

窒化ホウ素系ナノチューブの創製と新規なナノ複合材料への応用可能性 Creation of Boron Nitride Nanotubes and Possibility for a Series of Novel Nano-Composite Materials

桑原 広明

Hiroaki KUWAHARA, Ph. D.

帝人(株) 融合技術研究所 ポリマー基盤研究統轄 第1研究室

Manager of Basic Polymer Research, Integrative Technology Research Institute, Teijin Limited

はじめに

最近のナノテクノロジーの進展に伴い、ナノファイバー、ナノチューブといったナノサイズの線状構造を有する微細粒子およびその加工技術への関心が高まってきた。一般にナノファイバーとは「ナノサイズ繊維」と「ナノ構造繊維」からなり、「ナノサイズ繊維」は「直径が1 nm から100nm、長さが直径の100倍以上の繊維状物質」であり、「ナノ構造繊維」は「繊維の太さに関わらず、内部、外部、表面にナノオーダーで制御された緻密な秩序構造を持つ繊維」と定義される¹⁾。しかしながら、文献等では一般に直径がサブミクロンレベルの繊維についてもナノファイバーと呼ばれ、大別して以下の各種プロセスで製造される。

- ・気相成長製造方法 (VGCF, カーボンナノファイバー, ナノチューブなど)
- ・超分子・自己組織再生誘導法 (コラーゲン微細繊維など)
- ・複合紡糸法 (ポリエステルナノファイバー, カーボンナノファイバーなど)
- ・エレクトロスピンニング法 (一般的な高分子ナノファイバー, セラミックナノファイバー)

これら微細粒子の特徴として、高い比表面積や異方性に加え、粒子を構築する原子自体に由来する固有物性をサブミクロンレベルで制御できる点がある。バルク構造と異なる物性を有するナノ粒子表面を異方的かつ精緻に組織化、制御することで、従来予想を超える機能を新たに発現するのではないかと期待される。

ナノ粒子の中でも、特にカーボンナノチューブ

(CNT) はその発見以来²⁾、基礎から実用応用を志向した幅広い領域での研究が世界的に進められてきた。炭素自体の性質に加え、上記のナノ構造に由来する新しい特性を利用することで電極材料、表示材料やコンポジット、MEMS など、今後のナノテクノロジー分野での展開が期待される CNT ではあるが、同時に、炭素に固有の問題を有することも知られている。例えば、炭素であるので黒く着色しており、用途上の制限があることや、空気中で燃え易いこと、また絶縁性に乏しいこと、更に高分子や有機溶媒との親和性が低く、そのままでは分散加工性に劣ることが複合材料では問題となる。もしナノチューブ構造の高い機械特性、ナノ規則構造および熱伝導性をそのままに、コンポジット、複合材料製造上の問題点を解決できれば、ナノテクノロジー分野の更なる展開が期待される。

ここでは、次世代のナノ素材として窒化ホウ素ナノチューブ (Boron nitride nanotube, BNNT) に着目し、BNNT の革新的な合成法確立および CNT を超える特性を利用することによる高分子複合材料への展開について述べる。またこれまで検討した結果をもとに、高性能コンポジットの実現と高強度構造素材、絶縁性高熱伝導材、半導体材料などへの実用可能性について触れる。

1. 窒化ホウ素ナノチューブ (BNNT) およびその製造原理に関する概要

BNNT は窒素とホウ素で構成されるナノチューブ構造を有し、直径は30~100nm、長さは数 μ m であり、CNT と形状、サイズ共に類似したナノ粒子であ

る。CNT と比べてナノチューブ構造の直線性、耐熱性に優れ、高分子との相互作用が大きいと、各種樹脂の性能向上に応用できる。また熱を逃し易く、電気的に絶縁体である他、素材の難燃化にも活用できる。このような BNNT の特性について図 1 にまとめた。

