で作製したCo内包カーボンナノカプセルの電顕写真で、粒形は球状で、寸法は600~1600 Å程度である。また単純な結晶格子欠陥が見られることから、このCoは単結晶であると思われる。下の写真はナノカプセルを拡大した写真であり、層間隔3.35 Åの多層のグラファイトでおおわれており、気密性に優れ、内部のナノ結晶を酸化や加水分解から保護する機能を持っている。図2はそのCo内包カーボンナノカプセルのX線回折パターンである。この結果、Co微粒子の結晶構造はfccになっていることがわかり、期待したhcp構造のCo微粒子は得られなかった。このようにCoの結晶構造がhcpではなくfcc構造になる原因は、カーボンナノカプセル生成過程でfcc-Co微粒子が急冷されることにより、hcp-Coに相転移することなく、焼き入れされたためと考えられる。

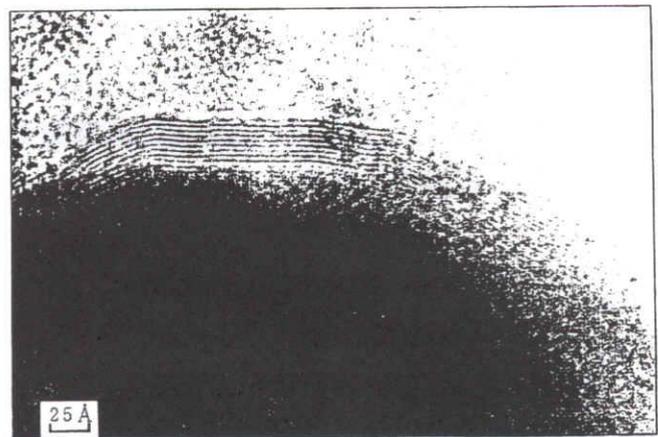
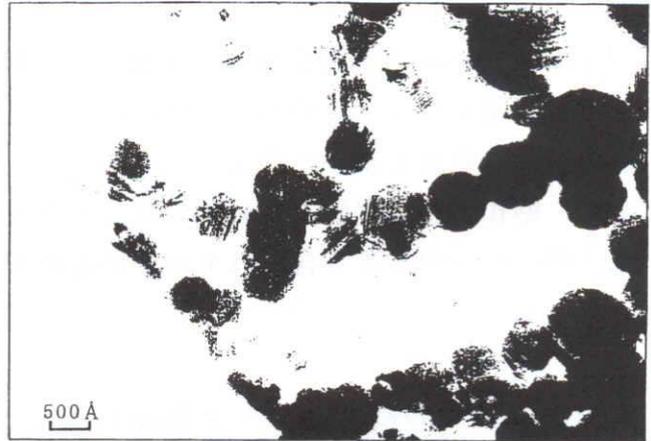


写真1 Co内包カーボンナノカプセル微粒子

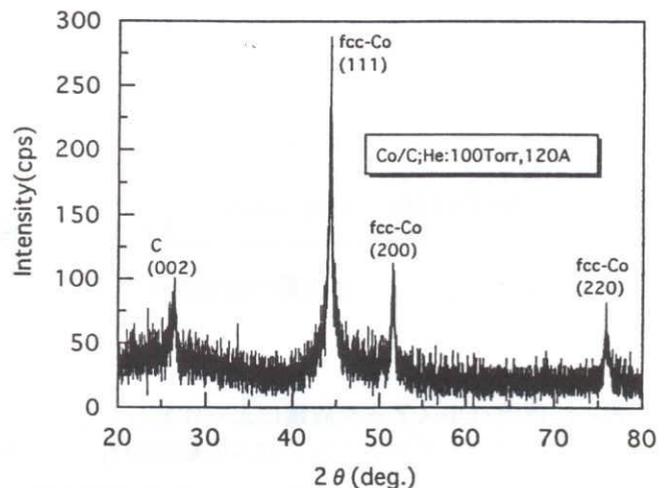


図2 直流アーク放電によるCo内包カーボンナノカプセルのX線回折パターン

### パルスアーク放電によるCo内包カーボンナノカプセル

そこで従来の直流電源ではなく、図3のように直流パルス電源を用いることにより、アーク放電時における温度上昇の抑制を試みた。放電条件としては、周波数を10kHz~40kHz、

