

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：13904

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13946

研究課題名（和文）ナノメートルサイズのソレノイドコイルを垂直配向させた電磁波吸収体の開発

研究課題名（英文）Development of electromagnetic wave absorber with vertically oriented solenoid coils of nanometer size

研究代表者

須田 善行（Suda, Yoshiyuki）

豊橋技術科学大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：70301942

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、初年度に単一カーボンナノコイル（CNC）の特性を測定した。最終年度はCNCの電気抵抗率を低減するための実験に取り組み、電磁波吸収特性を評価した。主な研究成果は下記の通りである。

単一のCNCを基板上に配置する手法を確立し、単一CNCの電気抵抗率を測定した。CNCのコイル直径が大きいと抵抗率が高くなる傾向を得た。CNCおよび銀コーティングCNCを用いてアルミ板上に1層型電磁波吸収材を作製し、5.6-74 GHzの帯域について反射係数を測定した。本吸収材の反射損失は、26.3-36.2 GHzにおいて -30 dB以下となった。

研究成果の概要（英文）：In this study, we measured the characteristics of single CNCs in the first year. In the final year, we tried experiments to reduce the electric resistivity of CNC and evaluated their electromagnetic wave absorption characteristics. The main research results are as follows. The electric resistivity of a single CNC was measured. When the coil diameter of CNC is large, the resistivity tends to be high, and theoretically also examined. Single layer type electromagnetic wave absorbing material was prepared on aluminum plate using CNC and silver-coated CNC (Ag-CNC), and the reflection coefficient was measured for the band of 5.6 to 74 GHz. The reflection loss of this absorbing material was less than -30 dB at 26.3-36.2 GHz.

研究分野：ナノ・マイクロ科学、電気電子工学

キーワード：カーボンナノコイル アモルファス炭素 VRHモデル 電磁波吸収体 銀鏡反応 反射損失

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノコイル(CNC)とは、図1(a)に示すようなナノメートルサイズのらせん状炭素繊維である。同じ形状をもつマイクロメートルサイズのカーボンマイクロコイル(CMC、図1(b))と比較すると CNC は小さく、そのファイバ直径は120–400 nm、コイル直径は400–1000 nm、コイルピッチは200–1000 nmである。CNCはそのソレノイドコイル様形状から電磁誘導現象の発現が予想され、電磁波吸収体としての応用が期待されている。多くの研究では CNC を樹脂に混ぜてシート状の電磁波吸収体を作製し、GHz帯の電磁波を吸収する [1]。上記の研究において吸収特性を決めるのは主として吸収体全体の複素誘電率と厚みであり、CNCが有するナノメートルサイズのコイル形状を活かした電磁波吸収体は現状では実現していない。これは、サイズが異なる CNC と CMC とが同様な吸収帯域を持つことから分かる(図2)。

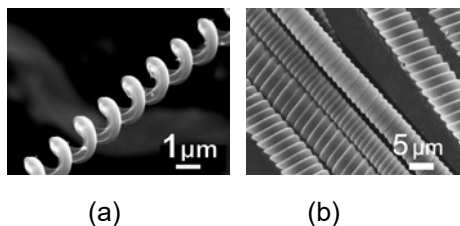


図1 (a) CNC、(b) CMC の電子顕微鏡写真

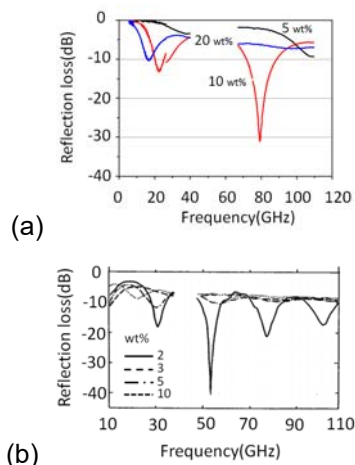


図2 (a) CNC、(b) CMC の電磁波吸収特性例 [1],[2]

2. 研究の目的

CNC が吸収する電磁波の周波数帯は、CNC

のコイルピッチとコイル径に依存することが理論的に予見されている。よって CNC 形状の制御に基づく周波数選択型の新しい吸収体合成が期待できるが、現状ではその高い潜在価値を具現化できていない。そこで本研究では、まず CNC を垂直配向してさらに CNC 同士の間隔を変えた電磁波吸収体を作製し、その吸収特性ならびに電磁波に対する指向性を評価することを目的とした。

3. 研究の方法

当初、静電植毛技術を応用して CNC を垂直配向した試料を作製することで、CNC 同士の間隔によって吸収できる電磁波周波数帯域が制御可能かどうかを検討する予定であった。ただし、研究開始直後に、電磁波吸収特性を大きく左右する可能性がある単一 CNC の特性を測定することに成功したため、初年度はその研究に注力した。さらに最終年度は、CNC の電気抵抗率を低減するための実験に取り組み、これらの CNC の集積体による電磁波吸収特性を評価した。それぞれの研究方法の詳細を以下に述べる。CNC は研究室内で Fe と Sn の混合触媒を用いた化学気相成長法によって合成したものをを使用した。

