

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 5 月 27 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K21920

研究課題名(和文)超軽量・超柔軟なマイクロ炭素粒子フィラーを用いた樹脂複合材料の開発と評価

研究課題名(英文)Evaluation of mechanical properties of ultralight and ultraflexible carbon microparticle as filler material

研究代表者

平原 佳織(Hirahara, Kaori)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40422795

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：フレキシブルな炭素層がナノメートルレベルの立体的な幾何構造を織りなす構造体は、力学的見地から興味深いものである。本研究課題は、カーボンナノチューブ状のナノロッドが放射状に継ぎ目なく連結された特異な球殻構造をなすマイクロ粒子の優れた柔軟性に着目し、その特性をより詳細に理解して機能材料としての可能性を探る芽生え期の基礎研究として、この粒子をフィラーとする複合樹脂の作製と特性評価を行った。その結果、特に濡れ挙動について構造由来の興味深い結果が得られた。また、粒子1個レベルの圧縮試験による力学特性評価から、結晶性制御によってより疲労強度に優れた粒子を得る指針を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般に、物質の特性は、物質を構成する原子の種類と並び方で決まることが多いが、ナノカーボン材料では、六角形の網目状に炭素が配列したシート(グラフェン)が立体的な構造をなすことで多彩でユニークな性質が現れる。折り紙のミウラ折りにも通ずる、ナノメートルレベルの立体的な幾何構造を織りなす構造体は、力学的にも興味を惹く対象である。エアログラファイト粒子という新しい構造を有する超軽量・超柔軟な新奇物質について本研究課題で得られた成果は、その特性をより詳細に理解し、より優れた性質を引き出す糸口となるとともに、この材料を用いた新しい機能材料の開発への可能性の探索につながるものである。

研究成果の概要(英文)：The microparticles of aerographite exhibits spiked-shell structures consisting of radially aligned hollow nanorods, and indicates excellent flexibility under large compression. In this study, such unique particles were used as the fillers of composite resin materials. The composite showed interesting wetting behavior; that has super-water-repellent fractal surface, but can grip the spherical water droplet. In addition, single-particle-level compressive test revealed that the fatigue strength of microparticles was significantly improved by controlling crystallinity of their graphitic layers.

研究分野：ナノ材料科学、電子顕微鏡学

キーワード：エアログラファイト ナノカーボン ナノ構造特性 電子顕微鏡 複合樹脂 力学特性

### 1. 研究開始当初の背景

エアログラファイト球殻粒子は、厚さ5~10nmの黒鉛層からなる、長さ約500nm程度の中空炭素ナノロッドがシームレスに連結されてウニ状の球殻構造をなした、直径数 $\mu\text{m}$ の超軽量マイクロ粒子である(図1)。まだ合成法が確立したばかりの物質で、基本的性質の多くは黒鉛やカーボンナノチューブとある程度似ていることが予想できるものの、そのユニークな球殻形態に由来した特性については未解明であった。そのなかで、粒子一個レベルの圧縮試験から、エアログラファイト粒子は一般的なゴム並の弾性率を有しながら、粒子の中空部分が完全に潰れるまで圧縮しても除荷後はほぼ元通りになるという、興味深い変形挙動が確認された[Hirahara et al., Carbon (2016)]。

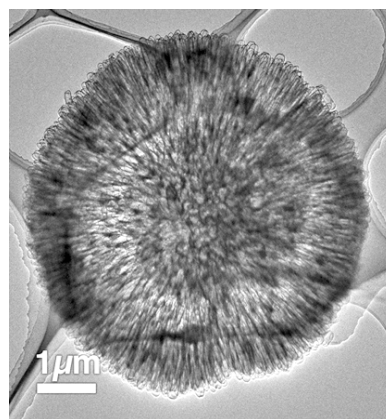


図1. エアログラファイト球殻粒子。

### 2. 研究の目的

本研究は、この新奇粒子の特性のさらなる理解と制御、機能材料としてのポテンシャルを見極めることを目的とした。エアログラファイト粒子自体のきわめて柔軟な力学特性や結晶性、球殻をなす黒鉛層の立体的な幾何構造、および粒子表面の異種界面に対する濡れ性などをより詳細に理解するとともに、エアログラファイト球殻粒子をフィラーとした複合樹脂材料を作製し、基本的な力学計測および構造評価を行い、複合樹脂材料の特性にどのように反映されるかを調べる。また、作製する複合樹脂について、フィラーの特性を反映して発現すると考えられる特性・機能がそれぞれどのようなものか、についても検討する。

