

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2009～2013

課題番号：21226004

研究課題名(和文)カーボンナノチューブ複合材料の設計・合成・評価ループ構築と高機能化に関する研究

研究課題名(英文)Development of Design-Fabrication-Evaluation Methodology for High Performance Composites Reinforced by Carbon Nanotube

研究代表者

橋田 俊之(HASHIDA, Toshiyuki)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40180814

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 103,500,000円、(間接経費) 31,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、セラミックスの実用展開を促進することを目的として、多層カーボンナノチューブ(MWCNT)を配合したアルミナ複合材料を対象とする作製ならびに特性評価に関する研究を行った。これまで障壁であったMWCNTの凝集・クラスター化を克服し、MWCNTをアルミナマトリックス中に一様に分散させる方法を見出すとともに、無加圧焼結法により緻密で世界トップの強度・破壊靱性特性を有する複合材料を作製することに成功している。また、試作した複合材料は機械的特性に加えて優れた摩擦・摩耗特性、電気伝導特性、電磁波吸収特性を有していることを示し、実用化のための基礎を提供している。

研究成果の概要(英文)：Preparation and evaluation of multi-walled carbon nanotube (MWCNT) reinforced alumina composites were conducted with the objective of promoting practical applications of engineered ceramic composites. Uniform dispersion of MWCNTs in matrix precursors was achieved primarily by controlling the rigidity of the MWCNTs used and through their surface modifications. Furthermore, in view of the advantage for industrial applications, a pressureless sintering method was developed in contrast with the pressure-assisted techniques used in the previous studies. The achievements then enabled us to successfully produce homogeneous MWCNT/alumina composites with the highest strength and fracture toughness compared with the literature data. It was demonstrated that the MWCNT/alumina composites developed in this study had superior friction/wear properties, electric conductivity, and electric magnetic wave absorption characteristics, providing a useful foundation for their practical applications.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：カーボンナノチューブ 複合材料 材料設計・プロセス・評価 焼結 機械・電気的特性 強度・破壊靱性 トライボ特性 電波吸収特性

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNT)は、新素材として多くの注目を集め、物性の解明について飛躍的な進展が図られ、実用材料への展開が強く期待されている。高分子基複合材料についてはCNT分散法や界面特性改善法などの技術開発が進み、一部は実用化されるに至っているものもある。これに対して、高分子より厳しい環境で利用可能なセラミックス基複合材料においては、これまで十分な実用化には至っていないのが実情である。これは、CNTがセラミックスマトリックス中で凝集・クラスター化するため分散効果を発現できなく、CNT添加により複合材料の特性をむしろ大きく低下させてしまうためである。そのため、実用展開の前提となる、CNTのセラミックスマトリックスへの均質分散法の開発と、複合化による機械的ならびに電気的特性等の向上に関する検討が望まれていた。

また、従来の研究においては、作製法として放電プラズマ焼結法等の加圧焼結法が用いられているため、任意形状の複合体の作製や合成法の低コスト化が困難であり、より実用的な作製法の開発が待たれていた。

2. 研究の目的

CNTをセラミックスマトリックスへ均質に分散させるとともに、実用化を考慮して無加圧焼結法によるCNT配合セラミックス基複合材料の開発を目指す。この作製法の開発に成功すれば、工業製品への適用のルートが開拓されることになる。無加圧焼結では加圧法と比較して機械的性能が低下する可能性があるため、CNTの表面修飾等により開発する複合材料の特性を維持・向上させるための方法を開発する。作製法に関する検討を基に、試作材料の強度・破壊靱性特性、トライボロジー特性、電気伝導特性ならびに電磁波吸収特性に関する評価と機能性向上に関する系統的な研究を推進する。複合材料のナノ領域における特性評価を可能にする試験法の開発にも焦点を当てる。

本研究では、以上の検討を通して、CNTを配合したセラミックス基複合材料を作製するための設計・合成・評価に関する研究を行い、開発材料の機械・電気的特性の向上と実用化に向けた基礎研究を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

本研究においては、CNTとして比較的安価な多層カーボンナノチューブ(MWNT)を、マトリックスとして代表的なセラミックスであるアルミナを対象とする。マトリックス形成法として、 Al_2O_3 粒子とCNTの機械的混合法ならびに $Al(OH)_3$ を前駆体とする混合法の2ルートについて複合材料作製法に関する系統的な検討を推進する。均一分散法の検討においては、MWCNT単身の機械的特性および寸法、混合媒体種やそのpH依存性等、混合に関係

