

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：13801

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13709

研究課題名(和文)中空球状ナノカーボンのプラズマ合成技術の開発と分子吸蔵効果の実験的検証

研究課題名(英文)Development of plasma synthesis technique for hollow carbon nanospheres and experimental verification of their molecular adsorption effects

研究代表者

永津 雅章 (Nagatsu, Masaaki)

静岡大学・電子工学研究所・教授

研究者番号：20155948

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、中空球状など様々な形状を有するナノカーボン材料の直流アーク放電プラズマ合成技術の開発とその生成メカニズムの解明を行うとともに、それらの原子・分子吸着特性を明らかにすることを目的として研究を行った。主な研究成果としては、中空構造を有するナノカーボン材料の生成メカニズムを明らかにし、ワンステップ直流アーク放電によるアミノ基修飾ナノ微粒子の合成およびコア/シェル構造制御が可能であることを示すとともに、アミノ基修飾金属ナノ微粒子を用いた液中銅イオンの高選択・高感度検出および有機色素の高速脱色プロセスに関する研究を実施した。研究成果は学術論文8編および国内・国際会議24件に発表を行った。

研究成果の概要(英文)：This study was aimed at developing the plasma synthesis technique of various nano-structured carbon materials by using dc arc discharge method, and figuring out their physical production mechanisms and their atomic and molecular adsorption properties. As the main results, the synthesis mechanism of hollow carbon nanospheres and the possibilities of fabricating the amino-functionalized nanoparticles and controlling the core/shell structures of nanoparticles were presented, in addition to the studies on the selective, sensitive detection of copper ions in aqueous solution and rapid decolorization of organic dye molecules by using carbon-encapsulated nanoparticles. These research results were reported as 8 journal articles and 24 presentations at the domestic and international conferences.

研究分野：プラズマエレクトロニクス

キーワード：プラズマ応用 ナノ材料 分子吸着

1. 研究開始当初の背景

近年、ナノ微粒子の優れた光学特性、誘電特性あるいは磁気特性などを活かしたエネルギー分野、医療・診断分野、エレクトロニクス分野への応用が注目されている。従来、ナノ微粒子生成には、化学的なウェットプロセスが主に用いられてきたが、現在、環境面に優しいドライプロセスによるナノ微粒子合成法の開発が、産業界から強く求められている。

研究代表者は、これまでアーク放電を利用したグラファイト被覆ナノ磁性体微粒子の作製と、その表面高機能化によるウイルス捕集システムなどの医療・バイオ応用や、セシウムイオン吸着材などへの環境分野への応用に関する研究を行ってきた。これらのプラズマ科学技術を駆使したナノ微粒子の作製・高機能化の研究を進めるにあたり、最近の実験で見出したコア金属の種類を変化させることにより、極めて興味ある中空カーボンナノ微粒子の合成を確認しており、それらの合成メカニズムの解明およびその応用に関する研究課題を本挑戦的萌芽研究として提案する着想に至った。

2. 研究の目的

現在、様々な分野においてカーボンナノ材料の産業応用に関する研究が精力的に行われている。研究代表者のグループでは、これまで、比表面積の大きいグラファイト被覆金属ナノ微粒子を用いた、医療・バイオ分野あるいは環境分野への応用に関する研究を推進してきた。最近の直流アーク放電を用いた微粒子合成実験において、金属粉末として銅あるいは銀を用いたときのみ、中空球状のカーボンナノ微粒子が合成できることを見出しており、その特異な構造を活かした燃料電池用水素ガス吸蔵・放出材料や、現在問題となっている汚染水からの放射性セシウムイオン除去材料、あるいは各種医療分野への応用が期待される。本研究では、直流アーク放電による中空球状ナノカーボン微粒子の生成メカニズムの物理的解明およびそれらの原子・分子の吸着吸蔵効果を実験的に明らかにするとともに、コア金属材料や放電ガス条件を変化させることにより新たなカーボン金属複合ナノ材料の創成を行うことを研究目的として実験を行った。

