

令和元年6月12日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K20904

研究課題名(和文)CNTの力学・電気・熱的特性制御のためのナノ構造制御ガイドラインの構築

研究課題名(英文)Development of Structural Control Guidelines for Control of Mechanical, Electrical and Thermal Properties of Carbon Nanotubes

研究代表者

白須 圭一 (Shirasu, Keiichi)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：20757679

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノチューブ(CNT)の公称強度を表現する理論モデルを構築し、公称強度は実強度およびCNTの全断面積に占める荷重を担持する断面積の比(破断面積率)の積で表すことができることを示した。当該モデルを用いて公称強度、実強度および破断面積率からなる3次元ダイアグラムを作成することで、CNTの公称強度向上のための構造制御ガイドラインの構築が達成された。また、CNT軸方向の線膨張係数とCNT径および結晶性との関係を系統的に評価し、直径が大きい(層数が多い)CNTおよび結晶性の高いCNTが大きな負の線膨張係数を有する傾向があることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、CNTの構造と強度特性および線膨張係数との関係性を明らかにし、今後のCNT構造設計(合成条件や後処理条件)指針を提示できた点に大きな学術的意義がある。配向MWCNTシート・紡績糸ならびにそれを用いた複合材料は、材料・デバイスの軽量化や省エネルギー化によるCO₂削減の有力な手段となる先端材料である。その構成要素であるCNT単体の構造と特性との関係性を明らかにできたことで、既存材料である炭素繊維やCFRPを超える軽量かつ高強度なCNT繊維の実現可能性が高まることが期待される。

研究成果の概要(英文)：To enable the development of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) with superior mechanical properties, the structural-mechanical property relationships of MWCNTs were investigated. We showed that the nominal (engineering) tensile strength was written as a product of the fracture strength (effective strength) and fracture cross-section ratio that were calculated by the fracture cross-sectional area divided by the full cross-sectional area including the hollow core.

The axial coefficient of thermal expansion (CTE) of the MWCNTs was computed by using the Young's modulus of the MWCNTs and CTE of the aligned MWCNT reinforced epoxy composites in rule of mixture, and the effects of the diameter and crystallinity of MWCNTs on the axial CTE were investigated. We demonstrated by thermal expansion testing that the MWCNTs were shown to possess negative CTEs, and the CTEs tended to become less negative with increasing diameter and crystallinity.

研究分野：材料強度学，複合材料

キーワード：カーボンナノチューブ 合成 熱処理 力学特性 線膨張係数 構造制御

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

1. 研究開始当初の背景

近年、シリコン基板に垂直方向に合成した多層カーボンナノチューブ(MWCNT)を水平にあるいは撚りながら引出すことで、面内に一方向に配向したMWCNTシート(配向MWCNTシート)やMWCNT紡績糸を作製する技術が開発された(文献1)。このような配向MWCNTシートの作製技術が開発されたことで、配向MWCNTシートに樹脂を含浸した配向MWCNT複合材料が作製されるようになり、従来のMWCNTを母材中に分散させて作製した高分子複合材料に比べて機械的特性を大きく向上させることが可能となった(文献2)。また、MWCNTが糸状あるいはシート状に配向することでMWCNTが潜在的に有する高い電氣的・熱的特性も有効に活用できることが期待されている。このような配向MWCNTシートや紡績糸は構造材料の他にも電気二重層キャパシタ、リチウムイオン電池、太陽電池の電極材やアクチュエータ等の多岐にわたる応用が期待される(文献2)。CNTは合成手法や条件によって寸法、結晶構造や力学・電気・熱的特性が大きく変化する。したがって、複合材料の強化材ならびにデバイスとして機能するために適したMWCNTのナノ構造の設計は極めて重要である。これまでにMWCNTの力学・電気・熱的特性の各々の特性に着目して実験的評価は行われているものの、ナノ材料であるためにその構造制御は容易ではなく、MWCNTのナノ構造と各特性との関係は未だに明らかではなかった。今後MWCNTの実用化を更に推進していくためには、どのような条件でMWCNTを合成すれば目的材料に求められる特性を満足するMWCNTが得られるのかがわかる“MWCNTナノ構造制御ガイドライン”を構築することが必要不可欠であった。