するパラメータについて徹底的に調査する。無加圧焼結法で加圧焼結法に匹敵あるいは超える特性を発現させるために、MWCNTの分散制御やナノ構造、ナノ界面制御に関する検討を詳細に行い、混合法を最適化させることにより作製法を確立する。また、ナノ領域特性評価手法として界面強度評価手法を開発し、ナノ界面制御に関する検討を支援する。

以上の検討により、MWCNT/アルミナ複合材料を作製し、その強度・破壊特性、トライボロジー特性、ならびに電磁波吸収特性等を評価ならびに特性向上のための方法を探索する。特性評価結果を作製に関する研究へフィードバックすることにより各特性に応じた作製方法の最適化を図る。結果を統合することにより、CNT/セラミックス複合材料の高機能化のための設計・作製・評価法を構築する。

4. 研究成果

(1) MWCNT均質分散法の開発を達成：複合材料の出発原料や混合溶媒における約20種類の作製に関わるパラメータを抽出し、複合材料の破面観察で評価したMWCNTの分散率と作製パラメータの関係について徹底した調査を実施した。これにより、均一分散のために最も有効な手段として、剛性の大きいMWCNTの選択、ならびに混酸(硫酸と硝酸の混合液)を用いた表面修飾による表面電荷の制御の2つの方法を見出し、これらの因子に着目した混合法の開発を行い、MWCNTの分散性を飛躍的に向上させるための作製パラメータの組み合わせを見出した。これにより、均質なMWCNT/アルミナ複合材料のバルク体を作製することに世界に先駆けて成功した。この製造に関する成果を基に、4件の特許出願(内1件は特許成立)を行っている。

(2) 無加圧焼結法によるMWCNT複合材料作製に成功：マトリックスの出発原料として Al_2O_3 粒子ならびに $Al(OH)_3$ を用いるいずれの方法においても、無加圧焼結法で緻密なMWCNT/アルミナ複合材料を作製することに成功した。試作材の強度および破壊靱性特性は放電プラズマ焼結法による加圧焼結法も超える世界トップの値を達成している(図1)。この成果は、複合体作製の連続プロセス化ならびにニアネットシェイプ化を可能にするものであり実用化を大きく前進させることが期待される。なお、MWCNTの高充填化についても検討し、複合材料の破壊特性は体積含有率が10 vol.%まではマトリックス以上の特性を維持できることを示している。また、開発した無加圧焼結法を用いて、大型サンプル(直径100 mm)の作製にも成功している(図2)。これにより、後述するように、大型サンプルが要求さ

れる電波吸収性能の評価を世界で初めて可能にすることができている。

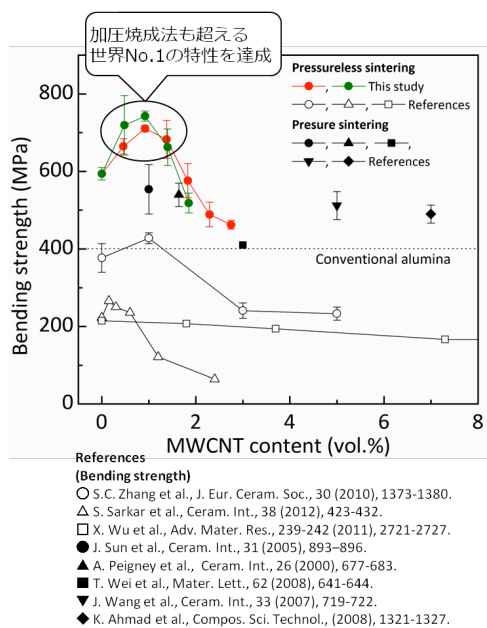


図 1. 無加圧焼結法で作製した試作材の曲げ強度と文献値との比較



図 2. 焼結試験片の例 (MWCNT/アルミナ)

