

TABLE 1 Adsorptive capacity ($\mu\text{mole}/\text{mg}$) of MWCNTs, CNFs, and ACTC (activated carbons) for elimination of the ionic dye (average values of three measurements, RSD < 1.8 %). MWCNT-P: MWCNTs in the powder-form (MWCNTs alone), C-MWCNT: MWCNTs being encapsulated in the cross-linked Ba^{2+} -alginate vesicle. CNF-P, ACTC-P, C-CNF, and C-ACTC have the same meanings as for MWCNTs. A-O: acridine orange, ET-Br: ethidium bromide, EO-B: eosin bluish, and O-G: orange G.

	MWCNT-P	C-MWCNT	CNF-P	C-CNF	ACTC-P	C-ACTC
A-O	0.39	0.44	0.38	0.43	0.36	0.39
ET-Br	0.37	0.43	0.36	0.42	0.35	0.37
EO-B	0.37	0.33	0.09	0.06	0.25	0.19
O-G	0.35	0.31	0.07	0.04	0.22	0.15

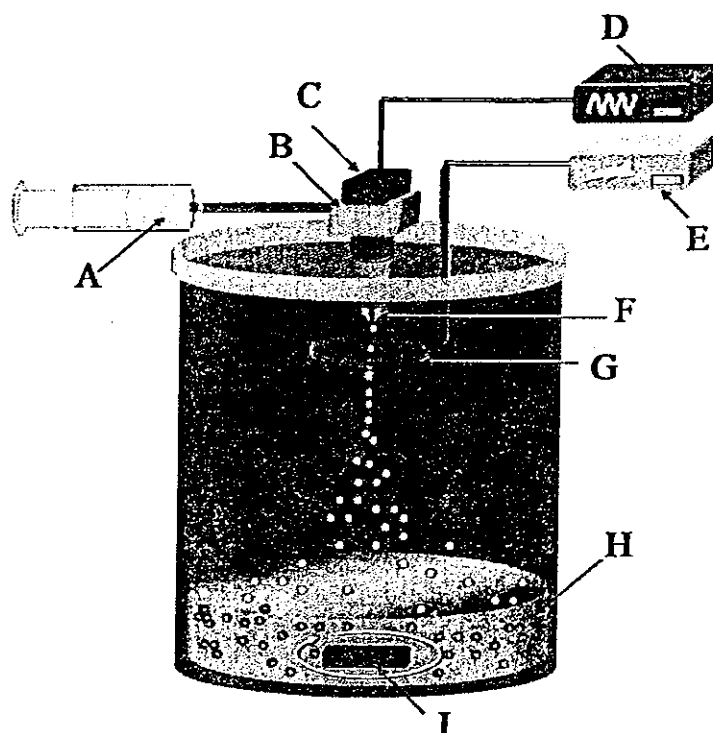


FIGURE 1 Schematic diagram of the encapsulation system. The symbols are having the following meanings: A: syringe pump; B: pulsation chamber; C: vibration system; D: frequency generator; E: electrostatic charge generator; F: nozzle; G: O-ring electrode; H: coagulation solution; and I: magnetic stirrer.

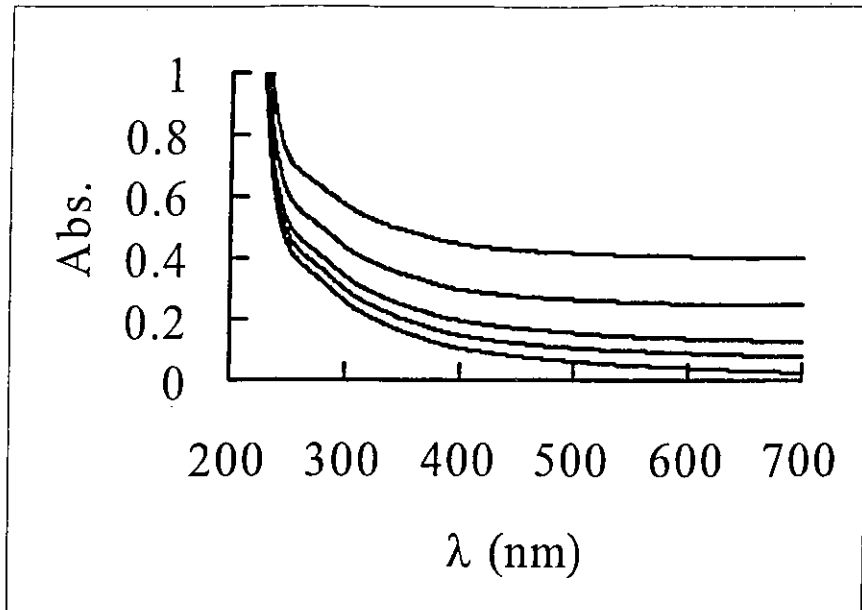


FIGURE 2 UV-vis absorption spectrum of the dispersing solution (which was prepared by dissolving sodium alginate in deionized water at a concentration of 10.0 mg/ml, the bottom trace) and that of the dispersed MWCNTs at concentrations of 100, 50, and 25 and 10 ppm (from top to the bottom direction), respectively.

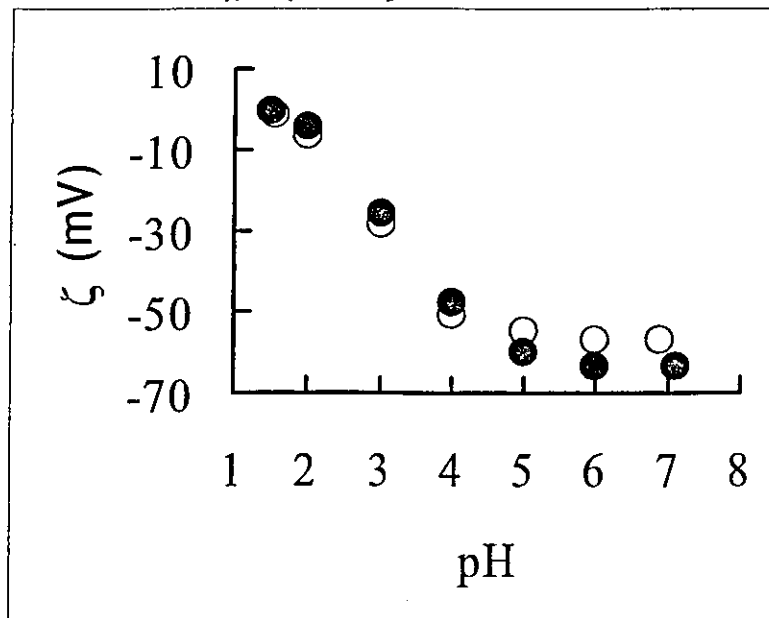


FIGURE 3 Zeta potential (ζ) of the Na^+ -ALG/MWCNT colloids (\bullet , MWCNTs, 100 ppm; Na^+ -ALG, 10.0 mg/ml) and ζ of the dispersing solution (\circ , Na^+ -ALG alone, 10.0 mg/ml) as a function of pH.

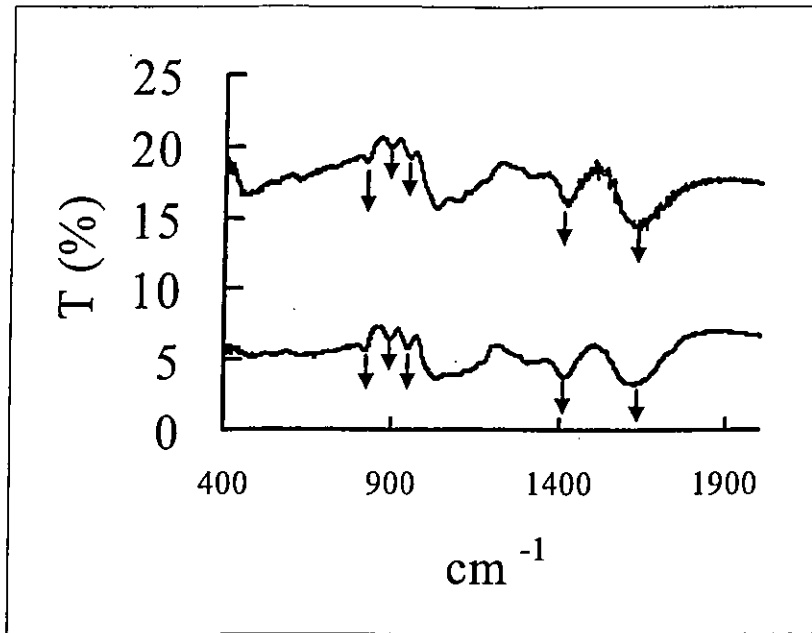


FIGURE 4 FT-IR spectra of Na⁺-ALG (upper-trace) and that of Na⁺-ALG/MWCNT colloids (lower-trace) in the solid state using the potassium bromide (KBr) pellet method.

