

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760541

研究課題名(和文)多様なナノ構造炭素で被覆された無機ナノ粒子の作製とセラミックス複合材料への応用

研究課題名(英文)Preparation of inorganic nanoparticle covered with nanostructural carbon and application for carbon-ceramic nanocomposite

研究代表者

干川 康人(Hoshikawa, Yasuto)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：90527839

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェン数層分の炭素を均一に被覆したアルミナナノ粒子から高い導電性を持つ炭素-アルミナナノ複合材料を開発した。一次粒子径13 nmのアルミナナノ粒子表面に800℃のプロピレンCVDでナノ炭素薄膜を被覆し、放電プラズマ焼結装置で押し固めることで、一体構造を持つ炭素アルミナナノ複合体を作製した。焼結過程において、被覆炭素はアルミナの粒界に沿って再構築され、複合体内に三次元に発達したナノネットワーク構造となった。モノリス状のナノ複合体全体に継ぎ目なく均質に発達した導電パスにより、12820 S/mもの高い導電性を示す材料となった。

研究成果の概要(英文)：We prepare carbon-alumina nanocomposite with a high conductivity over 10000 S/m from carbon-coated alumina nanoparticles (C-NPs). Alumina nanoparticles with a size of 13 nm were uniformly covered with a few carbon layers by propylene CVD at 800 C. The resulting C-NPs were subjected to a hot pressing by Spark Plasma Sintering (SPS; 1800 C, 100 MPa, 1 min) to prepare a monolith form of carbon-alumina nanocomposite. During the sintering process, the carbon layers were homogeneously reconstructed together with the grain growth of the alumina nanoparticles, and finally a three-dimensional carbon nano-framework was formed in the alumina matrix. The obtained nanocomposite contains 20.6 wt% of carbon and exhibits as high a conductivity as 12820 S/m, because of efficient electron transport pathways in the seamless nano-framework developed in the whole monolith of the nanocomposite.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：カーボン材料 ナノ粒子 複合材料 導電性材料 セラミックス

1. 研究開始当初の背景

わずか 0.34 nm のグラフェンシートは、優れた機械的強度、高い電子移動度、熱的・化学的安定性を持った材料となる。このようなナノ炭素膜をシリカ、アルミナなどの無機ナノ粒子表面に覆うことで、バルクの性質はセラミックスで界面が炭素の特性をもったナノ材料が創製できる。

しかしながら、平面を一枚のグラフェンで覆うことが難しいのと同様に、無機ナノ粒子表面にナノサイズの炭素を精密に被覆するのは簡単ではない。酸点を持つアルミナは CVD による熱分解炭素の堆積活性を持つため、グラフェン数層の炭素膜を均一に被覆可能である。我々は最近、酸点を持たないシリカ表面であっても、有機修飾を施すことで炭素堆積活性を高めることに成功した。加えて、CVD 温度、前駆体化学種、時間などを制御することで、ナノ炭素膜の厚さ、結晶性、形状など、多様性のあるナノ構造炭素で被覆された無機ナノ粒子を調製できることが分かってきた。

外表面の炭素構造がカーボンブラック (CB) とほぼ等しい、数層のグラフェンで覆われたアルミナナノ粒子は、CB よりも熱的安定性や機械的強度を持ったタイヤのゴムフィラー材になりえる。また、炭素被覆無機ナノ粒子を原料に用いることで、全ての粒界が炭素膜で繋がり、高い導電パスが確保されたセラミックスができる。これは、無機粒子の粒界に CB やカーボンナノチューブ (CNTs) をパーコレートさせることで導電性を確保した既存の方法よりも、高い導電性を持った炭素-セラミックスナノ複合材料の創製が期待できる。

2. 研究の目的

無機ナノ粒子表面を数ナノメートルの炭素で覆うことで、バルクの性質はセラミックスで界面が炭素の特性を持ったナノ材料ができる。本研究では、炭素前駆体・温度などの CVD 条件を変えることで、結晶性やナノ形態の異なる多様な炭素膜を被覆した無機ナノ粒子を作製する。更に炭素被覆無機ナノ材料を用いて、高分子との結合力を高め、機械的強度が強化された炭素-セラミックス複合ゴム材料や、粒界間に炭素膜を形成させることで優れた導電性を示す炭素複合セラミックス材料の創製を目指す。

3. 研究の方法

一次粒子径約 10 nm のアルミナナノ粒子を 800 °C のプロピレン CVD により炭素被覆した。被覆量は CVD 時間とプロピレン濃度によって調製した。炭素被覆アルミナナノ粒子

を放電プラズマ焼結装置 (SPS-415S・富士電波工機) により 100 MPa、1800 °C (昇温速度 50 °C/min) の条件で焼結した。得られた焼結体 ($\phi 15$ mm のペレット) の導電率を測定した後、ロッド状に切り出し、一部をアルカリ処理 (5 M NaOH, 250 °C, 6h) でアルミナを除去し、アルミナ除去前後の表面微細組織を SEM で観察した。

