

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 22 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：24656079

研究課題名(和文)カーボンナノチューブのナノキラル構造を活用した新しい電磁波吸収材料の開拓

研究課題名(英文)Development of novel electromagnetic absorbers using carbon nanotube/alumina composites

研究代表者

山本 剛 (YAMAMOTO, Go)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30436159

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：常圧焼成法による大型のMWCNT/アルミナ複合材料の作製に成功したことで、開発が求められているGHzの周波数帯域における電磁波吸収特性の定量評価が初めて可能となった。MWCNT未添加のアルミナ焼結体は、評価対象とした0.1~18 GHzの周波数帯域において顕著な電磁波吸収特性が認められなかったことに対して、MWCNTを配向したいずれの複合材料においても周波数が高くなるに伴い電磁波吸収率は向上し、4~30 GHzにおいては95%程度の優れた電磁波吸収特性を有していることがわかった。これは、世界初の報告であり、MWCNTは電磁波吸収材料の新素材としての可能性を有していることを示唆するものである。

研究成果の概要(英文)：Electromagnetic absorption properties of pressureless-sintered multi-walled carbon nanotube (MWCNT)/alumina composites have been investigated using four types of MWCNTs having different crystallinity as well as diameter and length; the influence of crystallinity, diameter and length on the composites' electromagnetic absorption properties have been explored. It has been found that the composites containing the MWCNT annealed at 2873 K with higher degree of crystallinity showed higher electromagnetic absorption properties compared to other types of MWCNTs as well as alumina alone. It has been also shown that differences in the diameter and length of the MWCNTs lead to no significant impact on the electromagnetic absorption properties of the composites.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：カーボンナノチューブ 複合材料 セラミックス 電磁波吸収特性

1. 研究開始当初の背景

地上デジタルテレビ放送への移行理由を知る人は多くはない。その理由は、我々が通信や放送に使用できる電波(物理学用語では、"電磁波")は無限ではなく、一定の周波数帯域に限られているからである。すなわち、デジタル化により使用周波数(チャンネル数)を減らすことが可能であり、余剰が生じた周波数を他の用途へ有効に利用することができるからである。これは、携帯電話、医療用装置ならびに気象レーダ等に代表される GHz 帯域の電磁波の利用が急増していることを意味している。この高度情報化社会の発展に伴い、電子機器から発生する電磁波が人体に与える影響は近年とりわけ注目されており、聴神経腫瘍や白血病を引き起こす可能性が危惧されている。

今日の我が国において最も広く実用化されている"フェライト電磁波吸収体"(酸化鉄 Fe_2O_3 に酸化金属 NiO などを混合し高温で焼成した材料)は、地上デジタル放送に代表される 0.7 GHz 以下の周波数帯域において電磁波の 90%以上を吸収できる優れた特性を有しているものの、需要の拡大が生じている 1~50 GHz 帯域においては、その特性は十分ではない。このような背景のもと、GHz 帯域の電磁波を効率よく吸収できる電磁波吸収材料の開発が求められている。

2. 研究の目的

近年、携帯電話や無線 LAN 等の GHz 帯電磁波の利用が急増している。これに伴い電磁波と電子回路間の電磁干渉による機器誤作動や送信エラーなどの電磁障害問題がクローズアップされている。このような背景のもと、電子・情報通信機器に電磁両立特性(不要電磁波を放出しない、外部電磁波に影響を受けない)が求められている。この考えに基づく一つの対処法として、特に GHz 帯の電磁波を効率よく吸収できる電磁波吸収材料の開発が望まれている。

このような背景のもと、キラル物質と電磁波の相互作用を活用した新しい電磁波吸収材料が注目されている。キラル物質(自身の鏡像をどのように回転しても自身と重ね合わせることができない物質)は、電磁波の偏波面を回転させる特性を有しており、入射した直線偏波の電磁波はキラル物質内で左・右旋回の二つの円偏波に分離されて再放射される。この効果により、構造体内に分散したキラル物質が電磁波を吸収・散乱しながら熱エネルギーに変換させる。これらの作用・効果が、キラル物質の電磁波吸収材料としての優れた特性を示す機構である。研究代表者は、多層カーボンナノチューブ(Multi-walled carbon nanotube, 以降 MWCNT と表記)の有するナノキラル構造に着眼し、予備的研究から MWCNT/セラミックス複合材料の特異な電磁波吸収能力を確認している。本研究の目的は、この発見と経験をもとに、以下に記載す

