

平成 22 年 5 月 21 日現在

研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20760458  
 研究課題名(和文) 両性イオン界面活性剤を用いた単分散カーボンナノチューブ内包型多孔質シリカの創製  
 研究課題名(英文) Porous silica hybrid particles containing un-bundled CNTs using surfactant solution  
 研究代表者  
 梅田 純子(UMEDA JUNKO)  
 大阪大学・接合科学研究所・特任研究員  
 研究者番号：50345162

研究成果の概要(和文)：両性イオン界面活性剤水溶液中に単分散カーボンナノチューブ(CNT)を完全非晶質珪殻由来シリカ内部に誘導することを試み、シリカ空孔内部・壁面にまでCNTの均一分散付着を確認した。更にCNT内包型粒子をマグネシウムの強化材として利用すべくMg<sub>2</sub>Si粒子-CNT分散Mg基複合材料を作製し、摩擦摺動特性と組織構造の関係を考察した結果、CNTのベアリング作用とMg<sub>2</sub>Si硬質相による耐摩耗性の相乗効果を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Amorphous porous silica particles, originated from rice husks, were dipped into surfactant solutions including un-bundled CNTs. It existed on the surface and also inside the pores. By using as a reinforcement of the sintered magnesium (Mg) materials, these compounds were mixed with Mg powders. The tribological and microstructural behavior of sintered Mg composite material reinforced with Mg<sub>2</sub>Si-CNTs compounds were evaluated. As a result, both the bearing effect by CNTs and the wear resistance by Mg<sub>2</sub>Si hard particles were effective to improve the tribological properties of the sintered Mg composite.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，複合材料・物性

キーワード：複合粒子，多孔質シリカ，カーボンナノチューブ，珪殻

## 1. 研究開始当初の背景

これまでにCNTの凝集解消に関する研究は国内外で活発に検討されており、主流は乾式プロセスと湿式プロセスであるが、いずれの方法も凝集の誘発要因であるファンデルワールス引力の低減・解消に対する原理・原則に基づくアプローチとは言い難い。これに対して本申請者は、両性イオン界面活性剤の両親媒性に着目したCNTの孤立単分散法を検討した。両性イオン界面活性剤に20.5gのCNTを添加して、脱イオン水で溶液全体が500mlになるように配合した。この状態でレーザー回折式粒度分布測定装置を用いて水溶液中の分散物の粒度分布を測定した結果、20nm付近と1~10 $\mu\text{m}$ でのシャープなピークからなる2極分布を示した。従来の湿式プロセスでは、CNTの凝集により50~300 $\mu\text{m}$ 程度のブロードピークが観察されることから、上述した界面活性剤によるCNT孤立単分散法の有効性を検証した。更に、実際に金属粉体表面への均質付着を実証すべく、上記のCNT分散水溶液中に純銅粉末(平均粒子径16 $\mu\text{m}$ )を浸漬し、乾燥した後の表面状態をFE-SEMにより観察した結果、水溶液中に孤立分散するCNTがそのまま粉体表面に転写されており、凝集することなく単分散状態で粉体表面を被覆している。以上のように両性イオン界面活性剤を利用したCNT単分散溶液を用いて粉体表面への孤立・均一分散が可能であることを検証し、これを本研究におけるコア技術の一つとする。

一方、初殻由来の多孔質シリカに関して、従来の無機強酸溶液中での洗浄処理による炭水化物の加水分解や金属不純物の除去といった環境負荷製法ではなく、クエン酸を中心とした有機酸洗浄処理により同様の効果が得られることを示差熱量分析および熱分解ガスクロマト質量分析により確認した。さらに高分解能SEM観察において有機酸洗浄処理後の初殻の焼成温度を制御することで完全非晶質構造を維持できることや、焼成後においても植物細胞の骨格が等方的に収縮した微細な連結空孔を有した多孔質構造を形成できることをそれぞれ確認した。以上のような環境負荷を抑えた初殻由来の多孔質・高純度シリカの創製プロセスを第2のコア技術とする。

## 2. 研究の目的

軽量・高剛性・高熱伝導性・低摩擦係数といった様々な特徴を有するカーボンナノチューブ(CNT)の利用における最大の課題である炭素原子間のファンデルワールス力によるCNT単体同士の引力に起因した「凝集現象」に対して両性イオン界面活性剤を利用した「CNTの孤立単分散状態」を形成・維持し、

