

研究種目：若手研究 (A)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19686038
 研究課題名 (和文) 高強度・高導電率を目指したバインダーフリーカーボンナノチューブ繊維の開発
 研究課題名 (英文) Development of Binder-Free Carbon Nanotube Fibers Designed with High Strength and Electric Conductivity
 研究代表者
 佐藤 義倫 (SATO YOSHINORI)
 東北大学・大学院環境科学研究科・助教
 研究者番号：30374995

研究成果の概要： 放電プラズマ焼結法による温度 (1000 °C)・圧力 (80 MPa) の条件下で、フッ素で修飾された多層カーボンナノチューブ (MWCNTs) を焼結し、脱フッ素により活性化した「炭素」を持つナノチューブ同士を結合させることにより、MWCNT 固化体の作製を行った。その物性は3点曲げ強度 125 MPa、ヤング率 15 GPa (市販のグラファイトの4倍)、電気導電率 2.1×10^2 S/cm であり、脱フッ素による炭素同士の結合が、高強度の MWCNT 集合体を作製することに有効であることを世界ではじめて明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	12,400,000	3,720,000	16,120,000
2008 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	13,800,000	4,140,000	17,940,000

研究分野：材料科学工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料／物性

キーワード：カーボンナノチューブ、カーボン材料、バインダーフリー、繊維、固化体、高強度、高弾性、高導電率

1. 研究開始当初の背景

多層カーボンナノチューブ (multi-walled carbon nanotubes: MWCNTs) は、非常に大きな縦横比を持つ炭素原子から構成される繊維状物質である。1本のカーボンナノチューブではチューブ構造に由来する高い機械強度、高導電率、大きな比表面積などの特異な性質を所有する。特に引張強度 平均 40GPa、縦弾性係数 (ヤング率) 平均 0.6TPa で、従来の繊維材料と比較して 1～2 桁高い機械的特性に加え、炭素原子だけで構成された低密度

(1.36 g/cm^3) であることから、宇宙航空分野における先端構造材料として期待が寄せられている。また、バリスティック伝導性(長い平均自由行程を持つものであり、長いものほど高速に電子が移動できる)の高導電率を持つ電極材料としても注目されている。このような背景から、国内外で複合材料のフィラーとしてカーボンナノチューブが研究されてきた。しかし、母材に対してナノチューブの配合量が多い場合は複合体を形成することが困難であり、少ない場合は複合体の特性が

母材の特性しか反映しないという問題を抱えてきた。このようなナノチューブの複合体は低い機械強度と低導電率を引き起こすため、ナノチューブの構造材料や電極材料はカーボンファイバーと同程度の特性であり、全くカーボンナノチューブの本来の特性をバルク体まで引き出してはいない。このことから、申請者は余計な母材を入れずにカーボンナノチューブのみによる集合体を作製することで、1本のカーボンナノチューブが所有する優れた特性をバルクまで引き出す新しい概念を考えた。

この概念を実現するために、ナノチューブだけでは固化できないため、カルボキシル基(COOH-)で表面を修飾したMWCNTsを温度(1000°C)、圧力(80MPa)、真空度(10⁻² torr)の下で放電プラズマ焼結法にて焼結し、脱カルボキシル基により活性化したダングリングボンド(未結合の化学結合手)の炭素を持つナノチューブ同士をsp³共有結合させ、最終的にナノチューブだけで固化できることを見出した。しかし、修飾しているカルボキシル基の量が少ないために脱カルボキシル基によるナノチューブ同士の結合が少ないことによる低い力学特性、また固化されたナノチューブは配向されていなくランダムであるため、チューブ同士が「点と点」による結合を余儀なくされ、脱カルボキシル基による活性化した炭素の結合反応場が非常に少ないことが課題であった。