1992年にZettlらによりBNNTが見出されて以来³⁾, BNNTの製造法としてアーク放電法やCNT 鑄型法が検討されてきた。しかしながらアーク放電法では生成するBNNTの純度が高い反面、原料からチューブへの転換率が低く低収率であり、また装置の特性上、スケールアップも容易ではなく低収率であるという課題がある。一方、CNTを鑄型としてBNNTを成長させる手法では、CNT上の炭素が窒素およびホウ素と十分に置換反応する確立が低く、BN構造にC層が積層したBCN結合が優先的に生成する問題もあり、結果的にチューブ組成の90%がBCN成分で占められるなど低純度なために実用的な研究が殆ど進んでいなかった⁴⁾。こうした中、2002年、板東らにより化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) を利用した革新的なBNNT合成が報告されて高収量かつ高純度のBNNT調整と基礎特性、応用検討の実施が可能となった⁵⁾。基本的に、CVD法は各種材料の薄膜形成を目的とした蒸着法の一つであるが、近年CNTをはじめとするナノ粒子製造に利用されている。基本プロセスとして熱で反応制御する熱CVDがあり、石英等の反応管内で加熱した基板に原料ガスを供給し、基板上又は気相での化学反応により生成物を堆積する。加圧下の運転が可能かつ高真空を必要とせず、気相反応特性を利用した反応速度向上や、連続化・効率化による装置規模低減と大量生産への適用が可能である。以下に、BNNT製造のためのCVD技術を簡単に説明する。

図2にCVD法を用いたBNNT合成原理を示す。合成には原料にホウ素とアンモニアを用いるが、ホウ素は酸化マグネシウム粉末などの共存下にCVD反応管内で1300~1500℃にて反応し、活性反応体であるB₂O₂ガスと触媒となるマグネシウム微粒子が発生する。ここにキャリアガス (アルゴン等) と共にアンモニアを導入することでCVD反応を行い、金属マグネシウム微粒子上にBNNTを成長させる。生成するBNNTは、従来法と比べて炭素等の不純物を含まず、反応後の熱処理等で残存金属も完全に除去できるため高純度化が容易である。また原料ホウ素を高効率にBNNTへ変換でき、工業化に有利である。

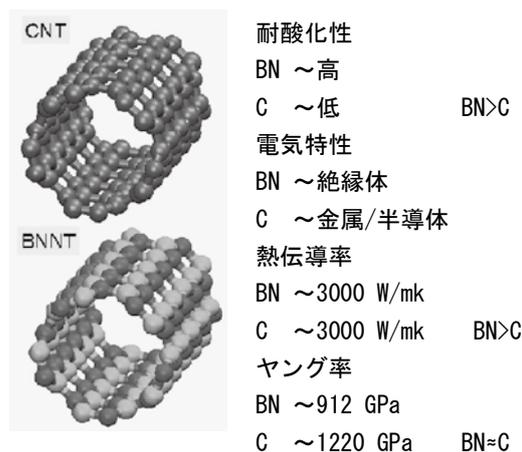


図 1 CNT と BNNT の比較

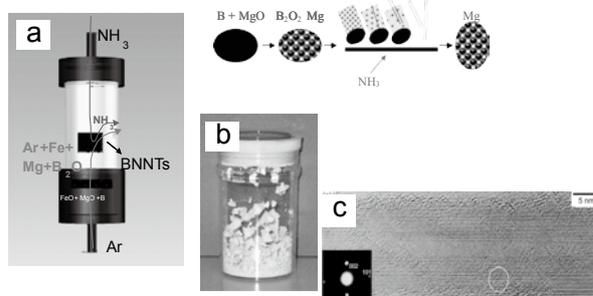


図 2 (a) カーボンフリー CVD プロセスによる BNNT 生成メカニズム (b) 合成後の BNNT 素材の外観 (c) 個々の BNNT のナノ微細構造

2. BNNT複合による樹脂強化

次に、BNNTと産業用の樹脂素材との複合化および複合材料に関する構造、物性評価解析を例示する。

基本的にCNT等ナノ素材のバルク体は超微粒子の集合体であるため、生成時は密に凝集しておりそのままではマトリックスや高分子材料 (樹脂) に均一に混合分散して複合化することが困難である。上述の通りBNNTはホウ素-窒素のイオン性共有結合で構築されたナノチューブであるため、バンドギャップが大きく可視光に透明でCNTを凌駕する耐熱酸化性、化学的耐性を有するのみならず、媒体や高分子素材に対してより大きな界面親和性を示す。従ってCNTと同等の構造・機械特性を有するBNNTは、本質的にポリマー改質のための複合フィラーとしてはCNTを超える理想的な素材である可能性が期待される。この仮説に基づき、フィラーとしてBNNTを利用した複合化を検討したところ、従来からの公知プロセスを効果的に併用することでマトリックス素材である樹脂 (ポリ

