

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360293

研究課題名(和文) 紡績性CNTを用いた革新的CNT構造体による新奇ナノカーボン素材の開発

研究課題名(英文) Study of novel carbon materials using spinnable CNT structural materials

研究代表者

井上 翼 (INOUE, YOKU)

静岡大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90324334

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,100,000円、(間接経費) 4,530,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノチューブ(CNT)による紡績糸と紡績糸を強化材とするCNT複合材料の機械特性に関する研究を行った。CNTが基板上に高密度に成長したCNTアレイよりCNTウェブを形成し、それに撚りを加えてCNT紡績糸を作製した。結合剤を使用せず、CNT同士はファンデルワールス力のみで結合されている。CNTを高密度に充填化することにより、CNT紡績糸の強度及び弾性率は大きく向上した。さらに、CNT紡績糸をプリフォームとしたCNT強化エポキシ複合材料を作製した。引張試験および試験片破面の観察より、樹脂は紡績糸ではなく、個々のCNT短繊維により強化されることがわかった。

研究成果の概要(英文)：We studied mechanical properties of carbon nanotube (CNT) yarns and CNT composites reinforced by the CNT yarns. A carbon nanotube (CNT) web, drawn from a densely grown CNT array, was twisted to form a spun CNT yarn. No chemical binder materials was used to bind CNTs, and CNTs were connected by van der Waals forces. By condensing CNTs in a yarn, tensile strength and stiffness were improved. The CNT yarns were used in CNT/epoxy composites as reinforcing materials. From tensile tests and observation of fracture surfaces, we found that a CNT yarn composite is not reinforced by CNT yarns but by single CNTs dispersed in epoxy matrix.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・複合材料、物性

キーワード：カーボンナノチューブ 複合材料 機械特性

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNT)は炭素原子のみで構成され、電気特性、機械特性、熱特性に大変優れたナノ素材であり、日本や欧米で大変盛んに研究開発されている。しかしながら、広く浸透する応用分野は依然としてない。ナノ素材としては優れているものの、取扱いに関する技術やコストの面で実用的ではない。近年、CNTの高い機械的特性(高引張強度)を活かしたナノチューブ繊維に関する研究が米国テキサス大学、中国清華大学などから報告され注目を集めている。ただし、CNTの集合体に撚りを加えた紡績糸では、引張強度は1.2GPa程度とCNTの特性を活かしておらず従来の炭素繊維には及ばない。

2. 研究の目的

我々はこれまでCNT合成に塩化鉄を利用した反応性の高い化学気相堆積法(CVD)合成法を見だし、高速・高密度・垂直配向多層CNT成長技術を開発してきた。このCNTアレイは、一端をつまみ出すとCNT同士がファンデルワールス力で結合し、一方向に配列したCNTウェブが容易に形成されるという、他に類を見ない特徴を有している。このCNTウェブはリボン状形状をしているため、撚りを加えて容易にCNT紡績糸を作製される。このような乾式紡績により得られたCNT紡績糸中ではCNTが同一方向に配向しているため、樹脂との複合材料においては、配向方向に対する大幅な機械特性の向上が見込まれる。

本研究では、超紡績性CNTアレイより作製したCNT紡績糸とエポキシ樹脂を複合化し、軽量高強度高弾性のCNT/樹脂複合材料を新規に開発する。本研究は、従来の炭素繊維強化プラスチック(CFRP)をしのご高強度構造材料を全く新たに開発することを最終的な目的としている。

3. 研究の方法

当CVD技術では、CNT成長のための触媒となるFeナノ粒子形成のために、触媒前駆体として塩化鉄(FeCl_2)を用いた。CNT合成開始時にCVD装置内で昇華した塩化鉄とアセチレンが気相反応を起こし、炭化鉄粒子を基板上に形成する。その後、炭化鉄粒子は触媒粒子としてCNTの成長核となる。アセチレンの分解・吸収・過飽和・析出のサイクルを繰り返しながらCNTは成長する。CNTは多層であり、直径は30~50nmである。本方法の特徴の一つは、基板上にあらかじめ金属触媒薄膜の形成を必要としない点である。そのため、石英または酸化Siの基板を事前処理なく利用でき、プロセスは大変簡便である。成長速度は約0.1mm/minであり大変高速である。そのため、2mmを超える長尺CNTも短い時間で成長される。