Dutyを10%~40%の範囲でアーク放電させ、Co内包のカーボンナノカプセルを作製した。図4は直流パルス電源を用いて作製した試料のX線回折パターンである。結果は直流電源でアーク放電を行なった場合と同様にfcc-Coのピークしか得ることができなかった。表1は直流パルス電源を用いて作製したCo内包カーボンナノカプセルの磁気特性をまとめた表である。飽和磁化と保磁力が純Coの場合と比較して、かなり小さな値を示しているが、これは試料中にCoがあまり含まれていないためであり、陽極を調べたところCoの表面が少し溶けているといった状態であった。

### 水中におけるパルスアーク放電によるCo内包カーボンナノカプセル

次に放電加工の分野において材料の冷却を目的として、液槽中で放電加工を行なっていることに着目して、ヘリウムガス中ではなく水中においてパルスアーク放電を行なうことにより、アーク放電時における温度上昇の抑制を期待し、Co内包のカーボンナノカプセルの作製を試みた。図5がその装置の概略図であり、先程のような真空槽ではなく、ポリプロピレンの容器の中に脱イオン水を入れ、その中にカーボン電極を対向して浸したもので

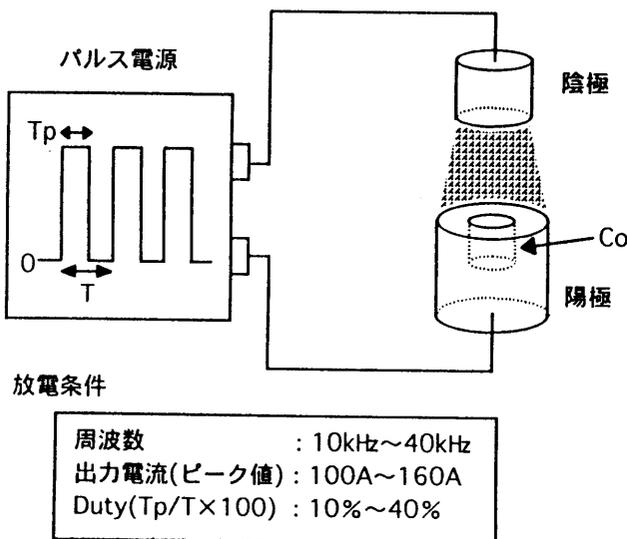


図3 直流パルスアーク放電の放電条件

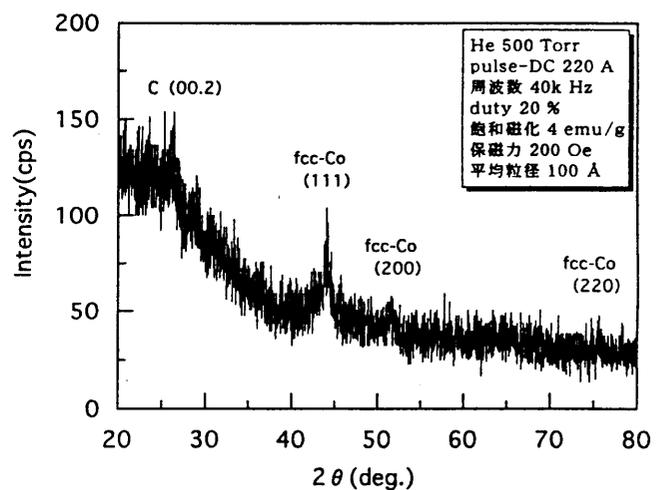


図4 直流パルスアーク放電によるCo内包カーボンナノカプセルのX線回折パターン

表1 直流パルスアーク放電により作製したCo内包カーボンナノカプセルの磁気特性

	10kHz	20kHz	30kHz	40kHz
He [Torr]	500	500	500	500
duty [%]	10	10	20	20
飽和磁化 [emu/g]	3	4	7	4
保磁力 [Oe]	260	260	100	200
平均粒径 [Å]	100	100	220	160

