

実施課題名：カーボンナノファイバーの結晶微細構造の解析に関する研究

実施課題番号：2006A0129

実験責任者：株式会社ジェムコ研究開発センター 今井浩之

共同実験者：三菱マテリアル株式会社総合研究所 土屋 新

使用ビームライン：BL19B2

実験結果：

1. 緒言

カーボンナノファイバーは、次世代材料として半導体、エネルギー、ディスプレイ材料、樹脂成形品、など多くの分野への応用が期待されている。このカーボンナノファイバーの構造には、層構造から大きく単層型、二層型、多層型に分類されるが、特に多層型については気相合成法によって安価に大量合成することが可能であることから広範な汎用用途が期待される。弊社では多層型カーボンナノファイバーに着目して大量生産技術を確立し、それを樹脂に混合した「樹脂コンパウンド」あるいは各種溶媒に単分散した「インク、塗料」の製品化に成功し、特に電気伝導性、熱伝導性、補強性を有する樹脂製品、透明導電フィルム、電池用添加剤、などで良好な特性を得られることがわかった。

ところでこれまでの経験から、カーボンナノファイバーの製造条件が異なる場合、最終商品の特性に影響を及ぼすケースもあった。例えば、樹脂製品であれば導電性や樹脂強度など、インクであれば分散安定性など、塗膜であれば導電性、透明性やヘーズ値（曇り度）など、電池材料であれば内部抵抗、高率放電特性やサイクル特性などへの影響が挙げられる。これらの物性は、カーボンナノファイバーの結晶構造に起因することが考えられる。TEM の観察結果からは、これらサンプルの結晶構造乱れの状態に差異があることが、電子線回折の広がりによって推測はされるものの、TEM はカーボンナノファイバーの全体ではなくごく一部を評価しているにすぎず、また数値化も困難であるなど、マクロな評価には不十分である。

そこで本研究の目的は、異なる製造条件で作成したカーボンナノファイバーについて、X線強度が十分に強く高度に平行光である放射光により、微弱な回折まで測定し、これを利用して構造パラメータを解析することで結晶状態の数値化を検討すること、さらには諸物性との相関関係を明らかにし、解析手法としての有用性を検討することとした。

2. 実験条件

2.1 試料

サンプルには製造条件の異なるカーボンナノファイバーを用いた。サンプルの物性を表1に示す。これらサンプルは、Fig.1のTEM写真で示すよう中空の筒状

多層構造である。また標準対象物質としてシリコンの粉末（平均 20 μm 程度、Si99.99%以上）を準備した。

2.2 試験条件

リンデマンキャピラリ(0.5mm)に上記サンプル粉末を充填して測定した。X線波長は1 、イメージングプレートを用いて回折線を検出した。照射時間は時間あたりに得られる強度が試料により異なったため、十分な強度を得られるよう試料によって、5分から30分と変えることにより精度を高めた。

2.3 解析

カーボンナノファイバーの構造的特長である結晶子の大きさ、面間隔、積層厚（層の枚数）積層秩序の数値化について検討した。一般的には、グラファイト材料など大粒径で高結晶材料を基準として結晶性の数値化が通常のX線回折を解析することで得られる（学振法と呼ばれる）。この手法を応用し、結晶子の大きさ L_a, L_c , およびひずみなどを計算する。積層秩序は(002) (004)等、(001)面に由来する回折の強度比をパラメータとして推定することとした。また、面間隔は(001)面に由来する回折の散乱角より推定する。積層厚は(002) (004)等の回折の線幅からシェラーの式に従って推定することとした。

3. 実験結果

得られた回折結果を Fig. 2 に、また比較として通常のX線回折装置(CuK 線)で測定した結果を Fig. 3 に示す。これまで実験室のX線解析では十分に現れなかった(002), (10), (004), (11), (20)、試料によっては(006)のピークまで明確に検出されるなど、放射光を用いることによって期待したとおりの精度の高い解析結果を極めて短時間のうちに得られた。また、通常のX線回折ではまったく差異の見られない(002)のピークでも、個々の試料により、半値価やピーク高さなどわずかな違いがあることが明確に現れた。

