ヘテロ凝集によるニッケル/カーボンナノチューブ 複合材料の作製と熱的物性

山中俊佑¹ 川崎 亮¹ 坂元宏規² 馬久地 裕²
久野昌樹² 塚田高行³

¹東北大学大学院工学研究科材料システム工学専攻

²日産自動車株式会社

³株式会社物産ナノテク研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 70, No. 8 (2006), pp. 630-633

© 2006 The Japan Institute of Metals

Thermal Properties of Carbon Nanotube/Nickel Composites Fabricated by Hetero Aggregation

Shunsuke Yamanaka¹, Akira Kawasaki¹, Hiroki Sakamoto², Yutaka Mekuchi²,
Masaki Kuno² and Takayuki Tsukada³

¹Department of Materials Processing Engineering, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579

²Material Research Laboratory, Nissan Motor Co., Ltd., Yokosuka 237-0061

³Bussan Nanotech Research Institute Inc., Machida 194-0014

Carbon nanotube (CNT) has excellent feature like low density, high strength, and high thermal conductivity. The metal-based CNT composite is expected as a light and high strength material or the heat radiation material for the application to automobile and aircraft parts, etc. Such that the development of CNT-metal matrix composite is gaining wide research attention. Since CNTs are easy to agglomerate, however, it is difficult to disperse them into a metal matrix homogeneously. To overcome these problems, in this study, CNT-Nickel matrix composite was fabricated by using hetero aggregation and spark plasma sintering method.

Slurry precursors with homogeneously dispersed CNT were obtained, with optimum in amount of ethanol. The composites were densified up to more than 99% of relative density by sintering these precursors. Additionally, dispersion and orientation of CNTs were verified by FE-SEM observation of microstructure. The thermal conductivity of the composite was increased by about 10% or less at room temperature. Thermal anisotropy were indicated.

(Received April 17, 2006; Accepted June 28, 2006)

Keywords: carbon nanotube, metal matrix composite, thermal conductivity, spark plasma sintering, nanocomposite

1. 緒 言

カーボンナノチューブ(CNT)は、1991年に飯島により発見された炭素のみからなる新しい物質であり、21世紀で最も重要な新材料の一つになると期待されている¹⁾。このCNTは密度が小さく、高い機械的強度を持ち、熱伝導性に関してはダイヤモンド以上の特性を示す可能性があることが理論的、そして実験的にも報告されており、このCNTを充填した複合材料に関心が高まる。

CNTコンポジットを作製する上ではCNTのサイズがあまりにも小さいために自身の分子間力によって凝集が起こる問題点がある。凝集を改善し金属マトリックス中に均質に分散させなければ複合による熱伝導率の向上は望めない²⁾。

そこで本研究では、微細粒子を均一に混合させる手法としてコロイド粒子間において発生するヘテロ凝集作用に注目し、複合材料の調整を行った。これによりCNTが母材粉末

中に均一に分散したNi基CNT複合材料を作製した。また、焼結には放電プラズマ焼結(SPS)を採用した。SPSによる焼結では低温、短時間での焼結が可能なので、CNTにダメージをほとんど与えることなくコンポジットの緻密化および化合物形成の抑制が期待できる。コンポジットの特性評価として本研究では組織観察、熱伝導率測定、CNT含有率や配向などがこれらの特性に与える影響について調査した。

2. 実 験 方 法

原料粉末としてニッケル粉末には平均粒径が約1 μ mのNi微粉末(高純度化学精製)およびCCVD法により作製されたMWCNT(物産ナノテク研究所製, Lot.# 040618)を用いた。スラリーの作製において、均一な混合を得る手段として、超音波ホモジナイザとスクローラーによる攪拌混合を採用し、調整を行った。乾燥はオープン中(323 K)で24 h行った。分散媒にはエチルアルコールを用いた。焼結後の界面

Fig. 1 Schematic diagram of Ni/CNT composite direction of X, Y and Z under SPS in this paper.