3. 研究の方法

直流アーク放電を用いた中空球状ナノカーボン微粒子のプラズマ合成技術の開発とその生成メカニズムの物理的解明を行うとともに、中空構造を有するナノ微粒子内部への特定原子あるいは分子の導入技術に関する研究、およびその他のコア金属を用いた場合のナノ構造物の合成およびその特性を明らかにすることを目的として、以下の実験項目を実施した。

(1) 直流アーク放電による中空球状ナノカーボン微粒子の作製と生成メカニズムの解

明：電極金属材料として銅や銀を用いた場合にのみ、中空状カーボンナノカプセルが作製できることを実験的に示し、それらの生成メカニズムの解明を行う。

(2) カーボンナノ微粒子を用いた金属イオンの吸着特性の評価：電解溶液中のセシウムなどの金属イオンのナノ微粒子による吸着除去実験を行う。セシウムイオンの除去では、プルシアンブルー粉末を磁気ナノ微粒子表面に化学的に固定化する方法も試験する。

(3) ワンステップ直流アーク放電法によるアミノ基修飾ナノ微粒子の作製と生成メカニズムの解明：背景ガスとして He ガスにアンモニアガスを微量添加することで、NH₃あるいは NH₂ 分子を修飾したカーボン被覆金属ナノ微粒子のワンステップ合成技術の開発を行うとともに、その生成メカニズムを明らかにする。

(4) アミノ基修飾金属ナノ微粒子を用いた液中金属イオンおよび有機分子の高感度検出：金あるいは銅をコア金属として用いたアミノ基修飾カーボン被覆金属ナノ微粒子の作製を行い、表面プラズモン効果および触媒効果を利用した液中銅イオンの選択的高感度検出および有機物の吸着分解技術の開発を行う。

4. 研究成果

本萌芽研究では、中空球状や様々なグラファイトナノ構造材料の合成および構造解析を行うとともに、それぞれの物理的、化学的特性を活かした応用に関する研究を行った。以下に主な研究成果を報告する。

(1) DCアーク放電による中空球状ナノカーボン微粒子の作製と生成メカニズム

本実験に用いたアーク放電プラズマ装置の概略図を図1に示す¹⁾。放電装置は直径240 mm、高さ245 mmの円筒形ステンレス製で、電極の間隔をマイクロメータヘッドにより微調できる構造になっている。電極には直径10 mm、長さ40~50 mmのグラファイトロッドを使用し、陽極側のグラファイト電極に炭素粉末にコアを形成する金属粉末を混ぜ焼結したものを用いた。真空容器内に圧力約100 TorrのHeとCH₄

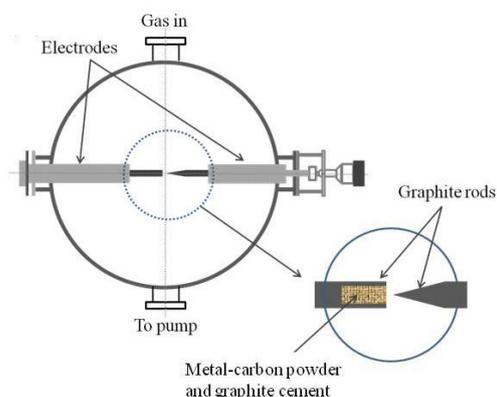


図1 DCアーク放電装置の概略図¹⁾

の混合ガスを封入した状態で、近接したグラファイト電極間に直流電圧20~25 Vを印加し、電流約100 Aを流し、直流アーク放電を行った。作製した微粒子は、放電容器内に設置した微粒子回収カバーの側壁および上部カバーに堆積した微粒子を回収し、解析を行った。

コア金属材料として酸化鉄粉末および金粉末をグラファイト電極に用いて直流アーク放電により作製したナノ微粒子の高分解TEM画像を図2(a), (b)に示す^{2,3)}。粒子径は10-30 nm程度であり、両者ともにコア部の金属微粒子の周りに多層状のグラファイトが覆った構造であることが分かる。しかしながら、コア金属として、銅および銀粉末を用いた場合には、図2(c), (d)に示したように、生成された微粒子の中に中空球状のカーボンナノ微粒子構造を持つナノ粒子が存在することを見出した⁴⁾。