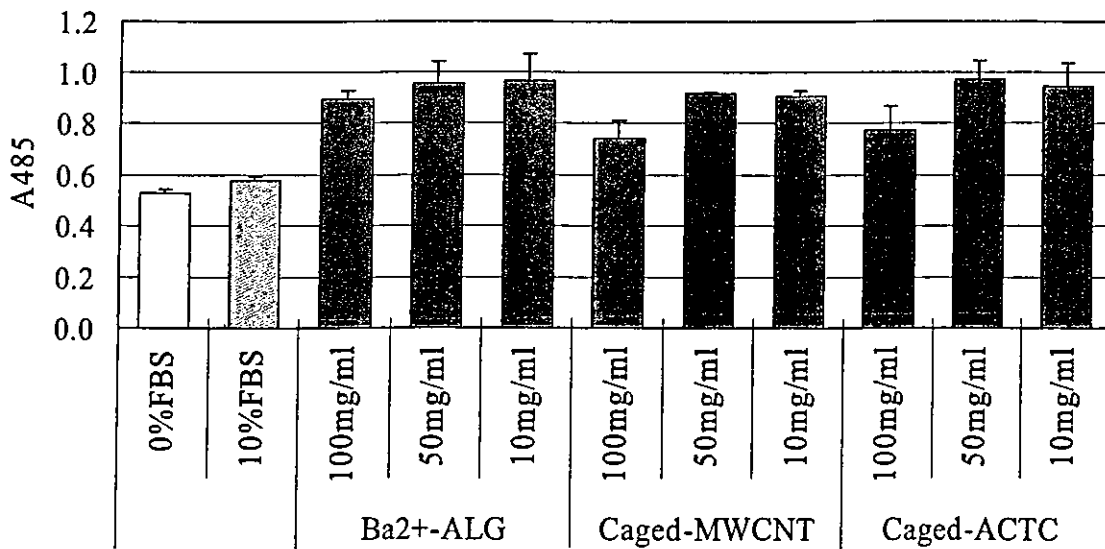


FIGURE 5 Effects of Ba²⁺-ALG vesicles, caged-MWCNTs and caged-ACTC (active carbons) on cell proliferation.

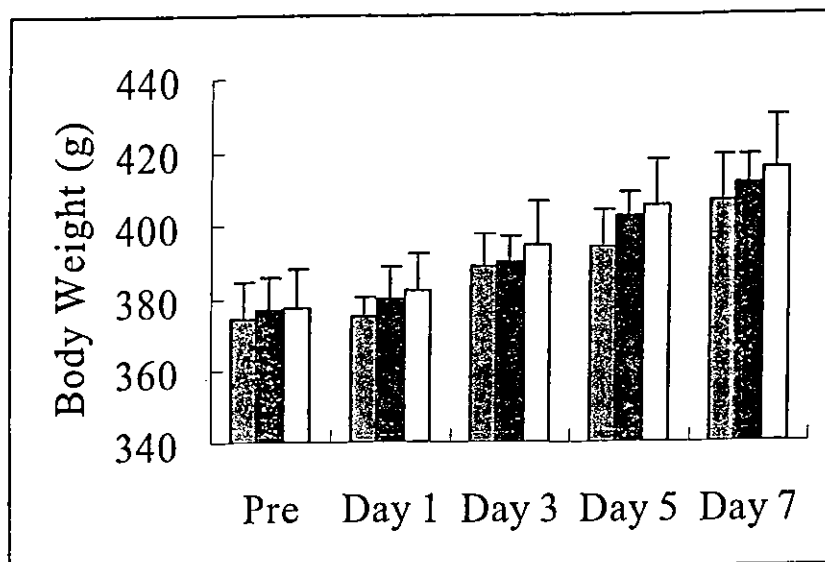


FIGURE 6 Body weight changes as a function of the dosed-days. Rats treated with, the Ba²⁺-alginate control vesicles (the left-hand column), the caged-MWCNTs (the central column) and the caged-ACTC (the right-hand column), respectively.

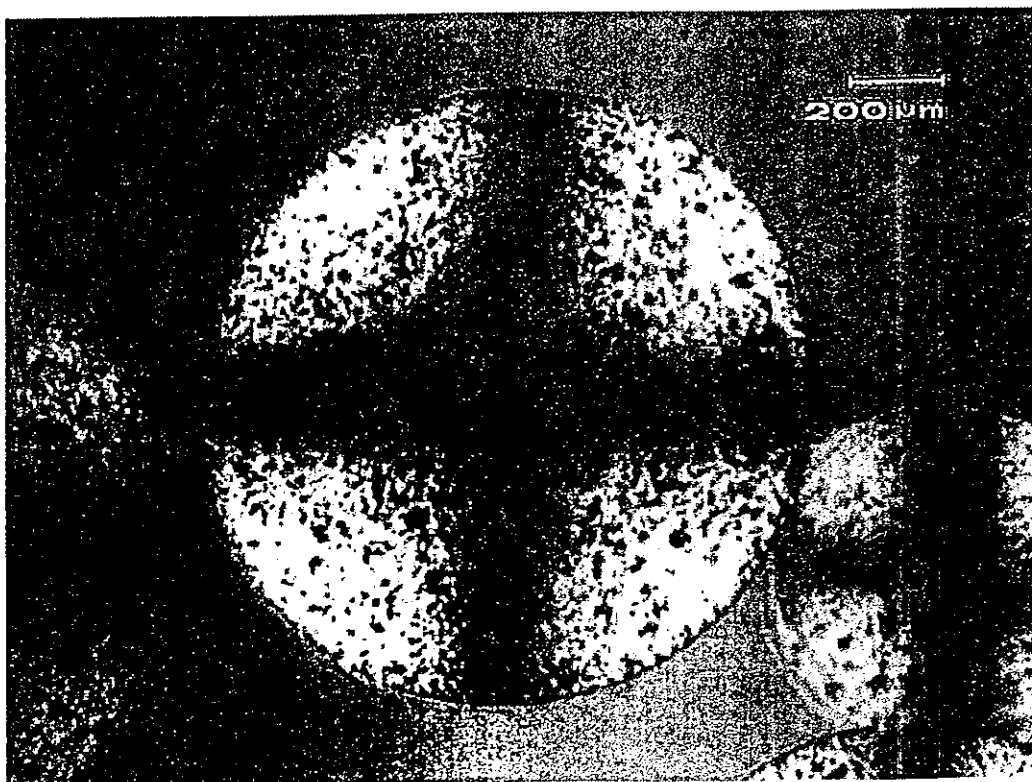


FIGURE 7 Microscopic observation of the Ba²⁺-alginate coated vesicles containing highly dispersed MWCNTs. The vesicles were produced using an aqueous colloidal solution containing 0.10 mg/ml (namely, 100 ppm) MWCNTs and 10.0 mg/ml Na⁺-ALG as the precursor solution with an aqueous solution containing 100 mM BaCl₂ as the gelatinizing solution.

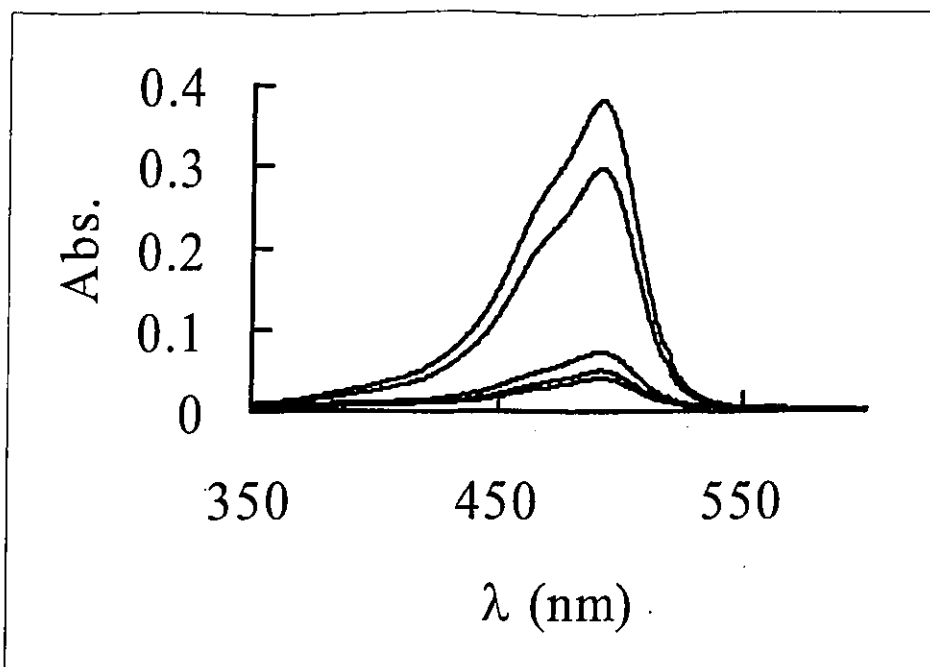


FIGURE 8 UV-vis absorption spectra of an aqueous solution containing 10.0 μM acridine orange (A-O); 15 ml of this 10.0 μM A-O solution being mixed with, the Ba^{2+} -alginate vesicles (reference vesicles), the caged-ACTC (activated carbons), the caged-CNFs (carbon nanofibers) and the caged-MWCNTs (from top to the bottom direction), respectively at 30 minutes after the solution/vesicles mixing.