2. 研究の目的

本研究の目的はMWCNTの力学特性(強度、ヤング率)および線膨張係数を制御するためのナノ構造設計指針を構築することである。この目標を達成するためには、MWCNTの合成条件とナノ構造の関係性およびMWCNTのナノ構造と各材料特性の関係性を明らかにすることが必要である。これらの課題を解決し研究目的を達成するために、次の研究課題を設定した。(1)MWCNTの合成とナノ構造キャラクタリゼーション、(2)MWCNTの力学特性と線膨張係数の評価、(3)MWCNT合成条件 - ナノ構造 - 特性の関係性解明と構造制御ガイドライン構築

3. 研究の方法

(1)MWCNTの合成とナノ構造キャラクタリゼーション:本課題では、MWCNTの合成条件と幾何学的寸法・結晶構造との関係を明らかにすることを目的として、熱化学気相成長(CVD)法を用いてシリコン基板上に垂直に配向成長させたMWCNTアレイを合成した。熱CVD法における合成パラメータには、炭素源となるアセチレンガス、キャリアガスであるアルゴンガスの流量、合成時の温度および圧力、昇温速度、合成時間、触媒量を設定した。また、合成したMWCNTの結晶性を制御するために、MWCNTシートの超高温アニール処理(2400および2900℃、アルゴン雰囲気下)を行った。MWCNTシートは、MWCNTアレイの端部からMWCNTを引出し、巻取り装置に取り付けられた平板を回転させて巻取ることによって作製した。合成あるいはアニール処理を行ったMWCNTに対して、ラマン分光分析、SEM観察およびTEM観察による幾何学的形状のキャラクタリゼーションを行った。

(2)MWCNTの力学特性と線膨張係数の評価:本課題では、MWCNTのSEM内引張試験および配向MWCNT/エポキシ複合材料の線膨張係数測定実験を行い、MWCNTの結晶性および幾何学的寸法と引張強度、ヤング率および線膨張係数との関係を評価した。MWCNTの強度特性評価は、SEM観察下においてXY軸ステージとZ軸ステージを備えたマニピュレータを用いて行った。本研究では、複合材料の強化材としてのポテンシャルを評価する目的で破断荷重を全断面積で除した見かけ強度(公称強度)とそれに基づく弾性率を評価パラメータに設定した。複合材料の母材には片面に離型紙が貼付された未硬化のエポキシ樹脂フィルムを使用し、エポキシ樹脂の含浸と硬化にはホットメルト法を用いて行った。複合材料のMWCNT配向方向の線膨張係数の測定を行い、得られた結果とMWCNTの引張試験で得られるヤング率を用いて線膨張係数の複合則を適用することで、MWCNT軸方向の線膨張係数を算出した。

(3)MWCNT合成条件 - ナノ構造 - 特性の関係性解明と構造制御ガイドライン構築:MWCNTの合成条件とナノ構造の関係を統括した合成条件 - ナノ構造ダイアグラムならびに課題1および課題2で得られた結果を統括した構造 - 特性ダイアグラムを構築し、CNTの構造と各特性との関係付けを行った。

4. 研究成果

(1)アセチレンのモル濃度とMWCNTのアスペクト比、うねり度、面密度および結晶性との関係性を評価した。図1にアセチレンのモル濃度と(a)MWCNTのアスペクト比と面密度、(b)ラマン強度比とうねり度との関係を示す。MWCNTのアスペクト比はアセチレンのモル濃度の増加に伴い増大するものの、過剰なアセチレンの供給は触媒の失活によりMWCNTの成長が阻害されることに起因してアスペクト比も減少する傾向が認められた。シリコン基板に対するMWCNTの面密度はアセチレンのモル濃度が高くなるにつれ、小さくなることがわかった。一方、うねり度はアセチレンのモル濃度の増減によらず大きな変化は認められなかった。また、アセチレンのモル濃度の増大は、MWCNTの成長速度を加速させており、その結果、ラマン分光分析に基づくMWCNTの結晶性は低濃度の条件に比べて低結晶であった。本研究で用いたMWCNTには屈曲構造欠陥、

