

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630005

研究課題名(和文)CNTナノキラル構造が拓く新しいギガ周波数帯用電磁波吸収材料の創製と帯域特性制御

研究課題名(英文)Development of novel electromagnetic absorbers - Effects of MWCNT diameter and dispersion state of MWCNT -

研究代表者

山本 剛 (Yamamoto, Go)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30436159

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)：MWCNTを活用したギガ周波数帯用電磁波吸収材料創製ならびに吸収帯域制御の可能性を明らかにすることを目的として、MWCNTの直径寸法およびアルミナ母材中での分散状態が電磁波吸収特性に及ぼす影響評価を行った。直径の大きなMWCNTを配合した試料は、小さなMWCNTを配合した試料に比べて高い吸収特性を示す傾向が認められた。同一のMWCNT添加量において、低い分散性の試料は、高い分散性の試料に比べて良好な吸収特性が認められた。分散性の良好な試料は高周波数において吸収効果が高いことがわかった。これらの観察結果は、MWCNTの直径寸法ならびに分散性を調整することで吸収帯域制御の可能性を示すものである。

研究成果の概要(英文)：Microstructure-property relationships MWCNT/alumina composites have been investigated using two types of MWCNTs having different diameters as well as almost the same crystallinity and length; the influences of MWCNT diameter and dispersion states of MWCNTs on the electromagnetic absorption properties of the composites have been explored. It has been found that the composites made with MWCNT having a larger diameter showed higher electromagnetic absorption properties compared to the small-diameter MWCNT/alumina composites. However the differences in the diameter of MWCNTs lead to no significant impact on peak absorption frequencies. It has been also shown that differences in the dispersion states of the MWCNT in the alumina matrix lead to a significant impact on the electromagnetic absorption properties of the composites. The resulting MWCNT/alumina composite with a MWCNT aggregate were founded to demonstrate effective microwave absorption in the investigated region.

研究分野：工学

キーワード：カーボンナノチューブ セラミックス 複合材料 電磁波吸収特性 機械的特性

1. 研究開始当初の背景

近年、携帯電話や無線ローカル・エリア・ネットワークなどのギガヘルツ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注目されている。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、特にギガヘルツ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、図1に示すように、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。

電磁波吸収材料の研究展開において、社会的需要が急増しているギガ周波数帯域で優れた電磁波吸収特性を有する新しい材料を開発することは、"我々の安心・安全な生活"ならびに"環境への負荷低減"に飛躍的な進歩をもたらすものであり、カーボンナノチューブ(carbon nanotube, 以降 CNT と表記する)のナノキラル構造を活用した新しい電磁波吸収材料を開発することこそがブレークスルーを実現するものである。

2. 研究の目的

1991年に発見されたCNTは、炭素原子のみからなる炭素六角網面が円筒状に継ぎ目なく閉じた繊維状材料であり、円筒構造を構成する炭素六角網面の枚数により、単層カーボンナノチューブ(Single-walled carbon nanotube, 以降 SWCNT と表記する)と多層カーボンナノチューブ(Multi-walled carbon nanotube, 以降 MWCNT と表記する)の2種類に大別される。研究代表者らは、これまでにMWCNTの有する"ナノ寸法のキラル構造"に着眼し、MWCNTとアルミナセラミックスからなる複合材料に対して2.45 GHzの電磁波を使用した予備的な電磁波照射実験を行った。その結果、試作体の試験片中央部からは、図2に例示されるように、著しい発光現象が観察されている。このようなMWCNTの特異かつ顕著な電磁波吸収特性に関する報告は、国内・国外においても前例がなく世界初の発見である。

本研究の目的は、上述した知見に基づき、MWCNTの有するナノキラル構造を活用した新しいギガ周波数帯用電磁波吸収材料創

製ならびに吸収帯域制御の可能性を明らかにすることである。具体的には、以下に記載する2つの課題に着もした研究を実施した。
課題(1): MWCNTのキラル指数、すなわちMWCNTの直径寸法が電磁波吸収帯域ならびに吸収量に及ぼす影響を明らかにする。
課題(2): 複合材料中におけるMWCNTの分散状態が電磁波吸収特性に及ぼす影響を明らかにする。

