

機関番号：11301

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20686051

研究課題名（和文） 有機溶媒中の新規プラズマプロセッシングによる金属-カーボンナノコンポジットの創製

研究課題名（英文） Development of meta-carbon nano-composite materials by new plasma process in organic solutions

研究代表者

柴田 悦郎（SHIBATA ETSURO）

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：70312650

研究成果の概要（和文）：本プロセスは、有機溶媒中の超音波キャビテーションをアークプラズマ場として利用するという、湿式の新規プロセスとして分類することが出来る。本方法で、作製したカーボンナノカプセルを表面改質し、DDS 磁性キャリアならびに MRI 磁気造影剤に向けた改良を行った。また、Fe-Pt 合金のアノード合金を用いた実験でグラファイトナノシートを効率良く作製できることを明らかにした。さらに、アノード電極にタングステンを用いることにより WC ナノ粒子の作製も行った。また、作製した WC ナノ粒子のキャパシタ用材料への応用を目的に電気化学的特性の評価も行った。

研究成果の概要（英文）：This process can be classified as a new wet process using an ultrasonic cavitation as an arc plasma area in an organic solution. Surface modification of the carbon nano capsule produced by this method was carried out for a DDS magnetism carrier and MRI magnetism contrast media. Moreover, it was shown clearly that a graphite nano sheet is efficiently produced in this method using the Fe-Pt alloy electrode. Production of WC nanoparticle was also performed using tungsten electrode, and its electrochemical characteristic was evaluated for the application to capacitor material.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,900,000	2,370,000	10,270,000
2009年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
2010年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
年度			
年度			
総計	19,500,000	5,850,000	25,350,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：カーボンナノカプセル、有機溶媒、プラズマ、超音波

## 1. 研究開始当初の背景

本プロセスは、有機溶媒中の超音波キャビテーションをアークプラズマ場として利用するという、湿式の新規プロセスとして分類することが出来る。これは、超音波ホーンをカソード電極とし、任意の金属をアノード電極にすることで可能となる。本プロセスで、炭化物ナノ粒子やカーボンナノカプセル（CNC）などの金属-カーボンナノコンポ

ジットの作製が可能であることが既に明らかにされた。そこで、本研究では、アノード電極を任意に選択することにより、耐食性磁性材料や触媒、超硬材料用炭化物など、上記の研究内容で示した新規的なナノコンポジットを創製することを着想した。

## 2. 研究の目的

研究代表者は、絶縁性の有機溶媒中におい

て、低電流で安定したアークプラズマを生起させるプロセスを開発した。本プロセスでは、電極間のギャップを超音波キャビテーション（真空に近い微細気泡集団）で満たすことにより、有機溶媒中でも数アンペアの低電流でアークプラズマの制御が可能となり、金属とカーボンの複合ナノ粒子（ナノコンポジット）が生成する。本研究では、本プロセスの特性を利用して、新規的な金属とカーボンのナノコンポジットの創製を目指す。

### 3. 研究の方法

#### (1) 白金合金内包カーボンナノカプセルの合成

Fe-Pt 合金のアノード電極を用いて、Fe-Pt 内包カーボンナノカプセルを作製した。TEM ならびに SEM で形態評価、XRD で結晶構造解析を行い、詳細に試料の構造解析を行った。試料振動型磁力計 VSM で磁性も評価し、さらに、前年度に確立したカーボンナノカプセルの精製・分粒方法で Fe-Pt カーボンナノカプセルの精製・分粒を行った。

#### (2) 磁性キャリア用 CNC の表面改質

カーボンは高分子との親和性が非常に良いことから、生体適合性ポリマー（ポリエチレングリコール PEG）で簡単にコーティングすることができる。PEG を溶解した水溶液中に、精製・分粒後の Fe<sub>3</sub>C または Fe 金属内包のカーボンナノカプセルを分散させる方法でコーティングを行った。TEM ならびに SEM での形態評価、FT-IR での表面構造解析の後、実用化に向けた検討を行った。

#### (3) 金属内包カーボンナノカプセルを触媒としたナノグラファイト構造の導入

アモルファスカーボンを除去していない Fe<sub>3</sub>C 内包カーボンナノカプセル試料を還元雰囲気中（Ar-3vol% H<sub>2</sub>）で熱処理した（900℃）。内包 Fe<sub>3</sub>C 粒子が Fe 金属に分解すると同時に触媒として、アモルファスカーボンを電極材料等への応用が期待できるナノグラファイト構造に変換させた。