(3) 複合材料の破壊過程における MWCNT 破断現象の発見: MWCNT 添加によるアルミナ粒成長の抑制効果を見出すとともに, MWCNT/アルミナ複合材料の破壊機構について TEM を用いて詳細に観察することにより, 世界に先駆けて破壊き裂進展時に MWCNT は完全には引抜けるのではなく, 調査した全種類の MWCNT について破断していることを発見し当該分野において大きなインパクトを与えている (図 3). この発見は, 従来の研究では MWCNT の完全引抜が仮定されていたことに対して, 複合材料の強度・破壊靱性特性が MWCNT の破断により律速されていることを初めて示したものである。また, MWCNT のナノ構造に依存して剣鞘型あるいはクリーンブレイク型の破断形態を呈することを見出すとともに, アニール処理によりナノ組織を調整でき, MWCNT の強度を向上できることを世界に先駆けて示している。さらに, 分子動力学的数値解析と SEM 内一軸引張実験を組み合わせることにより MWCNT の強度発現機構に関する検討を行い, MWCNT の引抜き力は層間のすべり長さ依存性は小さく, エ

ンドキャップ部のファンデルワールスおよび静電作用にほぼ支配されていることを明らかにしている。これらの成果は, MWCNT/セラミックス複合体のさらなる強度特性の向上を図るための基盤を与えるものであり, 内外から高い注目を集めている。

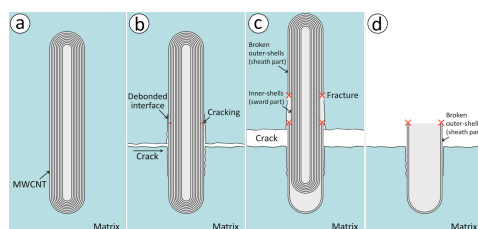


図 3. MWCNT 破断に基づく破壊機構の提案

(4) ナノ界面強度評価法の開発: CNT/セラミックス複合材料の開発において, 隘路の一つが界面強度特性に関する知見が皆無である点であった。これに対して, 本研究では埋込長さ傾斜制御型引抜試験法を考案し, 世界で初めて CNT/セラミックス複合材料の界面強度を直接的に評価することに成功している。本法は, CNT/セラミックス複合材料の破面に対して微細加工技術を用いて CNT の埋込長さを傾斜的に制御し, CNT の SEM 内一軸引張による引抜試験により界面強度を評価するものである (図 4)。この開発した試験法を活用することにより, MWCNT のアニール処理により界面強度特性を変化させることができることを示し, 界面特性制御により MWCNT の破断を抑制し複合材料の強度・靱性特性を向上できることを見出している。なお, MWCNT/アルミナ複合材料に対して本法により評価された界面強度は, 複合材料破面の MWCNT 突出長さから見積もった値と比較的近いことを示し, 簡易な推定法も提案することができている。

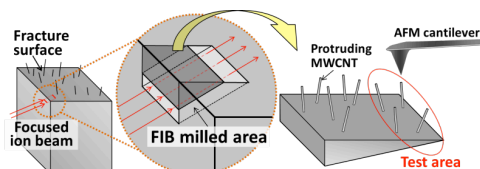


図 4. 開発した埋込長さ傾斜制御型引抜試験による界面強度評価法の概念図

(5) トライボ特性の向上と生体材料への展開: MWCNT 添加のトライボ特性に及ぼす影響を調べることを目的として, ボールオンディスク型のトライボ評価試験を実施することにより, アルミナ単体の摩擦係数 (0.7 程度) に対して MWCNT を添加することにより約 0.15 程度まで低減できることを示している。また, 重量法

や高精度レーザ表面粗さ計を用いた性状解析を行うことにより、摩耗量を計測することが困難であるほど耐摩耗性も高いことを示している。この知見に基づき、MWCNT/アルミナ複合材料の人工股関節への適用を目的として、人工股関節カップ形状に適合する部材を作製することに成功している（図 5）。また、本研究で開発した試作部材は、人工股関節等に現在用いられているポリエチレンやアルミナ等と比較して優れた強度・破壊靱性特性ならびにトライボ特性を有していることを示している。

以上の成果に基づき、トライボ関連会社との間で、開発した複合材料を用いた軸受の製作ならびに性能評価に関する共同研究を実施しており、またフランス国立応用科学院リヨン校と、人工股関節カップの実用展開のための生体適合性に関する共同研究を推進する予定になっている。



図 5. 試作したカップ形状の複合材料；人工股関節部材への適用が期待される

(6) 電気特性の応用：MWCNT の分散性改善に成功したことにより電気特性も向上させることができている。試作した MWCNT/アルミナ複合材料の電気伝導性に関する MWCNT 添加量の閾値は 0.5 vol.% であり、従来の研究におけるもの（およそ 0.7 vol.%）より小さく、かつ電気伝導率も 1 オーダ増大させることができている（図 6）。この成果に基づき、セラミックス製造関連会社との間で、セラミックスの CNT を用いた電気伝導・熱伝導制御に関する共同研究が開始されている。