ついで、得られた解析結果をもとに結晶性の数値化を試みた。一般的にCVD法で作られる多層型カーボンナノファイバーは、理想的な単結晶CNTではない。六角網面構造による積層体ではあるが、積層角度、積層秩序、結晶単位の大きさ、面間隔、大きさ、積層厚さなどが様々な形態で存在していることが示唆される。これら構造の微妙な差異の判別は Fig. 3 に示すように、通常のX線回折装置(CuK 線)で得られず、数値化は困難であった。しかし、今回放射光によって得られた回折データは、十分解析するに値する質を有しており、得られた回折データから結晶子サイズおよび面間隔を学振法に基づいて算出した。これらの結果を表2に示す。結晶子サイズについては、どのサンプルもせいぜい数十 と極めて小さく、サンプルによって傾向が見られた。面間隔については、理想的なグラファイトの面間隔と比較して若干大きく、またサンプルによって面間隔に微小であるが明確に差異があることがわかった。その他、積層秩序や積層厚には、ピーク高さが高くないため解析には至らなかった。

上記解析で得られた情報と体積抵抗値、比表面積、熱分解温度との相関関係を

比較した。その結果の一例として、各面方位から計算した結晶子サイズと比表面積との相関関係を Fig. 4 に示す。結晶子サイズと BET には、明確な相関関係があり、結晶子サイズの大きいサンプルほど比表面積が小さいということがわかった。同様に面間隔と諸物性との間にも明確な相関関係があり、面間隔が小さい（よりグラファイトの層間距離に近い）サンプルほど、抵抗値が低い、比表面積が小さい、熱分解温度が高いとの傾向がみられた。

これらの考察結果から、結晶状態が体積抵抗値や比表面積などのマクロの物性に影響を及ぼすことを数値的に立証できることがわかった。本結果は今後の実用上の利用としても非常に意義深い結果である。

ただし、これらの解析には課題もあった。

第一に、バックグラウンドの除去の方法である。バックグラウンドの引き方によって解析結果が異なる場合もあった。現段階では的確なバックグラウンド除去の方法を基準化することが数値化の精度を高めるには重要な事項である。

第二に、サンプルの状態である。今回使用したサンプルは純度が高いものを使用した。実際のサンプルは金属不純物やいわゆる「すす」を含有している。また、カーボンナノファイバー自体の結晶性は大きくはなく、製造方法や後処理条件などにより表面の結晶性が高くないことなどから、明確な回折データを得られないこともあるので、サンプルの状態も重要な事項である。

4. まとめ

- 本実験結果から、多層型カーボンナノファイバーの放射光を使った X 線回折測定において、非常に明確な回折ピークを極めて短時間で得られることがわかった。
- 本実験結果により、カーボンナノファイバーの構造解析の手段として、特に放射光を用いた X 線回折により結晶状態を数値化でき、物性把握の有効なツールとして活用が可能であることが判明した。
- 多層型カーボンナノファイバーの体積抵抗値や比表面積などのデータと今回得られたデータをもとに数値化した結晶性との相関関係が見出された。
- これらの解析手法は、各種応用開発や商品化において極めて有効なツールとして活用されることが期待できる。たとえば、結晶構造と粉末の物性さらには最終商品との物性との相関関係が得られれば、粉末状態の把握で最終製品の効果を予測することができ、開発期間の大幅な短縮が図れることである。また材料設計や特性改善、最終商品の材料設計の予測データや方向性を得るための貴重な指針として役立つ。さらには、最終商品での不具合に対する問題点の明確化など品質管理のツールとしても重要なツールとなりうる。

表1 使用したサンプルの物性

サンプル名	体積抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	比表面積 (m^2/g)	熱分解温度 ($^{\circ}\text{C}$)
A	0.075	256	480
B	0.064	231	500
C	0.053	222	580
D	0.054	218	590
E	0.046	207	610
F	0.038	196	620
G	0.068	211	620
H	0.058	230	580
I	0.094	200	640
J	0.099	180	650

表2 面間隔

サンプル名	d 値 (\AA)				
	(002)	(101)	(004)	(11)	(20)
A	3.3777	2.0969	1.7038	1.2185	1.0629
B	3.3879	2.1054	1.7117	1.2188	1.0602
C	3.3858	2.1088	1.7128	1.2191	1.0623
D	3.3894	2.1024	1.7181	1.2187	1.0625
E	3.3959	2.1014	1.7151	1.2208	1.0655
F	3.4007	2.0963	1.7114	1.2201	1.0641
G	3.4094	2.1028	1.7188	1.2209	1.0547
H	3.4424	2.1101	1.7301	1.2247	1.0607
I	3.4195	2.1119	1.7342	1.2231	1.0607
J	3.4197	2.1091	1.7283	1.2267	1.0595