#### (4) グラファイトナノシートの合成

Fe-Pt 合金のアノード合金を用いて実験を行い、作製した試料中のカーボンナノカプセルを磁気分離した後の試料中にグラファイトナノシートを効率良く作製できることを明らかにした。グラファイトナノシートの膜厚は数 nm で 10 層以上のグラファイト層で構成されている。TEM ならびに SEM で形態評価、XRD）ラマン分光、AFM を用いて詳細な構造解析を行った。アノード電極の合金組成を鉄、白金ならびに Fe-Pt 合金と変化させて、グラファイトナノシートの生成に重要な触媒金属を明らかにした。

#### (5) タングステンカーバイド (WC) ナノ粒子の合成と応用

アノード電極にタングステンをを用いることにより WC ナノ粒子の作製も行った。また、作製した WC ナノ粒子のキャピタ用材料への応用を目的に電気化学的特性の評価も行った。実験では、アノード電極として純タングステン線、カソード電極として先端に純タングステン板を溶接した鉄製チップを装着した超音波ホーンを用いた。

### 4. 研究成果

#### (1) 白金合金内包カーボンナノカプセルの合成

Fe-Pt 合金のアノード電極を用いて、Fe-Pt 内包カーボンナノカプセル (CNC) を作製した。CNC の粒度分布としては、5nm から 1μm 程度のものまで確認されたが、数は 100nm 以下の CNC が大部分を占めていた。100~200nm 以上の CNC は沈降分離により容易に分離された。一方で、100nm 以下の Fe-Pt 内包 CNC は 4000rpm の遠心分離機を用いて分離された。分離された微小 CNC は王水で精製した。分離された CNC の TEM 写真を Fig.1 に示す。構造解析ならびに元素分析により内包の Fe-Pt 合金は、FePt<sub>3</sub> または Fe<sub>3</sub>Pt であることがわかった。

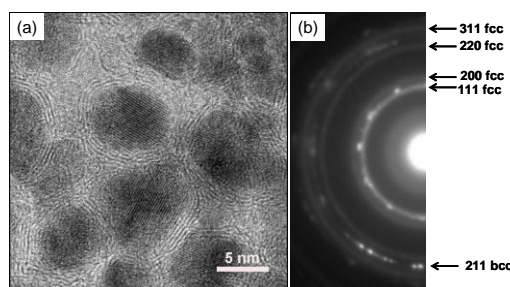


Fig.1. TEM images of Fe-Pt alloy filled carbon nanocapsules. (a: TEM image, b: diffraction pattern)

#### (2) 磁性キャリア用 CNC の表面改質

本方法で作製した Fe<sub>3</sub>C 内包 CNC 試料 200mg を、アモルファスカーボン除去のために 90℃ の 25% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液 200ml で酸化処理し、その後に 15% HCl 水溶液で混入している酸化鉄を除去した。精製した CNC 試料を、1000rpm、2000rpm、3000rpm、4000rpm の回転速度で遠心分離することにより、Fig.2 に示すように各粒度分布の精製 CNC 試料を回収することができた。

医療用磁性キャリアへの応用に向けて、精製分粒した CNC 粒子の表面を過飽和 PEG 溶液（ジエチルエーテル溶液）を用いて、PEG コーティングした。その試料の TEM 写真を Fig.3 に示す。

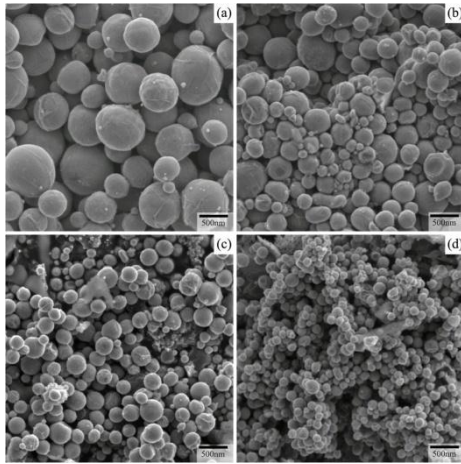


Fig.2 (a) SEM image of carbon nanocapsules after centrifuge for 10 min at 1000rpm, (b) 2000rpm, (c) 3000rpm, (d) 4000rpm.

