

令和 2 年 6 月 30 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06344

研究課題名（和文）精緻な構造制御による超軽量高導電CNTケーブルの創成

研究課題名（英文）Ultra-lightweight and highly conductive CNT cable by precise structure control

研究代表者

竹内 健司（TAKEUCHI, Kenji）

信州大学・学術研究院工学系・准教授

研究者番号：20504658

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：カーボンナノチューブ（CNT）は、他に類を見ない極めて特異なナノ構造や物性を有しており、基礎科学と応用の両面から期待されている。未だCNT本来の優れた物性を生かした銅レベルの導電性は得られおらず、本研究は導電ケーブルの基礎技術の構築が目的である。すなわち、理論的に高導電性が期待される二層CNTを用いて、高結晶化、CNT単体の長尺化等について基礎検討を実施した。よって反応空間長、カーボン源、生成温度、キャリアーガス量とCNTの長さに相関があることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

CNTの導電ケーブルへの応用は、電線材の確保（銅は2040年頃に枯渇すると予測されている）や大幅な軽量化によるCO2削減を実現できる点で大きな意義がある。CNTは未だ精緻な構造制御が達成されておらず、本研究によって生成条件と長尺化との関係を示したことは、学術的にも大変有意義である。

研究成果の概要（英文）：Carbon nanotubes (CNTs) are expected from both basic science and application due to have extremely unique nanostructures and physical properties. Copper-level conductivity, which makes use of the excellent physical properties inherent in CNTs, have not yet been obtained, and the purpose of this research is to achieve the basic technology for conductive cables. That is, basic studies were conducted on high crystallization, lengthening of CNT simple substance, etc. by using double-walled CNT which is theoretically expected to have high conductivity. Therefore, it was found that there are correlations between the CNT length and reaction space length, carbon source, synthesis temperature, carrier gas amount, respectively.

研究分野：工学

キーワード：カーボンナノチューブ 導電ケーブル

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

銅は導電ケーブル等の導電体を中心に用途は多岐に渡っており、特に近年、中国の送電線網等の需要が増大している。銅の枯渇が2040年頃に予測され、またその重さも問題になっており、高導電で環境に優しい代替材料が強く望まれている。

ナノテクを先導する材料として大きな期待を集めているカーボンナノチューブ (CNT) は、発見から40年余りが経過するが、今もなおCNTおよびその応用の論文発表数は著しく増加しており、ナノテク分野を牽引し最も活発な先端科学研究の一分野を形成している。CNTの生成法は、気相成長炭素繊維 (VGCF) の生成法として開発された触媒気相成長 (CCVD) 法が構造制御性や量産性に優れている点から最も多く用いられている。そのCCVD法により当初に比べてCNTの特性は大きく向上し、またCNTは炭素繊維を遙かに超える機械強度に加え銅を越える高い導電性が理論予測されている。しかしながら、精緻な構造制御は未だ達成されておらず、その達成に不可欠なより詳細な触媒機構も解明されていないため、CNT本来の極めて優れた物性を活かし切れていないのが現状である。その大きな要因として、多くの欠陥や不純物に加えてチューブ長が短く、短いCNTが絡み合った状態で長尺制御できていないこと等が挙げられる。現在、基板紡糸法で数十m、浮遊紡糸法で数kmのCNTより糸が実現されているが、いずれの報告もCNTが連続した単体ではなく、短いCNTが絡み合った撚り糸で、また欠陥も多いためCNT本来の物性値が得られていない。

特に二層CNTは単層CNTに比べて綺麗なバンドルを形成し、また電気特性 (金属性、半導体性) の組合せ的にも有利である (図1)。CCVD法を用いてCNT生成法を見直すことで超軽量導電ケーブル (図2) の可能性を明らかにとする。

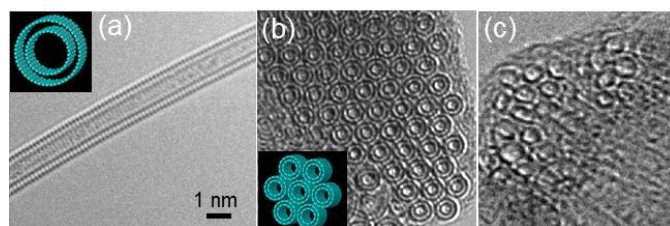


図1 二層CNTの単体(a)・バンドル(b)、単層CNTバンドル(c)のTEM像

2. 研究の目的

カーボンナノチューブ (CNT) は、他に類を見ない極めて特異なナノ構造や高導電性等の優れた物性を有しており、基礎科学と応用の両面から期待されているが、未だCNT本来の優れた物性を活かした銅レベルの導電性は得られていない。本研究はCNTの長尺化等を調べるために生成条件を見直すことで導電ケーブルの基礎技術の構築が目的である。

