

カーボンナノ材料 - 磁性微粒子複合体の合成とその特性 *

藤原勝幸^{*1}・板屋智之^{*2}・押田京一^{*3}

Synthesis and Properties of Carbon Nanomaterial Composites with Magnetic Nanoparticles

FUJIWARA Katsuyuki, ITAYA Tomoyuki and OSHIDA Kyoichi

By the chemical modification, the attachment of magnetic nanoparticles(Fe_3O_4) on carbon nanofibers(CNF) have been performed. In this attachment, poly(acrylic) acid is used as interlinker for the binding of magnetic nanoparticles on the carbon nanofibers. The morphologies of the chemically-modified CNFs were characterized using transmission electron microscopy(TEM) and energy-dispersive X-ray spectrometry(EDS). It was found that the chemically-modified CNFs were the composites with the magnetic nanoparticles. The magnetization curves of the Fe_3O_4 /CNF composites were measured by vibrating sample magnetometer(VSM) and these results indicated that the Fe_3O_4 /CNF composites exhibited ferromagnetic behaviours.

キーワード：カーボンナノ材料，複合体，化学修飾，分散，磁化特性

1. ま え が き

カーボンナノファイバー(CNF)やカーボンナノチューブ(CNT)に代表されるカーボンナノ材料は、そのユニークな構造および物理化学的特長を活かしたさまざまな応用が考えられ、ナノテクノロジー、ナノエレクトロニクス、バイオテクノロジー、ナノケミストリー等の各分野において大きな注目を集めている。また、カーボンナノ材料の基本特性の改善および新たな機能性の付加を目指して、これらの複合材料の合成に関する研究が各方面で精力的に行われている。

カーボンナノ材料を用いた複合体の合成において重要なポイントは2つある。1つ目は、カーボン材料の溶媒中での分散性(可溶性)である。CNFやCNT等の繊維状炭素はその表面での化学的反応性が低く、またバンドル(束)を形成する傾向もあり、一般的に溶媒中での分散性はかなり悪い。この分散性の乏しさがCNFやCNTの基本的な操作性・加工

性を悪くしていることは勿論のこと、複合体の合成においても大きな障害になっている。特に、均質な複合体の合成においては高い分散性が求められる。溶媒中での分散性を高める代表的な手法としては、CNFやCNT表面上に官能基を導入する方法^{1,2)}とCNFやCNT表面上に溶媒との親和力の高いポリマーを結合させる方法³⁾等がある。2つ目のポイントは、複合化にあたり目的とする素材をCNFやCNTとどのような相互作用で結合させるかである。基本的には、“covalent binding”と“non-covalent binding”がある。前者については、CNFやCNT本体の部分的な構造破壊および物理化学的な基本特性の変化を伴う可能性がある。

これまで、CNTを用いた複合体の合成に関しては多くのさまざまな技法が報告されている。例えば、

MnO_2 /CNT複合体の合成の場合は、硝酸を用いた酸化処理によりCNT表面上に多くの官能基を形成させた後、溶媒中にてこれらの官能基に MnO_2 を結合させている⁴⁾。また、溶媒中でのCNTから金属イオンへの電子移動(還元反応)によりCNT表面上に自発的に金属ナノ粒子を結合させ、ワイヤー状の金属粒子/CNT複合体を合成している⁵⁾。さらに、ピレン誘導体を - 相互作用によってCNT表

* 本研究は、第33回炭素材料学会年會にて発表

*1 一般科教授

*2 一般科准教授

*3 電子情報工学科教授

原稿受付 2008年5月20日

面上に結合させ、このピレン誘導体の官能基を結合手として金属粒子/CNT 複合体を合成する方法も報告されている⁶⁾。以上のように CNT 複合体の合成に関しては、金属ナノ粒子の担持や高分子吸着によるポリマーラッピング等多くの試みがなされてきているが、CNF を基板とした複合体の合成に関しては CNF の表面処理に基づいた報告例は少ない。従来より樹脂やセラミックス等の強化材料として CNF が利用されているが、この CNF の表面処理に基づいた複合体合成の研究は、CNF の複合材料としての付加価値を高める 1 つの足掛りになると考えられる。