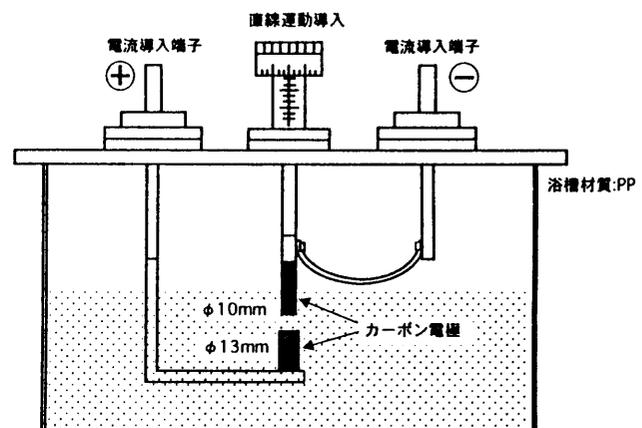


図5 水中アーク放電装置の概略図

ある。写真2がその装置で作製した試料の電顕写真である。Heガス中で作製した試料とは異なり、水中で作製した試料の粒子サイズは大きく、また不均一であった。図6はその試料のX線回折パターンであるが、ここでhcp-Co (10.1)のピークがわずかに確認することができる。この水中アーク放電により作製したCo微粒子の飽和磁化に対する温度依存性を図7に示す。この図中で飽和磁化が昇温過程の400℃付近で増大しているのは、Co内に残っていた反強磁性の炭化物Co<sub>3</sub>Cが金属Coとカーボンに分解して、金属Coが増えることによると考えられる。またそのことを除いては飽和磁化は昇温過程と降温過程の温度に対してほぼ可逆的に変化している。図8は昇温後の試料のX線回折パターンであり、ここで昇温前のX線回折パターンと比較するとhcp-Co (10.1)のピークが高くなっているのが確認できる。この原因は図9に示すCo微粒子の相変態機構のように試料のグラファイト層が薄いために、Co