不連続構造欠陥および触媒が含まれることが観察されたが、TEM を用いて観察できる程度の屈曲欠陥や不連続構造欠陥の欠陥密度については、成長速度と明瞭な関係性が認められず、いずれの条件においても $1\ \mu\text{m}$ あたりに 4-8 個程度の構造欠陥が観察された。

本手法で合成した MWCNT に対して 2400 および 2900 でアニール処理を行ったところ、ラマン強度比が大幅に増大し結晶性が向上していることが示された。一方、触媒はアニール処理過程で昇華したことで観察されなかったものの、屈曲構造欠陥および不連続構造欠陥は残存しており、比較的大きな寸法の構造欠陥はアニール処理では十分に除去できないこともわかった。

(2)MWCNT の強度特性に影響を及ぼす構造欠陥を実験的に解明することを目的とし、熱 CVD 法で合成した MWCNT アレイ中の長尺 MWCNT 単体の引張試験を行い、MWCNT の強度特性を評価した。この MWCNT の公称強度、ヤング率およびワイブル係数は、それぞれ $5.2 \pm 2.1\ \text{GPa}$, $210 \pm 140\ \text{GPa}$ および 2.7 であった。本 MWCNT の引張試験結果と文献値に基づく分析結果を合わせて検討することにより、現状の MWCNT は合成法ならびに寸法に依らず他の工業材料と比較して大きなばらつきを有していることが一般的であることを明らかにした。また、本研究で用いた MWCNT は紡績性を有するものであるが、従来の粉末状 MWCNT と比べて機械的特性に顕著な差はないことがわかった。また、引張試験前後の MWCNT の TEM 観察を行うことで、MWCNT の破断を誘起する構造欠陥の特定を行った。図 2 に示すように、熱 CVD 法で合成された MWCNT の破断を誘起する構造欠陥は屈曲構造欠陥および不連続構造欠陥であり、触媒は支配因子ではないことが示唆された。

これらの結果を踏まえて、CNT の公称強度の向上が限定的である原因を考察する目的で、CNT の破壊形態と強度特性を関係づける理論モデルの構築を行った。CNT 複合材料に作用する力のつり合いより、公称強度は CNT 層自体の実強度と CNT の全断面積に占める荷重を担持する断面積の比(破断面積率)の積で表すことができることがわかった。また、この理論モデルに基づき、公称強度、実強度および破断面積率からなる 3D グラフ(図 3)を用いて CNT の公称強度を比較検討することが可能となった。CVD 法で合成した MWCNT では、結晶性が低いことに起因してクリーンブレイク型破断を生じているものがほとんどであり、破断面積率が大きく実強度が低い傾向が認められた。一方、アーク放電法で合成した MWCNT および CVD 法で合成した後に 2600°C でアニール処理した MWCNT は結晶性が高く、剣鞘型破断を生じていることに起因して、破断面