状態に影響を及ぼすと考えられる分散剤は使用しなかった。

焼結装置には放電プラズマ焼結 (SPS) 装置 (住友石炭工業製, SPS-S515) を用いた。焼結条件として保持時間は 1 min として焼結温度 1073 K で焼結体を作製した。また、黒鉛製ダイスを用いて 50 MPa の印加圧力のもと真空中 (<5 Pa) で行った。

焼結後の試料について、アルキメデス法を用いて密度測定、熱拡散率の測定をレーザーフラッシュ分析装置 (NETZSCH 製, LFA-427) により行った。熱伝導率はこの熱拡散率の測定値から次式を用いて算出した。

$$\lambda = \alpha C_p D \quad (1)$$

ここで、 C_p は比熱 (kJ/kgK)、 D は密度 (g/m³) である。また、熱拡散率の測定は 300 K から 650 K の温度範囲において行い、試料の比熱は示差走査熱量計 (DSC) を用いて測定した。

なお試料の座標基準として SPS 焼結時の加圧方向を Z 方向とし、この方向に垂直方向を X 方向とする (Fig. 1)。

3. 結果および考察

Fig. 2 に溶媒量を変化させて作製した CNT 5 vol% スラリー前駆体の SEM 写真を示す。溶媒量の少ない前駆体では (a) のような凝集が確認された。一方で、(b) のように溶媒量の多い前駆体では CNT が均一に分散し、Ni 粉末の周囲に CNT がよく絡まっている。このように溶媒量による分散状態の違いはどの組成でもみられた。Fig. 3 に SEM 観察から得られた各組成の分散状態のマッピング結果を示す。分散状態の程度を 3 段階に分けて評価した。乾燥後の前駆体について均一な分散状態をパターン 1、CNT の凝集が確認されたものをパターン 2、凝集および前駆体の上下で分散状態に差が確認されたものをパターン 3、として分類した。コロイド中の分散粒子の体積分率が約 3% 以下の条件で混合した場合に CNT が均質に分散した前駆体となることがわかる。

Fig. 2 SEM photographs of dispersion state of CNT 5 vol% composite. (a) Area of agglomerated CNT. (b) Area of homogeneously dispersed CNT.

Fig. 3 Mapping of dispersion state.

本研究では溶媒にエチルアルコールのみを用いて CNT が均一分散した前駆体を得ることができた。分散剤を用いずに単純な系で均一分散できた理由として、混合したスラリーの Ni/CNT 間にヘテロ凝集作用が生じていると考えられる。コロイド中での粒子のゼータ電位を電気泳動法 (ゼータサイ

ザー、シスメックス(梯製)を用いて測定したところ、ニッケル粉末は +19 mV, CNT はほぼ無電状態であった。異なる 2 種類の粒子間に作用する相互作用においても、電気二重層の相互作用とファンデルワールス相互作用の和として表現される。このうち電気二重層の相互作用については Hogg らの線形近似則によると³⁾, 互いに異なる符号に帯電している場合, および一方の表面電位がゼロの場合, 相互作用は粒子間距離に関わらず常に引力となる。また, ファンデルワールス相互作用に関しても常に引力である。本実験のサスペンションでは Ni と CNT 間でヘテロ凝集の引力が作用して超音波攪拌処理により凝集からほぐされた CNT が, スリップキャスト後にヘテロ凝集による凝集沈殿が生じることにより, 均一分散したものと考えられる。分散状態が混合時のコロイド粒子の体積分率に依存する原因はヘテロ凝集作用が支配的となる系の希釈度と関係がある。粒子濃度が高い場合, 近接する同一粒子間の電気二重層の相互作用は重なりが生じる。この粒子間においてはみかけのゼータ電位が低くなり, 第三の同一粒子がこのポテンシャル間に侵入した場合, 静電反発作用が低下してホモ凝集作用が高まるためであると考えられる。

Fig. 4 に硫酸電解エッチング処理を施したコンポジットの断面写真を示す。Ni の結晶粒内に取り込まれた CNT の周りには原子配列の乱れに乗じた優先腐食部が存在する。CNT が微細な介在物として働き, 焼結体に残存した亜粒界であると考えられる。

Fig. 5 は透過型電子顕微鏡を用いて観察した, コンポジット焼結体試料の Ni/CNT 界面の微視構造である。CNT と Ni の格子模様が確認できることがわかる。CNT は表面数層において特に結晶性が良い。Ni はグラファイト化触媒能が高い金属である⁴⁾。一方でグラファイト表面において Ni 薄膜を 1200 K 以下の温度において熱処理した場合, Ni(111) が優先的に結晶化することが報告されている⁵⁾。したがって, その界面近傍においてマトリックスの結晶化および CNT のグラファイト化が促進されたものと考えられる。これら結晶化の相互作用の効果による Ni/CNT 界面が熱抵抗を軽減して, 熱的特性の改善に寄与するものと思われる。また, 高倍率の観察においても界面に空隙が無く, CNT とマトリックスが密着していると考えられる。CNT の軸方向の熱伝導率は約 900~1980 W/mK⁶⁻⁸⁾ であるが, 一般に CNT の寸法効果により界面の熱抵抗の影響が非常に大きくなると考えられる。すなわち CNT は非常に微細であるため比表面積が大きく, 熱伝導に及ぼす界面の影響も非常に大きいものになる。このために界面における熱抵抗も従来のコンポジット以上に大きな影響を及ぼす。

