

令和元年6月19日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06259

研究課題名(和文)長尺配向カーボンナノチューブと熱可塑性樹脂による高電気・熱伝導材料の基礎研究

研究課題名(英文)Electrical and thermal conductive properties of aligned long carbon nanotube / thermoplastic resin composites

研究代表者

井上 翼 (INOUE, YOKU)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：90324334

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノチューブ(CNT)を一方向に配向させた状態で樹脂中に高濃度に複合化したCNT/樹脂複合材料の作製技術を確立するとともに、その電気伝導及び熱伝導特性を明らかにした。CNTの体積濃度を5%から50%まで均質に複合させた試料作製を達成した。複合方法を詳細に検討した結果、CNT分散性の低い熱可塑性のポリアミド樹脂においても、均質複合化が得られた。高濃度一方向複合化により、電気伝導率700S/cm、熱伝導率80W/mKと樹脂複合材料としては極めて高い伝導特性を得た。軽量電気伝導、熱伝導材料として、今後の幅広い応用が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般に樹脂材料は軽量であり多くの応用分野があるが、電気伝導性と熱伝導性は低い。本研究で得られたCNT樹脂複合材料は、樹脂と同等の軽量化でありながら金属に近い電気及び熱伝導特性を有している。将来的には金属部品を置き換え得る新材料であり、軽量化による省エネルギー効果は計り知れない。

研究成果の概要(英文)：We established the fabrication technology of CNT resin composites composited in high concentration in resin with carbon nanotubes (CNTs) oriented in one direction, and clarified its electrical conductivity and thermal conductivity. Sample preparation was achieved in which the volume concentration of CNTs was homogeneously complexed from 5% to 50%. As a result of examining the composite method in detail, the homogeneous composite was obtained even in a thermoplastic polyamide resin with low CNT dispersibility. The conductivity of 700 S / cm, the thermal conductivity of 80 W / mK and extremely high conductivity as a resin composite material were obtained by high concentration unidirectional composite. A wide range of future applications is expected as lightweight electrical and thermal conductive materials.

研究分野：半導体工学、ナノ材料工学

キーワード：カーボンナノチューブ 複合材料 電気伝導特性 熱伝導特性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

CNT は機械的、電氣的、熱的特性に大変優れたナノ材料であるため、1991 年の CNT 発見当初から CNT/樹脂複合材料に関する研究が多くなされている。ただし、一般に CNT は粉末状であるため、樹脂への分散性が非常に悪く、低濃度、無配向といった問題があり、CNT 添加による樹脂材料の電気伝導性改善効果は極めて小さい。工業製品としての実用化例は少なく、一部の除電/帯電防止樹脂程度である。同様な理由から、CNT 樹脂複合材料の熱伝導特性においても CNT 添加効果は小さく、工業的に応用されている例はない。

一方、研究代表者らが取り組んできた CNT/エポキシ樹脂複合材料の力学特性に関する研究から、当複合材料は構造材料として炭素繊維強化プラスチック (CFRP) に匹敵する特性を有することがわかってきた。産業分野へ展開するため、力学特性と共に電気伝導・熱伝導特性を明らかにする重要性が高まってきた。

2. 研究の目的

CNT と熱硬化性樹脂との複合材料について研究報告は多いが、一般に広く利用されている熱可塑性樹脂による複合材料の研究はほとんど進展していない。そこで、長尺配向 CNT と熱可塑性樹脂の複合化技術に関する研究を実施する。作製方法を検討するとともに、一方向 CNT/樹脂複合材料の電気伝導・熱伝導メカニズムを明らかにして、高電気・熱伝導複合材料実現に資する知見を得る。

3. 研究の方法

配向 CNT/熱可塑性樹脂複合材料実現と電気・熱伝導メカニズム理解のため、3 ステップで研究を行った。

項目 1 長尺配向 CNT/熱可塑性樹脂複合化技術開発：一方向に配向させた CNT シートとポリアミドなどの熱可塑性樹脂フィルムをホットプレスにより複合化する。CNT を高濃度・均質に熱可塑性樹脂と複合化することがチャレンジである。