2. 研究の目的

上記の改善点を解決するために、申請者は①反応活性で修飾量を制御できる官能基として、MWCNTsに化学修飾できるフッ素に注目した。2番目に、②MWCNTs同士が密着する領域を生じさせるために、配向したMWCNTs繊維に注目した。MWCNT繊維にねじれを加え、伸張することでナノチューブを配向させ、ナノチューブ同士が「線-線」で密着する領域を与えることができる。このことにより、より多くのチューブ同士の結合を増やすことができる。上記2つの特徴を組み合わせ、温度・圧力(あるいは、ねじり応力)を制御し、配向したフッ素化MWCNT繊維の脱フッ素により生じる活性化したダングリングボンドの炭素を持つナノチューブ同士をsp³共有結合させることにより、1本のカーボンナノチューブが所有する高強度・高導電率特性をバルク体まで引き出すことのできるバインダーフリーMWCNT繊維を作製することを本研究の目的とした。

3. 研究の方法

(1) 放電プラズマ焼結法を用いた脱フッ素化によるMWCNT固化体(二次元構造体)の作製とキャラクターゼーション

放電プラズマ焼結法(図1)により温度(500~1400°C)・圧力(50~140MPa)の下で、フッ素で修飾されたMWCNTsを焼結し、脱フッ素により活性化した炭素を持つナノチューブ同士を共有結合させることによりMWCNTs固化体を作製する。本実験は最終目的である配向したMWCNTs繊維の創製に重要なデータとなる。MWCNTsはNano Lab社製のCVD法で合成された純度80%ものを使用する。高純度にするために申請者が開発した精製方法(Y.Sato et al, *J. Phys. Chem. B*, 105, 3387, 2001)により高純度MWCNTsを調製する。精製されたMWCNTsを窒素ガスで希釈した20%フッ素ガスでフッ素化する。フッ素化多層カーボンナノチューブのフッ素被覆率はF/C値0.25を基準として調製する(研究協力者:橋口 担当)。本実験では、外径50mm、内径20mm、高さ50mmのグラファイト製ダイにフッ素化MWCNTsを入れ、1000°C、80MPa、保持時間10分を基準パラメータとして温度(500~1400°C)・圧力(50~140MPa)の条件下で脱フッ素化および固化を行った。得られた固化体は研磨し、構造と特性を評価する。表面形状、チューブ同士の結合状態と構造、機械強度、電気導電率、比表面積、見掛け密度を測定し、特性を明らかにする。

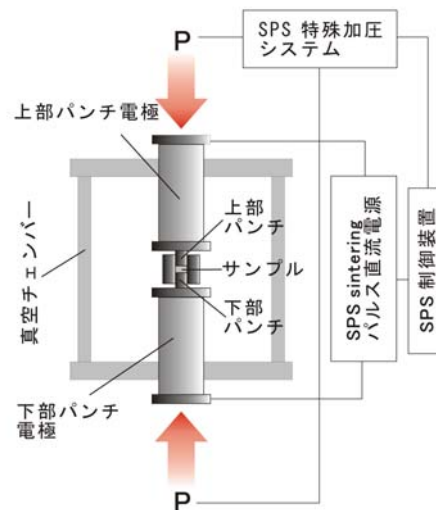


図1 放電プラズマ焼結法の原理図。

(2) 脱フッ素化によるMWCNT繊維(一次元構造体)の作製とキャラクターゼーション

脱フッ素化による配向したMWCNT繊維を作製するために、長いMWCNTsが必要である。合成方法は縦型管状炉にアルミナチューブを設置して行われる。フェロセンとチオフェンをn-ヘキサンに溶解し、その溶液に水素ガスをバブリングさせ、フェロセンとチオフェンを含んだn-ヘキサン蒸気ガスをアルミナ上部から炉に供給する。炉に到達したガスでは、フェロセンが分解してナノチューブ

