

表面コーティング複合ナノ材料に関する研究

材料技術部門

耐熱性・耐酸化性に欠点のあるカーボンナノチューブ (CNT) に、耐熱性を持たせる目的で真空熱処理炉を用いてシリコン (Si) のコーティングを行い、高温曝露評価を行いました。その結果、1350°C高温曝露後でも CNT の特性を持つことが確認されたことから、得られた Si コーティング CNT は高温腐食などによる劣化が起きにくい材料として幅広い活用が期待できることがわかりました。

■ 垂直配向カーボンナノチューブ (CNT)

垂直配向CNT (=ナノ材料) は、電気伝導性、機械的強度、広大な表面積等のさまざまな特性を有する素材であり、多くの分野、例えば金属などの補強材料、燃料電池などの電極への応用が期待されています。前者のように補強材料としてCNTを使用する場合は、CNTの表面に金属との濡れ性及び分散性を向上させるための表面処理方法が提案されています。また後者のように電極として用いられるCNTは、酸化性雰囲気下で高温に加熱して使用する場合が多いのですが、CNTは表面がグラフェンシートであるため、高温、酸化性雰囲気下では燃焼または劣化してしまいます。

そこで、CNT表面へ耐熱性に優れた材料によるコーティングを施せば高温・酸化性雰囲気下で燃焼または劣化しない被覆CNTができるのではないかと考えました。本研究では、垂直配向CNTに真空加熱による固体元素の昇華現象を利用したSiコーティングを施し、高温 (1350°C) 大気中で曝露した後もCNTの構造を保つことが可能かどうかについて検討してみました。

■ Si コーティング実験概要

図1に示すように、CNTを垂直配向させたSi基板の上部をSi基板で覆い、蓋付きのタンタル (Ta) のるつぼに入れ、真空熱処理炉の熱処理室に入れて真空引きした後、1100°Cで10時間の熱処理を行いました。Siの融点は1427°Cですが、図2に示す蒸気圧曲線より、 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ Torrまで減圧すると1100°Cでも昇華現象を起こすことがわかります。昇華したSiはTaのるつぼ内のCNTにより効率よく

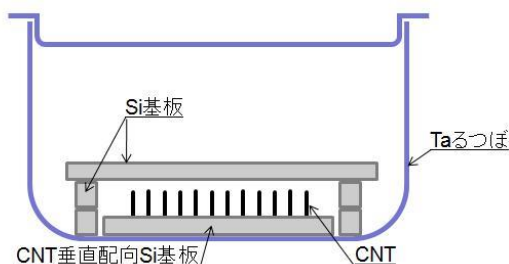


図1 Siコーティング実験

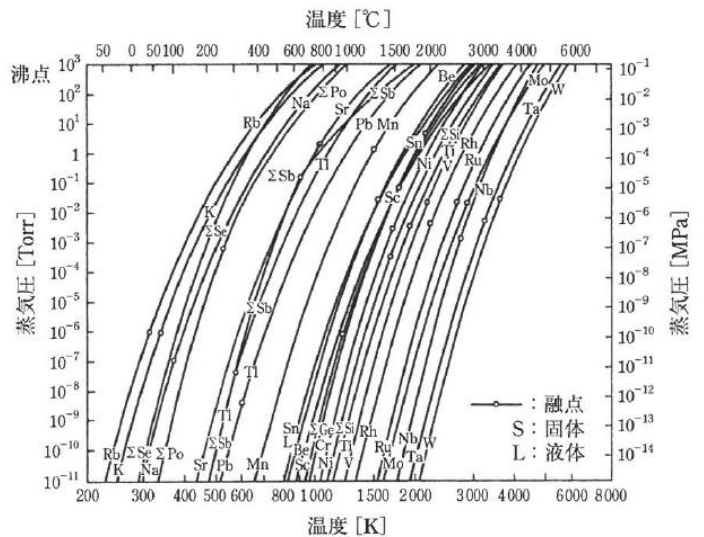
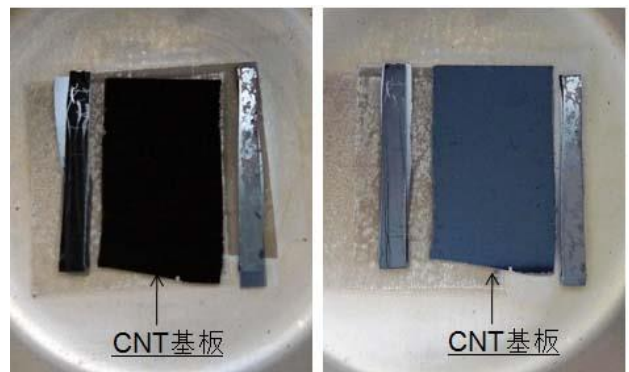


