長尺単層カーボンナノチューブを用いた高い導電・高耐久ゴム開発 —分散技術と複合材料物性—

阿多 誠介^{*1*2}・尹 好 苑^{*2}・西澤 あゆみ^{*2}・
水野 貴 瑛^{*2}・山田 健 郎^{*1*2}・畠 賢 治^{*1*2}

High Electro-conductive and High Durable Rubber Using with Long Single Wall Carbon Nanotubes : Dispersion Procedure and Composite Properties

Ata, Seisuke^{*1*2}/Yoon, Howon^{*2}/Nishizawa, Ayumi^{*2}/
Mizuno, Takaaki^{*2}/Yamada, Takeo^{*1*2}/Hata, Kenji^{*1*2}

Super-growth single wall carbon nanotube (SG-SWNT) offers several unique aspects such as high aspect ratio, high purity and high surface area, etc. When subjected to jet-milling, SG-SWNT forms a dendric-network, imparting unique properties to CNT-based conductive elastomers. It is observed that the SG-SWNT dendric-network traverses the entire dimension of the composite uniformly, as opposed to HiPCO-SWNT-which is found to form isolated, globular islands. This difference in the percolation and distribution of SG-SWNT in the elastomer is reflected in its largely invariant conductivity under strain, in contrast to HiPCO-SWNT based elastomer which shows a steady degradation of the conductivity under similar strain. Thus, a composite made by combining jet-milled SG-SWNT with fluorinated rubber exhibits minimal change in conductivity with repeated stretching. The intrinsic ability of dendric SG-SWNT network to withstand strain without losing the entanglement is critical for the observed invariance in conductivity of the SG-SWNT/fluorinated rubber composite.

Key words : CNT composite, dispersion, electric-conductivity, stretchable wire

1. 緒 言

導電性ゴムはエラストマーと導電性フィラーの複合体であり、導電性フィラーに由来する電気伝導性とエラストマーに由来する伸縮性/フレキシブル性を併せもつ材料である。カーボンブラック (CB) を用いた導電性ゴムは、OA 機器のロール/転写ベルト、リモコン・キーボード等の接点材料、タイヤトレッド (静電気、電気ノイズ、雷対策) 等として広く用いられている。CB を用いて導電性

を発現させるためには、ゴムに対して CB を 20 wt%~30 wt%程度充填することが一般的であるが、本来ゴムが備える伸縮性やフレキシブル性は大きく失われる。導電性ゴムをフレキシブルデバイスの配線などの用途へと展開していくためには、できるだけ少ないフィラー添加量で伸縮性を保持しながらより高い導電率を達成可能な導電性フィラーを用いることが必須である。

この課題の解決のため、繊維状の導電性フィラーであるカーボンナノチューブ¹⁾ (Carbon nanotube, CNT) が注目されている。CNT は直径約 1 nm~50 nm、長さ数 μm ~mm の繊維状の物質でありアスペクト比が非常に大きいため、CB のような粒状フィラーに比べ少ない添加量でも導電パスを形成する。さらに CNT は多くの共役 π 電子を有し、電気伝導性・電子移動度に優れている²⁾。そのため近年では CNT を導電性フィラーとした導電性ゴムの研究が活発に行われている³⁾。

近年、CNT の合成技術の進歩に伴い、ミリメートルスケールの CNT の合成が可能となってきた。例えば、産総研の畠らは直径が 3 nm、長さが mm オーダーの高純度単層カーボンナノチューブ、“スーパースグロース単層 CNT”

^{*1} 産業技術総合研究所, ナノチューブ応用研究センター
Advanced Institute of Science and Technology, Nanotube Research Center
つくば市東 1-1-1 中央第五 (〒305-8565)
Central 5, 1-1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan
ata-s@aist.go.jp

^{*2} 技術研究組合 単層 CNT 融合新材料研究開発機構
Technology Research Association for Single Wall Carbon Nanotubes, TASC
つくば市東 1-1-1 中央第五 (〒305-8565)
Central 5, 1-1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan
2014. 7. 10 受理

