

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：34303

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18783

研究課題名（和文）無欠陥単層カーボンナノチューブの強度維持バンドル化とサイズアップへの挑戦

研究課題名（英文）Challenges to defect-free strong single-walled carbon nanotube bundles and sizing up technologies

研究代表者

生津 資大（Namazu, Takahiro）

京都先端科学大学・工学部・教授

研究者番号：90347526

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、複数の無欠陥単層CNTを人為的にバンドル状とし、MEMS援用SEM内強度計測システムを用いて単層CNTバンドルの界面の付着強度を定量計測するとともに、欠陥導入を防ぎながら無欠陥単層CNTをバンドル化すれば強度を維持できることを実証した。具体的には、2本の無欠陥単層CNTをファンデルワールス力で欠陥導入させずにバンドル化し、強度維持に成功した。また、CNT間にアミド基やフェニル基等を化学修飾させ、界面付着強度の制御と高強度化のためのバンドル・ヤーン作製指針を提言することを目的とし、様々な条件で実験を行った結果、分散+アミド結合の条件が最も強度低下を抑制できることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた2本の無欠陥単層CNTから成るバンドルCNTはヤング率ならびに強度ともに1本の無欠陥CNTとほぼ同値であった。この実験事実は、無欠陥単層CNT群を欠陥が導入されないように精密に注意深くバンドル化すれば、無欠陥単層CNT1本と同程度の機械的物性を維持したまま巨大化できる可能性を示したものであり、世界初の知見と考えられる。高強度を維持したまま巨大化する技術はこれからであり、その実現に一石を投じる強力な成果と言える。また、バンドルCNTの強度維持に最も適した科学プロセスの特定にも成功した。近い将来、バンドルCNTがエンジニアリング材料として実用されることが期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, multiple defect-free single-walled CNTs were artificially bundled, and a MEMS-assisted intra-SEM strength measurement system was used to quantitatively measure the bond strength at the interface of the single-walled CNT bundle. We demonstrated that the strength could be maintained by bundling defective single-walled CNTs. Specifically, we succeeded in maintaining the strength by bundling two defect-free single-walled CNTs without introducing defects by van der Waals forces. In addition, we chemically modified CNTs with amide groups, phenyl groups, etc., with the aim of proposing guidelines for making bundles and yarns for controlling interfacial adhesion strength and increasing strength. The conditions of dispersion and amide bond were found to be the most effective in suppressing the decrease in strength.

研究分野：ナノメカニクス，ナノテクノロジー，機能性材料

キーワード：無欠陥単層カーボンナノチューブ バンドル化 強度維持 高強度化 サイズアップ エンジニアリング材料

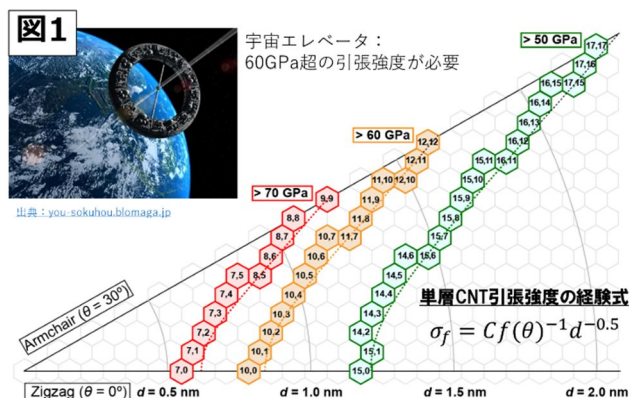
科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

科学者や SF ファンを中心に興味対象とされてきた宇宙エレベータは、幾つかの技術課題の中でも特に宇宙から地上へ吊り下すことが可能なケーブル素材が存在しなかったため、これまで夢物語に留まっていた。ケーブル素材には、60GPa 以上の引張強度を持ち、太陽からの電磁波や放射線・熱、隕石やスペースデブリ、高空に存在する原子状酸素、落雷・ハリケーン・ジェット気流、振動、ならびに地磁気による誘導起電流等への優れた耐性が求められる。1991 年、これらのニーズに応えることができる素材「カーボンナノチューブ (CNT)」が我が国で見出され、宇宙エレベータの建設構想が再加速している。最近では合成技術が進化し、2017 年に名大グループは「カーボンナノベルト」の合成に世界で初めて成功し、これを機に、より強靱なカーボンナノ素材の実現が期待されている。しかし、CNT をはじめとする直径数 nm のナノ材料の強度を正しく実測することは技術的に相当高難度であり、未だ正確な評価には至っていない。

