

導電性ナノカーボン / セラミックス複合体の研究動向と 炭素構造制御による材料設計

舟橋由晃・辛 韻子・加藤邦彦・白井 孝

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター
〒466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町

Review of Nano-Carbon/Ceramic Composites as Electroconductive Ceramics and Materials Design with Control Carbon Structure

Yoshiaki Funahashi, Yunzi Xin, Kunihiro Kato, Takashi Shirai

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya, Aichi 466-8555, JAPAN

Nano-carbon ceramic composites have attracted much attention due to excellent properties such as electrical, thermal, and mechanical properties. Carbon structure of the composites is one of the serious factors for realizing improvement of the properties. In this article, we review research of nano-carbon/ceramic composites with a focus on carbon structure. Moreover, we introduce our recent research about graphene/ceramic composites fabricated by reductive sintering of gel-cast green body. We have succeeded in tuning the carbon structure of the composites by controlling the polymer structure of gel-cast green body. In addition, we summarize the electrical property of graphene/ceramic composites with recent research including semi-conductive property.

Keywords: Gel-casting, Reductive sintering, Nano-carbon/ceramic composite, Electrical property

1. ナノカーボン / セラミックス複合体

ナノカーボン / セラミックス複合体はその優れた電気^[1-6]・熱^[7,8]・機械^[9,10]的特性のために、電磁波吸収体^[1-3] やリチウムイオン電池^[4-6]、熱エネルギー貯蔵体^[7,8]、防弾板^[9]、切削工具^[10]のように工業的に様々な用途で応用され、研究が進められている。第二相となる炭素フィラーとしてはカーボンナノチューブ (CNT)^[3,11,12] やダイヤモンド^[13,14]、グラフェン^[15-17] が用いられている。特に、CNT やグラフェンはその比表面積やアスペクト比の高さよりパーコレーションの形成に優位であり、ナノカーボン複合導電性セラミックスのフィラーとして用いられている^[11,16,17]。しかし、ナノカーボン / セラミックス複合体における問題点として、炭素フィラーの van der Waals 力と大きい比表面積に起因した強い凝集性が挙げられる。これによって複合体中において適切に分散されず、パーコレーション形成が阻害されるため、炭素の分散性向上のための手法が種々検討されている。近年主要な分散手法としてはボールミル^[11,18] や超音波処理^[3,11,16,19]、酸処理による炭素の表面修飾^[3,16,20] が挙げられる。しかし、これらの手法では炭素構造に欠陥を形成する懸念があり、炭素構造中の欠陥は各特性を低下

させる恐れがある。一般的に、炭素構造の解析手法の一つとしてラマンスペクトルが用いられる。主に解析されるバンドは D-band と G-band、2D-band の3つである。G-band は炭素構造中の六方格子の対称性に起因した一次ラマンバンドであり、2D-band は二重共鳴に起因するバンドである^[21]。この時、2D-band は Fig. 1 のようにグラフェンの層数に依存し、単層のグラフェンでは G-band と 2D-band の強度比 I_{2D}/I_G が 2 となり、層数の増加に伴って I_{2D}/I_G は減少する^[22]。加えて、D-band は高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) のような高い配向性をも

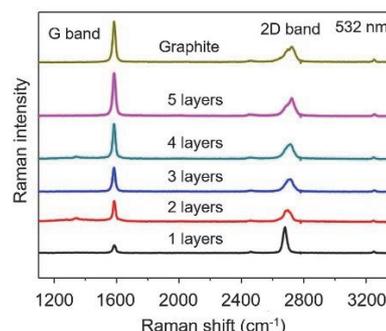


Fig. 1 Comparison of Raman spectra for few-layer graphene^[22]

つ炭素には見られないが、熱分解性黒鉛では特にエッジ面にて検出される^[21]。炭素構造中の乱れや欠陥構造に起因したバンドであるため、D-bandとG-bandの強度比 I_D/I_G が欠陥の指標となる黒鉛化度として用いられる。

ボールミルの場合、ミリング時にかかる応力によって炭素構造の破壊が起こる。Fig. 2にボールミル時間に対する複合体中におけるラマン分光スペクトルを示す^[18]。ボールミルの前後でグラフェンの分散性が向上する一方で I_D/I_G は1.08から1.46へ増加し、欠陥構造が増加していることが分かる。1.5時間から5時間にミリング時間を長くしても I_D/I_G は1.46から1.42と欠陥構造にほとんど変化が無いが、これはグラフェンシートがアルミニウム粒子内へ埋め込まれたために更なる構造破壊から保護されたと考えられる。