### 3. 研究の方法

以下に、計画していた実験とその方法、および実際の実施項目を述べる。

#### 3-1. エアログラファイト球殻粒子の合成

エアログラファイト球殻粒子は、酸化亜鉛ナノワイヤが放射状に凝集したマイクロ粒子(ZnO nanorod-microsphere)の表面に化学気相成長法により炭素層を形成した後、塩酸処理により酸化亜鉛を除去して得られる。本研究課題開始前の合成環境では合成量が少なく、特に複合樹脂の作製において非効率的であったことから、初年度(2019年度)に、合成に用いる一連の装置のうち、律速となっていたZnO nanorod-microsphere合成系を、より大規模なものに改良した。これにより、1回の合成プロセスで樹脂複合材料試験片を複数個作製できる程度の試料作製が可能となった。

#### 3-2. 複合樹脂の作製

合成したエアログラファイト球殻粒子をフィラーとして、ジメチルポリシロキサン(PDMS)樹脂へ添加した複合材の作製方法を検討した。まず、PDMS前駆体にフィラーを混練した後、脱泡しながら硬化させる一般的なプロセスにより複合化を試みた。きわめて軽量のエアログラファイト粒子は混練が難しい材料であったが、遊星式攪拌装置(OR-V1)を用いて検討した結果、混練中の摩擦熱発生による樹脂の硬化が生じず、均一に分散させられる混練条件を決定することができた。さらに、エアログラファイト粒子を最低限つなぎ止められる程度まで極力母材の割合を減らした場合の、樹脂の表面構造や濡れ性を評価し、表面構造に由来した超撥水性の発現の可能性についても調べることを検討した。これに関連して、シリコン(Si)基板上にPDMSをスピコートした上にエアログラファイト粒子を薄く担持して硬化させる方法で、樹脂表面に均一に包埋するための条件探索を行った。これは、混練法よりも、樹脂表面に粒子がより高密度に複合化されることを狙ったものである。

#### 3-3. エアログラファイト球殻粒子1個レベルの力学特性評価

すでに確立した方法で合成できるエアログラファイト粒子は、優れた柔軟性を示すものの、球殻をなす黒鉛層が、湾曲したり非連続な部分や欠陥の多い、すなわち結晶性がそれほど良くない構造であることも確かめられている。一般に黒鉛状物質の機械特性は結晶性に大きく影響を受けることから、この粒子の結晶性を制御することで、力学特性、疲労特性がどのように変化するかを調べた。結晶性を制御する方法として、真空中およびアルゴンガス中で加熱処理を行った。粒子を気相化学成長(CVD)法により合成する際、炉内温度は800°Cであり、合成と同時にこの温度で熱処理されていることになる。この試料に対して最大2000°Cでの熱処理を行い、それによる構造変化は走査電子顕微鏡(SEM)観察、透過電子顕微鏡(TEM)観察、および電子回折により評価した。さらに、熱処理を行った粒子1個1個

に対して SEM 内で圧縮応力を付加することにより応力-ひずみ線図を取得し、力学特性と結晶性の相関をしらべた。この際、個々の粒子は、平行に配置した 2 本の走査プローブ顕微鏡用カンチレバー探針（チップレスタイプ）の間に挟むように担持し、一方のカンチレバーを粒子の圧縮方向に変位させた。粒子の変形と同時に、もう一方のカンチレバー探針のたわみ量も像として取得することにより、変形中に粒子に負荷された力の値を見積もった。また、1 個の粒子に対して圧縮応力負荷・除荷を繰り返し行うことにより疲労特性についても評価した。

