

令和 4 年 5 月 18 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05206

研究課題名(和文) 気体放電が誘起するカーボンナノチューブ集積化現象を利用した機能性繊維の創製

研究課題名(英文) Fabrication of functional fabric using carbon nanotube self-assembly phenomena induced by gas discharge breakdown

研究代表者

佐藤 英樹 (Sato, Hideki)

三重大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40324545

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノチューブは優れた電気的・機械的特性を有しており、これを紡績し、任意の構造に紡績できれば、様々な分野への応用が期待できる。本研究では、従来の方法よりも容易にCNT紡績を実現し、さらにこれによりCNT紡績を実現することを目的として、気体放電を利用した新規のCNT紡績法の開発を行った。この方法により、長尺な多層CNTはもとより、比較的短尺なCNTや単層CNTなど、様々なCNTで紡績が可能であることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、CNT紡績が従来方法よりも容易にかつ高効率に実施することが可能となる。さらに、従来の方法では実施が困難であったタイプのCNTでも紡績が実施可能となる。これにより、従来よりも作製するCNT撚糸への機能付与がより容易になり、さらに作成時のコストダウンが実現可能となる。CNT撚糸は軽量でかつ高強度のケーブルとして、あるいは紡績布として利用可能であり、様々な工業製品の構造材料として展開可能である。

研究成果の概要(英文)：Carbon nanotube (CNT) yarns have attracted much attention because of those potential applications for various fields such as structural materials, multifunctional fabrics, and cables. Although various methods for formation of CNT yarns have been developed, these methods have drawbacks such as its complicated process, limitation of CNTs used for the spinning, and so on. This study aimed to develop a new method for spinning of CNTs that enables high efficiency CNT spinning using any kind of CNTs with which the formation of yarns was difficult by the conventional CNT spinning method. Here we used a CNT filament formation phenomenon induced by a gas discharge breakdown, which we found for the first time. We successfully fabricated a CNT yarn using this method and confirmed that formation of CNT yarns are possible using various kind of CNTs such as multiwall and single wall CNTs.

研究分野：ナノ材料工学，薄膜工学，電気電子材料工学，真空工学

キーワード：カーボンナノチューブ 紡績 撚糸 気体放電

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNT)は軽量、強靱で高導電性、カイラリティ(螺旋の巻き方)により電気伝導が金属的にも半導体的にもなる、チューブ空洞内への異種物質内包で様々な機能が発現する、などの特徴を有する。これらのCNTを紡績して集合体にすれば、従来にない機能性材料が創出できる。このような観点から、CNTを紡績して燃糸を作製し、様々な利用に供するための研究が国内外で活発に行われてきた。

従来のCNT紡績方法として、化学気相成長(CVD)法で作製した長尺な垂直配向成長CNTから繊維状CNTを引き出してこれを撚りCNT燃糸を作製する方法、CVDリアクタ内に生成したCNTを直接引き出して紡糸を行う方法、等がある。これらの方法により、既に様々なCNT燃糸が作製され、その利用法が検討されてきた。しかしながら、従来のCNT紡績方法では、作製プロセスが複雑、紡績可能なCNTの形態が限定される、紡績に利用可能なCNTが限定されるなどの問題があった。一方で、CNTの合成方法はめざましく発展しており、CNTの大量合成も可能になっている。さらに、カイラリティが制御されたCNTなど、様々な種類のCNTも利用可能になっている。これらのCNTで容易に紡績を行うことが可能になれば、高強度、高電気伝導度、高熱伝導度など様々な機能性を有するCNT繊維の創製が、炭素という無害でありふれた元素のみで可能になり、産業応用上極めて有用な材料の創出が期待される。