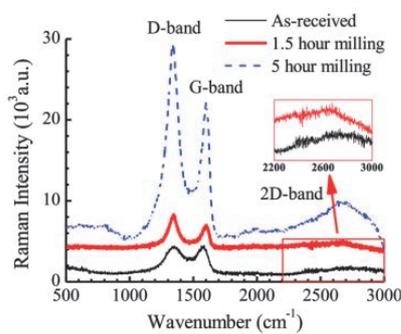


Fig. 2 Raman spectra of the milled powder at different milling times^[18].

超音波処理はFig. 3に示すように、溶媒中に炭素フィラーを混合し、超音波をかけることでキャビテーションや気泡の崩壊によってフィラーを分散させることができる。しかし一方で、凝集体の分散や剥離の段階で炭素構造へのダメージを生じやすい。Baigら^[19]によると、超音波処理時間と振幅の増加に伴いせん断力が増加することでグラフェンの剥離が生じるが、結果として再凝集のために層数は増加している。また、Fig. 4に示すように処理時間と振幅の増加によってグラフェンの断片化が

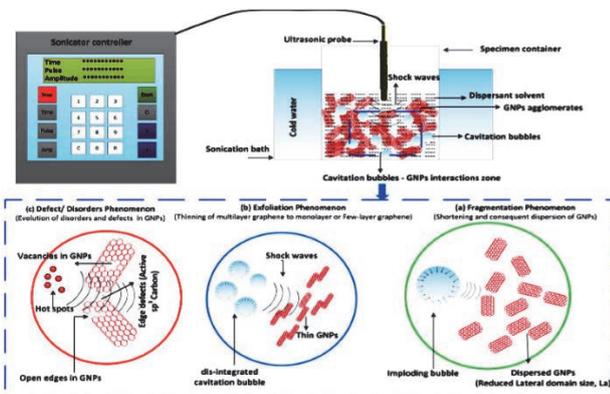


Fig. 3 Schematic illustration of the tip sonication processing adopted, and parameters are affecting GNPs dispersion in a solvent and with resultant phenomena's^[19].

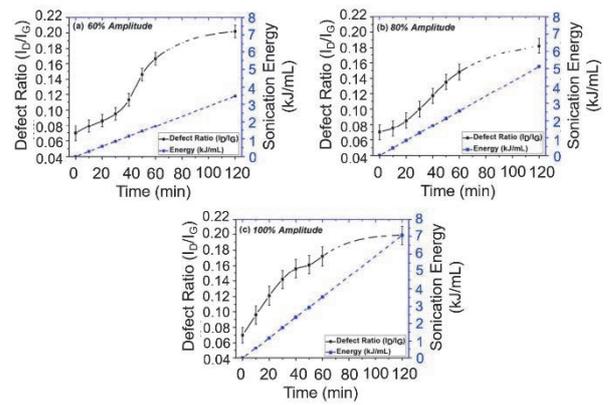


Fig. 4 Defect density quantification analysis of sonicated samples.^[19]

見られ、エッジ欠陥として欠陥比率の増加に寄与している。エッジ面の生成については超音波処理により発生するホットスポットが原因として挙げられている。

酸処理においては表面修飾による化学状態の変化のために炭素構造に影響が生じることが考えられる。実際にGómezらの報告によると、スルホン酸処理により分散性の向上が見られたが、酸化種が修飾されたことで I_D/I_G 比の増加に加えて、Fig. 5のTEM像に示すような形態的な損傷についても確認された^[20]。

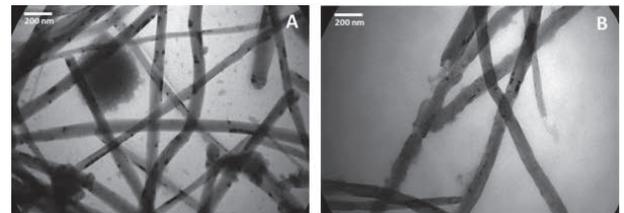


Fig. 5 TEM micrographs of (A) pristine MWCNT and (B) acid-treated MWCNT^[20].