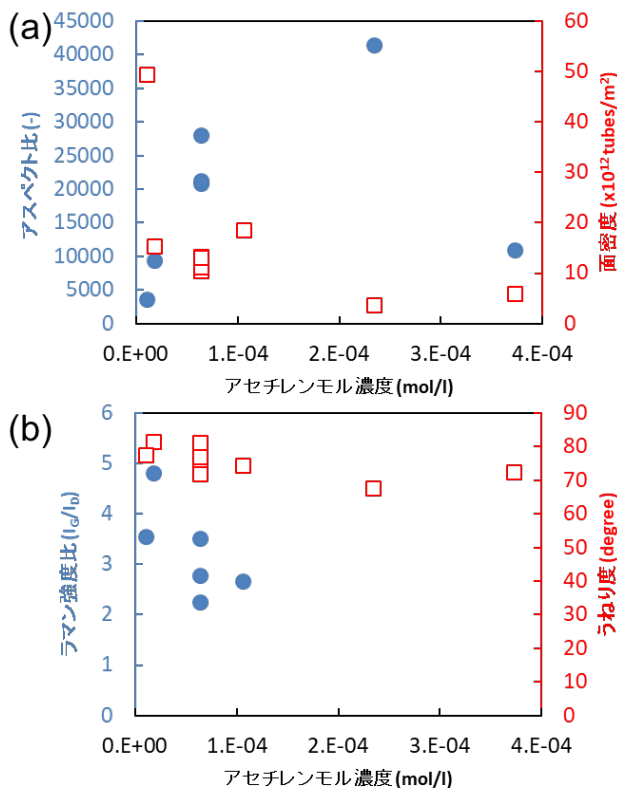


図 1 アセチレンのモル濃度と(a)MWCNT のアスペクト比と面密度、(b)ラマン強度比とうねり度との関係。

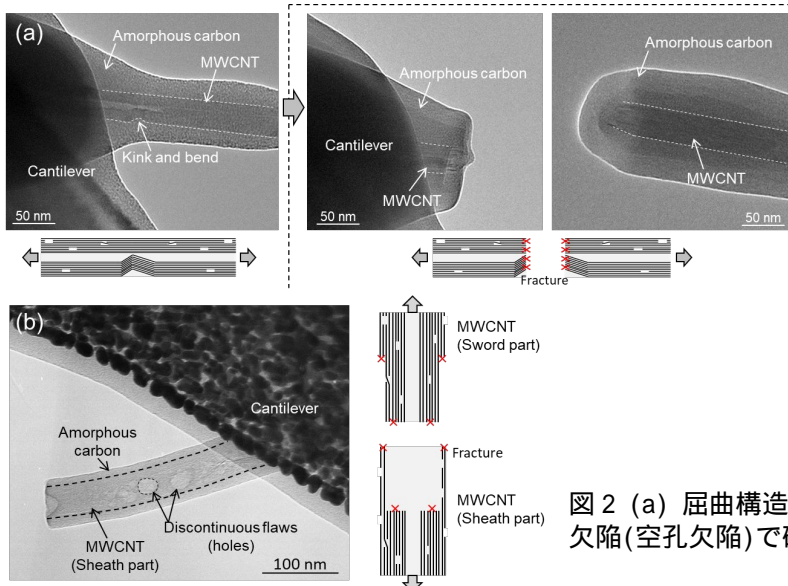


図 2 (a) 屈曲構造欠陥および(b)不連続構造欠陥(空孔欠陥)で破断した MWCNT の TEM 像。

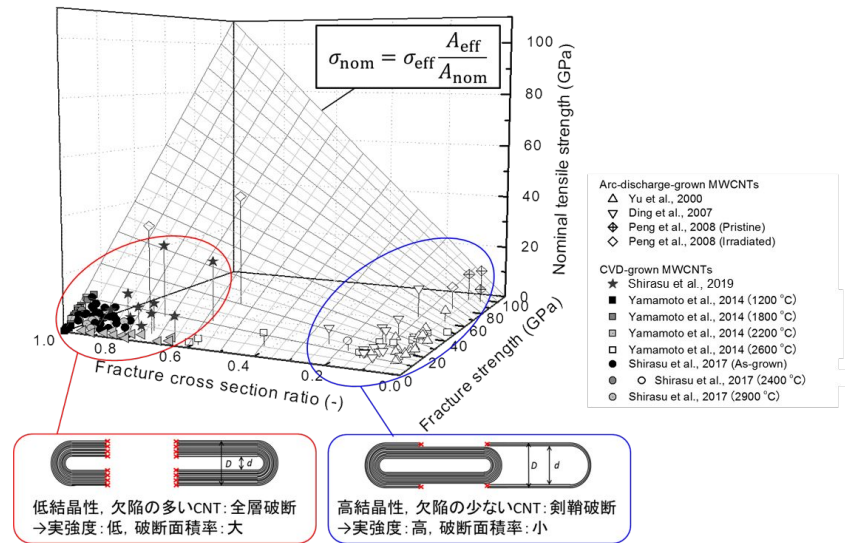


図3 MWCNTの実強度(σ_{eff}), 破断面積率(A_{eff}/A_{nom})と公称強度(σ_{nom})との関係。

積率は小さいものの CVD - MWCNT に比べて高い実強度を有している。同図から、高い公称強度の発現のためには実強度および破断面積率の両方が高い CNT の合成条件を見出すことが必要であることがわかった。