(以下 SG-SWNT) を報告している⁴⁾。これは化学気相合成法による合成過程で極微量の水分を導入することにより、触媒の活性および寿命を大幅に向上させることで、高効率で合成を可能にしたものである。SG-SWNT は、現在工業規模で製造できる CNT の中で、最長かつ最大のアスペクト比を持つ (表 1)。また SG-SWNT は、炭素純度 (炭素成分質量 ÷ 試料の全質量 × 100) が 99.98% 以上と非常に高く、アスペクト比は 10^6 を超える。そのため SG-SWNT は、実用的観点からみれば、導電性フィラーとして優れた特徴を有しており、SG-SWNT を用いて優れた特性を示す多くの複合材料の実現が期待される。実際、染谷らは SG-SWNT を用いて優れた特性をもつ複合材料を作製している⁶⁾⁷⁾⁸⁾。

このような優れた CNT の特徴を引き出すためには、CNT の解繊・分散が重要な鍵となる。合成された CNT は CNT が束になったバンドル状、もしくは凝集状態であり、解繊 (CNT のバンドルを解すこと) が必須である。しかし、一般に CNT を解繊するためには CNT にせん断力を与えるため、解繊と同時に CNT に多くの構造欠陥が形成される。CNT の持つ高いアスペクト比を最大限利用するためには、CNT に対する構造欠陥の形成をできるだけ少なくして解繊することが必要となる。

そこで本論文においては SG-SWNT および他の CNT に適した分散方法を検討した事例について報告を行う。さらに、SG-SWNT とフッ素ゴムの複合材料の作成、および伸張下での導電性の変化に関して報告を行う。

2. 実 験

2.1 使用した CNT

本実験では主にスーパーグロース単層 CNT (SG-SWNT) を用いた。SG-SWNT は water assisted CVD 法により Fe-Ni-Cr 基板上に Fe/Al₂O₃ を触媒として、少量の水分および炭素源として C₂H₄ を供給しつつ 750℃ で約 10 分間かけて合成した。合成した SG-SWNT は平均直径 3.7 nm、長さ 1200 μm、純度 99% 以上であった⁹⁾。比較のため市販されている CNT である Nanocyl-MWNT (NC 7000, Nanocyl), Nikkiso-MWNT (日機装), CoMoCAT-SWNT (SouthWest NanoTechnologies), HiPCO-SWNT (NanoIntegris) を用いた。これら CNT の長さは、長さ数百 μm の SG-SWNT に比べ数 10 分の 1 以下の長さである。

2.2 複合材料—作成方法と評価方法

CNT を秤量後、200℃ に調温した真空オーブン中で 24

時間以上保持し、CNT 表面の吸着水を除去した。CNT は疎水性であるが、表面には水分が吸着しており、有機溶媒や樹脂中での CNT の分散性を低下させるため除去する必要がある。乾燥した CNT をビーカーに移し、さらに MIBK を加えた。MIBK に対する CNT の濃度は 0.1 wt% とした。この CNT/MIBK 溶液を各種分散装置で分散した。本研究では、ナノマイザー、高圧ジェットミル、プローブソニケーター、ボールミル、ビーズミル、ペイントシェーカー、ボール衝突粉碎、コーンミル、ローターミル、高せん断バッチ分散機、薄膜スピンミキサーの 11 種の分散装置を用いて SG-SWNT を分散した。分散法をその機構によって分類すると、ナノマイザーと高圧ジェットミルは、乱流的作用を利用し、プローブソニケーターは、キャビテーション、その他の方法は、機械的なせん断力による。機械的なせん断力を用いる分散機のうち、粉碎媒体を使用する方法は、ボールミル、ビーズミル、ペイントシェーカー、ボール衝突粉碎であり、粉碎媒体を使用しない方法は、コーンミル、ローターミル、高せん断バッチ分散機、薄膜スピンミキサーである。分散液の評価として、分散液中の CNT の粒度分布をレーザー回折装置 (MT 3000 II, 日機装) により、また CNT のラマンシフトは、CNT をキャストし 180℃ で乾燥後、ラマン分光装置 (532 nm, NICOLET ALMEGA XR Dispersive Raman, Thermo Fisher Scientific K.K.) により測定した。