以上のように、従来手法においては炭素の分散性向上のために前処理を行うことで炭素構造中に欠陥が生じるため、複合体中に炭素が均一に存在し、かつ炭素構造に影響を及ぼさない作製手法が求められる。

2. ゲルキャスト成形体を用いたナノカーボン/セラミックス複合体の開発

我々はナノカーボン/セラミックス複合体を作製するために、ゲルキャスト法と還元焼成を組み合わせる手法を用いている^[23-27]。本手法では、ゲルキャスト法により成形体中に生成されたポリマーを炭素前駆体として還元焼成することで、系内に均一にナノカーボンが生成された複合体を作製することができる。また、還元焼成によってポリマーが炭素化されるため、炭素分散のための前処理の必要が無い。さらに、従来手法で問題となる前処理による炭素構造へのダメージを受けないため、ナノカーボン/セラミックス複合体の作製手法と

しては優位な手法である。

本手法による複合体の作製フローを Fig. 6 に示す。まず、ゲルキャスト成形体を作製する。セラミックス粉末と分散剤、有機モノマーと架橋剤をそれぞれ水中でボールミルにて混合することでスラリーを作製する。これに重合開始剤を添加することで進行するモノマーの重合反応によりゲルポリマーを生成する。これによりスラリー中に分散させたセラミックス粒子を保持した湿潤成形体を得られる。焼成には、湿潤成形体を調湿乾燥して得られた乾燥成形体を用いる。続いて、ナノカーボン/セラミックス複合体を作製する。作製した成形体を事前乾燥した後にアルゴン雰囲気下で焼成する。これにより、成形体中のポリマーが炭素化され、セラミックスマトリクス中に均一かつナノサイズの炭素が生成されたナノカーボンセラミックス複合体を作製する。この時生成された炭素は、粒子表面や粒子間に十数から数十 nm で存在することが確認されている [26, 28]。

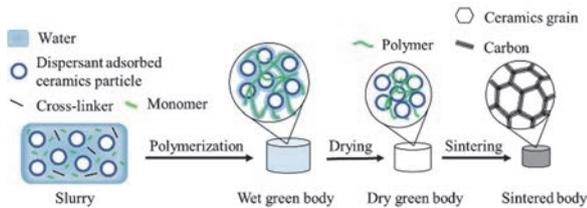


Fig. 6 Scheme of fabrication process of nano-carbon/ceramics composite.

本手法により得られる複合体中の炭素構造について、ラマンスペクトルを用いた解析によりグラフェン構造をもち、かつ高い黒鉛化度を示すことが確認されている [23, 24, 26, 27]。これは前駆体となるポリマーが易黒鉛化性炭素となることや、セラミックスマトリクスによる効果であると考えられている。

本手法で炭素前駆体として用いるポリマーは主にメタクリルアミド (MAM) 系ポリマー [23-25, 28] とエポキシ系ポリマー [26, 27] である。ラマンスペクトルより解析した I_D/I_G については、アルミナをマトリクスにしたナノカーボン複合体では MAM 系 [23] とエポキシ系 [25] のどちらにおいても 0.20 程度と高い黒鉛化度を示す。一般的に、易黒鉛化性炭素は脂肪族化合物から得られ、反対に芳香族化合物からは難黒鉛化性炭素が得られることが知られている。本手法により得られた成形体中のポリマーは脂肪族化合物であり、易黒鉛化性炭素となるために高い黒鉛化度をもつグラフェンが得られたと考えられる。

ゲルキャスト成形体を用いることに対する利点の一つとして、ポリマーへの前処理やポリマー構造を調整することで最終生成物であるグラフェン/セラミックス複合体中の炭素構造を制御が可能なが挙げられる。

Xin らはゲルキャスト成形体中のポリマーにヨウ素処

理することで炭素収率の増加と黒鉛化度の向上に成功している [24]。ヨウ素処理されたポリマーを用いた還元焼結より作製したグラフェン/セラミックス複合体のラマンスペクトルと黒鉛化度を Fig. 7 に示す [29]。In-situ DRIFT (拡散反射赤外吸収) 法を利用することにより、ヨウ素処理により黒鉛化度が促進されたメカニズムについて下記のように考察した。ヨウ素がドーピングされることでポリマー中の N 原子と電荷移動錯体が形成され、ポリマー中の水素と結合したヨウ化水素として焼成中に除去される。その際、隣接する分子鎖間で部分的に架橋され、結果として sp^2 炭素結合のネットワークが形成される。このように、前駆体となる成形体中のポリマーが最終生成物であるナノカーボン/セラミックス複合体の炭素構造に影響する。