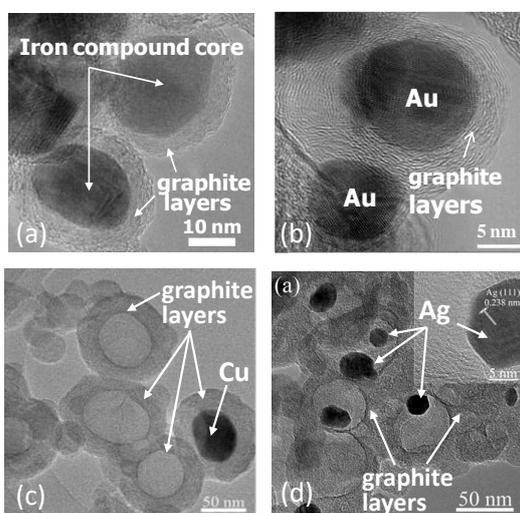


図2 各種金属粉末を用いて作製したナノ微粒子の高分解TEM画像；(a)酸化鉄、(b)金、(c)銅および(d)銀粉末²⁻⁴⁾。

実験結果の詳細は文献4)に報告しているが、カーボンナノ微粒子の形状は、用いる金属材料の熱的特性に大きく依存している結果となっている。すなわち、高温状態で鉄やニッケルなどの炭素と溶融しやすい金属と異なり、金、銀、銅などの炭素原子との溶解性が低い金属では、アーク放電によりクラスター化した微粒子の背景ヘリウムガスとの衝突による冷却とともに、内側の金属コア粒子と外殻のグラファイト被覆層間の熱膨張係数の違いにより、コア収縮に伴う微粒子内外での圧力差によって、コア金属がグラファイトカプセルから飛び出し、中空構造が生成されると考えられる⁴⁾。このことを裏付けるように、TEMによる観測から、図3に示したような空洞を有する微粒子やいくつかのクラックを有する中空球状カーボンナノ微粒子が観測されており、本研究で提案した中空球状カーボンナノ微粒子の生成モデルの正当性を示している。

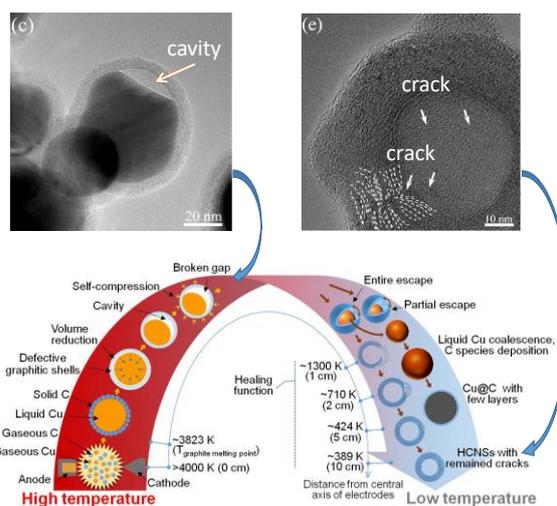


図3 中空球状カーボンナノ粒子の生成メカニズムの説明図⁴⁾

(2) カーボンナノ微粒子を用いた金属イオンの吸着特性の評価

当初予定していた電解液中での中空球状カーボンナノ粒子による液中セシウムイオン除去に関する実験では、後述するように中空球状カーボンナノ粒子表面へのセシウムイオンの吸着量には限界があるため、図4に示したようなセシウムイオン除去剤として広く用いられているプルシアンブルー分子を磁気ナノ微粒子に固定化する方法に変更して実験を行った。磁気ナノ微粒子の親水性を高めるため、アンモニア添加ArガスRFプラズマによりアミノ基表面修飾を行い、さらにプルシアンブルー分子の表面に水蒸気添加ArガスRFプラズマによるカルボキシル基表面修飾を行い、図4に示したような架橋を行った⁵⁾。