項目 2 CNT 樹脂複合材料の電気伝導・熱伝導特性評価：複合材料の電気・熱伝導特性を詳細に評価する。異方性フィルム材料であるので、適切な評価方法を検討する。

項目 3 電気伝導・熱伝導メカニズムの解明：詳細な構造解析を行い、伝導特性と合わせて電気・熱伝導メカニズムを考察する。

【項目 1】長尺配向 CNT/熱可塑性樹脂複合材料作製技術開発

塩化鉄 CVD 法により、塩化鉄触媒量を制御して CNT 直径を変化させた CNT アレイを作製する。紡績性 CNT アレイから CNT ウェブを引きだし、巻き上げロッドに積層して一方向配向 CNT シートを作製する。ロールされた CNT シートを切り開いてシート化する (図 1)。積層数を 2 層 ~ 100 層に変化させる。この CNT シートと熱可塑性樹脂フィルムを積層し、ホットプレスにより樹脂を軟化させて CNT 間に含浸させる (図 2)。ここで、CNT 積層数と樹脂フィルム厚、プレス圧力などにより CNT 含有量を制御する。

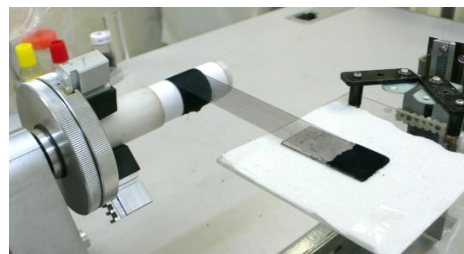


図 1 CNT ウェブ積層による一方向配向シート作製

【項目 2】CNT/樹脂複合材料の電気伝導・熱伝導特性の評価

CNT 樹脂複合材料フィルム中で CNT はある一方向に配列している (図 3)。そこで、フィルムサンプルにおいて、CNT 配列方向とその直行方向、およびフィルム厚み方向への電気伝導測定を行う。CNT 直径、濃度を変えた試料に対し、直流電気抵抗率を測定する。伝導メカニズム解析に資するデ

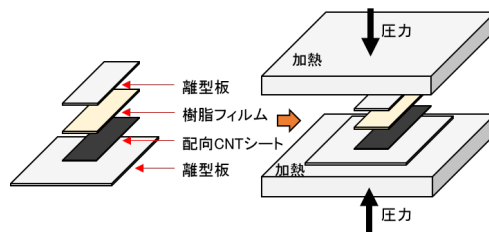


図 2 CNT シートと樹脂シートのホットプレス成形



図 4 CNT/PA 複合材料フィルム

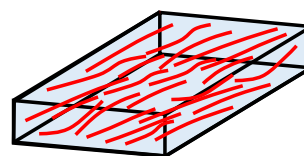


図 3 熱可塑性樹脂フィルム中に CNT が配列して分散しているイメージ

ータを取得する。

また、CNT 樹脂複合材料フィルムについて電気伝導特性評価同様に CNT 配列方向、直行方向および厚み方向の熱伝導率測定を行う。また同時に比熱測定も実施する。CNT 構造、含有量を広く変化させた試料について測定を行う。

【項目 3】電気伝導・熱伝導メカニズムの解明

上記の試料構造評価と電気・熱伝導特性評価結果より、両伝導メカニズムを解析する。CNT はグラフェン層で構成されているため、層内の輸送特性は非常に高い反面、層間では低下する。従って、グラフェン層間接触となる CNT-CNT 結合部が電気・熱抵抗の主要因と考えられる。CNT 長さや CNT 濃度を大きく変化させた試料の特性を考察し、マクロな伝導特性の知見を得る。また、多層 CNT 径すなわち層数を変化させた試料の結果より、多層構造の内層の寄与について考察する。