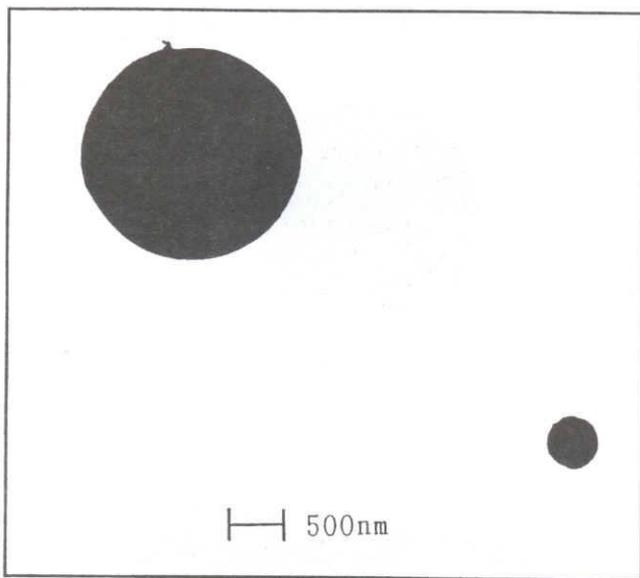


写真2 水中アーク放電装置で作製したCo微粒子

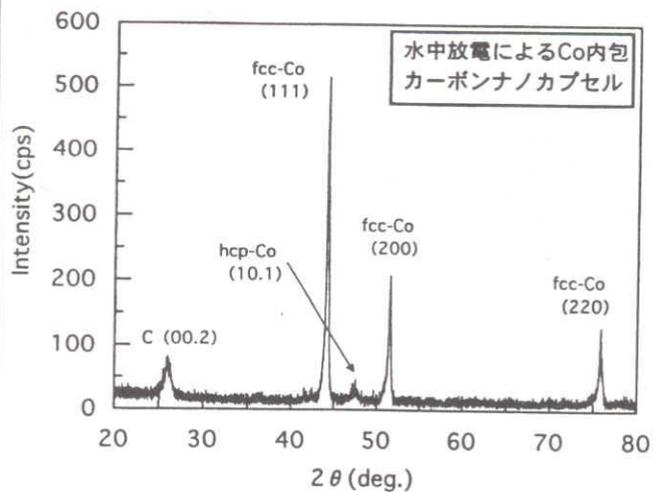


図6 水中アーク放電によるCo内包カーボンナノカプセルのX線回折パターン

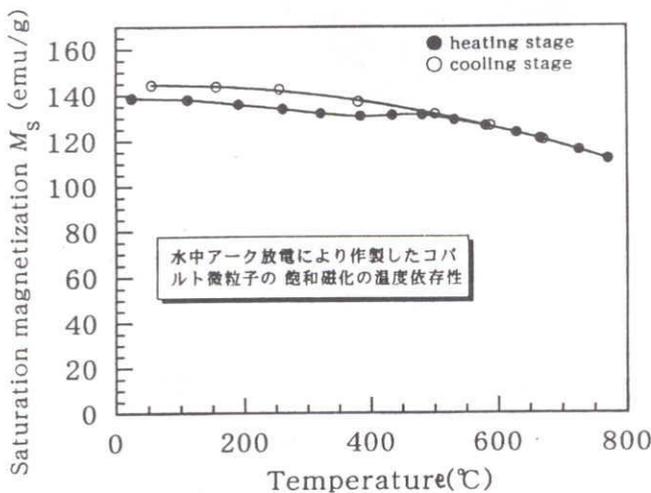


図7 水中アーク放電により作製したCo微粒子の飽和磁化に対する温度依存性

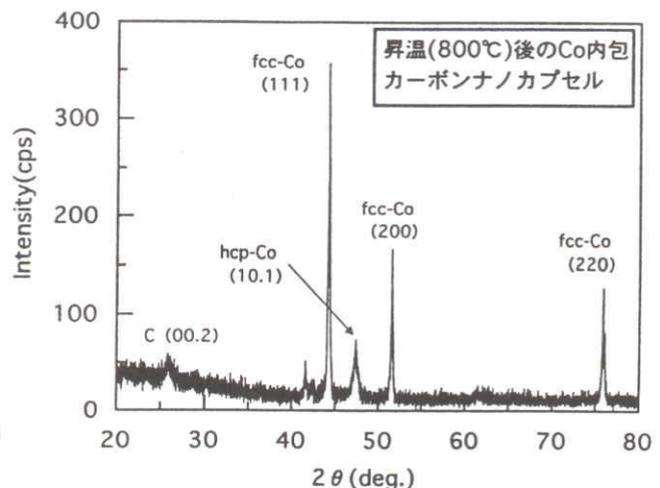


図8 昇温後のCo内包カーボンナノカプセルのX線回折パターン

微粒子がグラファイト層を突き破って互いに直接付着し、より大きなCo粒子を形成する時にhcp-Coへの相変態が生じたものと思われる。したがって完全なCo内包のカーボンナノカプセルではないと言える。写真3は昇温前と昇温後のCo粒子の電顕写真であり、先程のモデルのように昇温後の粒子は昇温前のいくつかの粒子がお互いに付着し、大きくなっていることが確認できる。

### hcp構造をもつ金属を添加して作製したCo内包カーボンナノカプセル

最後に図10に示す陽極構造のように、あらゆる温度でhcp構造をとるRu, Y, Pdなどを陽極中に少量添加し、水中においてパルスアーク放電を行ない試料を作製することを試みた。このようにCoに加えてRuなどを陽極に添加する理由は、図11に示すhcp-Co内包カーボンナノカプセルの成長機構の予想モデルのようにRu, Y, Pdなどの金属がアーク放電時に核となり、