を合成する金属触媒のナノ鉄粒子 (Fe) を生成し、そのまま炉の下部まで落ちていく間に繊維状の長い MWCNTs が合成される。平成 20 年度では、配向したフッ素化 MWCNT 繊維をねじることにより、接触させたフッ素化 MWCNT 繊維を準備し、脱フッ素化させ、チューブ同士の結合をより多くしたナノチューブ繊維を作製することが目的である。CVD 法で合成した長さ 15 cm の MWCNTs を束ねて伸張し、フッ素化を行い、フッ素化 MWCNTs を調製する。その後、両側のチューブ端を引き伸ばしながら、それぞれ逆回転のねじりを加えることにより、フッ素化ナノチューブ同士を接触させる。ねじりと伸張を加えながら、アルゴンガス雰囲気中で熱処理を行う。この処理では「ねじり」と「伸張」を加えることでチューブ同士を密接にさせる応力(圧力)を作用させて、温度により脱フッ素化させて密接に接触しているナノチューブ同士の結合を促す。本実験では温度と「ねじりと伸張」の応力がパラメータとなる。得られた配向した MWCNT 繊維は 19 年度と同様に構造、特性の評価を行う。

4. 研究成果

(1) 放電プラズマ焼結法を用いた脱フッ素化による MWCNT 固化体の機械特性と電気特性

フッ素の修飾率 C₂F の MWCNTs を、温度 (1000 °C)、圧力 (80 MPa)、真空度 (10⁻² torr) の下で放電プラズマ焼結法により焼結し、脱フッ素により、活性化したダングリングボンドの炭素を持つナノチューブ同士を sp³ 共有結合させ、ナノチューブ固化体を得ることに成功した (図 2)。得られた固化体は研磨など

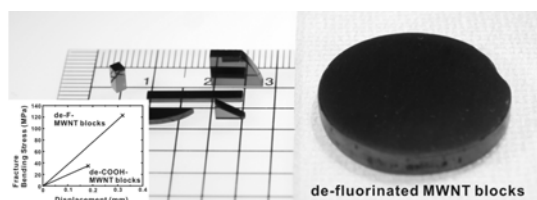


図 2 脱フッ素化による MWCNT 固化体と、曲げ応力-ひずみ曲線。

の加工が可能であり、MWCNTs のみから構成されていることが走査型電子顕微鏡から確認された (図 3)。その機械特性は 3 点曲げ強度 92~123 MPa、ヤング率 14~16 GPa と脱カルボキシル基で得られた固化体の 3~4 倍の値を示し、脱フッ素によるナノチューブ同士の結合・接合が有効であることが確かめられた。一方、4 端子法による固化体の電気導電率は 2.1×10^2 S/cm であることがわかった (Y. Sato et al, ACS Nano, 2, 348, 2008)。モンテカルロシミュレーションでは、フッ素化ナノチューブは脱フッ素により、一度チューブ構造が不安定になることが示された (共同研究者: Terrones 先生 担当)。この脱フッ素後に、チ

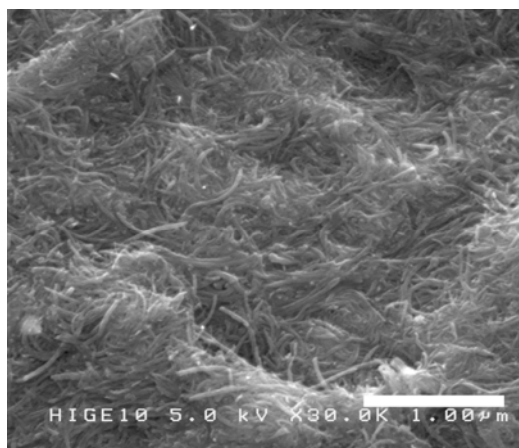


図 3 固化体内の MWCNTs の SEM 像。MWCNTs はランダムに絡んでいる。

ューブ構造を修復するようにチューブ同士が結合すると考えられる。この脱フッ素によるナノチューブ同士の結合は、「MWCNT 繊維」においても十分適用できると考えられる。この成果はアメリカ化学会の雑誌 ACS Nano に掲載され (Y. Sato et al, ACS Nano 2, 348-356, 2008)、国内外の学会でも高い評価を得た。