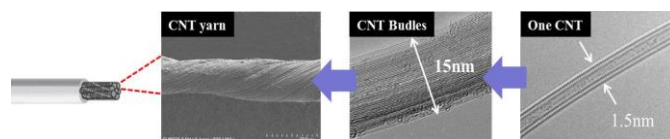


図2 二層CNT導電ケーブルの構造

3. 研究の方法

CCVD法により二層CNTの生成を試みた。主に生成パラメータ (炭素源、触媒、キャリアーガス、生成温度、反応空間長、等) について検討した。CNTの直径は透過電子顕微鏡 (TEM) から計測し、結晶性はラマン分光のグラファイト由来のGピークと欠陥由来のDピークのG/D比を用いた。また、CNTの長尺化は不可欠であるが、その計測が非常に困難であった。そこで、新たにCNT長の計測法の検討を行った。試行錯誤の結果、長さ計測の手順はすなわち、①CNTの測長を行うために生成後のCNTの分散液を作製、②CNTを10mg程度測り取り、コール酸ナトリウム水溶液に分散、③この際、分散液に42KHzの超音波をかけて分散、④作製した分散液は非常に高濃度なため、コール酸ナトリウム水溶液にて希釈、⑤希釈した分散液をスポイトにて、アルミ基板の上に滴下した後、乾燥、⑥その後、走査型電子顕微鏡 (SEM) にて塗布されたCNTを観察し、同一エリアのSEM像を統合して画像解析ソフトにて測長 (1条件当たり100~200本のCNTを測定)。

4. 研究成果

CCVD法による精緻な構造制御およびCNTの構造解析 (SEM, TEM, Raman, etc) および導電性評価を実施した。すなわち、生成パラメータ (原料の種類 (炭素源、触媒、助触媒)・配合比率・送液量、キャリアーガス (水素、アルゴン) と流量、原料供給方法、反応温度、反応管サイズ (5cmΦ、10cmΦ)) を見直してCNTの構造制御を行い、原料供給条件を中心に触媒粒径の極小化および均一化と炭素源のチューブ成長に最適な熱分解過程があることが分かりそのタイミングを検討した。また、特に生成パラメータ (炭素源、触媒、原料供給方法) を変えることでCNTの生成率、径が異なることが分かった。バラツキはあるものの二層CNT撚り線の抵抗率 ($<1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$) が再現性良く確認できた。さらに反応管サイズ (100mmΦ) を見直して小径反応管 (25mmΦ) を用いることでCNT生成の精緻な構造制御が可能となり、再現性や安定性が向上した。

CNTは1nm程の非常に細いチューブが絡み合っており、これまでCNTの長さを正確に計測することが困難であった。そこで、前述の手法によって二層CNTの長さ分布を計測した結果を示す (図3)。このサンプルは1.8 μmに長さの大きなピークがあり、平均は2.4 μmであった。複数

の CNT の SEM 像に画像処理を施すことで簡便で比較的正確に CNT の長さが計測できるようになった。

この CNT の長さ計測手法を用いて、主なパラメータ（生成温度、キャリアーガス量、反応空間長）を変えた時の CNT の長さとの関係を調べた。その時の CNT の結晶性や直径分布を合わせて計測した。なお、標準条件は、生成温度（1300℃）、キャリアーガス量（9.5L/min）反応空間長（3ゾーン 750mm）とした。生成温度は 1100℃から 1300℃まで 4 点変えた結果、1200℃で結晶性が一番高く、直径は概ね 1nm が多いが、1100℃時に細いチューブが顕著であった。CNT の平均長さは、1100℃から 1250℃まで変化がなく 1300℃時に長くなることが分かった（図 4）。同様にキャリアーガス量を 5.5L/min から 11.5L/min まで 4 点変えた結果、11.5L/min 時に結晶性が高くなり、直径はどの条件も約 1nm が多かった。CNT の平均長さは、高フローレート時に長くなる傾向であることが分かった（図 5）（論文準備中）。

反応空間長（ヒーター長）と CNT の長さの関係は、従来からの検討項目であった。特に導電性に不可欠な CNT の長尺化を目的に反応空間の拡大を行った（既存 3 ゾーン炉に新規に 3 ゾーン炉を追加導入して 2 台連結）。それによって、反応空間を 1 ゾーンから 6 ゾーンまで増やして同一条件で比較実験を行った。その結果、結晶性は、3 ゾーン以降はほぼ変化がなく直径も大きな差は見られなかった。特に反応空間長さと CNT の長さに相関が見られ CNT が長くなるが、CNT 長は 3 ゾーンで飽和傾向になることが分かった（図 6）。しかし、他の条件との組合せで変わることが予想され今後更なる検討が必要である。また、ゾーン数が増えるほど CNT 収量が増え、6 ゾーンで CNT 収量が最大になることが分かった（論文準備中）。その他、炭素源と CNT の長さにも相関が見られた。

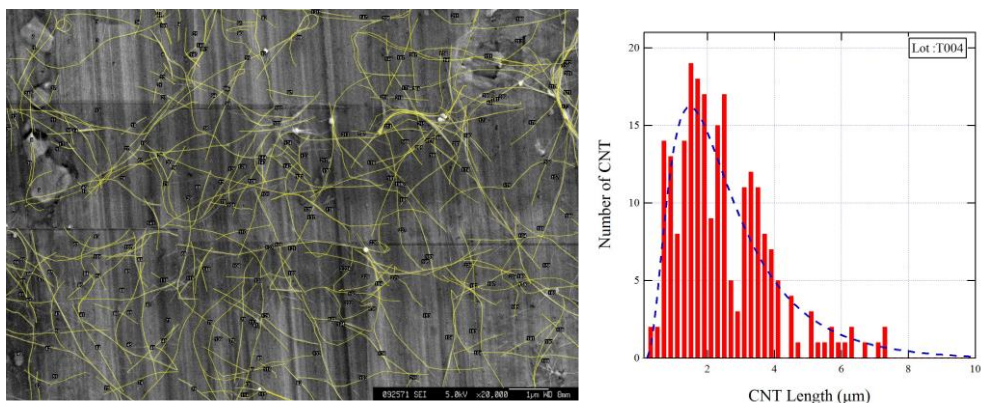


図 3 二層 CNT の分散 SEM 像とその計測した長さ分布

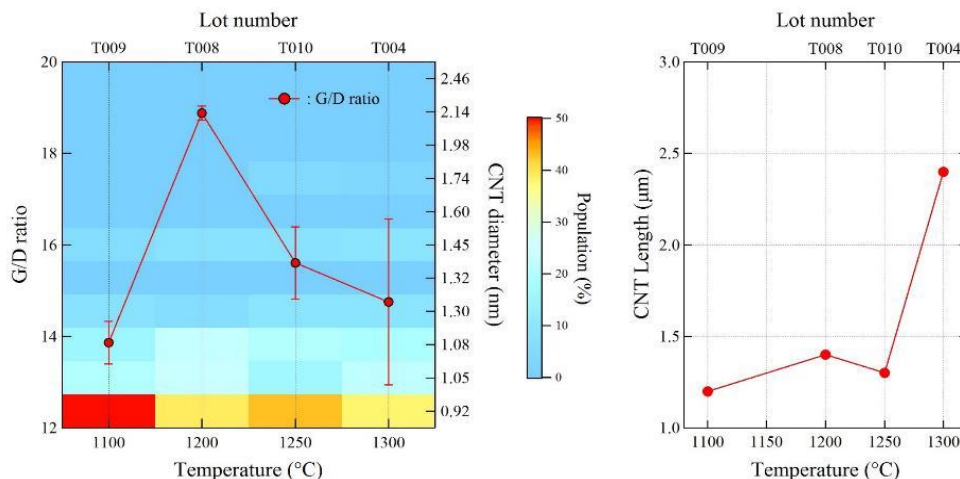


図 4 生成温度による二層 CNT の結晶性／直径分布と平均長さ

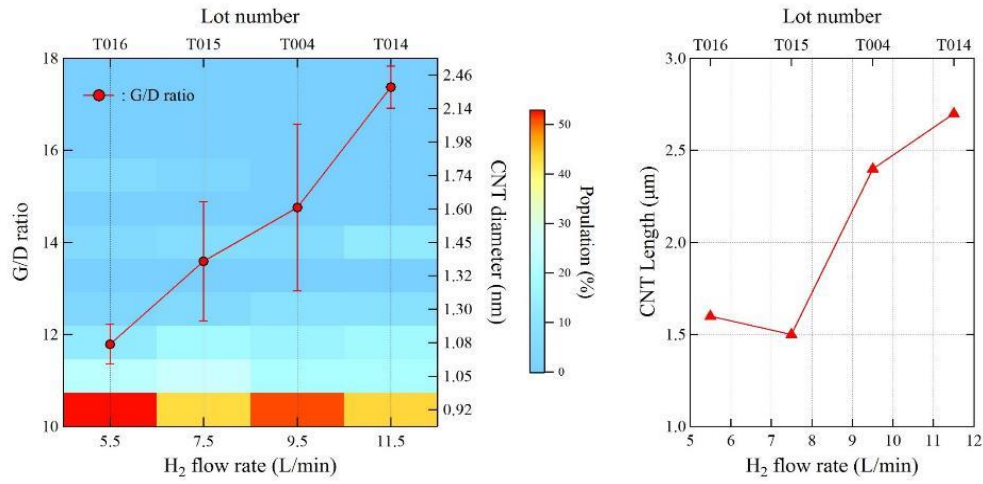