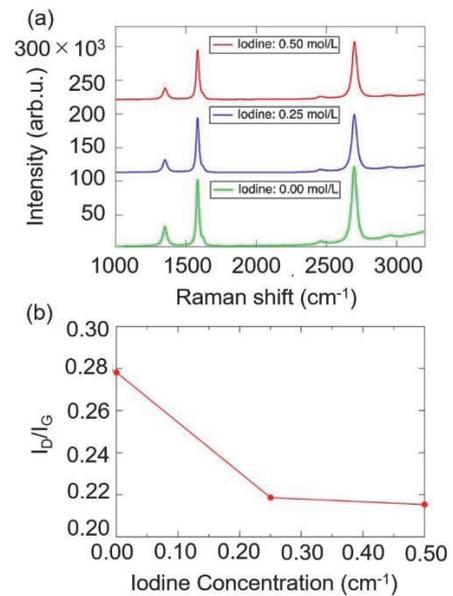


Fig. 7 (a) Raman spectra and (b) I_D/I_G of graphene/alumina composites [29].

モノマー/架橋剤比を調整して作製した成形体を前駆体とし、作製したグラフェン/セラミックス複合体のラマンスペクトルと黒鉛化度を Fig. 8 に示す [24]。架橋剤の比率が高くなるほど架橋度が増加し、それに伴い焼成後の黒鉛化度が向上、つまり欠陥の少ない炭素が生成される。架橋されたポリマーの熱分解において、解重合反応が開始される際に分解反応が架橋点にて止まることで

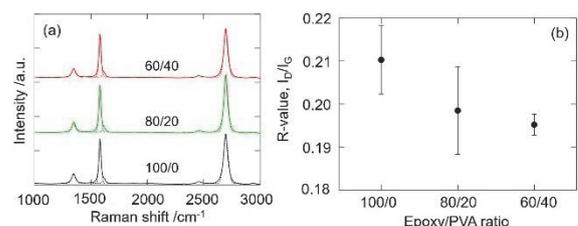


Fig. 8 (a) Raman spectra and (b) I_D/I_G of graphene/alumina composites [26].

ラジカルが分子内に留まり、モノマーの揮発が終了することが報告されている^[31]。ゲルキャスト法において架橋剤の調整により架橋度を増加させることで、熱分解過程において揮発性低分子化合物の分解を抑えることができる。これによって炭化時により多くの炭素結合が形成され、欠陥の少ない炭素構造が形成される。

高分子構造が最終生成物であるグラフェンの炭素構造へ影響を及ぼすことについて、数百度で焼成した時点での炭素（グラフェン前駆体炭素）の欠陥構造が、最終的に生成される複合体中の黒鉛化度に影響されるためと考えられる。エポキシモノマー 3 種を用いて、600°C と 1600°C にてそれぞれ焼成して試料を作製し、ラマンスペクトルより解析した黒鉛化度を Fig. 8 に示す^[27]。CM5, CM6, SM5, SM6 は多官能モノマーである M5 と M6 をそれぞれ用いた 600°C での仮焼体（CM5, CM6）と 1600°C での焼結体（SM5, SM6）であり、CB8 と SB8 は二官能モノマー B8 を用いた仮焼体と焼結体である。使用したモノマーにおいて炭素構造に差が現れるのは、モノマー分子中のエーテル結合に起因した酸素原子の含有量やモノマーの官能基数より決定される架橋点の数が影響を及ぼしている。実際、類似の構造をもつ高分子であるポリエチレンオキサイドの非酸化雰囲気での熱分解では、分子中の酸素原子から低分子量揮発成分が発生していることが報告されている^[30]。また、官能基数が多くなることで反応後のポリマーにおける熱安定性が高くなり、炭素収率が増加する^[31]。このようにポリマー構造はグラフェン前駆体炭素の炭素構造を決定する要因の一つとなる。前駆体炭素の構造は最終生成物であるグラフェンの炭素構造に影響していることが Fig. 9 より分かる。つまり、ポリマー構造を制御することでグラフェン前駆体炭素の構造制御が可能であるため、グラフェン/セラミックス複合体中の炭素構造を制御することができる。