表3 結晶子の大きさ

サンプル名	結晶子サイズ (\AA)				
	(002)	(101)	(004)	(11)	(20)
A	23	28	27	27	45
B	25	31	30	30	33
C	26	31	28	29	35
D	28	28	31	29	37
E	28	36	32	29	42
F	29	35	34	31	43
G	32	40	34	33	45
H	35	34	37	30	38
I	35	39	36	46	58
J	35	35	38	38	52

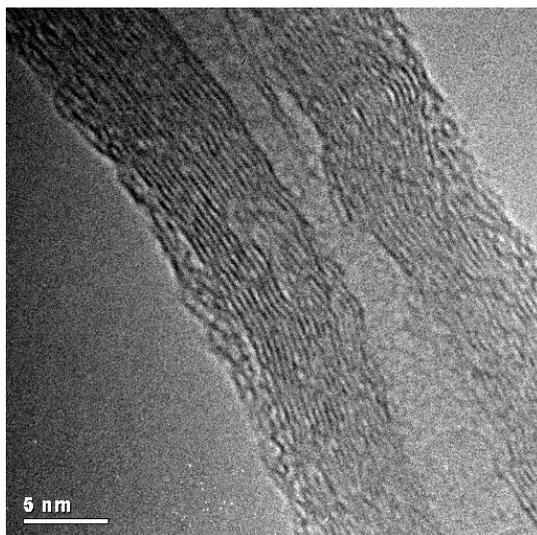


Fig. 1 TEM 写真

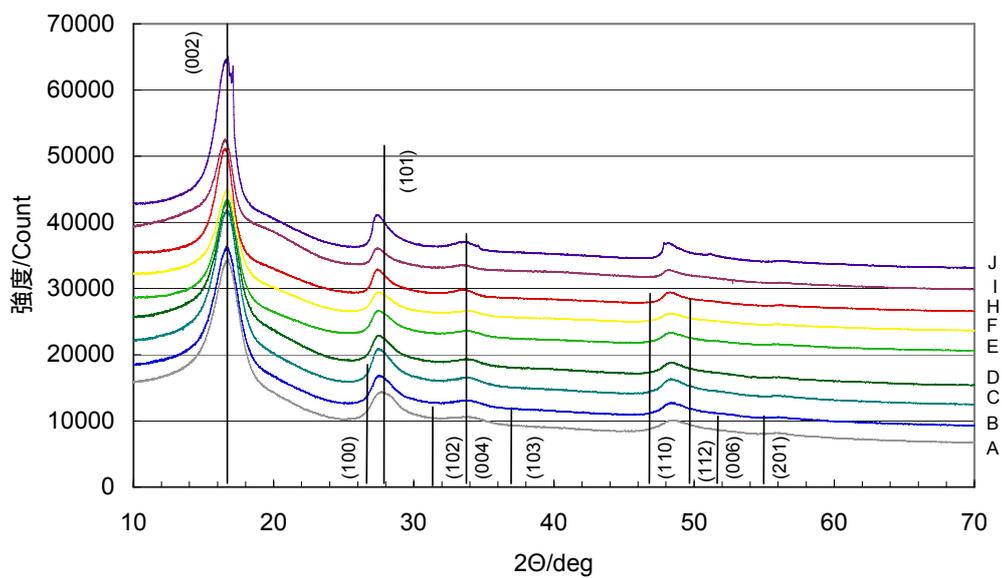


Fig. 2 得られたサンプルの放射光 X 線回折データ

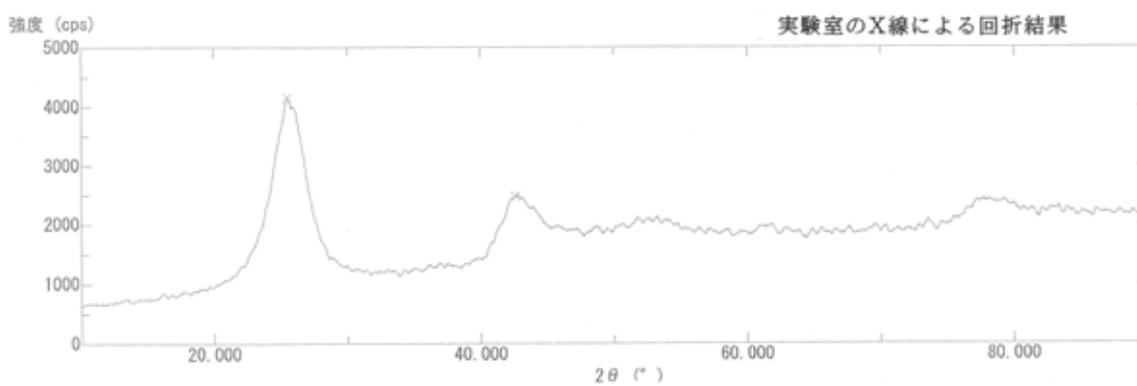


Fig. 3 通常の X 線回折データ

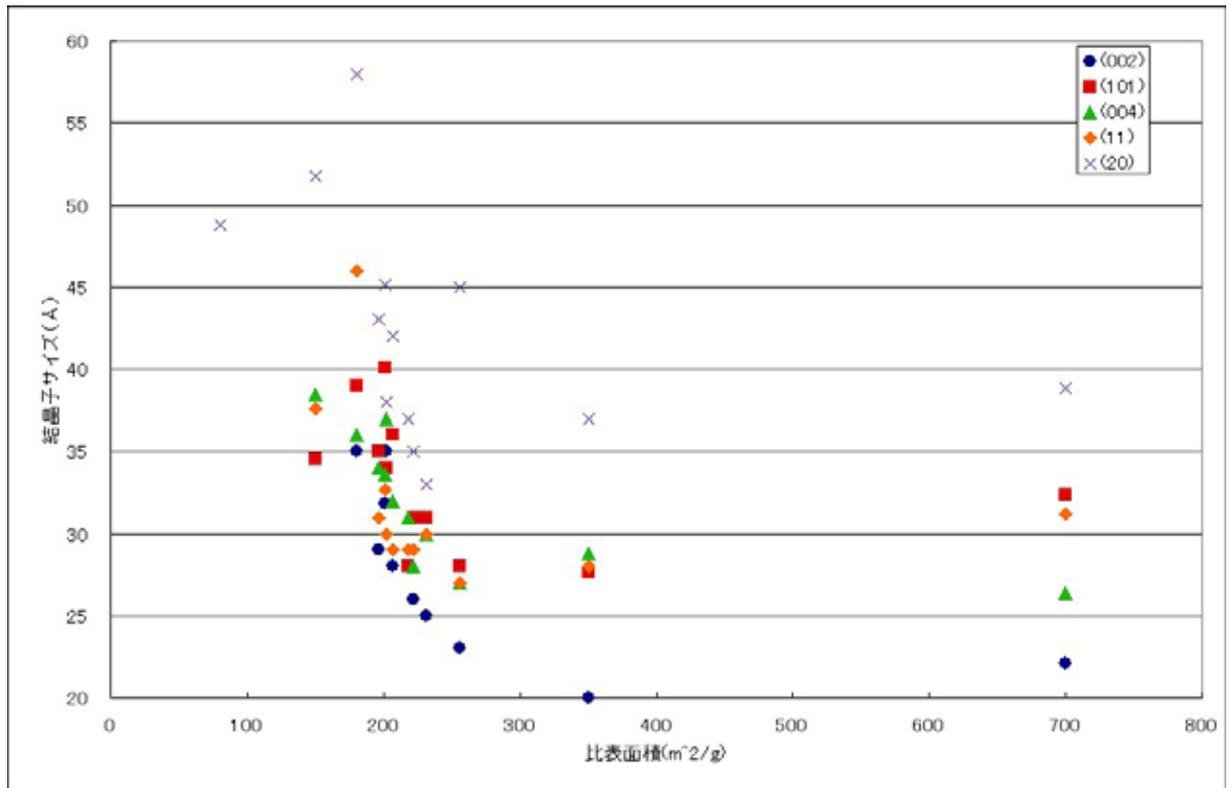


Fig. 4 比表面積と結晶子サイズとの関係