マー素材)とBNNTを溶媒中でナノレベル混合分散する技術、および樹脂との高旋断下での溶融混練中にBNNTを均質にナノレベルで混練分散する技術を確立することができた。

例えば、耐熱・高強度材料として、芳香族ポリアミドを対象とした高性能化については、メタアラミド樹脂をBNNTと複合化することで効果的なフィラー効果が認められた。メタアラミド樹脂として耐火用素材、防火、防災服素材、産業用構造材として有用なポリメタフェニレンイソフタルアミド(PMPIA, TEIJINCONEXR[®])を用いた場合、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)等のアミド系溶媒より繊維やフィルムに湿式成形することが可能である。BNNTをPMPIAに対して重量比1 wt%となるようにNMPに混合し、これにPMPIAを所定量加え、ホモジナイザーにより攪拌混合、溶解して成形用溶液を作成すると、BNNTを均一かつ微細に分散することができる。このBNNT分散ポリマー溶液を溶媒キャスト法により製膜、乾燥後に一軸延伸したフィルムについて、外観を図3に示す。CNTを同様の手法にて1 wt%混合、製膜したフィルムは炭素の可視光吸収のため黒く着色するのに対して、BNNT分散フィルムは無色であり、更にBNNTがナノレベルで均質分散するため可視光領域の散乱が無く、光学的に透明なフィルムが得られる。この複合フィルムの機械特性、熱安定性評価結果につき表1に示した。1 wt%のBNNT添加により、フィラー添加前のフィルムと比較して引張強度は約20%増加し、更に引張剛性および熱寸法安定性も改善された。一方、同様のプロセスにて作成したCNT添加PMPIAフィルムでは、効果的なフィラーによる強化、熱安定化が発現しない。両者の差異を微視的に確認するべく、透過型電子顕微鏡および走査型電子顕微鏡によるナノチューブ分散状態の形態観察を

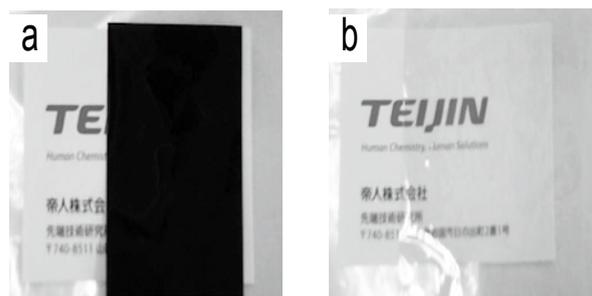


図3 各種コンポジットフィルムの外観
(a) PMPIA/Carbon nanotube (CNT)=99/1 (w/w) フィルム (b) PMPIA/Boron Nitride nanotube (BNNT)=99/1 (w/w) フィルム

行った。BNNTではナノチューブが凝集することなく一本毎に均質に分散しており、更にフィルムの延伸方向に様にチューブが配列していることが分かる(図4 a)。更にBNNTを複合したPMPIAフィルムの断層像(図4 b)からは、BNNTがフィルム全体に渡り、凝集や欠陥無く均質に分散し、さながらナノスケールの鉄筋(BNNT)入り構造材(樹脂)の断層とも見える形態を確認できる。CNT分散PMPIAフィルムの観察では、CNTは部分的に凝集し、またフィルム延伸方向への配向も確認されない(図4 c)。BNNTがPMPIA樹脂とナノレベルで強固かつ安定に界面相互作用することで均質に混和し、かつフィルムを構成する分子の配向軸と共に配向するため効果的な強化改質効果が発現したと推察される⁶⁾。同様の樹脂改質効果はアラミド以外のポリアミド全般でも確認された。

BNNTによる樹脂強化改質としてはアミド系樹脂に限定されるものではなく、主要なエンジニアリングプラスチック類に対して効果を示す。高性能ポリエステルであるポリエチレンナフタレート(PEN)は、溶融成形により高強力繊維、高性能フィルムに成形す