合成したMWCNTアレイは成長したままの状態の高い紡績性能を示す。CNTアレイの

一端をつまみ出すと、CNTが連結して網状になった連続構造体を形成する。これを、CNTウェブという。CNTウェブは直線度の高いCNTが強くバンドル化し、バンドル同士が連結することにより形成される。図1は立体的(三次元)なアレイが平面的(二次元)なウェブに移り変わる様子を示している。ウェブ紡績は基板上的MWCNTが無くなるまで続き、本質的には終わりのない現象である。MWCNTおよびそのバンドルは引き出された方向に良く配列している。この自己配列現象はCNTが本来の特徴として持ち合わせているものであり、従来のバックーパーと呼ばれるCNTシートの作製方法と比較して飛躍的に単純で容易な方法である。

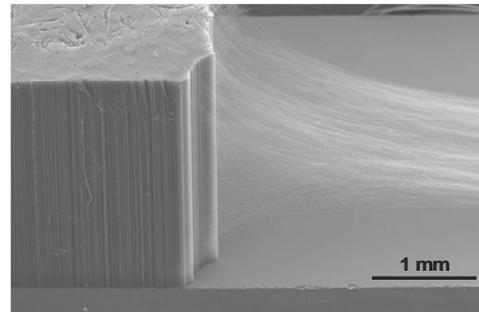


図1 紡績性CNTアレイ

図2に示すように、CNTウェブをスピンドルで撚りCNT紡績糸を作製した[5]。スピンドルの回転速度とウェブ引出速度を制御して撚り角度を調整し、20~30°とした。紡績糸の直径はCNTウェブ幅を変化させて制御し、30~50 μm とした。この紡績糸を3本合撚した後、引抜成形法によりCNT複合材料を作製した。断面が円形の成型型に紡績糸を3本通し、それをエポキシ樹脂に浸す。その後、成型型から引き抜き、ある一定の張力を加えたまま硬化させた。

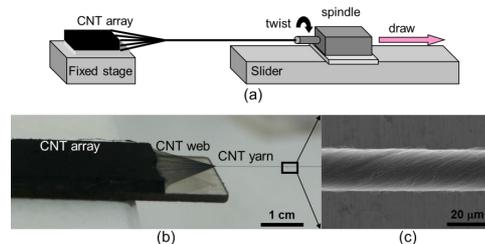


図2 CNT紡績糸作製システム

以上のCNT紡績糸およびCNT複合材料について引張試験を行った。クロスヘッドスピードは1mm/min、標点間距離は10~15mmとし、非接触伸び計を用いて歪量を測定した。

4. 研究成果

CNT紡績糸の応力歪線図を図3に示す。本研究ではCNT紡績糸の機械特性を高めるため、ウェブを引き出しながら撚りを加えた甘撚り糸(as-spun)と、その甘撚り糸に更に

撚りを加えた追撚系(post-spin twisting)を製作し評価した。CNT ウェブ中における CNT は高い配列性を有しているように見えるが、各 CNT はある程度の曲率を有している。そのため、ウェブに撚りを加えただけの甘撚り系では最稠密充填とはならない。系内部には多くの空隙が存在し、CNT 間のファンデルワールス結合領域も比較的少ない。追撚処理では、この空隙を減少させファンデルワールス相互作用を高めるため、甘撚り系に張力を加えながらさらなる撚りを加えた。

追撚処理を施すと、引張強度は 418MPa から 772MPa に、ヤング率は 30.6GPa から 51.1GPa に向上した。この時、紡績糸径は 22.8 μm から 19.2 μm に減少し、同時に重量密度は 0.73 g/cm^3 から 1.24 g/cm^3 に増加した。追撚による断面積減少は 70%程度であるので、引張強度とヤング率の増加がそれぞれ 184%、166%であることを考慮すると、追撚の効果は CNT が近接したことによりファンデルワールス結合領域が拡大したことにあるといえる。ただし、本研究で合成した MWCNT の重量密度が約 2 g/cm^3 であることを考慮すると、重量密度 1.24 g/cm^3 の追撚系においてもまだ内部の 4 割程度は空隙であるといえる。CNT 間ファンデルワールス結合を高めるためには、さらなる高充填化が必要である。

