

カーボンナノコイルを活用した 新しいセラミックス基複合材料

長谷川 泰則

(地独)大阪府立産業技術総合研究所 化学環境科
連絡先 hasegawa@tri-osaka.jp

1. はじめに

カーボンナノコイル (Carbon Nano Coils ; 以下 CNC と記載) とは、線径とコイル径がナノメートルオーダーのらせん構造をもつカーボン繊維です。その合成法についての報告は、古くからありましたが[1] 偶然かつ再現性に乏しかったため、物性や応用に関する系統的な研究はほとんど行われてきませんでした。しかし、2000 年に ITO を塗布したガラス基板の上に Fe 薄膜を形成した触媒基板を用いた化学気相成長 (CVD) 法により、CNC を安定して合成できることが発見されました[2, 3]。それ以後、大量合成の方法やコイル形状の制御、用途開発についての精力的な研究が始まりました[4]。大阪府立産業技術総合研究所 (以下産技研と記載) においても、これまで JST 大阪府地域結集型共同研究事業「ナノカーボン活用技術の創成」(期間: 2005 年~2010 年) に参画するなどして、CNC の大量合成法や CNC 成長機構の解明等に関する研究を行ってきました[5- 8]。

CNC はカーボンナノチューブ (CNT) と同様に高い導電性をもつことに加え、その特異な形状とサイズから、電磁波吸収材、制振材、透明帯電防止膜、電界電子放出材など様々な分野への応用が期待されています[9- 13]。中でも電磁波吸収材としては、これまでの市販品 (炭素材料) にはない高周波広帯域での良好な吸収特性 (1~100GHz で 20dB 以上の吸収能) が見出され[13]、次世代材料として有望視されています。しかし、その電磁波吸収材をはじめとする多くはエポキシ樹脂などのポリマー材がベースで、耐熱性や耐食性に優れるセラミックスとの複合化に関する報告はほとんどなく、セラミックス材への CNC 複合化効果についても検討されていませんでした。そのような背景のなか、著者らは 2010 年頃より CNC を活用した新しいセラミックス基複合材料の開発についての研究を行っています。本稿では、CNC を Al_2O_3 [14]や SiC [15]へ添加することで作製した新規セラミックス材料について紹介します。

2. カーボンナノコイル (CNC)

2-1. CNC の構造

図 1、2 に CNC の代表的な TEM 写真およびその高分解能 TEM 写真を示します。CNC は中空構造を有し、多層のグラファイト層が縞状のコントラストとして確認されます (図 2)。理想的な CNC は、炭素の六員環からできたグラファイトシートが同軸筒状にまかれた、いわゆる CNT が、らせん状に成長したものです。ただし、らせん構造をとるためには、フラーレンと同じくグラファイトシートに炭素の五員環の存在が必須ですが[16]、実際には図 2 (囲い部分) に示すように、多数の格子欠陥により、らせん構造

が維持されています。なお、一般に中空構造をもたないカーボン繊維であっても繊維径がナノメートルオーダーのコイルは CNC と定義されています[17]。

2-2. CNC の合成方法

CNC 合成の一例を以下に示します[6]。横型 CVD 装置を用い、600~800°C に加熱した石英管内に、マスフローコントローラで流量制御した C_2H_2 と He の混合ガスを供給します。石英管内に Fe/ITO 薄膜触媒基板を静置し、供給される C_2H_2 ガスと反応することで CNC が成長します。

2-3. CNC の成長機構

CNC 成長における触媒作用は、触媒近傍で、 C_2H_2 ガスから熱分解してできたカーボンが触媒の Fe_3SnC 粒子に吸収されたのち、過飽和となったカーボンが排出され CNC が成長するものです。そして、その成長機構は、触媒粒子の部位によりカーボン排出速度が異なるため、らせん状に成長すると考えられています(図3) [3, 10]。産技研では、CNC 先端触媒粒子を TEM 観察することで、触媒粒子の結晶構造とカーボンの成長状態の関係を調べ、成長機構の更なる詳細について検討しました。その結果、触媒粒子表面に結晶面が表出している触媒粒子から CNC が成長していることを明らかにし、結晶面ごとの触媒粒子からのカーボン排出速度の差が CNC 成長機構の一つであることを見出しました[8]。