表1 PMPIA / BNNT コンポジットフィルム¹⁾の機械特性

No.	polymer/nanotube (w/w)	Young's modulus (GPa)	tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
1	PMPIA/none (original film)	4.14	115.4	11.8
2	PMPIA/BNNT (99/1 film)	4.43	139.5	16.7
3	PMPIA/MWCNT (99/1 film)	3.96	106.9	12.4

1) 1.5 times uni-axially drawn film

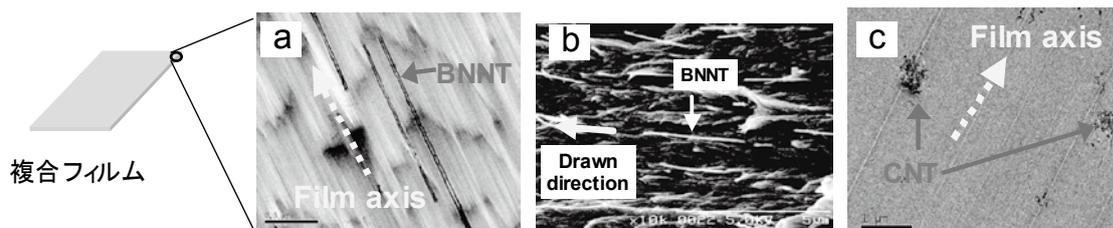


図4 各種コンジット延伸フィルムの電子顕微鏡像 (a) PMPIA/BNNT (99/1 w/w) コンジットフィルム, フィルム面内 TEM 像 (b) 同コンジットフィルム, フィルム断面 SEM 像 (c) PMPIA / MWCNT (99/1 w/w) コンジットフィルム, フィルム面内 TEM 像

ることができ、産業用繊維やタイヤコード、あるいは高密度対応の磁気記録媒体のフィルム素材として有用であるが、BNNTを複合することで同様の強化効果を発現する。PENへのBNNT複合においては熔融成形時の混練の他に重合時添加混合 (in situ 重合) が特に均質な混合、複合化に有効である。即ちモノマーであるエチレングリコールとナフタレンジカルボン酸あるいはそのジエステル体にBNNTを添加し、in situ 重合を行うことにより、BNNTを1 wt%複合したPENチップを調整することができる。このチップを通常のプロセス条件にて熔融紡糸、延伸ならびに熱セットすることにより得た1 wt%BNNT複合PEN繊維の透過型電子顕微鏡像を図5に示す。BNNTが繊維中においても凝集することなく、均質に分散し、更に繊維軸(延伸)方向に配向していることが確認される。得られた繊維の引張機械特性を表2に要約した。BNNTを添加していないPEN繊維と比較して約10%の引張破断強度の増加が確認された。対して、同様の手法にてCNTを複合して調整したPEN繊維では、このような分散や配向は観察されず、繊維物性の改善効果も認められなかった。これもフィラーとしてのナノチューブと高分子マトリックス間の界面相互作用の差によるものと考えられ、BNNTの樹脂強化用改質フィラーとしての有用性を示唆している。

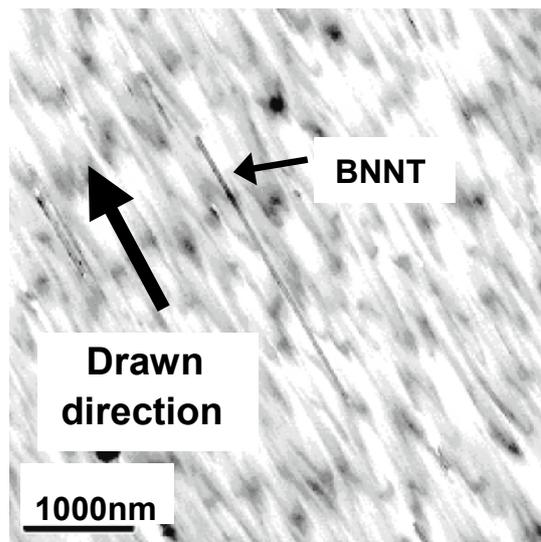


図5 PEN / BNNT (99/1w/w) コンジット繊維, 繊維軸方向 TEM 像

3. 絶縁性熱伝導材料としてのBNNTフィラーの利用

前述のようにBNNTは高熱伝導性かつ電氣的に絶縁性であるという特性を有する。また従来の混練プロセスの応用により、各種の高分子材料と均一に混合分散して複合化することが可能である。即ち、溶媒分散した状態での樹脂-BNNTナノ複合混合物(ワニス)や、熔融成形した樹脂-BNNT複合成形体(樹脂複合