2. 研究の目的

前述の事項を踏まえ、本研究では、どのようなCNTでも、高効率で、容易に紡績可能な方法の開発を目指した。この目的の達成のため、気体放電により誘起するCNT集積化現象を用いた新規CNT紡績法である「放電紡績法」の開発をめざした。この方法は、電極上に設置されたCNTの集合体表面を気体放電(プラズマ)に曝露することにより、大量のダスト状CNTが生成され、これが電界の効果により自己組織化的に繊維状フィラメントを形成する現象を利用するものである。この現象は、我々が初めて見出したものであり、CNTにおいてのみ観られる現象である。筆者らはこの現象を見出して以来、そのCNTフィラメント形成メカニズムを明らかにすべく研究を行い、CNTフィラメントが形成される条件や、形成されたフィラメントの特性などについて多くの知見を得てきた。その過程で、形成されたフィラメントを束ねることで、燃糸を作製する着想を得た。この現象は、基本的にどのようなCNTにおいても観られるものであり、この方法を利用すれば、従来は紡績が困難であったタイプのCNTで紡績が可能になる。本提案方法の放電紡績法により、実際にCNT燃糸の作成を行い、CNT紡績が可能であることを実証するとともに、これらによるCNT紡績布作製の実現可能性を実証することが本研究の目的である。

3. 研究の方法

本研究項目は、主として前述の放電紡績法によるCNT紡績法の検討であるが、一部、これとは異なる静電紡糸法を用いた検討も行った。以下にそれぞれの具体的な実験方法を示す。

放電紡績法によるCNT紡績においては、まずこれを行うための電極配置を決定することが必要である。本研究ではまず、板状陰極とワイヤ状陽極の組合せによる2電極構造(図1(a))で様々な条件下におけるCNTフィラメントの形成状態を調べた。次に、CNTフィラメント形成効率のさらなる向上のため、図1(b)に示すような3電極構造を作製した。これは前述の2電極構造において、気体放電を発生させるための陽極と陰極に加えて、CNTフィラメントの捕集を行うためのCNT捕集電極を追加したものである。この3電極構造で、CNTフィラメントの形成状態を調べた。これら結果を踏まえ、CNTフィラメント生成効率をより向上させるとともにCNT紡績を可能とするため、前述の3電極構造に第4の電極(補助電極)を追加した、4電極構造を作製した(図1(c))。この構造では、CNT捕集電極が回転可能となっており、CNTフィラメントの捕集を行うとともにこれらを撚ることで燃糸を作製することが可能となっている。

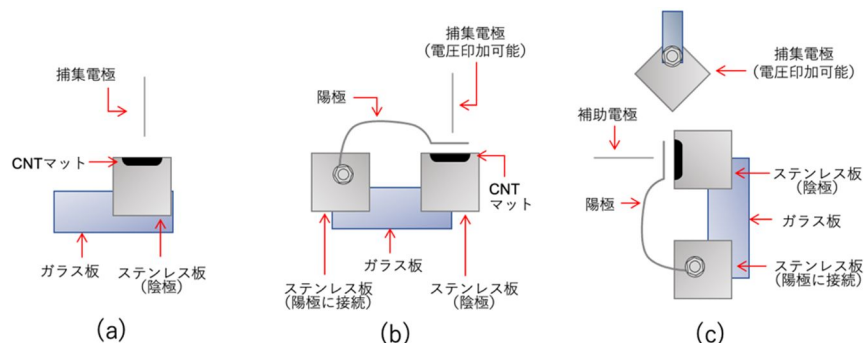


図1 各電極構造の概略図
(a) 2電極構造, (b) 3電極構造, (c) 4電極構造

4. 研究成果

(1) 2 電極構造による CNT フィラメント形成 (フィラメント形成条件依存性)

2 電極構造を使用した場合における CNT フィラメント形成の様子を図 3 に示す。ここでは熱 CVD 法で合成した多層 CNT (平均直径 10 nm) を使用した。CNT はマット状に整形し、板状電極 (陰極) 上に固定した。この陰極とワイヤ電極 (陽極) の間に 800 V 程度の電圧を印加すると、電極間に気体放電が発生する。これに伴い、CNT マットからダスト状の CNT (CNT ダスト) が放散され (図 3 (b)), これが陽極周囲に集まって陽極上に付着する。そして最終的に、陽極上に繊維状の CNT フィラメントが樹枝状に形成される (図 3 (c))。