図1 CNC の TEM 写真

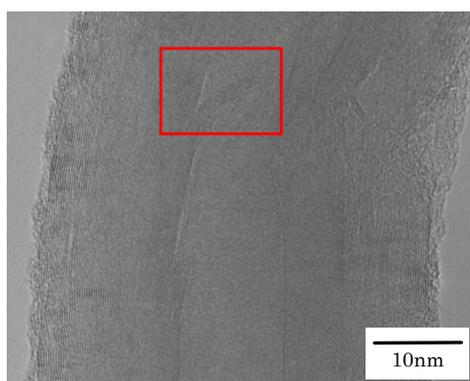


図2 CNC の高分解能 TEM 写真
(囲み部分はグラファイト層欠陥の一例)

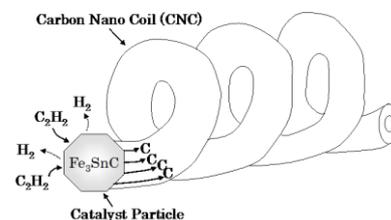


図3 CNC 成長における触媒作用の概念図

3. CNC 複合化セラミックス

ここでは、CNC を Al_2O_3 および SiC に複合化した例について紹介します。原料には、市販の Al_2O_3 粉末と SiC 粉末、ならび CNC 粉末を用いました。CNC は大阪府地域結集型共同研究事業から提供を受けたもので、図4と表1に、その SEM 写真及び基本仕様[18]について示します。以下、図5に示すフローに従い試料を作製しました。なお、いずれの複合材料の作製においても分散剤は一切使用していません。

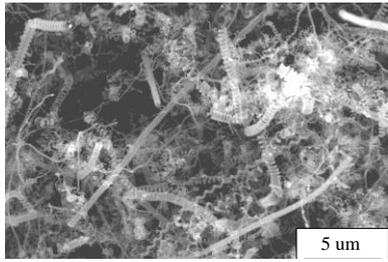
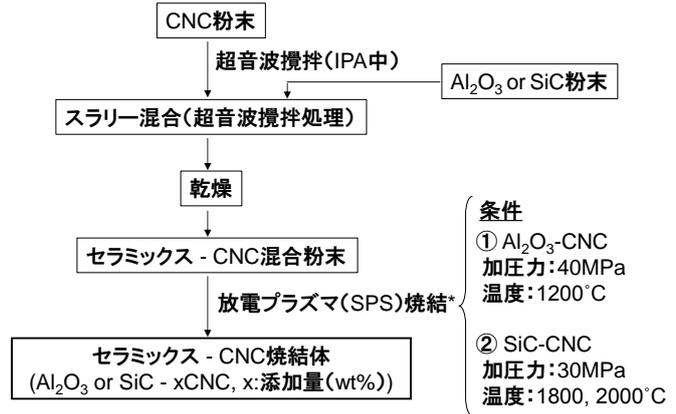


図4 CNC粉末のSEM写真

表1 CNCの基本仕様

Shape	Coil
Coil length	a.v. 20 μm
Fiber diameter	a.v. 150 nm
Coil diameter	a.v. 500 nm
Coil pitch	a.v. 500 nm
Young's modulus	0.1 TPa
Electrical resistivity	$1 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$