なお、当初の計画では、加熱処理による構造制御を行うための高温加熱炉を 2019 年度に導入することとしていたが、最高温度を 2000℃とすることの妥当性を先に検証するため、2019 年度はまず外部委託により 2000℃で加熱処理を行い、試料の構造評価を行った。結果として、2000℃を超える温度の加熱は必要でないと判断し、その後、高温加熱炉の導入を進めることとした。しかしながら、2020 年度になってからは新型コロナウイルス関連の影響により、4 月の納入予定が大幅に遅延し、さらに納入後になって発見された瑕疵のために正常動作するまでに時間を要し、結果として半年以上研究全体の遅滞を招いた。これにより、2020 年度に実施予定であった研究計画全体の大幅な見直しを行うこととなった。ただし、加熱処理した粒子 1 個レベルの圧縮試験による力学特性評価については、概ね計画通り行うことができている。

### 3-4. エアログラファイト球殻粒子複合樹脂の特性評価

当初の計画では、PDMS にさまざまな温度で熱処理を行ったエアログラファイト粒子を複合化した樹脂について、上述の濡れ性評価に加えて、力学計測および構造評価も行うことを検討していた。圧縮試験・引張試験では弾性係数や降伏点および繰り返し試験による疲労特性の評価、摺動試験では摩擦度、摩擦係数の評価をそれぞれ行い、試験後の粒子-母材界面などの構造変化を合わせて調べることにより、エアログラファイト粒子の異種物質に対する濡れ性や、粒子一個レベルの変形・摩擦・摩擦特性に表面の幾何学的な立体構造が与える影響、個々の粒子の有する力学特性が複合樹脂の弾性に与える影響などを調べることができるとしている。このような計画の元に、合成したエアログラファイト粒子を用いて、圧縮試験、引張試験、摺動試験用の試験片を作製した。これを用いて、まず圧縮試験を行い、試験片の弾性係数や降伏点、繰り返し変形時の疲労特性を調べた。しかしながら、加熱処理を行った試験片の作製、および引張試験、摺動試験については、実験が行える環境の整備や試験片の具体的な作製方法確立などは研究期間内に終えたものの、実際の計測・評価は前述の一連の研究遅滞の齟齬せのために、終了することができなかつた。これらについては、本研究課題で整えた環境を生かして 2021 年度現在も順次進めているところである。

## 4. 研究成果

### 4-1. エアログラファイト粒子-PDMS 複合材の作製と特性評価

エアログラファイト粒子を 30vol%の割合で PDMS に混練して複合化した結果、比較的均一に粒子が分散した状態となっていることを光学顕微鏡観察により確認できた。この複合樹脂で  $7.5 \times 7.5 \times 10\text{mm}$  の大きさの試験片を作製し圧縮試験を行った結果、エアログラファイト粒子の弾性を反映したと考えられる、弾性率の低下が確かめられた。さらに、ひずみ約 5%、試験速度 100mm/s で 4000 回圧縮繰り返し負荷-除荷試験を行った結果、PDMS 樹脂は応力-ひずみ線図においてヒステリシスが顕著に大きくなったのに対し、エアログラファイト粒子を複合化した場合、弾性係数は増大したもののヒステリシスの大きさはほぼ変化しないことが示された。

エアログラファイト粒子と PDMS 前駆体を 90:10 の体積比で混練したところ、もとのエアログラファイト粒子の体積の 10%程度に収縮した状態で複合樹脂が得られた。複合化前のエアログラファイト粒子はその軽量さのためにかさ高い状態となっており、少量添加した PDMS 前駆体が個々の粒子のロッド間の隙間を埋めると同時に、粒子間の空隙を埋めることで最密充填に近い状態になったためと推察される。ただし、この方法では混練時に粘性が非常に高くなるため、平坦な樹脂表面を得る