本研究では、化学修飾により CNF 表面上にポリアクリル酸鎖を導入し、これに磁性ナノ粒子を結合させ、磁性粒子/CNF 複合体の合成を試みたので、この合成の評価と複合体内の磁性ナノ粒子に起因する磁気的特性について報告する。

2. 実験方法

本研究で用いたカーボンナノファイバー(CNF)は昭和電工(株)製の気相法炭素繊維である。CNF に結合させる磁性ナノ粒子として、(株)シグマハイケミカル社製の磁性流体(M-300, 溶媒: 水)を構成するマグネタイト粒子(Fe_3O_4 , サイズ: 10nm)を利用した。化学修飾による CNF 複合体の合成においては、溶媒中での CNF の分散化が重要であり、これに適した分散剤を選択する必要がある。分散剤の適正化に関しては既に検討済みであり⁷⁾、今回の合成においては分散剤としてポリアクリル酸(Aldrich, 平均分子量 $M=2000$)を用いた。なお、ポリアクリル酸のような高分子を用いることによって、CNF 表面上への磁性ナノ粒子の結合において、高分子鎖上の多数の官能基を結合手として利用することが可能となる。

今回、CNF と磁性ナノ粒子との複合体合成は以下の手順で行われた。

- (1) ポリアクリル酸水溶液に CNF を加え、200W 出力の超音波照射を行う。これによって、CNF 分散液(ポリアクリル酸が修飾された CNF)が得られる。
- (2) この分散液をメンブランフィルターでろ過し、化学修飾されなかったポリアクリル酸を除去する。
- (3) ろ過後の CNF を水に分散させた後、これに NaOH を加え、再びろ過する。
- (4) ろ過後の CNF を再び水に分散させた後、これに磁性流体(Fe_3O_4)を数滴加え、ろ過する。なお、この段階で滴下する磁性流体の量を調

節することによって、CNF 表面上に結合させる磁性粒子量を制御することができる。

以上の手順によって、磁性ナノ粒子の結合量が異なる 2 種類の $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNF}$ 複合体が準備された。それぞれの磁性ナノ粒子の重量% (複合体全質量に対する磁性ナノ粒子の質量の割合) は 81wt% と 47wt% である。これらの複合体の組織状態は透過型電子顕微鏡(TEM)観察で調べられた。また、磁性ナノ粒子の CNF への結合の確認はエネルギー分散型分析装置(EDS)を用いて行った。さらに、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNF}$ 複合体の磁気的特性を調べるために、振動試料型磁力計 VSM-1550HGC を用いて磁化測定を行った。

3. 実験結果・考察

図 1 に今回の CNF 複合体合成における CNF 表面上への磁性ナノ粒子の結合イメージを示す。合成プロセスは大きく以下の 2 段階になっていると推察できる。

- (1) 高出力超音波照射によってポリアクリル酸鎖が分解し、これによって発生したラジカル基が CNF 表面の欠損部に共有結合する。
- (2) ポリアクリル酸鎖上に多数存在するカルボキシル基に磁性ナノ粒子(正に帯電)がイオン結合する。

図 2 に $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNF}$ 複合体($\text{Fe}_3\text{O}_4:81\text{wt}\%$)の EDS による元素マッピングを示す。炭素元素の分布は CNF 本体に対応している。鉄元素と酸素元素については同じ分布が観測されており、TEM 像写真における黒い斑点部分の分布とぴったり一致している。