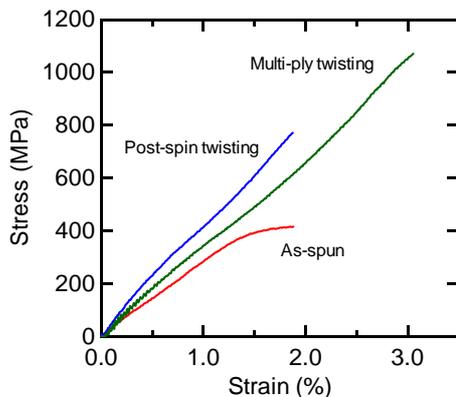


図3 CNT 紡績糸の応力-歪特性

2本の甘撚り系を合わせ撚りした撚糸の効果についても調べた。複数本による撚糸のねらひは、外部より紡績糸内部に効果的に向心力を誘起し、CNT 間垂直応力を増強することである。一端に負荷を固定した甘撚り系複数本を縦型のスピンドルに取り付け、合わせ撚りを行った。各紡績糸の下端には負荷を取り付け、張力をかけた状態で撚糸した。スピンドル回転数と引上げ速度を調節し、撚り密度を制御した。スピンドル回転数と引き上げ速度の典型値はそれぞれ 240 /min 及び 1 mm/s である。撚糸の断面積の導出においては、撚糸が回転楕円体と仮定し、断面形状を楕円と近似して計算をした。SEM にて撚糸断面の長辺と短辺を測定し断面積を算出した。引張強度 1.06GPa、ヤング率 51GPa であった。

これは、甘撚り系(引張強度 300MPa 程度、ヤング率 30GPa 程度)の 2~3 倍の特性向上といえる。この結果は、高荷重下の撚糸処理により CNT の高充填化を引き起こしたと考えられる。

以上の CNT 撚糸について、エポキシ樹脂と複合化した CNT/エポキシ複合材料の機械的特性を次に示す。代表的な応力-ひずみ図を図 4 に示す。すべての試験片において、紡績糸や撚糸、樹脂の非線形的な挙動と異なる線形的な応力-ひずみ線図が得られた。また、紡績糸や撚糸を超える引張特性が得られた。よって、この複合材料は樹脂の機械的特性を CNT 長繊維で強化したのではなく、CNT 単繊維、すなわち個々の CNT が樹脂を強化した複合材料となっていると言える。

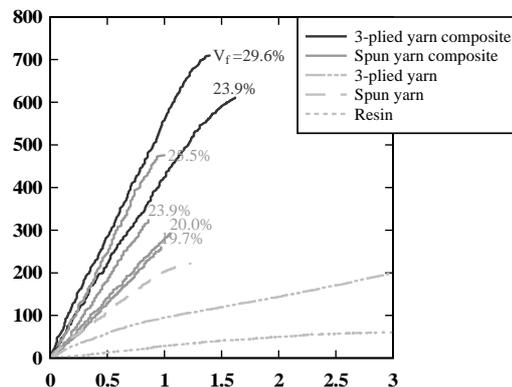


図4 CNT/エポキシ複合材料の応力-歪特性

図 5 に複合材料の体積含有率 (V_f) と引張特性(ヤング率、引張強度)との関係を示す。紡績糸、撚糸といったプリフォームに関係なく、 V_f の増加に伴いヤング率と引張強度が向上したことがわかる。また、プリフォームを撚糸にすることで、紡績糸複合材料と比較して高い引張特性となり、最大でヤング率 54GPa、引張強度 714MPa が得られた。撚糸を用いると、紡績糸に比べて引張強度、すなわち破断時の荷重が大きくなる。そのため、撚糸の複合材料作製時には付与する張力大きくできる。これにより、複合材料中で CNT の配向性が改善されたと考えられる。同時に、撚糸内部の樹脂が絞り出されて高 V_f となり、結果として高引張特性となったと考えられる。