4. 研究成果

図 4 に本研究で作製した CNT/ポリアミド (PA) 複合材料フィルムを示す。ホットメルト法により、CNT シート内部まで均質にポリアミド樹脂が含浸した。

図 5 に CNT/エポキシ (EP), CNT/PA の面内方向熱伝導率を示す。CNT 配向方向および垂直方向について測定した。CNT 体積含有率 (Vf) を 5% から 25% 程度まで変化させた試料について調べた。CNT 濃度を増加させることで、CNT/EP と CNT/PA の熱伝導率も単調増加していく傾向がどちらにもあることがわかる。配向方向における熱伝導率は CNT/EP 及び CNT/PA で 25 ~ 30W/mK 程度まで増加した。樹脂単体が 0.3W/mK 程度であるので、飛躍的な向上である。

図 6 に CNT/EP 及び CNT/PA の電気伝導率の CNT 体積含有率の依存性を示す。熱伝導率と同様に濃度を増加させることで、CNT/EP と CNT/PA の電気伝導率も単調に増加した。CNT シート単体の配向方向の電気伝導率は 400S/cm 程度であり、複合材料がその電気伝導率に達する Vf は 30% 付近であった。Vf50%程度で、電気伝導率は 700S/cm と極めて高い値となった。これは、CNT が複合材料中で高度に一方向配向したことによると考えられる。なお、エポキシとポリアミド両方の試料において、電気伝導率はほぼ同程度の値となった。CNT の連続経路による直線的な電子輸送のため、樹脂材料による影響は小さくなることがわかった。今後、さらに複合材料中での CNT の配向性を高めることで特性の向上が期待できる。