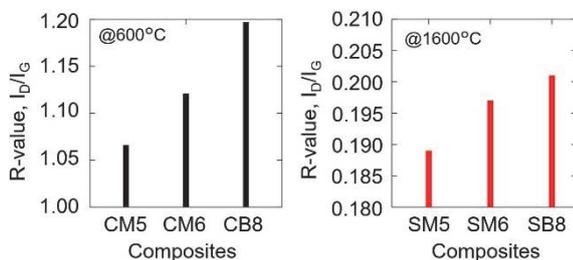


Fig. 9 I_D/I_G of calcinated bodies and sintered bodies^[27].

以上のように、ポリマー複合セラミックスを用いたナノカーボン/セラミックス複合体の作製にはポリマーの分子構造が重要な要素の一つとなる。ゲルキャスト法を用いた本手法では、モノマーの分子構造と架橋剤の添加量によってポリマーの構造を制御でき、最終生成物となるグラフェン/セラミックス複合体中の炭素構造

を制御することが可能である。しかし、易黒鉛化性炭素から生成される高い黒鉛化度をもつ炭素は生成のために約 1500-2000°C が必要である。対して、本手法により得られる炭素は更に低温である 1200-1600°C 程度で生成することができる。これは、セラミックスマトリクスに起因した効果であると考えられる。アルミナをマトリクスとしたゲルキャスト成形体において数百度で生成される炭素について、ゲルポリマーのみと比較してゲルキャスト成形体の焼成により得られる炭素はアミド基の残存が確認されている^[33]。これは、ポリマーの炭素化においてセラミックスマトリクスの影響が存在することを示している。実際、アルミナとジルコニアをそれぞれマトリクスとして同様のポリマーを用いた時に黒鉛化度として影響が現れており、セラミックスマトリクスによる効果が存在すると考えられる^[25]。Shirai らはこの現象について、触媒黒鉛化の効果の内、炭素の溶解・再沈殿による G 効果と炭化物の生成・分解による T 効果によるものと報告している^[33]。また、Kato らは焼成温度に対する黒鉛化について議論しており、セラミックスマトリクス中の焼結時に生じる局所的な圧力がグラフェンの配向に影響していると報告している^[34]。我々はアルミナ粒子における粒度配合によるグラフェン/アルミナ複合体の炭素構造への影響について検討を行っており、粒子間隙による黒鉛化度の影響やセラミックス粒子表面の化学構造が関与する可能性について報告している^[35]。

以上のように、本手法により得られるグラフェン/セラミックス複合体はポリマーとセラミックスマトリクスから様々な要因により黒鉛化が促進されていることが考えられ、詳細な反応機構を含めて更なる調査が求められる。

3. グラフェン/セラミックス複合体の電気特性

ゲルキャスト成形体を還元焼成することで得られたグラフェン/セラミックス複合体は従来手法により作製された複合体より高い導電率を示す。アルミナをマトリクスとして 1600°C で焼成することで作製したグラフェン/アルミナ複合体では、約 2.5-5.7 S/cm の導電率を示す複合体が得られる^[23, 26]。これは、より均一に生成された炭素ネットワークに加えて、破壊の少ない形態かつ欠陥の少ない炭素構造に起因している。さらに、グラフェンの欠陥構造に起因した半導体特性発現のため、近年ではグラフェン/セラミックス複合体においても半導体特性について検討が行われている^[23-27, 36]。グラフェン/セラミックス複合体の半導体特性においてはグラフェン中の欠陥構造とマトリクスによる元素ドーピングに起因している。

Fan らはグラフェンの添加量が増加するほど Hall 係数が減少し、添加量が一定量を超えると p 型半導体から n 型半導体となることを報告している^[36]。これは、グラフェン層の厚みが増加することでアルミナマトリク

ス表面からのドーピングによる影響が受けにくくなったためである。

ゲルキャスト成形体を還元焼成することで作製したグラフェン複合アルミナでは、p型半導体特性の発現が確認されている^[23-26]。XinらはXPSにて炭素の結合について解析を行い、マトリクス中の金属元素と炭素の結合を確認しており^[24, 25]、グラフェンの欠陥構造とマトリクスのドーピングがキャリア密度とキャリア移動度に影響を及ぼしていると報告している^[25]。グラフェン中の欠陥構造による影響について、Fig. 7とFig. 10より複合体中の炭素構造のみが変化する場合、炭素構造における欠陥が多くなることでキャリア密度の増加が見られる一方で、キャリア移動度は減少することが分かる^[26]。