図5 キャリアーガス量による二層 CNT の結晶性／直径分布と平均長さ

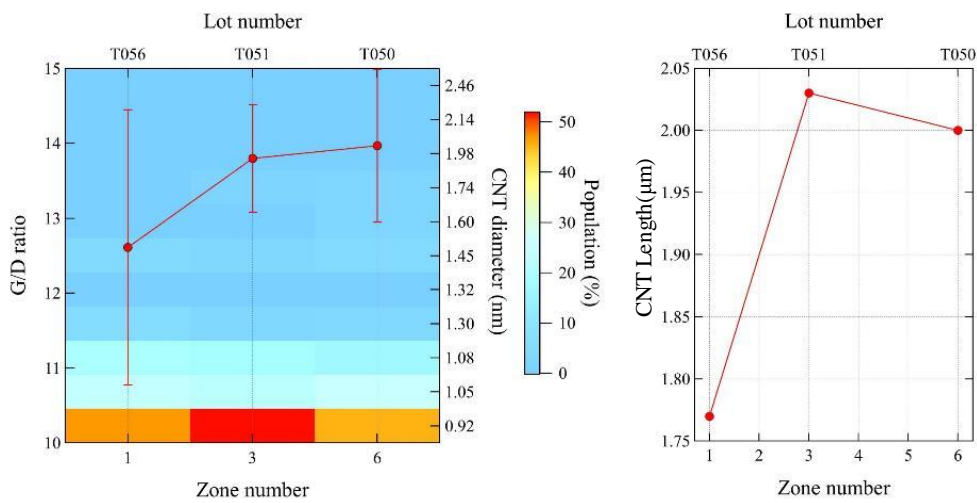


図6 反応空間長による二層 CNT の直径／結晶性／直径分布と平均長さの変化

本研究において二層 CNT の導電ケーブルに向けた基礎技術が前進した。これらの研究を地道に積み重ねることで実用化に繋がるものと考えられる。本研究は電線材の確保や大幅な軽量化を実現できる点で大きな意義があり、学術的にも社会的にも大変有意義である。CNT が理論値の物性を達成できれば、あらゆる分野に応用が可能でまさにナノテクの代表的素材として無敵で革新的なナノ材料になる。特にしなやかさと強度を合わせ持つ高導電 CNT の達成は、超軽量導線（輸送機器用ハーネス、EV モーター巻き線、送電線、他）や現在の炭素繊維を遥かに超える超高強度軽量部材（航空宇宙・その他輸送機器用構造材、他）への応用も可能となり、SDGs の達成並びに低炭素社会の実現に大きな貢献を果たすことが期待される。今後、本研究で得られた研究成果を更に進化させて、POC 確立に向けて CNT 導電ケーブルの可能性を図って行きたい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----