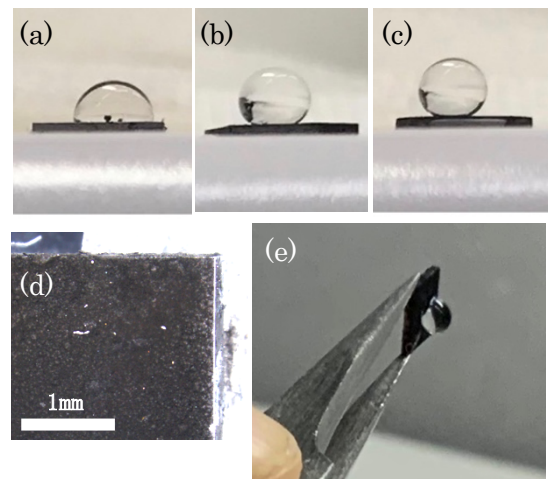


図 2. (a) PDMS 樹脂表面、(b) 合成したエアログラファイト粒子を複合化した PDMS 樹脂表面、(c) 1600℃で加熱処理したエアログラファイト粒子を複合化した PDMS 樹脂表面に、水滴を担持したときの接触角比較。(d) (b) の基板の光学顕微鏡像。(e) エアログラファイト粒子複合化プロセスで IPA 処理を行った時、球状の水滴が複合樹脂表面で転がることなく捕捉されている様子。



ように成形することが難しく、作製法の改良の検討を今後行っていく。一方、Si 基板上にスピコートしたPDMS表面を複合化した場合、単粒子レベルで平坦かつ均一に分散させた状態で表面に包埋することは難しいものの、粒子の実際に表面に粒子の一部が露出した状態の複合表面を得た(図2)。表面形態のさらなる改良には、合成段階での粒子凝集抑制について、さらなる検討が必要であることが示唆された。

Si 基板上に作製した複合樹脂上に滴下した水滴の写真を図2に示す。通常のPDMS上では接触角が $110^\circ$ であるのに対し、エアログラファイト粒子の複合化により接触角 $152^\circ$ となり、超撥水状態となることが示された。エアログラファイト粒子の球殻をなすナノロッドはカーボンナノチューブ(CNT)に類似した構造だが、単層、二層CNTを同様に複合化したときは接触角が $110^\circ$ より小さくなり、濡れやすくなる傾向があり、それとは逆の結果となった。このことは、この粒子特有の幾何構造により、樹脂表面からナノロッドが突出するような形態になっていることを反映したものと考えられる。また、このような超撥水状態となった複合樹脂表面では、水滴を滴下した瞬間、水滴が簡単に表面を滑って移動する。しかしながら、複合化プロセスでイソプロパノール(IPA)を用いた表面処理を行うと、水滴はほぼ球形となることは変わらないが、基板上に担持されたまま傾けたり逆さにしても落ちることはない、すなわち見かけは超撥水状態にも関わらず樹脂表面に固定される、という興味深い現象が見られた。この理由については解明できておらず、今後詳細に表面構造を調べて解き明かし、この粒子をフィラーとする複合材特有の機能表面として活用の可能性を探っていくと考えている。さらに、 $1600^\circ\text{C}$ で加熱処理したエアログラファイト粒子を複合化すると、未処理の粒子を用いた場合より接触角がさらに大きくなることを示された。エアログラファイト粒子を複合化することによる接触角変化は、粒子をなす球殻の有するモルフォロジーに由来するものと考えられるが、 $1600^\circ\text{C}$ では後述のように粒子の外形自体は変化せず、結晶性の変化が濡れに影響を与えていることが示唆される。

#### 4-2. 加熱処理したエアログラファイト粒子の評価

図3、図4に、合成直後、および $1600^\circ\text{C}$ 、 $2000^\circ\text{C}$ でそれぞれ加熱処理を行った粒子のSEM像、TEM像を示した。SEM像からは、粒子の外形や、粒子の球殻をなすナノロッドの形状には一見変化がないように見えるが、 $2000^\circ\text{C}$ で熱処理した試料中には、球殻中で隣接するナノロッド