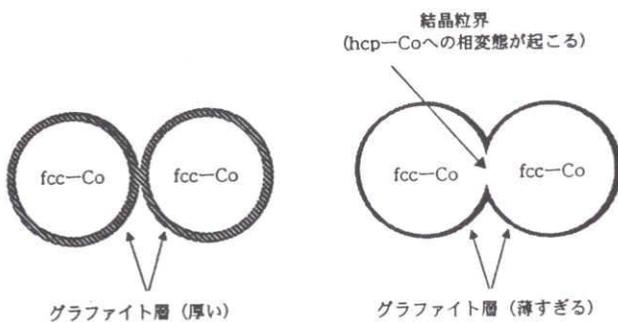


図9 Co微粒子の相変態機構

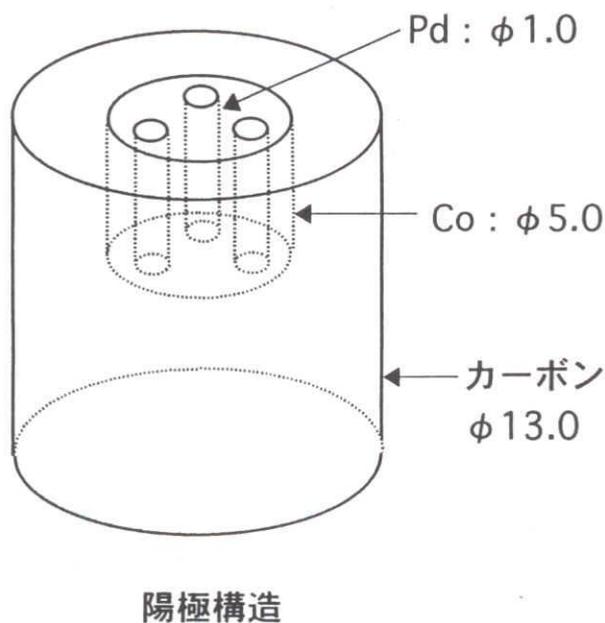


図10 アーク放電装置の陽極構造

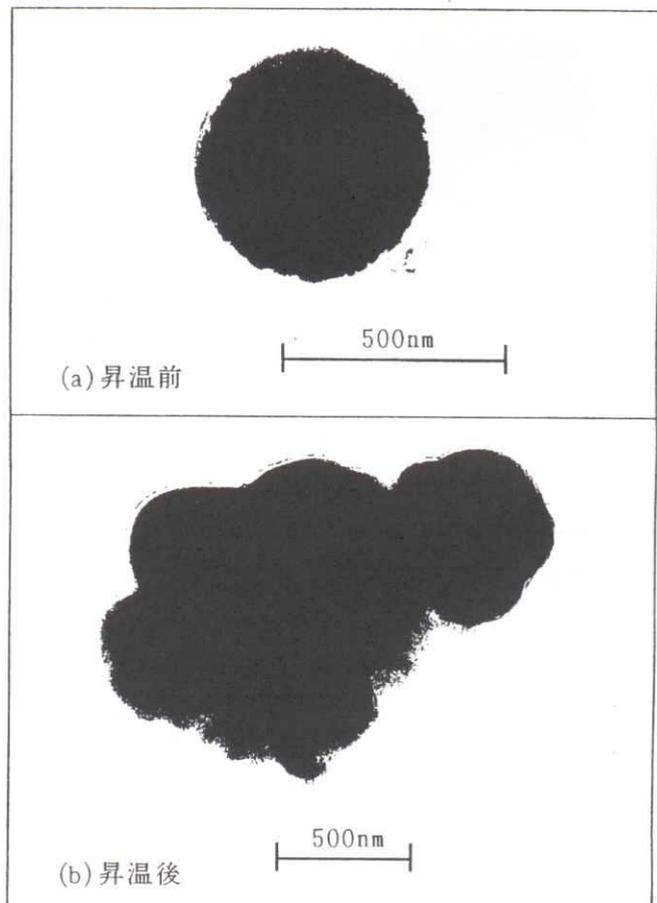


写真3 昇温前と昇温後のCo微粒子

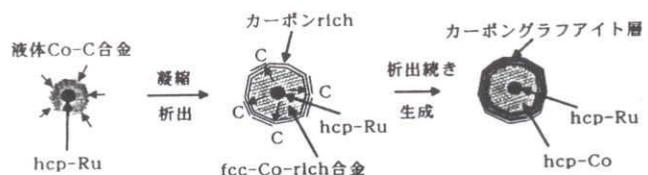


図11 hcp-Co内包カーボンナノカプセルの成長機構

hcp-Coが誘導されることを期待して行なったものである。まず最初に金属パウダーを用いてアーク放電を試みた。図12はCoパウダーとRuパウダーのX線回折パターンであり、このようなCoパウダーとRuパウダーをよく混ぜ合わせ、それをカーボンペーストで固めたものをカーボン陽極の穴に入れて、アーク放電を試みた。図13はCoRuパウダーによって作製した試料のX線回折パターンであるが、パウダーのX線回折パターンと同じ回折パターンしか得ることが出来なかった。このことは作製した試料がCoRu内包のカーボンナノカプセルではなく、ただ単にカーボンペーストで固めたCoRuパウダーがアーク放電の衝撃によって溶けることなく陽極の穴から飛び出してしまったためだと思われる。この他にもテルル(Te)パウダーでも同様にアーク放電を試みたが、パウダーを用いての金属を内包するカーボンナノカプセルの作製は出来なかった。そこでY, Pdなどの顆粒を用いた。図14はYの顆粒とCo顆粒を陽極の穴に入れてアーク放電を試みたCoY内包のカーボンナノカプセルのX線回折パターンである。同様に図15はPd顆粒を用いた場合のCoPd内包カーボンナノカプセルのX線回折パ

