

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560105

研究課題名（和文） 超高アスペクト比垂直配向カーボンのチューブの合成とその樹脂基複合材料への適用

研究課題名（英文） Synthesis of vertically aligned Carbon nano tube and its application for Polymer matrix composite

研究代表者

安原 鋭幸（YASUHARA TOSHIYUKI）

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：70282829

研究成果の概要（和文）：

カーボンナノチューブ（CNT）を従来の炭素繊維の代替材料として用いた複合材料を作製し特性を評価した。CNT単体の特性は結晶の完全性に大きく影響するため、単純に市販の樹脂材料の中に混ぜるだけでは効果が発揮されない。

高アスペクト比を有するCNTをrfプラズマCVD法で合成して、その後熱処理を行い結晶の完全性を向上させることで、機械的強度および電気抵抗率を向上させることを行った。合成した直径7～9nm、長さ600 μ mのCNTを用いて2000 $^{\circ}$ C10分の熱処理を行うことで、ID/IG値0.9から0.1まで向上させ、そのCNTを複合材料のフィラーとして使い、電気伝導性を評価したところID/IG値が小さいもの、すなわち品質が高いCNTを使用すると電気抵抗率が下がることがわかった。機械的特性においては、品質が高くなると、引張強さ、ヤング率ともに下がる傾向が見られた。その後、高熱伝導性材料を目標として、セグメント状にCNTを成長させ、その隙間に樹脂を流し込むことにより、高濃度のCNT複合材料ブロックを作製することを試みた。

研究成果の概要（英文）：

CNT has excellent properties such as high electric conductivity and high Young's modulus and high tensile strength, hence they are used as filler for polymer matrix composite. Now, CNT as filler are made by CVD method and the quality of them are generally not good. So the purpose in this study is to clarify the effect of CNT quality on the properties of polymer based CNT composite and to develop polymer matrix CNT composite which have excellent properties.

First, about 600 μ m long CNT were prepared as filler for composites. Then the CNT were annealed at 1500, 1800 and 2000 degrees C to improve the quality. Second, CNT/Polycarbonate composite were formed with as received and annealed CNTs. Then resistivity and tensile strength test of the composite were measured. As a result, the composite with higher quality CNTs showed lower resistivity and one tenth resistivity of the composite with as received CNT. The range of surface resistivity is from 102 to 103 Ω /sq and the resistivity is workable level as antistatic materials. Meanwhile, the composite with high quality CNT showed lower Young's modulus and tensile strength than the composite with as received CNT. That's reason is the surface of high quality CNT is inert and attaches to polymer weakly. I found many CNTs pulled out in the fracture of the specimen with annealed CNT. High quality CNT is not always good for the properties of polymer matrix CNT composite. It is important to apply surface modification technique to improve the mechanical properties of polymer matrix CNT composites.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			0
年度			0
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・生産工学・加工学

キーワード：成形加工

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ (CNT) は 1991 年に飯島によって発見された新しい純炭素物質であり、21 世紀で最も重要な新材料の一つになると期待されている物質である。CNT は直径が数 nm から数十 nm である極めて細長い炭素繊維であり、その結晶構造にほとんど欠陥がないため、従来の炭素繊維 (CF) に比べて優れた引張強さ ($\sigma=30\text{GPa}$) や高い弾性率 ($E=4\text{TPa}$) を期待できる材料である。

現在プラスチックを基材とした複合材料に強化フィラーとして充填されている CF (直径約 $20\mu\text{m}$) などと比較して CNT の直径は 100 分の 1 から 10,000 分の 1 と非常に小さいにも関わらずアスペクト比は同程度あり、抵抗率が CF に比べて 1 桁以上小さいことから、導電性複合材料のフィラーとして利用することで、従来よりも少ない充填量で CNT の優れた機械的・電気的特性を効率良く製品に付与することができると考えられる。しかし複合材料にした際に CNT 単体が有する機械的特性が完全に発揮されるような応用が成功している例は極めて少ないのが現状である。