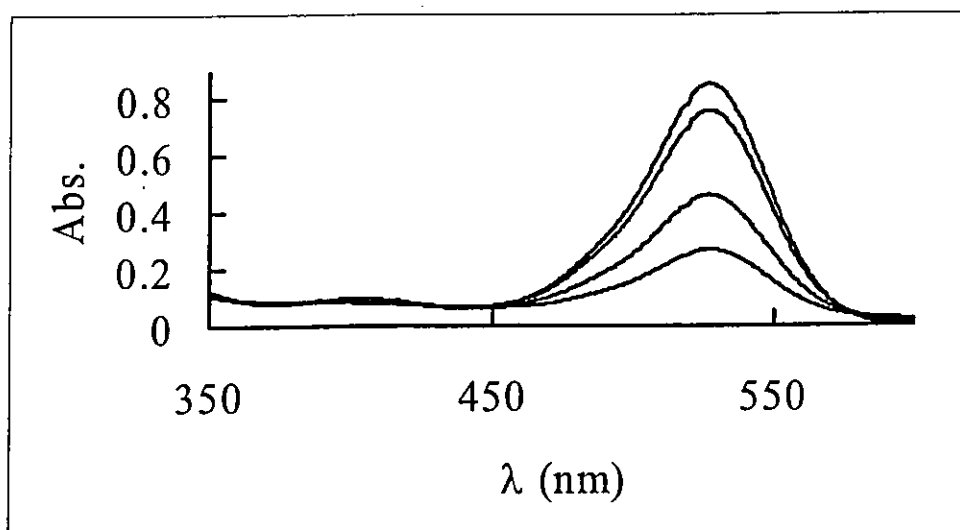


FIGURE 9 UV-vis absorption spectrum of an aqueous solution containing 10.0 μM eosin bluish (EO-B) and that of 15 ml of this 10.0 μM A-O solution being mixed with 3.0 ml of the caged-CNFs, the caged-ACTC (activated carbons), and the caged-MWCNTs (from top to the bottom direction), respectively, at 30 minutes after the solution/vesicles mixing. Note that the solution mixed with Ba^{2+} -alginate vesicles (reference vesicles) showed identical adsorption spectrum to that of the untreated solution.

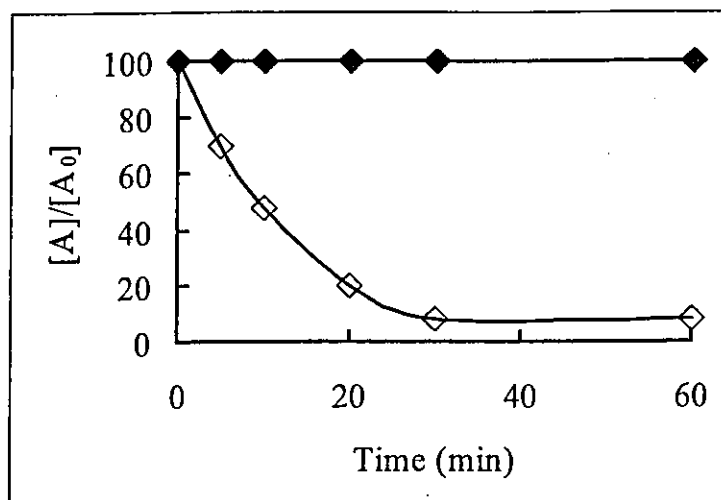
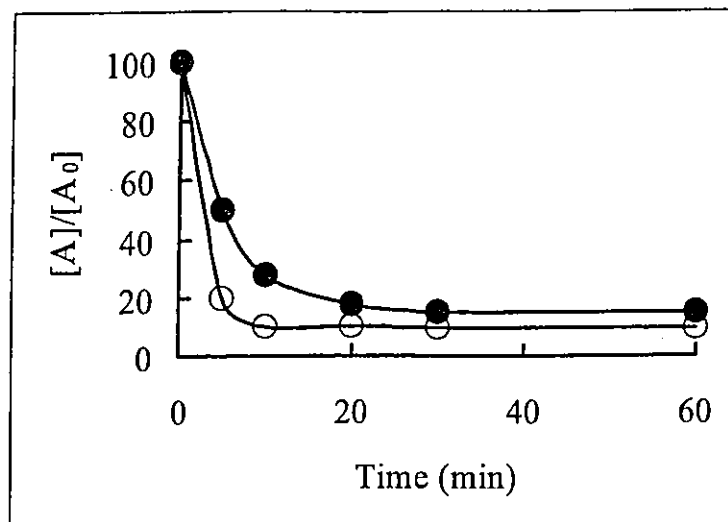


FIGURE 10 A (upper) and B (lower)

FIGURE 10A Effects of the Ba^{2+} -cross-linked cage on the rate of uptake of EO-B by MWCNTs. ●: MWCNTs being encapsulated in the cage; ○: MWCNTs alone. $[A_0]$: initial concentration of EO-B; $[A]$: the concentration of EO-B in the aqueous solution found at the time of after mixing the solution with the adsorbents.

FIGURE 10B Effects of the Ba^{2+} -cross-linked cage on the rate of uptake of humic acids (HAs) by MWCNTs. ●: MWCNTs being encapsulated in the cage; ○: MWCNTs alone. $[A_0]$: initial concentration of HAs; $[A]$: the concentration of HAs in the aqueous solution found at the time of after mixing the solution with the adsorbents.

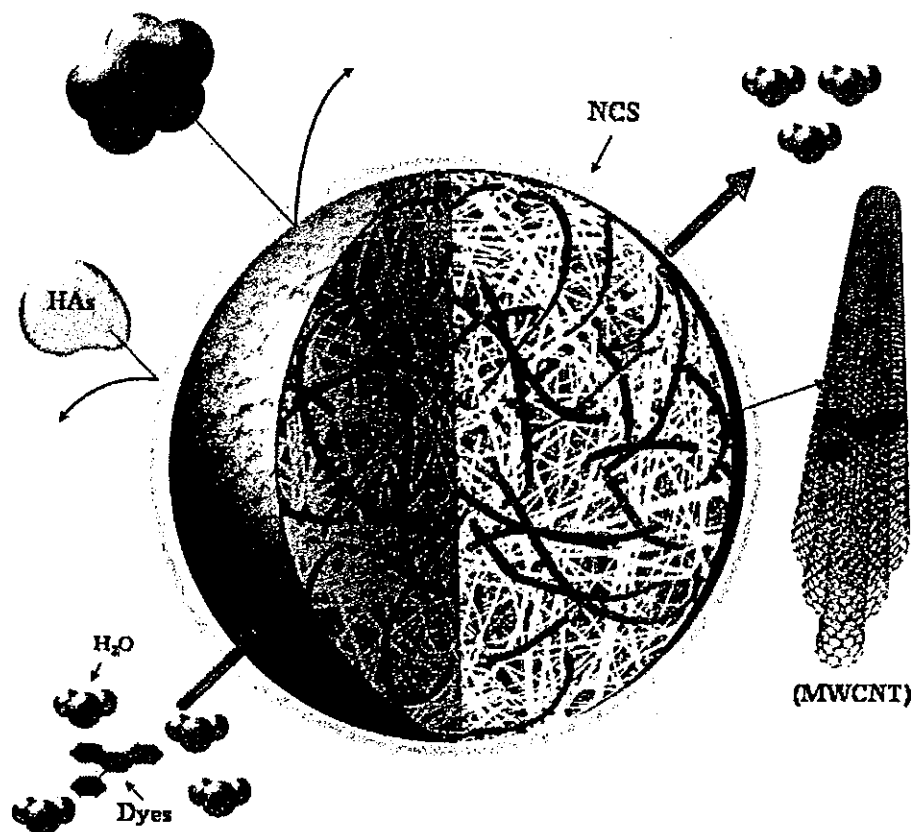


FIGURE 11 Schematic representation of the advantageous performances of the caged MWCNTs. The Ba^{2+} -alginate cross-linked matrix constitutes a cage, which holds the physically trapped MWCNTs. The cage carries negative charges (NCS) on its surface. The cage restricts the access of anions of large molecular weights, such as HAs, because of the electrostatic repulsion. The cage also restricts colloids of large size (CLS) because of the size-exclusion. Dyes partition in to the cage and being captured by MWCNTs based on probably van der Waals interactions occurring between the hexagonally arrayed carbon atoms in the graphite sheet of MWCNTs and the aromatic backbones of dyes. As a result of these interactions the target species, namely, the ionic dyes were eliminated efficiently by the MWCNTs of the MWCNTs/ Ba^{2+} -ALG composite adsorbents.