(3)MWCNT における軸方向線膨張係数およびその温度依存性を実験的に明らかにすることを目的として、配向 MWCNT/エポキシ複合材料を作製し、 -5°C から 85°C の温度範囲において複合材料における MWCNT 配向方向の線膨張係数の評価を行った。また、CNT 径の違いが線膨張係数に及ぼす影響を評価する目的で、平均直径が異なる 2 種類 (25 nm および 41 nm) の MWCNT を用いて複合材料を作製した。いずれの MWCNT においても配向 MWCNT シートをエポキシ樹脂に添加することにより、複合材料の MWCNT 配向方向の線膨張係数を顕著に減少させ、MWCNT 添加量を増加させることで線膨張係数を負値にし得ることがわかった。いずれの MWCNT においても温度の増大に伴い線膨張係数は大きくなる傾向が認められた。本研究の測定温度範囲では、直径の大きな MWCNT の線膨張係数は直径の小さい MWCNT のそれに比べて常に小さな値であることがわかった。次に、MWCNT の結晶性と線膨張係数との関係について検討を行った。用いた CNT は上記の平均直径が 41 nm の MWCNT であり、これをアルゴン雰囲気下にて 2400°C あるいは 2900°C の温度条件でアニール処理することにより結晶性の異なる MWCNT シートを作製した。いずれの MWCNT も負の線膨張係数を有しており、理論解析および分子動力学シミュレーションによる予測値とおおよそ同程度であることがわかった。さらに、アニール温度の増加、すなわち結晶性の向上に伴い MWCNT の負の線膨張係数の絶対値は増大する傾向が認められた。この結果は、MWCNT に含まれる構造欠陥の減少に伴う sp^2 結合の増加が、炭素六角網面の面外方向への振動を増大させていることを示唆しているものと考えられる。以上の結果より、図 4 に示すように、太径かつ結晶性の高い MWCNT において大きな負の線膨張係数を示すことが明らかとなった。

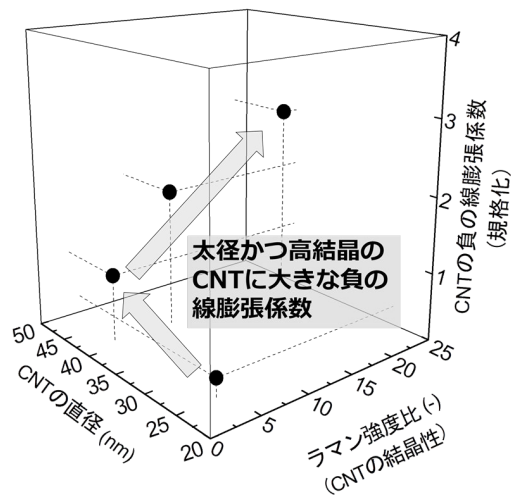


図4 MWCNT の直径、ラマン強度比と軸方向の線膨張係数との関係。線膨張係数の値は、41nm の直径を有する未処理の MWCNT の結果を用いて規格化している。

< 引用文献 >

- (1) M. Zhang, et al., Science, 309, 1215-1219 (2005).
- (2) J. Di et al., Small, 10, 4604-4625 (2014).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 11 件)

Keiichi Shirasu, Go Yamamoto and Toshiyuki Hashida, How do the mechanical properties of carbon nanotubes increase? An experimental evaluation and modeling of the

engineering tensile strength of individual carbon nanotubes, *Materials Research Express*, 6(5) (2019) Article No. 055047. 査読有, DOI:10.1088/2053-1591/ab069f

Keiichi Shirasu, Itaru Tamaki, Go Yamamoto and Toshiyuki Hashida, Mechanical and thermal expansion properties of aligned carbon nanotube reinforced epoxy composites, *Mechanical Engineering Journal*, accepted. 査読有, DOI:10.1299/mej.19-00012

金大成, 林晏理, 二川秀史, 白須圭一, 山本剛, 橋田俊之, 細井厚志, 川田宏之, 無撓カーボンナノチューブ系の機械的特性に及ぼす黒鉛化の影響と強度発現機構, *日本機械学会論文集*, 84(860) (2018) p.17-00585(12pp). 査読有, DOI:10.1299/transjsme.17-00585

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, 455-463 (2017). 査読有, DOI:10.1016/j.sna.2017.10.051

Keiichi Shirasu, Itaru Tamaki, Takamichi Miyazaki, Go Yamamoto, Raman Bekarevich, Kaori Hirahara, Yoshinobu Shimamura, Yoku Inoue and Toshiyuki Hashida, Key factors limiting carbon nanotube strength: Structural characterization and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes, *Mechanical Engineering Journal*, 4 (5), (2017) p.17-00029(11pp). 査読有, DOI:10.1299/transjsme.17-00029.