研究代表者らは、これまでに様々な CNT をプラスチック材料との複合材料として成形し、基礎的な機械的・電気的・熱的特性を調べた。しかし、前述の通り、期待通りには複合材料特性が向上しないことがわかった。その一例として、直径 80nm の CNT をプラスチック材料に混ぜて射出成形しただけでは、引張強さはほとんど向上しない。その理由として、市販されている CNT の長さはカタログには $20\mu\text{m}$ と記載されているが、実際に SEM 中で観察すると長いものでも $15\mu\text{m}$ と短く、平均では $3\mu\text{m}$ 程度であった。その CNT は複合材料として利用するにはアスペクト比が $10\sim 200$ と非常に小さいことがわかった。実際に複合材料の強化フィラーとして有効に寄与するには、Kelly-Tyson の不連続短繊維含有部材の複合則から繊維が強化に寄与する臨界長さは直径 80nm の繊維では

数百 μm 以上の長さが必要であることが導出される。

そこで研究代表者らは、平成 19~20 年度にかけて垂直配向 CNT を自作して、CNT の長さが複合材料の特性に与える影響を調べた。自作のアスペクト比 $60,000$ を超える CNT (直径 10nm , 長さ $620\mu\text{m}$) をポリカーボネート樹脂に混ぜ複合材料とし、引張試験を行った結果、わずか $1.0\text{wt}\%$ の濃度で 45% も引張強さが向上した。すなわち長尺の CNT は $1.0\text{wt}\%$ という非常に少ない添加量で高い補強効果を発揮することが明らかになった。

2. 研究の目的

樹脂材料にカーボンナノチューブ (CNT) を混ぜて複合材料として、従来の炭素繊維複合材料よりもきわめて少量で高機能を有する複合材料を作製する。本研究では、 $60,000$ 以上の高アスペクト比を有する垂直配向させた CNT について、結晶の完全性と複合材料の機械的・電気的特性を明らかにする。また垂直配向させた CNT の束をそのままの状態でも複合化することで、超高濃度の高電気伝導率・高熱伝達率のブロックの作製を試みる。また選択的に樹脂内部に配置することにより、樹脂と CNT 界面の密着性を測定し、CNT 複合材料の複合則の提案を行う。さらに表面処理により界面の密着性を向上させ、5000 系 Al と同程度 ($\sigma=300\text{GPa}$) の引張強さを達成することを目的とする。

3. 研究の方法

Rf プラズマ CVD 法により Si 基板上に垂直配向成長させた CNT を合成して、その品質と長さが複合材料特性に与える影響を調べる。CNT の品質は合成条件および熱処理により変化させる。次に、基板にマスク処理を行い、田んぼ状に CNT を合成する。均一分散ではなく一方向に配向させて樹脂中に配置したフィルムの引張試験を行い、CNT と樹脂材料の界面密着力を測定し、複合則による特性の予測に用いる臨界長さの算定を行う。ま

た、田んぼ状の CNT の隙間に低粘度の樹脂を流し込み、固定することにより高電気伝導率・高熱伝達率のブロックの作製を試みる。さらに、アモルファス炭素膜による CNT 表面の保護と官能基修飾により、密着力が高めることで、CNT の引抜けが生じない最強の CNT 複合材料を作製する。

4. 研究成果

まず、Rf プラズマ法により CNT の品質を示すラマン分光分析による ID/IG 値のみが違う CNT を使用した CNT/PC 複合材料を作製し、機械的・電気的特性を評価した。

一般的な RF プラズマ CVD 法により長尺 CNT の合成を試みた。長尺の CNT を合成するためには、触媒を適切に微粒子化させる必要があり、原料のアセチレンの流量を適切な流量にしなければならない。そのため、合成の条件が極めて狭く、合成温度（触媒微粒子化温度）は 800~850 °C、アセチレン流量は 1.25~1.5 sccm であった。合成した CNT は、DWNT であり、直径は 7~9 nm、繊維長は最高で 800 μm、アスペクト比は 100,000 にも達した。合成した CNT の品質は、合成温度が高く、アセチレン流量が少ないほど良く、ID/IG=0.74~1.34 であり、今回合成した CNT の品質はあまり良好ではなかった。