ナノ微粒子の生成・物性および生体に与える電磁気的影響

その1 マイクロマグネティクス手法による単磁区粒子の保磁力値の検証

その2 単細胞個体(ゾウリムシ)での細胞機能探査

石巻専修大学理工学部情報電子工学科¹⁾・生物生産工学科²⁾

○羽田絃一¹⁾, 芳賀信幸²⁾, 川村 暁¹⁾

研究の概況

生体内に様々な形で存在するFe等の金属やそのイオンに着目し、主としてFeイオンで構成されるフェライト系磁性微粒子(液相反応法)や金属微粒子(希ガス中蒸発法)を中心に種々合成し、単細胞個体(生体の基本形)であるゾウリムシ等を対象に組織反応性とバイオ応用への適応を調べるとともに、物性学的観点から殊にナノ化に伴い顕現する特異磁性とその起因に着目して、メスバウアー分光実験による特異物性の探索と計算機シミュレーション実験による検証もとりいれ、研究の展開を図っている。また磁性微粒子としての磁気工学的応用も視野に入れて進めている。本研究班共通の研究対象物質であるカーボンナノチューブ(CNT)についても、ゾウリムシを対象に、体内摂取に際しての生体親和性について細胞生存率を指標に実験を行い、為害性のないことを得ている。

1. 主な成果

① ナノ微粒子、マイクロ微粒子の生成 (羽田)

フェライト系物質を対象に、ナノ微粒子・マイクロ微粒子の生成に際して「結晶構造上の格子歪の導入」を図り、磁気特性への影響を調べた結果、立方晶系フェライト及び六方晶系フェライトにおいてともに磁氣的硬質化(保磁力増大)への有効性を確認した(歪磁気異方性の顕現)。

② 特異物性に関するマイクロマグネティクス手法による計算機シミュレーション実験(川村)

微粒子化に伴い顕現する特異物性の起因探索として、磁性微粒子の表面・界面における「表面磁気異方性の誘起」の観点から、前回に引続きマイクロマグネティクス計算に基づくシミュレーション実験を、粒子サイズや諸パラメータをさらに拡張して広範囲に推し進め、実測のデータ(磁化特性・高磁場下Mossbauerデータ(spin canting構造の示唆)と照合することで有意な結果を得た。

③ カーボンナノチューブ・微粒子と生体との相互作用 (芳賀)

上記の①等で得られた磁性微粒子や金属微粒子、更に本研究班共通の研究対象物質であるカーボンナノチューブ(CNT)を対象に、生体親和性に及ぼす微粒子の影響について、サイズ効果・表面効果の両面から細胞機能試験での評価を進めている。前回に引続き「単細胞個体であるゾウリムシ」を対象に実験を推し進め、CNTについては細胞生存率に特段異常のないことを再確認した。他の微粒子での結果と対比して示す。

今回は、このうち②と③を中心にその概略を述べる。

2. 強磁性微粒子の保磁力に与える表面磁気異方性の効果

2.1 計算機実験の方法

強磁性体粒子はその粒子径を減少させていくと、ある臨界径以下の粒子領域では粒子内に磁区の境界(磁壁)が存在しない方がエネルギー的により安定となり、粒子全域がひとつの磁区から成るいわゆる単一磁区粒子となる。単(一)磁区粒子の磁区内の磁化状態は、巨視的には磁化の向きは一様で磁気異方性エネルギーを最小にするような特定の方向に向いているとされているが、微視的には磁気に関与のエネルギーの総和(交換・異方性・磁歪・静磁エネルギー等)から導かれることとなる。このような単磁区微粒子を計算対象の粒子とした。

計算機実験には、米国 NIST が開発し public domain で公開している OOMMF (The Object Micro-Magnetic Framework), release 1.2 alpha 3 を用いた。仮想の鉄系物質を対象とし、その単磁区粒子の磁化の振る舞いについて諸パラメータを設定し磁気履歴曲線を求め、保磁力値について考察を行った。すなわち計算の便宜さおよび計算精度の面から Z 軸方向の長さを固定し、X、Y 軸方向の長さを可変とした円柱状粒子を対象とし、その円柱比やサイズを変えるとともに、微粒子表面において、通常バルク体の結晶磁気異方性定数 K_1 とは異なる起因の磁気異方性が作用しており、その作用方向は任意方向で取り扱い上は問題ないが、計算ではそのうち界面に対しての垂直成分(表面磁気異方性 *edge* K_1) の値をパラメータとして、結果に与える影響を調べた。

2.2 計算過程と結果

計算に用いた OOMMF は、式(1)に示す Landau-Lifshitz-Gilbert の磁化の動力学式に基づいて、印加磁場に対し磁気エネルギーが最小となる状態を計算し磁化曲線を求める手法である。

$$\frac{dM}{dt} = -|\vec{\gamma}| M \times H_{eff} - \frac{|\vec{\gamma}| \alpha}{M_s} M \times (M \times H_{eff}) \quad (1)$$

ここで、 M は磁化、 H_{eff} は有効磁場、 $|\vec{\gamma}|$ は Landau-Lifshitz 磁気回転比、 α は damping 定数、 M_s は飽和磁化である。

具体的な計算には、Table 1 に示すような仮想的な鉄系強磁性物質を想定し、その単一磁区粒子内の磁化の振る舞いについて計算機実験を行った。計算機実験に用いた環境を Table 2 に示す。計算対象の粒子として、Fig. 1 に示す円柱状試料を仮定し、対象試料を 2 次元格子状のセルに分割し、各セルにおける平均場から各セルでのスピンを計算するという手法により 2 次元の設定で磁化

Table 1 The value of material-parameters.

Material-parameters	Value
Saturation magnetization (M_s [A/m])	1.70E+06
Exchange stiffness (A [J/m])	2.10E-11
Crystalline anisotropy constant (K_1 [J/m ³])	4.80E4
Surface crystalline anisotropy constant (<i>edge</i> K_1 [J/m ³])	Variable
Anisotropy type	Uniaxial

Table 2 Environment of computer experiment.

Computer	hp Workstation zx2000
CPU	Intel Itanium2 900MHz
Memory	1.5Gbyte
OS	Red Hat Linux Advanced Workstation release 2.1AW
Compiler	gcc 2.96
Software	Object Oriented Micromagnetic Framework (OOMMF) Release 1.2a3

曲線を求めた。また試料の表面セル層(側面)において、特異な磁気異方性が作用しており、その異方性の界面に対しての垂直成分(Z軸方向)の値をパラメータとして磁化曲線を求めた。試料サイズはZ軸方向を $z=30$ nm一定とし、X軸方向及びY軸方向については $x=y=30, 40, 50, 60$ nmとして実験を行った。それぞれの場合において、 $edge K_1$ ($4.8 \times 10^4 \sim 4.8 \times 10^7$ J/m³)を変数とした。

このような設定に基づき、外部磁場(X軸方向)を印加し変化させたときの振る舞いから磁化曲線を求めた(Fig. 2)。例として、磁化過程での各セルの磁化状態の一例として、粒子サイズ40 nmの粒子における $edge K_1=4.8 \times 10^4$ J/m³の場合における、磁化過程に伴う各セルの磁化状態の変化の様子をFig. 4に示す。アトランダムなスピン配列の初期状態(a)からスタートして、まず設定パラメータ下でのマイクロ・マグネティクス的な単磁区粒子の磁化状態(d)に至り、外部磁場の印加に伴う各セルの磁化状態の変化の様子(e), (f)がうかがえる。このようにして色々な粒子サイズについて、 $edge K_1$ をパラメータにしての磁化曲線より固有保磁力値を求めた結果をFig. 5に示す。 $edge K_1$ の値が増加するにしたがって保磁力が漸次に増加し、また単一磁区粒子でも粒子サイズが小さいほど保磁力が高くなる傾向にあることが言える。

2.3 まとめ

ナノ粒子の磁性がバルク体の磁性と異なる所以は、サイズが極度に小さいことによるサイズ効果からの寄与がある点、および粒子表面層の占める割合が大きいことによる表面効果からの寄与があることの2点である。同一物質であっても磁場を作用(磁化過程・減磁過程)させた際の磁気特性の違い、いわゆる技術磁化は、古くから確立されているように大方サイズ効果に起因するものである。これに対し物質定数と考えられてきた自発磁化値(いわゆる固有磁化)は、ナノ化によって大きく変わる(低下する場合が多い)が多く報告で指摘されており、筆者らのこれまでの研究でそれは粒子表面層において、バルク体とは異なる特異な磁気構造(spin canting 構造)が存在することがその原因として確立(表面効果)しつつある。またもう一つの表面効果として、微粒子の特異な表面構造・組織に起因するいわゆる表面磁気異方性の誘起の可能性も示唆されている。

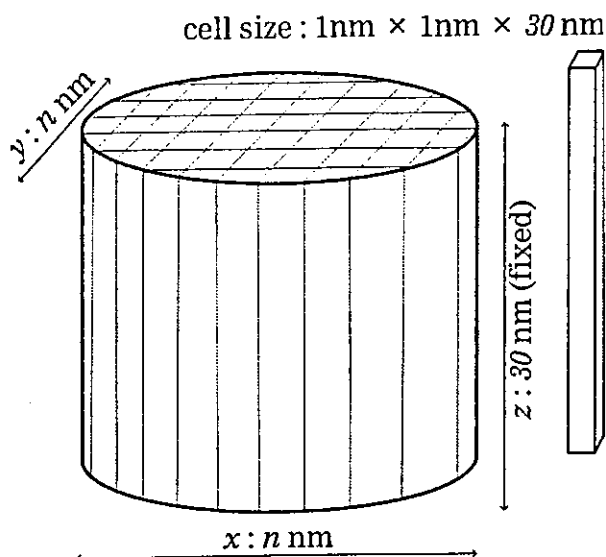


Fig. 1 A core-shell model of a magnetic particle. A particle shape is ellipsoid, in which an equi-length of x axis and y axis ($x=y=n$, $n=30, 40, 50$ and 60 nm) is assumed for a fixed length of 30 nm for z axis.