Fig. 6 に純ニッケルおよびコンポジットの各温度における熱伝導率の変化を示す。すべての温度域において 3 vol% CNT 含有コンポジットが最も高い熱伝導率を示した。10% CNT 含有コンポジットにおいて 3 vol% コンポジットよりも熱伝導率が低下した原因は, CNT 含有量の増加に伴い CNT の束が増加したためであると考えられる。また, すべてのコンポジットについて, 温度上昇に従い熱伝導率は単調に減少した。2 次元ランダム配向方向(X 方向)の CNT 含有量 10%

Fig. 4 Composite microstructure of CNT that is brought in nickel grain.

Fig. 5 TEM images of the nanocomposite showing good crystallization of Nickel and CNT near grain boundary.

Fig. 6 Thermal conductivity of each composites as a function of temperature.

CNT 含有コンポジットの熱伝導率は、純ニッケルと比較して熱伝導率の低下が少ない。これはコンポジットの熱伝導へ CNT の格子振動による熱伝達が寄与することによって起こるものであると考えられるが、その程度は大きくない。

CNT の含有量 3 vol% のコンポジットでは同プロセスで作製した純ニッケル焼結体より室温で約 10% 熱伝導率を向上させることができた。界面における熱抵抗を軽減する方策としてコーティング等の手段が提案されているが、実際 CNT に適用された例はほとんど見当たらない。本研究の結果から CNT の表面に Ni を介在させることが有効と考えられる。

4. 結 言

本研究では、高熱伝導率を有する CNT と金属の複合により、放熱性の高い金属基複合材料に関する基礎的研究としてマトリックス金属にニッケルを選択し、その効果を調査した。スラリー混合法および SPS 焼結法により作製した試料から以下の知見を得た。

(1) エチルアルコール中にて CNT と Ni 粉末を混合することにより CNT が均一に分散した前駆体を得ることができた。この結果は分散媒量を一定以上にすることにより生じるヘテロ凝集作用によるものである。

(2) SPS 焼結加圧方向に対して垂直方向(X 方向)の熱伝導率は、CNT の含有量 3 vol% のコンポジットでは同プロセスで作製した純ニッケル焼結体より室温で約 10% 熱伝導率を向上させることができた。結晶化の相互作用の効果による Ni/CNT 界面が熱抵抗を軽減しているものと思われる。10 vol% CNT コンポジットでは 3 vol% CNT コンポジットに比べ熱伝導率は低下した。この理由として CNT が束を形成することによる熱伝導率の低下が考えられる。

文 献

- 1) S. Iijima: *Nature* **354**(1991) 56–58.
- 2) J. Hone, M. C. Llaguno, N. M. Nemes, A. T. Johnson, J. E. Fischer, D. A. Walters, M. J. Casavant, J. Schmidt and R. E. Smalley: *Appl. Phys. Lett.* **77**(2000) 666–668.
- 3) R. Hogg, T. W. Healy and D. W. Fuerstenau: *Trans. Faraday Soc.* **62**(1966) 1638–1651.
- 4) H. Marsh and A. P. Warburton: *J. Appl. Chem.* **20**(1970) 133–142.
- 5) M. Yudasaka, Y. Kasuya, F. Kokai, K. Takahashi, M. Takizawa, S. Bandow and S. Iijima: *Appl. Phys. A* **74**(2002) 377–385.
- 6) P. Kim, L. Shi, A. Majumdar and P. L. McEuen: *Phys. Rev. Lett.* **87**(2001) 215502.
- 7) S. Berber, Y. K. Kwon and D. Tomanek: *Phys. Rev. Lett.* **84**(2000) 4613–4616.
- 8) J. Hilding, E. A. Grulke, Z. G. Zhang and F. Lockwood: *J. Disper. Sci. Tech.* **24**(2003) 1–41.