

カーボンナノチューブ分散アルミナセラミックスの開発

内田 貴光^{*1}、西坂 允宏^{*2}

Development of CNT Dispersion Al₂O₃ Ceramics

Takamitsu UCHIDA^{*1} and Nobuhiro NISHISAKA^{*2}

Seto Ceramic Research Center, AITEC^{*1*2}

従来のカーボン材料とは異なり優れた導電性、熱伝導性、高弾性率を有するカーボンナノチューブ(CNT)をアルミナに添加し均一に混合したCNT-アルミナ複合体を作製した。その結果、焼成温度、混合方法によってはCNTの構造が損傷、破壊され優れた特性を発揮する事が出来なくなる。そのためCNTに応じた低温焼成プログラム、弱い力でのミリング方法が求められる。分散させることが困難なCNTに対して適した界面活性剤を用いることで溶媒にエタノールを用いるよりも水系でCNTを均一に分散させる事ができた。

1. はじめに

カーボンナノチューブ(CNT)は1991年に発見されて以来多くの分野の技術者の関心を集めてきた¹⁾²⁾。構造的に多層CNTと単層CNTに大別され、多層CNTはグラフェンシートが多層に巻かれた構造からなる筒状のもので直径は約2~25nmである。単層CNTは一枚のグラフェンシートが継ぎ目なく巻かれた構造をしており、直径は約1~2nmである。凝集しやすい傾向にあり通常は互いに接触した数十ものCNTが平行に束ねられた形態をしている。アスペクト比、比表面積が大きく従来の炭素繊維と比べ機械的性質、電気的特性に優れており、その分子科学的に特異な性質を有するため水素エネルギー貯蔵、電界放出材料、電子デバイス、導電性フィラーなど多方面での応用展開が期待されている。

これまでその特性を活かしてセラミックス中にCNTを添加し、人工股関節のカップ材、ベアリング等の耐摩耗性、靱性を改善する研究や放電加工を行うために微量添加で電氣的機能と力学的機能を付与する研究などが行われてきた³⁾⁻⁶⁾。CNTの優れた特性を活かして複合材料を作製するためには均一分散が極めて重要となる。そこで本研究ではアルミナとCNTを均一に混合させたCNT分散アルミナセラミックス作製を目的とした。

2. 実験方法

2.1 使用原料

アルミナ原料は低温焼結性アルミナ(大明化学工業(株)、タイミクロン TM-DAR)を使用した。一次粒子径が約

0.1μmと微細粒であり、1250~1300℃で焼結し緻密化することが特徴として挙げられる。

CNTはアーク放電法によって製造された単層カーボンナノチューブ(株名城ナノカーボン製、純度30~40%)を使用した。電子顕微鏡像を図1に示す。

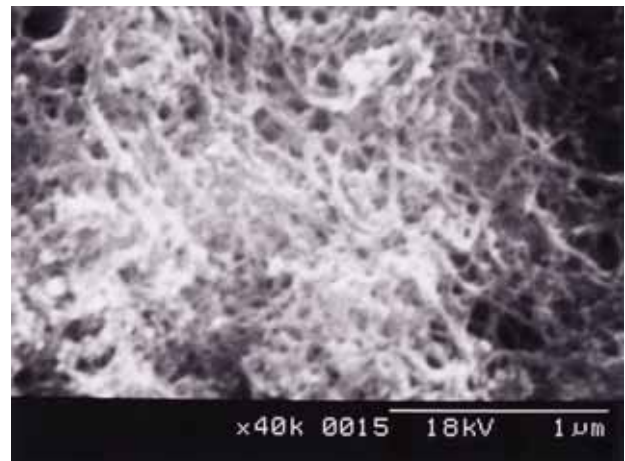


図1 CNTの電子顕微鏡観察像

2.2 CNTの分散性の検討

CNTの分散性⁷⁾について水、エタノール、水と分散剤の3種類の溶液中にそれぞれCNTを添加し、超音波分散処理を行いその分散状態を比較した。

2.3 試験体の作製

アルミナに対してCNTを0.1、0.5、1、2%となるように秤量し、溶媒の水、エタノール、水と分散剤をそれ

*1 瀬戸窯業技術センター 応用技術室 *2 瀬戸窯業技術センター 応用技術室(現開発技術室)

