

液相放電法で合成した
Fe 内包カーボンナノカプセルの構造と磁気特性

平成 24 年度
三重大学大学院工学研究科
博士前期課程 物理工学専攻
倉谷 紘実

目次

第1章 序論

1-1 強磁性金属内包微粒子.....	1
1-1-1 はじめに.....	1
1-1-2 強磁性金属内包カーボンナノカプセルとは.....	2
1-1-3 金属内包カーボンナノカプセルの合成方法.....	4
1-2 磁性微粒子の応用.....	5
1-2-1 医療分野への応用.....	5
1-2-2 磁気記録への応用.....	7
1-2-3 電波吸収材料への応用.....	7
1-3 本研究の目的.....	8

第2章 実験方法9

2-1 Fe 内包カーボンナノカプセルの合成.....	9
2-1-1 液相放電合成法.....	9
2-2 試料の評価方法.....	11
2-2-1 磁化曲線.....	11
2-2-2 飽和磁化の温度特性.....	11
2-2-3 試料形状の観察方法.....	12
2-2-4 試料の粒径の測定.....	12
2-2-5 制限視野回折(SAED)による構造解析.....	13
2-2-6 X線回折(XRD)による結晶構造解析.....	17

第3章 実験結果.....20

3-1 合成された Fe 内包カーボンナノカプセルの形状.....	20
3-2 内包金属の結晶構造の評価.....	23
3-2-1 SAED による評価.....	23
3-2-2 X線回折による評価.....	26
3-3 粒径分散の評価.....	27
3-4 飽和磁化の温度特性.....	29
3-4-1 温度変化に伴う試料の飽和磁化の現象論.....	29
3-4-2 電流値を変えた際の飽和磁化の温度特性.....	30
3-5 合成された試料の磁気特性.....	33

3-6	合成された試料の耐酸性.....	36
3-6-1	塩酸処理実験.....	36
3-6-2	塩酸処理後の飽和磁化の温度特性.....	36
3-6-3	塩酸処理後の TEM 像.....	37
3-7	試料の飽和磁化を上昇させる方法.....	38
3-7-1	はじめに.....	38
3-7-2	真空中での熱処理.....	38
第 4 章	総括.....	41
	謝辞.....	42
	参考文献.....	43
	論文目録.....	44

第 1 章 序論

1-1 強磁性金属内包微粒子

1-1-1 はじめに^{[1][2]}

微粒子の中でも直径がおよそ 1nm から数 100nm のものをナノ粒子と呼ぶが、こうしたサイズ of 材料はバルクとは異なる新しい物性、例えば光学的性質、電氣的性質、磁氣的性質などが出現するため、ナノテクノロジーの基本材料として期待されている。

例えば磁氣的性質においては、強磁性体の物質の粒径が小さくなると、磁化の方向は絶えず熱的に活性化され振動を行う、超常磁性を示すようになる。絶対温度 T [K] の

状態では物質中の各スピンは自由度あたり $\frac{kT}{2}$ のエネルギーの振動を行っている。 k は

ボルツマン定数である。 K_u を磁気異方性定数、 V を粒子の体積とすると、通常熱振動のエネルギーは、 $K_u V$ で与えられるポテンシャルの山に比べて十分小さいため、スピンの一斉回転は考えられない。しかし粒子の体積が十分小さいとき、

$$K_u V \approx \frac{kT}{2}$$

となることが考えられる。この様な粒子では磁気モーメントの方向は絶えず熱的に活性化され、振動を行っている。この様な性質を超常磁性と呼ぶ。

以上のようにナノ微粒子はナノ化することでバルクとは異なったサイズ特有の性質を示す。これらのナノ材料の研究はこうした特性を明らかにする基礎研究と、その特性を使う応用研究とが共に発展し拡大している興味深い分野である。しかし、金属などの粒子をナノサイズまで小さくすると比表面積が著しく増加し、酸化や加水分解などの反応性も上がってしまう。特に磁性金属では表面が酸化すると飽和磁化などの磁気特性も劣化するため、表面を保護する必要がある。そこで有効なのが、磁性微粒子のカプセル化であり、その方法として強磁性金属内包カーボンナノカプセルが挙げられる。強磁性内包カーボンナノカプセルは金属の核とその周囲を囲むグラファイト層から成る構造をしたナノ微粒子である。このグラファイト層が核の金属微粒子を酸化や加水分解から守る役割をはたしている。本研究では Fe を内包させたカーボンナノカプセルを研究対象としており、以下で詳細に説明する。

1-1-2 強磁性金属内包カーボンナノカプセルとは

炭素は原子状態で全電子数 6 個の単純な電子構造を持っている。しかし、これが固体を組むと変幻自在な構造・形態を示す。その原因は 4 個の価電子のとり sp 混成軌道の多様性にあるとされている。価電子が sp^3 混成軌道に配置すれば、炭素原子は三次元の立体構造を形成し、世界で最も硬く屈折率の大きい、美しく輝くダイヤモンドになる。一方、 sp^2 混成すると、黒く柔らかく、剥離しやすい黒鉛に代表される炭の結晶となりグラファイトと呼ばれる。グラファイトは、六角形の蜂の巣状に炭素原子が並んだ二次元網目構造であるグラフェン (図 1.1) が基本となり、この六員環ネット同士が弱いファンデルワールス力で結合し、積み重なった構造を持つ。また、グラフェンの sp^2 混成軌道は炭素の価電子のうち 1 個が結合に寄与せず、自由電子となるので面内方向に高い伝導性を持つ。

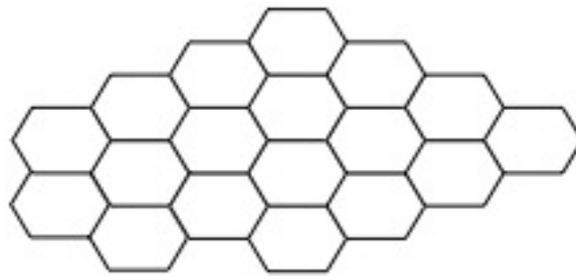


図 1.1 グラフェン

1990 年、Kratschmer と Huffman らは不活性ガス中における炭素棒の抵抗加熱により、サッカーボール形状クラスター C_{60} (図 1.2) を多量に合成することに成功した^[3]。その方法は、He ガス、100 Torr の雰囲気中で炭素の電極を蒸発させるというものである。このクラスターは六員環のみで構成させるグラフェンとは異なり、六員環と五員環で編まれた中空籠形のネットワーク構造を持っており、フラーレンと呼ばれている。高次フラーレンとされる C_{76} 、 C_{78} 、 C_{82} 、 C_{84} なども発見されており、さらにこの中に金属を内包させる研究も行われている。ただし、フラーレンのサイズは 1.03 nm ほどで、内包される金属は微小であり、磁性金属を入れても室温での磁化の発現は難しい。

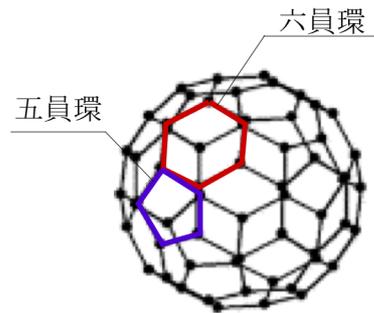


図 1.2 フラーレン^[4]

金属内包フラーレンは、C 電極と内包させたい金属の高温高圧レーザー蒸発やアーク放電などの方法によって合成する。1992 年、金属内包フラーレンの副産物として LaC_2 や YC_2 などの希土類金属の炭化物のナノメートルサイズの微結晶や多層のグラファイト層で覆われた金属内包カーボンナノカプセルが発見された^{[5][6]}。希土類元素は 4 nm から 50 nm の炭化物単結晶となってナノカプセル内に密閉される。図 1.3 に希土類炭化物内包ナノカプセルの図を示す。上部の空洞は真空と考えられ、外側のグラファイト殻は多面体的外形を持ち、平坦なファセットがよく発達している。一連の希土類金属について行われた内包実験から、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Lu は炭化物を形成して内包されることが分かった。どの希土類元素のナノカプセルも、図 1.3 に示したように、多層のグラファイト外殻は多面体的外形を持ち、内部は一部空洞を残し単結晶の炭化物が詰まっているという共通した構造と形態を持っていた。

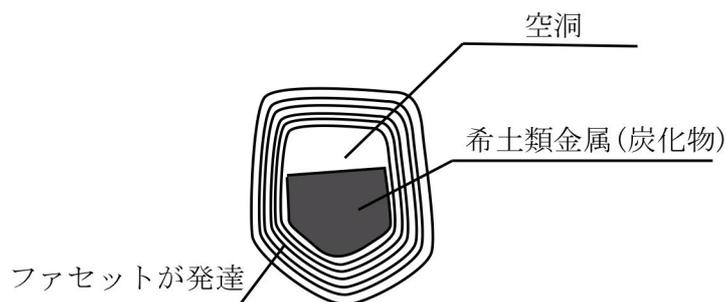


図 1.3 希土類元素を内包したカプセル

これを発展させ、炭素電極を用いたアーク放電蒸発法により、強磁性金属微粒子をカーボンナノカプセルに包み込む技術が開発され、研究がなされている^{[7][8]}。Fe、Co、Niなどの強磁性金属内包カーボンナノカプセルが球状の形状を持ち、外殻は多層のグラファイト層からなり、内部の強磁性金属微粒子を覆っているのは、希土類元素の場合と同じである。しかし次の点で希土類元素の場合と異なる。まず、内包された微結晶の多くは金属層のFe、Co、Niであり、炭化物は少ない。次に、カプセル全体の形態が球状か、あるいは不規則でいびつな外形を持っている。FeおよびCoにおいてはそれぞれ α -Feおよび β -Coが主に内包されるが、 γ -Feや α -Coの内包微結晶も少量ながら得られる。炭化物はいずれの金属においてもセメントイト相、すなわち Fe_3C 、 Co_3C および Ni_3C である。炭化物微結晶の生成される割合は、Feの場合が最も多く、およそ20%ある。一番少ないのがNiで、Coはこれらの中間である。図1.4にグラファイト層でおおわれたFe金属微粒子の図を示す。グラファイトが一様の厚さで金属微結晶を隙間無く覆い、金属とグラファイトの間には炭化物などの中間相は見られない。グラファイト層には転位を示唆する欠陥が頻繁に観察されている。鉄族元素のカプセルは、希土類元素を閉じ込めているカプセルとは異なって、三次元的に完全に閉じたものではなく、転移や粒界などの欠陥を伴ったものである。また、希土類の場合には必ず残っていた空洞が多くの場合見られないのも鉄系カプセルの特徴である^[9]。

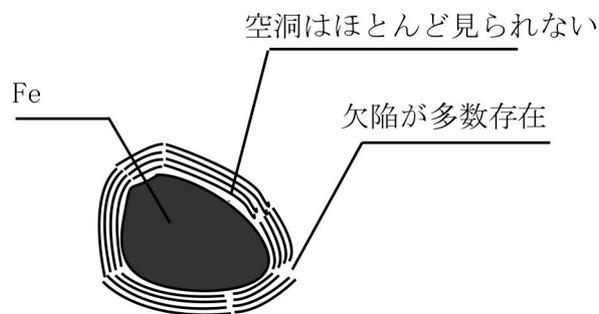


図 1.4 グラファイト層で覆われた Fe 微粒子

1-1-3 金属内包カーボンナノカプセルの合成方法

(1) アーク放電法^[10]

アーク放電法は磁性金属内包カーボンナノカプセルの合成によく用いられる。雰囲気ガス中で炭素電極を用いたアーク放電法は、放電により陽極のグラファイトと陽極につめられた磁性金属が同時に蒸発し、雰囲気ガス原子との衝突によって冷却され、互いに凝集し液体の合金を形成する。温度の低下に伴い合金中の炭素の溶解度が下がり、合金微粒子表面にグラファイト層が析出し、グラファイト籠が形成される。さらに冷却され

グラファイト層の析出が繰り返されると多層のグラファイト層に覆われた金属内包カーボンナノカプセルが形成される。(図 1.5)

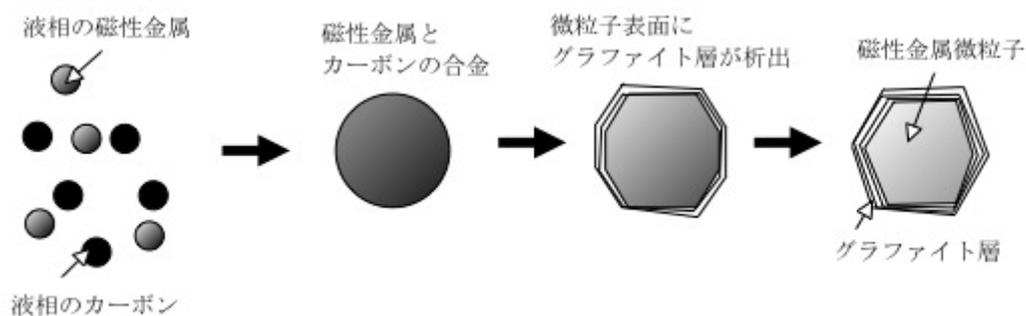


図 1.5 金属内包カーボンナノカプセルの成長メカニズム

この方法の欠点は真空装置等の初期投資が必要であることである。また、合成される微粒子の直径は数 nm から数 100 nm と粒径分散が大きいということも欠点である。

(2) 液相放電法

一方液相放電法は液体中で放電を行い、材料を蒸発させることで、真空装置を必要としない手順の単純さから近年注目を集めている合成方法である。2004 年 Sano らはベンゼン溶液中での放電によって合成したカーボン微粒子が 10~30 nm であったと報告した^[11]。また、Sergiienko らはエタノール溶液中で超音波キャビテーションによって合成した Co 内包カーボンナノカプセルが 10~30 nm^[12]、Charinpanitkul らは N₂ 溶液中で合成した Fe 内包カーボンナノカプセルが 40~160 nm であったとの報告がある^[13]。液相放電法による合成では金属イオンや溶液中の有機物の熱分解や還元が試料の合成に影響すると期待されている。問題点として放電電流を上げることで激しく発生する気泡とともに試料が液体中から出て行き、収率が低下するということが報告されている^[10]。またその磁化は、20 emu/g で、600°C で p 熱処理したものでも 50 emu/g 程度であったと報告されている^[12]。

1-2 磁性微粒子の応用

1-2-1 医療分野への応用

バイオや医療の研究に用いられる磁性ナノ粒子のほとんどはマグネタイト(Fe_3O_4)またはマグヘマタイト($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)である。その理由として酸化鉄材料は原料が安価、人