る2つの目標に挑戦することである。

目標(1):カーボンナノチューブの電磁波吸収材料用新素材としての可能性を明らかにする。

目標(2):1~50 GHz 帯域でフェライト電磁波吸収材料を凌駕する電磁波吸収特性を発現する電磁波吸収材料を創製する。

3. 研究の方法

本研究で出発原料に用いた MWCNT は、NanoLab社製のMWCNTならびに保土谷化学工業社製のMWCNTである。保土谷化学工業社製のMWCNTは、化学気相蒸着法で合成した後に1200°Cならびに2600°Cで熱処理を行ったMWCNTである。なお、2600°Cで熱処理を行ったMWCNTは、直径寸法の小さなものと大きなものとの2種類のMWCNTを用いた。以降、1200°Cで熱処理を行ったMWCNTをH-1200、2600°Cで熱処理を行った直径寸法の小さなMWCNTをH-2600Sならびに直径寸法の大きなMWCNTをH-2600Lと表記する。

MWCNT/アルミナ複合材料の作製法は以下の通りである。上述のMWCNTにそれぞれ少量のイソプロピルアルコール(Isopropyl alcohol, 以降 IPA と表記)を加え、超音波攪拌を行うことでMWCNTをIPAに分散させた。次に、MWCNT-IPA スラリーにアルミナ粉末(大明化学工業株式会社、TM-DAR)を攪拌容器に投入し、自転・公転ミキサー(シンキー社、ARE250)にて2時間の攪拌を行った。回転速度は2000 rpmとした。溶媒を除去する目的で、60°Cに設定した電気炉にて数日間保持し、試料粉末を得た。なお、MWCNTの添加量は1.9 vol.%とした。上述した混合粉末をそれぞれ外径150 mm、内径125 mmの真鍮ダイスに投入し、上下負荷ロッドを介し約8 MPaの圧力で室温・大気下において一軸圧縮プレスを行った。本研究では、直径125 mm、厚み4 mm程度の円盤状グリーン体を作製した。次に、冷間静水圧成形法にてグリーン体に加圧を行うことで成形体を得た。冷間静水圧成形の加圧力は140 MPaとした。焼結はアルゴンと水素を体積比19:1の割合で混合したガス雰囲気で行い、焼結温度は1400°Cとした。

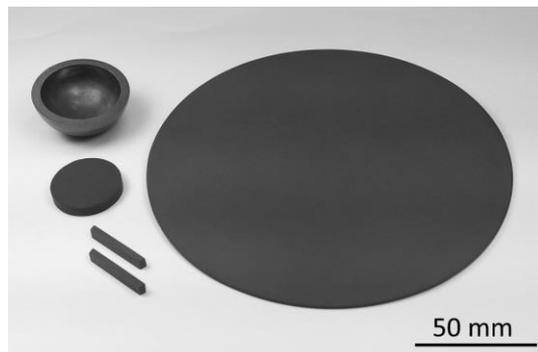


図1 常圧焼成法により作製した直径125 mmを有するMWCNT/アルミナ複合材料

所定の焼結温度にて1時間保持した後に炉内冷却した。図1に試作を行ったMWCNT/アルミナ複合材料を示す。電磁波吸収特性の評価は近傍界タイプ伝搬減衰パワーレシオ測定法(IEC規格, No.: IEC62333-1, IEC62333-2)を用いて行い, 測定周波数は0.1 GHzから40.0 GHzとした。電磁波吸収特性に供した試料の直径ならびに厚みはそれぞれ100 mmならびに1.0 mmである。

複合材料の破壊特性評価は, 曲げ強度ならびに破壊靱性値を評価対象とした。曲げ強度の測定は三点曲げ試験法を用いて行った。支点間距離は20.0 mm, 高さは3.0 mm, 板厚は2.0 mmである。破壊靱性値の測定はノッチドビーム法に準拠して行った。支点間距離は12.0 mm, 高さは3.0 mm, 板厚は2.0 mmである。試験片の下部中央に長さ0.3 mm, 幅0.1 mmのノッチを入れ三点曲げ試験法により求めた。荷重の負荷は万能材料試験機を用いて行い, クロスヘッド速度は0.83 $\mu\text{m/s}$ とした。試験環境は, 室温ならびに大気下である。一つの作製条件につき3~5個の試験片を用いて実験を行い, 平均値を求めた。