(2) 脱フッ素化による MWCNT 固化体の生体親和性の評価

ナノチューブのみの「ナノチューブ固化体」は CNT の空洞が生かされ、見掛け密度が 1.4 g/cm³ と非常に軽い。したがって、CNT 固化体は硬質組織の生体材料に代替できる可能性がある。このことを検討するために、MWCNT 固化体の生体親和性を調べた。ラットに 1×1×5 mm の脱フッ素化 MWCNT 固化体を埋入し、1 週間後に組織ごと取り出し、試験片と組織での炎症性を調べた。比較サンプルとして、フェノール樹脂を 50wt% 混合した MWCNT 複合体を用いた。脱フッ素化 MWCNT 固化体では、少数のリンパ球、幼若な線維芽細胞、異物巨細胞を含む 約 50 μm

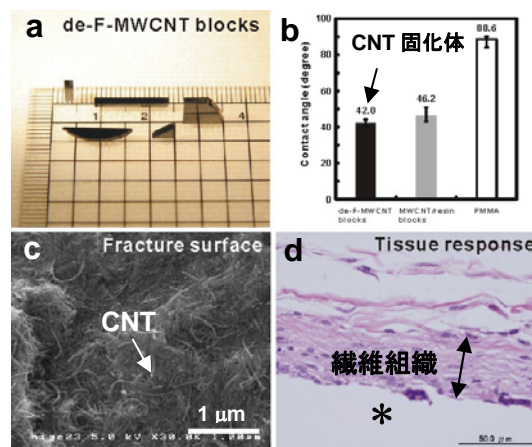


図 4 (a) CNT 固化体の様子。(b) CNT 固化体表面の濡れ性。生体材料として濡れ性が良い。(c) CNT 固化体内部の SEM 写真。ナノチューブのみが観察される。(d) ラット腹部組織。CNT 固化体に触れていた繊維組織の厚さが薄く、弱い炎症性を示す (*に CNT 固化体を埋入した)。

の薄い肉芽組織に被包されており、軽微な炎症反応を認めるにすぎなかった(図4)。一方、50 wt%混合した MWCNT 複合体の周囲では、多数のリンパ球、幼若な線維芽細胞、マクロファージおよび拡張した毛細血管を含む約 200 μm の厚い肉芽組織が観察され、脱フッ素化 MWCNT 固化体に比較しやや強い炎症反応が観察された。このことから、脱フッ素化 MWCNT 固化体は、生体適合性の高いチタンと同等の生体親和性であることが示され、人工歯根、人工骨、骨固定具としての応用が可能であることを示した。この成果は Carbon に掲載され(Y. Sato et al, *Carbon* 34, 1927-1934, 2008)、国際学会でも貢献度の高い研究として選ばれ、高い評価を得た。

(3) MWCNT 繊維の作製

計画当初に予定していたフェロセンによる 15 cm の長い MWCNT は、低収率と再現性に欠けるため、他の方法で MWCNT 繊維を作製することにした。その方法は、熱 CVD 法により基板に垂直配向した MWCNT の側面から紡ぎだして作製される (M. Zhang et al, *Science*, 306, 1358, 2004)。まず、基板に垂直配向した MWCNT の側面に、接着剤を付けたニードルを固定し、引っ張りながら徐々に回転させることにより、個々の MWCNT がロープ状に集合し、MWCNT 繊維が作製される。まず、基板に垂直配向した MWCNT 合成方法は横型管状炉に石英チューブ (40 mm) を設置して行う。Si ウェハ (20 \times 20 mm) にマグネトロンスパッタ法あるいは電子ビーム法により、鉄 (Fe) を 5 nm 蒸着した後、石英チューブ内に設置する。まず、水素ガスを炉に流し、Fe 表面の酸化物を還元し、その後、He ガスで希釈した 5 mol % のアセチレンガスを炉に供給する (常圧)。温度 680 $^{\circ}\text{C}$ 、ガス流量 580 sccm、反応時間 10 分を基本条件とし、温度とガス流量を調製し、垂直配向した MWCNT を合成した。得られた垂直配向 MWCNT は走査型電子顕微鏡と原子間力顕微鏡により評価した。図 5 は (a) マグネトロンスパッタ法、(b) 電子ビーム法で Fe を蒸発させた Si 基板上に成長した MWCNTs の走査型電子顕微鏡写真である。スパッタで Fe を蒸発させた Si 基板では、所々に MWCNTs の塊が成長している。一方、電子ビームで Fe を蒸発させた Si 基板では、MWCNTs が満遍なく垂直配向していることがわかる。原子間力顕微鏡で観察した結果、電子ビーム法で蒸着した Fe はナノサイズの粒子が基板に満遍なく堆積されており、このナノ粒子のサイズと均一性が MWCNTs を大面積に垂直配向させている原因と考えられる。約 100 nm の長さの垂直配向 MWCNTs が合成され、実際に手製紡糸装置 (図 6) により、その側面からの MWCNT 紡糸を試みたが、MWCNT の長さ