合成した長尺の DWNT と CVD 法で量産された低品質の MWNT に熱処理を行い品質の向上を試みた。熱処理は、保持温度が高いほど ID/IG 値は低下し品質の向上が確認できた。

熱処理は、保持時間 1 min という短時間でも大きな効果があり、その後保持時間を延ばしても、大幅な品質の改善はみられない。

熱処理を行う前の初期 ID/IG 値に寄らず、CNT の構造が同じならば熱処理によって到達できる ID/IG 値にはほとんど違いがなかった。各種熱処理温度と保持時間・ID/IG 値の関係を図 1 に示す。

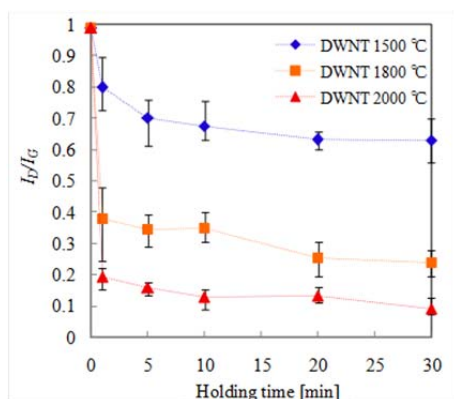


図 1 Effect of holding time and temperature on I_D/I_G ratio of DWNT

ID/IG 値が小さく、品質が良いほど、G-band の位置が、理想的な G-band の位置へと移動

した。

次に 2000 °C で熱処理した CNT は、TEM による観察で不純物の減少が確認され、CNT 品質の大幅な改善が確認された。DWNT の TEM 画像を図 2 に、MWNT の TEM 画像を図 3 に示す。

熱処理を行い、ID/IG 値のみが異なる 2 種類の CNT を用いて CNT/PC 複合材料を作製し、電気的特性を評価した。マトリクス樹脂にポリカーボネート (PC) を用い、ビーカー内でテトラヒドロフランに溶解させた状態で、CNT を投入した。その後、超音波攪拌を 30 分間行った。テトラヒドロフランが完全に揮発した後に再度溶解させて試験片形状に成形した。

ID/IG 値が低い CNT を用いたサンプルほど、表面抵抗率、体積抵抗率は低い。DWNT を 1.0 wt%、MWNT を 2.5 wt% 添加したサンプルで、最も品質が良いものをフィラーとした複合材料は、表面抵抗率、体積抵抗率がともに 10 分の 1 程度に改善できた。

CNT の添加量が同じ体積濃度でも、長尺の DWNT を添加したサンプルのでは、表面抵抗率、体積抵抗率がともに 100 分の 1 程度に改善できた。

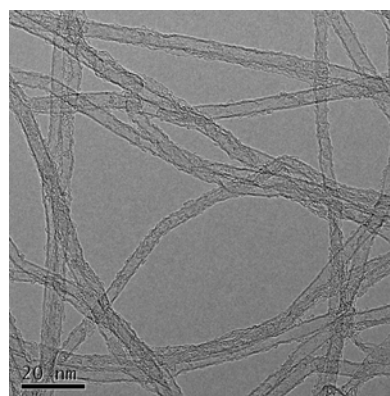


図 2 As synthesized DWNT ($I_D/I_G=0.99$)

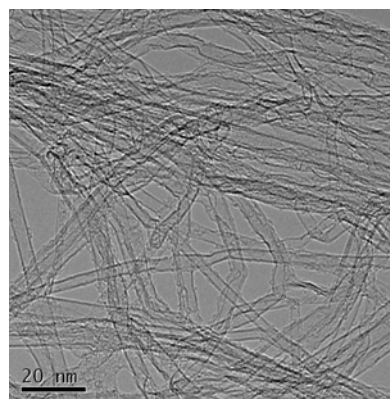


図 3 DWNT annealed at 2000 °C ($I_D/I_G=0.09$)