次に、この CNT フィラメント形成の種々の条件に対する依存性を調べた。放電圧力に対する依存性を調べたところ、図 4 に示すように、10 kPa 付近の圧力では陽極 (ワイヤ電極) に多量の CNT フィラメントが形成される (図 4 (b)) のに対し、それより高い圧力および低い圧力では、CNT フィラメントが形成されないことが確認された (図 4 (a), (c))。この結果から、気体放電による CNT フィラメント形成では、10 kPa 程度の放電圧力が適していることが明らかになった。一方、マットにして陰極上に固定する CNT の長さに対する依存性を 20~200 μm の範囲で調べたところ、どの長さでも同程度の CNT フィラメント形成が確認された。これより、CNT フィラメント形成に対する CNT 長さの依存性は小さく、どのような長さの CNT でもフィラメント形成が可能であることが確認された。さらに、熱 CVD で合成した多層 CNT 以外に、アーク放電法で合成した多層 CNT や、単層 CNT を用いても CNT フィラメントが形成されることが確認された。

(2) 3 電極構造による CNT フィラメント形成

2 電極構造を用いた CNT フィラメント形成実験で、CNT フィラメントに適した条件が明らかになったので、次にこれらの条件下で、3 電極構造を用いた CNT フィラメント形成実験を行った。図 5 に、3 電極構造により形成された CNT フィラメントの様子を示す。陰極-陽極間には 800 V の電圧が印加されており、捕集電極にも直流電圧が印加可能となっている。さらにこの捕集電極は上下に可動となっている。気体放電の発生に伴い、大量の CNT ダストが生成され、これが捕集電極に集まり大量の CNT フィラメントが形成されている様子が確認できる (図 5 (b))。この捕集電極を上方に移動させることにより、CNT フィラメントが延伸していく様子が確認された (図 5 (c))。このように、気体放電を発生させるための電極と、CNT を捕集するための電極を独立に設けることで、CNT フィラメント形成効率が大きく向上することが確認された。

捕集電極に印加する電圧に対する CNT フィラメント形成量の依存性を調べたところ、捕集電極には概ね +50 V の電圧を印加した場合にフィラメント形成量は最大となり、これよりも電圧が低いと、陽極上に捕集される CNT 量が増加し、捕集電極上における CNT フィラメント形成量は減少した。一方、捕集電極への電圧印加を +50 V よりも高くすると、CNT ダストは捕集電

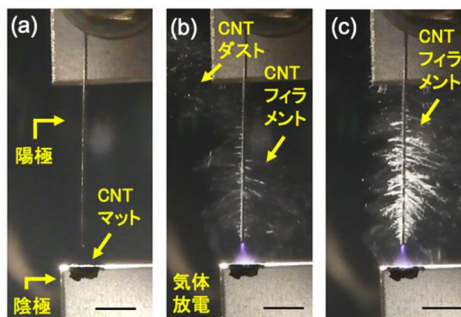


図 3 2 電極構造による CNT フィラメント形成の様子
(a) 放電開始前、(b)放電開始から 1 秒後、(c)放電開始から 6 秒後
(スケールバー：2.0 mm)

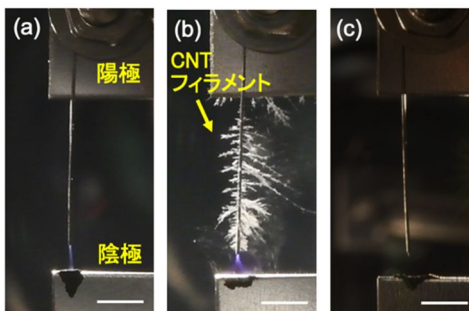


図 4 2 電極構造による CNT フィラメント形成における放電圧力依存性
(a) 50 kPa、(b) 10kPa、(c)5 kPa
(スケールバー：2.0 mm)