3. 研究の方法

本研究で使用したMWCNTは、化学気相蒸着法で合成した2種類のMWCNTを2600°Cの温度条件でアニール処理を行ったものである。SEM像ならびにTEM像を用いた解析結果から得られた2種類のMWCNTの直径ならびに長さの平均を表1に示す。アルミナ母材中でのMWCNTの分散性を向上させることを目的としてMWCNTの酸処理を行った。MWCNTの酸処理は、硫酸と硝酸を体積比で3:1の割合で混合した混酸を用いて行った。まず、80°Cに保持した400 cm³の混酸に0.5 gのMWCNTを投入し、電磁スターラーにてMWCNTの攪拌を行った。酸処理の保持時間は2時間とした。次に、PTFE製のメンブレンフィルターを用いて吸引ろ過を行うことで、MWCNTと混酸との分離を行った。その後、精製水を用いてろ液が中性になるまで無限希釈を行うことでMWCNTから酸を取り除き、60°Cにて数日間保持することで試料を乾燥させた。

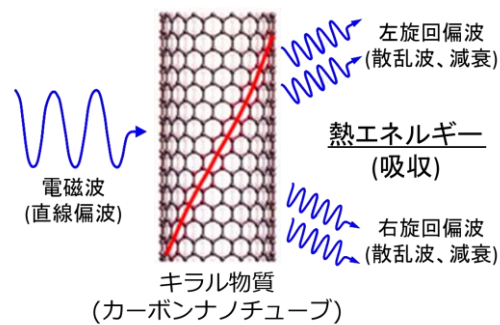


図1 キラル物質と電磁波との相互作用

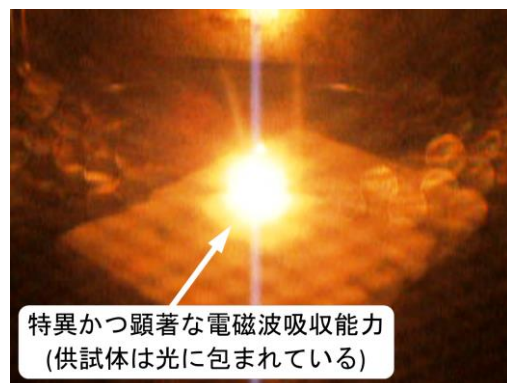


図2 MWCNT/アルミナ複合材料と電磁波との相互作用

表 1 本研究で出発原料に使用した 2 種類の MWCNT の直径と長さ

MWCNT 種	直径 (nm)	長さ (μm)
sample #1	48.9 (21.3–125.4)	5.9 (0.9–34.7)
sample #2	67.5 (22.9–156.9)	7.1 (1.0–41.4)

MWCNT/アルミナ複合材料の作製はフロキュレーション法ならびに粉末混合法を用いて行った。フロキュレーション法を用いた試料の作製法を説明する。まず、ボールミルを用いて粉碎したアルミナ粉末(大明化学工業株式会社, TM-DAR)を精製水で洗浄を行った後に 105°C に保持した電気炉で乾燥させた。ボールには直径 10 mm および 15 mm のアルミナボールを使用し、攪拌時間は 2 時間とした。次に、酸処理を施した MWCNT と上述したアルミナ粉末をそれぞれ 800 cm³ の精製水中に投入し、ホモジナイザーならびに超音波による攪拌をそれぞれ 10 分間および 1 時間行った。精製水に含まれる MWCNT ならびにアルミナ粉末の表面電位の差が最大となるようそれぞれの懸濁液の pH を調整した後に、MWCNT とアルミナを混合した。MWCNT-アルミナスラリーは、精製水を用いて洗浄を行い、105°C に保持した電気炉で乾燥させることで混合粉末を得た。

次に、粉末混合法を用いた試料の作製法を説明する。酸処理を施した MWCNT に 20 cm³ のイソプロピルアルコール(Isopropyl alcohol, 以降 IPA と表記する)を加えた後に、超音波攪拌を行うことで MWCNT を IPA に分散させた。次に、MWCNT-IPA スラリーと約 11 g のアルミナ粉末(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。IPA 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することで混合粉末を得た。

複合材料の焼結には、放電プラズマ焼結法(住友炭鉱業株式会社, SPS-1050)を使用した。上述した混合粉末を内径 20 mm の黒鉛製のダイスに投入し、真空引きしたチャンバー内で上下負荷ロッドを介して所定の圧力を負荷した。負荷ロッドを介してパルス状の電圧を印加することにより加熱を行った。加圧力と温度はそれぞれ 50 MPa と 1200°C とし、所定の温度で 10 分間保持した後、炉内冷却した。本研究で使用した黒鉛製のダイスでは、直径 20 mm ならびに厚み 3.5 mm 程度の円盤状試験片が作製される。

電磁波吸収特性は、S パラメータ方式にて求めた誘電率と透磁率から算出した。測定周波数帯域は 0.5-18 GHz であり、外径約 6.9 mm および内径約 3.1 mm を有する円筒状の MWCNT/アルミナ複合材料を用いて行った。

4. 研究成果

図 3 に誘電率と透磁率から算出した代表的な電磁波吸収率と測定周波数との関係を示す。同図には、sample #2 の直径約 68 nm を有する MWCNT を 0.5 vol.% 配合した複合材料から得られた結果を示している。直径寸法の差異が電磁波吸収帯域ならびに吸収量に及ぼす影響評価において、図 3 および図 4 に例示されるように、試料の厚みを薄くすることで吸収のピーク周波数は低周波数にシフトし、試料の厚みが約 2.0 mm の際に高い吸収特性が得られた。加えて、吸収特性は試料の厚みならびに MWCNT の添加量に大きく依存するものの、大きな平均直径寸法を有する MWCNT (sample #2) を配合した複合材料は、平均直径寸法が小さい MWCNT (sample #1) を配合した複合材料に比べて高い吸収特性を示す傾向が観察されている。本研究で作製した直径寸法が異なる MWCNT を 0.5, 1.0 および 2.0 vol.% 配合した複合材料において、両試料の吸収のピーク周波数に大きな差異は認められない。

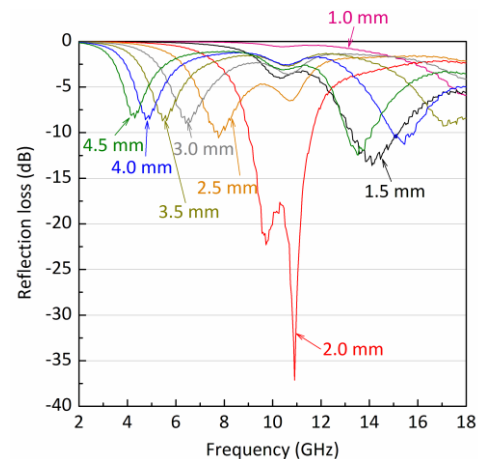


図 3 直径約 68 nm を有する MWCNT を 0.5 vol.% 配合した複合材料の電磁波吸収率と測定周波数との関係

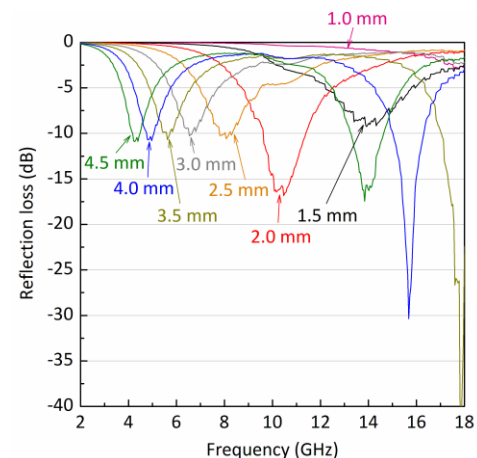


図 4 直径約 49 nm を有する MWCNT を 0.5 vol.% 配合した複合材料の電磁波吸収率と測定周波数との関係

MWCNT の分散状態が電磁波吸収特性に及ぼす影響評価では、フロキュレーション法ならびに粉末混合法の異なる2種類の作製方法を用いることで MWCNT の分散状態が異なる試料を作製した。MWCNT の配合量は 2.0、5.0 および 10.0 vol.% である。SEM を用いた組織観察結果から、フロキュレーション法を用いて作製した複合材料に含まれる MWCNT はアルミナ母材中に良好に分散している様子が観察されている。一方、粉末混合法を用いて作製した試料からは、MWCNT からなる凝集体が含まれていることが観察されており、両試料の間に MWCNT の分散性の違いがあることが認められている。

