カーボンナノチューブへの SiC 被覆とその応用

SiC Coating on Carbon Nanotubes and Its Applications

03125

研究代表者 大阪大学接合科学研究所 教授 宮 本 欽 生 Yoshinari Miyamoto

共同研究者 大阪大学接合科学研究所

大学院博士後期課程 森 貞 好 昭 Yoshiaki Morisada

A new SiC coating method on multi-walled carbon nanotubes has been developed by using the reaction between SiO vapor and carbon at 1250°C ~ 1450°C in vacuum. The growth mechanism of SiC layer was clarified. The SiC coating improved significantly the oxidation resistance of carbon nanotubes. SiC-coated carbon nanotubes were applied as reinforcements to wear resistant materials. Dense SiC-coated carbon nanotubes reinforced SiC composites were successfully fabricated by spark plasma sintering. These composites showed superior mechanical properties.

研究目的

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¹⁾。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。特に微細な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。多層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⁴⁾。SiC 被膜は溶融金属からカーボンナノチューブを保護し、表面形状を制御す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。本研究は SiO ガスを用いて多層カーボンナノチューブを蒸焼きにする簡便な SiC 被覆法を新たに開発し、カーボンナノチューブのより広い応用を目指している。

研究内容および成果

1. 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。Fig. 1 に示すように、アルミナ坩堝の下部に SiO 顆粒を配置し、その上にカ

Fig.1 Assembly for the SiC coating of diamond particles.

Fig.2 TEM photograph of the SiC-coated MWCNTs treated at 1350 °C for 15 min with carbon source.

ーボンフェルトを介して多層カーボンナノチューブを挿入する。これを目的の被覆温度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、SiO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。Fig. 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。

2. ナノSiC被膜生成機構

Fig. 3に1350℃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SiO顆粒と多層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、Fig. 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℃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、次のような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ガスと多層カーボンナノチューブの表面が反応することで薄いSiC層が形成される。

Fig.3 SEM photographs of the SiC-coated MWCNTs treated with carbon source (a) and without carbon source (b) at 1350℃ for 15min.

Fig.4 XRD patterns of the SiC-coated MWCNTs treated with carbon source (a) and without carbon source (b) at various temperatures for 30 min. $\blacktriangle$: MWCNTs $\bullet$: β -SiC $\blacksquare$: α -SiC

Fig.5 TG curves for the SiC-coated MWCNTs heated at 650 °C in air. The coating was conducted at various temperatures from 1250°C to 1550°C.

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 ガスは反応 (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、反応 (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反応 (2) の進行を促進する (反応 (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、基本的には反応 (1) によって SiC 被膜が形成される。

このように、本法は転換法と 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。

3. ナノ SiC 被覆カーボンナノチューブの耐酸化特性

Fig. 5 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。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。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⁵⁾、10 秒間の酸化で完全に消失していた。また、側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

Fig.6 SEM and 3D images of the indentation: (a) monolithic SiC, (b) MWCNTs/SiC composite, (c) SiC-coated MWCNTs/SiC composite.

Table 1 Effect of test load on the microhardness and fracture toughness.

Materials	Microhardness (GPa)		Fracture toughness (MPa·m ^{1/2})	
	<9.8N>	<19.6N>	<9.8N>	<19.6N>
Monolithic SiC vol%	26.1	25.5	4.0	4.8
MWCNTs (5 vol%)/SiC	20.5	25.8	4.4	4.6
SiC coated MWCNTs (5 vol%)/SiC	34.3	30.6	7.1	5.4

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ていない。

4. 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。Fig. 6にSPSにより1800℃で高密度焼結した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複合材料におけるビッカース圧痕の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単体のビ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複合材料のビ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Table 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，7.1MPa·m^{1/2}に達している。

今後の研究の見通し

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, 菱山幸寿, 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) E.T. Thostensona, Z. Renb, T.W. Choua, *Composites Science and Technology*, **61**, 1899-1912 (2001).
- 5) Y. Saito, R. Mizushima, and K. Hata, *Surface Science*, **499**, 119-123 (2002).

本助成金による主な発表論文

- 1) Y.Morisada, M. Maeda, T.Shibayanagi and Y.Miyamoto, "SiC coating on MWCNTs", *J.Ceram. Soc. Jpn., Suppl.* 112-1, PacRim5 Special Issue, 112, S51-S53 (2004).
- 2) Y.Morisada, M. Maeda, T.Shibayanagi and Y.Miyamoto, "SiC Coating on Multi-walled Carbon nanotubes and Its Oxidation Resistance", *J.Am. Ceram.Soc.*, **87**, 804-08 (2004).
- 3) Y.Morisada and Y.Miyamoto, "SiC-coated Carbon Nanotubes and Their Application as Reinforcements for Cemented Carbides", *Mat. Sci. & Eng. A*, **381**, 58-62 (2004).
- 4) Y.Morisada, Y.Takaura, K.Hirota, O.Yamaguchi and Y.Miyamoto, "Mechanical Properties of SiC Composites Incorporated SiC-coated Multi-walled Carbon Nanotubes", *J.Am.Ceram.Soc.*, to have been submitted.