表2 PEN / BNNT コンジット繊維¹⁾の機械特性

No.	polymer/nanotube (w/w)	Young's modulus (GPa)	tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
1	PEN/none (99/1 fiber)	29.2	897	5.01
2	PEN/BNNT (99/1 fiber)	29.1	1080	5.49

1) 7.5 times drawn fiber

チップ、繊維、フィルムおよびシート)を任意に調整可能であるという利点がある。革新的な高熱伝導性絶縁フィラー素材としての可能性を検証すべく、ポリカーボネート(PC)を対象にBNNT複合化と熱特性評価を実施した。

PCは単独あるいはABS等のプラスチックアロイとしてフィルム、シートおよび各種成形体に加工され構造材料、光学用途、電気・電子部材など幅広い用途に利用される。用途、目的に応じて溶媒を用いた湿式プロセスまたは溶融成形によるプロセスの何れかを選択することができる。BNNT複合化基礎検討においては、塩化メチレン等の溶剤中での混合、分散により得たBNNT/PC混合分散液を溶媒キャスト法により製膜する方法、及びPCチップとBNNTを二軸混練機により溶融混合して調整したマスターチップを熱プレス成形する方法を検討した。何れのプロセスにおいても均質な複合シートを調整することができ、これらの成形シートでは、少量(～20wt%)のBNNT複合率であっても従来の絶縁性熱伝導素材には無い熱伝導性の顕著な増加が確認された。一般的な絶縁放熱素材であるアルミナや六方晶BN等は、同程度の熱伝導性の発現に50wt%程度の添加が必要であり、熱伝導性向上に不利である上、多量添加による均質性や機械特性への影響のため技術的に限界があった(図6参照)。BNNT複合樹脂においては、BNNTと樹脂の高い親和性およびナノチューブ形状(高いアスペクト比)に基づき、ナノチューブの凝集・偏在抑制と均一分散および熱伝導パスの効率的な形成が可能であるため、フィラーによる熱伝導のネットワークが複合体全体に欠陥無く形成されることでBNNT分子固有の高い高い熱伝導特性(>3000W/mK)が抑制されことなく機能発現していると考えられる。

4. BNNT—高分子界面相互作用の特性

このように、BNNTによる樹脂改質効果をCNTと比較すると、フィラーとしてのナノチューブ固有物性を効果的に複合材料に寄与、発現させるためにはフィラーと高分子の界面親和性の獲得が肝要であるという一般論に矛盾しない。BNNTのケースでは特段の表面処理を施すこと無しに、樹脂との組合せにより、均質なナノ複合化が可能なる点に特徴がある。現在のところ、この高い界面親和性の発現機構について完全に解明されていないが、高分子鎖中に存在するアミド、