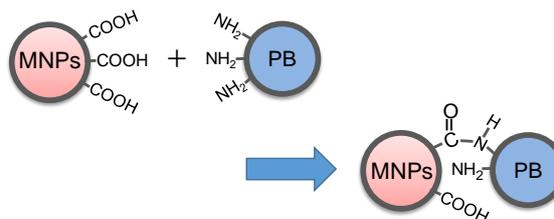


図4 磁気ナノ微粒子へのプルシアンブルー固定化の説明図⁵⁾

図5に液中セシウムイオンの吸着実験の結果を示す。用いたサンプルは、磁気ナノ微粒子単体、Arプラズマ照射磁気ナノ微粒子、カルボキシル基修飾磁気ナノ微粒子、プルシアンブルー単体、プルシアンブルー固定化磁気ナノ微粒子であり、いずれも3 mgの質量に対してセシウム吸着量をプロットしている。図から分かるように、磁気ナノ微粒子表面でのセシウムイオン吸着量は、Arプラズマ照射およびカルボキシル基修飾したナノ微粒子では、いずれも0,2 mmol/gの吸着容量であるのに対

して、プルシアンブルー固定化磁気ナノ微粒子はプルシアンブルー単体の約1.0 mmol/gよりも高く、1.2 mmol/gと約6倍に増加している。

なお、プルシアンブルー固定化磁気ナノ微粒子の実質的なプルシアンブルーの質量が2.1 mgであったにもかかわらず、プルシアンブルー単体よりもセシウムイオン吸着量が増大する結果となっており、表面修飾磁気ナノ微粒子自身の分散性の向上も大きな要因と考えられる。

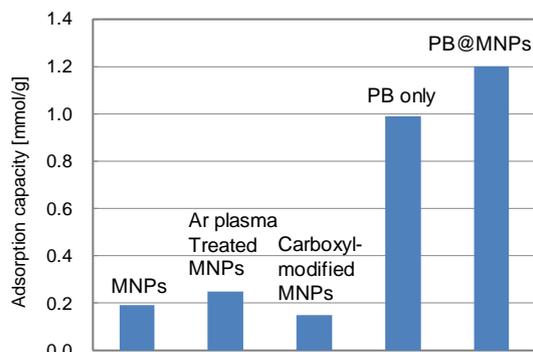


図5 各サンプル(3 mg)に対するCsイオン吸着性能の比較⁵⁾

(3) ワンステップ直流アーク放電法によるアミノ基修飾ナノ微粒子の作製と生成メカニズムの解明

次に、ナノ微粒子の構造制御合成と同時に、微粒子表面のアミノ基修飾を実現するワンステップでのDCアーク放電法に関する実験を行った¹⁾。ここでは、アミノ基修飾微粒子合成を行うため、He/CH₄背景ガス中に微量のNH₃ガスを添加した。NH₃ガス添加量を変化させたときのグラファイト被覆鉄ナノ微粒子合成時のプラズマ発光スペクトルの測定から、主にC₂、およびFe Iの発光が顕著であるが、NH₃ガス添加率が0.1%の時に、CN(388.5 nm)の発光強度が最大となり、また微弱であるがNH(336.0 nm)、H_α(656.5 nm)、H_β(486.1 nm)が検出されている。ここで、CNは、グラファイト電極あるいは背景ガスのCH₄から発生したC原子と、添加したNH₃ガスから解離したN原子の結合によるものであり、さらにNHおよびHは、添加したNH₃分子が解離して生成されたことを示しており、これらが微粒子表面へのアミノ基修飾プロセスに深く関係していると考えられる。

ナノ微粒子表面のアミノ基数の解析では、Sulfo-LC-SPDPとDithiothreitol (DTT)による化学的誘導体化と分光光度分析を組み合わせた手法を用いた⁶⁾。図6に示したように、この方法ではアミノ基1個につき、Pyridine-2-thione (P2T)分子1個が反応によって生成されるため、P2Tの吸収中心波長である343 nmでの吸光度を測定することにより、P2T分子濃度を評価することでアミノ基数を評価することが可能である。