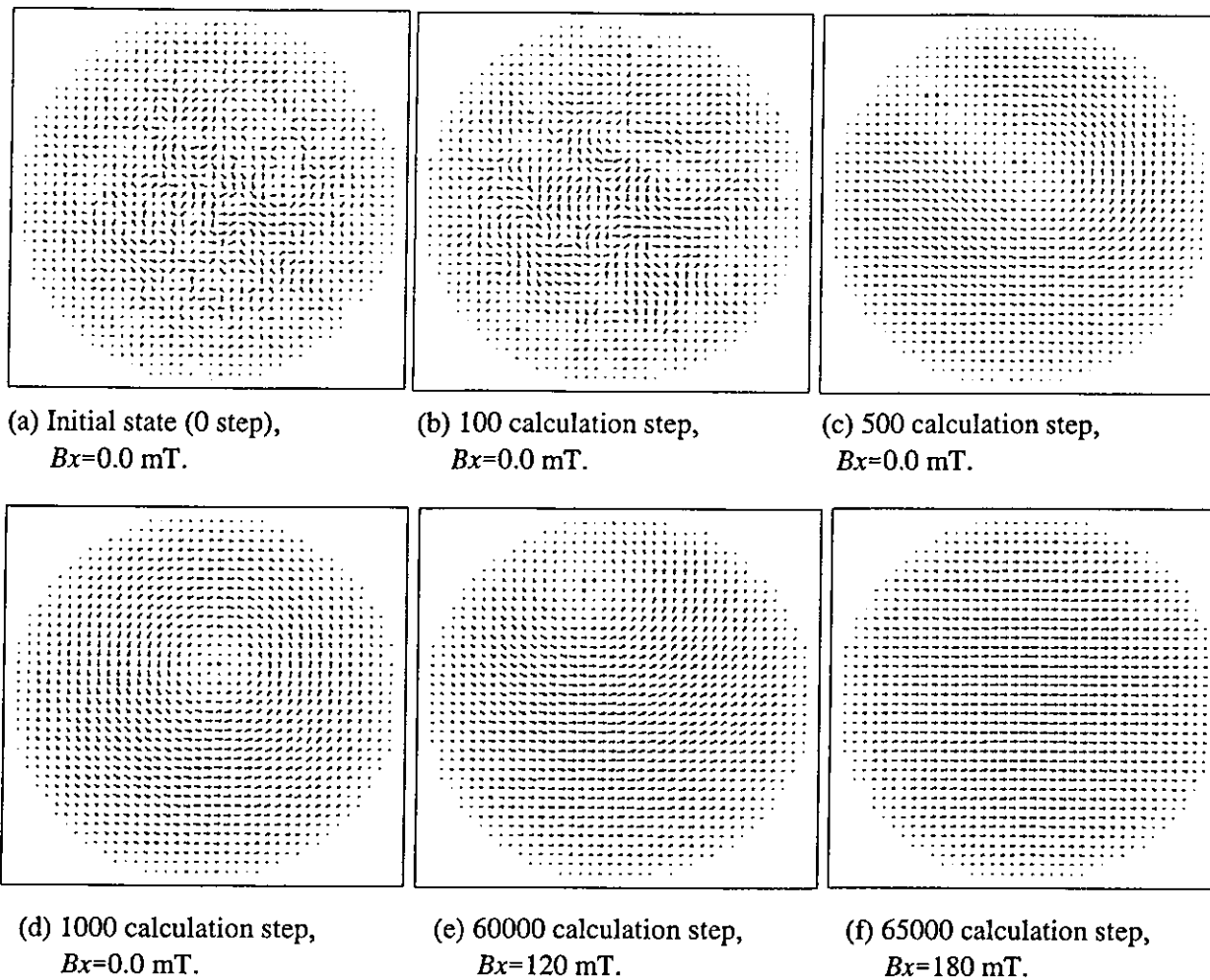


Fig. 4 Magnetization state of modeled sample (40 nm particle, $edge K_1=4.8 \times 10^4 \text{ J/m}^3$).

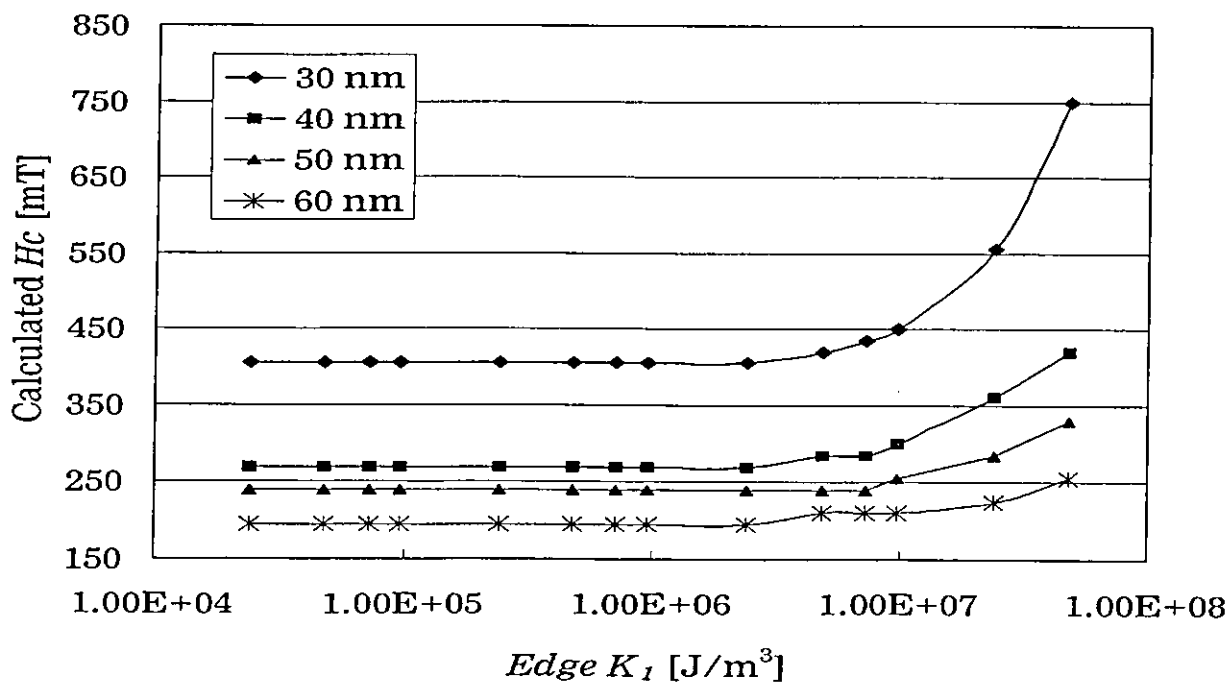


Fig. 5 Calculated coercivity H_c for various $edge K_1$ parameters for 30 nm, 40 nm, 50 nm and 60 nm particles.

今回、磁性微粒子の表面・界面における「表面磁気異方性の誘起」の観点から、マイクロ・マグネティクス
の手法を用いて磁性微粒子の磁化過程について計算機シミュレーション実験を行い、YIG微粒子をはじめ
種々の磁性微粒子についての実測の磁化特性データや既報の高磁場下Mössbauer分光測定データの分
析結果(粒子表面層におけるspin canting構造の実証)とも呼応する結果が得られた。すなわち計算機実験
より固有保磁力値を求めたところ、同一粒子サイズではedge K_1 の値が増加するにしたがって保磁力が漸次
に増加し、また単一磁区粒子でも粒子サイズが小さいほど保磁力が高くなる傾向にあることが明らかになっ
た。

3. 単細胞個体(ゾウリムシ)での細胞機能探査

前回の発表会では、カーボンナノファイバー(CNF)および磁性微粒子(magnetic nanoparticle, MNP)を
用いて、ゾウリムシに対する生体親和性を検証する実験系の確立を中心に、これらのナノ粒子の基本的な
影響について発表したが、今回は、大量入手が困難な貴重な微量ナノ粒子にも応用できるマイクロリッター
サイズの実験系(キャピラリー培養法)を確立したので報告する。また、この方法を用いてCNFおよびMNP
の粒子サイズ効果や磁性強度効果について検討したので合わせて報告する。

また、同じ遺伝的系統のゾウリムシを用いて、老化した細胞に対する影響について検討した結果、老化
した細胞は若い細胞とほぼ同程度にCNTを細胞内に取り込むことが明らかになった。CNTを取り込んだ老
化細胞は若い細胞と同様、行動や形態に異常を示すものは認められなかった。

カーボンナノチューブの生体材料への応用

—細胞培養担体としての応用 その2—

3日培養と7日培養の比較

○青木 尚史、山本 悟、横山 敦郎、川崎 貴生 野田坂 佳伸
進藤 正信、向後 隆男、赤坂 司、宇尾 基弘、亘理 文夫
北海道大学大学院歯学研究科
佐藤 義倫、田路 和幸
東北大学大学院環境科学研究科

1. 研究目的：CNTsを細胞培養担体として利用することを考え、今回は MWCNT 分散液を濾過することにより作製したCNTsコーティング膜上で3日間と7日間で細胞を培養し、その細胞数を計測し比較した。