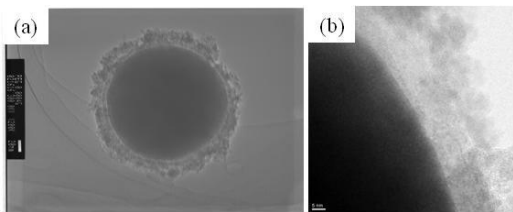


Fig.3 (a) TEM and (b) HRTEM images of carbon nanocapsule coated by PEG.

### (3) 金属内包カーボンナノカプセルを触媒としたナノグラファイト構造の導入

本方法で作製した  $\text{Fe}_3\text{C}$  内包 CNC 試料を還元雰囲気中で  $900^\circ\text{C}$  で熱処理すると、資料中にナノグラファイト構造が現れた。Fig.4 に熱処理後の試料の TEM 写真を示す。試料中には、多数の湾曲した厚みが  $2.5$  から  $15\text{nm}$  のグラファイト層が確認された。

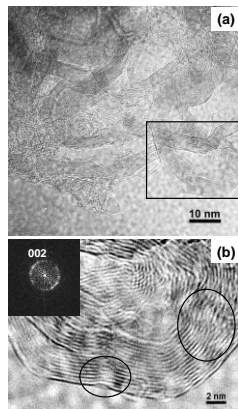


Fig.4 High-resolution TEM image of nanographite ribbons from experimental powder sample annealed at  $900^\circ\text{C}$ .

### (4) グラファイトナノシートの合成

$\text{Fe-Pt}$  合金を電極として実験を行うと、 $\text{Fe-Pt}$  合金 CNC とともに多量のグラファイトナノシートが生成した。作製した試料を  $15\% \text{H}_2\text{O}_2$  溶液でアモルファスカーボンの酸化除去、磁選により CNC の分離を行うことによりグラファイトナノシートを回収することができた。精製前の試料ならびに精製後に得られたグラファイトナノシートの TEM 写真を Fig.5 に示す。

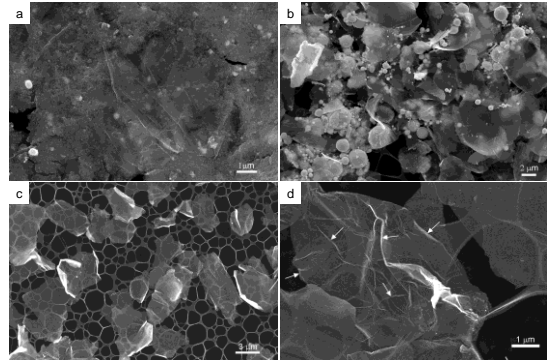


Fig. 5 SEM images of carbon powder samples freely suspended on a carbon TEM microgrid taken after different purification stages.

### (5) タングステンカーバイド (WC) ナノ粒子の合成と応用

六方晶タングステンカーバイド (WC) は、その硬度、耐摩耗、耐酸化、低熱膨張係数等の性質により超硬材料としての用途が非常に広い。その他にも、WC のナノ粒子は、その表面領域の触媒特性により貴金属触媒の代替材料としても応用されている。

実験では、アノード電極として純タングステン線、カソード電極として先端に純タングステン板を溶接した鉄製チップを装着した超音波ホーンを用いた。

精製後の試料の TEM 像 (Fig.6) を見ると、シート状カーボン内部に、グラファイト層に覆われた多数の WC ナノ粒子が確認された。グラファイト層数はナノ粒子のサイズに依存しており、 $100\text{nm}$  以上の粒子のグラファイト層の厚さは  $2\sim 12\text{nm}$  であり、 $4\sim 14\text{nm}$  の微小な粒子のグラファイト層の厚さは  $1.5\sim 2\text{nm}$  であった。

ベンゼン溶液で WC ナノ粒子試料の合成を行い、微小カーボン中に WC ナノ粒子が分散した試料を作製した。この試料のキャパシタ性能をサイクリックボルタモグラムにより評価した。Fig.7 にサイクリックボルタモグラムの結果を示しているが、電気容量は  $92.5 \text{ F/g}$  と比較的高く、 $100$  回の切り替えしにも容量の低下は見られなかった。

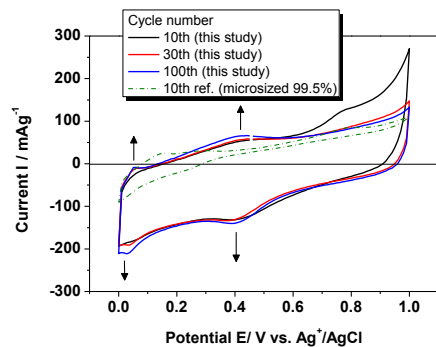


Fig.7 Specific capacitance of synthesized WC+C material.