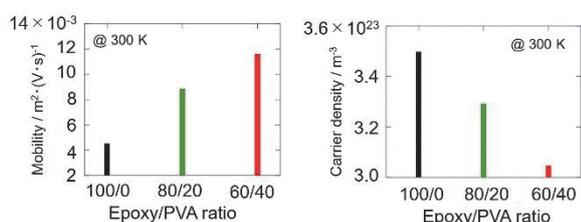


Fig. 10 Carrier mobility and carrier density of graphene/alumina composites^[26].

以上を踏まえると、グラフェン/セラミックス複合体の電気特性を制御するためには、グラフェンにおける炭素構造中の欠陥とマトリクスを含めた材料設計が重要となる。ゲルキャスト成形体の還元焼成により作製するグラフェン/セラミックス複合体は高分子構造やマトリクスによって炭素構造中の欠陥を制御することができる。また、マトリクスによる元素ドーピングによる効果も期待されるため、本手法は電気特性制御のための材料設計が行いやすい。

4. まとめ

ナノカーボン/セラミックス複合体における、炭素フィラーの分散手法とともに、懸念される問題点の一つである、炭素構造に及ぼされる欠陥の生成についてまとめた。利点の一つとして事前分散の必要が無く、欠陥の少ないナノカーボンを生成するための手法として我々が用いているゲルキャスト成形体を還元焼成する手法を、近年行われている研究とともに紹介した。本手法を用いることで複合体中の炭素構造の制御を容易にし、優れた電気特性をもつグラフェン/セラミックス複合体の作製に成功している。さらに精密な炭素構造制御の実現のため、セラミックスマトリクスによる影響についてメカニズムを解明することが求められる。本手法により作製されたナノカーボン/セラミックス複合体によって、電気特性向上のための材料設計をはじめ、新たな機能性材料のための開発が期待される。

引用文献

- [1] R. L. Menchavez, M. Fuji, H. Takegami, M. Takahashi, *Mater. Lett.*, 61 (2007) 754–756.
- [2] M. S. Cao, W. L. Song, Z. L. Hou, B. Wen, J. Yuan, *Carbon*, 48 (2010) 788–796.
- [3] M. M. Lu, W. Q. Cao, H. L. Shi, X. Y. Fang, J. Yang, Z. L. Hou, H. B. Jin, W. Z. Wang, J. Yuan, M. S. Cao, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 10540–10547.
- [4] S. Ding, D. Luan, F. Y. Boey, J. S. Chen, X. W. D. Lou, *Chem. Commun. Camb.*, 47 (2011) 7155–7157.
- [5] D. Wang, R. Kou, D. Choi, Z. Yang, Z. Nie, J. Li, L. V. Saraf, D. Hu, J. Zhang, G. L. Graff, J. Liu, M. A. Pope, I. A. Aksay, *ACS Nano*, 4 (2010) 1587–1595.
- [6] D. Wang, D. Choi, J. Li, Z. Yang, Z. Nie, R. Kou, D. Hu, C. Wang, L. V. Saraf, J. Zhang, I. A. Aksay, *J. Liu, ACS Nano*, 3 (2009) 907–914.
- [7] M. Zhou, H. Bi, T. Lin, X. Lü, D. Wan, F. Huang, J. Lin, *Carbon*, 75 (2014) 314–321.
- [8] M. Zhou, T. Lin, F. Huang, Y. Zhong, Z. Wang, Y. Tang, H. Bi, D. Wan, J. Lin, *Adv. Funct. Mater.*, 23 (2013) 2263–2269.
- [9] R. Alexander, T. S. R. C. Murthy, K. V. Ravikanth, J. Prakash, T. Mahata, S. R. Bakshi, M. Krishnan, K. Dasgupta, *Ceram. Int.*, 44 (2018) 9830–9838.
- [10] Z. Li, J. Zhao, J. Sun, F. Gong, X. Ni, *Ceram. Int.*, 43 (2017) 11421–11427.
- [11] S. Yoshino, J. Tatami, T. Wakihara, T. Yamakawa, H. Nakano, K. Komeya, T. Meguro, *J. Ceram. Soc. Japan*, 119 (2011) 70–75.
- [12] C. E. Athanasiou, H. Zhang, C. Ramirez, J. Xi, T. Baba, X. Wang, W. Zhang, N. P. Padture, I. Szlufarska, B. W. Sheldon, *Carbon*, 163 (2020) 169–177.
- [13] T. P. Nguyen, Y. Pazhouhanfar, S. A. Delbari, Q. V. Le, S. Shaddel, A. S. Namini, M. Shokouhimehr, M. S. Asl, *Diam. Relat. Mater.*, 106 (2020) 107828.
- [14] V. H. Nguyen, S. A. Delbari, M. S. Asl, Q. V. Le, M. Shokouhimehr, A. S. Namini, M. Mohammadi, *Ceram. Int.*, 47 (2021) 449–460.
- [15] Y. J. Huang, C. L. Wan, *J. Adv. Ceram.*, 9 (2020) 271–291.
- [16] I. Momohjimoh, N. Saheb, M. A. Hussein, T. Laoui, N. Al-Aqeeli, *Ceram. Int.*, 46 (2020) 16008–16019.
- [17] M. Hrubovčáková, E. Múdra, R. Bureš, A. Kovalčíková, R. Sedlák, V. Girman, P. Hvizdoš, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 40 (2020) 4818–4824.
- [18] M. Bastwros, G. Y. Kim, C. Zhu, K. Zhang, S. Wang, X. Tang, X. Wang, *Composites: Part B*, 60 (2014) 111–118.
- [19] Z. Baig, O. Mamat, M. Mustapha, A. Mumtaz, K. S. Munir, M. Sarfraz, *Ultrason. Sonochem.*, 45 (2018) 133–149.