グラフェンを巻いた状態の CNT は単層、多層等、層数にバリエーションがあるだけでなく、“巻き方 = カイラリティ”にも違いがある。カイラル角度と引張強度の相関を実験的に特定し、超高アスペクト比の無欠陥単層 CNT を実現できれば、宇宙エレベータ実現に向けた大きな第一歩となる。申請者は、事前にカイラリティと直径を実測した直径 1~3nm の単層 CNT に対して SEM 内で独自の引張試験を行い、25~66GPa の引張強度を実測するとともに引張強度とカイラル角度および直径との相関の実験取得に世界で初めて成功した。直径が細く、かつ、アームチェア型に近い無欠陥単層 CNT が最強であり、所望の引張強度の実現には、どの程度の直径かつカイラルベクトルの単層 CNT を作ればよいかの設計指針マップを構築できた (図 1: Takakura, et al., Nature Communications, 2019)。

しかし、直径 1~3nm 程度の単層 CNT はエンジニアリング構造材料としては無用であり、これをバンドル状・ヤーン状にしてサイズアップする必要がある。CNT をバンドル状・ヤーン状に組み合わせると界面の結晶不整合や点欠陥が応力集中源となり、サイズアップとともに低強度化することが知られているが、単層 CNT が持つ 50~60GPa の高強度を維持したままサイズアップする技術構築は未だなされぬままである。

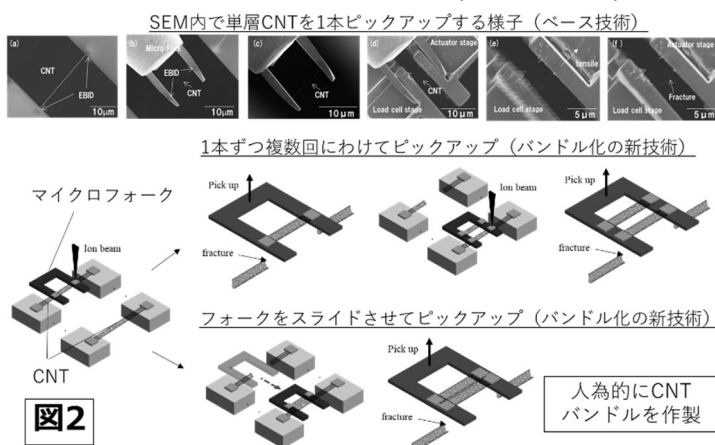


### 2. 研究の目的

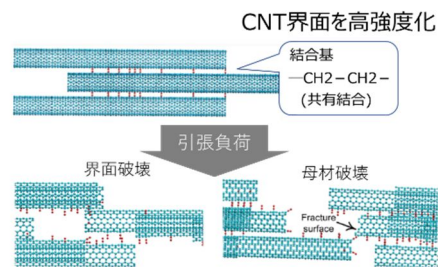
本研究では、複数の無欠陥単層 CNT を人為的にバンドル状とし、MEMS 援用 SEM 内強度計測システムを用いて単層 CNT バンドルの界面の付着強度を定量計測するとともに、欠陥導入を防ぎながら無欠陥単層 CNT をバンドル化すれば強度を維持できることを実証する。引張試験中、CNT バンドルからの熱反射信号の位相・振幅信号の変化を同時計測し、破壊に伴う CNT 中の熱パスの切断過程を追跡して破壊メカニズムを特定する手法を構築する。そして、CNT 間にアミド基やフェニル基等を化学修飾させ、界面付着強度の制御と高強度化(強度低下せず無欠陥単層 CNT の強度を維持)のためのバンドル・ヤーン作製指針を提言することを目的とする。

### 3. 研究の方法

触媒 CVD 法で単層 CNT を一本ずつ Si ウェハ上のスリットを架橋させる(技術確立済)。次に化学的手法で単層 CNT に CNT 同士の結合強化に有効とされるアミド基、フェニル基、カルボニル基等を修飾する。代表者・生津考案のマイクロフォークによるピックアップ技術(特許出願済)を用い、化学修飾した単層 CNT を複数本連続してピックアップし、人為的にバンドル構造を形成する(図 2)。その後、生津研究室で独自開発した SEM 内 MEMS 援用引張試験システムで引張試験を行い、引張強度を定量計測するとともに、熱反射信号分析技術を併用して破壊メカニズムを推定する。化学修飾の有無が引張強度に及ぼす影響を