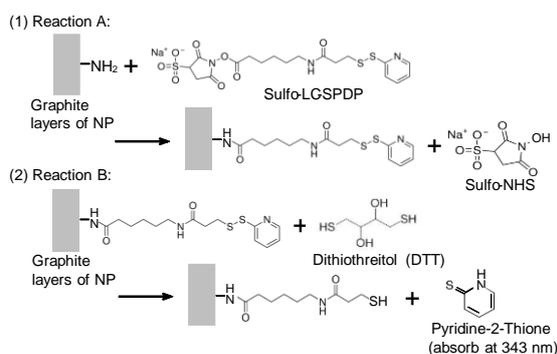


図6 アミノ基数の定量化に用いた化学的誘導体化/分光光度分析の説明図

図7に、He/CH₄ガスを4:1の割合で混合し(ガス圧力を100 Torrに固定)、NH₃ガス添加量を5%まで変化させたときのナノ微粒子1 mg当たりのアミノ基数の解析結果を示す¹⁾。図から明らかなように、0.1%のNH₃ガス添加時において、アミノ基数がナノ微粒子1mg当たり1.9x10¹⁶個と最大値を示しており、発光スペクトルのNH、CNおよびHの発光強度が最大となるNH₃ガス添加率の値と一致している。また、XPSスペクトルの解析からも、NH₃ガス添加0.1%において、amino N(399.2 eV)の成分が最大となっていることを確認している¹⁾。

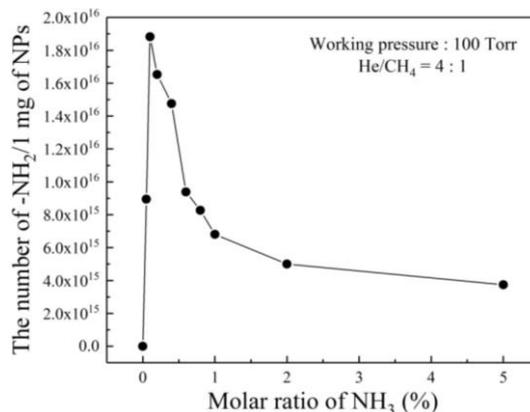


図7 NH₃ガス添加量を変化させたときのグラファイト被覆鉄化合物ナノ微粒子1mg当たりのアミノ基数¹⁾

(4) アミノ基修飾金属ナノ微粒子を用いた液中金属イオンおよび有機分子の高感度検出

最後に、アミノ基修飾グラファイト被覆金ナノ微粒子を用いた液中銅イオンの高感度検出に関する研究成果を報告する⁶⁾。銅イオンは、生体に必須な重金属の一つであるが、その過剰な摂取は、細胞内に蓄積して障害を引き起こし、肝臓や腎臓に障害を引き起こすといわれている。本研究では、アミノ基修飾金ナノ微粒子の表面プラズモン共鳴を利用した比色検出法を用いた迅速かつ高感度な銅イオン検出技術の開発を行った。

図8に本手法による銅イオンの検出原理を

示す。図に示したようにアミノ基と銅イオンとのキレート反応によりアミノ基修飾金ナノ微粒子と銅イオンが結合し、沈殿することにより、溶液中の金ナノ微粒子の吸光度が減少する比色検出法を用いている。