#### 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 6 件)

1. Kim, S., Sergiienko, R., Shibata, E., Nakamura, T.

Iron-included carbon nanocapsules coated with biocompatible poly(ethylene glycol) shells  
*Materials Chemistry and Physics*, Vol.122, 2010, 164-168, 査読有

2. Sergiienko, R., Kim, S., Shibata, E., Nakamura, T.

Structure of Fe-Pt alloy included carbon nanocapsules synthesized by an electric plasma discharge in an ultrasonic cavitation field of liquid ethanol  
*Journal of Nanoparticle Research*, Vol.12, 2010, 481-491, 査読有

3. Kim, S., Sergiienko, R., Shibata, E., Nakamura, T.

Iron-included carbon nanocapsules coated with biocompatible poly(ethylene glycol) shells  
*Materials Chemistry and Physics*, Vol.122, 2010, 164-168, 査読有

4. S. Kim, R. Sergiienko, E. Shibata, Y. Hayasaka, T. Nakamura

Production of Graphite Nanosheets by Low-Current Plasma Discharge in Liquid Ethanol  
*Materials Transactions*, Vol.51, 2010, 1455-1459, 査読有

5. R. Sergiienko, S. Kim, E. Shibata, T. Nakamura  
Structure of Fe-Pt alloy included carbon nanocapsules synthesized by an electric plasma discharge in an ultrasonic cavitation field of liquid ethanol

*Journal of Nanoparticle Research*, Vol.12, 2010, 481-491, 査読有

6. Sergiienko, R., Shibata, E., Kim, S., Kinota, T., Nakamura, T.

Nanographite structures formed during annealing of disordered carbon containing finely-dispersed carbon nanocapsules with iron carbide cores  
*Carbon*, Vol.47, 2009, 10156-1065, 査読有

[学会発表] (計 8 件)

1. Ruslan Sergiienko, Etsuro Shibata, Takashi Nakamura, Takaaki Tomai, Itaru Honma

Synthesis of tungsten carbide nanoparticles encapsulated in carbon shells by plasma discharge in liquid ethanol  
資源・素材学会 2011 (堺)

2011年9月28日

堺

2. Ruslan Sergiienko, Etsuro Shibata, Takashi Nakamura, Takaaki Tomai, Itaru Honma

NANOCRYSTALLINE TUNGSTEN CARBIDE PARTICLES ENCAPSULATED IN CARBON SHELLS

3rd INTERNATIONAL CONFERENCE HighMatTech 2011

2010年10月15日

キエフ、ウクライナ

3. Ruslan Sergiienko, Etsuro Shibata, Takashi Nakamura

Characterization of graphite nanosheets formed by plasma discharge in an ultrasonic cavitation field of liquid ethanol

資源・素材学会 2010 (福岡)

2010年9月13日

福岡

4. R. Sergiienko, E. Shibata, S. Kim, T. Nakamura  
Synthesis of carbon nanosheets by electric plasma discharge in liquid ethanol

The 7th Japan/Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science

2009年12月16日

京都

5. R. Sergiienko, E. Shibata, T. Nakamura, S. Kim, H. Hayasaka

Synthesis of graphene sheets by electric plasma discharge in a liquid ethanol

International conference HighMatTech

2009年10月20日

Kiev, Ukraine

6. R. Sergiienko, E. Shibata, S. Kim, T. Nakamura  
Synthesis of graphene sheets by low-current

plasma discharge with ultrasonic irradiation in liquid ethanol

源・素材 2009 (札幌)

2009年9月8日

札幌

7.R. Sergiienko, K. Sunghoon, E. Shibata, T. Nakamura

Structure of Fe-Pt alloy included carbon nanocapsules synthesized by an electric plasma discharge in an ultrasonic cavitation field of liquid ethanol

資源・素材学会春季大会

2009年3月26日

千葉

8.R. Sergiienko, K. Sunghoon, E. Shibata, T. Nakamura

Structure of carbon encapsulated FePt nanoparticles synthesized by an electric plasma discharge in an ultrasonic cavitation field of liquid ethanol

資源・素材学会秋季大会

2008年10月8日

仙台

〔図書〕 (計0件)

〔産業財産権〕

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

柴田 悦郎 (SHIBATA ETSURO)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号: 70312650

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号: