

カーボンナノチューブへのナノSiC被覆とその応用

Nano SiC Coating on Carbon Nanotubes and Its Applications

森 貞 好昭
Yoshiaki MORISADA

大阪大学 大学院工学研究科専攻 博士後期過程

宮本 欽生
Yoshinari MIYAMOTO

大阪大学 接合科学研究所 教授

問合せ/ミヤモト ヨシナリ 〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘11-1
TEL 06-6879-8693 FAX 06-6879-8693 E-mail/miyamoto@jwri.osaka-u.ac.jp

キーワード：カーボンナノチューブ，ダイヤモンド粒子，SiC 被覆，耐酸化特性，複合材料

1 はじめに

カーボン原子間の化学結合には sp , sp^2 , そして sp^3 の 3 種の混成軌道が存在し，これが他に類を見ないカーボン材料の多種多様性を創出している．しかも，それぞれのカーボン材料が先端技術の発展に欠くことのできない重要な役割を果たしてきた¹⁾．人造黒鉛は製鋼あるいはアルミニウム精錬用の電極として，カーボンブラックはゴムの充填材などとして大量に使用されている．また，活性炭は古くから使用されているカーボン材料であるが，環境や食品などの分野においてその重要性は現在も増している．ダイヤモンドも重要な工業材料であり，先端技術における研磨・切削技術の重要性からその価値は再評価されている．近年ではフラーレン，カーボンナノチューブといったニューカーボン材料が発見され^{2),3)}，カーボン材料は材料研究における世界的ブームの中心に位置しているといっても過言ではない．

しかしながら，全てのカーボン材料は酸化反応という極めて本質的な問題点を共有している．航空宇宙機器のように高い耐酸化特性が要求される場合には，SiC に代表される耐酸化被膜を形成させるのが一般的である．板状の C/C 複合材料やカーボンファイバーのように比較的単純な形状を有する場合には CVD 法を用いて耐酸化被覆を施すことが可能であるが，切削・研磨用の微細

なダイヤモンド粒子やカーボンナノチューブに均一な被覆を施すことは極めて困難である．これら微細カーボン材料への SiC 被覆が可能になれば，その効果は耐酸化特性の改善に留まらない．人工ダイヤモンドは鉄，コバルト，ニッケル等の遷移金属と容易に反応することからその使用が限定される⁴⁾．また，カーボンナノチューブは極めて高い強度を有することから各種マトリックスの強化材として期待されているが，その滑らかな表面形状からマトリックスとの密着性に乏しく，思うような成果が得られていない⁵⁾．SiC 被膜は熔融金属からカーボン材料を保護し，表面形状を変化させることも可能であり，このような問題点を克服する可能性を秘めている．本稿では SiO₂ ガスを用いて微細カーボン材料を蒸焼きにする簡便な新規 SiC 被覆を中心に，SiC 被覆カーボンナノチューブの耐酸化特性及びその応用について紹介したい．

2 ナノ SiC 被覆法

カーボン材料への SiC 被覆法としては各種 CVD 法，転換法，シラン系ポリマーの熱分解を利用した方法等が存在するが，それぞれ欠点を有している．CVD 法は制御すべき因子が多い上，危険を伴う．転換法はカーボ

解説

ン材料を SiC に転換する手法である為、カーボンナノチューブ等の微細カーボン材料には不向きである。ポリマーを用いた手法も微細カーボン材料への均一被覆には適しておらず、コスト面からも実用的ではない。本法は転換法と CVD 法の特徴を取入れた簡便な新規 SiC 被覆手法である。図 1 に示すように、アルミナ坩堝の下部に SiO₂ 顆粒を配置し、その上にカーボンフェルトを介してカーボン材料を挿入する。これを目的の被覆温度

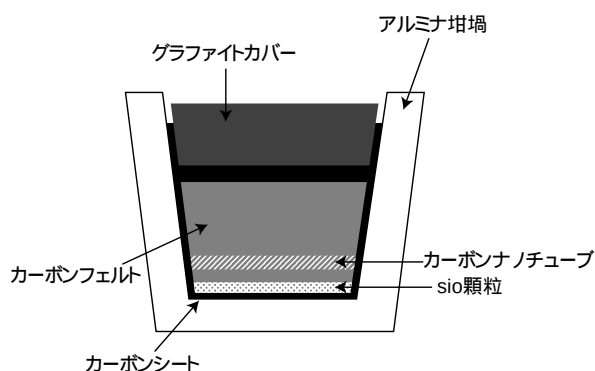


図 1 SiC 被覆に用いる坩堝内配置

で熱処理するだけで SiC 被覆が達成される。坩堝上部はカーボンフェルト、カーボンシートで密閉され、SiO₂ ガスを初めとする各種生成ガスを一定時間坩堝内に滞留させる設計になっている。我々は本法を用い、サブマイクロからミリメートルオーダーのダイヤモンド粒子への SiC 被覆に成功している。また、SiC 被膜が超合金中に含まれるコバルトとダイヤモンドの反応を抑制した結果、大口径ダイヤモンド分散超合金の作製にも成功した⁶⁾。同様に、カーボンナノチューブにも SiC 被覆を施すことが可能である。図 2 の HR-TEM 写真に示すように、カーボンナノチューブの (002) 面と β -SiC の (111) 面が明瞭に観察され、SiC 被覆が達成されていることが確認できる。

3 ナノ SiC 被膜生成機構

炉内温度が 1150 °C 以上になると SiO₂ 顆粒が気化し、カーボン材料は SiO₂ ガスで蒸焼きにされることになる。ダイヤモンド粒子表面における SiC 被膜の生成速度から SiC 生成の見かけの活性化エネルギーは 100kJ/mol と見積もられた⁷⁾。これは SiC が主に気相/気相反応で生成していることを示唆している。転換法などのよう

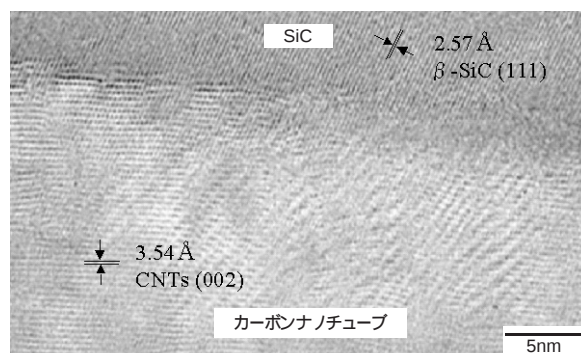


図 2 SiC 被覆カーボンナノチューブの HR-TEM 写真 (被覆条件：1350 °C，15 分)

に固相/気相反応で SiC が生成する場合には、活性化エネルギーは約 500kJ/mol 程度になる⁸⁾。以上の結果を踏まえ、カーボンナノチューブへの SiC 被膜生成機構を紹介する。

図 3 に 1350 °C で 15 分間の被覆処理を施した SiC 被覆カーボンナノチューブの SEM 写真を示す。(a) は

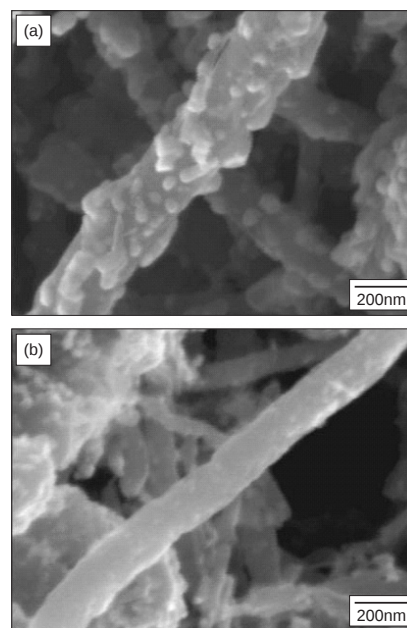


図 3 SiC 被覆カーボンナノチューブの SEM 写真 ((a) : 炭素源有, (b) : 炭素源無)

前述の坩堝内配置で被覆処理を行ったもの、(b) はカーボンフェルト、カーボンシートを使用せず、坩堝内に SiO₂ 顆粒とカーボンナノチューブのみを配置して被覆処理を行ったものである。SiC 被覆カーボンナノチュー

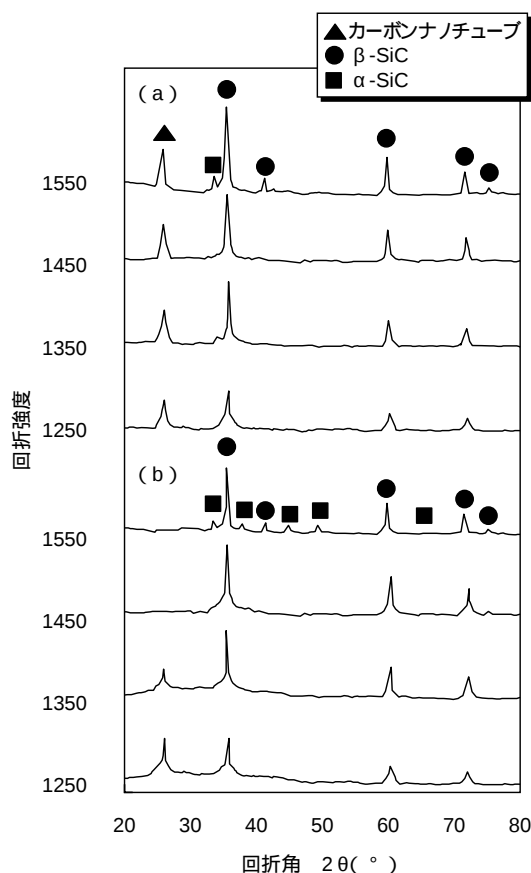


図 4 SiC 被覆カーボンナノチューブの XRD パターン
(a)：炭素源有，(b)：炭素源無)

ブの表面形状が明らかに異なっており，(b) のサンプル表面は (a) のものと比較して滑らかである．この表面形状の差異は SiC 被膜の生成機構が異なることを示している．また，図 4 に示す XRD パターンにおいても明瞭な違いが見られる．(b) のサンプルでは被覆温度の上昇に伴い，カーボンナノチューブに起因するピークの強度が低下しており，1450 °C を超えるとほぼ完全に SiC 化され SiC ナノロッドになっている．これに対し，(a) のサンプルについては被覆温度の上昇に伴い， β -SiC のピーク強度が増加しているにもかかわらず，カーボンナノチューブのピーク強度に大きな変化はない．つまり，(a) においては SiC 被膜がカーボンナノチューブの内部方向に生成するのではなく，カーボンナノチューブ上に生成しているものと考えられる．

以上の結果から，図 5 に示すような SiC 被膜生成機構が考えられる．SiC 被膜生成の初期において，SiO ガスとカーボンナノチューブの表面が反応することで薄い

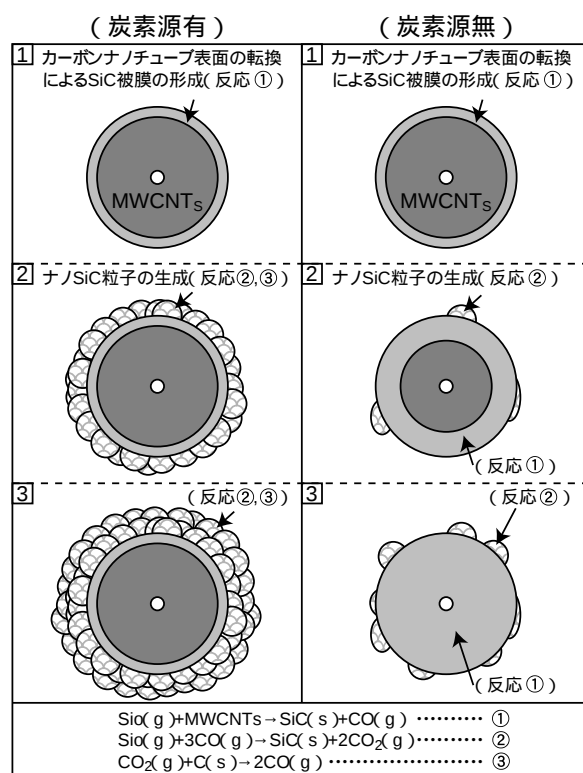
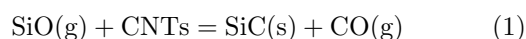
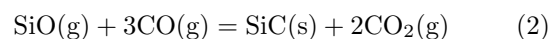


図 5 SiC 被膜生成モデル

SiC 層が形成される．



これは一般的な転換法による SiC 生成と同様の反応である．坩堝内にカーボンフェルト，カーボンシート等の十分な炭素源が存在しない場合，この反応が継続的に進行することになる．これに対し，本被覆法においては以下の反応で主に SiC が生成しているものと思われる．



CO ガスは式 (1) に加え，カーボンシート等と SiO ガスとの反応によっても生成される．また，式 (2) によって生成される CO_2 ガスは坩堝内に存在する過剰の炭素源と反応することで，更に CO ガスを供給すると共に式 (2) の進行を促進する (式 (3))．カーボンナノチューブ自身も炭素源として働く為，(b) のサンプルにおいても若干の SiC 粒の析出は起こるが，基本的には式 (1) によって SiC 被膜が形成される．



このように、本法は転写法と CVD 法が融合した被覆手法であり、非常に簡便な上、極めて微細なカーボン材料に対して効果的な被覆法である。初期の反応で形成される薄い SiC 被膜も重要な役割を有しており、SiC 粒子が析出する良好な下地となるのみでなく、SiC とカーボン材料の組成的な差異を傾斜組織によって緩和することで SiC 被膜の密着性を向上させる。

4 ナノ SiC 被覆カーボンナノチューブの耐酸化特性

図 6 に空气中、650 °C におけるカーボンナノチューブ及び SiC 被覆カーボンナノチューブの質量変化を示す。SiC 被覆による酸化耐久性の向上は明らかである。

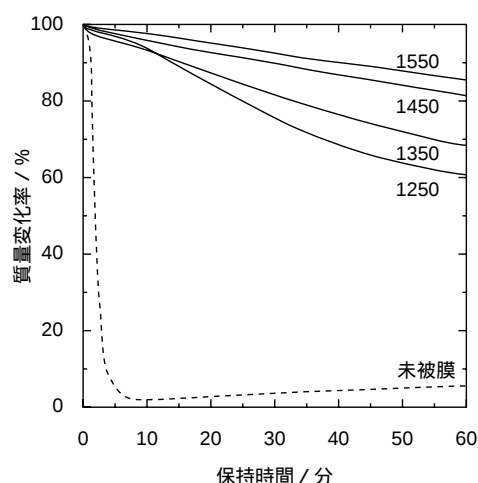


図 6 各温度で被覆処理を施した SiC 被覆カーボンナノチューブの酸化耐久性（酸化条件：空气中、650 °C）

カーボンナノチューブが約 5 分間で完全に酸化されているのに対し、1550 °C で被覆処理をしたカーボンナノチューブは 60 分保持後も約 90%の質量が残存している。より高い温度での被覆処理がより大きな酸化耐久性の向上を示しているが、これは被膜の緻密化によるものであると考えられる。SiC 被覆の効果は SEM 観察においても明瞭に現れている（図 7）。カーボンナノチューブ先端のキャップは容易に酸化されることが知られており⁹⁾、10 秒間の酸化で完全に消失している。また、側

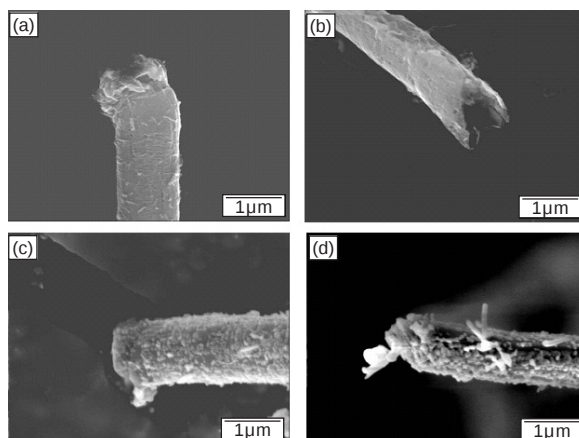


図 7 酸化によるカーボンナノチューブ及び SiC 被覆カーボンナノチューブの形状変化（(a)：酸化テスト前のカーボンナノチューブ、(b)：650 °C、空气中、10 秒間保持後のカーボンナノチューブ、(c)：酸化テスト前の SiC 被覆カーボンナノチューブ、(d)：650 °C、空气中、60 分間保持後の SiC 被覆カーボンナノチューブ）