2. 研究方法

1) 材料

CNTコーティング膜: NanoLab 社製CNTを蒸留水に懸濁しPC(ポリカーボネイト)で吸引濾過することにより、CNTsをPC膜に付着させた(CNTs+PC膜)。

2) 方法

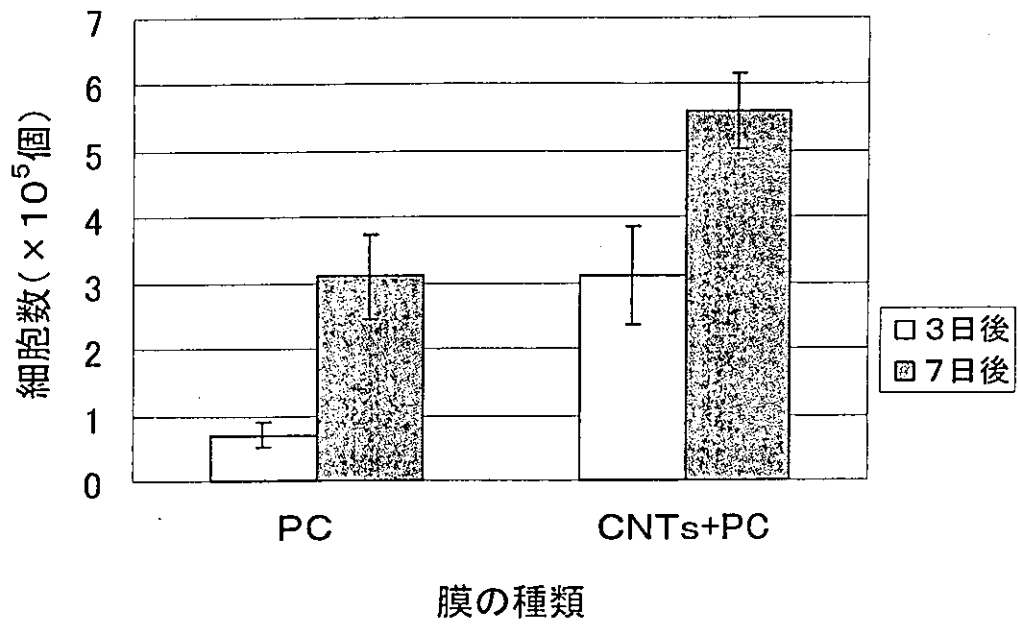
PC、CNTs+PC膜を1枚ずつφ6cm polystyrene dish に置きヒト骨肉腫由来の骨芽細胞由来であるSaos2を 1.0×10^5 個播種した。10%牛胎児血清および抗生物質を添加したダルベッコ変法イーグル培地(DMEM)を用いて37°C、5% CO₂ 気相下で培養した。培養3日後と7日後に SEM にて観察をした。細胞数の計測は、SEM(300倍)で1枚の膜につき10カ所ずつランダムに撮影し、そのSEM画像上で細胞数の計測を行った。ただし、SEM画像上の大きさが10μm未満の細胞はカウントしなかった。各種膜4枚ずつ培養し、付着した細胞数を計測した。

3. 結果

PC膜、CNTs+PC膜共に細胞数は経時的に増加する傾向を示した。また、培養3日後、7日後共に、CNTs+PC膜は対照であるPC膜に比較して細胞数は多い傾向を示した。3日と7日で細胞増加率をみるとPC膜は約4.4倍に対してCNTs+PC膜では約1.8倍とPC膜の方が多かった(Table 1)。CNTs+PC膜上ではPC膜に比較して伸展している細胞が多くみられた(Fig.1-4)。

Table1 SEMによって計測された細胞数($\times 10^5$ 個)

	3日後	7日後
PC	0.7	3.1
CNTs+PC	3.1	5.6



SEM像

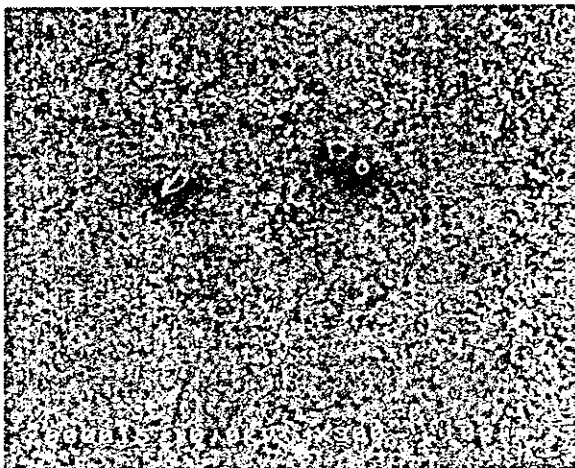


Fig.1 PC膜 3日後

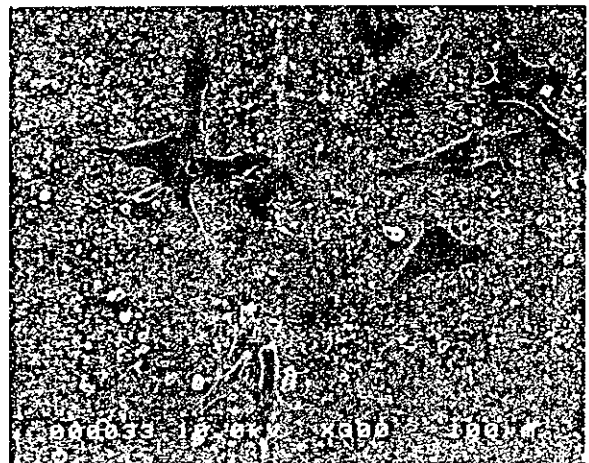


Fig.2 CNTs+PC膜 3日後

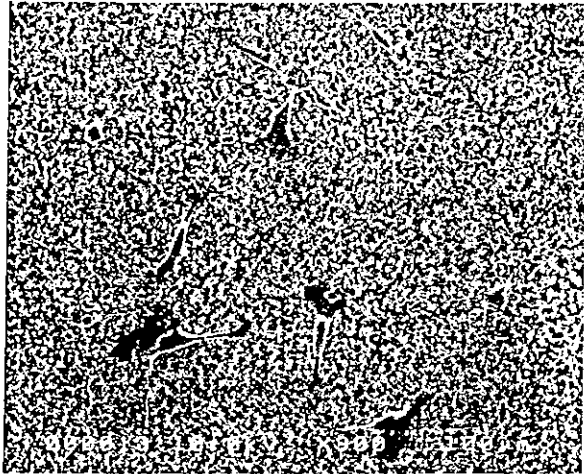


Fig.3 PC膜 7日後



Fig.4 CNTs+PC膜 7日後

4. 考察

前回同様に細胞数を計測するために、培養を行った膜のSEM画像上で細胞数の計測を行った。計測した結果、コーティングしている膜の方が3日、7日共に細胞数が多く、また、伸展した細胞が多くみられたことより、CNTsのコーティングは骨芽細胞様細胞の増殖に有効であることが示唆された。今後、PTFE膜も7日培養の計測を行い、基盤による影響をみていくのと同時に細胞の活性を調べる予定である。

カーボンナノチューブ固化体の作製と機械的特性の評価

東北大学大学院工学研究科

エネルギー安全科学国際研究センター

山本 剛・高橋 亨・大森 守・橋田俊之

1. 緒言

カーボンナノチューブ(CNTs)を生体材料として利用するためには、CNTsの生体適合性の評価とともに、人工関節や人工歯根などの生体インプラント材料への応用を目的とした、CNTバルク固化体の作製法の確立が不可欠である。この課題に対して著者らは、結合剤を使用せずに単層カーボンナノチューブ(SWCNTs)のみを用いて、放電プラズマ焼結法(SPS法)を使用することによりSWCNTバルク固化体を作製することに成功した。また、スモールパンチ法(SP法)を使用し、SWCNTバルク固化体の作製条件が機械的特性に及ぼす影響の評価を行ってきた。しかし、SP法にて評価したSWCNTバルク固化体の破壊様式は、負荷のために用いた球状パンチャーによる圧痕が試験片表面に形成され、主たるき裂はその端部からコーン状に進展していることが確認されている。従い引張破壊強度を求めるには至っていない。また、SWCNTバルク固化体の破面観察からは、長さ $1\mu\text{m}$ の引抜け挙動が観察されており、SWCNTsの破断は認められないことから、SWCNTs間に強固な結合を導入することによりSWCNTs単身の特性を有するバルク固化体の可能性が示唆されている。

本研究では、三点曲げ試験法を用いることにより、SWCNTバルク固化体の機械的特性の評価を行った。さらに、SWCNTs間に強固な結合を導入することによりSWCNTs単身の特性を有するバルク固化体作製の可能性が示唆されていることから、SWCNTs間にSiC結合を導入することを目的とし、Polycarbosilane (PCS)を前駆体を使用したSWCNT/PCSバルク固化体を作製し、三点曲げ試験法にて機械的特性の評価を行った。ラマン散乱測定、X線回折測定(XRD)、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた微細構造評価ならびに破面観察を行い、破壊プロセスの評価を行った。