分散処理後の CNT/MIBK 溶液にフッ素ゴム (FKM, Daiei-G 912, Daikin) を加え、CNT/FKM/MIBK 溶液を作成し、マグネチックスターラーを用いて溶液が均質になるように十分攪拌した。その後 MIBK を CNT 濃度が 1.0 wt% 程度になるまで揮発させ濃縮した。濃縮した CNT/FKM/MIBK 溶液を、シャーレにキャストし、振盪機にて試料を揺さぶりながら MIBK を可能な限り除去した。振盪機を用いるのは MIBK 蒸発中に、分散させた CNT が再凝集しないようにするためである。溶媒揮発後、CNT/FKM を 80℃ で 1 時間程度乾燥し、さらに真空乾燥機中において 120℃ で 6 時間以上保持することにより試料中に残留した MIBK を完全に除去した。

2.3 材料の評価

CNT/FKM 複合材料の導電率 σ は、van der Pauw の直流 4 端子法 (ロレスタ GP MCP-T 610, 三菱化学アナリテック) により表面抵抗 R を測定し、膜厚 d を用いて以下の式

Table 1 Diameter, length and impurity of CNTs which are used in this manuscript. These CNTs are commercially available

Company/Institute	Products	Average Diameter(nm)	Average Length(μm)	Impurity of catalyst (%)
Nikkiso		-	-	0
Nanocyl	NC7000	9.5	1.5	15.1
Unidym	HiPCO	0.8-1.2	0.1~1	<5%
Sigma Aldrich (Southwest Nanotechnologies)	CoMoCAT CG100	0.8	0.4-2.3	15.7
AIST	Supergrowth Carbon Nanotube	3.7	100~1000	0.01

$$\sigma = 1/(R \cdot d) \quad (1)$$

により求めた。

また、引っ張り試験下での導電率の変化は、引っ張り試験器（オートグラフ AGS-X、島津製作所）に取り付けた試料の抵抗をマルチメーター（マルチメーター 2000, Keithley）により測定し、算出した。なお、電極間の接触抵抗を低減するため、試料の両端にはチタン（3 nm）および金（1 nm）を蒸着した。蒸着した金属部分に銅線を銀ペーストにより取り付け、マルチメーターを用いて材料の抵抗値の変化から、導電率の変化を測定した。

さらに、複合材料をクライオミクロトーム（M 60, Leica）により 3 μm 厚に切り出し、光学顕微鏡（VHX-1000, キーエンス）により、複合材料中の CNT 構造を観察した。

3. SG-SWNT に最適な分散方法の検討

異なる 11 種類の分散方法（2.2）を用いて SG-SWNT を分散し、SG-SWNT とフッ素ゴムの複合材料（SG-SWNT：10 wt%）を作成し、その導電率を評価した。各分散条件を表 2 に、導電率を図 1 に示す。乱流状の分散手法であるナノマイザーおよび高圧ジェットミルで分散した SG-SWNT を用いた複合材料の導電率は 25 S/cm 以上の高い値を示した。一方、他の分散装置を用いて分散した SG-SWNT を用いた複合材料の導電率は、乱流状の分散手法を用いた場合に比べ低くなり、最も導電率の低かったビーズミルの場合、導電率は 7.5 S/cm となり、ナノマイザーを用いた場合と比較し 4 倍もの差が生じた。一般的に CNT とゴムの複合材料のパークレーション現象のしきい値は 0.1 ~ 1 wt% 程度であることが報告されている¹¹⁾。とくに今回用いた SG-SWNT は一般的な CNT に比べアスペクト比はかなり大きく、パークレーション現象のしきい値はさらに