引張試験後、複合材料の破面観察を行った。図 6 に紡績糸複合材料と撚糸複合材料の破面正面と側面部をそれぞれ示す。紡績糸複合材料は巨視的に凹凸の少ない破面である。それに対し、撚糸複合材料は凹凸の大きな破面であり、破面以外の部分に複数のき裂が見られた。このことから、撚糸複合材料のき裂進展抵抗が高く、凹凸の大きい破面になった可能性がある。また、複合材料を詳細に観察すると、図 7 に示すようにさや抜け破壊が確認できた。これは CNT が繊維破断したことを示している。したがって、CNT は十分に荷重

を負担していたと考えられる。このことは、複合材料が CNT プリフォームを超える引張特性をもたらしたと考えられる。

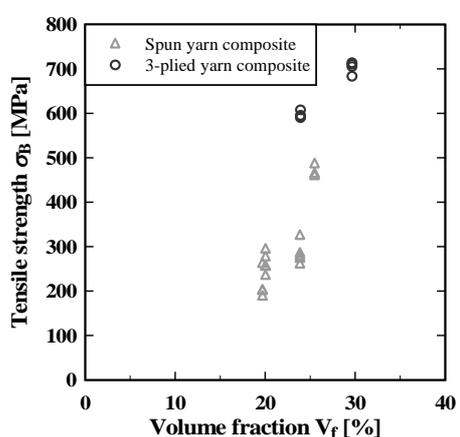
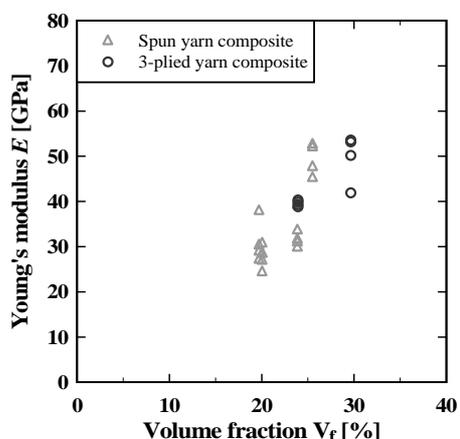


図5 複合材料のヤング率（上）および引張強度（下）の Vf 依存性

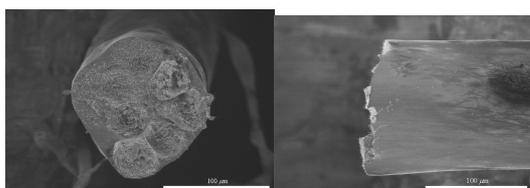


図6 CNT 複合材料の破断面

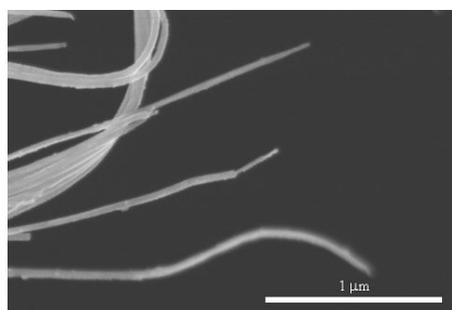


図7 CNT さや抜け破壊部

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計10件)

1. Y. Shimamura, K. Oshima, K. Tohgo, T.

Fujii, K. Shirasu, G. Yamamoto, T. Hashida, K. Goto, T. Ogasawara, K. Naito, T. Nakano, Y. Inoue, Tensile Mechanical Properties of Carbon Nanotube/Epoxy Composite Fabricated by Pultrusion of Carbon Nanotube Spun Yarn Preform, Composites Part A, 査読有, 62, 2014, 32-38

2. Chuan-Fu Sun, Hongli Zhu, Edward B. Baker III, Morihiro Okada, Yoku Inoue, Weavable High-Capacity Electrodes, Nano Energy, 査読有, 2, 2013, 987-994

3. T. Tsuda, T. Ogasawara, S-Y Moon, K. Nakamoto, N. Takeda, Y. Shimamura, Y. Inoue, Nanoscopic observations for evaluating the failure process of aligned multi-walled carbon nanotube /epoxy composites, Composites Science and Technology, 査読有, 88, 2013, 48-56