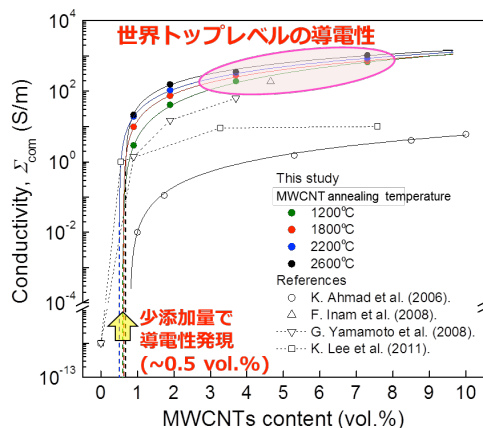


図 6. 世界トップの電気伝導特性を達成

また、MWCNT/複合材料の電歪効果を用いた微小電気機械システムへの応用に関する検討を行い、Si を基盤とする MWCNT/Si 複合材料からなるマイクロ構造を作製することに成功している。この成果は、大きな駆動力と変位を両立しうるアクチュエータ材料の創製への道をつけるものである。さらに、電歪効果の応用として、従来の金属ひずみゲージより約 80 倍高い感度を持つ圧電抵抗型のひずみセンサーの開発に成功し、これにより特許出願している。

(7) 電波吸収材料への展開：本研究により無加圧焼結を用いて作製に成功した MWCNT/アルミナ複合材料の大型焼結体を活用することにより、近傍界タイプ伝搬減衰パワーレシオ測定法を用いて電波吸収性能の評価を行った。試作材は、現在開発が求められている数 GHz から 10 数 GHz において、反射損失が約 40 dB（電波吸収率で約 95%）であり良好な電波吸収性能を有していることが示されている（図 7）。また、電波吸収率は本研究で用いた MWCNT の種類には大きく依存性しないことが示されている。この MWCNT/セラミック複合材料を対象とした測定結果ならびに周波数依存性に関する知見は、世界初の報告である。

以上の成果に基づき、CNT/セラミックス複合材料の機械的、電気的ならびに電磁気的特性を向上させるための支配因子を同定し、これに基づく設計・作製・評価法の開発手法を提案している。

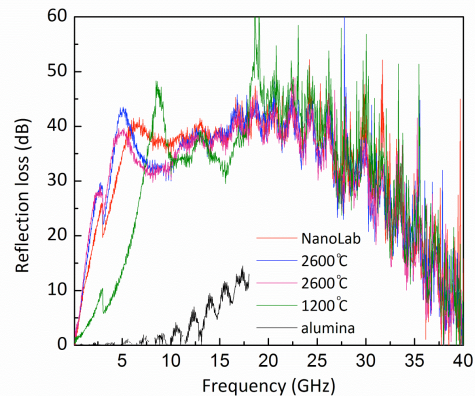


図 7. 優れた電波吸収性能の評価結果

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 5 6 件）

- ① G. Yamamoto, K. Shirasu, Y. Nozaka, Y. Sato, T. Takagi, T. Hashida, Structure-property relationships in thermally-annealed multi-walled carbon nanotubes, Carbon, Vol. 66, (2014),

