

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656396

研究課題名(和文)新規ソリューションプラズマプロセスによるカーバイド微粒子の合成とその応用

研究課題名(英文) Tungsten carbide nanoparticles synthesized by new solution plasma method and its application

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、新規ソリューションプラズマ法によりカーバイド微粒子の合成を行い、さらに合成したカーバイド微粒子の超硬材料ならびにキャパシタ材料への応用を検討した。作製したタングステンカーバイド試料は、湿式処理では完全にカーボン不純物を除去することは出来なかったため、水素ガス中で800から1100℃で加熱処理を行い、カーボン不純物を除去することが出来た。しかし、粒子同士の焼結が進行しており、これは今後の課題となった。また、ベンゼン溶液中で作製したタングステンカーバイド試料のキャパシタ材料としての評価をサイクリックボルタンメトリーにより行うことにより、この試料のキャパシタ材料としての可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：In this study, tungsten carbide nanoparticles were synthesized by a new solution plasma method for the applications of super-hard material and capacitor electrode material. It was difficult to remove completely carbon impurities by a hydro-treatment, hence the tungsten carbide samples were heated in hydrogen gas flow at the temperatures from 800 to 1100 °C to remove carbon impurities. This hydrogen gas treatment was successful to remove carbon impurities. However, the particles were sintered each other, so it was considered that this sintering problem has to be considered in future. The tungsten carbide sample synthesized in benzene liquid was investigated for the application of capacitor electrode material using cyclic voltammetry. From the cyclic voltammogram, it was suggested that the tungsten carbide sample had a possibility to be used as a capacitor electrode material.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：カーバイド ソリューションプラズマ 有機溶媒 超音波

1. 研究開始当初の背景

超硬材料用カーバイドは微粒子化が非常に難しいことから、粒子サイズはマイクロオーダーであり、焼結時にコバルトなどの金属粒子をバインダーとして配合している。バインダーの酸化により超硬材料の劣化が進行する。ナノオーダーの微粒子は融点が低下することから、本研究で合成するカーバイド微粒子 ($\phi 10\text{nm}$ 以下) を用いれば、バインダーレスの焼結体の製造が期待される。また、超硬材料の薄膜コーティング処理は、通常はカーバイドターゲットのスパッタリングにより製造されるが、本研究で合成する微粒子を用いれば材料表面への簡便な塗布方法によりコーティングが可能となる。

また、高容量キャパシタ用の電極材料としてタングステンカーバイド微粒子と高比表面積カーボンとのコンポジットが可能性を持っている。しかし、タングステンカーバイド微粒子を従来の高温高压焼成法で作成することは非常に困難であることから、検討が難しい状況である

2. 研究の目的

本研究では、カーバイド微粒子 ($\phi 10\text{nm}$ 以下) の新規ソリューションプラズマ合成方法の開発を行い、さらに合成したカーバイド微粒子の超硬材料ならびにキャパシタ用電極材料への応用を行う。本方法では、有機溶媒中に浸漬した電極間ギャップを超音波キャビテーション (真空中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放電の生起が可能となる。アノード電極の金属を任意に選択することにより、プラズマ場で蒸発金属と有機溶媒分子の熱分解カーボンが反応し、電極金属のカーバイド (炭化物) 微粒子が生成する。数アンペアで電流を制御できるため、金属の蒸発を精密に制御でき、通常は困難であるカーバイド微粒子の合成が本方法では容易である。

3. 研究の方法

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。液体エタノールまたはベンゼン中での超音波キャビテーションの生成は、超音波ホモジナイザーを用いて、出力 600 W、周波数 20 kHz の条件で行った。実験装置の概略を Fig.1 に示す。

超音波キャビテーション場では、圧壊を繰り返す微小気泡の生成とそれに伴うラジカル等の活性種の存在により電気伝導度が改善され、容易にアーク放電が生起する。実験では、安定化電源を用いて、直流一定電圧 55V、上限電流値設定 3A で放電を行った。作製した試料の精製は、濃塩酸で混入した鉄を除去し、また、10% H_2O_2 溶液、KOH (8M) 溶液で、アモルファスカーボンと酸化タングステ

ン (WO_3) を除去精製した。得られた試料については Ar 雰囲気中でのアニール処理も行った。

また、グラファイトシェルやシート状カーボンをさらに除去するために、小型管状炉を用いて水素ガスによる精製を行った。条件は、温度 800 から 1100°C で保持時間 60 分間、WC の試料量は約 4~8 mg、水素ガスの流量は 32 ml/min とした。反応管は石英製の二重管であり、水素ガスの漏えいした場合に備えて、外部管には Ar ガスを流通させている。