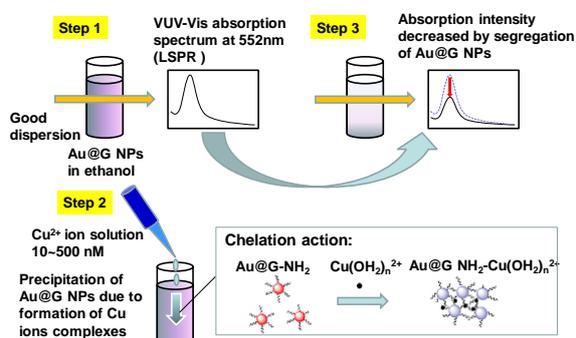


図8 アミノ基修飾金ナノ微粒子を用いた液中銅イオン検出の測定原理図

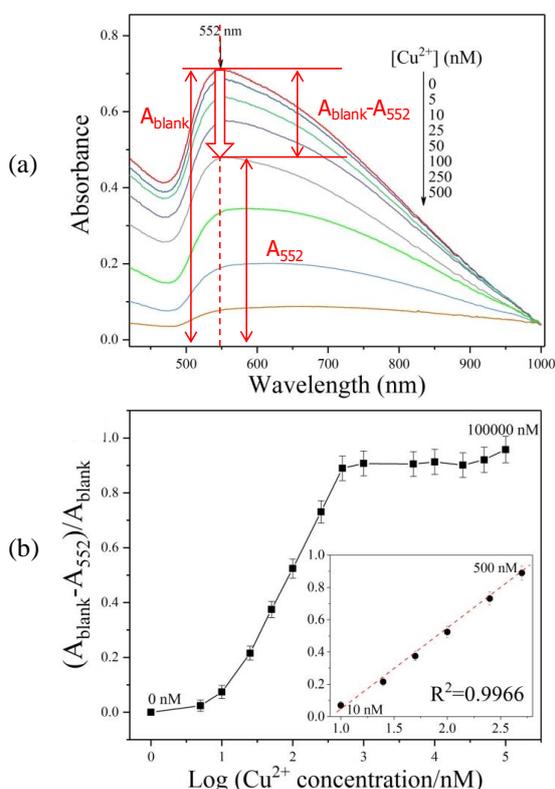


図9 (a)銅イオン濃度を0~500 nMまで変化させたときの吸光度スペクトル、(b)銅イオン濃度に対する比 $(A_{\text{blank}} - A_{552}) / A_{\text{blank}}$ の関係⁶⁾

図9(a)は銅イオン濃度を0~500 nMまで変化させたときの吸光度減少分の比 $(A_{\text{blank}} - A_{552}) / A_{\text{blank}}$ を示しており、図9(b)は銅イオン濃度を変化させたときの $(A_{\text{blank}} - A_{552}) / A_{\text{blank}}$ をプロットした結果を示している。図中に挿入したプロットから、銅イオン濃度が約10 nMから500 nMの範囲において、吸光度の変化が銅イオン濃度と線形な関係が

得られており、これを検量線として用いることで未知のサンプル中の銅イオンの濃度測定を行うことが可能となる。因みに本研究での銅イオン濃度の検出限界値LOD (limit of detection) は、9.2 nMと評価された⁶⁾。

本方法による銅イオン検出の選択性については、銅イオンと高濃度5000 nMの他金属イオン (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} 等のイオン) が共存する液中においても、銅イオンに対する選択性が極めて優れていることを実験で確認している⁷⁾。この要因としては、アミノ基 NH_2 の窒素原子中に存在する孤立電子対と銅イオンとの間に強い結合があること、銅イオンは他の金属イオンに比べて高い安定度定数および高い絶対電気陰性度を持つことなどが考えられる。

また、コア金属として銅を用いたアーク放電実験において、背景ガスのアンモニアガスの添加率を変化することにより、ナノ球構造からナノワイヤ構造に変化することを明らかにするとともに、アンモニア100%添加において作製したカーボン被覆銅ナノワイヤが有機分子の吸着分解反応に優れた触媒効果を持つことを明らかにした⁷⁾。

本研究で得られた成果は、学術論文に8編、国際会議に10件、国内学会に14件発表を行った。このうち招待講演は、国際会議4件、国内学会1件である。

<引用文献>

- ① R. Hu, T. Furukawa, X. Wang, M. Nagatsu, Carbon 110 (2016) 215.
- ② T. E. Saraswati, A. Ogino, M. Nagatsu, Carbon 50 (2012) 1253.
- ③ E. Yang, M. Nagatsu, J. Phys. D: Appl. Phys. 49(18) (2016) 185304.
- ④ R. Hu, T. Furukawa, X. Wang, M. Nagatsu, Nanotechnol. 27 (2016) 335602 (15pp).
- ⑤ T. Takayanagi, M. Nagatsu, Advances in Intelligent Systems and Computing, 519 (2017) 261.
- ⑥ R. Hu, T. Furukawa, X. Wang, M. Nagatsu, Adv. Funct. Mater. 27 (2017) 1702232.
- ⑦ R. Hu, T. Furukawa, Y. Gong, L. Chen, X. Wang, X. Tian, and M. Nagatsu, Adv. Mater. Interfaces, in press (2018).