(1) 単一 CNC の電気特性の測定

集束イオンビーム装置を利用した単一 CNC 試料の測定手法を研究室内で開発し、複数の単一 CNC の電気抵抗率を測定した。測定対象の CNC はコイル径が 696–1479 nm であった。また、CNF、カーボンナノツイスト(CNTw)、黒鉛化 CNC (GCNC) についても CNC と同じ測定系を用いて抵抗率を測定した。

(2) 金属被覆した CNC を含む電磁波吸収体の特性

CNC に銀を被覆した銀メッキカーボンナノコイル(Ag-CNC)を作成した。溶液に界面活性剤であるデオキシコール酸ナトリウムを加えた後、

銀鏡反応を行い Ag-CNC を作製した。CNC および Ag-CNC の電磁波吸収特性を測定するために、それらを総量の 10 wt.%となるようにパラフィンに添加し超音波分散を行った後、アルミ板上に広げて硬化させ、厚さ約 2.2–2.9 mm の吸収層を持つ 1 層型電磁波吸収材を作製した。これらの作製した電磁波吸収体はレンズアンテナを用いた自由空間法により、5.6–74 GHz の帯域で反射係数を測定した。

4. 研究成果

(1) 単一 CNC の電気特性の測定

複数の単一 CNC の電気抵抗率を測定した結果、CNC の抵抗率は $1.1 \times 10^{-3} - 8.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ と広い範囲に分布した。興味深いことに、CNC のコイル直径が大きいと抵抗率が高くなる傾向を得た。このことから CNC はコイル径により電気特性が変化する材料であることが分かった。一方で、CNTw、CNF、GCNC はコイル径やファイバ径による抵抗率の変化は見られなかった。特に GCNC は測定試料間でコイル径がおおよそ 3 倍異なっていたにも関わらずそれらの抵抗率はほぼ一定だった。この結果から CNC のみコイル径によって抵抗率が変化することが明らかとなり、その要因が CNC のアモルファス構造によるものであることが示唆された。

測定結果から得られた CNC 形状と電子伝導機構の関係を調査するため、CNC 抵抗率の温度依存性を測定した。測定にはクライオスタット装置を利用した。CNC の抵抗率は低温になるほど高くなり半導体特性をもつことが分かった。CNC の電子伝導機構は variable range hopping (VRH) モデルに従うと報告されている。抵抗率の温度依存性を測定した上で理論式に従ってモット温度を求めることで、電子のホッピング確率を評価した。特に、ホッピング確率の値がコイル径によって異なっていた。この結果からコイル径の大きな CNC は電子のホッピング確率が低く、電子が伝導しにくいことが示唆された。

(2) 金属被覆した CNC を含む電磁波吸収体の電磁波吸収特性

Ag もしくは Ag-CNC 単体の吸収体は低い反射損失を示した。これは、Ag の添加による CNC の添加量の減少、Ag の添加量過多による吸収材表面での電磁波反射が原因と考えられた。これらに比べて、Ag-CNC と CNC との複合体ならびに CNC 単体の吸収体は優れた反射損失を示した。これらが電磁波吸収材として実用可能かどうかの目安となる -20 dB 以下の反射損失 (99 % の吸収) を示す帯域幅は、それぞれ Ag-CNC と CNC の複合体が 54.0 GHz、CNC 単体が 53.5 GHz であった。特に、Ag-CNC と CNC との複合体は反射損失のピーク強度が CNC のみと比べ 10 dB 低く、26.3–36.2 GHz において反射損失が -30 dB (99.9 % の吸収) 以下となった。このことから、本複合体は CNC のみの吸収体に比べ優れた特性を示した。

以上の結果から CNC と Ag-CNC との混合比を調整することで CNC としての反射損失を維持しつつ、吸収特性を向上させることができた。今後さらに、Ag-CNC の添加量によって反射損失のピーク強度を制御できるのではないかと期待できる。

参考文献

- [1] 中山喜萬他, 特開 2009-60060
- [2] S. Motojima, et al, J. Appl. Phys., 94 (2003) 2325

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 5 件)

- (1) Y. Suda, H. Shima, High-purity synthesis of helical carbon nanofibers and application for energy devices, Metal Powder Report, in press.

DOI: 10.1016/j.mprp.2016.06.005

- (2) Yoshiyuki Suda, Akitaka Mizutani, Toru Harigai, Hirofumi Takikawa, Hitoshi Ue, Influences of internal resistance and specific surface area of electrode materials on characteristics of electric double layer capacitors, AIP Conference Proceedings, 1807 (2017) 20022.

DOI: 10.1063/1.4974804

- (3) Y. Nakamura, Y. Suda, R. Kunimoto, T. Iida, H. Takikawa, H. Ue, H. Shima, Precise measurement of single carbon nanocoils using focused ion beam technique, Applied Physics Letters, 108 (2016) 153108.