キャパシタ材料としての特性評価はサイクリックボルタンメトリーにより行った。測定は、1M の硫酸 (H_2SO_4) 溶液中で、対極を白金網電極、作用極を白金網にタングステンカーバイド試料を塗布した電極を用いている。参照極は Ag/AgCl の電極を用いている (Fig.2 参照)。

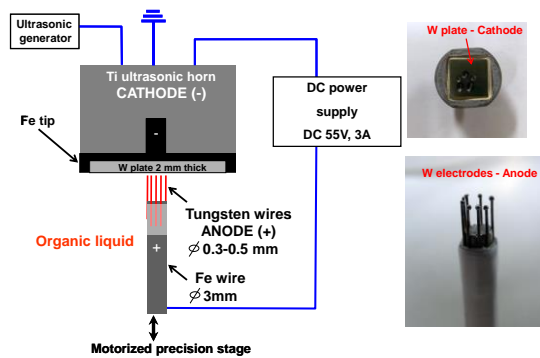


Fig.1 実験装置の概略図

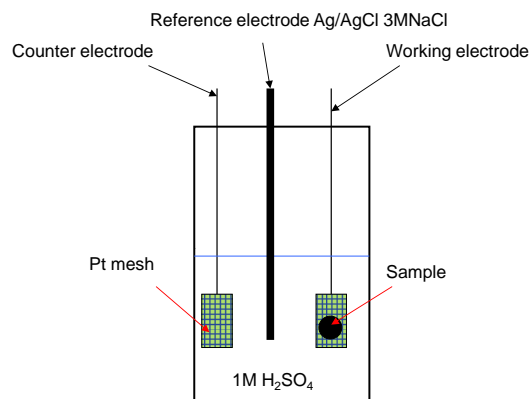


Fig.2 サイクリックボルタンメトリーに用いたセルの概略図

4. 研究成果

エタノール中で合成した試料 (濃塩酸処理後) の XRD 分析結果より、cubic WC_{1-x} 、hexagonal $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ または orthorhombic $\beta\text{-W}_2\text{C}$ が確認された。Fcc 構造の WC_{1-x} は fcc 構造の W に炭素原子が侵入した構造である。これは、高温相である WC_{1-x} が液体エタノールにより急速冷却されてナノ粒子化したと考えられる。実験後に回収した試料を、濃塩酸処理後に Ar 雰囲気下での 900 °C でアニール処理し、その後 10% H_2O_2 溶液、KOH (8M)

溶液中で精製した試料を XRD 分析すると、アニール処理後の試料中には、hexagonal phase WC が多く生成していた。

Fig. 3(a)と(b)には、エタノール中で合成した試料の典型的な SEM 像を示している。この試料は濃塩酸で混入した鉄を除去した試料である。図中には、球状のタングステンカーバイドの ナノ粒子、アモルファスカーボンならびにシート状カーボンが確認される。Fig. 3(c)と(d)に、それぞれの視野でのタングステンカーバイド粒子の粒度分布を示している。大きな粒子は、数 100~1000nm の粒径のものが確認されるが、大きな粒子とともに数十 nm の微小粒子も生成していることがわかる。

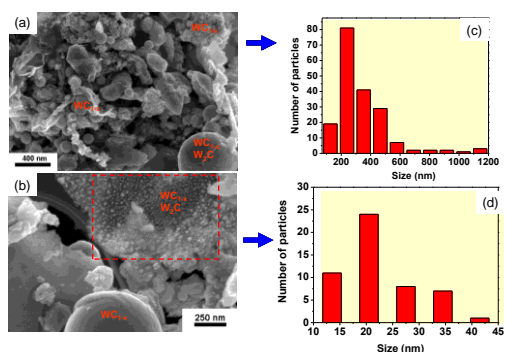


Fig. 3 (a),(b)エタノール中で合成したタングステンカーバイド試料の SEM 写真ならびに (c), (d)各視野での粒度分布

アモルファスカーボン除去精製後の試料の TEM 観察をすると、シート状カーボン内部に複数の微小のタングステンカーバイドナノ粒子が確認された。それらのナノ粒子のサイズは 4~14nm であり、平均的には約 8nm のサイズであった。ほとんどのナノ粒子はグラファイト層に覆われて、それぞれは隔離している状態であった。グラファイト層数はナノ粒子のサイズに依存しており、100nm 以上の粒子のグラファイト層の厚さは 2~12nm であり、4~14nm の微小な粒子のグラファイト層の厚さは 1.5~2nm ほどであった。