4. 小笠原俊夫、仲本兼悟、津田皓正、小川武史、文淑英、島村佳伸、井上 翼、配向カーボンナノチューブ/エポキシ複合材料の力学特性, 日本複合材料学会誌, 査読有, 39, 2013, 240-247

5. Xin Wang, Qian Jiang, Weizong Xu, Wei Cai, Yoku Inoue, Yuntian Zhu, Effect of carbon nanotube length on thermal, electrical and mechanical properties of CNT / bismaleimide composites, Carbon, 査読有, 53, 2013, 145-152

6. Crina Ghemes, Adrian Ghemes, Morihiro Okada, Hidenori Mimura, Takayuki Nakano, and Yoku Inoue, Study of Growth Enhancement of Multiwalled Carbon Nanotubes by Chlorine-Assisted Chemical Vapor Deposition, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 52, 2013, 35202

7. Wei Liu, Haibo Zhao, Yoku Inoue, Xin Wang, Philip D. Bradford, Hyungsup Kim, Yiping Qiu and Yuntian Zhu, Poly(vinyl alcohol) reinforced with large-diameter carbon nanotubes via spray winding, Composites Part A, 査読有, 43, 2012, 587-592

8. Adrian Ghemes, Yoshitaka Minami, Junichi Muramatsu, Morihiro Okada, Hidenori Mimura and Yoku Inoue, Fabrication and mechanical properties of carbon nanotube yarns spun from ultra-long multi-walled carbon nanotube arrays, Carbon, 査読有, 50, 2012, 4579-4587

9. Xin Wang, Philip D. Bradford, Wei Liu, Haibo Zhao, Yoku Inoue, Jon-Paul Maria, Qingwen Li, Fuh-Gwo Yuan, Yuntian Zhu, Mechanical and electrical property improvement in CNT/Nylon composites through drawing and stretching, Composites Science and Technology, 査読有, 71, 2011, 1677-1683

10. Toshio Ogasawara, Sook-Young Moon, Yoku Inoue, Yoshinobu Shimamura, Mechanical properties of aligned

multi-walled carbon nanotube/epoxy composites processed using a hot-melt prepreg method, Composites Science and Technology, 査読有, 71, 2011, 1826-1833

〔学会発表〕(計36件)