それぞれポットミルに添加し混合してスラリーを作製した。このスラリーを乾燥後、開き目 224 μm の篩を全通するよう造粒し、金型を使用して一軸加压成形を行った。焼成は窒素雰囲気下、1250、1350、1 時間保持の条件で行った。作成手順を **図 2** に示す。

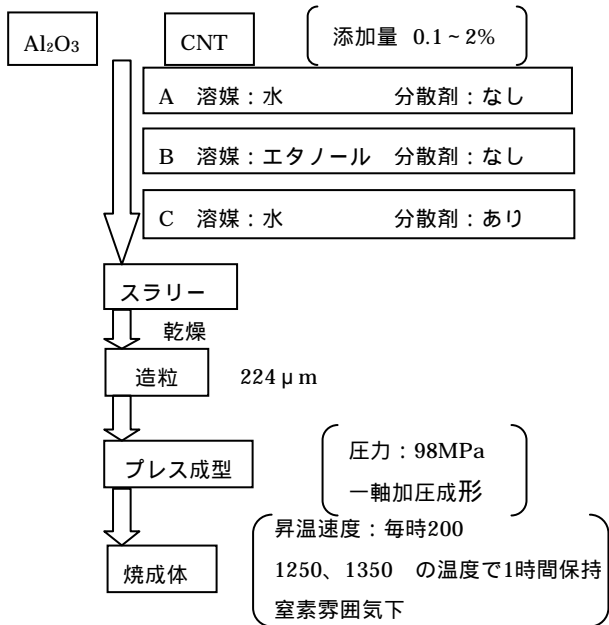


図 2 CNT- Al_2O_3 複合体の作製方法

2.4 評価試験

試験体の評価はかさ比重、体積抵抗率を測定した。かさ比重はアルキメデス法、体積抵抗率は室温で測定を行った。また走査型電子顕微鏡 (S-2360N) により焼結体の微細構造を観察した。

3. 実験結果及び考察

3.1 CNT の分散性の検討

図 3 に各種溶液中の CNT 分散状態を示す。CNT は一般に、van der Waals 力に由来する物理凝集とアスペクト比の大きいチューブ同士が絡まりあった状態で凝集し

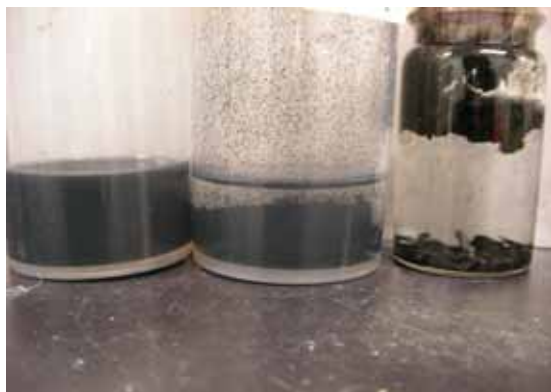


図 3 CNT 分散状態

左: 水+分散剤 中央: エタノール 右: 水

ているため、分散させることは困難であった。

水中では超音波処理を行っている最中でも分散させることができず、凝集したままであった。エタノール中では超音波処理により一様に分散させることができるが時間がたつにつれ凝集し沈殿した。CNT 分散剤を用いることで CNT を均一に、長時間安定な分散液を作製することができた。

3.2 かさ比重

図 4、**5** に 1250 及び 1350 焼成時の CNT 添加量に対するかさ比重の関係を示す。いずれの試料も冷間等方圧加压装置や熱間等方圧加压装置を用いておらず一軸加压成形であるために完全に緻密化していない。