体に導入する薬事承認を受けており臨床応用が早いということが挙げられる。

(1) 磁気ハイパーサーミアへの応用^[14]

磁性ナノ微粒子は交流磁場によって発熱するという特徴を持つ。この特徴を利用して、患者への負担が漉くないとされる新たながん治療（磁気ハイパーサーミア）への応用が期待される。がん細胞は43℃程度まで加温することによって死滅させることができる。現在臨床で行われているハイパーサーミアではラジオ波を照射し誘電加熱によって患者の体温を上げる方法であるが、この方法では他の正常な組織も加温される。正常組織の温度が上がり過ぎてはいけないためがん細胞死滅の効果が得られにくい。がん患部のみを選択的に加温することができれば、より治療効果の高いハイパーサーミア療法を確率することができる。そこで提案されているのが磁性微粒子を用いる方法である。磁性微粒子に交流磁界を印加すると、磁壁移動によるヒステリシス損失または渦電流によって発熱する。

(a) ヒステリシス損失による発熱

磁性材料は磁界の変動に対して磁化の方向が変わりヒステリシス曲線を描く、このヒステリシス曲線に囲まれた面積が損失となって発熱する。

(b) 渦電流による発熱

渦電流とは、磁化変化に伴い電磁誘導の法則に従って試料内に流れる電流のことをさす。この電流によって発生するジュール熱によって発熱する。

磁性微粒子をがん患部に集積されることによって外部磁界でがん患部のみを加熱できる。磁性微粒子をがん患部に集積する方法として以下が挙げられている。

(i) 粒子の表面にがんに特異的に結合する生理活性物質を結合させ静脈注射によって集積させる方法

(ii) 患部に直接注射で粒子を注入する方法

(iii) 腫瘍部付近まで血管に挿入したカテーテルから磁性微粒子を放出し、腫瘍部の毛細血管を磁性微粒子で詰まらせる方法

求められる磁性微粒子の直径はそれぞれの方法によって違い、例えば (i) (ii) の方法では数十 nm 以下の磁性微粒子が用いられ、(iii) の方法では数十 μm 程度の微粒子が使用される。いずれにしても粒径分散の制御は重要である。

(2) ドラッグデリバリーへの応用^[10]

磁性微粒子は、磁石により回収と輸送が可能であることから、その表面に薬剤を保持して外部磁場によって患部まで誘導することができる。また薬剤のみならず細胞を輸送するツールとしても応用が期待される。

1-2-2 磁気記録への応用

磁性ナノ微粒子は高密度磁気記録デバイスにも応用が期待されている。特に FePt 微粒子はその高い保磁力のため、次世代の高密度磁気記録方式である「熱アシスト磁気記録」への応用に向けて研究されてきている。熱アシスト方式での媒体は数 nm サイズの磁性微粒子を均一に分散させ、磁化しやすい結晶包囲を膜に垂直に配列させる。記録情報を長期間保持するため、媒体の材料はナノサイズの粒子でも磁化が熱で反転しない結晶磁気異方性の高い材料である必要がある

1-2-3 電波吸収材料への応用

電波吸収材料とは、電子機器から出る電波が他の電子機器に悪影響を及ぼす、電磁干渉を防ぐ役割を果たす材料である。最近の電波利用は携帯電話や自動車レーダー、デジタルハイビジョン放送などに利用範囲が広がりまた使用される周波数も高くなっている。電波吸収材料の最適厚さは透磁率、誘電率に左右され、高い透磁率、誘電率をもつ材料であればその厚さを薄くすることができる。小型デバイス等への利用を考えると材料は高透磁率、高誘電率であることが望ましい。その材料として期待されるのが磁性ナノ微粒子である。高周波数帯では磁化の変化速度が早くなり、それによって生じる渦電流によって磁化の変化が抑制されるという問題がおこる。これを渦電流損失と呼ぶ。渦電流損失は

$$P = \frac{r_0^2}{8\rho} \left(\frac{dM}{dt} \right)^2$$

で表される^[10]。 r_0 [m]は試料の半径、 ρ [Ω m]は試料の抵抗率、 M [wb/m²]は試料の磁化である。この式より、渦電流損失は粒子の半径を小さくすれば抑制できるということがわかる。粒子のサイズを小さくすれば渦電流損失を抑えられ、結果として高周波数まで透磁率を維持できるということが、電波吸収材料に磁性ナノ微粒子を用いる利点である。Jiu らは γ -Fe/Fe₃B/Y₂O₃ を用いたナノ複合材料が 4.5G Hz の周波数領域において、厚さ 4 mm で最大反射損失 33 dB という値が得られ、Zhang らは Ni または NiC を内包したカーボンナノカプセルを作製し、13GHz の周波数帯において、厚さ 2 mm で最大反射損失 32 dB という値が得られたと報告している。^{[15][16]}

1-3 本研究の目的

近年 Ar、He、N₂、雰囲気中での気相放電法によって金属内包カーボンナノカプセルを合成する方法に加え、エタノール溶液や N₂ 溶液中での放電によって合成するという方法が発展してきた。液相での放電法は気相放電法に比べ真空装置を使用しないことで装置の単純化を実現することができる。また 2004 年 Sano らはベンゼン溶液中での放電によって合成したカーボン微粒子が 10～30 nm であったと報告した。^[10] また、Sergiienko らはエタノール溶液中で超音波キャビテーションによって合成した Co 内包カーボンナノカプセルが 10～30 nm^[12]、Charinpanitkul らは N₂ 溶液中で合成した Fe 内包カーボンナノカプセルが 40～160 nm であったとの報告がある^[13]。しかし、合成された試料の磁化については 50 emu/g 程度^[12]でバルクでの Fe や Co に比べて小さい値であり、報告がされていない。そこで本研究では、粒径分散が小さく、かつ磁化の大きな金属内包カーボンナノカプセルの合成を試みた。内包金属には単体の金属の中で最も磁化が高く安価な Fe を使用した。また合成方法は粒径分散を小さくできると期待される液相放電法を用い、短時間で多くの Fe を蒸発させることを狙い直流電流を使用した。液相放電の溶液は揮発性に優れ試料を乾燥させて回収する際に有利なエタノールを選択した。

具体的な報告事項は以下の通りである。

- 1章 金属内包カーボンナノカプセルについて説明し、その応用例などを紹介した。
- 2章 Fe 内包カーボンナノカプセルの合成方法、測定方法などを報告した。
- 3章 実験結果
 - 1) TEM を用いて、液相放電方で合成された Fe 内包カーボンナノカプセルの形状、粒径分散の評価を行った。
 - 2) X 線回折を用いて、試料の結晶構造の評価を行った。
 - 3) VSM を用いて、試料の磁気特性、および飽和磁化の温度特性の評価を行った。
 - 4) 最後に、グラファイト層を破壊することなく試料の磁化を上昇させるための、熱処理法を提案した。
- 4章 研究のまとめを述べた。

第 2 章 実験方法

2-1 Fe 内包カーボンナノカプセルの合成

2-1-1 液相放電合成法

本研究で使用した Fe 内包カーボンナノカプセルの合成に使用した液相放電装置の概略図を図 2.1 に示す。電源はアーク溶接機用電源(HITACHI Inverter Pair 200GP2)を用いた。N₂ はチャンバー内の酸素を追い出し、爆発やエタノールへの引火を防ぐために導入された。陰極は直線導入機構によって上下に動かすことが可能で放電の開始時に利用した。陰極は直径 6mm のグラファイト棒（純度 99.995 %、密度 1.85 g/cm³、H-grade、EGF-264、日本カーボン製）を用い、陽極には直径 10 mm のグラファイト棒に直径 6 mm の Fe 棒を刺しこんだ形状の複合陽極を用いた。陽極の形状を図 2.2 に示す。液相放電にはエタノールを溶液として用いた。プラスチックコンテナ内はおよそ 1.2 l のエタノール溶液で満たした。合成の手順を以下に記述する。

- (1) 陰極と陽極が接した状態で電流を流し序々に陰極陽極間の距離を広げていくと 1 mm 程度離れた所で放電がおこる。
- (2) 放電が継続するのは 3 秒程度で放電は数回行った。
- (3) 放電終了後、生成物はエタノール中に浮遊しているものと陰極に堆積したものと（図 2.3）の 2 種類があった。

エタノールに浮遊しているものについてはホットプレートでエタノールのみを蒸発させて微粒子を回収した(試料 A)。陰極に付着しているものについては表面を薄く削り取って回収した(試料 B)。表 2.1 に合成条件を示す。

表 2.1 合成条件

放電電流	直流 30、60、100 A
放電時間	2～3 s
使用溶液	エタノール
N ₂ 流量	500 cc/s

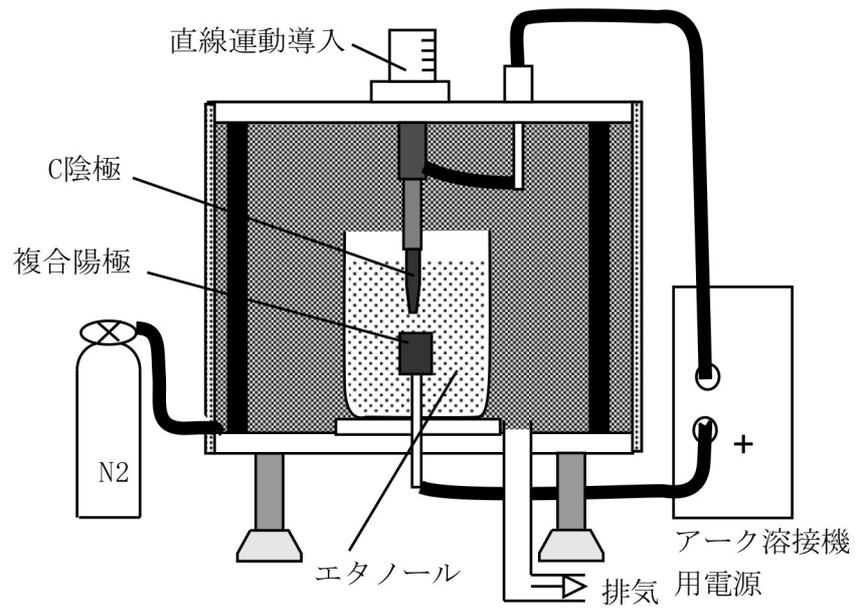


図 2.1 実験装置

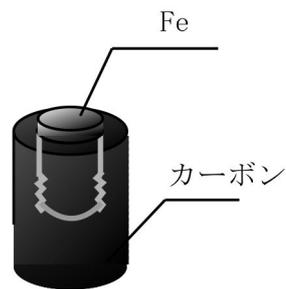


図 2.2 複合陽極



図 2.3 放電後の陰極

2-2 試料の評価方法

2-2-1 磁化曲線

磁化曲線は重さを測定した試料を、薬包紙に包み、振動試料型磁力計（Vibrating Sample Magnetometer : VSM）（東英工業株式会社 VSM-5 型）を用いて測定することで得た。VSM は磁化の測定機器で一定周波数、一定幅で試料を振動させ、それによって検出コイルに誘起される交流の誘導起電力をロックインアンプにより検出するものである。この誘導起電力は磁気モーメントに比例する。磁気モーメントの測定は相対測定であるため標準試料により校正を行う必要がある。標準試料には高純度 Ni を使用した。測定時の最大印加磁界は 10 kOe とした。

2-2-2 飽和磁化の温度特性

合成した試料の飽和磁化 Ms の温度特性は前述の VSM を用いて測定した。温度上昇、下降の過程で 2 分毎に 10 kOe の磁界を加えることで飽和磁化を測定した。試料は石英のシリンダーに 10 mg 程度詰め、油拡散ポンプとロータリーポンプにより排気した石英管内で測定を行った。表 2.2 に測定条件を示す。最高到達温度は Fe のキュリー点（770 °C）に設定したかったが装置のヒーターの耐熱温度が 700 °Cであったため、680 °C程度まで加温した。昇降温度は、昇温開始時付近、680 °C付近と降温終了付近では、実際は表の値よりも遅くなっている。

表 2.2 温度特性測定条件

昇温プロセス 昇温速度	室温→680°C 6-7°C/min
降温プロセス 降温速度	680°C→室温 6-7°C/min
真空度	≤ 2×10 ⁻² Pa

2-2-3 試料形状の観察方法

試料の形状は、加速電圧 80 kV の透過型電子顕微鏡 (transmission Electron Microscope) (JEOL JEM-1011M) によって観察された。また、グラファイト層を観察するために加速電圧 300kV の TEM (日立製 H-9000) も用いた。TEM 観察用試料は、Fe 内包カーボンナノカプセルの粉末試料を超音波洗浄器でアルコール中に分散させ、スポイトを用いて電子顕微鏡グリッド (応用商事株式会社製 マイクログリッド タイプ B (普及品)) に滴下し、アルコールを揮発させることで作製した。図 2.4 に TEM 像を観察する原理図を示す。TEM 像は試料に電子線を透過させ対物レンズ、中間レンズ、投影レンズの順に像を拡大していき、スクリーンに投影することで得られる。

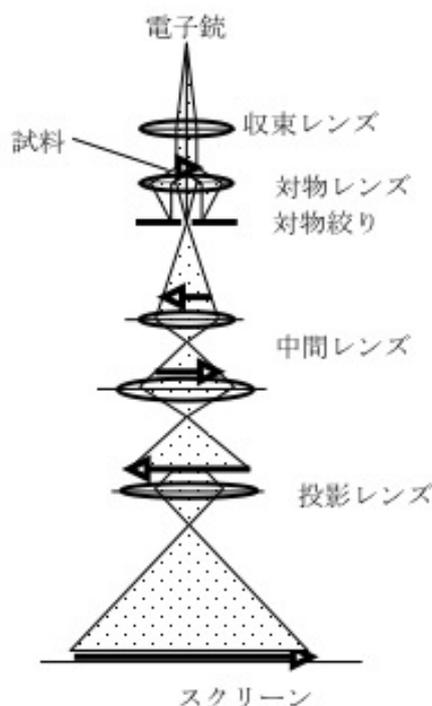


図 2.4 TEM 像観察時の光学系の模式図

2-2-4 試料の粒径の測定

微粒子の直径の測定は TEM 像を観察することで行った。微粒子を撮影した TEM 画像を無作為に選び、画像全体に映る微粒子を対象にその直径を測定した。微粒子の直径の定義はグラファイト層を含まない、TEM 像では黒く見える範囲とした(図 2.5(a))。図 2.5(b)に示すような灰色の粒子はカウントには加えなかった。その理由については 3 章に記述する。図 2.5(c)のように重なっている粒子については、粒子がほぼ球形をしているとみなして直径を定めた。