1. 林航平, 佐藤仁, 中西太宇人, 加藤隆, 富田恭一, 三村秀典, 中野貴之, 井上翼, 多層カーボンナノチューブ紡績糸の電気特性及び機械特性の制御, 第61回応用物理学会春季学術講演会, 2014/3/17-20, 青山学院大学相模原キャンパス
2. Kohei Hayashi, Morihito Okada, Takayuki Nakano, Hidenori Mimura, Yoku Inoue, Influences of MWCNT structures on material properties of dry-spun MWCNT yarn, 2013 MRS Fall Meeting (Dec/2013), Boston, USA.
3. Kahori Oshima, Yoshinobu Shimamura, Keiichiro Tohgo, Tomoyuki Fujii and Yoku Inoue, Tensile Property of CNT Spun Yarn Strand Reinforced Epoxy, JISSE-13, (Nov/2013), 1203(4p), Nagoya, Japan
4. Kahori Oshima, Yoshinobu Shimamura, Keiichiro Tohgo, Tomoyuki Fujii and Yoku Inoue, Effect of Tension Under Curing Process on Mechanical Properties of MWNT Spun Yarn Reinforced Epoxy, Laser Processing for CFRP and Composite Materials 2013, (Apr/2013), LPCC2-3.pdf(2p), Yokohama, Japan
5. 井上翼, カーボンナノチューブのケーブル化の可能性とその技術的課題, 第57回宇宙科学技術連合講演会, 2013/10/1, 米子市
6. 大島かほり, 島村佳伸, 東郷敬一郎, 藤井朋之, 井上翼, 諸撚糸プリフォームを用いたカーボンナノチューブ強化エポキシの高強度化, 第38回複合材料シンポジウム, 2013/9/24, pp.145-146, 鹿児島
7. 井上翼, 中村彰夫, 佐藤仁, 中西太宇人, 加藤隆, 超紡績性 MWCNT アレイ成長におけるアセトン添加効果, 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 2013/9/1, 同志社大学京田辺キャンパス
8. Yoshinobu Shimamura, Kahori Oshima, Keiichiro Tohgo, Tomoyuki Fujii and Yoku Inoue, Mechanical Property of Carbon Nanotube Yarn Reinforced Epoxy, ICCM-19, (July/2013), 5383-5390, Montreal, Canada
9. Satoshi Suzuki, Yoshinobu Shimamura, Keiichiro Tohgo, Tomoyuki Fujii and Yoku Inoue, Mechanical Property of Unidirectional MWNT Tape/PE Composite, FEOFS2013, (June/2013), OS32-014.pdf(9p), Jeju, Korea
10. Crina Ghemes, Adrian Ghemes, Hidenori Mimura, Takayuki Nakano and Yoku Inoue, Chlorine Effect on Growth of Long Multiwalled Carbon Nanotube Arrays, 2012 MRS Fall Meeting (Nov/2012), Boston, USA.
11. A. Nakamura, Y. Suzuki, M. Okada, H. Mimura, T. Nakano and Y. Inoue, Improvement of spinnability and height of MWCNT arrays by using acetone as a growth enhancer, 012 MRS Fall Meeting (Nov/2012), Boston, USA.
12. Yoshinobu Shimamura, Mikiyoshi Ishihara, Keiichiro Tohgo, Tomoyuki Fujii and Yoku Inoue, High Performance CNT Composites Using CNT Preform, ASC 27th Technical Conference & 15th US-Japan Conference on Composite Materials, (Oct/2012), Arlington, USA.
13. 大島かほり, 島村佳伸, 東郷敬一郎, 藤井朋之, 井上翼, カーボンナノチューブ紡績強化エポキシの硬化時の張力が引張特性に及ぼす影響, 第37回複合材料シンポジウム, 日本複合材料学会, (2012/10/18), 名古屋市
14. C. Ghemes, A. Ghemes, H. Mimura, T. Nakano, Y. Inoue, Growth enhancement of MWCNT by chlorine-assisted CVD, 第73回応用物理学会学術講演会, (2012/9/11), 松山市
15. 萩坂文登 榎本将規, 中野貴之, 三村秀典, 井上翼, ドライスピニング法で紡績した MWCNT 紡績糸の電気伝導特性, 第73回応用物理学会学術講演会, (2012/9/11), 松山市
16. 中村和通, 宮坂悠太, 中野貴之, 三村秀典, 井上翼, CNT 間クロスリンク技術による CNT 構造体の機械特性向上, 第73回応用物理学会学術講演会, (2012/9/11), 松山市
17. 吉本壮志, 矢代茂樹, 坂井田喜久, 井上翼, ラマン分光法を用いたカーボンナノチューブ紡績糸複合材の応力測定, 第46回 X線材料強度に関するシンポジウム, (2012/7/5), 京都市
18. Yoku Inoue, Yoshitaka Minami, Junichi Muramatsu, Naoki Koge, Fumito Hagsaka and Hidenori Mimura, Post-processing on dry-spun CNT fibers for reinforcement, NT12 International Conference on the Science and Application of Nanotubes, (June/2012), Brisbane, Australia.
19. Kazumichi Nakamura, Yuta Miyasaka, Hidenori Mimura, Morihito Okada, Gunther Kletetschka and Yoku Inoue, Cross-linking MWCNTs by perfluorophenylazide (PFPA) for reinforcement of CNT spun fibers and unidirectionally aligned sheets, NT12 International Conference on the Science and Application of Nanotubes, (June/2012), Brisbane, Australia.
20. 井上翼, 現実的 CNT アプリケーションに向けた CNT 大型構造化技術, 第3回日