*) 一軸加圧下でON-OFF直流パルス通電を用いた加圧焼結。短時間、低温での焼結が可能。

図5 作製フロー

3-1. Al₂O₃ - CNC 複合材

図6に、1200°C、40MPaの条件で放電プラズマ焼結 (SPS) したAl₂O₃ - 2CNC焼結体の破断面SEM写真を示します。CNCが、らせん形状を維持しつつ比較的均一に分散した緻密な焼結体 (相対密度98%) を作製することができました。得られた複合材は、同手法で作製したAl₂O₃単体と比べ、硬度は同等以上 (20GPa)、靱性靱性値は約30%増大 (5.3MPa・m^{1/2}) しました。電気抵抗率 (室温) はわずか0.5wt%の添加で10⁴ Ω・cm台に急減し、2wt%で10² Ω・cm台まで低下しました。これはCNCが、その特異な形状を活かし電氣的なパーコレーションを形成しやすいことを示唆していると思われます。このように、CNCは、Al₂O₃ に対し少量添加でも静電気除去・帯電防止レベルの導電性を発現させ、Al₂O₃単体より優れた機械的性質を付与できることがわかりました。

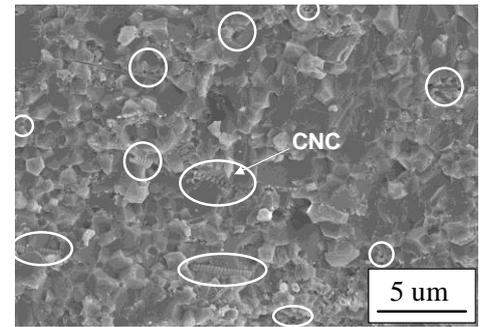


図6 Al₂O₃-CNC 焼結体の破断面写真 (囲み部分は CNC の一例)

3-2. SiC - CNC 複合材

難焼結性セラミックスであるSiCに対し、CNCの添加によりSiCの粒成長を大きく抑制し焼結助剤を用いずに緻密な焼結体を得ることができました。

図7に、SiCおよびSiC - 5CNC焼結体の破断面SEM写真を示します。SiC (B-C系焼結助剤使用) の結果も示しました。焼結温度1800°Cでは、SiCとSiC - CNC焼結体はともに多数の空隙がみられ相対密度は80%程度でしたが、CNCを添加することでSiCの粒成長が大きく抑制されることがわかりました。また、CNCを添加した試料では、らせん形状をもったCNCは確認されずSiC粒子も球形に近いもの (SiC単体は板状) でした。焼結温度を上げ2000°Cで焼結を行ったところ、SiC焼結体は板状粒子が粗大化するだけで緻密化がほとんど進行しませんでした。CNCを添加した場合は、ほぼ気孔のない緻密な焼結体 (相対密度99%) を作製することができました。得られた試料は、SiCやSiC (B-C系助剤使用) と比べ