低くなることが予想され、実際 SG-SWNT と SBR との複合材料で 0.27 phr という値が報告されている¹²⁾。すなわち今回の SG-SWNT 添加量 10 wt% はパークレーションしきいよりもかなり高い添加量である。にもかかわらず、分散法により複合材料の導電率が大きく異なった原因の一つとして、SG-SWNT の凝集状態や繊維の解繊状態が大きく異なっていることが示唆される。そこで導電率が最も高かったナノマイザー、導電率が比較的lowかったコーンミル、ビーズミルにより分散した SG-SWNT を SEM により観察した（図 2）。ナノマイザーで分散した SG-SWNT は、バンドル径が 0.1 μm 程度とよく解繊しており緻密なネットワーク構造を示している。一方、ローターミルではバンドル径が 1 ~ 3 μm と解繊が不十分であり、またビーズミルで分散した SG-SWNT は裁断され、CNT の繊維も観察されなかった。CNT の構造欠陥量（もしくは結晶性）の指標となるラマン分光法による G/D 比（CNT のグラフェン構造に由来する G バンドと、欠陥に由来する D バンドの比。G/D 比が大きいほど構造欠陥が少ない。）¹³⁾ は、ナノマイザーで分散した SG-SWNT では 4.2 であったのに対して、ビーズミルで分散した SG-SWNT では 1.8 となり、ビーズミルでは多くの構造欠陥が SG-SWNT に生成されたことが示された。また、ローターミルで分散した SG-SWNT ではビーズミルの場合と異なり、直径数 μm オーダーのバンドルが多数観察された。SG-SWNT の直径は 3 nm であるので、このバンドルは 100 本以上の SG-SWNT の束であり、SG-SWNT の解繊が不十分であることが、導電率が低くなった原因であると考えられる。これらの結果から、SG-SWNT の分散においては、構造欠陥の生成を抑

Table 2 List of dispersion machines and conditions for CNT dispersion in our experiment

Dispersion method	Instruments	Dispersion condition
High-pressure Jet-mill	HJP-17007R, Sugino Machine	100 Mpa $\rightarrow$ 120 Mpa
Thin-film Spin Mixer	Fillmix80-50, PRIMIX	25 m/s, 30 min
Paint Shaker	Paint shaker, Toyo Seiki	750 rpm, 60 min
Nanomizer	NanoVaterNVC-ES008-D10L-XT160, Yoshida Kikai Kogyo	30 Mpa $\rightarrow$ 100 Mpa $\rightarrow$ 120 Mpa
Bead-mill	DMR180, Ashizawa	8 m/s, 120 min
Cone-mill	MKO 2000, IKA	8.5 m/s, 120 min
Ball-mill	AXB, Seiwa	200 rpm, 45min
Rotor-mill	P-14, Fritsch Japan Co.,Ltd	10,000 rpm, 1 min
Probe Sonicator	UH-50, SMT	Amplitude 100%, 10 min
Ultra-turrax	UTL 25, IKA	14,600 rpm, 30 min
Ball-collision Chamber	HJP-17007R, Sugino Machine	100 Mpa $\rightarrow$ 120 Mpa

Fig. 1 Electrical conductivities of SG-SWNT/fluorinated rubber (FKM) composites. Weight fraction of SG-SWNTs is 10 wt%

Fig. 2 SEM images of SG-SWNT structure after dispersion process in MIBK

制しながら解繊することが重要であることが示唆される⁶⁾。実際、分散したSG-SWNTの解繊の指標となる凝集体径と、欠陥の指標となるG/D比とを、複合材料の導電率に対してプロットすると、G/D比が大きく（構造欠陥生成が少なく）、かつ分散径が小さい時、複合材料の導電率が高くなるという結果となった（図3）。

ナノマイザーやジェットミル、プローブソニケーター以外の分散装置では、媒体の流れ方向とCNTへのせん断方向が一致している。このような場合、CNTは溶媒の流れ方向に対して繊維方向を揃えるようにして並ぶため、せん断力はCNTの繊維軸方向にのみ加わり、CNTへ構造欠陥は生成するものの、効率の良い解繊は行われない。一方ナノマイザーやジェットミルでは、溶媒を媒体として乱流状のせん断力が与えられるため、CNTを解繊するせん断力が加わる。そのため、欠陥の生成を抑制しながらCNTを良好に解繊することができたと考えられる。

これらの実験結果は、完全に最適化した分散条件での結果ではないため、種々の装置における分散能をそのまま反映した結果ではない。しかし、少なくとも乱流状のせん断

Fig.3 G/D ratio and agglomerate size of dispersed SG-SWNTs are measured by Raman spectroscopy and laser diffraction, respectively