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 8件)

- ① R. Hu, T. Furukawa, Y. Gong, L. Chen, X. Wang, X. Tian, M. Nagatsu, Tailoring of Cu@Graphitic Carbon Nanostructures Enables the Selective Detection of Copper Ions and Highly Efficient Catalysis of Organic Pollutants, *Adv.*

Mater. Interfaces, 査読有, 印刷中,
DOI: 10.1002/admi.201800551.

- ② R. Hu, T. Furukawa, X. Wang, M. Nagatsu, Tailoring amino-functionalized graphitic carbon-encapsulated gold core/Shell nanostructures for the sensitive and selective detection of copper ions, *Adv. Funct. Mater.* 査読有, Vol. 27, No. 36, 2017, 1702232 (10pp). DOI: 10.1002/adfm.201702232.
- ③ R. Hu, T. Furukawa, X. Wang, M. Nagatsu, Morphological study of graphite-encapsulated iron composite nanoparticles fabricated by a one-step arc discharge method, *Appl. Surf. Sci.*, 査読有, Vol. 416, 2017, 731-741, DOI:10.1016/j.apsusc.2017.04.231.
- ④ R. Hu, T. Furukawa, X. Wang, M. Nagatsu, Highly concentrated amino group-functionalized graphite encapsulated magnetic nanoparticles fabricated by a one-step arc discharge method, *Carbon*, 査読有, Vol. 110, 2016, 215-224, DOI:10.1016/j.carbon.2016.09.008.
- ⑤ R. Hu, M. A. Ciolan, X. Wang, M. Nagatsu, Copper induced hollow carbon nanospheres by arc discharge method: controlled synthesis and formation mechanism, *Nanotechnol.*, 査読有, Vol. 27, No. 33, 2016, 335602 (15pp), DOI:10.1088/0957-4484/27/33/335602.
- 他 3 編

[学会発表] (計 24 件)

- ① M. Nagatsu, R. Hu, T. Furukawa, and X. K. Wang, Tailoring surface-functionalized graphite-encapsulated metal nanoparticles by plasma processing for biomedical and environmental applications, ISPlasma 2018/IC-PLANTS2018, 2018 年(招待講演).
- ② M. Nagatsu, R. Hu, A. Viswan, T. Furukawa, X. Wang, Multi-functionalized Graphite-encapsulated Nanoparticles Prepared by Plasma Technology for Bio-medical and Environmental Applications, The 10th Asia-Pacific Int. Symp. on the Basics and Applications of Plasma Technology, 2017 年(基調講演).
- ③ M. Nagatsu, R. Hu, T. Furukawa, T. Omura, A. Viswan, X. Wang, Fabrication of Surface Functionalized Nano-structured Materials Using One-step DC Arc Discharge for Environmental and Biomedical Application, The 7th Int. Conf. on Nanoscience and Technology, 2017 年(Keynote 講演).
- ④ 古川 大貴, 永津 雅章, プラズマ表面修飾を用いて作製したブルシアンブルー担持

磁気ナノ微粒子の液中セシウムイオン除去特性, プラズマコンファレンス 2017, 2017 年.

- ⑤ M. Nagatsu, A. Viswan, T. Abuzairi, M. Okada, K. Sugiura, R. W. Purnamaningsih, N. R. Poespawati, The Future of Nanotechnology for Medical Applications, ICNERE 2016/EECCIS 2016, 2016 年(招待講演).
- 他 1 9 件

[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)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

<http://nagatsu-lab.eng.shizuoka.ac.jp/japan/lab/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

永津 雅章 (NAGATSU, Masaaki)
静岡大学・電子工学研究所・教授
研究者番号 : 2 0 1 5 5 9 4 8

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :

(4) 研究協力者

()