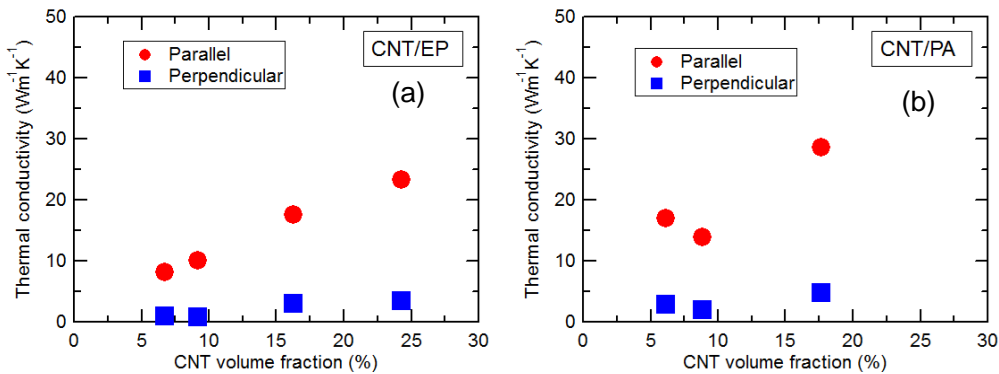


図 5 CNT/樹脂複合材料の熱伝導率の CNT 体積濃度依存性。(a)CNT/EP、(b)CNT/PA

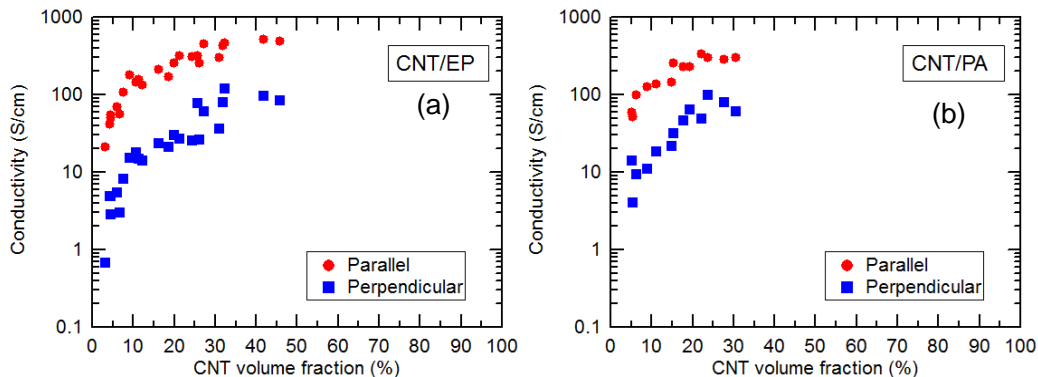


図 6 CNT/樹脂複合材料の電気伝導率の CNT 体積濃度依存性。(a)CNT/EP、(b)CNT/PA

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件)

Tran H Nam, Ken Goto, Toshiki Kamei, Yoshinobu Shimamura, Yoku Inoue, Satoshi Kobayashi and Shinji Ogihara, “Improved mechanical properties of aligned multi-walled carbon nanotube/thermoplastic polyimide composites by hot stretching”, Journal of Composite Materials 53, pp.1241-1253 (2019). (査読有)

Toshiya Kinoshita, Motoyuki Karita, Takayuki Nakano, Yoku Inoue, “Two step floating catalyst chemical vapor deposition including in situ fabrication of catalyst nanoparticles and carbon nanotube forest growth with low impurity level”, Carbon 144, pp.152-160 (2019). (査読有)

Keiichi Shirasu, Akihiro Nakamura, Go Yamamoto, Toshio Ogasawara, Yoshinobu Shimamura, Yoku Inoue, Toshiyuki Hashida, “Potential use of CNTs for production of zero thermal expansion coefficient composite materials: An experimental evaluation of axial thermal expansion coefficient of CNTs using a combination of thermal expansion and uniaxial tensile tests”, Composites Part A, 95, pp.152-160 (2017). (査読有)

Keiichi Shirasu, Go Yamamoto, Yoku Inoue, Toshio Ogasawara, Yoshinobu Shimamura, and Toshiyuki Hashida, “Development of large-movements and high-force electrothermal bimorph actuators based on aligned carbon nanotube reinforced epoxy composites”, Sensors and Actuators A: Physical, 267, pp.455-463 (2017). (査読有)

Katsunori Suzuki, Koji Yataka, Yasuro Okumiya, Shingo Sakakibara, Keisuke Sako, Hidenori Mimura, and Yoku Inoue, “Rapid-response, widely stretchable sensor of aligned MWCNT/elastomer composites for human motion detection”, ACS Sensors 1, pp.817-825 (2016). (査読有)

Shigeki Yashiro, Yoshihisa Sakaida, Yoshinobu Shimamura, Yoku Inoue, “Evaluation of interfacial shear stress between multi-walled carbon nanotubes and epoxy based on strain distribution measurement using Raman spectroscopy”, Composites part A85, pp.192-198 (2016). (査読有)

〔学会発表〕(計14件)

Yoku Inoue, Large scale aligned carbon nanotube assemblies; dry-spinning CNTs and aligned CNT/polymer composites, The 15th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM), 2017年8月27日、京都

石上健太、苅田基志、中野貴之、井上翼、三輪鉄春、長岡宏一、一方向配向 CNT/樹脂複合材料の熱及び電気特性、第8回日本複合材料学会、2017年3月15日、東京

井上翼、紡績性CNTによるCNT長繊維化技術と高濃度配向CNT/樹脂複合材料の諸特性、プラスチック成形加工学会第27回年次大会、2016年6月14日、東京

他11件

〔図書〕(計1件)

井上翼 他、エヌティーエス出版、カーボンナノチューブ・グラフェンの応用最前線、pp.331-339、2016

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

なし

取得状況(計0件)

なし

〔その他〕

ホームページ等

<http://cnt.eng.shizuoka.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：中野 貴之

ローマ字氏名：Nakano Takayuki

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。