4. 研究成果

TEM 観察により、炭素被覆量 3.3, 7.0, 20.6 wt% のアルミナナノ粒子はそれぞれ 1~2、2~3、4~5 層分に相当するグラフェン層が被覆されていることが確認された。

作製した焼結体は、原料となるアルミナナノ粒子の炭素含有量 (3.3 wt% ~ 20.6 wt%) にかかわらず、機械的な加工後もき裂などが観察されなかったことから、セラミックスとしての十分な強度を持っているといえる (図 1(a))。アルカリ処理したロッド状試料はアルミナ除去前と同じ形状を保っていたので、炭素はアルミナマトリックス内に均一に複合化されていると考えられる (図 1(b))。

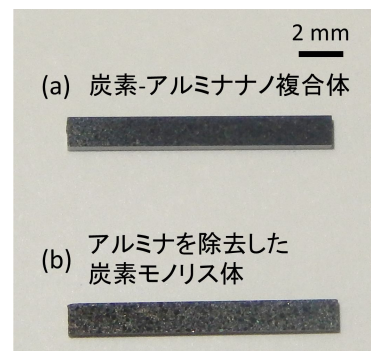


図1 炭素-アルミナナノ複合体(a)とアルミナ除去後の炭素試料(b)

切り出した炭素-アルミナ複合体の表面 SEM 像を図 2(a)~(d)に示す。アルミナの粒界の周りに炭素膜が存在している様子が観察された。炭素被覆量の違いにより、粒界のサイズが変化していた。炭素量 3.3 wt%、7.0 wt% では粒径がそれぞれ 530 nm (図 2(a))、270 nm (図 2(b))、炭素量 20.6 wt% では粒径 10~20 nm (図(c)) と 70 nm (図(d)) の二つの相に分かれていた。これは被覆した炭素膜の厚さにより、アルミナの焼結が阻害されていることが示唆される。特に炭素量 20.6 wt% では、粒子サイズが元のアルミナ粒子 (10 nm) にほぼ等しい相が確認されたことから、アルミナナノ粒子が焼結せず、ナノ粒子の形のままと一体化しているといえる。図 2(e)~(h)にアルミナをアルカリ溶解除去した表面 SEM 像を示す。アルミナ除去後も粒界と同じサイズの穴をもつシームレスなナノ炭素膜が保持され

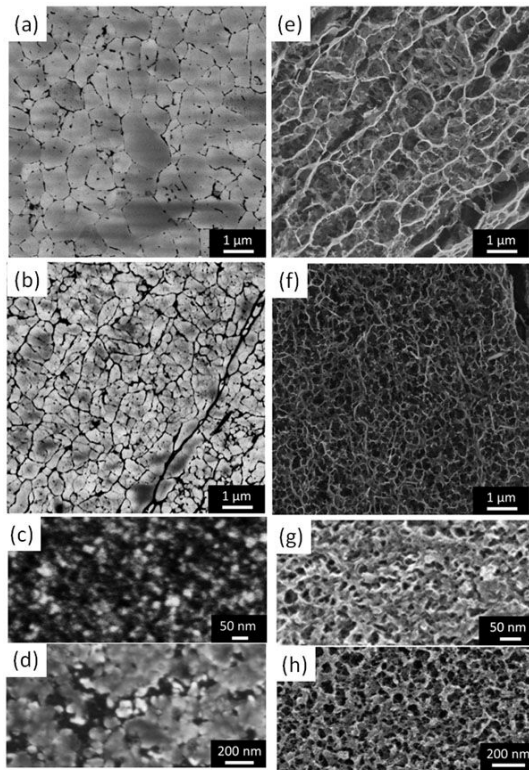


図2 炭素-アルミナナノ複合体の表面 SEM 像 (左側 (a), (b), (c), (d))及びアルミナを除去した炭素試料 (右側 (e), (f), (g), (d)); 炭素被覆量 3.3 wt% (a), (e), 7.0 wt% (b), (f), 20.6 wt% (c), (d), (g), (h).

ていることが確認できた。

炭素-アルミナナノ複合体のピッカース硬度及び導電率を図3のグラフにまとめた。グラフが示すように、炭素量の増加とともに導電性は増大しており、炭素量 20.6 wt%の複合体は 12,820 S/m もの高い導電率を示した。既往の最も高い導電性を持つカーボンナノチューブ(CNT)-アルミナ複合体はおよそ 8 wt%の炭素量で導電率 4,800 S/m(Adv. Mater. 2012, 24, 4322-4326) であり、同程度の炭素量 (7.0 wt%) をもつ本研究の複合体 (2,400 S/m) よ