Fig.4 に 900°C で熱処理した試料の SEM 写真を示している。熱処理することによりタングステンカーバイドは hexagonal phase WC に相変化しているが、粒子径としては数十 nm 以上の粒子が多く確認された

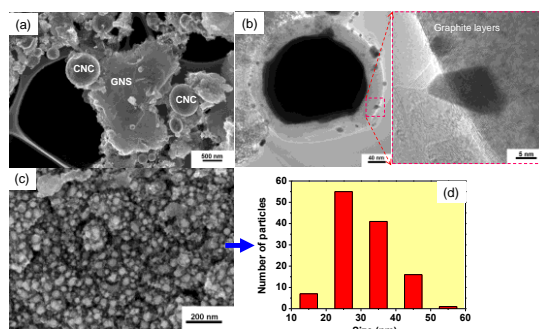


Fig.4 (a), (b) 900°C 熱処理後のタングステンカーバイドナノ粒子の TEM 写真、(c)SEM 写真、(d) 領域(c)での粒度分布

以上の結果からわかるように水溶液中での精製処理では、グラファイトシェルやシート状カーボンを完全に除去することが出来ない。そこで、水素ガスによる精製を行った。条件は、温度 900°C で保持時間 60 分間、WC の試料量は約 4 mg、水素ガスの流量は 32 ml/min とした。Fig.5 に水素ガス精製後の SEM 写真を示す。水素ガス精製後は粒子同士の焼結が進行(数 100nm の粒子)しているものの、粒子間の繋ぎになっていた混在グラファイト不純物の除去が確認され、水素ガス精製の効果が示された。

続いて、キャパシタ材料としての可能性を検討するためにベンゼン溶液中でタングステンカーバイド試料を作成した。ベンゼン溶液中で作製した場合、アモルファスカーボンの生成が多くなる。

Fig.6 にベンゼン溶液中で作製した試料の SEM ならびに EDX による元素マッピングを示している。Fig.7 には同試料の TEM 写真を示している。この試料は、濃塩酸で鉄を除去した後、1068°C で Ar 雰囲気中で二時間でアニール処理した試料である。Fig.7 よりタングステンカーバイド微粒子がアモルファスカーボン中に分散していることがわかる。

Fig.8 にベンゼン中で作製した試料の XRD 分析結果を示している。Fig.8 はアニール前とアニール後の結果を示しているが、アニール処理 (1068°C) することにより WC_{1-x} が WC へ転換していることが、この結果からも確認される。

Table 1 には熱天秤 (TG) ならびに EPMA より得られたベンゼン中で作製したタングステンカーバイド試料の組成を示している。ばらつきはあるものの、タングステン含有濃度は 20~30mass% 程度であり、残りはカーボンと推参される。Table 2 には、実験前後のタングステン電極の消耗量、得られた粉末試料量、濃塩酸処理後の試料量、アニール処理後の試料量を示している。これより、回収された試料量は電極消耗量の約 1/8 であり、回収率が低いという問題点が指摘された。