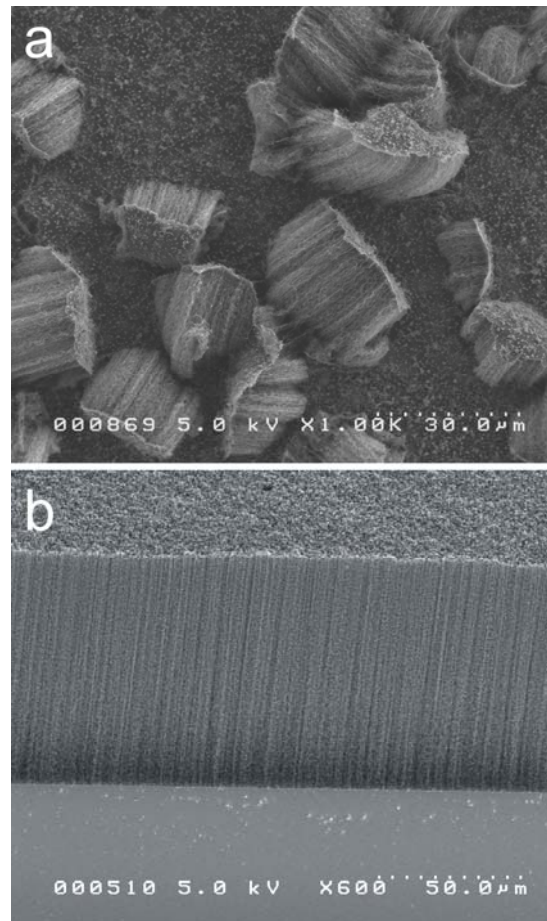


図 5 Si 基板上に垂直配向に成長させた MWCNTs. (a) マグネトロンスパッタ法により Fe を蒸着させた Si 基板、(b) 電子ビーム法により Fe を蒸着させた Si 基板。

が短いため、うまく紡糸することができなかった。今後は、長い MWCNTs (300 ~ 500 μm) を作製し、紡糸を行って、脱フッ素化による高強度・高導電率を示す MWCNT 繊維の作製を引き続き行う予定である。

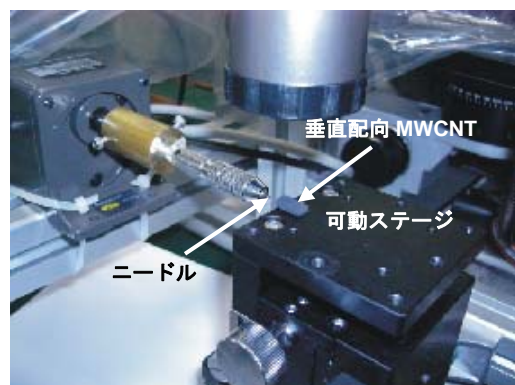


図 6 回転式 MWCNT 繊維作製装置. ニードルは回転し、ナノチューブ固定側は引きながら可動する。

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 7 件)