面においても酸化反応の進行がうかがえる。一方、SiC 被覆を施した場合は 60 分後もキャップが残存しており、処理前後でその形状に大きな変化は見られない。

5 ナノ SiC 被覆カーボンナノチューブ / SiC 複合材料

カーボンナノチューブをセラミックス基複合材料の強化材として用いる試みは多数なされているが、期待されているほどの効果が得られていないのが実状である。その原因の一つであるカーボンナノチューブ/マトリックス間の密着性の低さを SiC 被覆によって改善することが可能である。特にマトリックスを SiC とした場合に顕著な効果が現れる。図 8 に SiC 単体、カーボンナノチューブ/SiC 複合材料、SiC 被覆カーボンナノチューブ/SiC 複合材料におけるピッカース圧痕の SEM 及び 3D イメージを示す。なお、圧入加重は 19.6N、カーボンナノチューブ、SiC 被覆カーボンナノチューブの添加量はそれぞれ 3vol%である。SiC 単体のピッカース圧痕は非常にシャープで、ダイヤモンド圧子の形状をそのまま反映している。これに対し、SiC 被覆カーボンナノチューブ/SiC 複合材料のピッカース圧痕は不明瞭であり、加重除去後の弾性回復が推測される。これ

表 1 マイクロビッカース硬度と破壊靱性

	マイクロビッカース硬度 (GPa)	破壊靱性値 ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
SiC 単体	26.1	4.0
カーボンナノチューブ (5vol%) /SiC 複合材料	20.5	4.4
SiC 被覆カーボンナノチューブ (5vol%) /SiC 複合材料	34.3	7.1

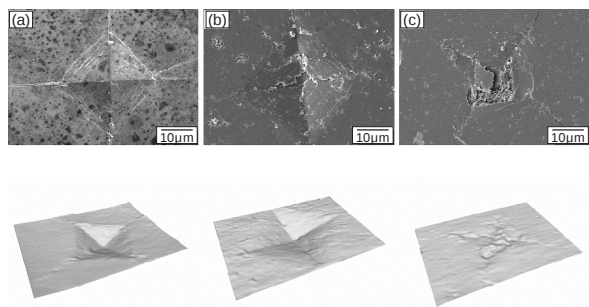


図 8 ビッカース圧痕の SEM 写真及び 3D イメージ
((a) : SiC 単体, (b) : カーボンナノチューブ/SiC 複合材料, (c) : SiC 被覆カーボンナノチューブ/SiC 複合材料)

はカーボンナノチューブと SiC マトリックスの密着性向上がもたらした結果である．未被覆のカーボンナノチューブを分散させた場合には大きな効果は見られない．圧入加重 9.8N で測定したビッカース硬度及び破壊靱性値を表 1 に示す．ビッカース硬度及び破壊靱性値への SiC 被覆カーボンナノチューブ添加の効果は明らかであり，わずか 5vol% の添加量でそれぞれ 34.3GPa , $7.1\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ に達している．

6 おわりに

非常に簡便な手法を用いてカーボンナノチューブに

代表される微細なカーボン材料に均一な SiC 被覆を施すことが可能であることを示した．SiC 被覆は各種マトリックスの強化材としてのカーボンナノチューブの有効性のみならず，カーボンナノチューブ単体での利用分野も拡大し得る．また，SiC 被膜表面を酸化してシリカ被膜にしてやることも可能である．カーボンナノチューブはダイヤモンドを凌ぐ熱伝導率を有しているとも言われており，極めて高い熱伝導率と電気絶縁性を共有する材料の創製も興味深い．

〔参考文献〕

- 1) 稲垣道夫, 菱山幸宥, ニューカーボン材料 (1994).
- 2) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature*, **318**, 162 (1985).
- 3) S. Iijima, *Nature*, **352**, 56 (1991).
- 4) 日経技術図書, ダイヤモンドツール (1987).
- 5) E. T. Thostensona, Z. Renb, T. W. Choua, *Composites Science and Technology*, **61**, 1899-1912 (2001).
- 6) Y. Miyamoto, T. Kashiwagi, K. Hirota, O. Yamaguchi, H. Moriguchi, K. Tsuduki, and A. Ikegaya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 73-76 (2003).
- 7) Y. Morisada, H. Moriguchi, K. Tsuduki, A. Ikegaya, and Y. Miyamoto, *J. Am. Ceram.*, **87**, 809-813 (2004).
- 8) T. Shimoo, F. Mizutaki, S. Ando, and H. Kimura, *J. Japan Inst. Metals*, **52**, 279-287 (1988).
- 9) Y. Saito, R. Mizushima, and K. Hata, *Surface Science*, **499**, 119-123 (2002).