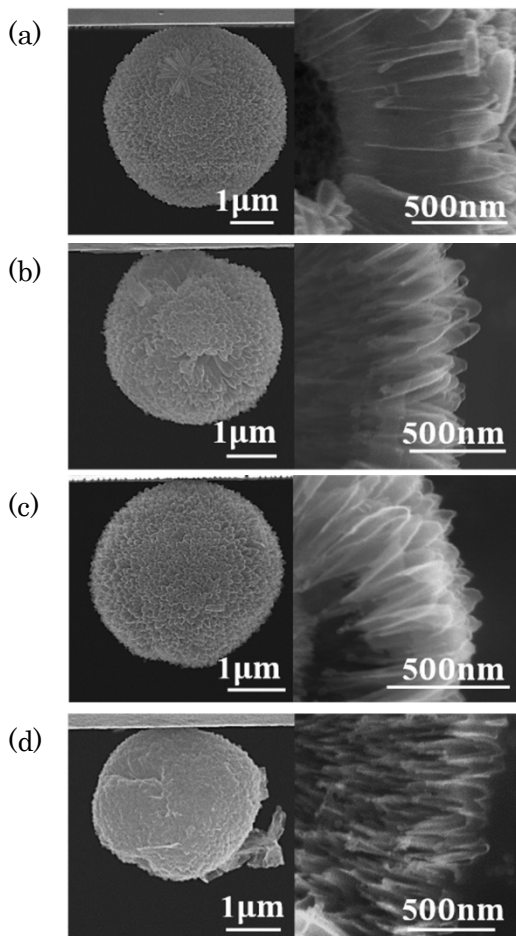


図3. (a)合成後、(b) $1600^\circ\text{C}$ 熱処理後、(c) (d) $2000^\circ\text{C}$ 熱処理後の、エアログラファイト粒子と球殻断面のSEM像。

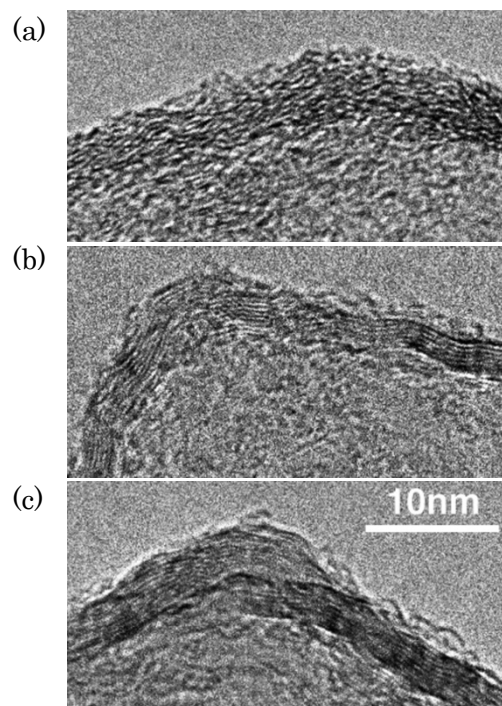


図4. (a)合成後、(b) $1600^\circ\text{C}$ 熱処理後、(c) $2000^\circ\text{C}$ 熱処理後のエアログラファイト粒子をなす黒鉛層のTEM像。

ドがコアレスしている粒子が多く見受けられた。TEM 観察では、ナノロッドをなす数層～10 層程度の黒鉛層が、加熱処理により、結晶性が向上していることが確認できた。電子回折からは、2000°Cで処理した試料の方が1600°Cの場合に比べて層間距離がより0.34nmに近くなるなど、より結晶性の高いことが確認できた。ただし、TEM 像を見る限りでは、本研究で扱ったエアログラファイト粒子は、局所的にきれいに積層した黒鉛構造が形成されたものの、非連続だったり緩やかに湾曲した構造が、これまでカーボンナノコイルで同様の結晶性制御を行った場合に比べると比較的多い。しかしながら、単に処理温度を高くしても、ナノロッドのコアレスが生じて球殻の構造そのものが大きく変化することから、結晶性制御を目的とする加熱処理温度としては、この程度の温度域が妥当であると考えられる。