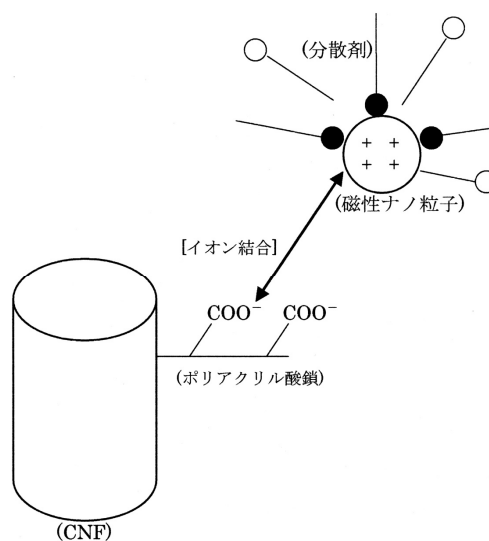


図 1 CNF と磁性ナノ粒子との結合イメージ

このことより、TEM 像写真において黒い斑点として観測されている部分が、CNF 表面上に結合している Fe_3O_4 粒子であると考えられる。

図 3 に $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNF}$ 複合体($\text{Fe}_3\text{O}_4:81\text{wt}\%$)に対する EDS による元素分析の結果を示す。0.5 ~ 1.0keV および 6.5keV 近傍に Fe_3O_4 粒子の成分である鉄元素と酸素元素からのピークが観測されている。なお、0.5keV 以下と 8.0keV 近傍に観測されている強いピークは、それぞれ CNF 本体(炭素元素)および試料を保持しているグリッド(銅元素)からのものである。図 2 と図 3 の結果より、今回の実験において Fe_3O_4 ナノ粒子が CNF 表面上に結合し、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNF}$ 複合体が合成されたことが確認できる。

図 4 と図 5 に $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNF}$ 複合体の TEM 像写真を示す。図 4 は Fe_3O_4 粒子の結合量が 81wt% のもの、図 5 は 47wt% のものをそれぞれ示す。いずれの TEM 像写真においても、CNF 表面上に磁性ナノ粒子が散在的に結合している様子が確認できる。観察した領域にもよるが、 Fe_3O_4 -81wt% の CNF 複合体の方が結合量が多いことが分かる。なお、結合している Fe_3O_4 ナノ粒子のサイズは約 10nm であり、この大きさは合成に用いた磁性流体内の粒子サイズとほぼ同じである。このことから、磁性流体内の粒子が超音波照射等の合成処理の影響を受けずに、そのままの状態 で CNF 表面上に捕捉されたことが推察できる。

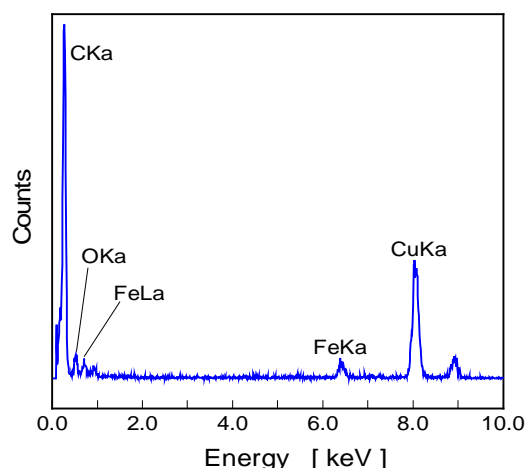


図 3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNF}$ 複合体における EDS スペクトル

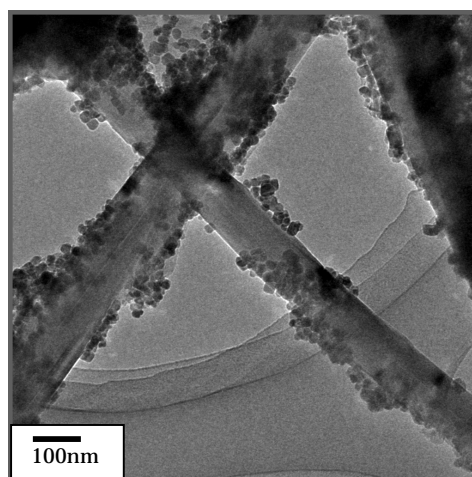


図 4 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNF}$ 複合体の TEM 像写真
(81wt%, ×10k)