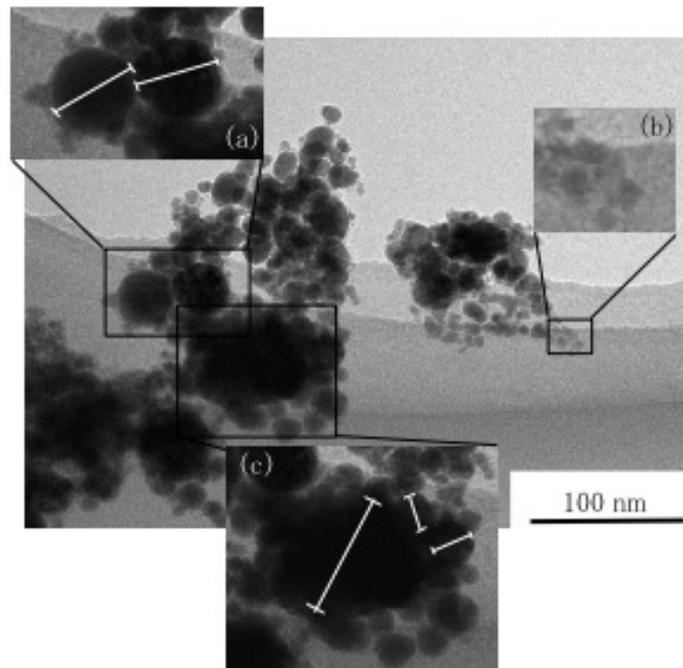


図 2.5 粒形分散測定時の粒子の直径の取り方

2-2-5 制限視野回折(SAED)による構造解析^[17]

試料の構造解析を行うためにTEM（日立製 H-9000）を用いて、制限視野回折(SAED)を行った。試料に電子線を透過させることで、単結晶ならば回折斑点（スポット）、多結晶ならリング状の回折像が観察される。この回折像の中心からスポットあるいはリングまでの距離が面間隔 に反比例する。回折像による構造の特定は以下の順序で行う。

(a) カメラ定数の測定

装置の加速電圧における電子の波長 λ [m]、試料とフィルムとの距離であるカメラ長 L [m]、結晶の面間隔 d [m]および回折図形の中心からの距離 R [m]との間には、

$$L \cdot \lambda = d \cdot R \quad (2-1)$$

の関係式が成り立つ。通常 $L \cdot \lambda$ は、カメラ定数と呼ばれ、この値と R から観察した試料の面間隔を求める。カメラ定数は、加速電圧と装置によって決まる値であるが、装置の調整によって値にずれが生じる。そこで、調べたい試料のSAED像の撮影前に面間隔が既知である標準試料(Au、Pt、Al など)のSAED像の撮影を行い、カメラ定数を求め

る。本研究では Au を標準試料として、カメラ定数を求めた。図 2.6 に Au からの回折像を示す。図 2.6 のように中心からリングの半径 R を測定し各面での Au の面間隔を (2-1)式に代入してカメラ定数を求める。表に本研究で SAED 像の検討に使用した Au、 α -Fe、 γ -Fe、Fe₃C の面間隔を示す。なお、各面間隔は JCPDS カードに記載されている値を用いた。また、カメラ定数を求めるとき測定による誤差を減らすために、6 点の平均によってカメラ定数を決定した。電子の波長と試料とフィルムとの距離の積 ($\lambda \cdot L$) であるカメラ定数は標準試料の Au を用いて測定した。

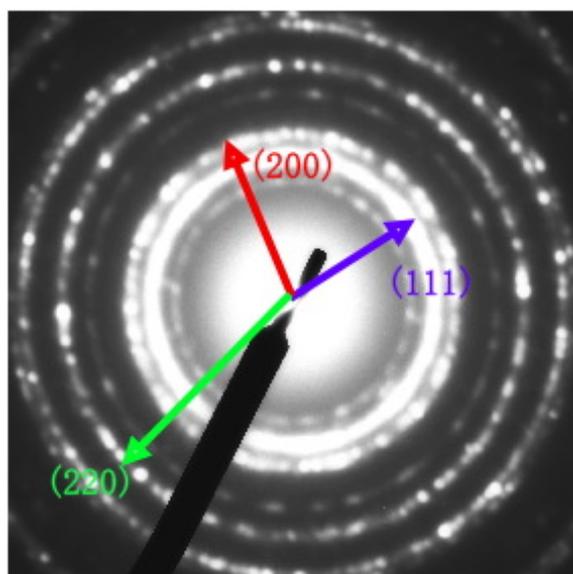


図 2.6 標準試料 Au からの回折像

表 2.3 主な面指数と面間隔

	結晶構造	格子定数[Å]	ミラー指数[hkl]	格子面間隔[Å]
Au	体心立方	a=4.0786	(111)	2.355
			(200)	2.039
			(220)	1.442
α -Fe	面心立方	a=2.8664	(100)	2.027
			(200)	1.433
			(211)	1.170
γ -Fe	体心立方	a=3.376	(111)	2.171
			(200)	1.880
			(311)	1.134
			(222)	1.085
			(400)	0.940
Fe ₃ C	斜方晶	a=5.0915 b=6.7446 c=4.5276	(102)	2.068
C	六法最密 充填	a=2.456 c=6.740	(002)	3.348
			(100)	2.127
			(101)	2.110
			(110)	1.228
			(202)	1.055

(b) 面間隔の計算

図2.7に回折像の模式図を示す。図のように構造を知りたい試料の回折像から、 R を測定し、(2-1)式に代入することで面間隔が求められる。図のように中心のスポットから近い回折スポットから最低2つはとる。

例) 図 2.7 の回折像でカメラ定数 $L \cdot \lambda = 2.02 \times 10^{-10} \text{ m}$ 、 $R_1 = 11.16 \text{ mm}$ 、 $R_2 = 9.48 \text{ mm}$ として計算すると、面間隔 $d_1 = L \cdot \lambda / R_1 = 1.81 \times 10^{-10} \text{ m}$ 面間隔 $d_2 = L \cdot \lambda / R_2 = 2.13 \times 10^{-10} \text{ m}$ となる。以下のステップではこの面間隔を用いて計算例を示す。

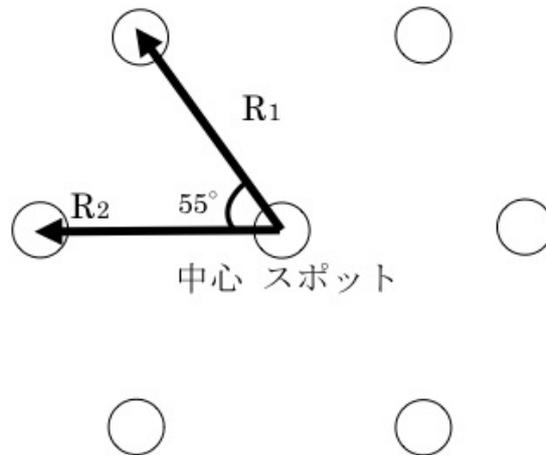


図2.7 回折像の模式図

(c) 予想される構造での確からしい指数の選択

SAED像の指数付けは、まず、試料の組成により予想される構造での面間隔を調べ、測定した値と比較してもっともらしい構造での面指数 hkl を当てはめていく。

例)求められた面間隔と表2.3を比較すると回折像はfcc構造の γ -Feと予想できる。そして、面間隔から、R1、R2の面指数は、(200)と(111)と予想できる。

(d) 指数の確認

当てはめた面指数が正しいかどうかチェックする。2つの面指数 $(h_1k_1l_1)$ と $(h_2k_2l_2)$ から2つの面と面との角度である面角 ϕ を計算する。代表例として、立方晶、正方晶、六方晶、斜方晶の式を示す。

$$\text{立方晶： } \cos\phi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}} \quad (2-2)$$

$$\text{正方晶： } \cos\phi = \frac{\frac{h_1h_2 + k_1k_2}{a^2} + \frac{l_1l_2}{c^2}}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2 + k_1^2}{a^2} + \frac{l_1^2}{c^2}\right)\left(\frac{h_2^2 + k_2^2}{a^2} + \frac{l_2^2}{c^2}\right)}} \quad (2-3)$$

$$\text{六方晶： } \cos\phi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + \frac{1}{2}(h_1k_2 + h_2k_1) + \frac{3a^2}{4c^2}l_1l_2}{\sqrt{\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1k_1 + \frac{3a^2}{4c^2}l_1^2\right)\left(h_2^2 + k_2^2 + h_2k_2 + \frac{3a^2}{4c^2}l_2^2\right)}} \quad (2-4)$$

$$\text{斜方晶： } \cos\phi = \frac{\frac{h_1h_2}{a^2} + \frac{k_1k_2}{b^2} + \frac{l_1l_2}{c^2}}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2}\right)\left(\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2}\right)}} \quad (2-5)$$

これらの式から面角を求め、選択した2点と中心をそれぞれ結んだ角度を比較し正しいか確認する。もし合わない場合は等価な別の指数に置き換えて計算を行う。

例) fcc構造は立方晶であるため(2.2)式を用いる。式に予想した面指数を代入すると

$$\phi = \cos^{-1}\left(\frac{2 \times 1 + 0 \times 1 + 0 \times 1}{\sqrt{(2^2 + 0^2 + 0^2)(1^2 + 1^2 + 1^2)}}\right) = 54.7^\circ \approx 55^\circ$$

となり、図と角度が一致しているため、面指数が正しいとわかる。

(e) 入射方位の決定

当てはめた面指数が正しい場合入射方位[uvw]は以下の式から求める事が出来る。

$$u = k_1l_2 - k_2l_1 \quad v = l_1h_2 - l_2h_1 \quad w = h_1k_2 - h_2k_1 \quad (2-6)$$

以上のように最も正しいと思われる構造と面指数を当てはめ構造を決定する。

例)それぞれに代入すると、 $u=0$ 、 $v=-2$ 、 $w=2$ となり入射方向[0-22]が求まる。

2-2-6 X線回折による結晶構造解析

X線回折装置の概略図を図2.8に示し、原理図を図2.9に示す。X線回折は使用するX線の波長 λ と結晶面の種類によりBraggの条件が満足するような角度にのみ反射を生じる。すなわち、反射する角度を観測することで、その結晶構造を解析することができる。

回折線が現れる回折角 2θ はBragg の条件によって求められる。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2-7)$$

ここで、 λ は入射 X 線の波長で d は格子面間隔、 n は任意の整数である。格子面間隔 d は綿糸数を (hkl) 、格子定数をそれぞれ a 、 b 、 c とすると、以下のような関係式を満たす。

$$\frac{1}{d} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2-8)$$

したがって回折角 2θ は

$$2\theta = \sin^{-1} \left[\frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}} \right] \quad (2-9)$$

となる。

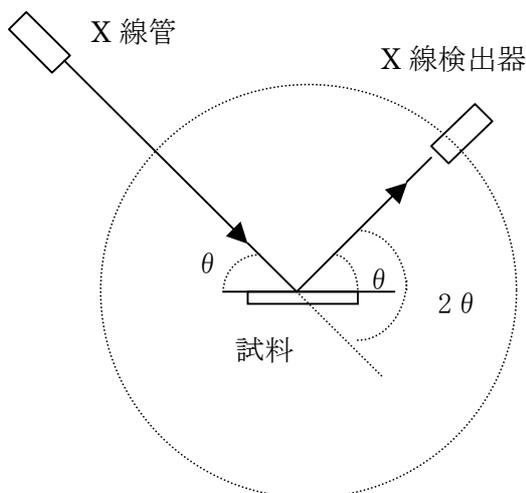


図 2.8 X 線回折装置の概略図

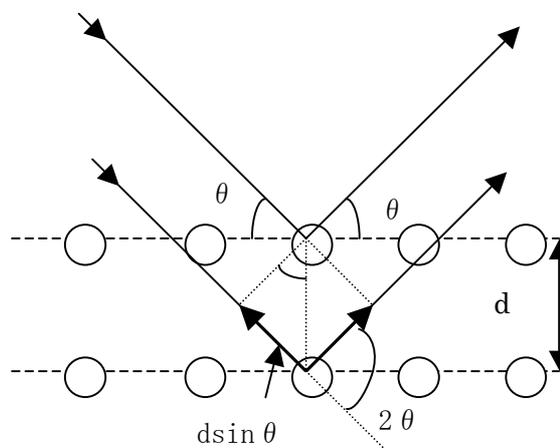


図 2.9 X 線回折の原理図

本研究では合成された試料の結晶構造は、X 回折装置(PHILIPS 社製 PW1830)によって測定された。本測定に使用された X 線は $\text{CuK}\alpha$ 線でその波長は

$$\lambda = 1.5406 \text{ [\AA]} \quad (2-10)$$

である。加速電圧、電流はそれぞれ 40 kV、40 mA で測定を行った。本研究において用いた元素の結晶構造、格子定数、主な面指数、および式(2-10)の波長の値を用いて求めた回折角度(2θ)を表 2.4 に示す。

表 2.4 主なピークの面指数と回折角度(2θ)

	結晶構造	格子定数 [Å]	面指数(hkl)	回折角度 2θ [deg]
α-Fe	bcc	a=2.866	(110)	44.67
			(200)	65.02
γ-Fe	fcc	a=3.600	(111)	43.51
			(200)	50.67
			(220)	74.48
Fe ₃ C	正斜方晶	a=5.092	(102)	43.74
		b=6.775	(211)	42.87
		c=4.528	(2.22)	49.10
C	六方晶	a=2.456 c=6.740	(002)	26.43

第3章 実験結果

3-1 合成された Fe 内包カーボンナノカプセルの形状

図 3.1 に 100 A の放電電流で合成された Fe 内包カーボンナノカプセルの TEM 像を示す。(a)から(c)は試料 A (水中に浮遊していた微粒子)、(d)から(e)は試料 B (陰極に付着していた微粒子)を示している。試料 A では 100 nm 以下の微粒子が多く確認でき、試料 B では 200 nm を超えるサイズの微粒子が多数確認できた。試料 B の粒径は広範囲に分布している。

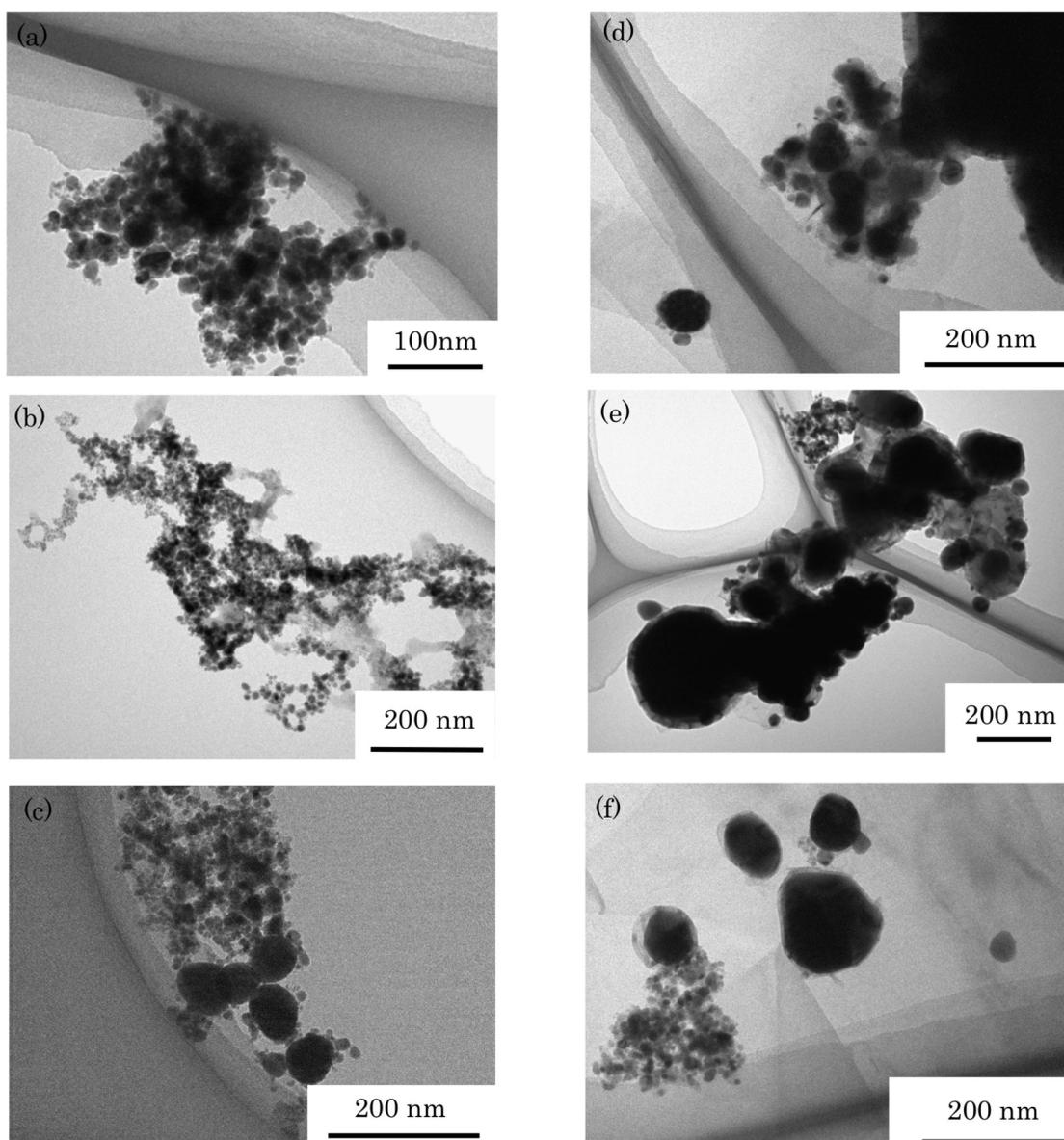


図 3.1 合成された微粒子の TEM 像(a)～(c)は試料 A、(d)～(f)は試料 B

図 3.2 に試料 A の粒子の拡大図を示す。グラファイト層の厚さはおよそ 5.75 nm で層数は 17 層あった (図 3.2 中の丸で囲んだ部分)。一層の厚さはおよそ 0.335 nm で一般に知られているグラファイト層の厚さ 0.338 nm とほぼ一致する。他の TEM 像も確認すると、層の厚さは数 nm で厚いものは 20 nm 程度だった。一方試料 B では粒子の直径が大きいということもあり、厚さがおよそ 40 nm のグラファイト層も見つかった。

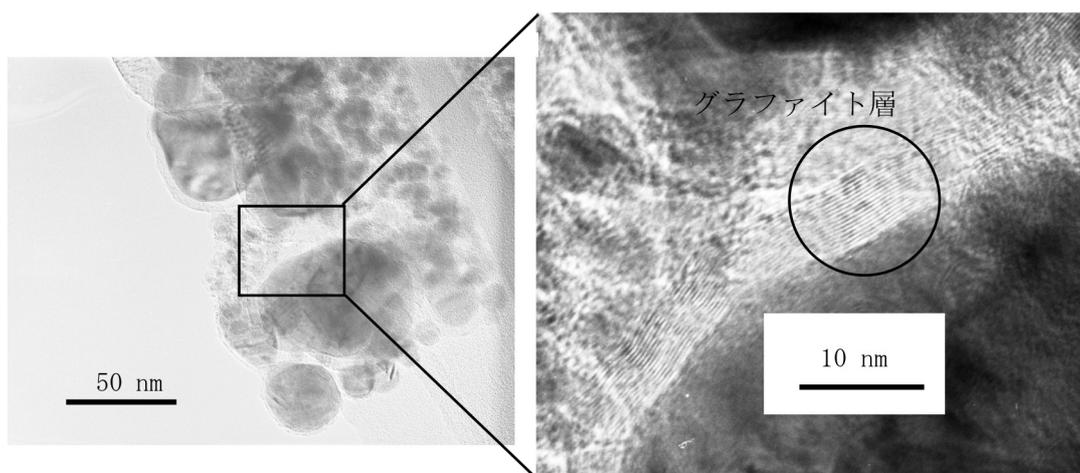


図 3.2 100A で合成された試料 A の拡大図

また、図 3.3 に電流の値を 30 A、60 A、100 A に変化させて合成した微粒子の試料 A と試料 B のそれぞれの典型的な TEM 像を示す。どの電流値でも粒子のサイズは試料 B の方が大きい傾向にあった。各電流値での粒径分散の比較については後述する。

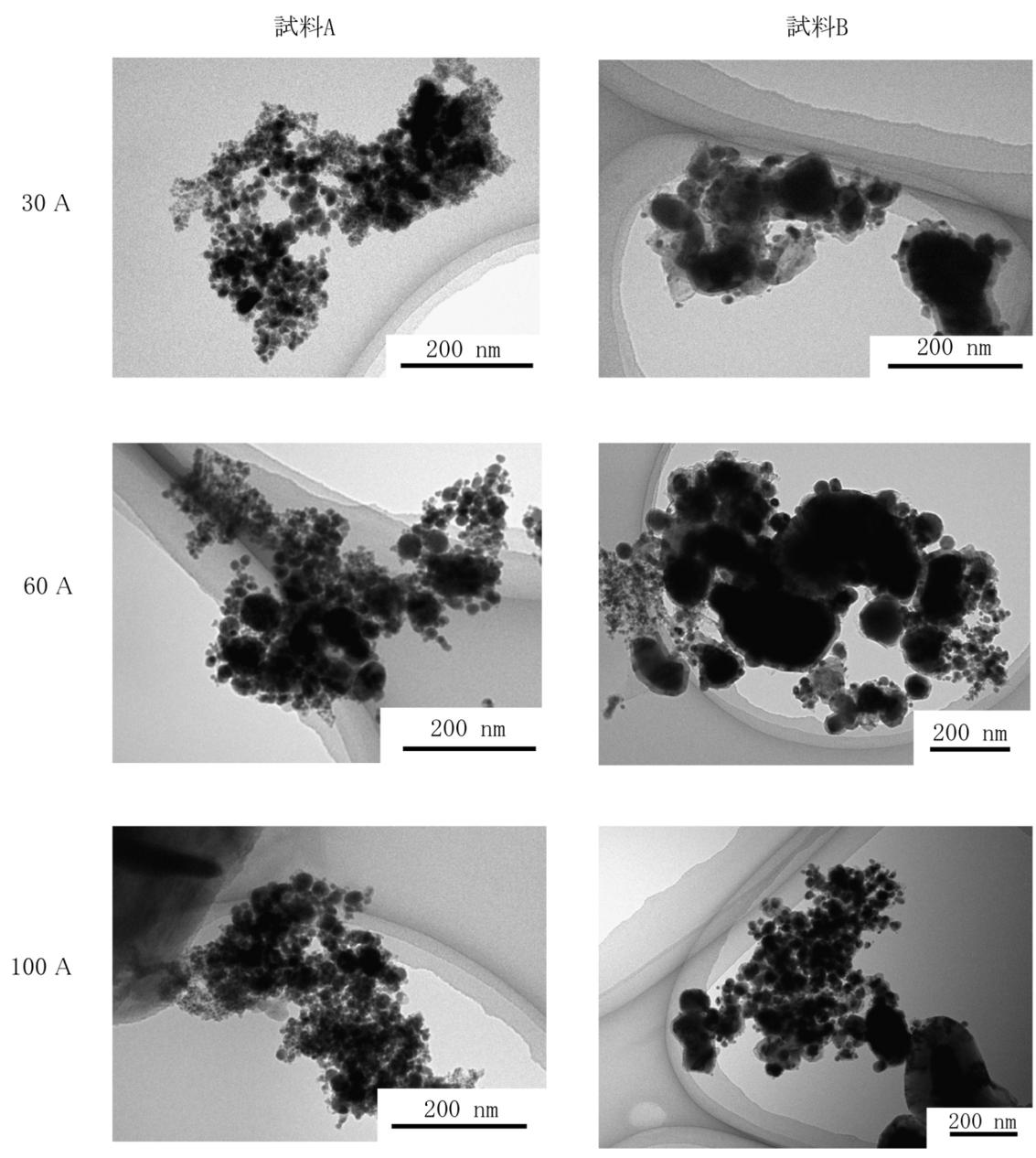


図 3.3 合成電流を変化させたときの試料 A と試料 B の TEM 像

3-2 内包金属の結晶構造の評価

3-2-1 SAED による評価

試料 A のうち、内包された金属の結晶構造を評価するために SAED を行った。図 3.4 に試料 A の TEM 像と内包された微粒子の SAED 画像を示す。SAED 像にはスポット状とリング状の回折パターンが確認できた。この SAED 像から面間隔を見積もり、結晶構造、電子線入射方向を見積もった。リング状の回折はいずれも C からの回折であると見積もられた。C (2-210)面 (格子定数 $a=0.213$ nm) の内側に C(0002)面からの強度 100 の回折リングが見えると予測できるがこの像では中心が光っていて確認ができない。内側のリングの上に重なるスポットは γ -Fe(111)面 (格子定数 $a=0.213$ nm) から、リングの少し外側のスポットは γ -Fe(200)面 (格子定数 $a=0.181$ nm) からの回折であると確認できた。その他の指標は図 3.5 に示す。この結果から内包されている金属は γ -Fe であるということが分かった。また、電子線の入射方向は $[0-1-1]$ であると結論づけた。

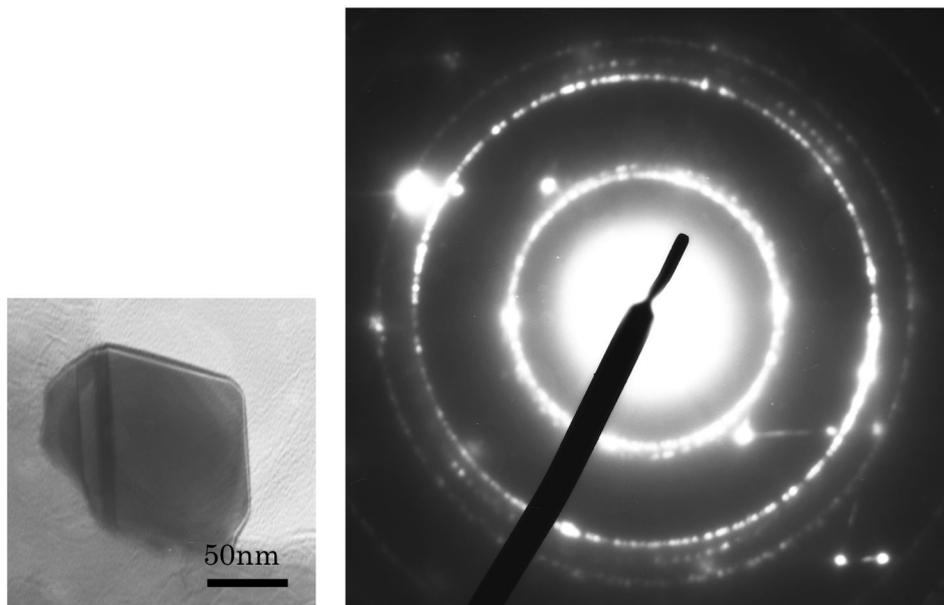


図 3.4 100 A で合成した試料 A の TEM 像と SAED 像

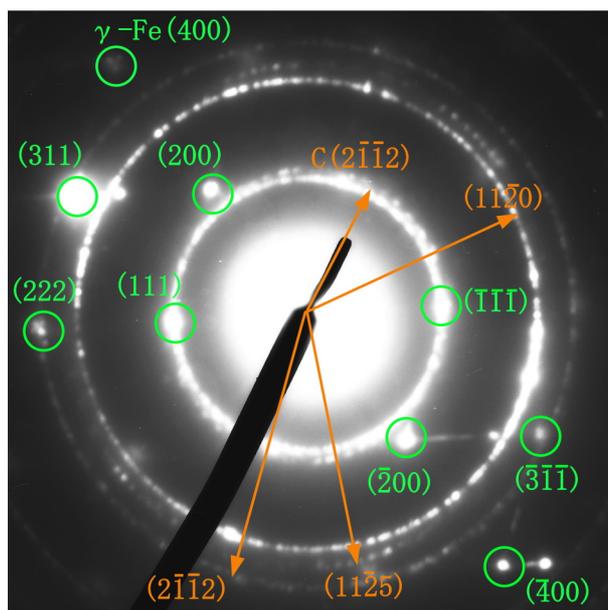


図 3.5 100 A で合成した試料 A の SAED 像 (指標付き)