4. 研究成果

本研究で出発原料に使用した4種類のMWCNTsの直径(Diameter, 以降Dと表記)ならびに長さ(Length, 以降lと表記)を表1に示す。NanoLab社製のMWCNTの直径ならびに長さの平均は, それぞれ38 nm程度(20~40 nm)と3.5 μm 程度(0.4~16.5 μm)であり, MWCNTを構成する炭素六角網面の配向が繊維軸に対して平行ではなく, 六角網面の湾曲構造や不連続性などの特徴を有していることが観察されている(図2a)。H-1200の直径ならびに長さの平均は, それぞれ77 nm程度(23~195 nm)と7.2 μm 程度(1.3~29.8 μm)であり, NanoLab社製のMWCNTに比べて大きな直径寸法ならびに長さを有している。このMWCNTは炭素六角網面が不明瞭であり低い結晶構造を有していることが観察されている(図2b)。H-2600Sの直径ならびに長さの平均は, それぞれ45 nm程度(17~117 nm)と8.4 μm 程度(1.2~40.0 μm)であり, 長く平坦な炭素六角網面の層が繊維軸に対して平行に配列しており顕著な欠陥構造は認められない(図2c)。H-2600Lの直径ならびに長さの平均は, それぞれ70 nm程度(33~124 nm)と8.7 μm 程度(1.1~22.5 μm)であり, H-1200と類似した直径寸法と長さを有しているものの, H-2600Sと同様に高い結晶性を有していることが観察されている(図2d)。

常圧焼成法による直径寸法125 mmを有する大型のMWCNT/アルミナ複合材料の作製に成功したことで開発が求められているGHzの周波数帯域における電磁波吸収特性の定量評価が初めて可能となった。図3に本研究で作製した4種類のMWCNT/アルミナ複合材料の測定周波数と電磁波吸収率との関係を示す。なお同図にはMWCNT未添加の