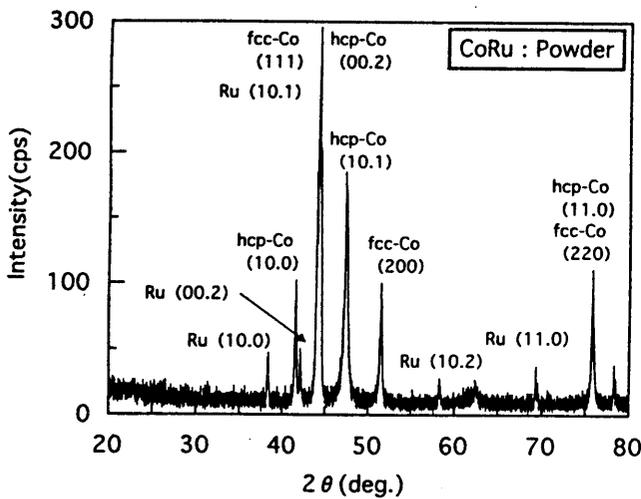


図12 CoRuパウダーのX線回折パターン

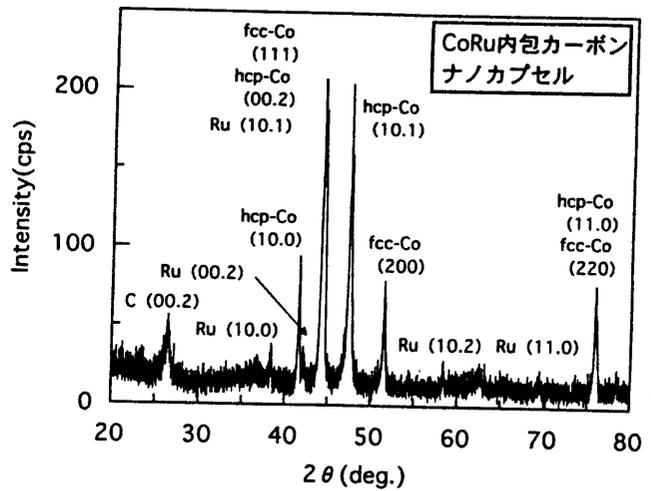


図13 CoRu内包カーボンナノカプセルのX線回折パターン

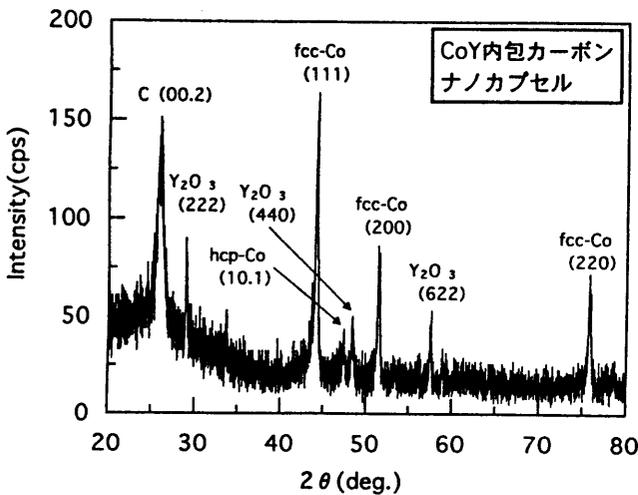


図14 CoY内包カーボンナノカプセルのX線回折パターン

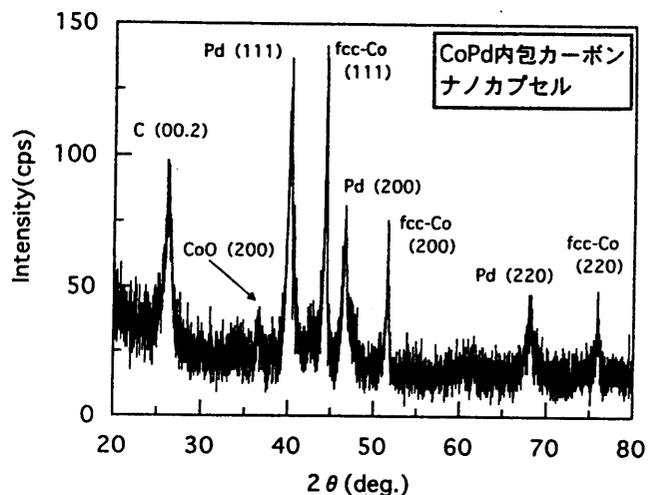


図15 CoPd内包カーボンナノカプセルのX線回折パターン

ターンである。いずれの試料もコバルトの結晶構造はfccであり、Y, Pdが核となり、hcp-Coを誘導するという結果を得ることはできなかった。

## まとめ

本研究では、以下に示すカーボン電極を用いたアーク放電蒸着法により、Co単結晶微粒子を内包するカーボンナノカプセルの合成を試み、その結晶構造、磁気特性等を調べた。

①アーク放電時における温度上昇を抑制するために、従来の直流アーク放電ではなくパルス電源を用いてアーク放電を試み、試料を作製した。その結果、X線回折パターンからは、直流電源で放電した時と同様にfcc-Coの結晶ピークがみられ、期待したhcp-Coの結晶ピークは観察されなかった。