同様に TEM 像に映った他の微粒子についても検討した。図 3.6 の粒子は粒径が数 nm〜数十 nm で試料 A にも試料 B にも多数見られた形状の粒子である。TEM 像ではサイズが小さくグラファイト層に内包されているかどうかは不明であった。また金属微粒子か、炭素の塊か不明であったため調査した。SAED 像は薄いリング状の回折パターンとスポットがリング状に並んだ像が得られた。図 3.7 の SAED 像中に示す、赤色のリングは α -Fe(200)面、黄緑色のリングは γ -Fe(200)面、橙色は C(2-1-12)面、桃色は $\text{Fe}_3\text{C}(210)$ 面から (200) 面のスポットあるいはリングが現れると予想される場所を示している。赤色、桃色のリング上には目立ったスポットや回折リングは見られない。つまりこの粒子は α -Fe またはセメントイトではないと考えられる。C の(2-1-12)面からのスポットあるいはリングが現れると予想される橙色のリング上に明るいリングとはっきりとしたスポットが見られることから、図 3.6 の TEM 像に現れている微粒子は C で構成される粒子であるとみなした。したがって、Fe 内包カーボンナノカプセルの粒径分散を測定する際には図 3.6 の TEM 像に見られるような微粒子は除外してカウントした。

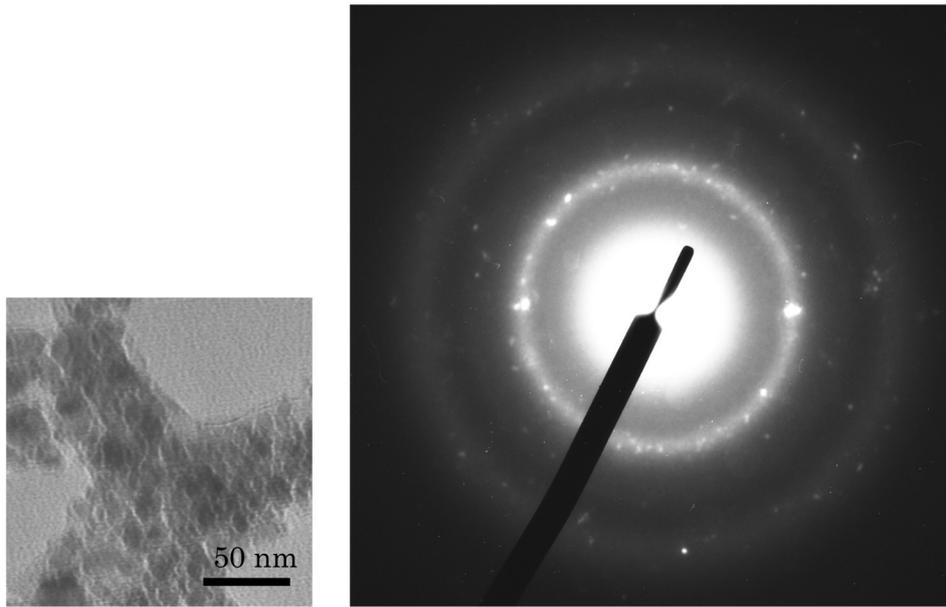


図 3.6 100 A で合成した試料 A の TEM 像と SAED 像

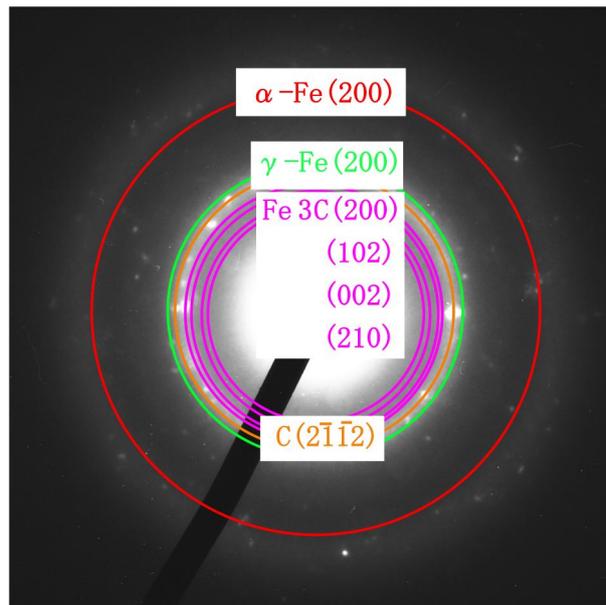


図 3.7 100 A で合成した試料 A の SAED 像 (指標付き)

3-2-2 X線回折による評価

図 3.8 は 100 A で合成された試料 A の X 線回折パターンを示している。試料中には α -Fe、 γ -Fe、 Fe_3C 、グラファイトが含まれていることがわかる。また、図 3.9 は He 500 Torr 中で合成されたカーボンナノカプセルの X 線回折パターンである。液相放電と気相放電法で合成された試料の比較のため掲載した。液相放電法で合成した試料中には気相放電法で合成したものよりも C が多く含まれているということがわかる。液相放電はエタノール中で行っているが、陽極の炭素のみでなくエタノールもカーボンナノカプセル中の C の供給源になっているのではないかと考えられる。また液相放電で合成した試料は Fe_3C の割合も多い。これも、C が気相放電よりも多く供給されるため炭化物が多く生成されるからであると考えられる。

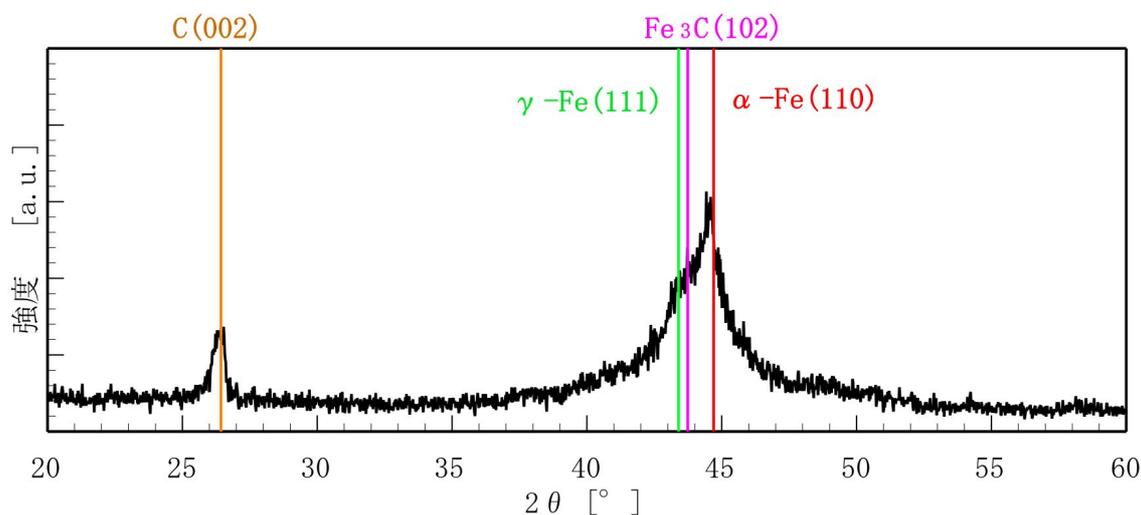


図 3.8 100 A で合成された試料 A の X 線回折パターン

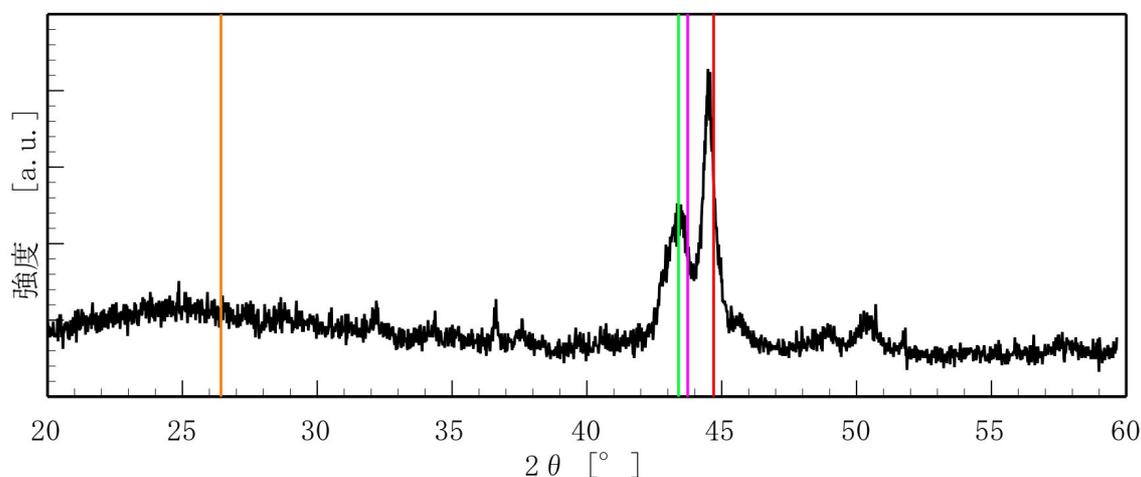


図 3.9 100 A 、 He 500 Torr 中で合成された試料の X 線パターン^[9]

3-3 粒径分散の評価

3-2 節で確認した図 3.6 のような粒子は粒径分散を算出する際にカウントには入れていない。具体的には図 3.10 の丸で囲った部分の粒子は数に入れなかった。図 3.11 に合成した試料の粒径の分散を示す。各電流値とも試料 A よりも試料 B の方が粒径の分散が大きいという結果だった。電流値を変化させた場合は分散に大きな違いは見られなかった。試料 A では分散のピークが 20 nm よりも小さい位置にあるのに対し、試料 B では 20 nm よりも大きい位置に見られる。試料 A は合成時にエタノール中に浮遊し、冷却される。図 3.12 は溶解した Fe と C が液体中に拡散する様子を示している。エタノール中から収集した微粒子の粒径が小さかった理由は、溶解した Fe と C はエタノール中に広く拡散してから冷却されるためではないかと考えられる。一方で陰極に付着していた試料 B は放電場所の近くで冷却されるため、Fe と C の濃度が高いまま合成され粒径が大きくなるのではないかと考えられる。

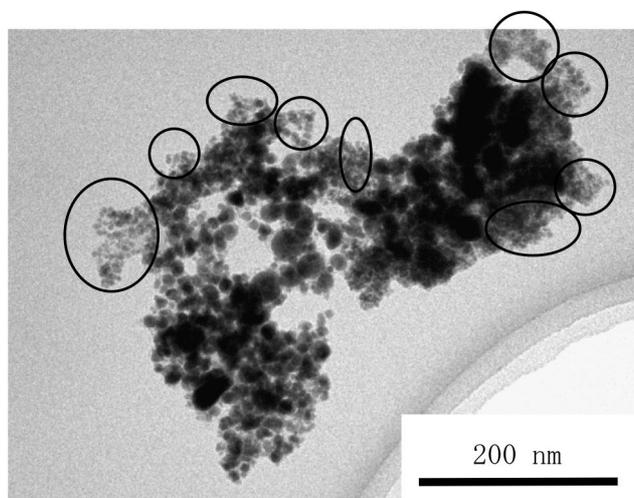


図 3.10 粒形分散を算出する際、数に含まなかった粒子(丸で囲ったもの)