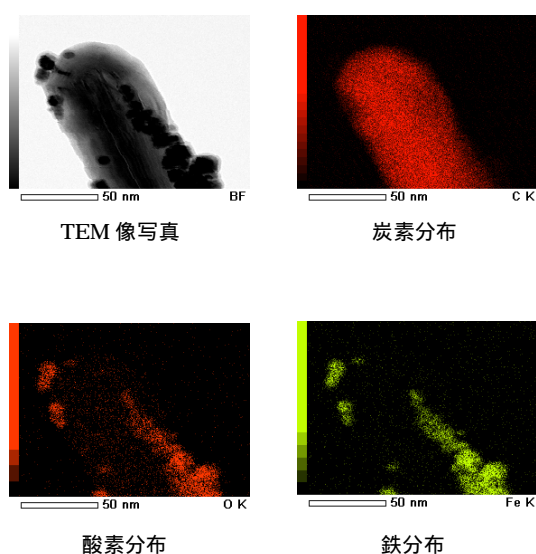


図 2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNF}$ 複合体の元素マッピング

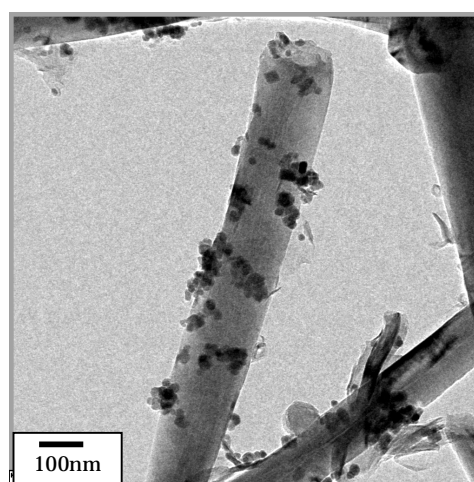


図 5 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNF}$ 複合体の TEM 像写真
(47wt%, ×10k)

図6～図8はCNF母体およびFe₃O₄/CNF複合体における磁化の磁場依存性を示す。いずれの場合も測定温度は77K,印加磁場は0～10kOeであった。CNF母体の場合(図6)は常磁性的振舞いを示しているのに対して,CNF複合体の場合(図7,図8)には明確にフェロ磁性が観測されている。これは明らかにCNF表面上に結合された磁性ナノ粒子(Fe₃O₄)に起因したものである。

表1に今回決定できたFe₃O₄/CNF複合体に関する磁氣的諸量をまとめた。10kOeでの磁化はFe₃O₄単位質量あたりの換算値である。実験開始当初,この値は磁性ナノ粒子の結合量には関係なく同じになると考えられたが,結果は磁性ナノ粒子の結合量の多い複合体(Fe₃O₄:81wt%)の方が大きくなっている。磁性に関するサイズ効果が磁化に影響している可能性があるが,これに関しては現在検討中である。

4.まとめ

今回,化学修飾による磁性粒子/CNF複合体の合成を試みた。その結果は以下のようにまとめることができる。

- (1) 200Wの高出力超音波照射によって,CNF表面上にポリアクリル酸鎖を化学修飾することができた。
- (2) CNF表面上に導入されたポリアクリル酸鎖にFe₃O₄ナノ粒子を結合させ,Fe₃O₄/CNF複合体を合成することができた。
- (3) Fe₃O₄/CNF複合体の組織状態をTEM像観察とEDS分析によって評価することができた。
- (4) 磁化測定の結果より,Fe₃O₄/CNF複合体がフェロ磁性を示すことが分かった。また,この複合体の磁氣的諸量を評価することができた。

謝辞

本研究は,「文部科学省の指定による長野・上田地域的クラスター創成事業」の一環として実施したものであり,関係者各位に感謝いたします。

表1 Fe₃O₄/CNF複合体の磁氣的諸量

Sample	Magnetization at 10kOe (emu/g)	Residual magnetization (emu/g)	Coercive force (kOe)
CNF composite (Fe ₃ O ₄ 81wt%)	34.3	8.74	0.204
CNF composite (Fe ₃ O ₄ 47wt%)	13.7	3.57	0.217