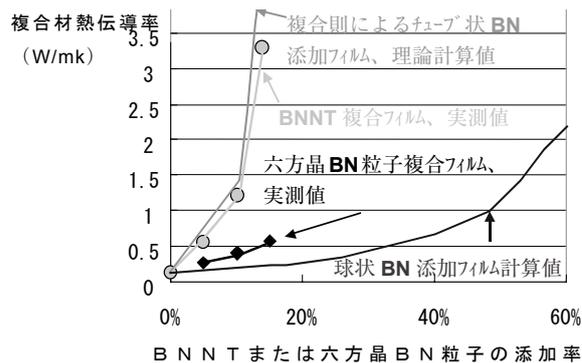


図6 PC/BNNTコンポジットシートおよびその熱伝導性

Ex. Polyamides and Polyesters

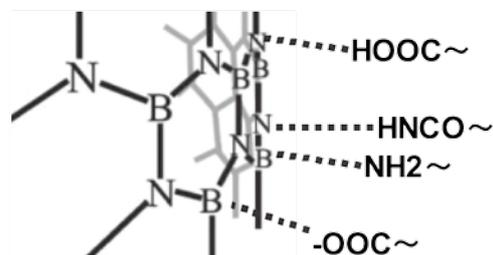


図7 BNNTと高分子界面における相互作用メカニズムに関する模式図

エステル等の官能基、芳香環上の π 電子を介してのBNNTのホウ素、窒素との π - π 相互作用や静電相互作用および配位結合の存在が示唆される(図7)⁷⁾。このような相互作用の特徴は、イオン性液体のような高極性媒体への分散時にも発現することが確認された。トリフルオロメタンスルホン酸1-エチル-3-メチルイミダゾリウムを用いた場合、イオン性液体間の凝集エネルギーとイオン性液体/BNNT表面間の引力的相互作用の結果、両者はマクロ相分離することなく、BNNTが架橋点としてイオン性液体を包含することで安定なゲル状会合相を形成する。

今後これらのメカニズムについての検証を進めると共に、このような特性を利用することで更に幅広い樹脂素材を対象に効果的なフィラー効果発現を検証すると共に高性能/高機能な複合材料の創製可能性を検討する。

5. まとめ

BNNTをナノのディメンジョンを有する粒子として応用する場合、複合化による樹脂改質効果を利用す

ることが高耐熱・熱伝導性樹脂，透明複合フィルムおよび高強度繊維素材への展開が期待される。

特に耐熱・高強度材料として，ポリアミド，ポリエステル等の産業用高分子では，溶媒からの湿式法や二軸混練押出機による熔融成型での BNNT 分散・複合が可能であり，更に製膜，紡糸による延伸工程を経てフィルム或いは繊維成形性も良好である。絶縁性，高熱伝導性を利用した電材用コンパウンドとしても潜在的な可能性が確認された。BNNT と高分子との親和性は高く，均質で分散性に優れたコンポジットが得られるため，幅広い樹脂材料での改質と機能発現も不可能ではない。産業利用を志向した技術開発，基本特性評価は緒についたところであり，今後は複合材料の作成・評価技術の展開により高性能の耐熱，高強度コンポジットや高熱伝導性絶縁素材，半導体材料の創製など，革新的な高性能複合素材の実現と実用化を目指してゆく。

参考文献

- 1) 本宮達也監修：「ナノファイバーテクノロジーを用いた高度産業発掘戦略」，p.20，シーエムシー出版，(2004)。
- 2) S. Iijima, Nature 423 (1991) 56.
- 3) N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, Science 269 (1995) 966.
- 4) W. Han, Y. Bando, K. Kurashima and T. Sato, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 3085.
- 5) C. Tang, Y. Bando and T. Sato, Chem. Commun. 12 (2002) 1290.
- 6) H. Kuwahara, C. Zhi, D. Golberg and Y. Bando, ACS Polym. Prep. 49 (2) (2008) 862.
- 7) S. Y. Xie, W. Wang, K. A. Shiral Fernando, X. Wang, Y. Lin, Y. Sun, Chem. Comm. (2005), 3670.

Captions

- Fig. 1 Comparison of CNT vs. BNNT
- Fig. 2 (a) Mechanism of BNNT formation via carbon free CVD process (b) appearance of as-grown BNNT, (c) nano-scale structure of individual BNNT
- Fig. 3 Appearance of (a) PMPIA/Carbon nanotube (CNT)=99/1 (w/w) film, (b) PMPIA/Boron Nitride nanotube (BNNT)=99/1 (w/w) film
- Fig. 4 Electron micrograph images for drawn composite films: (a) TEM image of PMPIA/BNNT (99/1 w/w) film along film surface, (b) SEM images of the film from cross sectional area, (c) TEM image of PMPIA /MWCNT (99/1 w/w) film along film surface
- Fig. 5 TEM image of PEN/BNNT (99/1 w/w) fiber along fiber surface
- Fig. 6 PC/BNNT composite sheet and its thermal conductivity
- Fig. 7 Possible mechanisms for good interaction between BNNT and polymer interface
- Table 1 Mechanical properties of PMPIA/BNNT composite films
- Table 2 Mechanical properties of PEN/BNNT composite fiber