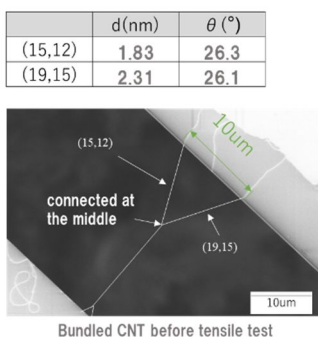
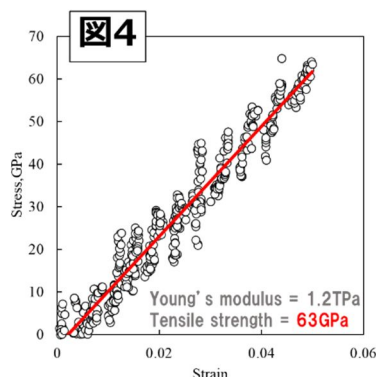
実験的に調べるとともに、単一の無欠陥単層 CNT の強度（母材強度）から低下することなく、高強度な CNT バンドル、CNT ヤーンを作製するための CNT 間の接合条件を実験的に最適化する（図 3）。最後に、軸方向の引張に加え、CNT バンドルを transversal 方向に引張ることで、ファンデルワールス力の実測に挑む。引張強度が既知な単層 CNT 間のファンデルワールス力の実測は世界的にも類を見ず、本研究での実現を目指す。



#### 4. 研究成果

まず、直径やカイラル角度等の構造情報が既知の 2 本の無欠陥単層 CNT を SEM 内でファンデルワールス力を利用して精密にバンドル化し、その引張試験を実施した。図 4 にバンドル試験片ならびに応力ひずみ線図を示す。このバンドル CNT の応力ひずみ線図は負荷開始から破断に至るまで線形であり、弾性変形中に脆性破壊したことがわかる。ヤング率は 1.2TPa であり、無欠陥単層 CNT 1 本のヤング率とほぼ同値であった。破壊強度は 63GPa であり、これも無欠陥単層 CNT の破壊強度とほぼ同値であった。一般的に、バンドル化あるいはヤーン構造にした CNT の強度は数十～数百 MPa まで低下することが知られている。これは、バンドル化やヤーン構造にする際に構造体内部にメカニカルな欠陥が導入され、外部応力印加時に強度低下を招く応力集中源が多数導入されるためである。しかし、本研究で得られた 2 本の無欠陥単層 CNT から成るバンドル CNT はヤング率ならびに強度

図3  
界面接合部で破壊？（低強度）  
or  
CNT内部で破壊？（高強度）



ともに 1 本の無欠陥 CNT とほぼ同値であった。この実験事実は、無欠陥単層 CNT 群を欠陥が導入されないように精密に注意深くバンドル化すれば、無欠陥単層 CNT 1 本と同程度の機械的物性を維持したまま巨大化できる可能性を示したものであり、世界初の知見と考えられる。高強度を維持したまま巨大化する技術はこれからであり、その実現に一石を投じる強力な成果と言える。

次に、化学的な処理を通じて単層 CNT をバンドル化し、強度の維持を試みた。バンドル CNT は市販された単層の CNT（名城ナノカーボン製）に化学処理を施すことにより試験サンプルを作製した。化学処理の工程は 2 つあり、塩化スルホン酸（CSA）による分散処理とジアゾニウム塩によるフェニル基結合を CNT 界面に導入する工程である。分散処理を実施したのち、ジアゾニウム塩に浸漬することでフェニル基結合を CNT 界面に導入し化学修飾する。この処理を組み合わせることにより 3 種類の試験サンプルを作製し、未処理のバンドル CNT と比較した。

図 5 に示す応力ひずみ線図は今回の試験で得られた化学処理したバンドル CNT の代表的な結果である。破断まで線形的な形状のグラフであり脆性的破壊を示したことがわかる。同図の SEM 像は試験前と試験後のバンドル CNT のスナップショットであり、破断部の拡大 SEM 像より破断部の位置から細い CNT が現れていることがわかる。バンドル CNT は引張負荷が加わった時 CNT 界面ですり抜けが発生し、外層の CNT のみで脆性破壊が起こったことを示唆している。