2. 実験方法

本研究で使用したSWCNTsはアーク放電法で合成したものであり、酸化処理ならびに酸処理にて精製処理を施したものを出発原料とした。SWCNTバルク固化体はSPS法を用いることにより作製した。圧力は120MPa、温度は1000°C、1200°Cならびに1400°Cである。SWCNT/PCSバルク固化体の作製は、出発原料ならびに出発原料の重量に対して10mass%のPCSをヘキサンに投入し、ヘキサンが気化するまで、超音波照射を行い出発原料とPCSの攪拌を行った。SWCNT/PCSバルク固化体はSPS法を使用し、圧力は120MPa、温度は1000°Cである。SWCNTバルク固化体ならびにSWCNT/PCSバルク固化体の機械的特性評価には三点曲げ試験法を用いた。破壊強度 σ_b 、縦弾性係数 E_b および破壊エネルギー G_b は以下に示す式を用いて求めた。

$$\sigma_b = \frac{3P_b L}{2bh^2} \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$E_b = \frac{1}{4} \cdot \frac{L}{bh^3} \cdot \frac{P}{\delta} \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$G_b = \frac{J_b}{bh} \quad \dots\dots\dots(3)$$

ここで P_b は最大荷重, L は支点間距離(=16mm), b は試験片の幅(=2mm), h は試験片の厚さ(=1mm), P/δ は荷重-変位曲線における初期の弾性域における勾配, δ は変位, そして J_b は荷重-変位曲線の下部面積である. 荷重はインストロン万能試験機(5582型)を用いて行い, クロスヘッド速度は0.05mm/minとした. 各作製条件につき, 3個の試験片を用意し, 室温で大気下において実験を行った. また, 治具の側面にアコースティックエミッション(AE)センサーを取り付けることで, 試験時に発生するAE信号を同時に測定した.

3. 結果および考察

3-1. SWCNTバルク固化体の機械的特性評価および微細構造評価

図1a-cにそれぞれ1000°C, 1200°Cならびに1400°Cで作製したSWCNTバルク固化体の代表的な荷重-変位曲線を示す. 1000°Cならびに1200°Cで作製したSWCNTバルク固化体の主き裂は, 荷重線直下から垂直に進展している様子が観察されている. 一方, 1400°Cで作製したSWCNTバルク固化体の主き裂は, 荷重線直下から垂直に進展しているものに加え, 試験片の板圧方向に対し垂直に剥離が生じていることが観察されている. 1000°Cならびに1200°Cで作製したSWCNTバルク固化体の実験結果(図1a, b)からは, 荷重降下時のみにAE信号が認められるが, 1400°Cで作製したSWCNTバルク固化体の実験結果(図1c)では, 負荷に伴い試験片内に剥離が生じたために, AE信号は試験中を通して連続的に観察されたものと推察される.

表1に実験により得られた密度, 縦弾性係数 E_b , 破壊強度 σ_b , および破壊エネルギー G_b を示す. 縦弾性係数および破壊強度では, 固化体の作製温度の増加に伴い, 増加する傾向が認められる. 一方, 1400°Cで作製したSWCNTバルク固化体の破

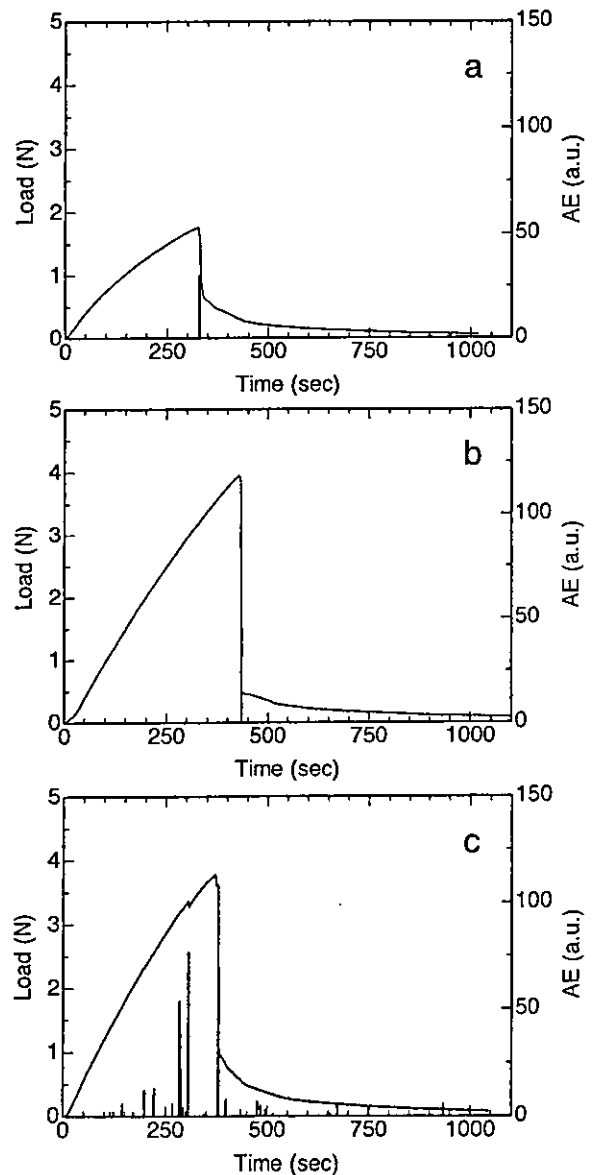


Fig. 1 Typical load-displacement curves of SWCNT solids. Processing conditions were 120MPa and (a) 1000, (b)1200 and (c)1400°C, respectively.

Table 1 Processing conditions and the resultant properties of SWCNT solids prepared by spark plasma sintering method.

Processing conditions	Bulk density (Mg/m ³)	Young's modulus E_b (GPa)	Fracture strength σ_b (MPa)	Fracture energy G_b (N/m)
1000°C, 120MPa	1.41	23.6	23.8	208
1200°C, 120MPa	1.40	27.6	52.1	437
1400°C, 120MPa	1.46	32.5	52.4	403

壊挙動(図1c)は、1200°Cで作製したものの(図1b)と比べ荷重-変位曲線の下部面積が減少した結果、破壊エネルギーの値は小さな値を示したと推察される。1400°Cで作製したSWCNTバルク固化体の縦弾性係数、破壊強度および破壊エネルギーは、1000°Cで作製したものと比べ2倍程度高い値を示していることから、機械的特性の温度依存性が認められる。

TEMによるSWCNTバルク固化体の破面写真を図2a-cに示す。図2aは1000°Cで作製したSWCNTバルク固化体の破面写真であり、図2b, cは1400°Cで作製したSWCNTバルク固化体の破面写真である。図1aからは、これまでに得られている知見と同様に、数十本で構成されるSWCNTsのバンドルが一つのユニットとして引抜け挙動を示していることが認められる。そのバンドルの直径は先端に近づくに伴い、細くなる形態を有していることが認められ、SWCNTsの破断は観察されなかった。この引抜け挙動は1400°Cで作製したSWCNTバルク固化体の破面観察からも認められる形態である(図2b)。しかし、1400°Cで作製したSWCNTバルク固化体の破面からは、明確なSWCNTsのバンドル構造とは異なる不定形な構造も有していることが観察される(図2c)。

作製温度がSWCNTバルク固化体のナノ構造の変化に及ぼす影響の検討を行った。ラマン散乱測定により得られた強度比 $R(I_{G\text{-band}}/I_{D\text{-band}})$ と作製温度の関係を図3に示す。なおRは、これまでの実験により得られている室温下で作製した機械的圧搾(120MPa)のみによる圧密体における $R(=70.0)$ を用いて規格化を行ったものである。ラマン散乱測定においては、機械的特性の評価に供したSWCNTバルク固化体を乳鉢にて粉末状にしたものを使用した。同図には既に得られている40MPaならびに120MPaで作製したSWCNTsバルク

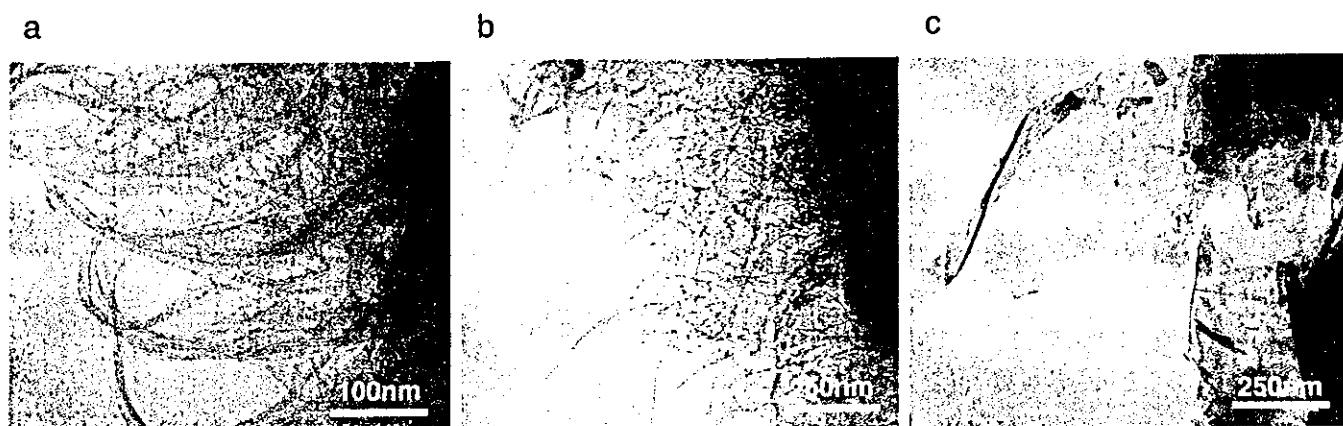


Fig. 2 TEM photographs of fracture surfaces of the SWCNT solids. Processing conditions were 120MPa and (a)1000 and (b, c)1400°C, respectively.