直径100~500nm程度の連結空孔を有する初殻由来の多孔質構造シリカ内部にCNTを均質に浸透させる湿式粉体プロセスによるCNT内包型ハイブリッドシリカ粒子の創製を目指す。

## 3. 研究の方法

CNTの孤立単分散化技術を基調に初殻由来の高純度・多孔質シリカがCNTを内包する硬質かつ低フリクション性能を有するハイブリッド微粒子の製造方法を開発すべく、

- (1) 基本となるCNT単分散溶液の選定(両性界面活性剤の選定と濃度およびCNT添加量の最適化)、
  - (2) 多孔質シリカ粒子内部へのCNT充填条件の最適化、
  - (3) 界面活性剤の熱分解挙動の解析、
  - (4) CNT内包型ハイブリッドシリカ粒子の機能評価、
- を実施する。

## 4. 研究成果

植物由来の多孔質構造を有する初殻焼成シリカにおいて、X線CTおよび走査型電子顕微鏡を用いた幾何学的構造解析を行った。その結果、直径10~20 $\mu\text{m}$ 程度の直径を有するハニカム構造がシリカの主たる骨格を形成し、その壁面内に直径1 $\mu\text{m}$ 以下の連結空孔が多数存在していることを確認した。これは初殻内に水分を供給するための3次元ネットワーク構造に由来するものであると考えられる。他方、従来の鉱物シリカとの違いの一つとして、水酸基(-OH)を有する点であり、これを詳細に調査すべく、pH値の異なる水溶液中にシリカ粒子を分散させ、ゼータ表面電位を測定した。pH6の酸領域において従来の鉱物系シリカは-10~-20mV程度を示すのに対して初殻由来シリカは-40~-60mVと大きな負の値を有している。これは上記の水酸基に起因すると考える。

上述した2つの特徴を利用し、両性イオン界面活性剤水溶液中に単分散したカーボンナノチューブをシリカの内部に誘導することを試み、この複合粒子におけるCNTの分散・被覆状態を走査型電子顕微鏡を用いて観察した。その結果、シリカ粒子表面のみならず、空孔内部・壁面にまでCNTの均一分散・付着を確認した。この観察結果を図1に示す。メカニズムとしては、両性イオン界面活性剤の親油基側がCNTと結合し、反対の親水基側で+/-電荷を有するわけであるが、この電荷と上記の-OH基による負のゼータ電位間での電氣的引力により単分散状態のCNTがシリカ内部に誘導され、水溶液として浸透したものと考えられる。

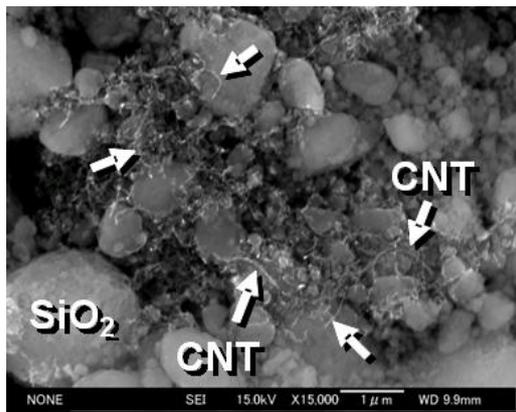


図 1: Granulated amorphous silica particles with porous structure, including un-bundled carbon nanotubes inside (CNT-SiO<sub>2</sub> hybrid particles).

また、このようにして得られた単分散 CNT を含有する粉殻由来シリカ複合粒子について示差熱量重量分析装置を用いて 800°C までの温度範囲で CNT とシリカの反応性を確認したところ、両者の反応に伴う発熱ピークは確認されなかった。更に同試料を X 線回折した結果、SiC などの反応化合物も同定されなかった。

次に本研究で開発したハイブリッドシリカ粒子は用途により要求される粒子径が異なるため、その制御方法を検討した。シリカ粒子をロッキングミル粉砕装置にて乾式粉砕加工を試みた結果、粉砕時間を調整することで平均粒径を 1 μm ~ 100 μm といった広範囲での粒子径を作製できることを確認した。本研究で用いたシリカ粒子の粒度分布測定結果を図 2 に示す。

