

技術ノート

めっき法によるカーボンナノチューブ複合粒子の開発

柳 捷凡*¹⁾ 浅見淳一*¹⁾ 土井 正*²⁾

Preparation of composite particles containing carbon nanotubes via a plating process

Shohan YANAGI, Junichi ASAMI and Tadashi DOI

1. はじめに

ナノ複合材料の開発における重要な基盤技術の一つとして、異種素材の組合せによる複合粒子の調製、いわゆる「粒子設計」が挙げられる¹⁾。カーボンナノチューブ(CNT)複合粒子は、ナノ複合材料の出発原料や機能性フィラーとしての応用が期待される。粒子設計は粒子の組成だけでなくその形状及び表面形態の設計も重要となる²⁾。CNT/金属複合粒子の設計について、図1に示した三つの基本形態が考えられる。

粒子設計技術は、混合粉碎加工法、加熱熔融・冷却法、溶媒留去法などがよく知られている¹⁾。我々は、金属を析出させる手法や異種粒子間を強制的に混合方法などを用いて図1に示した三種類のCNT金属複合粒子の最適な製造プロセスの開発を進めている。そこで、本研究では、環境に優しいクエン酸ニッケルめっき法及び粉体処理に適する無電解めっき法による粒子設計への応用について検討を行った。

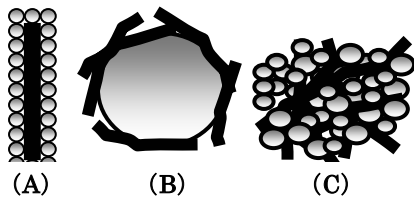


図1 カーボンナノチューブ(CNT)複合粒子設計概念図：(A) CNTを核としてその表面に金属粒子を被覆、(B) 金属粒子を核としてその表面にCNTを被覆、(C) 異種粒子間相互混合

2. 実験方法

CNTは最も太いタイプの多層カーボンナノチューブ(平均外径150nm, 昭和電工(株)製)を用いた。クエン酸ニッケルめっき浴の建浴は、所定量の硫酸ニッケル、塩化ニッケル、クエン酸、分散剤を順に溶解した後、CNTを添加し超音波をかけて分散させた(表1)。また、CNTのめっき浴中での分散性を向上させるために、遊星ボールミルを用いてCNTを分散処理した。めっき槽には500ml

表1 クエン酸ニッケルめっき浴組成と電析条件

組成	NiSO ₄ ·6H ₂ O (M)	1.07
	NiCl ₂ ·6H ₂ O (M)	0.19
	クエン酸 (M)	0.08
	カーボン (g/L)	5
	分散剤 (g/L)	1
条件	pH	4.2
	温度(°C)	25~45
	電流密度(mA/cm ²)	10

ビーカーを使用して、陽極に電解ニッケル板をビーカーの片側にセットし、対向側に鉄板を陰極としてセットした。めっき浴の攪拌は、ゆるやかに行った。無電解めっき法で金属銅粒子を核としてその表面にCNTを被覆させる実験には、通常は無電解めっき法は反応速度を制御しにくいため、図2に示した方式(滴下法)を用いて無電解めっきを行い、硫酸ニッケル溶液と次亜リン酸ナトリウム溶液を別々の容器から等速度で反応槽に滴下させることにより反応速度を制御した。

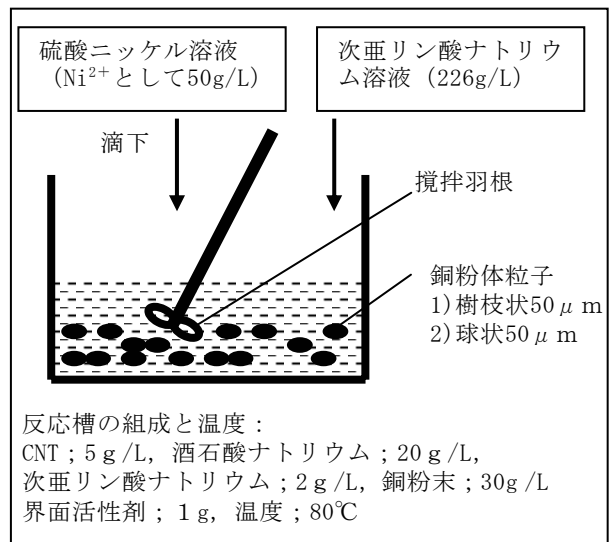


図2 滴下方式の無電解めっき実験

3. 結果および考察

クエン酸ニッケルめっき(クエン酸塩浴)法により得られた複合粒子の形態をSEMにより観察した。その

*¹⁾加工技術グループ *²⁾資源環境科学グループ

結果を図3に示す。図3(a)に示した複合粒子は、CNTの一部にめっきが球形に析出し、Araiら³⁾が報告したWatts浴により得られた複合粒子と相似する。Araiらが提案した複合粒子の生成機構によると、陰極から電子は導電性のCNTを通してCNT表面の欠陥部分や先端部から流出し、そこでNiイオンと結合しNiを析出させる。クエン酸塩浴の場合も同様にCNTの表面欠陥のところからNiが析出すると考えられる。