- [20] S. Gómez, N. M. Rendtorff, E. F. Aglietti, Y. Sakka, G. Suárez, *Appl. Surf. Sci.*, 379 (2016) 264–269.
- [21] G. Yang, L. Li, W. B. Lee, M. C. Ng, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, 19 (2018) 613–648.
- [22] Y. Liu, Z. Liu, W. S. Lew, Q. J. Wang, *Nanoscale Res. Lett.*, 8 (2013) 335.
- [23] Y. Xin, T. Kumazawa, M. Fuji, T. Shirai, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 39 (2019) 1730–1734.
- [24] Y. Xin, Y. Takeuchi, M. Hattori, T. Shirai, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 39 (2019) 4440–4444.
- [25] Y. Xin, Y. Takeuchi, T. Shirai, *Ceram. Int.*, 47 (2021) 23670–23676.
- [26] Y. Funahashi, Y. Xin, K. Kato, H. H. Nguyen and T. Shirai, *J. Adv. Ceram.*, 11 (2022) 523–531.
- [27] Y. Funahashi, Y. Xin, K. Kato, H. H. Nguyen and T. Shirai, “Effect of Monomer Structure on Carbonization Process of Gel-cast Green Body and Electrical Property of Sintered Body”, *J. Ceram. Soc. Japan*, in press.
- [28] R. L. Menchavez, M. Fuji, M. Takahashi, *Adv. Mater.*, 20 (2008) 2345–2351.
- [29] S. Matsushita, M. Kyotani, K. Akagi, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 17977–17992.
- [30] F. Mohtadizadeh, M. J. Zohuriaan-Mehr, B. S. Hadavand, A. Dehghan, *Prog. Org. Coat.*, 89 (2015) 231–239.
- [31] K. Pielichowski, K. Flejtuch, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 73 (2005) 131–138.
- [32] G. F. Levchik, K. Si, S. V. Levchik, G. Camino, C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.*, 65 (1999) 395–403.
- [33] T. Shirai, T. Kato, M. Fuji, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 33 (2013) 201–206.
- [34] T. Kato, T. Shirai, M. Fuji, M. Takahashi, *J. Ceram. Soc. Japan*, 117 (2009) 992–995.
- [35] 舟橋 由晃, 辛 韵子, 加藤 邦彦, 白井 孝, “粒子配合を制御したゲルキャスト成形体の還元焼結における黒鉛化挙動”, *日本セラミックス協会 第35回 秋季シンポジウム*, 2022年9月.
- [36] Y. Fan, W. Jiang, A. Kawasaki, *Adv. Funct. Mater.*, 22 (2012) 3882–3889.