次に、フロキュレーション法ならびに粉末混合法を用いて作製した複合材料の電磁波吸収率と測定周波数との関係をそれぞれ図 5 と図 6 に示す。両図には、sample #2 の MWCNT を 5.0 vol.% 配合した複合材料から得られた結果を示している。同一の MWCNT 添加量において、粉末混合法で作製した低い分散性を有する複合材料は、フロキュレーション法で

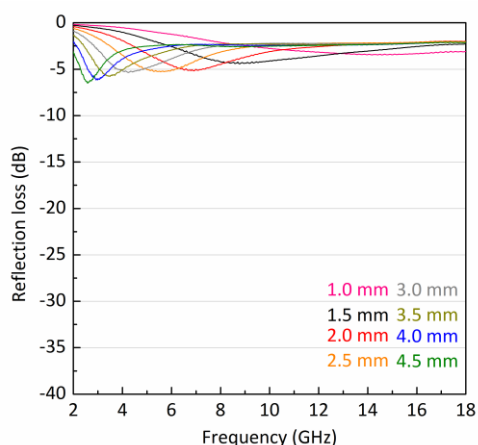


図 5 フロキュレーション法により作製した MWCNT を 5.0 vol.% 配合した複合材料の電磁波吸収率と測定周波数との関係

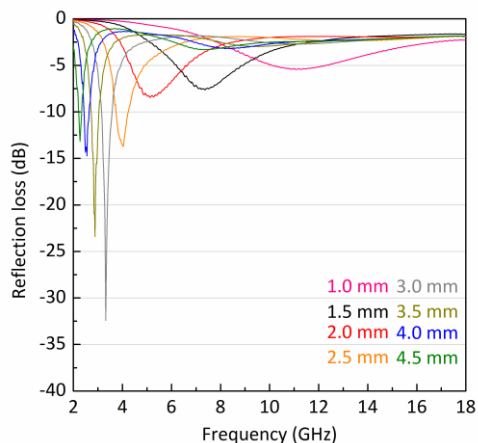


図 6 粉末混合法により作製した MWCNT を 5.0 vol.% 配合した複合材料の電磁波吸収率と測定周波数との関係

作製した高い分散性を有する複合材料に比べて良好な吸収特性が認められる。加えて、図 5 と図 6 からあきらかなように、両者の吸収のピーク周波数に差異が認められ、分散性の良好な試料は高周波数において吸収効果が高いことがわかった。この観察結果は、MWCNT を 2.0 および 10.0 vol.% 配合した試料からも観察されている。

これらの観察結果は、いまだ萌芽的ではあるものの、本研究で使用した MWCNT は電磁波吸収機能を有することを示すものであり、MWCNT の直径寸法ならびに分散性を調整することで吸収帯域制御の可能性を示すものである。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Weili Wang, Go Yamamoto, Keiichi Shirasu, Yo Nozaka and Toshiyuki Hashida, Effects of processing conditions on microstructure, electrical conductivity and mechanical properties of MWCNT/alumina composites prepared by flocculation, Journal of the European Ceramic Society, 査読有, Vol. 35, No. 14, 2015, pp. 3903–3908.
DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.06.027
- ② Keiichi Shirasu, Go Yamamoto, Yo Nozaka, Weili Wang and Toshiyuki Hashida, Relationship between microstructure and mechanical properties in acid-treated carbon nanotube-reinforced alumina composites, Journal of Materials Science, 査読有, Vol. 50, No. 20, 2015, pp. 6688–6699.
DOI: 10.1007/s10853-015-9223-6

[その他]

ホームページ等

<http://www.plum.mech.tohoku.ac.jp/toppage.html>

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・准教授

研究者番号：30436159