DOI: 10.1063/1.4945724

- (4) K. Ichikawa, A. Matsubara, Y. Suda, Fabrication and Investigation of Carbon Nanotube Transistor by the Dip Coat Method, Electronics and Communications in Japan, 99(9) (2016) 79-84.

DOI: 10.1002/ecj.11859

- (5) Yoshiyuki Suda, Tetsuo Iida, Hirofumi Takikawa, Toru Harigai, Hitoshi Ue, Yoshito Umeda, Effects of catalyst support and chemical vapor deposition condition on synthesis of multi-walled carbon nanocoils, AIP Conference Proceedings, 1709 (2016) 20008.

DOI: 10.1063/1.4941207

[学会発表] (計 11 件)

- (1) 池田遼, 石井雄大, 須田善行, 畠中憲之, 胡桃聡, 鈴木薫, 松田健一, カーボンナノコイルの変形に伴う電子透過特性の変化, 平成 29 年電気学会全国大会, 2017.03.15-17, 富山大学五福キャンパス
- (2) 石井雄大, 池田遼, 須田善行, 畠中憲之, 胡桃聡, 鈴木薫, 松田健一, コイル状カー

ボン材料の曲率による電子束縛準位の形成, 平成 29 年電気学会全国大会, 2017.03.15-17, 富山大学五福キャンパス

- (3) 高橋宗浩, 針谷達, 滝川浩史, 植仁志, 須田善行, 集束イオンビーム加工装置を用いたカーボンナノコイルの微細加工, 第 52 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2017.03.01-03, 東京大学伊藤国際学術研究センター 伊藤謝恩ホール

- (4) Y. Suda, Y. Shimizu, T. Ohiro, K. Mizui, T. Harigai, H. Takikawa, H. Ue, Effect of Anode Microporous Layer on the Performance of Direct Methanol Fuel Cell Using Carbon Nanocoil Supported PtRu Catalyst, PRiME2016 (Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2016), 2016.10.2-7, Hawaii, USA

- (5) T. Ohiro, K. Mizui, Y. Suda, Y. Shimizu, T. Harigai, T. Ohiro, H. Takikawa, H. Ue, Catalyst Support on Carbon Nanoballoon and Evaluation of Its Catalytic Activity in Direct Methanol Fuel Cells, PRiME2016 (Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2016), 2016.10.2-7, Hawaii, USA

- (6) K. Mizui, T. Ohiro, Y. Suda, T. Harigai, H. Takikawa, H. Ue, Performance of Membrane-Electrode-Assembly Using Anode Catalyst Layers with Carbon Nanomaterials of Particle and Fiber Geometries in Direct Methanol Fuel Cell, PRiME2016 (Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2016), 2016.10.2-7, Hawaii, USA

- (7) 高橋宗浩, 須田善行, 針谷達, 滝川浩史, 植仁志, 金属コーティングしたカーボンナ

ノコイルの作製, 平成 28 年度電気・電子・
情報関係学会東海支部連合大会,
2016.09.12-13, 豊田工業高等専門学校

- (8) 高橋良太, 飯田哲生, 須田善行, 針谷達,
滝川浩史, 植仁志, 多層カーボンナノコイル
の高純度合成を目指した化学気相合成
条件の検討, 平成 28 年度電気・電子・情
報関係学会東海支部連合大会,
2016.09.12-13, 豊田工業高等専門学校
- (9) 須田善行, 中村康史, 飯田民夫, 針谷達,
滝川浩史, 植仁志, 島弘幸, コイル直径に
対するカーボンナノコイル抵抗率の依存性,
第 51 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン
総合シンポジウム, 2016.09.07-09, 北
海道立道民活動センターかでの 2・7
- (10) 島弘幸, 須田善行, カーボンナノコイル
の弾塑性変形と電気伝導特性, 第 21 回計
算工学講演会, 2016.05.31-06.02, 新潟
県 朱鷺メッセ
- (11) Yoshiyuki Suda, Use of Carbon
Nanomaterials as a Catalyst Support
in Fuel Cells (招待講演),
THERMEC'2016 (International
Conference on Processing &
Manufacturing of Advanced Materials,
Processing, Fabrication, Properties,
Applications), 2016.05.29-06.03, Graz,
Austria

[図書](計 2 件)

- (1) 須田善行, 滝川浩史, 江口宇三郎, 技術
情報協会, 「電磁波吸収・シールド材料の
設計、評価技術と最新ノイズ対策」, 2016
年
- (2) Yoshiyuki Suda, Nova Science
Publishers, Advances in
Nanotechnology. Volume 15, edited by
Zacharie Bartul and Jerome Trenor,
Chapter 5, 2016

[その他]

ホームページ等
プラズマエネルギーシステム研究室
<http://www.pes.ee.tut.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

須田 善行 (SUDA, Yoshiyuki)
豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・准
教授
研究者番号: 70301942

(2) 研究分担者

島 弘幸 (SHIMA, Hiroyuki)
山梨大学・総合研究部・准教授
研究者番号: 40312392