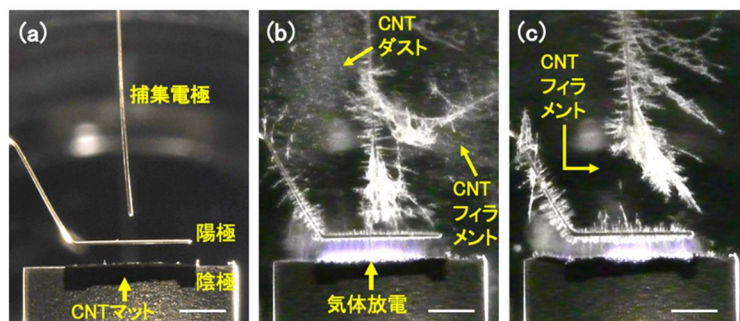


図 5 3 電極構造による CNT フィラメント形成の様子
(a) 放電前、(b) 放電開始後、(c) 放電開始後捕集電極を上方へ移動したときの様子
(スケールバー：2.0 mm)

極を通過し、電極周囲に拡散する傾向が見られ、結果として捕集電極上での CNT フィラメント形成量は減少した。

(3) 4 電極構造による CNT フィラメント形成及び紡績

前述の 3 電極構造に、さらにワイヤ形状電極を 1 つ追加した 4 電極構造によるフィラメント形成を試みた。この電極構造では、前述の 3 電極構造における捕集電極は補助電極とし、これとは別に CNT 捕集電極を設置した。この捕集電極は、他の電極との距離を変える動作のほか、回転動作も可能である。補助電極には+100 V を、捕集電極には+50 V の直流電圧を印加した。

図 6 に、4 電極構造で形成した CNT フィラメントの様子を示す。捕集電極に多量の CNT フィラメントが形成されている。このとき形成される CNT フィラメントは、長さが 50 mm 以上と長尺なものが形成されることが解った。この状態から捕集電極を回転させると、CNT 撚糸が形成可能であることが確認された。

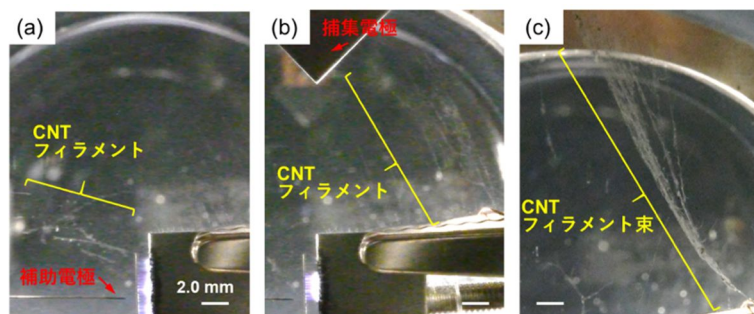


図 6 4 電極構造による CNT フィラメント形成の様子

(a) 放電中に浮遊 CNT フィラメントが形成されている様子，(b) 捕集電極を近づけることで CNT フィラメントが捕集されている様子，(c) 捕集電極を上方へ移動したときの様子

以上のように、本研究により、放電紡績法による CNT 紡績法の開発に成功し、多層 CNT や単層 CNT、長尺な CNT から短尺な CNT まで、様々な CNT の紡績の実施が可能であることが確認された。この方法は従来方法よりも CNT 紡績を容易に実施する方法として有望であると考えられる。今後は、本方法で作成した CNT 撚糸の性能評価を本格的に行うとともに、これらを集積化させた CNT 紡織布の作製を行い、その評価を実施する予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hideki Sato, Masatoshi Hiromura	4. 巻 198
2. 論文標題 Field-induced self-assembly formation of carbon nanotube filaments triggered via gas discharge breakdown	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Vacuum	6. 最初と最後の頁 110877 ~ 110877
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.vacuum.2022.110877	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Masanori Kozono and Hideki Sato	4. 巻 59
2. 論文標題 Resistance change characteristics of spray-deposited carbon nanotube thin film with bending deformation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SGGH07-1_6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ab6d87	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計20件（うち招待講演 0件／うち国際学会 8件）