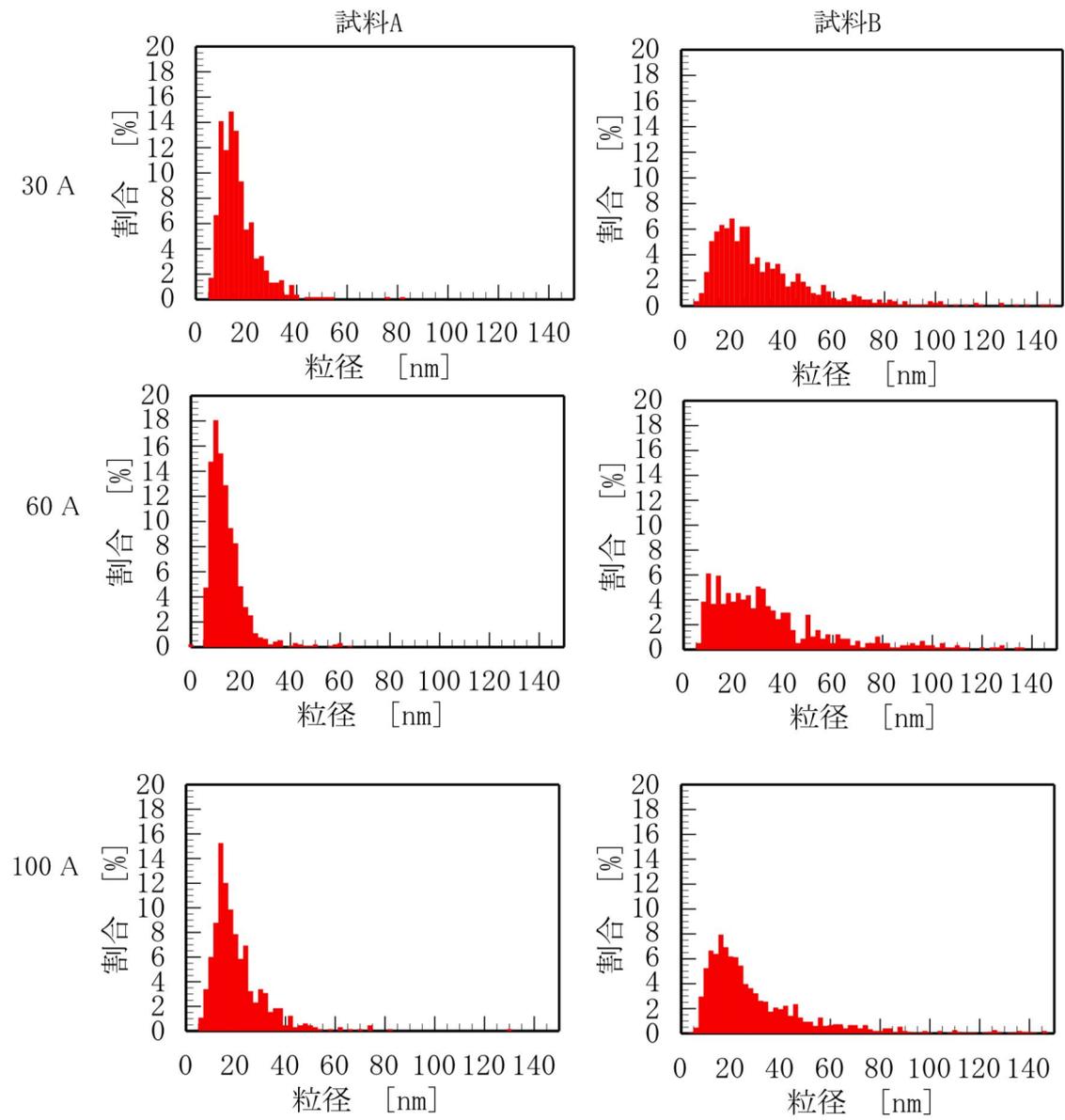


図 3.11 各電流値の試料 A と B の粒径分散

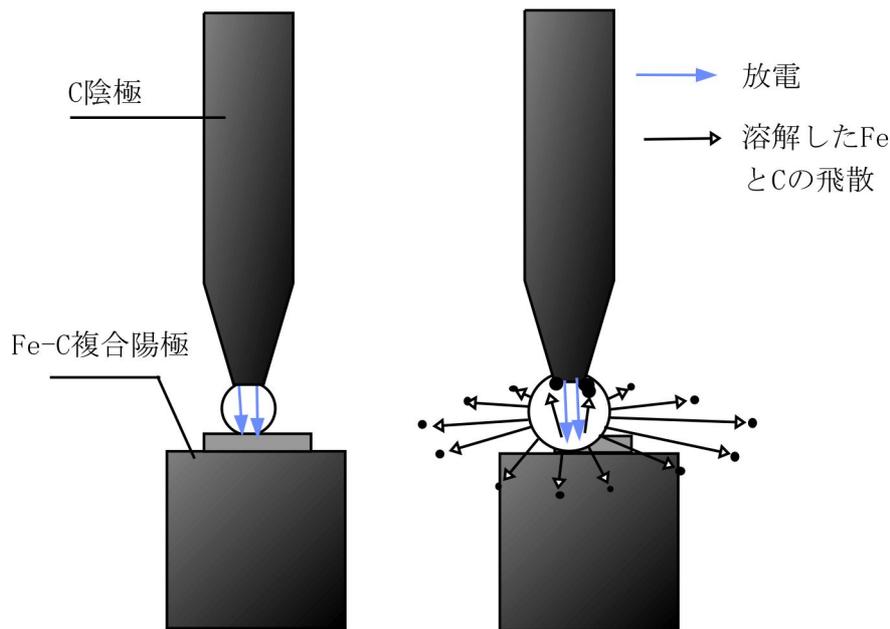


図 3.12 溶解した Fe と C が液体中に飛散する様子

3-4 飽和磁化の温度特性

3-4-1 温度変化に伴う試料の飽和磁化の現象論

図 3.13 に 100 A で合成された試料 A の飽和磁化の温度特性の結果を示す。およそ 30 °C からおよそ 680 °C の範囲で飽和磁化の温度特性を測定した。ここで、曲線 A-B-C は昇温過程曲線 C-D-E は降温過程を示す。図中の A 点と E 点はそれぞれ室温での飽和磁化、B 点と D 点はそれぞれ昇温過程と降温過程における Fe_3C のキュリー点である 200 °C における飽和磁化 C 点は最高到達温度における飽和磁化のプロット点を示す。図 3.11 をみると $\alpha\text{-Fe}$ のキュリー点(770 °C)に向かって単調に飽和磁化が減少するのではなく、複雑な曲線を描いている。これは 3-2 節でも確かめた通り、試料中に $\alpha\text{-Fe}$ だけでなく様々な物質が含まれていることに起因する。

まず、昇温過程について説明する。曲線 A-B は $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe_3C ともにそれぞれのキュリー点を下回るため $\alpha\text{-Fe}$ と Fe_3C の飽和磁化の温度特性を示している。B 点(210 °C)に達すると Fe_3C の磁化は無くなり B 点から C 点にかけては複雑な曲線を描く。これは $\alpha\text{-Fe}$ の磁化がキュリー点に向かって下がる現象と、試料中の $\gamma\text{-Fe}$ が $\alpha\text{-Fe}$ に相転移することで試料中の磁化が対照的に上昇する現象が同時に発生しているためである。

次に降温過程について説明する。曲線 C-D は Fe_3C のキュリー点以上の温度なので $\alpha\text{-Fe}$ のみの飽和磁化の温度特性を示しており、温度低下に伴って飽和磁化は単調に増加している。曲線 D-E は $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe_3C ともにキュリー点を下回るため、 $\alpha\text{-Fe}$ と Fe_3C の

温度変化を示しており、温度低下に伴って飽和磁化は上昇していく。昇温過程前と降温過程後で試料の飽和磁化が上昇しているのは α -Fe から γ -Fe の相転移が不可逆的に起こるからである。

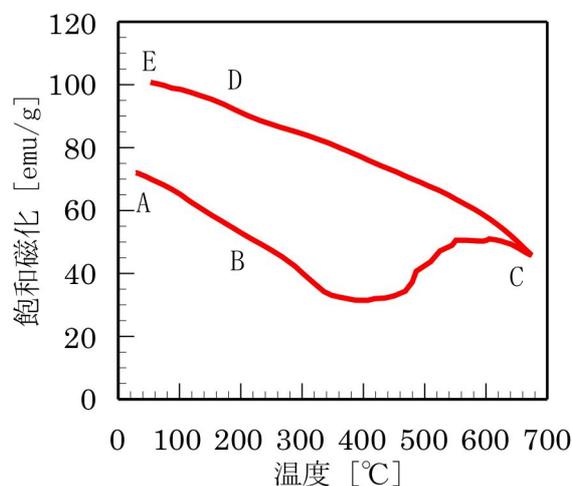


図 3.13 100 A で合成した試料 A の飽和磁化の温度特性

3-4-2 電流値を変えた際の飽和磁化の温度特性

図 3.14 に電流値をそれぞれ 30 A、60 A、100 A に変化させて合成した試料 A の飽和磁化の温度特性の結果を示す。温度特性測定前の飽和磁化を比べると 30 A で合成した試料は他の試料に比べて、小さい値であった。室温での磁化を 100 % としたとき 210 °C での磁化の減少率を比べると、30 A で合成したものは 66.6 %、60 A では 69.2%、100 A では 69.4 % であった。電流値が低いほどセメンタイトのキュリー点である 210 °C にむけての磁化の減少が大きい。この結果は電流値が低いほど Fe_3C の割合が大きいということを表している。また 30 A と 60 A で合成したものについては矢印で示した場所に変曲点が見られた。これはおよそ 400 °C 付近であり、380 °C にキュリー点をもつ Fe_2C が含まれているのではないかと考えた。この 400 °C 付近での CH_4 ガス雰囲気中での放電で合成された試料^[18]にも同じ位置に見られる (図 3.15)。しかし、He、 N_2 ガス雰囲気中で合成された試料^[10]には見られない。 Fe_2C は合成環境に炭素が存在しているときに生成され、また周囲の液体や気体は合成される試料の原料にもなっていると言える。電流値が小さいと材料の鉄が十分に溶けずにセメンタイトが多く合成され、結果飽和磁化も小さい値になると考えられる。温度特性前後の飽和磁化の上昇率は 30 A で合成した試料の場合 19 % の上昇、60 A では 20 %、100 A では 38 % であり、100 A で合成した試料は γ -Fe の割合も多いということが分かる。

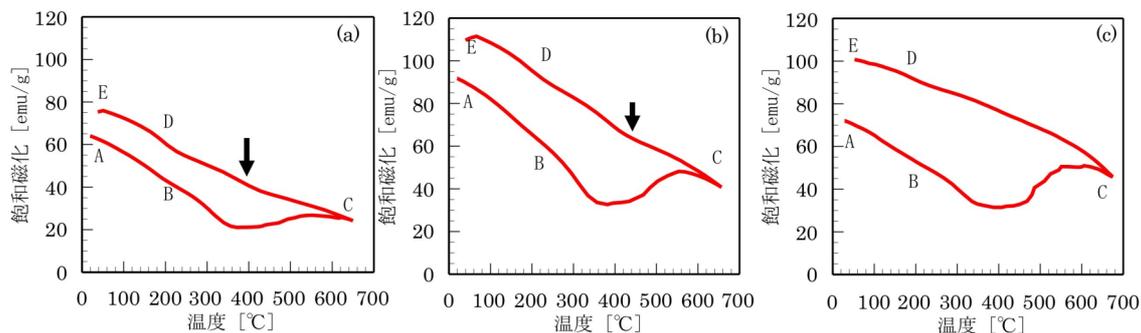


図 3.14 (a) 30 A (b)60 A (c)100 A で合成された試料 A の飽和磁化の温度特性

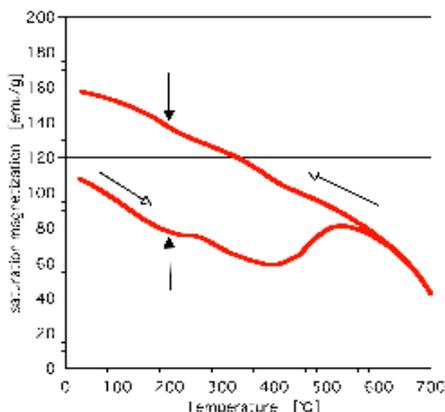


図 3.15 CH_4 ガス 500 Torr 雰囲気中で合成された Fe 内包カーボンナノカプセルの飽和磁化の温度特性^[18]

図 3.14(a)と (b) の E 点をみると、温度低下にともなって上昇していた磁化が最後には下がっている。温度特性測定時には、装置内を真空にして測定するが、降温過程では室温に近づくと温度が低下しづらくなるため、装置をリークして室温に戻す。試料を 650 °C まで加熱したことで、グラファイト層が破壊され、装置をリークしたことで試料中の微粒子が一部酸化してしまったのではないかと考えた。30 A で合成した試料 A の飽和磁化の温度特性を測定した試料について、2 週間大気中に放置した後試料の飽和磁化は 75 emu/g から 71 emu/g にまで減少してしまった。これは熱によってグラファイト層が壊れ、鉄が溶出し酸化がおり飽和磁化が下がってしまったと考えられる。図 3.16 に温度特性測定後の TEM 像を示す。温度特性測定後の試料中には鉄が溶出したとみられる、核金属のない空のカプセルが見られた (矢印で示す)。

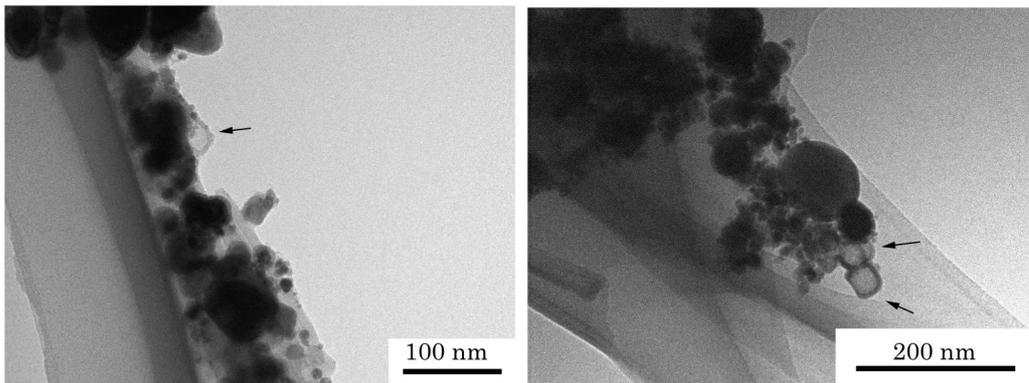


図 3.16 温度特性測定後の TEM 像

3-5 合成された試料の磁気特性

図 3.17 に 30 A から 100 A で合成された試料 A の磁化曲線を示す。60 A から 100 A で合成したものは 70 emu/g 以上の磁化を示す。しかし、50 A 以下で合成したものはばらつきがあり比較的低い磁化を示す。3-4 節の飽和磁化の温度特性の結果から、低い電流値で合成した試料はセメントイトが多く含まれるということが分かっている。これにより低い電流値で合成した試料は磁化が小さいと言える。

気相放電法で合成した試料の飽和磁化は He ガスを使用した場合は 80~100 emu/g となっており⁹⁾、これに比べて液相放電で合成した試料の飽和磁化はやや劣っている。3-2-2 節でエタノールを用いた液相放電法では、エタノールも炭素の供給源になりセメントイトやグラファイトの割合が気相放電で合成された試料よりも大きくなると述べた。液相放電で飽和磁化を上昇させるためには、いずれも実証はしていないが以下のような方法が有効ではないかと考えられる。

(a) Fe をさらに大量に溶かすため、電流値をあげる方法

(b) 炭素の供給を減らすために液相放電に用いる液体に H₂O や液体窒素を用いる方法

また、100 A で合成した試料 3 種類の磁化曲線を図 3.18 に示す。同じ条件で合成しても飽和磁化の値が違い、またループの傾きも違う。このことから同条件で合成した試料でも、一様な割合で Fe や Fe₃C が合成されるわけではないということがわかる。