硬度と破壊靱性値ともに大きく向上（それぞれ34GPa、5.8MPa・m^{1/2}）することがわかりました。

CNC複合化により、SiCに対しては焼結助剤を用いずに高硬度化と高靱化を同時に達成することに成功しました。

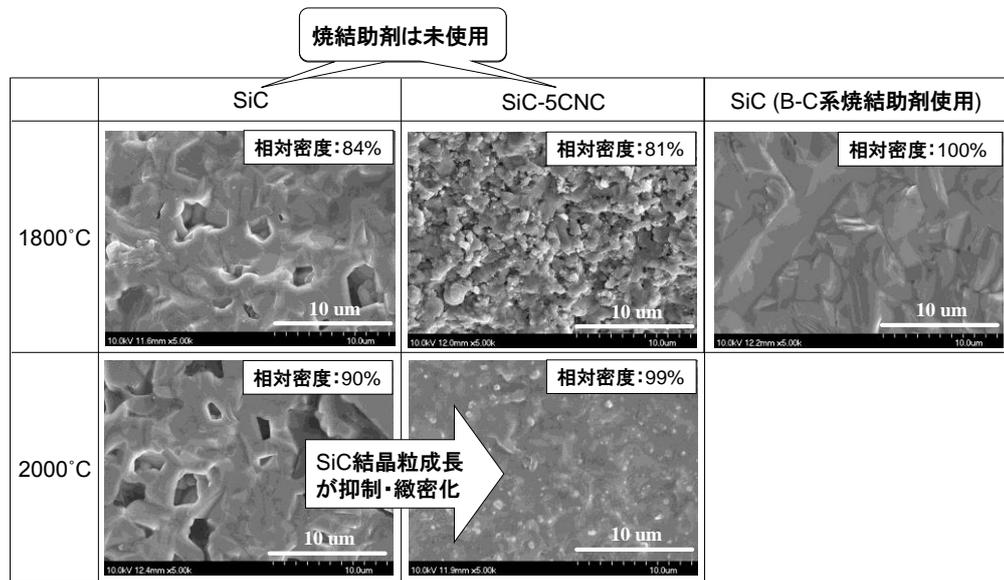


図7 SiC および SiC-CNC 焼結体の破断面写真

4. まとめ

カーボンナノコイルは、コイル径がナノメートルオーダーのらせん構造という既存材料にはない特異的な構造を持つ炭素材料です。その形状や優れた電氣的・機械的・化学的特性等から、電磁波吸収材、触覚センサ素子、水素吸蔵材、電池電極材などへ高機能材料として幅広い分野での利用が期待されます。ここでは、セラミックス材との複合化に関する研究を2つ紹介しました。今後は、摩擦摩耗特性や電磁波吸収能、高温機械的特性などを調べることで、耐摩耗部材や精密部材、電磁波吸収材、高温構造材への用途展開を考えています。

【謝辞】

本研究の一部は、JST大阪府地域結集型共同研究事業「ナノカーボン活用技術の創成」の一環として行われました。カーボンナノコイル（CNC）を供与して頂きました関係者各位に感謝の意を表します。

5. 参考文献

- [1] W. R. Davis, R. J. Slawson and G. R. Rigby, *Nature*, **171**, 756 (1953).
- [2] M. Zhang, Y. Nakayama and L. Pan, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L1242 (2000).
- [3] L. Pan, M. Zhang and Y. Nakayama, *J. Appl. Phys.*, **91**, 10058 (2002).
- [4] 例えば、<http://www.osaka.jst-plaza.jp/kadai/> (JST イノベーションプラザ大阪)
- [5] R. Tomokane, Y. Fujiyama, K. Tanaka, S. Akita, Y. Higashi, L. Pan, T. Nosaka and Y. Nakayama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, **4A**, 1815 (2007).
- [6] 久米秀樹, 長谷川泰則, 野坂俊紀, 中山喜萬, 大阪府立産業技術総合研究所報告, **24**, 17 (2010).
- [7] 久米秀樹, 長谷川泰則, 野坂俊紀, 中山喜萬, 大阪府立産業技術総合研究所報告, **25**, 55 (2011).

- [8] H. Kume, Y. Hasegawa, T. Nosaka and Y. Nakayama, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **58**, 191 (2011).
- [9] T. Hayashida, L. Pan and Y. Nakayama, *Physica B*, **323**, 352 (2002).
- [10] Y. Nakayama, *Hyomen Kagaku*, **25**, 332 (2004).
- [11] 元島栖二, 陳秀琴, 藩路軍, 中山喜萬, ナノカーボンハンドブック, (株)エヌ・ティー・エス, 775 (2007).
- [12] Dong-Lin Zhao, Zeng-Min Shen, *Mater Lett.*, **62**, 3704 (2008).
- [13] 大阪府地域結集型共同研究事業「ナノカーボン活用技術の創成」プロジェクト最終研究成果報告会資料 (2009).
- [14] 長谷川泰則, 垣辻篤, 久米秀樹, 野坂俊紀, 大阪府立産業技術総合研究所報告, **27**, 47 (2013).
- [15] 長谷川ら, 平成 22 年度大阪府立産業技術総合研究所研究発表会要旨集, p30 .
- [16] S. Ihara, S. Itoh, J. Kitakami, *Phys. Rev. B*, **48**, 5643 (1993).
- [17] 炭素材料学会カーボン用語辞典編集委員会編：カーボン用語辞典, アグネ承風社, 43 (2000).
- [18] 大阪府地域結集型共同研究事業「ナノカーボン活用技術の創成」URL <http://www.ostec-tec.info/coe-osaka/>