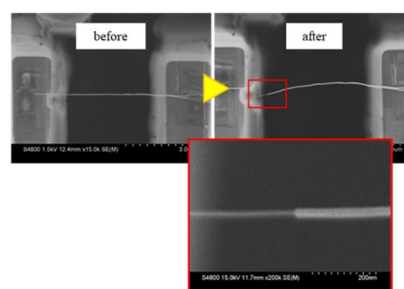
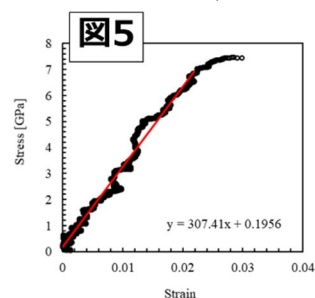


図 6 は今回の試験で得られたバンドル CNT の引張強度と直径の関係を示したグラフである。

各条件において、直径が増加するにつれて引張強度が低下する傾向であることがわかる。これは直径が増加するにつれてバンドル CNT を構成する CNT の数が増加し、バンドル CNT に含まれる欠陥が増加することで欠陥を起点として脆性破壊が生じる確率が増加し、引張強度の低下が見られたことを示す。CSA による分散処理とフェニル基結合処理を 24 時間処理した条件は、引張強度が向上していることがわかる。また、分散処理を行わずフェニル基処理を 24 時間処理した条件は未処理の結果と変

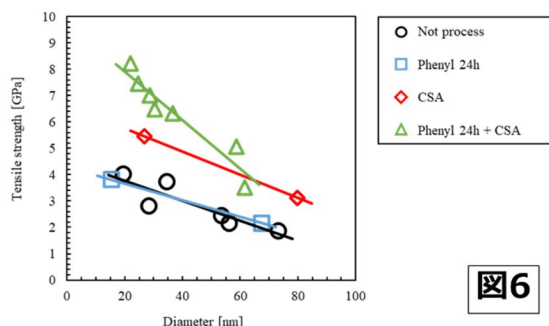
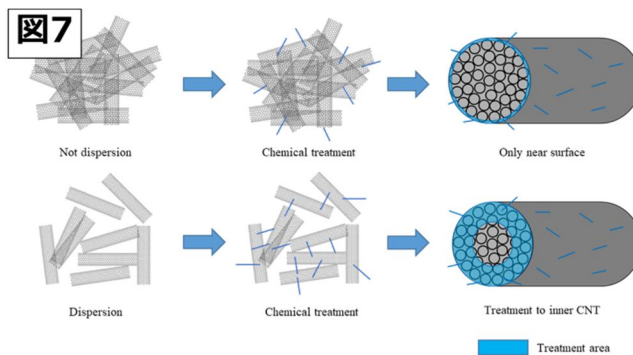


図6

わからないことがわかる。

図 7 は分散処理の有無によるバンドル CNT の状態の違いを予測したものである。分散処理を実施した条件で引張強度が増加し、実施しなかった条件で引張強度に変化がないことより、分散処理がバンドル CNT の引張強度の向上に大きく寄与することがわかる。分散処理をすることでその後の化学処理時、CNT 間に十分に化学修飾されたことが考えられる。一方で分散処理をせずに化学処理すると凝縮した状態の CNT に化学処理をすることとなり、バンドル CNT の表面のみに化学修飾がされる。この結果、内部に化学修飾を導入できず引張強度の向上が見られなかった。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Tomohito Kino, Takahiro Namazu
2. 発表標題 Raman Spectroscopic Analysis for Nondestructive Estimation of Bundled Carbon Nanotube Defects
3. 学会等名 34th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, MNC2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木野智仁, 生津資大
2. 発表標題 バンドル単層CNTの引張強度に及ぼす化学修飾の効果
3. 学会等名 日本機械学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木野智仁, 生津資大
2. 発表標題 ラマン分光法とナノ引張技術を組み合わせたバンドルCNTの破壊起点推定法に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会第12回マイクロ・ナノ工学シンポジウム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

京都先端科学大学ナノメカトロニクス研究室（生津研究室）  
https://lab.kuas.ac.jp/~namazu/

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
研究分担者	三宅 修吾  (Miyake Shugo)  (60743953)	神戸市立工業高等専門学校・その他部局等・教授    (54502)	

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
---------	---------