1. “**Characterization of Silver Nanoparticle-Decorated Single-Walled Carbon Nanotube Films**”, M. Namura, Y. Sato, Naoki Sashida, Shin-ichi Ogino, Kenichi Motomiya, Balachandran Jeyadevan, and Kazuyuki Tohji, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, in press, 2009. (査読有り)
2. “**Preparation and characterization of lanthanum carbide encapsulated carbon nanocapsule / lanthanum hexaboride nanocomposites**”, M. Namura, I. Waki, Y. Sato, G. Yamamoto, A. Okubo, H. Kimura, N. Osaka, K. Motomiya, T. Hashida, B. Jeyadevan, K. Tohji, *Materials Letters*, **63**, 1307-1310, 2009. (査読有り)
3. “**カーボンナノチューブ-バイオインターフェース**”, 佐藤義倫, 田路和幸、湯田坂雅子、*表面科学*, **30**, 202-206, 2009. (査読有り)
4. “**In vivo rat subcutaneous tissue response of binder-free multi-walled carbon nanotube blocks cross-linked by de-fluorination**”, Y. Sato, A. Yokoyama, T. Kasai, S. Hashiguchi, M. Ootsubo, S. Ogino, N. Sashida, M. Namura, K. Motomiya, B. Jeyadevan, K. Tohji, *Carbon*, **46**, 1927-1934, 2008. (査読有り)
5. “**Reinforcement of rubber using radial single-walled carbon nanotube soot and its shock dampening properties**”, Y. Sato, K. Hasegawa, Y. Nodasaka, K. Motomiya, M. Namura, N. Ito, B. Jeyadevan, K. Tohji, *Carbon*, **46**, 1509-1512, 2008. (査読有り)
6. “**Super-Robust, Lightweight, Conducting Carbon Nanotube Blocks Cross-Linked by De-fluorination**”, Y. Sato, M. Ootsubo, G. Yamamoto, G. Van Lier, M. Terrones, S. Hashiguchi, H. Kimura, A. Okubo, K. Motomiya, B. Jeyadevan, T. Hashida, K. Tohji, *ACS Nano*, **2**, 348-356, 2008. (査読有り)
7. “**Novel method to evaluate the carbon network of single-walled carbon nanotubes by hydrogen physisorption**”, S. Iwata, Y. Sato, K. Nakai, S. Ogura, T. Okano, M. Namura, A. Kasuya, K. Tohji, K. Fukutani, *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 14937-14941, 2007. (査読有り)

[学会発表] (計 12 件)

1. Y. Sato, G. Yamamoto, G. Van Lier, M. Terrones, S. Hashiguchi, A. Okubo, K. Motomiya, B. Jeyadevan, T. Hashida, K. Tohji, “**Binder-free Carbon Nanotube Blocks Cross-Linked by De-fluorination**”, The 10th International Symposium on Multiscale, Multifunctional and Functionally Graded Materials, Book of Abstract P53, 2008. 9. 23. Sendai, Japan.
2. 佐藤義倫, 横山敦郎, 笠井孝夫, 橋口慎二, 本宮憲一, B. ジャヤデワン, 田路和幸, “**in vivo**によるラット軟組織に対する脱フッ素化法による多層カーボンナノチューブブロックの組織反応”, 第 35 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム講演要旨集, P204, 2008. 8. 29. 東京都、目黒区.
3. Y. Sato, M. Ootsubo, G. Yamamoto, G. Van Lier, M. Terrones, S. Hashiguchi, H. Kimura, A. Okubo, K. Motomiya, B. Jeyadevan, T. Hashida, K. Tohji, “**Robust, Lightweight, Conducting Multi-Walled Carbon Nanotube Blocks Cross-Linked by De-fluorination**”, NT08: 9th International Conference on the Science and Application of Nanotubes, Abstract P445, 2008. 7. 4. Montpellier, France.
4. Y. Sato, A. Yokoyama, T. Kasai, S. Hashiguchi, B. Jeyadevan, K. Tohji, “**Tissue response of multi-walled carbon nanotube blocks cross-linked by de-fluorination against subcutaneous tissue of rats in vivo**”, CNBMT08 Satellite Symposium: 1st Carbon Nanotube Biology, Medicine & Toxicology, Abstract P11, 2008. 6. 28. Montpellier, France.
5. Y. Sato, N. Sashida, M. Namura, S. Hashiguchi, K. Motomiya, B. Jeyadevan, K. Tohji, “**Multi-walled carbon nanotube blocks cross-linked by de-fluorination**”, International Symposium on Nanotoxicology Assessment and Biomedical, Environmental Application of Fine Particles and Nanotubes (ISNT2008), Abstract P71, 2008. 6.16. Sapporo, Japan.
6. Y. Sato, A. Yokoyama, T. Kasai, S. Ogino, N. Sashida, S. Hashiguchi, B. Jeyadevan, K. Tohji, “**Biocompatibility of binder-free multi-walled carbon nanotube blocks cross-linked by de-fluorination against subcutaneous tissue of rats in vivo**”, International Symposium on Nanotoxicology Assessment and Biomedical, Environmental Application of Fine Particles and Nanotubes (ISNT2008), Abstract P33, 2008. 6. 16. Sapporo, Japan.
7. Y. Sato, I. Waki, M. Namura, K. Motomiya,