- 219-226. 査読有, DOI: [10.1016/j.carbon.2013.08.061](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.061)
- ② Y. Li, S. Liu, N. Hu, X. Han, L. Zhou, H. Ning, L. Wu, Alamsi, G. Yamamoto, C. Chang, T. Hashida, S. Atobe, H. Fukunaga, Pull-out simulations of a capped carbon nanotube in carbon nanotube-reinforced nanocomposites, *Journal of Applied Physics*, Vol. 113(14), (2013), 144304-1 – 144304-7. 査読有, DOI: [10.1063/1.4800110](https://doi.org/10.1063/1.4800110)
- ③ G. Yamamoto, K. Shirasu, Y. Nozaka, T. Nakamura, T. Hashida, Development of Pressureless Sintering Method for Carbon Nanotube/Alumina Composites and Their Microstructure-Property Relationships, *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, Vol. 7, No. 3 (2013), 394-402. 査読有, DOI: [10.1299/jmmp.7.394](https://doi.org/10.1299/jmmp.7.394)
- ④ L. He, M. Toda, Y. Kawai, H. Miyashita, M. Omori, T. Hashida, R. Berger, T. Ono, Fabrication of CNT-carbon composite microstructures using Si micromolding and pyrolysis, *Microsystem Technologies*, (2013), online. 査読有, DOI: [10.1007/s00542-013-1771-6](https://doi.org/10.1007/s00542-013-1771-6)
- ⑤ G. Yamamoto, S. Liu, N. Hu, T. Hashida, Y. Liu, C. Yan, Prediction of Pull-out Force of Multi-walled Carbon Nanotube (MWCNT) in Sword-in-sheath Mode, *Computational Materials Science*, Vol. 60, (2012), 7-12. 査読有, DOI: [10.1016/j.commatsci.2012.03.016](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.03.016)
- ⑥ Y. Sato, H. Nishizaka, S. Sawano, A. Yoshinaka, K. Hirano, S. Hashiguchi, T. Arie, S. Akita, G. Yamamoto, T. Hashida, H. Kimura, K. Motomiya, K. Tohji, Influence of the structure of the nanotube on the mechanical properties of binder-free multi-walled carbon nanotube solids, *Carbon*, Vol. 50, 34-39 (2012). 査読有, DOI: [10.1016/j.carbon.2011.07.047](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.07.047)
- ⑦ M. Wang, C. Yan, L. Ma, N. Hu, M. Chen, Effect of defects on fracture strength of graphene sheets, *Computational Materials Science*, Vol. 54 (2012), 236-239. 査読有, DOI: [10.1016/j.commatsci.2011.10.032](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.10.032)
- ⑧ G. Yamamoto, K. Shirasu, T. Hashida, T. Takagi, J. Suk, J. An, R. Piner, R. Ruoff, Nanotube fracture during the failure of carbon nanotube/alumina composites, *Carbon*, Vol. 49, (2011), 3709-3716. 査読有, DOI: [10.1016/j.carbon.2011.04.022](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.04.022)
- ⑨ S. Liu, N. Hu, G. Yamamoto, Y. Cai, Y. Zhang, Y. Liu, Y. Li, T. Hashida, H. Fukunaga, Investigation on CNT/alumina interface properties using molecular mechanics simulations, *Carbon*, Vol. 49, (2011), 3698-3704. 査読有, DOI: [10.1016/j.carbon.2011.04.059](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.04.059)
- ⑩ Y. Li, N. Hu, G. Yamamoto, Z. Wang, T. Hashida, H. Asanuma, C. Dong, T. Okabe, M. Arai, H. Fukunaga, Molecular mechanics simulation of the sliding behavior between nested walls in a multi-walled carbon nanotube, *Carbon*, Vol. 48, (2010), 2934-2940. 査読有, DOI: [10.1016/j.carbon.2010.04.031](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.04.031)
- ⑪ G. Yamamoto, M. Omori, T. Hashida, H. Kimura, T. Takagi, Effects of sintering additive on mechanical properties of alumina matrix composites reinforced with carbon nanotubes, *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, Vol. 4, 460-469 (2010). 査読有, DOI: [10.1299/jmmp.4.460](https://doi.org/10.1299/jmmp.4.460)
- ⑫ N. Hu, Y. Karube, M. Arai, T. Watanabe, C. Yan, Y. Li, Y. Liu, H. Fukunaga, Investigation on sensitivity of a polymer/carbon nanotube composite strain sensor, *Carbon*, Vol. 48 (2010) 680-687. 査読有, DOI: [10.1016/j.carbon.2009.10.012](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.10.012)
- [学会発表] (計 125 件)
- ① G. Yamamoto, K. Shirasu, Y. Nozaka, Y. Shimamura, Y. Inoue, T. Hashida, Fabrication and mechanical evaluation of aligned multi-walled carbon nanotube sheet/alumina laminated ceramic composites, 16th European Conf. on Composite Materials, June 22-26, 2014, Seville, Spain, accepted for presentation.
- ② (Invited talk) G. Yamamoto and T. Hashida, Significance of Nano-Scale Experimental Techniques for Development of Carbon Nanotube Reinforced Ceramics Matrix Composites, 8th Int. Sympo. on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics, 3-6 November, 2013, Sendai, Japan.
- ③ K. Shirasu, G. Yamamoto, Y. Nozaka, M. Omori, T. Hashida, Fabrication and Evaluation of Carbon Nanotube/Alumina Composites By Precursor Method, 15TH European Conf. on Composite Materials 24-28, June 2012, Venice, Italy.
- ④ G. Yamamoto, K. Shirasu, T. Takagi, T. Hashida, Effects of Carbon Nanotube Strength on Mechanical Properties of Carbon Nanotube/Alumina Composites Prepared by Pressureless Sintering, NT11 Int. Conf. on the Science and Application of Nanotubes, July 11-16, 2011, Cambridge, UK.
- ⑤ G. Yamamoto, T. Hashida, T. Takagi, J. Suk, J. An, R. Piner, R. Ruoff, Evaluation of load transfer properties in carbon nanotube-alumina composites using single fiber pullout experiments, 11th Int. Conf. on the Science and Application of Nanotubes, June 27-July 2, 2010, Montréal, Canada.