図2 温度-蒸気圧曲線



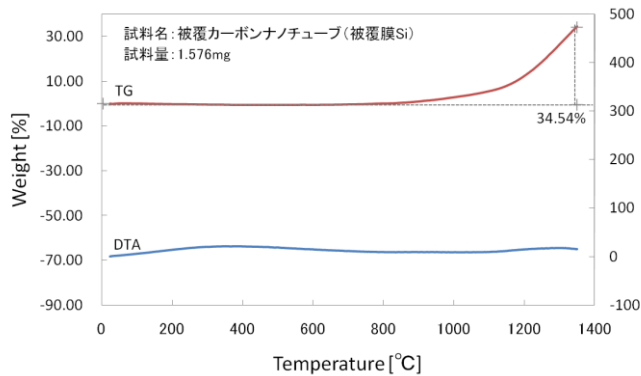
(a)熱処理前 (b)熱処理後

図3 光学観察結果

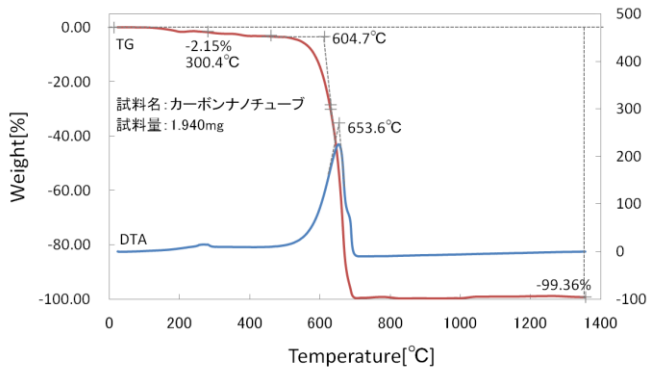
接触することができ、CNT表面にSiコーティング層を形成することが可能になると考えられます。以上の手法により得られたSiコーティングCNTは全面的に均一な灰色を呈しました。(図3)また、SEM観察で垂直配向形態が保たれていること、EPMA分析によりCNT全体がSiに覆われていることを確認しました。