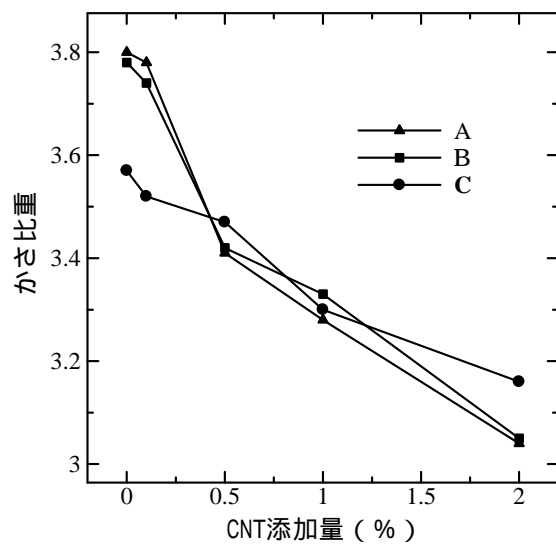


図 4 CNT 添加量に対するかさ比重の関係 (1250)

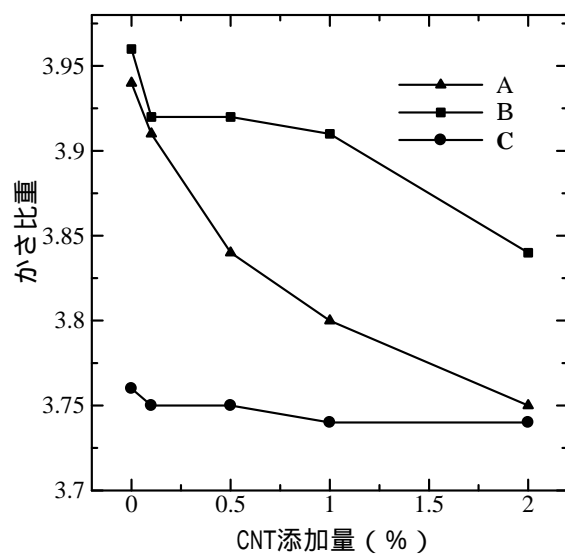


図 5 CNT 添加量に対するかさ比重の関係 (1350)

1250 で焼成した試料は 1350 で焼成した試料に比べかさ比重が小さく、焼成温度が低いため 1250 では完全に焼結しなかった。CNT の添加量が増加することによってかさ比重が低下しているが、これはアルミナのかさ比重 3.98g/cm^3 に比べ CNT のそれが 1.4g/cm^3 と低いためと考えられる。

3.3 体積抵抗率

図 6、7 に 1250 及び 1350 焼成時の CNT 添加量に対する体積抵抗率の関係を示す。絶縁体であるセラミッ

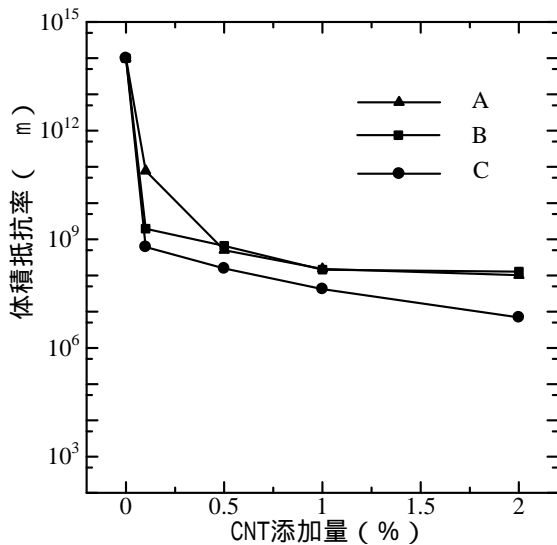


図 6 CNT 添加量に対する体積抵抗率の関係 (1250)