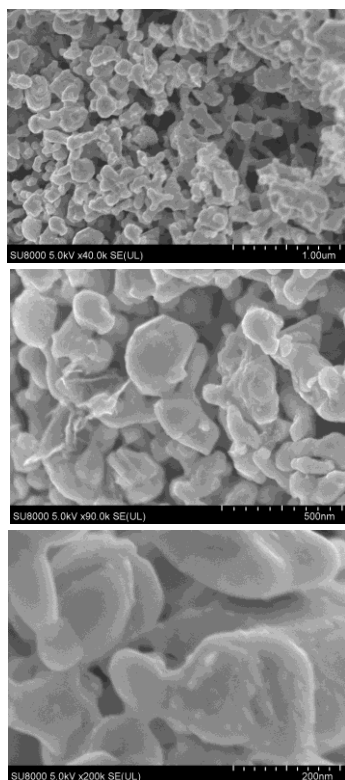


Fig. 5 エタノール中で合成したタングステンカーバイド試料の水素ガス精製 (900°C) 後の試料の SEM 写真

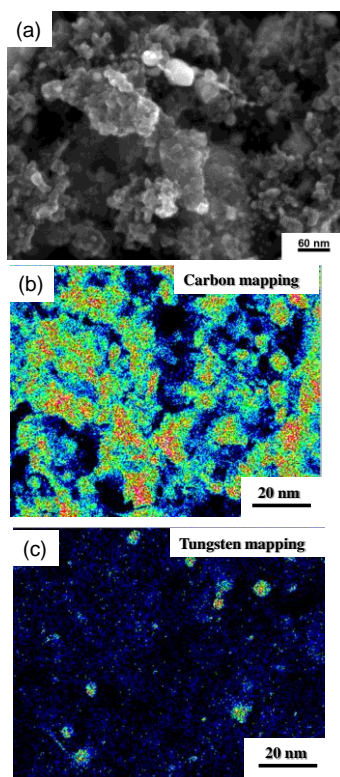


Fig. 6 (a)ベンゼン中で合成したタングステンカーバイド試料の SEM 写真、(b)カーボンの元素マッピング、(c)タングステンの元素マッピング

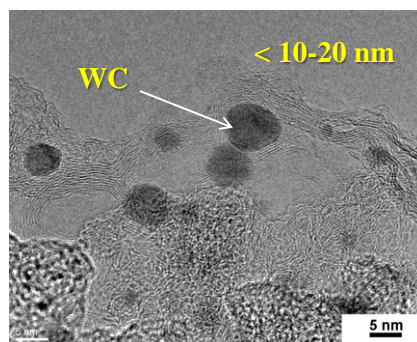


Fig.7 ベンゼン溶液中で合成したタングステンカーバイド試料の TEM 写真

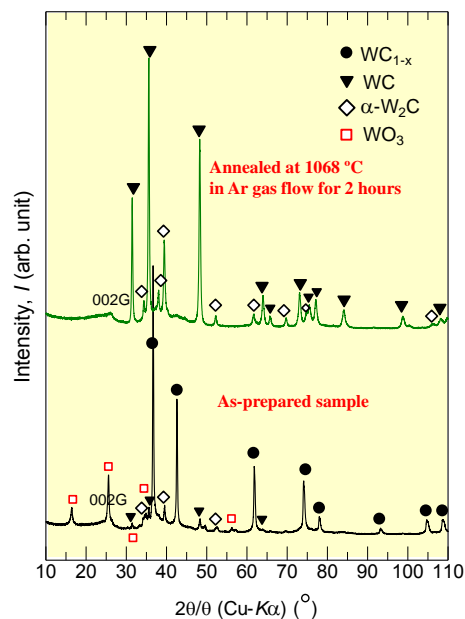


Fig.8 ベンゼン溶液中で合成したタングステンカーバイド試料の XRD 分析結果

Table 1 ベンゼンよ液中で合成したタングステンカーバイド試料の組成

Thermogravimetric analysis (TG)		EPMA
Element	mass %	mass %
W	34	17.8
C	66	79.5
Fe	-	2.70
O	-	0.05
Si	-	0.01

Table 2 ベンゼン溶液中での合成における電極消耗量と回収したタングステンカーバイド試料量 (mg)

Mass of consumed electrodes	As-prepared carbon powder	After 5M HCl	After HT 1068 °C
1798	236.2	218	180.3

Fig.9 に、Fig.6 に示したタングステンカーバイド試料のサイクリックボルタモグラムを示す。この測定は、1Mの硫酸 (H_2SO_4) 溶液中で、対極を白金網電極、作用極を白金網にタングステンカーバイド試料を塗布した電極を用いている。参照極は Ag/AgCl の電極を用いている。今回の測定では、92.5F/g と比較的高い静電容量が得られ、本研究でのタングステンカーバイドのキャパシタ用材料としての可能性が示唆された。また、100 サイクルでも静電容量の低下は見られずに安定していることがわかる。

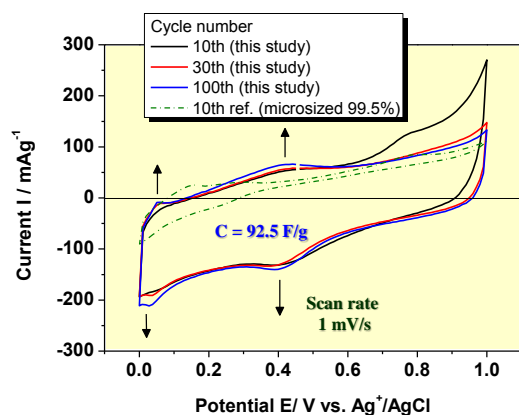


Fig.9 ベンゼン中で合成したタングステンカーバイド試料のサイクリックボルタモグラム

さらに、ベンゼン溶液中で作製した試料に対してもエタノール中で作製した試料と同様に水素ガスによるカーボン除去精製処理を行った。Fig.10 に 800°Cで精製した場合、Fig.11 に 1000°C、Fig.12 に 1100°Cでの処理後の試料の SEM 写真を示している。精製時間は1時間である。これらの写真ならびに処理前後の重量変化より、効率よくカーボンは除去されていることが示唆された。しかし、粒子同士の焼結が進行しており、温度が高いほど顕著である。今後、焼結を防ぎながらグラファイト不純物を除去する条件を見つける必要がある。また、800°Cで精製した試料の TEM 写真を Fig.13 に示しているが、この写真からもカーボン不純物の混入はほとんど見られないが、数十 nm の粒子同士が焼結していることがわかる。