- ⑥ (Invited talk) T. Hashida, G. Yamamoto, M. Omori, Y. Aizawa, H. Kimura, Development of carbon nanotube reinforced ceramic matrix composites and their applications, The 4th Int. Sympo. on Advanced Mechatronics Engineering, January 7-9, 2010, Changwon, Korea.

[図書] (計 8 件)

- ① 山本剛、白須圭一、野坂陽、Weili Wang、橋田俊之、S&T 出版株式会社、カーボンナノチューブ・グラフェン分散技術の工業化と機能展開 - 溶液・ポリマー・金属・セラミックスへの分散-, 第 2 章, 第 5 節, (2014), 60-67. (ISBN : 978-4-907002-34)
- ② 山本剛、白須圭一、橋田俊之、(株) 技術情報協会、エレクトロニクス用途におけるコンポジット材料の混練・コンパウンド技術と分散・界面制御, 第 10 章, 第 3 節, (2013), 658-663
- ③ G. Yamamoto and T. Hashida, InTech-Open Access Publisher, Composites and Their Properties, Chapter 21, (2012), 483-502. (<http://dx.doi.org/10.5772/48667>)
- ④ N. Hu, Z. Masuda, H. Fukunaga, Nova Science Publishers, Inc., Carbon Nanotubes: New Research, Chapter 7, (2009), 175-222.

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

名称: ナノ複合材料およびナノ複合材料の製造方法

発明者: 大森守、橋田俊之

権利者: 国立大学法人東北大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-256190

出願年月日: 平成 23 年 11 月 24 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 1 件)

名称: 高機能複合材料およびその製造方法

発明者: 大森守、橋田俊之、木村久道、

大久保昭、井上明久

権利者: 国立大学法人東北大学

種類: 特許

番号: 特許第 5366193

取得年月日: 平成 25 年 9 月 20 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

- ① <http://www.rift.mech.tohoku.ac.jp/hashida-lab/cnt-kakenhi>: 本研究課題の成果の全般を公表するために設置した URL
- ② <http://www.em.eng.chiba-u.jp/~lab2/hu/index.html>: 電気特性応用に関する千葉大学における成果を公表
- ③ <http://www.rpip.tohoku.ac.jp/seeds/profile/31/>

lang:jp//: 東北大学研究活動紹介のホームページで本研究内容を公表

パンフレット等

東北大学研究シーズ集に「高機能カーボンナノチューブ・アルミナ複合材料の開発」の題目で本研究課題の内容を記載している。(2012 年 3 月発行)

公開・展示等

- ① 「ナノテクフェア 2013」ブース出展, 平成 25 年 1 月 30 日-2 月 1 日, 東京ビッグサイト
- ② 「第 11 回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議」講演とブース出展, 平成 24 年 2 月 15 日-2 月 17 日, 東京ビッグサイト
- など, 計 7 回のブース出展による公表を行っている。

受賞等

本研究メンバーの若手研究者による受賞 7 件 (日本機械学会奨励賞等) ならびに指導学生による受賞 12 件 (日本機械学会材料力学部門優秀講演表彰等) にみられるように, 次世代の研究者養成に貢献している。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

橋田 俊之 (HASHIDA, Toshiyuki)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 40180814

(2) 研究分担者

田路 和幸 (TOHJI, Kazuyuki)
東北大学・大学院環境科学研究科・教授
研究者番号: 10175474

高木 敏行 (TAKAGI, Toshiyuki)
東北大学・流体科学研究所・教授
研究者番号: 20197065

小野 崇人 (ONO, Takahito)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 90282095

胡 寧 (FU, Ning)
千葉大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 60250685

大森 守 (OMORI, Mamoru)
東北大学・大学院工学研究科・技術補佐員
研究者番号: 30005954

山本 剛 (YAMAMOTO, Go)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 30436159