■ TG-DTA 熱分析による高温曝露実験

SiコーティングCNTを1350°C付近まで大気中でTG-DTA熱分析を行った結果、DTAは変化なく、重量は850°Cから緩やかに増加し1350°Cで



(a) SiコーティングCNT



(b) CNT

図4 TG/DTA分析結果

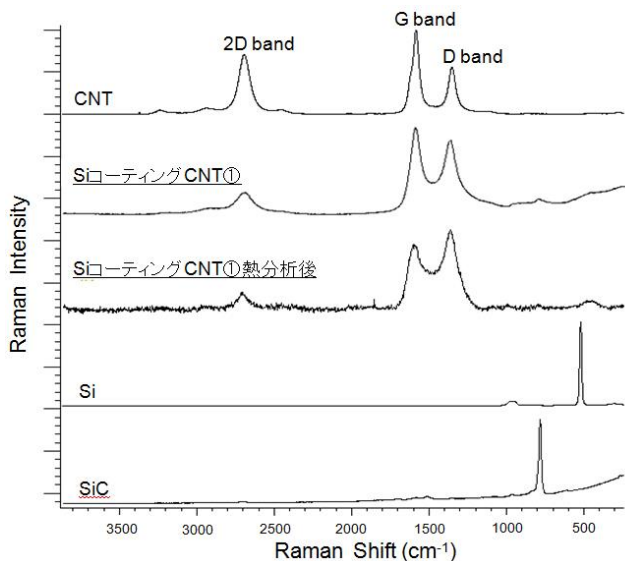


図5 ラマン分光分析結果

34.54%の増加が認められ、実験後は残渣を確認しました。(図4(a)) 一方、SiコーティングしていないCNTを同じ条件で熱分析を行ったところ実験後は無くなってしまいました。500°Cから700°Cまでの昇温で重量が大きく減少し、またその間でDTAに大きな発熱ピークが現れていたことから(図4(b))、CNTは酸素と反応して燃えてしまったことがわかりました。

次にCNT、SiコーティングCNT、SiコーティングCNTのTG-DTA熱分析後残渣のラマン分光

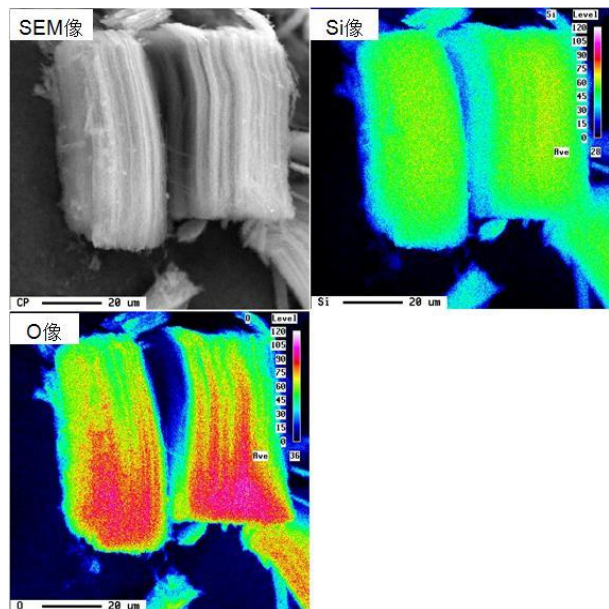


図6 SiコーティングCNTのTG/DTA分析後残渣のEPMA面分析結果

分析を行った結果、いずれもCNTの存在を示すDバンド、Gバンド及び2Dバンドが認められました。しかしG/D比についてCNT単体と比較しますと、SiコーティングCNTは低下し、SiコーティングCNTのTG/DTA熱分析後残渣は更に低下していたことから、加熱によりCNTの結晶性が低下していくことが考えられました。(図5)

SiコーティングCNTのTG-DTA分析後残渣は、EPMA分析の結果CNTの変形等は認められず垂直配向形態が保たれていることとTG/DTA分析後もCNT全体にSiが存在していることが確認されました。(図6)。

以上の結果より、垂直配向CNT基板をSi基板で覆い真空熱処理炉によって熱処理を行う方法でCNT全体に均一なSiコーティング層が形成できました。また、この方法により得られたSiコーティングCNTは、1350°Cの高温大気中に曝された後には結晶性は低下していましたが、CNTの構造を保っていることが確認できました。

■ 今後の展開

本研究により、垂直配向CNTへのSiコーティング条件が確立されました。また1350°Cまでの耐熱性を持つ複合ナノ材料が得られたことから、高温腐食などによる劣化が起きにくい電極材料への応用が考えられるなど幅広い活用が期待できます。今後は、複合ナノ材料で実際に電極を作成するなど、電極への応用を検討していく予定です。

長野県工業技術総合センター
 材料技術部門 金属材料部 牧村美加
 TEL:026-226-2012 FAX:026-291-6243
 E-Mail kogyoshiken@pref.nagano.lg.jp