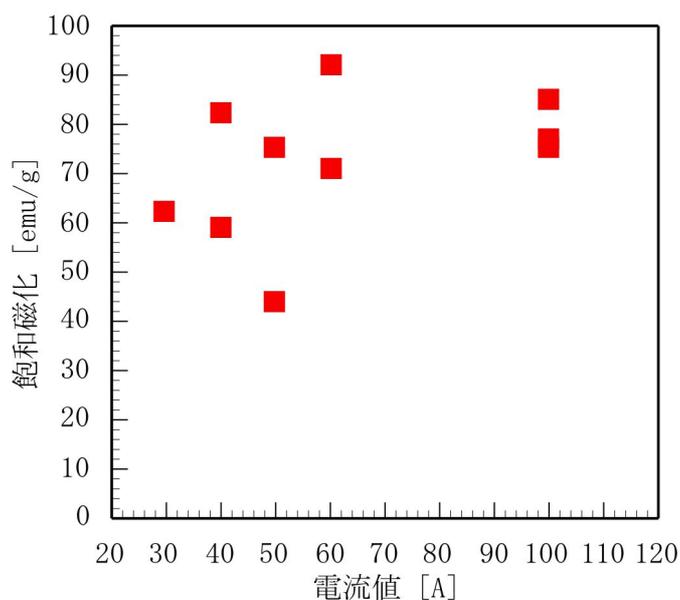


図 3.17 電流値を変化させたときの試料の飽和磁化

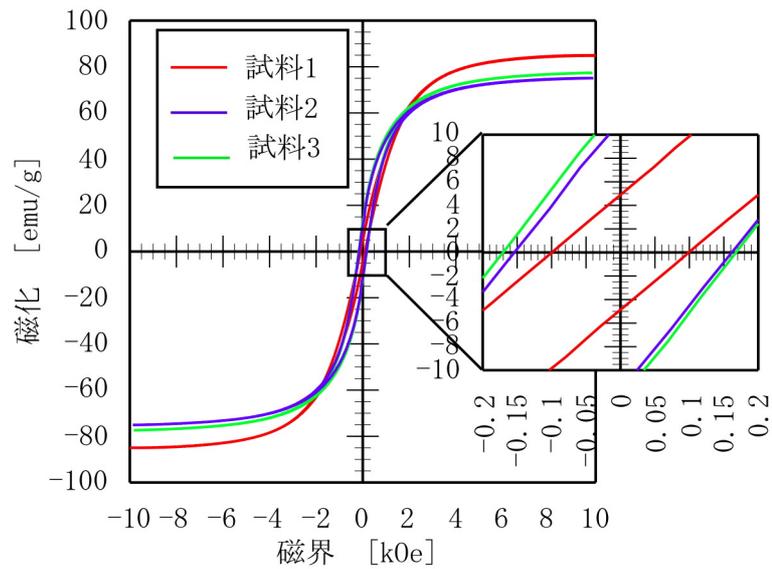


図 3.18 100 A で合成した試料 3 種類の磁化曲線

保磁力を見ると、飽和磁化の大きい試料ほど保磁力は小さい傾向にあった。60 A で合成された試料にも同じ傾向が見られたが、30、40、50 A で合成された試料では明確な依存性は見られなかった。これらの結果を図 3.19 と図 3.20 に示す。Fe の場合、20 nm で単磁区微粒子となり保磁力が最大となり、20 nm 以下または 20 nm 以上では保持力は小さくなっていく傾向がある^[19]。この試料の粒径分散は 20nm 以下にピークもつため、粒径が小さくなれば保磁力も低下すると考えられる。また、この試料で磁化の発現に起因しているものは Fe と Fe₃C の 2 種類であると考えられる。Fe の結晶磁気異方性エネルギーは $4.7 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ ^[19]であり Fe₃C の $3.9 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ ^[20]に比べて小さく、粒径が同じ場合、異方性エネルギーが小さいと Fe 微粒子の保磁力は小さくなると考えられる。これより、電流値が高いグループ (60、100 A) について飽和磁化の大きい試料ほど保磁力が小さかった理由は、飽和磁化の大きい試料 (=保磁力の小さい試料) では比較的小さな微粒子が多く存在していた、または Fe₃C が少なく Fe の割合が多かったためではないかということが推測される。

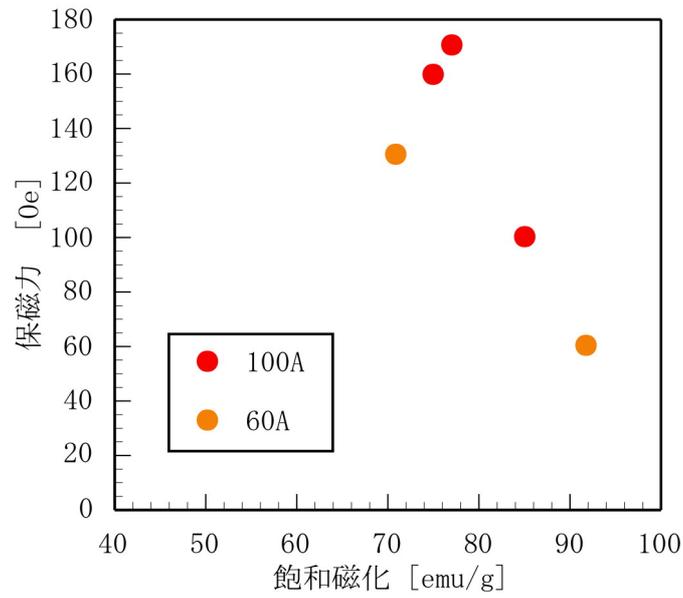


図 3.19 電流 60、100 A で合成した試料の飽和磁化と保磁力の関係

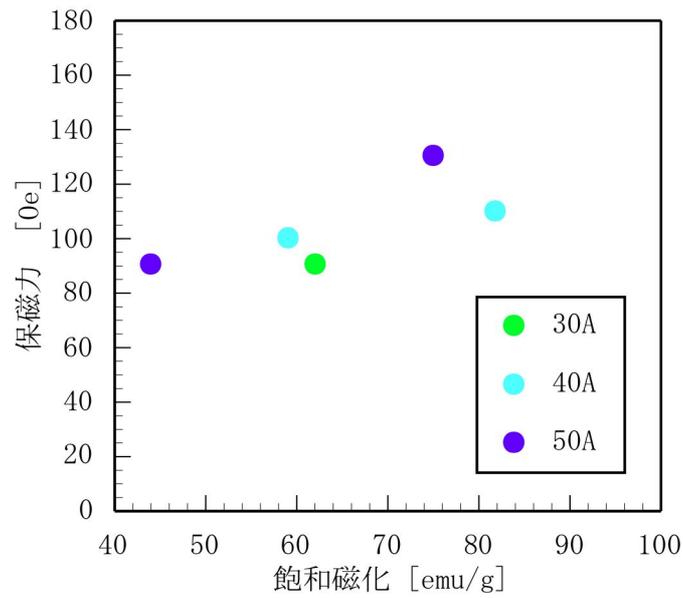


図 3.20 電流 30、40、50 A で合成した試料の飽和磁化と保磁力の関係

3-6 合成された試料の耐酸性

3-6-1 塩酸処理実験

得られた試料の耐酸性を調査するため塩酸で処理した。100 A で合成された試料 A に塩酸を垂らして乾燥させた後、エタノールで数回洗浄した。エタノールが十分乾燥した後に磁気モーメントの測定、飽和磁化の温度特性、TEM での観察などを行った。

3-6-2 塩酸処理後の飽和磁化の温度特性

図 3.21 に 100 A で合成された試料 A の塩酸処理前後の飽和磁化の温度特性の測定結果を示す。酸処理前、210 °C 付近に現れたわずかな変曲点は酸処理後には見られない。この結果は試料中の Fe_3C はグラファイトに内包されていないということと、塩酸処理をすることで Fe_3C が溶かされ、無くなったということを示している。

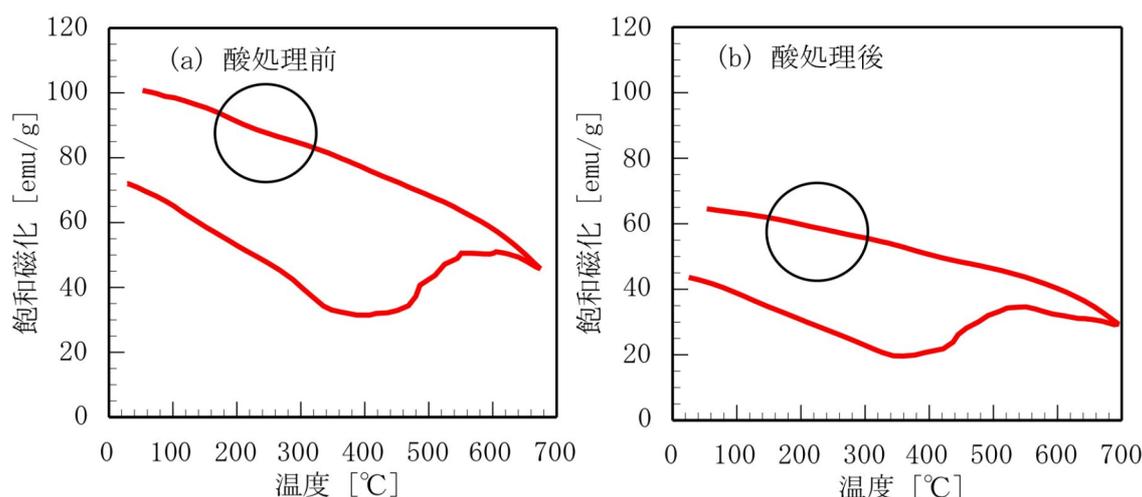


図 3.21 塩酸処理前後の飽和磁化の温度特性

また、図 3.22 (a) は塩酸処理前後の磁化の変化を示す。試料を空气中に放置しても磁化の低下は見られないが塩酸処理によって磁化が低下したということは、塩酸によって試料中のグラファイト層が破壊され、核の金属が溶解されたことによると考えられる。塩酸処理後の TEM 像にはグラファイト層が確認されていることから、全てのグラファイト層が破壊されるわけではなく比較的薄いグラファイト層が影響を受けたと考えられる。また、磁化の低下はセメンタイトの溶解にも起因していると考えられる。磁化はおよそ 84%に低下しており、グラファイト層が薄く酸の影響を受ける粒子とセメンタイトが 16 %含まれている。これは、試料が耐候性には優れるが耐酸性には劣るということを示している。

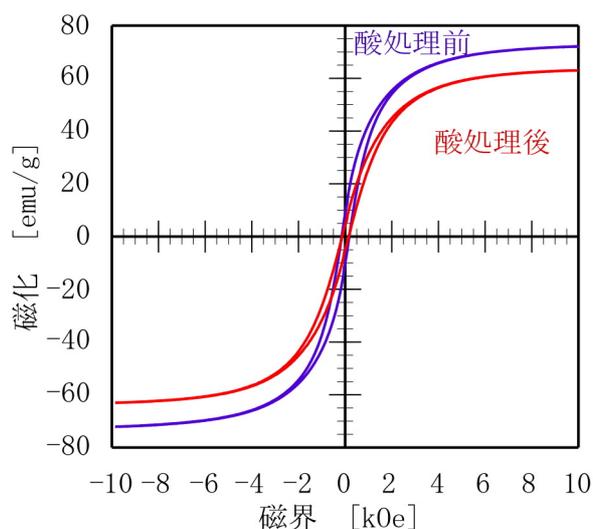


図 3.22 100 A で合成した試料 A の塩酸処理前後の磁化の変化

3-6-3 塩酸処理後の TEM 像

図 3.23 は塩酸処理前後の TEM 像である。酸処理の前後で粒子のサイズや形状に大きな変化は見られなかった。これらの TEM 像からそれぞれの粒径分散を算出した (図 3.24)。カウント粒子数は、(a)のデータが 1118 個、(b)のデータが 873 個であった。しかし、こちらも塩酸処理前後で変化が見られなかった。このことから Fe_3C はある特定の粒径をしているのではなく、 $\alpha\text{-Fe}$ や $\gamma\text{-Fe}$ 、と同じ粒径分散で存在しているか、100 nm 程度以上の粒径を持っているかのどちらだと予想される。よって、 Fe_3C は塩酸で溶けて無くなったものの TEM で区別がつかず、粒径分散を算出してもデータには現れなかったと考えられる。

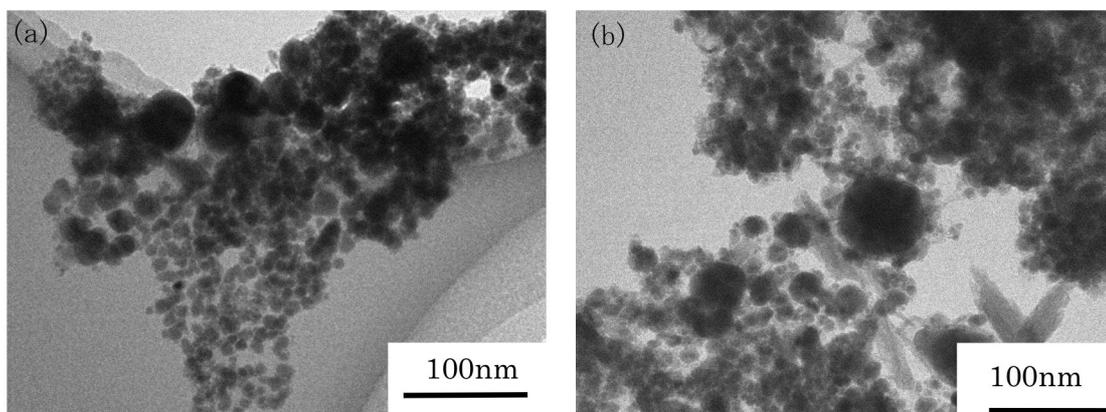


図 3.23 100 A で合成された試料 A の酸処理(a)前(b)後の TEM 像

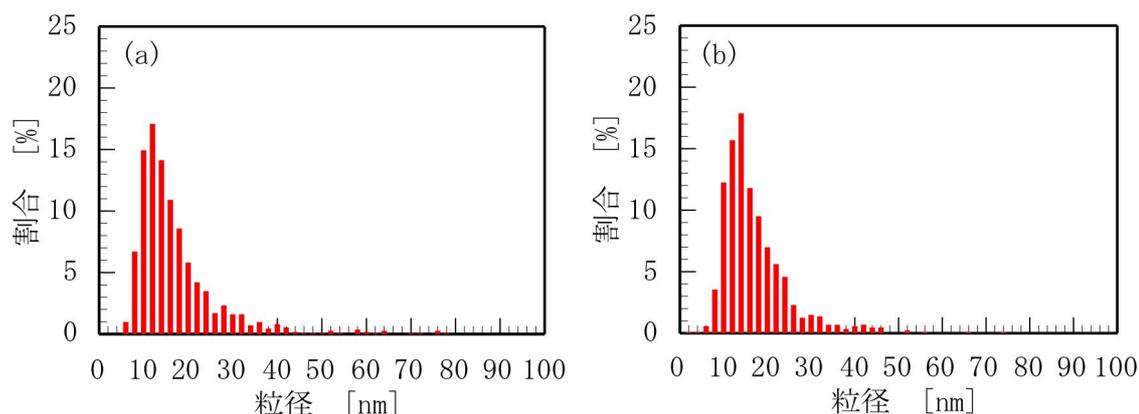


図 3.24 塩酸処理前後の粒径分散の比較(a)塩酸処理前(b)塩酸処理後

3-7 試料の飽和磁化を上昇させる方法

3-7-1 はじめに

ここからは合成された試料の飽和磁化を上昇させる方法を考える。3-4 節で試料を加熱することで、飽和磁化を上昇させることができると述べた。しかし、高温で加熱することでグラファイト層が破壊され、内包金属の酸化を招くという問題もある。そこでグラファイト層を破壊せずに磁化を上昇させるため実験を行った。熱処理の際の酸素の混入はグラファイトを燃焼させる恐れがあるため、 $300 \times 10^{-6} \text{Torr}$ の高真空中で熱処理を行った。図 3.14 を見ると $\gamma\text{-Fe}$ から $\alpha\text{-Fe}$ への相転移は $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上でおこっていると思われる。したがって熱処理の温度は $500 \text{ }^\circ\text{C}$ に設定した。