- B. Jeyadevan, K. Tohji, “**Solidification of Lanthanum Carbide-Encapsulating Carbon Nanocapsule/LaB6 composites**”, ChemOnTubes 2008, International meeting on the chemistry of nanotubes: science and applications, Book of abstract P131, 2008. 4. 7. Zaragoza, Spain.
8. **Y. Sato**, M. Ootsubo, G. Yamamoto, G. Van Lier, M. Terrones, S. Hashiguchi, H. Kimura, A. Okubo, K. Motomiya, B. Jeyadevan, T. Hashida, K. Tohji, “**Carbon Nanotube Blocks Cross-Linked by De-fluorination**”, ChemOnTubes 2008, International meeting on the chemistry of nanotubes: science and applications, Book of abstract P129, 2008. 4. 7. Zaragoza, Spain.
9. **佐藤義倫**、“あなたの使っているカーボンナノチューブの完全性は大丈夫? ”、日本金属学会 2008 年春季大会、P307、2008. 3. 24. 東京都、千代田区.
10. **Y. Sato**, K. Hasegawa, N. Ito, K. Motomiya, B. Jeyadevan, K. Tohji, “**Preparation and Properties of Rubber Filled with Radial Single-walled Carbon Nanotubes**”, 2007 MRS Fall Meeting, Program & Exhibit Guide P321, 2007. 11.29. Boston, Massachusetts, US.
11. **佐藤義倫**、脇 一平、名村 優、大久保昭、木村久道、本宮憲一、バラチャンドラン ジャヤデワン、田路和幸、“**LaC₂ 内包カーボンナノカプセル固化体の作製**”、第 4 回「ナノトキシコロジーアセスと微粒子・ナノチューブのバイオ応用」、P19、2007. 8. 1. 東京都、江戸川区.
12. **佐藤義倫**、長谷川研二、伊藤信幸、本宮憲一、B. ジャヤデワン、田路和幸、“**放射状単層カーボンナノチューブを補強材としたゴムの調製と特性**”、第 33 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、P219、2007. 7. 13. 福岡県、福岡市.

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

名称：導電性材料およびその製造方法
 発明者：佐藤義倫、田路和幸、名村優
 権利者：国立大学法人東北大学、DOWAホールディングス

種類：特許

番号：2008-232877

出願年月日：2008/09/11

国内外の別：国内

名称：カーボンナノチューブおよびその製造方法

発明者：佐藤義倫、田路和幸、小倉正平、福谷克之、名村優

権利者：国立大学法人東北大学、財団法人生産技術研究奨励会、DOWAホールディングス

種類：特許

番号：2008-072799 (国内優先2009-059208)

出願年月日：2008/03/21 (国内優先2009/03/12)

国内外の別：国内

名称：カーボンナノチューブの評価方法

発明者：佐藤義倫、田路和幸、小倉正平、福谷克之、名村優

権利者：国立大学法人東北大学、国立大学法人東京大学、DOWAホールディングス

種類：特許

番号：2008-064126 (国内優先2009-059160)

出願年月日：2008/03/13 (国内優先2009/03/12)

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 義倫 (SATO YOSHINORI)

東北大学・大学院環境科学研究科・助教

研究者番号：30374995

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者

Mauricio Terrones

IPICyT (Mexico) ・ Advanced Materials

Department ・ Professor

橋口 慎二

ステラ ケミファ株式会社 ・ 主任研究員