Keiichi Shirasu, Akihiro Nakamura, Go Yamamoto, Toshio Ogasawara, Yoshinobu Shimamura, Yoku Inoue and 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, 152-160 (2017). 査読有, DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.12.027

玉木格, 白須圭一, 宮崎孝道, 山本剛, Raman Bekarevich, 平原佳織, 島村佳伸, 井上翼, 橋田俊之, 多層カーボンナノチューブの強度・破壊特性評価と構造欠陥の影響に関する研究, *日本機械学会論文集*, 83 (847), (2017). 査読有, DOI:10.1299/transjsme.16-00283

Keiichi Shirasu, Evaluation of carbon nanotube strength for application to composite materials, *Research & Reviews: Journal of Material Sciences; Proceedings of 13th International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology*, 5(6) (2017), 69. 査読無, DOI: 10.4172/2321-6212-C1-008

白須圭一, 中村彰宏, 山本剛, 小笠原俊夫, 島村佳伸, 井上翼, 橋田俊之, 多層カーボンナノチューブにおける軸方向線膨張係数の温度依存性に関する研究(配向カーボンナノチューブ/エポキシ複合材料の線膨張測定に基づく手法), *日本機械学会論文集*, 82 (844), (2016). 査読有, DOI:10.1299/transjsme.16-00228

[学会発表](計 17 件)

吉山貴之, 井上寛隆, 白須圭一, 羽田真毅, 西川亘, 山下善文, 橋田俊之, 林靖彦, 細径で紡績可能なカーボンナノチューブ一本の機械強度特性, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 2019 年 3 月 9-12 日, 東京工業大学, 東京.(一般講演)

浅岡美穂, 白須圭一, 山本剛, 橋田俊之, 多層カーボンナノチューブのエチレングス雰囲気下における加熱処理とその機械的特性に関する研究, *日本機械学会東北学生会 第 49 回学生員卒業研究発表講演会*, 秋田工業高等専門学校(秋田市), 2019 年 3 月 6 日.(一般講演)

Keiichi Shirasu, Go Yamamoto, Toshiyuki Hashida, Effect of crystallinity on axial thermal expansion coefficient of carbon nanotubes: Experimental and simulation studies, *The 5th Asian Symposium on Materials and Processing (ASMP2018)*, Bangkok, Thailand, December 7-8, 2018.(一般講演)

白須圭一, 山本剛, 橋田俊之, CNT 複合材料開発のための CNT 単体の力学特性評価, *日本機械学会 M&M2018 材料力学カンファレンス*, 2018 年 12 月 22 日 - 24 日, 福井大学, 福井.(一般講演)

白須圭一, 宮浦拓人, 山本剛, 橋田俊之, 水潤滑環境下における CNT/アルミナ複合材料の摩擦摩耗特性に及ぼす CNT 表面修飾の影響に関する研究, *日本機械学会第 26 回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2018)*, 2018 年 11 月 2 日 - 3 日, 山形大学, 米沢.(一般講演)

Keiichi Shirasu, Luqman Hakim Bin Mat Yusoff, Go Yamamoto, Toshiyuki Hashida, Evaluation of fracture and mechanical properties of carbon nanotubes by means of uniaxial tensile testing method, *1st CUHK-TU Joint Workshop on Advanced Materials and Manufacture*, Hong Kong, China, March 19-20, 2018.(一般講演)

谷本祐太, 白須圭一, 山本剛, 橋田俊之, 配向カーボンナノチューブ/ポリマー複合材料を用いた熱駆動マイクロアクチュエータの作製とその特性評価, *日本機械学会東北学生会 第 48 回学生員卒業研究発表講演会*, 郡山(日本大学工学部), 2018 年 3 月 7 日.(一般講演)