Fig.4 Electrical conductivities of fluorinated rubber with various CNTs. CNT content is fixed as 10 wt%

力を加えることがSG-SWNTを少ない欠陥生成で解繊するのに有効であるという結果は、SG-SWNTを含む種々のCNTを効率よく分散するために有効な知見であると考えられる。

Fig.5 Electrical resistance change during repeated stretch in case of (a)FKM/SG-SWNT and (b) FKM/HiPCO-SWNT. (c)The setup of resistivity measurement during tensile test. (d)Electrical conductivity change with repeating stretch cycles in FKM/SG-SWNT(blue) and FKM/HiPCO-SWNT(red)

4. CNT ゴムの伸張下での導電特性

種々のCNTを高圧ジェットミルで分散し、これをFKMと複合化した材料(CNT充填量10 wt%)の導電率は、SG-SWNT/FKMがおおよそ30 S/cmと最も高く、CoMoCAT-SWNT/FKMが14 S/cm、Nikkiso/FKMが6 S/cm、HiPCO/FKMが2 S/cm、Nanocyl-MWNTが5 S/cmであった(図4)。また、SG-SWNTを超音波照射機(UH-50, SMT)により短尺化したSG-SWNT(short)/FKMの導電率は23 S/cmとなり、SG-SWNT/FKMの導電率よりも約30%低い値となった。

次に、SG-SWNT/FKMとHiPCO/FKMに繰り返しひずみを加えた際の導電率変化を測定した(図5(a))。その結果、SG-SWNT/FKMでは、90回繰り返しひずみを与えても導電率の低下は、初期値に対しておおよそ20%であった(図5(b, d))。またその導電率の変化は最初の数回のひずみを加えた際に起こり、その後はひずみを繰り返し与えても導電率はほぼ一定値を示した(図5(d))。一方、HiPCO/FKMにおいては、ひずみを繰り返し与えるごとに導電率は低下し、90回ひずみを与えた際の導電率は初期値に対して約90%低下した(図5(c, d))。また、導電率の低下は90回ひずみにおいても止まっておらず、ひずみをさらに加えると導電率はさらに低下すると予想される(図5(d))。

SG-SWNT/FKMとHiPCO/FKM複合材料における繰り返しひずみ下での導電率の変化は、複合材料中のCNT

連続ネットワークの破壊と関係していると考えられる。すなわち、SG-SWNTネットワークはマトリックスの伸縮に対して安定であり、一方HiPCOのネットワークは破壊されやすいと予想される。このような違いは、CNTの伸縮に対する応答の違いに起因すると考えられる。そこで、CNT複合材料をクライオマイクロームで3 μm 厚に切削し、これを治具で引っ張りながらそれぞれのCNTの形態変化を光学顕微鏡により観察した。その結果、SG-SWNT/FKMでは、SG-SWNT凝集体が複合材料の変形に追随しながら変形することが確認された(図6(a))。SG-SWNTのマトリックス変形への追従は最大200%ひずみまで確認できた。一方HiPCOではマトリックスが変形しても凝集体の形状は変化せず、HiPCO凝集体間の距離は複合材料の変形に伴い増加した(図6(b))。SG-SWNTではマトリックスの形態変化に応じて凝集体の形状が変化するため、CNT凝集体同士の接触が複合材料の変形の際にも保持され、繰り返しひずみを加えても導電率の変化が小さくなったと考えられる。一方HiPCO-SWNTではCNT凝集体の形状が変化できないために、CNT業種体同士の接触が破壊され、導電率が低下したものと考えられる。

SG-SWNTの高い導電率、および繰り返しひずみ下での安定した導電率をもたらすSG-SWNTの連続ネットワーク構造は、興味深いことに、溶媒の揮発過程において自発的に形成される(図7(a))。このSG-SWNTの連続ネットワークは、溶媒乾燥中に系内の混合エンタルピーを低下させるために、SG-SWNT同士が接触しようとするために形