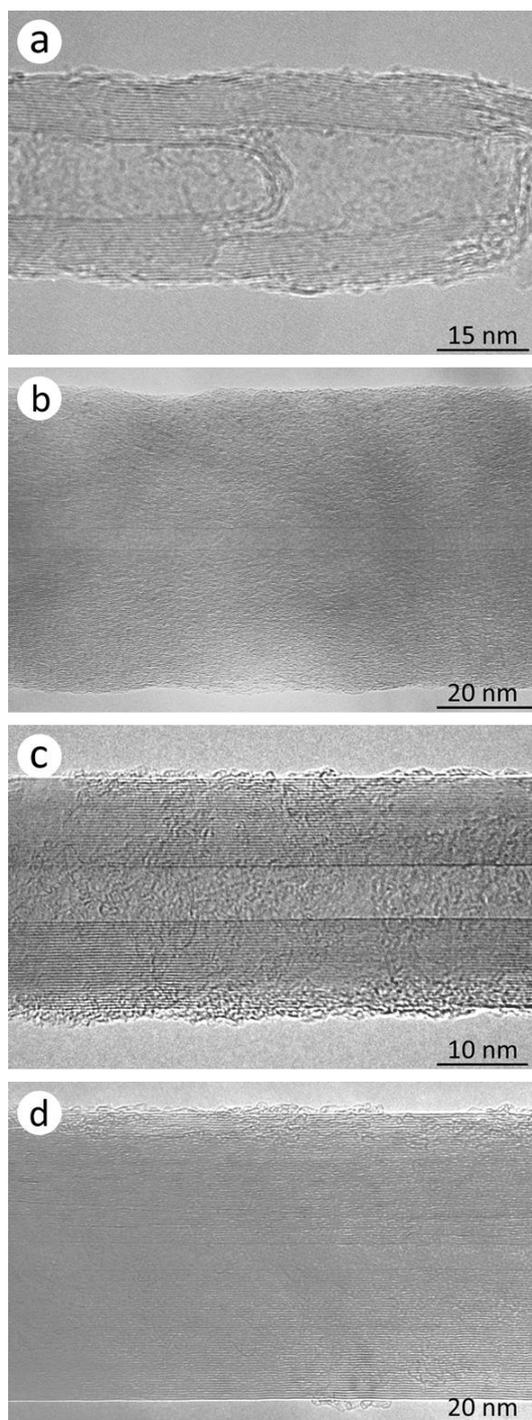


図2 出発原料に使用した4種類のMWCNTs.
(a) NanoLab, (b) H-1200, (c) H-2600S, (d) H-2600L

アルミナ焼結体から得られた測定周波数と電磁波吸収率との関係も示している。MWCNT未添加のアルミナ焼結体(Alumina)は, 評価対象とした0.1~18 GHzの周波数帯域において顕著な電磁波吸収特性が認められなかったことに対して, 試作を行いたいずれの複合材料においても周波数が高くなるに伴い電磁波吸収率は向上し, 4~30 GHzにおいては95%程度の優れた電磁波吸収特性を有していることがわかった。これは, MWCNT/セラミック複合材料を対象として

表 1 本研究で出発原料に使用した 4 種類の MWCNT の直径寸法と長さ

MWCNT 種	OD (nm)	l (μm)
NanoLab	38 (20 ~ 40)	3.5 (0.4 ~ 16.5)
H-1200	77 (23 ~ 195)	7.2 (1.3 ~ 29.8)
H-2600S	45 (17 ~ 117)	8.4 (1.2 ~ 40.0)
H-2600L	70 (33 ~ 124)	8.7 (1.1 ~ 22.5)

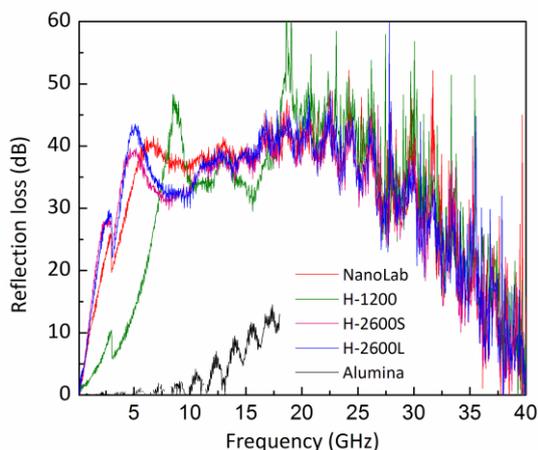


図 3 MWCNT/アルミナ複合材料の測定周波数と電磁波吸収率との関係

電波吸収性能特性を評価した世界初の報告であり、MWCNT は電磁波吸収材料の新素材としての可能性を有していることを示唆するものである。加えて、結晶性の高い、すなわち炭素六角網面の発達した構造を有する MWCNT を用いた複合材料に高い電磁波吸収特性が認められた。炭素六角網面構造が発達していない、すなわちキラル構造が不明瞭である H-1200 サンプルは、直径寸法ならびに長さが同程度である H-2600L サンプルと比べて 0.1 ~ 8 GHz 程度の周波数帯域において電磁波吸収特性は低いことがわかる。一方、50 nm (H-2600S) と 70 nm (H-2600L) の平均直径寸法を有する MWCNT を配合した複合材料の間に顕著な電磁波吸収特性の際は認められない。これらの観察結果は、本研究で用いた実験条件においては、MWCNT の炭素六角網面構造の程度は、MWCNT/アルミナ複合材料の電磁波吸収特性に影響を及ぼし、一方、直径寸法ならびに長さの影響は小さいことを示唆するものである。

本研究で良好な電磁波吸収特性が認められた MWCNT/アルミナ複合材料(H-2600L)の曲げ強度ならびに破壊靱性値はそれぞれ、 396.9 ± 40.2 MPa ならびに 4.13 ± 0.11 MPa·m^{1/2}であり一般的なアルミナ焼結体と比べて大きいことから、1 ~ 40 GPa の周波数帯域において良好な電磁波吸収特性と機械的特性とを兼ね備えた新しい電磁波吸収材料創製の可能性が示されたと言えよう。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 1 件)

山本剛, 白須圭一, 野坂陽, 橋田俊之, カーボンナノチューブを用いたセラミックス基複合材料の開発と応用展開, 第 1 回カーボンナノチューブコンポジットワークショップ(招待講演), 2013 年 8 月 29 日, 熱海.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.hashidalab.rift.mech.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 剛 (YAMAMOTO, Go)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：30436159