Luqman Hakim Bin Mat Yusoff, 白須圭一, 山本剛, 橋田俊之, 一軸引張り試験による力

ーボンナノチューブの変形・破壊特性の評価に関する研究 (Evaluation of deformation and fracture properties of carbon nanotubes by means of uniaxial tensile testing method), 日本機械学会東北学生会第 48 回学生員卒業研究発表講演会, 郡山, 2018 年 3 月 7 日。(一般講演)

Keiichi Shirasu, Go Yamamoto, Toshiyuki Hashida, Evaluation of carbon nanotube strength for application to composite materials, 13th International Conference and Exhibition on Advanced Materials and Nanotechnology, Osaka, Japan, October 26-28, 2017. (招待講演)

白須圭一, 玉木格, 山本剛, 橋田俊之, 配向カーボンナノチューブ/エポキシ複合材料の線膨張係数に及ぼすカーボンナノチューブの結晶性の影響, 第 42 回複合材料シンポジウム, 仙台(東北大学), 2017 年 9 月 14 - 15 日。(一般講演)

Keiichi Shirasu, Takuto Miyaura, Go Yamamoto and Toshiyuki Hashida, Friction and wear properties of carbon nanotube/alumina composites under water lubricated conditions, 21th International Conference on Composite Materials, Xi'an, China, August 21-25, 2017. (一般講演)

白須圭一, 山本剛, 橋田俊之, 配向カーボンナノチューブ/エポキシ複合材料を用いた熱駆動バイモルフアクチュエータの開発, プラスチック成形加工学会 第 28 回年次大会, 東京都江戸川区(タワーホール船堀), 2017 年 6 月 14 日 - 15 日。(一般講演)

玉木格, 白須圭一, 山本剛, 橋田俊之, 多層カーボンナノチューブの熱処理による構造制御とその材料特性評価に関する研究, 日本機械学会東北支部 第 52 期総会・講演会, 仙台, 2017 年 3 月 14 日。(一般講演)

宮浦拓人, 中村陽文, 白須圭一, 山本剛, 橋田俊之, 水潤滑下におけるカーボンナノチューブ/アルミナ複合材料の摩擦・摩耗特性評価に関する研究, 日本機械学会東北学生会第 47 回学生員卒業研究発表講演会, 多賀城, 2017 年 3 月 8 日。(一般講演)

Keiichi Shirasu, Itaru Tamaki, Go Yamamoto and Toshiyuki Hashida, Preparation of Multi-Walled Carbon Nanotubes and Evaluation of their Mechanical Properties, 2nd USTB-TU Joint Workshop on Advanced Materials and Manufacture, Beijing, China, February 21-24, 2017. (一般講演)

Itaru Tamaki, Keiichi Shirasu, Takamichi Miyazaki, Go Yamamoto, Raman Bekarevich, Kaori Hirahara, Yoshinobu Shimamura, Yoku Inoue and Toshiyuki Hashida, Evaluation of Tensile properties of Multi-Walled Carbon Nanotubes Synthesized by Chemical Vapor Deposition, Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength 2016 (APCFS2016), Toyama, Japan, September 19-22, 2016. (一般講演)

白須圭一, 中村彰宏, 山本剛, 小笠原俊夫, 島村佳伸, 井上翼, 橋田俊之, 配向カーボンナノチューブ複合材料の熱膨張測定に基づくカーボンナノチューブの軸方向線膨張係数の実験的評価とその温度依存性に関する研究, 日本機械学会東北支部 第 52 期秋季講演会, 秋田県民会館ジョイナス(秋田市), 2016 年 9 月 17 日。(一般講演)

[図書](計2件)

Keiichi Shirasu, Go Yamamoto, Daniel N Elias, Toshiyuki Hashida, "Mechanical and fracture properties of carbon nanotubes" in Carbon Nanotubes- Recent Progress, edited by Mohammed Rahman, InTech open access publisher, 89-108 (2018). ISBN 978-1-78923-053-6

白須圭一, 山本剛, 橋田俊之, CNT/エポキシ複合材料を用いた熱バイモルフ, 【基礎研究編 ソフトアクチュエータの材料・動力別分類】第 5 章, 実用化に向けたソフトアクチュエータの開発と応用・制御技術, シーエムシー出版, 66-77 (2017) .

[その他]

東北大学橋田研究室ホームページ

<http://www.hashidalab.rift.mech.tohoku.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：なし

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。