#### 4-3. 粒子の結晶性と力学特性の相関

エアログラファイト粒子の圧縮試験により得られた、応力-ひずみ線図を図5に示した。黒、青、赤色のプロットは、それぞれ合成後、1600°C熱処理後、2000°C熱処理後の粒子数個ずつに対して得られた結果である。なお、ここに示されている応力は、負荷した力の大きさと、圧縮方向に垂直な方向の粒径から見積もったものである。また、図中の×印は、SEM 観察中に大きな亀裂が生じて粒子が潰れた、すなわち降伏点が確認できたことを示す。観察方向に対して隠れた位置で亀裂が生じている可能性もあるが、少なくともSEM 観察中に確認できた場合をプロットしている。まず、いずれの試料でも、ひずみが30%程度までは線形的な応力-ひずみの関係は線形的で、その範囲で見積もった弾性係数は加熱処理温度が高くなるにつれて、次第に高くなることが分かる。エアログラファイト粒子の超柔軟な変形挙動は、ナノロッド同士の連結部で大きく湾曲した黒鉛層の、個々の板バネ的な変形が支配すると考えられているが、結晶性向上に伴って、このバネの弾性係数が増大したことが推察される。ただし、2000°Cで処理した試料のうちいくつかの粒子は他の粒子より突出して高い傾きになっているが、これらの粒子は、図3(d)のような、ナノロッド同士のコアレスが生じていたことがSEM 観察により確認できた。したがって、これらの粒子の応力-ひずみ関係の変化は、粒子全体の結晶性制御よりも、球殻構造自体のモルフォロジー変化に由来しているといえる。また、このようなコアレスが生じている粒子では、加熱処理を行わない粒子よりも小さいひずみ(約50%)で降伏し、コアレスにより粒子の柔軟性が失われていることを示している。一方、1600°Cで加熱した粒子は、SEM 観察で確認した限りでは圧縮変形中に大きな亀裂が進展する様子は見られなかった。

さらに、同一粒子に対して100回圧縮繰り返し負荷-除荷試験を行った後に得られた応力-ひずみ線図からは、合成直後および2000°Cで加熱した場合はひずみ硬化に由来すると考えられる傾きの変化が見られ、すべての粒子において降伏点が確認できたのに対し、1600°Cで熱処理した場合、ほとんどの粒子で傾きに変化がみられず、すべての粒子で降伏が確認できなかった。一般に黒鉛状物質は熱処理温度が高いほど結晶性が向上することから疲労特性もそれに伴い向上すると予測していたが、エアログラファイト粒子では、1600°Cで処理した粒子が、最も柔軟で繰り返し変形に強いことが示された。今後、TEMを用いて変形過程のその場観察を行い、この独特なモルフォロジーの球殻粒子の変形特性について、その結晶性との相関をより詳細に調べる予定である。

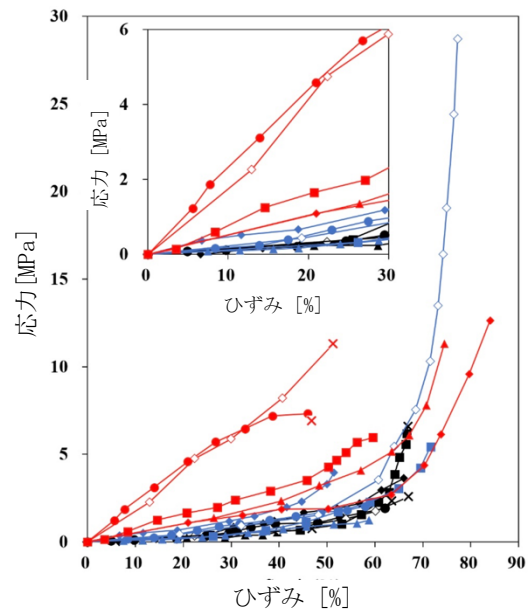


図5. 合成後(黒)、1600°C熱処理後(青)、2000°C熱処理後(赤)の、個々のエアログラファイト粒子を圧縮したときの、応力-ひずみ線図。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Yuexuan Li、濱崎 拓、平原佳織
2. 発表標題 Crystallinity dependence on mechanical properties of aerographite particles
3. 学会等名 フラレンナノチューブグラフェン学会第59回総合シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yuexuan Li, Hiromu Hamasaki, Kaori Hirahara
2. 発表標題 Effect of annealing treatment on mechanical properties of aerographite particles
3. 学会等名 The 2021 International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials(NT21 Online Virtual Conference) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------