更にカーボンナノチューブ (CNT) 内包型多孔質シリカ粒子を金属への分散強化粒子として利用すべく、マグネシウム粉末に添加し機能評価を行った。まず、CNT の単分散化に必要な界面活性剤は、固形皮膜として金属粉末表面に残存するため完全に分解・除去する必要がある。そこで Ar-20%H<sub>2</sub> 混合ガス雰囲気

下での 550°C 熱処理前後における試料中の全炭素含有量を ICP 発光分光分析により調査した結果、熱処理前では全炭素量 0.013mass% に対し、熱処理後では 0.003mass% にまで減少しており、温度および雰囲気を管理することで界面活性剤の高分子皮膜を完全に熱分解できると考える。

そこで CNT 内包型シリカ粒子と純マグネシウム粉末を乾式ロッキングミル装置にて混合し、この混合粉末を油圧プレス機にて粉末成形体を作製し、放電プラズマ焼結装置を用いて、成形体を加熱・加圧し円盤状焼結体を作製した。焼結体の X 線回折結果を図 3 に示す。

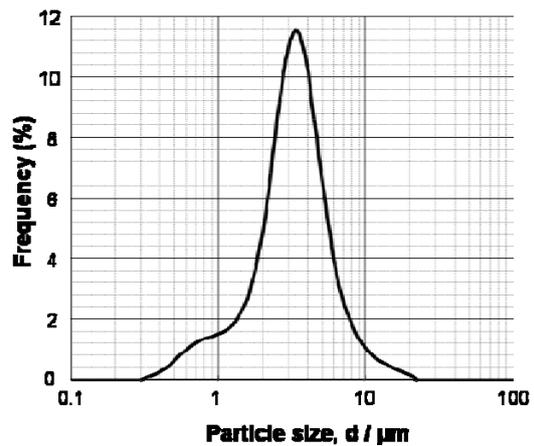


図 2: Particle size distribution of rice husk silica with amorphous structure.

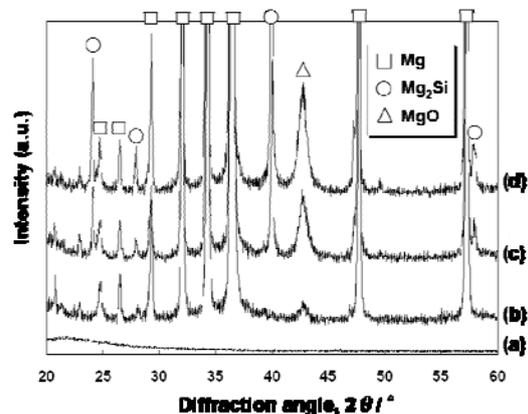


図 3: XRD patterns of CNT-SiO<sub>2</sub> composite particles (a), sintered pure magnesium (b), sintered Mg composites including CNT-SiO<sub>2</sub> 5 mass% (c) and 10 mass% (d).

この焼結体をピンオンディスク式摩耗試験装置にて摩擦摺動特性を評価した結果、マグネシウム材料の課題である相手材との凝着現象とアブレッシブ摩耗を抑制でき、摩擦係数の低位・安定化が可能であると共に、摩耗

損傷量が著しく低減できることを確認した。これはシリカの連結空孔内に単分散状態で配列したCNTがマグネシウム基焼結体の摩擦摺動特性の向上に大きく寄与したためと考えられる。以上の結果より、CNT内包型ハイブリッドシリカ粒子は、その特徴である高剛性・低フリクションを損なうことなく金属への強化粒子及び低摩擦促進剤として利用できる可能性を示した。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

- ① Junko Umeda, Katsuyoshi Kondoh and Hisashi Imai: Friction and wear behavior of sintered magnesium composite reinforced with CNT-Mg<sub>2</sub>Si/MgO, Materials Science and Engineering A, 504, 査読有, 2009, 157-162.
- ② UMEDA Junko, IMAI Hisashi, KONDOH Katsuyoshi: Polysaccharide hydrolysis and metallic impurities removal behavior of rice husks in citric acid leaching treatment, Transaction of JWRI, 査読無, 38, 2009, 13-18.

[学会発表] (計1件)

- ① Junko Umeda: Environmentally Benign Process of High Purity Amorphous Silica Originated in Rice Husks of Agricultural Wastes, REWAS2008 TMS, 1493-1498, Cancun, (2008.10.12-15).

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

梅田 純子(UMEDA JUNKO)  
大阪大学・接合科学研究所・特任研究員  
研究者番号: 50345162