3-7-2 真空中での熱処理

100 A で合成した試料 A を $300 \times 10^{-6} \text{Torr}$ の高真空中で $500 \text{ }^\circ\text{C}$ まで $16 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温し、 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ で 2 分間維持し、その後室温まで降温した。その試料の熱処理前後の磁化曲線を図 3.25 に示す。飽和磁化は 77 emu/g から 91 emu/g とおよそ 18% 上昇した。高真空中で熱処理を行ったことでグラファイトの燃焼を抑制でき、効果的に $\gamma\text{-Fe}$ から $\alpha\text{-Fe}$ への相転移を促せたことが磁化向上につながった。図 3.26 は熱処理前後の試料の X 線回折パターンを示している。試料中の $\alpha\text{-Fe}$ が増加し、グラファイトのピークは変化がないことが分かる。これにより、磁化向上は試料中の $\alpha\text{-Fe}$ 増加によるものと言える。熱処理後の試料の TEM 像を図 3.27 に示す。グラファイト層が確認でき、燃焼されていないことがわかる。さらに、これらの TEM 像から再度粒径分散を見積もったが粒径分布には変化は見られなかった。(図 2.28) また、この試料を空气中に放置し、一週間後に磁化を測定したところ、磁化の減少は見られなかった。以上の結果から

磁化を上昇させる方法は高真空中で 500°Cの熱処理が適しているということが分かった。

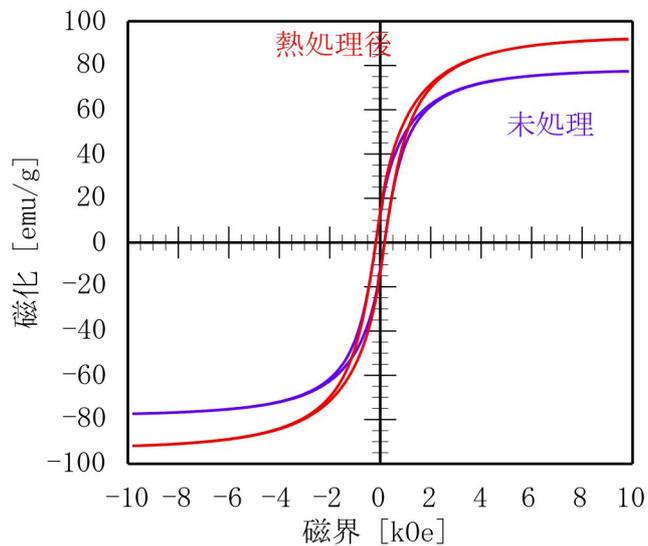


図 3.25 未処理の磁化と熱処理後の磁化の比較

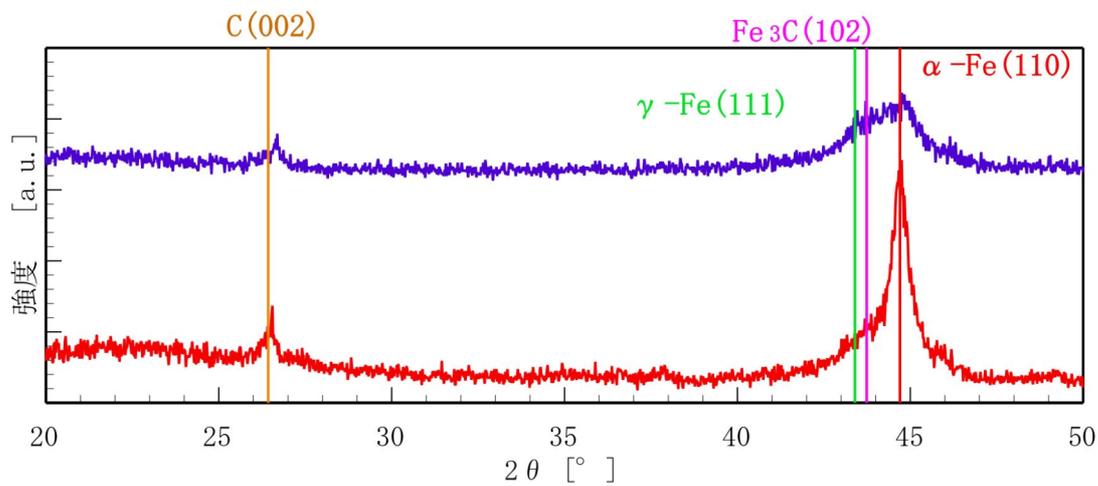


図 3.26 熱処理前後の試料の X 線回折パターン

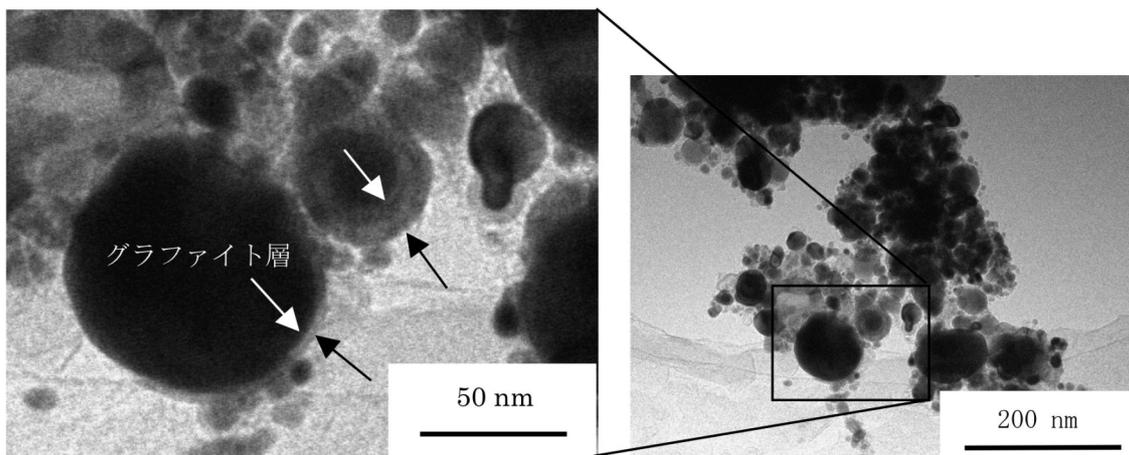


図 3.27 熱処理後の試料の TEM 像

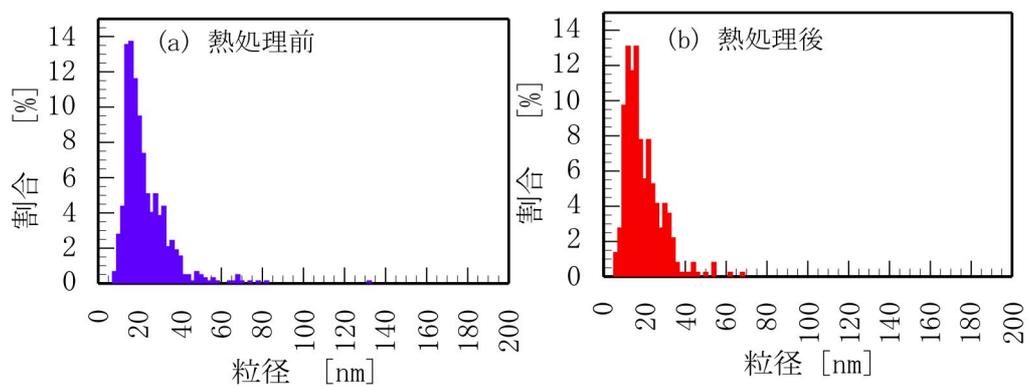


図 3.28 熱処理前後の試料の粒径分散

第4章 総括

磁性金属ナノ微粒子は医療分野、磁気記録、電波吸収体など多岐にわたる分野で応用が期待される材料である。しかし、金属をナノサイズまで小さくすると比表面積が著しく増加し酸化や加水分解などの反応性も上がってしまう。表面が酸化すると飽和磁化などの磁気特性も劣化するため表面を保護する必要がある。そこで有用な材料が、表面をグラファイト層で保護された強磁性金属内包カーボンナノカプセルである。カーボンナノカプセルを医療や磁気記録などの分野へ応用するには、粒子径の分散を小さく、磁化を大きくする必要がある。金属内包カーボンナノカプセルの合成には気相アーク放電法が用いられることが多いが、数 nm から数 100nm という大きな粒径分散が問題である。本研究では、粒径の分散を抑える合成方法として提案されている液相放電法を用いて、微粒子の直径の分散を制御し、より高い磁化の磁性微粒子内包カーボンナノカプセルの合成を試みた。内包金属には、単体で最も飽和磁化の高い Fe を選択し、放電電流は Fe を大量に蒸発させる目的で直流電流 30A から 100A で行った。

TEM 像によって粒径を計測したところ、エタノール中に浮遊して回収された粒子は 40 nm 以下のものが多く、陰極に付着していた粒子は数 nm から 200 nm 以上の粒径で分散していた。合成時、エタノール中に浮遊し冷却される試料は、溶解した Fe と C がエタノール中に広く拡散してしまうため粒径が小さくなるのではないかと考えられる。一方で陰極に付着していた試料は放電場所の近くで冷却されるため、Fe と C の濃度が高いまま合成され粒径が大きくなるのではないかと考えられる。

合成された試料は、X 線や飽和磁化の温度特性の結果からグラファイト、 α -Fe、 γ -Fe、 Fe_3C などの炭化物で構成されているということが分かった。飽和磁化の温度特性の結果から、電流値が低いと、Fe が十分溶解せず、炭化物の割合が多くなることが推測される。このことから、放電電流が低いと合成された試料の飽和磁化も低い値となる。

試料の飽和磁化を上昇させるために、高真空中で 500°C での熱処理が有効である。高真空中で行えばグラファイト層が壊れることもなく、磁化の減少も起こらない。試料を 500 °C で熱処理することで試料中の γ -Fe が α -Fe に相転移する現象がおり、飽和磁化がおおよそ 19% 上昇した。

謝辞

本研究の遂行、講義など様々な場面で始終丁寧なご指導、ご教示を賜った、三重大学工学部教授工学博士 小林正 先生に深く感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり研究の指針や実験・測定方法、学会での発表など全般にわたってご指導頂いた、三重大学工学部准教授工学博士 藤原裕司 先生に深く感謝申し上げます。

日頃の実験、および測定など様々な面でご協力、助力いただいた、三重大学技術専門職員 前田浩二 氏に深く感謝申し上げます。

本研究の遂行並びに学会発表にあたり、丁寧な指導、ご指摘など様々な面でお世話になりました大同大学工学部教授工学博士 神保睦子 先生に深く感謝申し上げます、

本論文作成にあたって、ご指導ご協力いただいた三重大学工学部准教授工学博士 佐藤英樹 先生に深く感謝申し上げます。

最後になりましたが共に研究に励んだ、神田圭 氏、山田周平 氏、稲森太一 氏をはじめ、ナノエレクトロニクス研究室の諸氏に深く感謝の意を表します。

参考文献

- [1] 加藤哲男：技術者のための磁気・磁性材料、日刊工業新聞社 (1991)
- [2] 高分子学会：微粒子・ナノ粒子、共立出版株式会社 (2012)
- [3] W.Kratschmer, L.D.Lamb, K.Fostiropoulos, D.R.Huffman：Nature, 347, 354 (1990)
- [4] K. Behfar, R.Naghdabadi：Inter. Jour. Eng. Sci., 44, 1156-1163 (2006)
- [5] R.S.Ruoff, D.C.Lorents, B.Chan, R.Malhotra, S.Subramoney：Science, 259, 346
- [6] M.Tomita, Y.Saito, T.Hayashi：Jnp. J. Appl. Phys., 32, L280 (1993)
- [7] Yahachi Saito, Jun Ma, Jun Nakashima, Morio Masuda：Z. Phys. D., 40, 170-172 (1997)
- [8] P.Z.Si, Z.D.Zhang, W.S.Zhang：Carbon, 41, 247-251 (2003)
- [9] 篠原久典、斉藤弥八：フラーレンの科学と応用、名古屋大学出版会 (1997)
- [10] 神田圭：三重大学大学院修士論文, (2011)
- [11] N.Sano: Materials Chemistry and Physics 88, 235-238(2004)
- [12] R.Sergiienko, E.Shibata, A.Zentaro, D.Shindo, T.Nakamura, G.Qin：Acta Materialia 55 3671-3680 (2007)
- [13] T.Charinpanitkul, W.Tanthapanichakoon, N.Sano：Current Applied Physics 9629-632 (2009)
- [14] 中川貴, 清野智史, 山本孝夫, 阿部正紀：磁性ナノ粒子のバイオ・医療応用の最新動向
- [15] Jiu Rong Liu, Masahiro Itoh, and Ken-ichi Machida：APPLIED PHYSICS LETTERS Vol. 83, (2003)
- [16] X. F. Zhang, X. L. Dong, H. Huang, Y. Y. Liu, W. N. Wang, X. G. Zhu, B. Lv, and J. P. Lei: APPLIED PHYSICS LETTERS 89, 053115 (2006)
- [17] 田中通義, 寺内正己, 津田健治：やさしい電子回折と初等結晶学電子回折図形の指数付け, 共立出版 (1997).
- [18] 山内 俊和: 三重大学大学院修士論文, (2009)
- [19] 近角聰信、太田恵造、安達健五、津屋昇、石川義和：磁性体ハンドブック p.779 (1975)
- [20] M.Takahashi, T.Miyazaki: Jpn.J.Appl. Phys., 18,743, (1979)

論文目録

- 1) H. Kuratani, Y. Fujiwara, K. Maeda, T. Kobayashi, “Synthesis of Carbon Nanocapsules Containing Fe by Discharge in Ethanol”, IS2 EMU 2011, pp.452-454, 2011.
- 2) H. Kuratani, Y. Fujiwara, K. Maeda, T. Kobayashi, M. Jimbo, “Synthesis of carbon nanocapsules containing Fe produced by discharge in ethanol”, ICAUMS 2012, pp.100, 2012.