②同様の目的で、Heガス中ではなく水中においてパルスアーク放電を試みた。その結果、Heガスによるアーク放電とは異なり、作製した試料の粒子サイズは大きく、不均一であった。また、試料のX線回折パターンを昇温の前と後で比較すると、hcp-Coの結晶ピークが高くなった。この原因は、試料のグラファイト層が薄いために、Co微粒子がグラファイト層を突き破って互いに直接付着し、より大きなCo粒子を形成する時にhcp-Coへの相変態が生じたものと思われる。したがって、完全なCo内包のカーボンナノカプセルではないと言える。

③あらゆる温度でhcp構造をとるRu, Y, Pdなどを陽極中に少量添加することで、これらの金属がアーク放電時に核となり、hcp-Coが誘導されることを期待して水中でパルスアーク放電を試みた。その結果、Ruのような粉末を蒸発させる場合、カーボンペーストで固めて放電を試みたが、アーク放電の衝撃により陽極中の金属が穴から飛び出してしまい、金属を内包するカーボンナノカプセルの作製はできなかった。また、Y, Pdのような顆粒を陽極に添加して放電を試みたが、X線回折パターンよりY, Pdなどが核になり、hcp-Coを誘導するというのではなく、fcc-Coの結晶ピークしか得られなかった。

以上のまとめより、今回の試みは期待した結果を得ることはできなかった。しかし、今後において金属を内包するカーボンナノカプセルの作製にわずかながらでも参考になれば幸いである。