- 本複合材料合同会議 JCOM-41/JSCM 2012, (2012/3/8), 京都市
21. 島村佳伸, 石原幹久, 東郷敬一郎, 藤井朋之, 井上 翼, カーボンナノチューブ紡績糸をプリフォームとしたエポキシ基複合材料の引張特性, 第3回 日本複合材料合同 会議 JCOM-41/JSCM 2012, (2012/3/8), 京都市
 22. Yoku Inoue, Hidenori Mimura, Yoshinobu Shimamura, Mechanical properties of millimeter-long unidirectional MWCNT-polymer composites, 2011 MRS Fall Meeting (Nov/2011), Boston, USA.
 23. Y. Suzuki, M. Okada, H. Mimura and Y. Inoue, Growth of spinnable carbon nanotube arrays by chloride mediated CVD method, 2011 MRS Fall Meeting (Nov/2011), Boston, USA.
 24. M. Enomoto, A. Ghemes, M. Okada, H. Mimura and Y. Inoue, Electrical properties of spun MWCNT fibers, 2011 MRS Fall Meeting (Nov/2011), Boston, USA.
 25. Y. Minami, M. Okada, H. Mimura and Y. Inoue, Strong multi-walled CNT fibers improved by post spin processes, 2011 MRS Fall Meeting (Nov/2011), Boston, USA.
 26. 島村佳伸, 石原幹久, 森澤直樹, 東郷敬一郎, 藤井朋之, 井上 翼, 配向性カーボンナノチューブプリフォームを用いたナノコンポジットの成形とその機械的特性, プラスチック成形加工学会第19回秋季大会(2011/10/14), 秋田市.
 27. Mikihiisa Ishihara, Yoshinobu Shimamura, Keiichiro Tohgo, Tomoyuki Fujii, Yoku Inoue and Junichi Muramatsu, Tensile Property of Carbon Nanotube Spun Yarn Reinforced Composite, ATEM'11, (Sep/2011), p.38, Kobe, Japan
 28. 榎本将規, 鈴木佑亮, 岡田守弘, 三村秀典, 井上 翼, MWCNTアレイの成長条件と紡績性の関係, 第72回 応用物理学会学術講演会(2011/8/31), 山形市
 29. 鈴木佑亮, クリナ ゲメス, 岡田守弘, 三村秀典, 井上 翼, CM-CVD法を用いた長尺MWCNTアレイ成長, 第72回 応用物理学会学術講演会(2011/8/31), 山形市
 30. 村松潤一, 岡田守弘, 三村秀典, 井上 翼, MWCNT紡績糸の機械特性, 第72回 応用物理学会学術講演会(2011/8/31), 山形市
 31. 南佳孝, 岡田守弘, 三村秀典, 井上 翼, 軽量高強度素材に向けた MWCNT ファイバーの燃糸効果, 第72回 応用物理学会学術講演会(2011/8/31), 山形市
 32. Naoki Morisawa, Yoshinobu Shimamura, Keiichiro Tohgo, Tomoyuki Fujii and Yoku Inoue, Mechanical Properties of Unidirectional MWNT Sheet/Epoxy Composites, ICCM-18,

- F25-3-AF0527(5p)(CD-ROM), Jeju, Korea
33. Mikihiisa Ishihara, Yoshinobu Shimamura, Keiichiro Tohgo, Tomoyuki Fujii, Yoku Inoue and Junichi Muramatsu, Mechanical Property of Carbon Nanotube Composite Using Spun Yarn Reinforcement, ICCM-18, F25-4-AF0531(4p)(CD-ROM), Jeju, Korea
 34. Yoku Inoue, Yoshitaka Minami, Junichi Muramatsu, Naoki Morisawa, Mikihiisa Ishihara, Yoshinobu Shimamura, Morihiro Okada and Hidenori Mimura, Unidirectional MWCNT sheet/epoxy composites, NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes, (July/2011), Cambridge, UK.
 35. Junichi Muramatsu, Morihiro Okada, Hidenori Mimura and Yoku Inoue, Strong MWCNT spun fibers by spinning millimeter scale MWCNT array, NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes, (July/2011), Cambridge, UK.

[図書](計 1件)

井上 翼ほか, William Andrew, Nanotube Superfiber Materials: Changing Engineering Design, 2012, 848

[その他]

ホームページ等

<http://cnt.eng.shizuoka.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

井上 翼 (INOUE, Yoku)

静岡大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 90324334

(2)研究分担者

島村 佳伸 (SHIMAMURA, Yoshinobu)

静岡大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 80272673

矢代 茂樹 (YASHIRO, Shigeki)

静岡大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 00452681