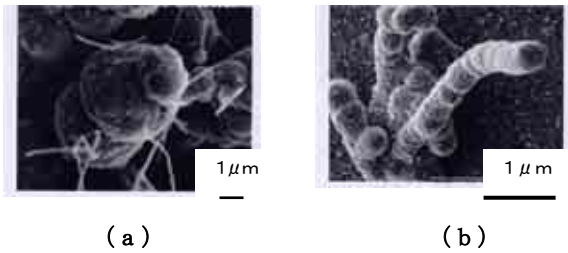


図3 クエン酸塩浴法により得られた複合粒子のSEM写真：(a)は攪拌によりCNTを分散。(b)は遊星ボールミル処理によりCNTを分散

ここで、CNTは攪拌や超音波をかけるだけではCNTが凝集しCNT分散めっき浴は不安定であり、沈殿しやすかった。SEM観察により、CNTは束になって凝集するのではなく、相互に交叉する形で凝集することが分かった。CNTの相互につながっていた部分に表面欠陥が存在し、そこからNiの析出が始まると考えられる。従って、CNTが棘のように球形析出物の表面から伸び出すような特徴的な複合粒子が得られた。

一方、CNTの分散性を向上させるために遊星ボールミルで粉碎処理したCNT分散クエン酸塩浴からは、球形ではなく繊維状でCNTは核となりその表面にNiの析出物により完全に被覆する形のもので得られた(図3(b))。遊星ボールミルを用いて強力な機械的なエネルギー分散法により安定するCNT分散クエン酸塩浴からは図1に示すAタイプの複合粒子を得るには有効であることが分かった。その機構は、粉碎によりCNTの表面に生成された多数の欠陥がNi析出のサイトとなり、CNTの表面にNiの核形成点が多く存在し析出物が成長する途中で互いにぶつかり一体となる。その結果、CNTの表面がNiにより完全に被覆される。従って、電析法によるCNT複合粒子を調製するには、CNTの分散状態及び表面の活性点(欠陥)の数が複合粒子の形態に大きな影響を与えることが分かった。なお、めっき温度は析出速度に影響したが、粒子の形態に対してはそれほど大きな影響がなかった。

Watts浴法と比べて、クエン酸塩法は環境規制対象物質のホウ素を使用しないことに加えて、より微細な構造が得られるため⁴⁾、より微細で硬いカーボンナノチューブ複合化材料への応用展開に期待できると考えられる。

滴下方式の無電解めっき法(図2)により得られた複合粒子の形態をSEMにより観察した結果を図4に示す。これらの複合粒子は、金属銅が核となり、析出したNiはバインダーとしてCNTと銅粒子を結合させたものと考えられる。図4(a)は平均粒径50 μmの樹枝状電解銅粉粒子の表面にCNT被覆したもので、図4(b)は平均粒径50 μmの球形銅粒子表面にCNT被覆したものである。滴下法では、反応成分の金属塩と還元剤を等速度で滴下させながら、めっき反応を進行させるため、反応槽に反応成分が消費されると同時に補充され、反応成分が常に希薄な状態を保つことによりめっき浴の自己分解を抑制され、その結果、銅粒子表面にCNTを被覆することができたと考えられる。

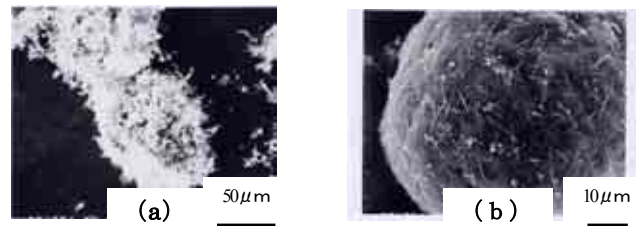


図4 滴下方式の無電解めっき法で得られた複合粒子のSEM写真

4. まとめ

カーボンナノチューブ(CNT)複合粒子設計技術としてめっき法が有効であることが確認された。めっきの機構や条件を選択することにより、複合粒子の組成、形態及び表面形状が異なる複合粒子を得ることができた。遊星ボールミル処理によりめっき浴へのCNTの分散効果が改善され、形態の異なる複合粒子が得られた。さらに、銅粒子表面にCNTを被覆させる手法として、反応速度を制御する滴下方式の無電解めっき法が有効であることを確認した。

本研究を行うにあたり、実験にご協力頂いた当所資源環境科学グループめっき研究室の水元和成氏(現、多摩振興センター)、吉本圭子氏及び上原さとみ氏に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 粉体工学会編：粒子設計工学—新素材開発のキーテクノロジー—，産業図書(1999)。
- 2) 柳 捷凡：第15回製剤と粒子設計シンポジウム講演要稿集，p.102-106，粉体工学会・製剤と粒子設計部会(1998)。
- 3) Arai S, Endo M, Kaneko N. ; Carbon, 42, 641-644 (2004)。
- 4) 土井 正：ホウ素の排水規制に対応したクエン酸ニックルめっき浴の開発，博士学位論文，関東学院大学(2005)。

(原稿受付 平成17年8月3日)