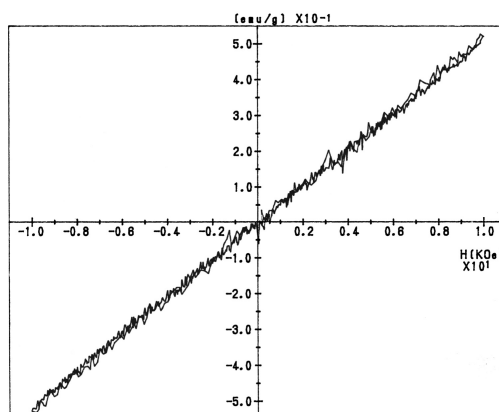


図6 CNF母体における磁化の磁場依存性

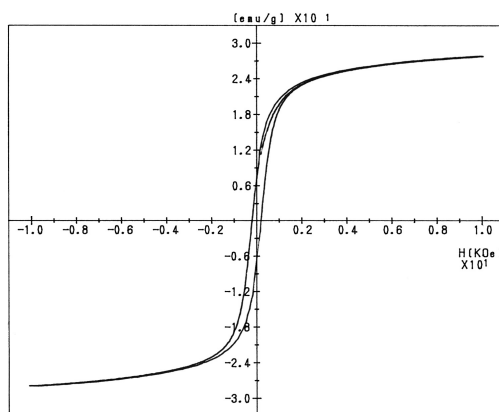


図7 Fe₃O₄/CNF複合体における磁化の磁場依存性 (Fe₃O₄-81wt%)

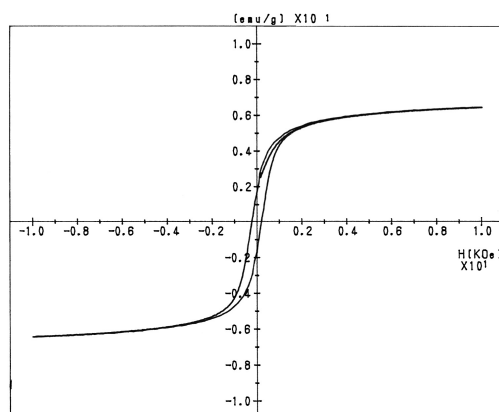


図8 Fe₃O₄/CNF複合体における磁化の磁場依存性 (Fe₃O₄-47wt%)

参 考 文 献

- 1) J.Chen, M.A.Hamon, H.Hu, Y.Chen, A.P.Rao, P.C.Eklund, R.C.Haddon: *Science*, 282 (1998) 95-98.
- 2) Vasilios Georgakilas, Nikos Tagmatarchis, Davide Pantarotto, Alberto Bianco, Jean-Paul Briand, Maurizio Prato: *Chem. Commun.*, (2002) 3050-3051.
- 3) Alexander Star, J.Fraser Stoddart, David Steuerman, Mike Diehl, Akram Boukai, Eric W.Wong, Xin Yang, Sung-Wook Chung, Hyeon Choi, James R.Heath: *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, No.9 (2001) 1721-1725.
- 4) Xiangping Huang, Chunxu Pan, Xingtang Huang: *Mater. Lett.*, 61 (2007) 934-936.
- 5) Hee Cheul Choi, Moonsub Shim, Sarunya Bangsaruntip, Hongjie Dai: *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 9058-9059.
- 6) Vasilios Georgakilas, Vasilios Tzitzios, Dimitrios Gournis, Dimitrios Petridis: *Chem. Mater.*, 17, No.7 (2005) 1613-1617.
- 7) 板屋智之, 藤原勝幸, 押田京一, 森山実: *炭素 (TANSO)*, No.223 (2006) 183-187.