固化体のラマン散乱測定によるRも付記している。1400°Cで作製したSWCNTバルク固化体のRに若干の差異は認められるが、作製温度の増加に伴いRが低下する傾向は、これまでに得られている実験結果と同様な傾向である。この結果はSWCNTsの割合が、作製温度の増加に伴い低くなることを示している。

上述した実験結果より、1000°Cで作製したSWCNTバルク固化体の破面観察からは、SWCNTsの引抜け形態が多く認められている。SWCNTsの構造が保たれていることから、SWCNTs間が依然として

弱いvan der Waals力で結合している事に起因して、負荷に伴いSWCNTs間が容易に滑り変形を生じたことが示唆される。一方、1400°Cで作製したSWCNTバルク固化体の破面からは、引抜け挙動に加えて、SWCNTsとは構造が異なる不定形の物質が確認されている。これはSWCNTsが構造変化を生じたことを示唆するものであり、SWCNTs間がvan der Waals力より強固な結合であるsp³結合に遷移した結果、不定形な構造を有する物質が生成したことが示唆される。SWCNTs構造の一部または全域がsp³結合することによりSWCNTsの滑り変形が抑制され、強度発現因子になっているものと推察される。

3-2. SWCNT/PCSバルク固化体の機械的特性評価および微細構造評価

図4にSWCNT/PCSバルク固化体の代表的な荷重-変位曲線を示す。同図にはSWCNT/PCSバルク固化体と同様の条件(温度1000°C, 圧力120MPa)にて作製したSWCNTバルク固化体の荷重-変位曲線も付記している。図から明らかなようにSWCNT/PCSバルク固化体の破壊挙動は、前節にて記述したSWCNTバルク固化体の破壊挙動と同様に、最大荷重後、荷重降下を示すが最終破断には至らず準脆性的なものであった。また、AE信号についても荷重降下時に認められるのみであった。

表2に実験により得られた密度、縦弾性係数 E_b 、破壊強度 σ_b 、および破壊エネルギー G_b を示す。SWCNT/PCSバルク固化体の縦弾性係数、破壊強度および破壊エネルギーは、いずれの結果も同条件にて作製したSWCNTバルク固化体に比べ50%程度上回る結果が得られた。

SWCNT/PCSバルク固化体の組成評価をXRDにて検討を行った。図5にSWCNT/PCSバルク固化体を乳鉢にて粉末状にしたもののXRD測定結果

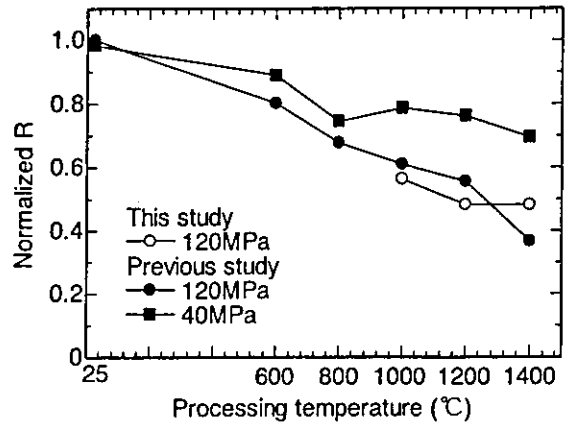


Fig. 3 Normalized R of SWCNT solids as a function of processing temperature.

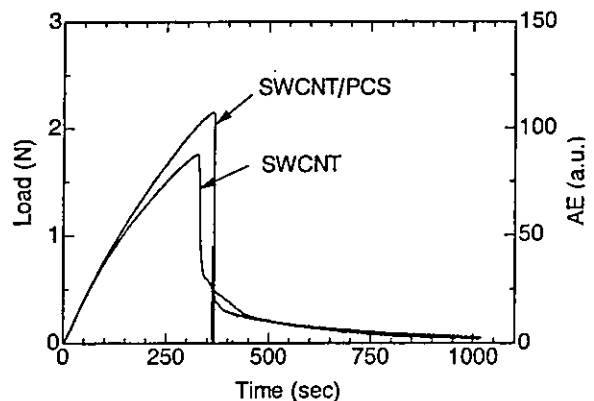


Fig. 4 Typical load-displacement curve of SWCNT solids. The load-displacement curve of SWCNT solids was also indicated.

Table 2 Processing conditions and the resultant properties of SWCNT solids and SWCNT/PCS solids prepared by spark plasma sintering method.

Materials	Bulk density (Mg/m ³)	Young's modulus E_b (GPa)	Fracture strength σ_b (MPa)	Fracture energy G_b (N/m)
SWCNT solids	1.41	23.6	23.8	208
SWCNT/PCS solids	1.45	39.6	40.3	301

を示す. 同図には, 固化を行う前のSWCNT/PCS混合粉の結果も付記している. SWCNT/PCS混合粉(図5a)では $\theta=26.5\text{deg}$.にグラファイトの(002)面の回折ピークが認められ, その他のピークは認められない. 同様に, SWCNT/PCSバルク固化体の粉末(図5b)からも, $\theta=26.5\text{deg}$ にグラファイトの回折ピークのみが認められ, XRD測定にて確認できるサイズのSiCならびに組成変化は確認されなかった.

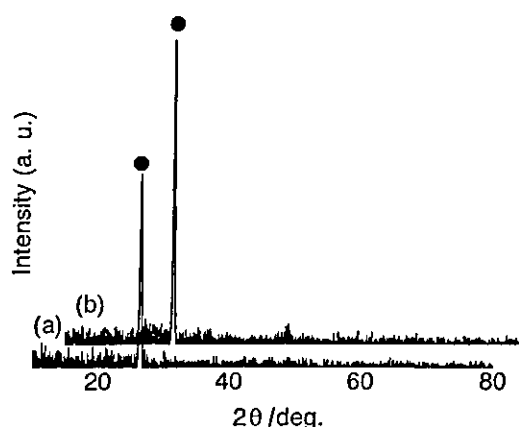


Fig. 5 XRD patterns of the (a) SWCNT/PCS mixed powder and (b) SWCNT/PCS solids.

TEMによるSWCNT/PCSバルク固化体の破面写真を図6a, bに示す. SWCNT/PCSバルク固化体の破面では, SWCNTバルク固化体の破面で確認された, 明瞭な引抜け挙動(図2a, b)とは異なり, 近接する数本のバンドルが複雑に絡み合う様相が確認できる. 各々のバンドルは数十本で構成されており, 先端に近づくに伴い, 直径は細くなる形態を有している点は, SWCNTバルク固化体と同様の形態である. 図6bでは, 数本のバンドルが寄り集まり一つのユニットを形成していることが観察される. SWCNTバルク固化体の破面で認められた一つのユニットの直径は最大で30nmであったのに対し, 矢印Aでは80nm, 矢印Bでは35nmならびに矢印Cでは90nmとSWCNTバルク固化体に比べ, 多くのバンドルが集まり一つのユニットを形成していることが認められる. SWCNT/PCSバルク固化体はSWCNTバルク固化体の破面とは異なる形態を有していることが明らかとなった.

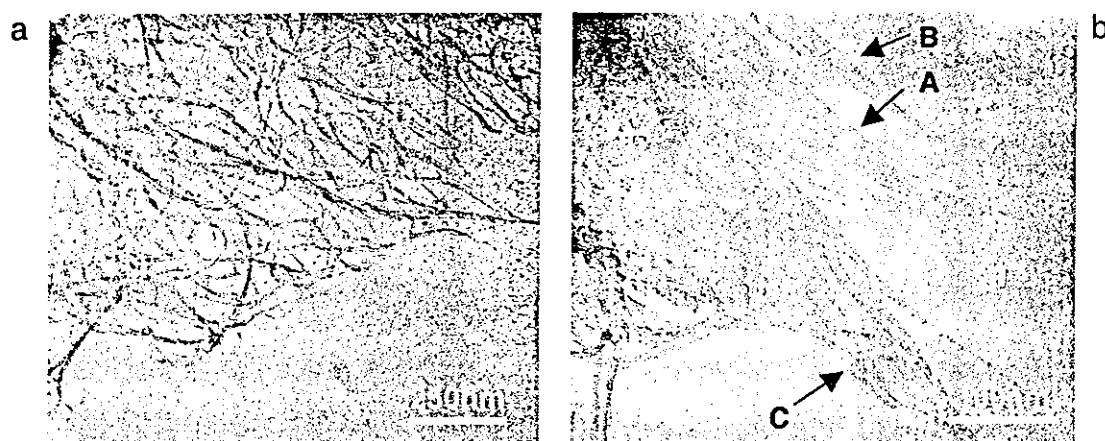


Fig. 6 TEM photographs of fracture surfaces of the SWCNT/PCS solids.