Fig. 6 Optical microscope images of CNT morphologies under stretching

Fig. 7 Morphology of SG-SWNT and HiPCO-SWNT in fluorinated rubber observed by digital microscope and Laser microscope

成されることが考えられる。ラマン分光法により CNT に由来するスペクトルを測定した結果、光学顕微鏡により SG-SWNT が確認できない領域には CNT が存在しないことが確認された。このような特徴は SG-SWNT の長いという特徴に関係しており、例えば同じ単層 CNT でも HiPCO-SWNT では、粒状の CNT が連続したネットワークを形成せずにはばばらに配置される (図 7(b))。HiPCO と SG-SWNT は共に単層 CNT であり表面張力などはほぼ同じであるため、このような SG-SWNT の自発的なネットワークの構築は、SG-SWNT の長さ起因すると推測される。

5. 結 言

長尺の単層 CNT 複合材料を用いることにより種々の優れた特性を得ることが出来る可能性がある。しかし、長尺の単層 CNT の持つ潜在的な能力を最大限生かすためには CNT に生成する欠陥を出来るだけ減らしつつ、解繊することが必要である。今回は SG-SWNT を用いた一連の分散装置を用いた実験により、乱流状のせん断力を与える分散手法が、導電性や伸張化における安定した導電性を得るために、最も適した分散装置であることが確認された。

SG-SWNT を用いて作成した複合材料の伸張下での導電特性を測定した結果、他の CNT を用いて作成した複合材料に比べ、くり返しひずみ下での導電率の低下が小さくなることが確認された。このような特性は、CNT 導電性ゴムを様々な用途に展開していくために重要である。このような伸張下での安定した導電性は SG-SWNT 複合材料における CNT の特異なネットワーク構造に起因する。SG-SWNT 凝集体はマトリックスの伸縮に追従して変形可能であり、さらに SG-SWNT 凝集体はマトリックス内において連続的に連なり、網目状のネットワークを形成することにより、伸張下でも安定した導電性を得ることができると考えられる。今回の成果は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務の結果得られたものです。

参 考 文 献

- 1) 斎藤弥八：カーボンナノチューブの材料科学入門，コロナ社，1(2005)
- 2) 中山喜萬：カーボンナノチューブの機能化・複合化技術，CMC 出版(2006)
- 3) 齊藤理一郎：カーボンナノチューブの基礎と応用，培風館(2004)
- 4) Futaba, D., Hata, K., Yamada, T., Mizuno, K., Yumura, M. and Iijima, S. : *Physical Review Letters*, **95**, 056104 (2005)
- 5) Hata, K., Futaba, D., Mizuno, K., Namai, T., Yumura, M. and Iijima S. : *Science*, **19**, 1362(2004)
- 6) Sekitani, T., Noguchi, Y., Hata, K., Fukushima, T., Aida, T. and Someya, T. : *Science*, **321**, 1468(2008)
- 7) Sekitani, T., Nakajima, H., Maeda, T., Fukushima, T., Aida, T., Hata, K. and Someya, T. : *Nature Materials*, **8** (6), 494(2009)
- 8) Sekitani, T. and Someya, T. : *Advanced Materials*, **22**, 20, 2228(2010)
- 9) Hiraoka, T., Yamada, T., Hata, K., Futaba, D., Kurachi, H., Uemura, S., Yumura, M. and Iijima, S. : *JACS*, **128**, 13338(2006)
- 10) Yoon, H., Yamashita, M., Ata, S., Futaba, D., Yamada, T. and Hata, K. : *Scientific Reports*, **4**, 3907, 1(2014)
- 11) Bauhofer, W. and Kovacs, J. : *Composites Science and Technology*, **69**(10), 1486(2009)
- 12) Tsuchiya, K., Sakai, A., Nagaoka, T., Uchida, K., Furukawa, T. and Yajima, H. : *Composites Science and Technology*, **71**, 8, 31, 1098(2011)
- 13) Tan, P., Zhang, S., Yue, K., Huang, F., Shi, Z., Zhou, Z. and Gu, Z. : *Journal of Raman Spectroscopy*, **28**(5), 369 (1997)