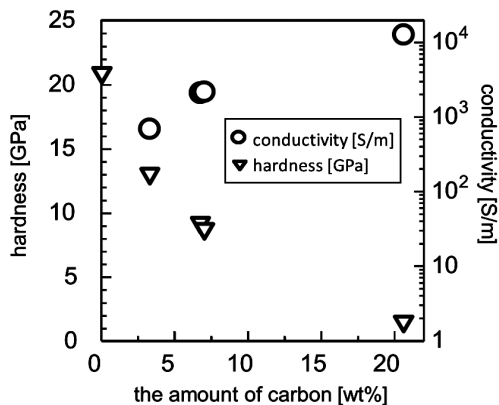


図3 SPS で作製した炭素-アルミナナノ複合体のピッカース硬度及び導電率

りもやや高い。しかし、CNT は一定の添加量を超えるとセラミックスとの均質な複合化が困難となり、導電性の増加は頭打ちとなる。本研究で原料として用いた炭素被覆アルミナナノ粒子の場合、炭素が被覆量に関わらずアルミナ表面に薄くかつ均一に存在するため、炭素同士の融合に伴うナノ組織構造の形成は焼結に伴うアルミナの粒成長と同時に進む。従って、20.6 wt%もの多くの炭素を含む複合体であっても、均一な炭素ナノネットワーク構造を持つ炭素-アルミナモノリス体の作製が可能となった。

このような炭素が局所的な凝集を起こさずにマトリックス内で均一に発達した構造体ができただことにより、効率的な導電パスが形成され、従来の CNT-アルミナ複合体よりも極めて高い導電性を持った炭素-アルミナ複合体が作製できた。

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 3 件)

- (1) "Remarkable Enhancement of Pyrolytic Carbon Deposition on Ordered Mesoporous Silicas by Their Trimethylsilylation", Yasuto Hoshikawa, Alberto Castro-Muñiz, Hiroshi Komiyama, Takafumi Ishii, Takuji Yokoyama, Hironobu Nanbu, Takashi Kyotani, Carbon 67 (2014) 156-167. < 査読有 >
- (2) "Multifunctional porous titanium oxide coating with apatite forming ability and photocatalytic activity on a titanium substrate formed by plasma electrolytic oxidation", T. Akatsu, Y. Yamada, Y. Hoshikawa, T. Onoki, Y. Shinoda, F. Wakai, Materials Science and Engineering C 33 (2013) 4871-4875. < 査読有 >
- (3) "Blood compatibility and tissue responsiveness on simple and durable methylsiloxane coating", Yasuto Hoshikawa, Takamasa Onoki, Masaru Akao, Takashi Akatsu, Yasuhiro Tanabe, Eiichi Yasuda, Materials Science and Engineering C 32 (2012) 1627-1631. < 査読有 >

[学会発表] (計 7 件)

- (1) 于川 康人, 野村 啓太, 石井 孝文, 岡井 誠, 赤津 隆, 篠田 豊, 京谷 隆, 放電プラズマ焼結法を用いた高導電性炭素-アルミナ複合材料の作製, 第40回炭素材料学会年会, 東京, (2013.12.5)
- (2) 于川 康人, 野村 啓太, 石井 孝文, 岡井 誠, 赤津 隆, 篠田 豊, 京谷 隆, 放電プラズマ焼結法を用いた高導電性炭素-アルミナ複合材料の作製, 炭素材料第117委員会, 東京, (2013.9.13)

なし

- (3) Yasuto Hoshikawa, Alberto Castro-Muñiz, Hiroshi Komiyama, Takashi Kyotani, Nano-Coating of Carbon on Mesoporous Silica by CVD Method, The 13th RIES-Hokudai International Symposium, Japan, Sapporo, (2012.12.13-2012.12.14)
- (4) 干川 康人, Alberto Castro Muñiz, 込山拓, 京谷 隆, CVD 法によるメソポーラスシリカの炭素被覆, 第 12 回多元物質科学研究所研究発表会, 日本, 仙台, (2012.12.10)
- (5) 柏原 進, 干川 康人, 藤澤 秀忠, 早川光太郎, 浜谷 悟司, 山田 浩, 京谷 隆, カーボンブラックのエッジ面に結合したバウンドラバー量の測定, 第 39 回炭素材料学会年会, 日本, 長野, (2012.11.28-2012.11.30)
- (6) Alberto Castro-Muñiz, Hiroshi Komiyama, Yasuto Hoshikawa, Takashi Kyotani, Nano-coating of nitrogen doped carbon on mesoporous silica surface by CVD method, 第 39 回炭素材料学会年会, 日本, 長野, (2012.11.28-2012.11.30)
- (7) Alberto Castro Muñiz, Hiroshi Komiyama, Yasuto Hoshikawa, Takashi Kyotani, Uniform carbon coating of ordered mesoporous silica by CVD method, XII Congreso Nacional de Materiales IBEROMAT XII, Spain, Alicante, (2012.5.30-2012.5).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1 件)

名称：導電性セラミックス焼結体およびそれを利用した電気・電子部材
発明者：岡井 誠、京谷 隆、干川 康人
権利者：株式会社日立製作所
種類：特許
番号：株式会社日立製作所
出願年月日：2012-08-24
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/kyotani/>
(代表者が所属する研究室 Web サイト)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

干川 康人 (Hoshikawa Yasuto)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：90527839

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者