1. 発表者名 Hiro Hayama and Hideki Sato
2. 発表標題 Formation of Carbon Nanotube Yarns by Gas Discharge Breakdown Using Multi-Electrode Configuration
3. 学会等名 14th International Symposium in Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kohei Yamamoto and Hideki Sato
2. 発表標題 Measurements of Gas Mixing Ratio by Gas Discharge Breakdown Using Electrode with Carbon Nanotubes
3. 学会等名 14th International Symposium in Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本康平, 佐藤英樹
2. 発表標題 カーボンナノチューブ電極を用いた気体放電における気体混合比の影響
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高星彦, 佐藤英樹, 藤原裕司
2. 発表標題 鉄内包カーボンナノチューブ成長の水素導入による影響
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 羽山廣, 佐藤英樹
2. 発表標題 気体放電によるカーボンナノチューブフィラメント束形成における捕集電極形状依存性
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 羽山 廣, 眞方 総一郎, 佐藤 英樹
2. 発表標題 3電極構造を用いた気体放電によるカーボンナノチューブフィラメント生成効率の向上
3. 学会等名 第59回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiro Hayama and Hideki Sato
2. 発表標題 Formation of Long Carbon Nanotube Filament Bundles by Gas Discharge Breakdown Using Multielectrode Configuration
3. 学会等名 13th International Symposium in Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kohei Yamamoto and Hideki Sato
2. 発表標題 Dependence of Gas Discharge Breakdown Using Carbon Nanotube Electrodes on Gas Species
3. 学会等名 13th International Symposium in Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 駒井 真人, 佐藤 英樹, 藤原 裕司
2. 発表標題 強制酸化させた鉄 ニッケル積層触媒薄膜上で成長させた内包カーボンナノチューブの磁気特性評価
3. 学会等名 第47回炭素材料学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 眞方 総一郎, 佐藤 英樹, 藤原 裕司
2. 発表標題 鉄内包カーボンナノチューブインクによる磁性薄膜及び磁性撚糸作製
3. 学会等名 第47回炭素材料学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masatoshi Hiromura, Soichiro Magata, Seiji Funaki, Hideki Sato
2. 発表標題 Brush-like carbon nanotube filament formation induced by sputtering
3. 学会等名 The 15th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 廣村 雅俊, 眞方 総一郎, 佐藤 英樹
2. 発表標題 気体放電を用いたカーボンナノチューブ紡績プロセスの検討
3. 学会等名 2019年 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 眞方 総一郎, 廣村 雅俊, 佐藤 英樹
2. 発表標題 気体放電を用いた鉄内包カーボンナノチューブ紡糸法の検討
3. 学会等名 2019年 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 眞方 総一郎, 廣村 雅俊, 佐藤 英樹
2. 発表標題 気体放電を用いた鉄内包カーボンナノチューブの 集積方法の検討
3. 学会等名 第46回炭素材料学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 駒井 真人, 岡 昌良, 佐藤 英樹, 藤原 裕司
2. 発表標題 鉄-ニッケル積層触媒薄膜上に成長させた鉄内包 カーボンナノチューブの磁気特性の評価
3. 学会等名 第46回炭素材料学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masanori Kozono and Hideki Sato
2. 発表標題 Resistance change characteristics of spray-deposited carbon nanotube thin film with bending deformation
3. 学会等名 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡 昌良, 佐藤 英樹, 藤原 裕司
2. 発表標題 鉄ナノワイヤを内包したカーボンナノチューブの成長と磁気特性に及ぼすニッケル/アルミニウム積層膜の効果
3. 学会等名 第57回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 廣村 雅俊, 眞方 総一郎, 佐藤 英樹
2. 発表標題 気体放電によるカーボンナノチューブフィラメントの形成および延伸における電極配置の効果
3. 学会等名 第57回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Soichiro Magata and Hideki Sato
2. 発表標題 Formation of aggregate of iron-filled carbon nanotubes induced by gas discharge breakdown using triode electrode configuration
3. 学会等名 12th International Symposium in Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Naoyuki Hara and Hideki Sato
2. 発表標題 Oxidation behavior on metal surface by irradiation of atmospheric-pressure plasma jet
3. 学会等名 12th International Symposium in Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔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
研究協力者	藤原 裕司 (Fujiwara Yuji)		
研究協力者	廣村 雅俊 (Hiromura Masatoshi)		
研究協力者	眞方 総一郎 (Magata Soichiro)		

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	羽山 廣 (Hayama Hiro)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関