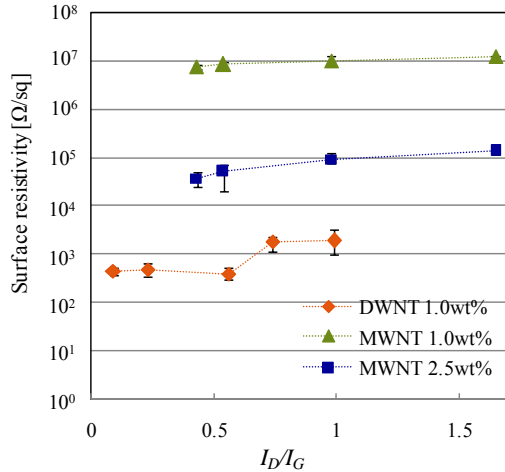


図4 Effect of I_D/I_G ratio on surface resistivity

アスペクト比 60,000 を超える長尺の DWNT はわずか 1.0 wt% の添加で電磁波シールド材として十分機能する表面抵抗率であった。MWNT を 1.0 wt%, 2.5 wt% 添加したサンプルは、帯電防止材として機能する表面抵抗率であった。結果を図 4 に示す。

引張試験結果においては、品質が低く I_D/I_G 値が大きい CNT ほど補強効果が得られた。DWNT の場合、未処理で $I_D/I_G=0.99$ のものを 1.0 wt% 添加したサンプルが、ポリカーボネートに対して、ヤング率は約 25 %，引張強度は 16 % 向上した。MWNT の場合、未処理で $I_D/I_G=1.65$ のものを 2.5 wt% 添加したサンプルが、ヤング率は約 19 %，引張強度は約 12 % 向上した。(図 5, 図 6)

CNT の添加量が同じ体積濃度であっても、長尺の DWNT を使用したサンプルの方がわずかに補強効果は高かった。

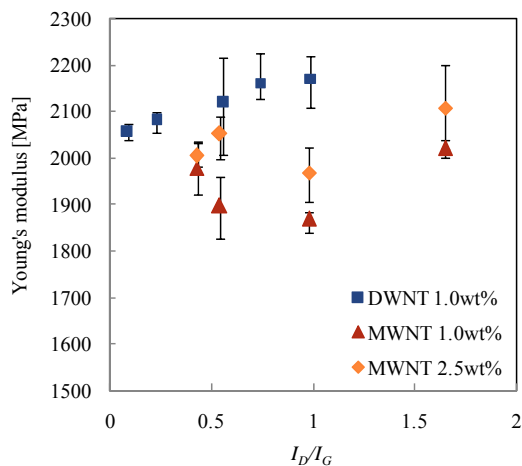


図5 Relationship between young's modulus and I_D/I_G ratio

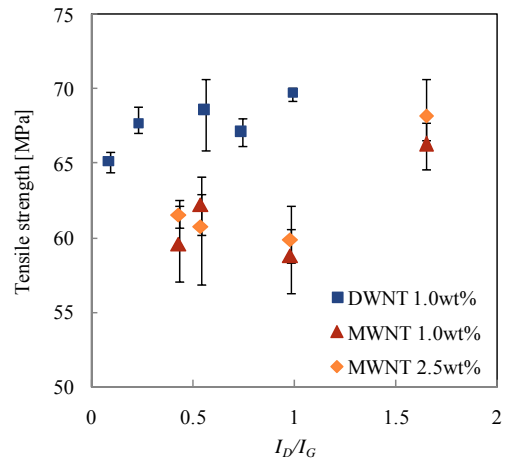


図6 Relationship between tensile strength and I_D/I_G ratio

CNT に熱処理を行うと表面の凹凸が低減するため樹脂との接着力が低下すると考えられる。その結果、繊維が短い MWNT を用いたサンプルでは補強効果が得られなかった。また、今回は超音波攪拌を 30 分間行ったため、超音波により CNT が損傷したため、長さが短くなったことが影響している可能性がある。

補強効果が得られたサンプルは延性的に破断し、補強効果が得られなかったサンプルは脆性的に破断した。脆性的に破断したサンプルの破断面には CNT の引き抜けが多数確認された。