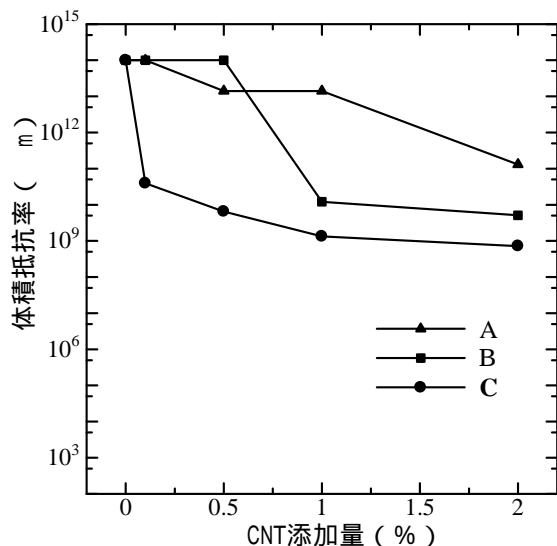


図 7 CNT 添加量に対する体積抵抗率の関係 (1350)

クス中に電気が流れるのは CNT が連なった導電パスを生じているためである。均一に CNT が分散していればバルク体中に導電パスが形成され導電度が増加し、逆に

分散不良が生じた場合には導電度が低下すると考えられる。

CNT は水中、エタノール中では、ボールミルで混合したとしても分散剤を用いた場合に比べ均一に分散させることができない。分散剤を用いた試料 C では他の試料に比べ均一に分散しているため体積抵抗率が低下したと考えられる。

1250 で焼成した試料の体積抵抗率は 1350 で焼成した試料よりも低下している。これは構造中に欠陥も持つ CNT が 1350 の温度では損傷し 1250 の焼成温度ではその破壊を軽減できるためだと考えられる⁸⁾⁹⁾。

3.4 SEM 観察像

図 8、9、10 に試料 C の CNT 添加量 0%、2%、試料 B の CNT 添加量 2% の破断面の SEM 像を示す。試料 B は分散剤を用いなかったため CNT が凝集した状態が観察された。試料 C では一部に CNT の粗密が観察されるものの全体としては均一に CNT が分散していた。この結果は体積抵抗率の結果を裏付けている。

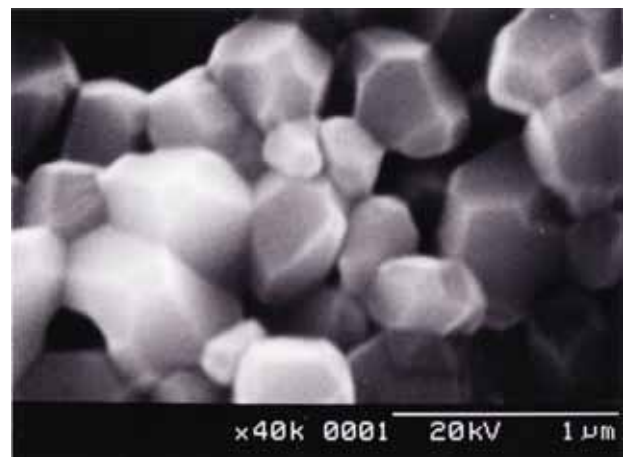


図 8 電子顕微鏡観察像 (試料 C、CNT 添加量 0%)

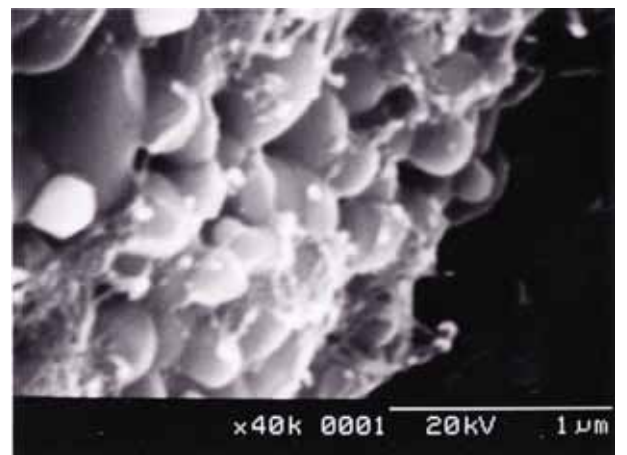


図 9 電子顕微鏡観察像 (試料 C、CNT 添加量 2%)

分散法によっては、機械的応力によって CNT が切断されたり、グラフェンシート構造の損傷により、CNT の特性が影響を受ける。そのため、ボールミリングやロールミリング、超音波処理など様々なミリング方法があるが、CNT に応じた最適な混合条件が必要となる。今回の結果からはミリングによって CNT の形状が破壊される様子は観察されなかった。

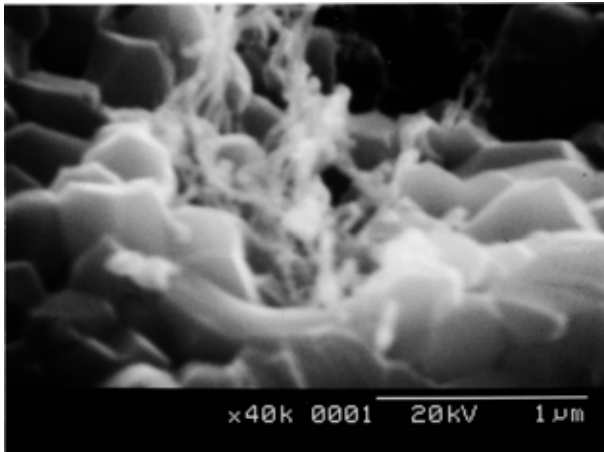


図 10 電子顕微鏡観察像 (試料 B、CNT 添加量 2%)

4. 結び

凝集しやすい CNT をアルミナと分散剤を用いて均一に混合し 1250、1350、窒素雰囲気下で焼成し、かさ密度、体積抵抗率、微構造の観察を行い以下のことが分かった。

- (1) 溶媒にエタノールを用いるよりも水系に分散剤を添加することで均一に CNT を分散させた CNT - アルミナ複合体を作製することができた。
- (2) CNT の構造は焼成温度の影響を大きく受け、1250 から 100 上昇すると CNT の構造の損傷により導電度が低下する。
- (3) これら一連の材料、作製方法を最適化することによって破壊靱性や摩擦、摩耗特性を改善させた人工股関節のカップ材や優れたベアリング等の摺動材料、また電波吸収板や電気抵抗を制御したヒーターなどの材料として期待できる。

文献

- 1) S. Iijima : *Nature* , **354** , 56-58 (1991)
- 2) S. Iijima , T. Ichihashi : *Nature* , **363** , 603-605 (1993)
- 3) 山本, 大森, 橋田 : *工業材料* , **56** (1) P10 ~ 11 (2008)
- 4) 関野, 楠瀬, 新原 : *工業材料* , **53** (8) P42 ~ 45 (2005)
- 5) 近藤, 多々見, 脇原, 米屋, 目黒 : 第 20 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム , P36 (2007)
- 6) 高橋, 多々見, 脇原, 米屋, 目黒, 小豆 : 第 20 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム , P98 (2007)
- 7) 安藤敏夫, 内田貴光 : *愛知県産業技術研究所報告* , **6** , 112 (2007)
- 8) G.D.Zhan , J.D.Kuntz , J.Wan , A.K.Mukherjee : *Nat.Mater.* **2** , 38-42 (2003)
- 9) Laurent.Ch , Peigney,A , Dumortier.O,Rousset.A : *J.Euro.Ceram.Soc* , **18** , 2005-2013 (1998)