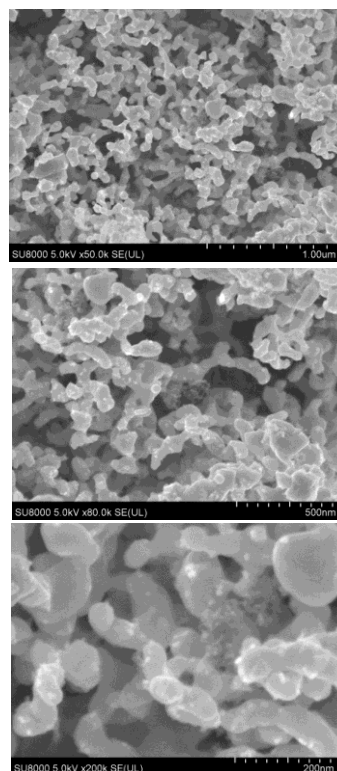


Fig. 10 ベンゼン溶液中で合成したタングステンカーバイド試料の水素ガス精製 (800°C) 後の試料の SEM 写真

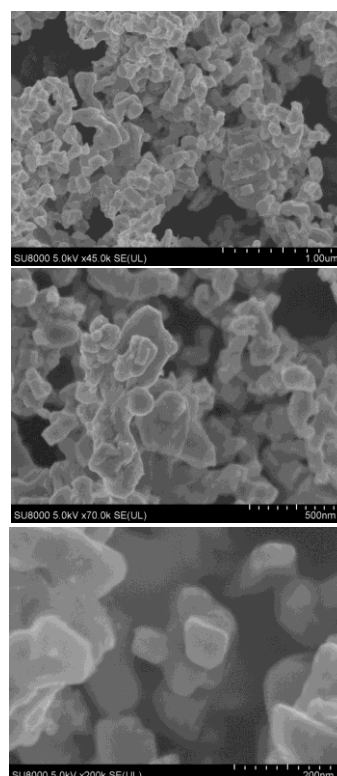


Fig. 11 ベンゼン溶液中で合成したタングステンカーバイド試料の水素ガス精製 (1000°C) 後の試料の SEM 写真

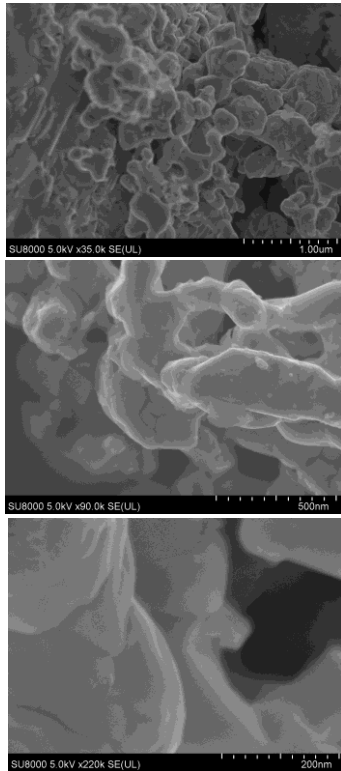


Fig. 12 ベンゼン溶液中で合成したタングステンカーバイド試料の水素ガス精製 (1100°C) 後の試料の SEM 写真

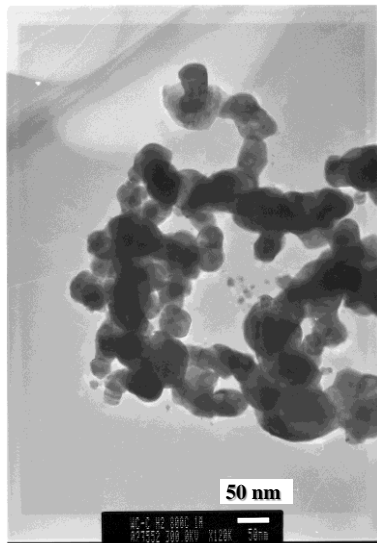


Fig. 13 ベンゼン溶液中で合成したタングステンカーバイド試料の水素ガス精製 (800°C) 後の試料の TEM 写真

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 0 件)

[学会発表] (計 0 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○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]

なし

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