熱処理を行うことで、比較的容易に品質を向上させることができることがわかったため、垂直配向 CNT の合成方法を大量合成が可能な熱 CVD 法に変更して以下の取り組みを行った。

合成した CNT を基板ごとテトラヒドロフランに溶解させた PC に浸し、CNT 間に溶解 PC を浸透させ、配向を保ったまま CNT 複合材料を作製した。レーザーフラッシュ法で測定した複合材料の熱伝導率を表 1 に示す。

ポリカーボネートのみと比較して、従来の複合材料作製法であるランダム配向試験片は若干向上したが、配向を保ったままの試験片では大幅に上昇した。ここで、CNT の濃度は正確には測定できないが、およそ 10wt% と見積もることができた。

表1 Results of thermal conductivity measurement

	Thermal conductivity [W/m·K]
Poly Carbonate	0.10
Random orientation	0.14
Aligned orientation	0.36

上述の方法では、CNT 内部に PC を行き渡らせることができなかつたため、CNT をセグメント状に合成して、周辺を PC 樹脂で囲むようにして複合材料を作製することを試みた。マスク材には銀ナノペーストを用い、基板上に碁盤目状に描画した。その基板に熱 CVD 法によって CNT を合成した。(図 7) この CNT は溶解させた PC を流し込んだ後に自立体として基板から取り外すことができなかつたため、残念ながら各種測定を行うことができなかつた。今後、セグメントサイズを小さくして、内部まで PC を行き渡らせることで各種測定を行うことを目指す。

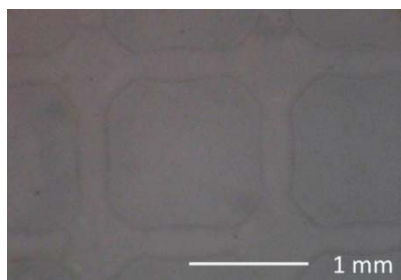


図 7 Overview of segment structure CNT block

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)

[学会発表] (計 7 件)

①本田豊, 安原鋭幸, 赤坂大樹, 大竹尚登, 長尺高配向 CNT 複合材料の試作, 成形加工シンポジウム'12, 2012 年 11 月 30 日, ウィンクあいち (愛知県)

②T. YASUHARA, Y. HONDA, K. OTA and N.OHTAKE, Improvement of Mechanical Properties of Polymer Based CNT Composites, ACCM-8(Asian Conference of Composites Material 8thmeeting), 6th - 8th Nov, 2012, Kuala Lumpur Convention Centre, Kuala Lumpur, MALAYSIA

③安原鋭幸, 太田慶助, 大竹尚登, カーボンナノチューブの品質が複合材料の電氣的・機械的特性に与える影響, 成形加工'12, 2012 年 06 月 12 日, タワーホール船堀 (東京都)

④Toshiyuki Yasuhara, Keisuke Ota, Naoto Ohtake, Effect of CNT Quality on Properties of Polymer Matrix CNT Composites, 12th International Conference on the Science and Application of Nanotubes, 16th July, 2011, Cambri

dge University, Cambridge, UK

⑤Toshiyuki Yasuhara, Hidetoshi ANDO, Naoto Ohtake, Synthesis of Vertical Aligned CNT Effects of CNT Length on Its Polymer Composite Properties, ICM&P, 16th June, 2011, Corvallis, USA

⑥Toshiyuki YASUHARA, Keisuke OTA, Naoto OHTAKE, Improvement of Tensile strength of CNT Polymer Composite by Vertically Aligned CNT, Polymer Processing Society 26th annual meeting, 4th July - 8th July 2010, Banff, Canada

⑦Toshiyuki YASUHARA, Keisuke OTA, Naoto OHTAKE, Mechanical and Electrical Properties of CNT/Polymer Composite with High Aspect ratio CNT, NT10, 27th June - 2nd July, 2010, Montreal, Canada

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安原 鋭幸 (YASUHARA TOSHIYUKI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：70282829

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし