

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 16 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550244

研究課題名(和文)単層カーボンナノチューブ単結晶の固体構造形成機構の解明と高性能複合体への応用

研究課題名(英文)Preparation of SWNT single crystals by using crystallization from dilute solution and its application to the high-performance material

研究代表者

内田 哲也(Uchida, Tetsuya)

岡山大学・自然科学研究科・准教授

研究者番号：90284083

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：単層カーボンナノチューブ(SWNT)の固体構造形成過程の解明とその制御を目的とし、希薄溶液からのSWNTの結晶化を行った。その結果、明確な晶癖を示すSWNT単結晶が得られた。その構造の特徴を透過型電子顕微鏡で詳細に検討することにより、SWNTの結晶化機構を明らかとした。得られた知見をもとに、分散性に優れ、直線状(細さ数nm、長さ数百nm)のSWNT凝集体(SWNTナノフィラー)を作製し、複合体への応用を検討した。SWNTナノフィラーとポリビニルアルコールとの複合体フィルムを作製した。透明性と力学的性質に優れた複合体フィルムが得られた。SWNTナノフィラーの添加により、熱伝導率も向上した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we crystallized the single-walled carbon nanotube (SWNT) from dilute solution. The crystal growth model of SWNT was proposed by transmission electron microscopy (TEM) observation. Electron diffraction spots of SWNT crystals were observed more clearly than that of SWNT bundles. Morphology of SWNT crystal can be controlled by crystallization condition. Water-dispersible SWNT have been prepared by ultrasonication in H₂SO₄/HNO₃ mixture. SWNT nanofiller have been prepared by crystallization. Poly(vinyl alcohol) (PVA)/SWNT nanofiller composite films were prepared. Dispersion of SWNT nanofiller in the composite films were observed by transmission electron microscope. Significant improvement in the mechanical property was observed for these composite films.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学 ・高分子・繊維材料

キーワード：ナノチューブ 複合材料・物性 結晶成長 結晶化 ナノフィラー フィルム 弾性率 熱伝導率

1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ (single wall carbon nanotube, SWNT) は、炭素原子が二次元網目に結合したシートが筒状につながった中空繊維状の物質である(図 1)。その直径は約 1 ナノメートル(100 万分の 1 ミリ)であり、長さは数ミクロンから数十ミクロンにもおよぶ。最も強い炭素-炭素結合が網目状に繋がった構造であるため、その弾性率はダイヤモンドに近い値(1TPa~640GPa)であることが予想されている。また、熱の伝導効率が金属より高く、さらに構造によっては導電体にも半導体にもなりうるということが予想されており、多くの分野での応用が期待されている。しかしながら、これまで SWNT の優れた特性を完全に引き出し、実用化された例はほとんどない。その理由の一つは、SWNT 自身の凝集構造を制御できていないからである。SWNT は凝集性が非常に強いいため、bundle 状の凝集構造を形成することが一般的に知られている程度である(図 2: 太さ約 30nm の SWNT bundle 状凝集物、長さ方向に SWNT が配向)。本申請研究は、最も基本的で重要であるにもかかわらずこれまで明らかにされていなかった SWNT の固体高次構造形成の特徴を解明し、制御することを目的とした。そのため、希薄溶液からの結晶化により SWNT の単結晶を作製し、固体構造の特徴を検討した。さらに得られた SWNT 単結晶を用いて複合体を作製し、その物性、特に力学的性質を検討した。

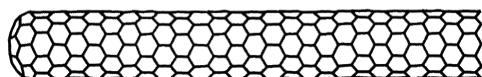


図 1 単層カーボンナノチューブ(SWNT)の模式図

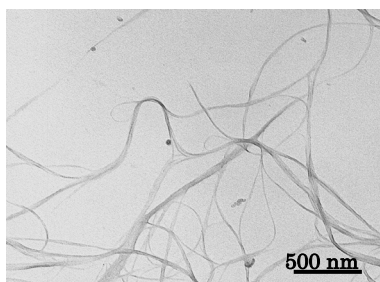
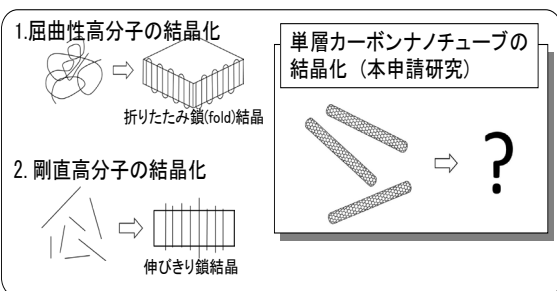


図 2 SWNT の bundle 状凝集物



2. 研究の目的

単層カーボンナノチューブ(SWNT)の固体高次構造形成過程の解明とその制御を目的とし、希薄溶液からの結晶化を行い、いわゆる「単層カーボンナノチューブの単結晶」を作製する。作製に当たっては、申請者がこれまで行ってきた「剛直で折れ曲がることのできない高分子の結晶化」の検討で得られた知見を活かし、長さを短く切断した SWNT を用いて、希薄溶液からゆっくりと結晶化させる。得られた SWNT 単結晶の形態、SWNT の凝集状態、結晶欠陥を透過型電子顕微鏡観察等により検討することで、SWNT 特有の固体高次構造の特徴を明らかにする。さらに得られた SWNT 単結晶 (SWNT ナノファイラー) を強化材に用いて、新しいタイプの高性能高分子複合体を作製する。

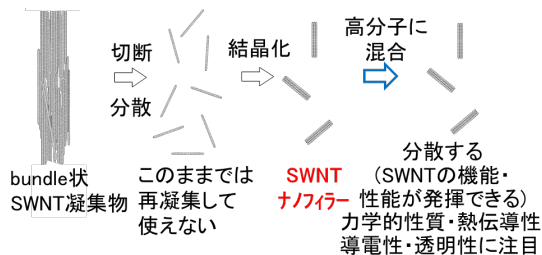
3. 研究の方法

(1) SWNT の希薄溶液からの結晶化

直径の異なる三種類(直径 1.0nm, 1.4nm, 2.0nm)の SWNT を使用した。SWNT を混酸(98wt%硫酸、69wt%硝酸)に加え、超音波照射を行い、長さを短く切断した。切断後の SWNT を N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)、または蒸留水に加えたのち、超音波照射し、SWNT を分散させ SWNT の希薄溶液を作製した(SWNT 濃度 5.0×10^{-3} wt%)。分散していない SWNT を取り除くために、この溶液を遠心分離にかけ上澄み液を取り出した。上澄み液に所定の溶媒(蒸留水、NMP、メタノール)を加え、結晶化条件を変化させた。それぞれの溶液を静置し、希薄溶液からの結晶化を行った。作製した結晶を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した。

(2) SWNT 単結晶 (SWNT ナノファイラー) を用いた複合体の作製と物性評価

SWNT を混酸(98wt%硫酸 : 69wt%硝酸 = 3 : 1)に加え、所定の時間超音波を照射した。その後、分散溶液から凝集、析出(結晶化)させることで SWNT 単結晶 (SWNT ナノファイラー) を作製した。得られた試料の形態を TEM で観察した。次に SWNT ナノファイラーを用い、ポリビニルアルコール (PVA) との複合体フィルムを作製した。そのフィルムを 3 倍に延伸した試料も作製した。フィルムの TEM 観察、引張試験、熱拡散率測定等を行った。



4. 研究成果

(1) SWNT の希薄溶液からの結晶化

切断処理後の SWNT は、NMP、蒸留水に対する分散性が向上した。切断後の SWNT(1.0nm)を NMP に超音波分散させた試料の走査プローブ顕微鏡(SPM)観察では、SWNT が一本あるいは数本凝集して(平均 4nm)存在しており、非常によく分散していることが分かった(図 3)。またその長さは 300nm 程度であった。この分散液を静置し、希薄溶液からの結晶化を行うと、30 日後に SWNT の析出が確認された。一方、この上澄み液に蒸留水を加えると、析出開始が 25 日と短くなった。それぞれの析出物を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した。25 日で析出した試料では、長さ 300nm、幅 100nm 程度の結晶性の凝集物が観察された(図 4)。この結晶の電子線回折像から、結晶中で SWNT は長さ方向(繊維軸方向)に並んで配向していることが分かった。すなわち、結晶の長さは SWNT の長さとも一致している。また 30 日で析出した試料は、前述の 25 日で析出した結晶よりも大きく成長していた(図 5)。電子線回折像より、結晶は SWNT の長さ方向とは垂直な方向(幅方向)に成長していることが分かった。これらの結果から、SWNT 結晶は、結晶の析出期間が長くなるにつれ、SWNT 一本一本が長さを揃えるようにして、SWNT の長さとは垂直な方向(幅方向)に成長していくことが分かった(図 6)。同様に切断後の SWNT(1.4nm)を蒸留水に超音波分散させ結晶化を行った。分散液を SPM で観察すると、SWNT が非常に細く分散していた(平均 7nm)(図 7a)。この溶液に蒸留水を加え静置すると 7 日、メタノールを加えると 49 日後と結晶の析出期間が変化した。それぞれ TEM 観察を行ったところ、49 日で析出した試料は、7 日で析出したものより大きく成長していた(図 7 b, c)。結晶の成長方向は SWNT の長さとは垂直な方向(幅方向)であり、前述した SWNT(1.0nm)の場合と同じであった。以上のことから、SWNT の直径によらず、結晶化の溶媒条件を変化させることで、結晶の析出期間が変化し、結晶の形態を制御できることが分かった。この方法を利用して SWNT ナノファイラーを作製し、複合体への応用を検討した。

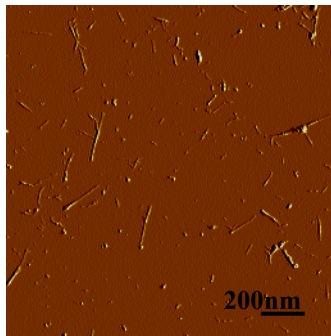


図 3 切断した SWNT の SPM 写真
細長い線に見えるものが一本の SWNT

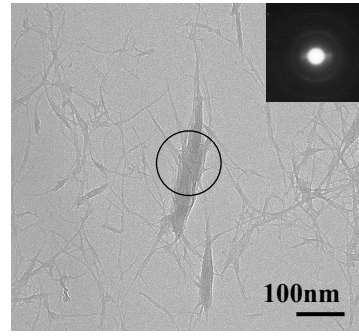


図 4 SWNT 単結晶の TEM 写真
(結晶化: 25 日)

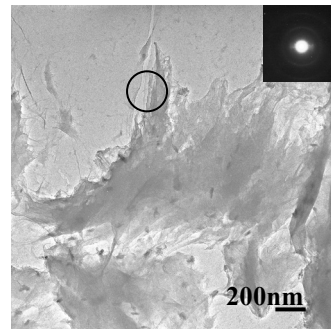


図 5 SWNT 単結晶の TEM 写真
(結晶化: 30 日)

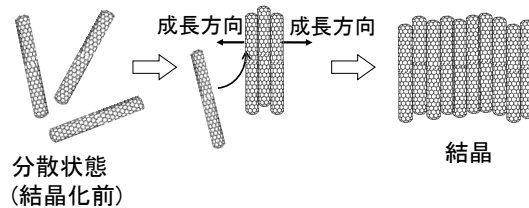


図 6 SWNT の結晶化モデル

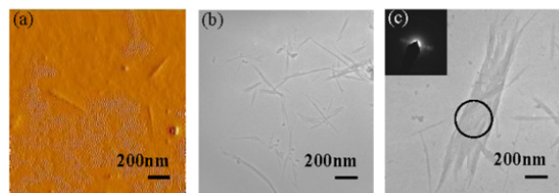


図 7 SWNT(1.4nm)の SPM および TEM 写真
(a)分散状態 (b)結晶化 7 日 (c)結晶化 49 日

(2) SWNT 単結晶 (SWNT ナノファイラー) を用いた複合体の作製と物性評価

未処理の SWNT (1.4nm) および本研究で作製した SWNT (1.4nm) ナノファイラーを水に加え超音波照射した試料の写真を図 8 に、またそれぞれの TEM 写真を図 9 に示す。SWNT ナノファイラーは水への分散性が優れることがわかった。また SWNT ナノファイラーは長さ約 400nm、幅約 10nm で絡み合いがほとんどない直線状の形態であることもわかった。種類の異なる SWNT でも同様の結果が

得られた。また SWNT ナノフィラーの太さ、長さは混酸中での超音波処理時間により制御できることもわかった。次に得られた SWNT ナノフィラーを用いて PVA との複合体フィルム (SWNT ナノフィラー濃度 0.1~0.5wt%, 厚み約 20 μ m) を作製した。得られた複合体フィルムは透明性を有していた (図 10 および 11)。またその複合体フィルム中で SWNT ナノフィラーは分散状態を維持していることが光学顕微鏡 (図 12) および TEM 観察 (図 13) で確認された。SWNT ナノフィラーを添加することで複合体フィルムの弾性率、面内方向の熱拡散率が向上することが分かった。また、3 倍に延伸した複合体フィルムの弾性率、面内(延伸)方向の熱拡散率がさらに大きく向上した。(表 1、表 2、表 3、図 14、図 15)

3 倍に延伸した複合体フィルムの物性向上の理由を明らかにするため、偏光ラマンスペクトルを測定した (図 16、図 17)。その結果、延伸方向に SWNT ナノフィラーが配向していることが明らかとなった。そのため、延伸方向の弾性率、および熱拡散率が向上したことがわかった。

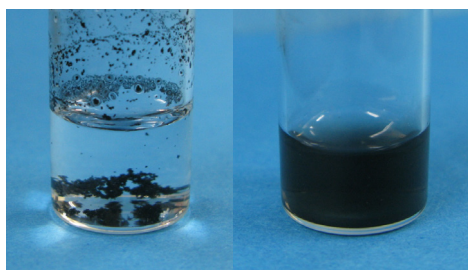


図 8 未処理 SWNT (左) と SWNT ナノフィラー水分散液 (右)

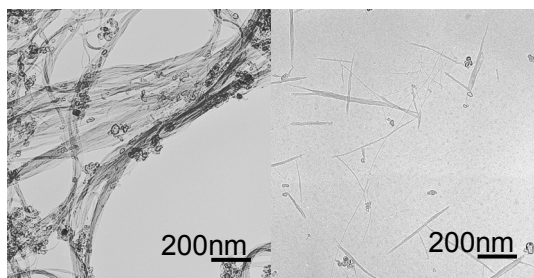


図 9 未処理 SWNT (左) と SWNT ナノフィラー (右) の TEM 写真

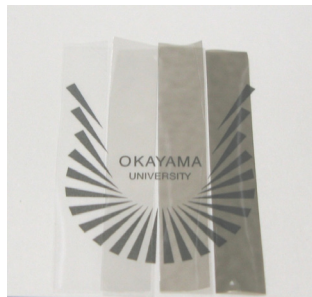


図 10 PVA フィルム (左端) と PVA/SWNT ナノフィラー複合体フィルム (SWNT0.1wt% (左から 2 番目), 0.3wt% (左から 3 番目), 0.5wt% (右端))

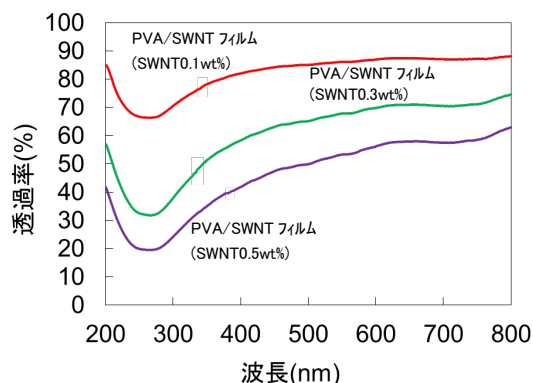


図 11 PVA フィルムと PVA/SWNT ナノフィラー複合体フィルムの可視光透過率

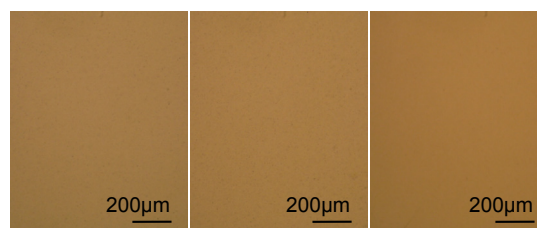


図 12 PVA/SWNT ナノフィラー複合体フィルムの光学顕微鏡写真 (左:0.1wt%、中央:0.3wt%、右:0.5wt%)

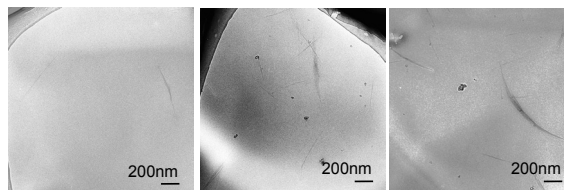


図 13 PVA/SWNT ナノフィラー複合体フィルムの TEM 写真 (左:0.1wt%、中央:0.3wt%、右:0.5wt%)

表 1 各フィルムの弾性率

フィルム	SWNT ナノフィラー 濃度 (wt%)	弾性率(GPa)
PVA	-	1.81 \pm 0.42
PVA/SWNT ナノフィラー	0.1	1.98 \pm 0.20
	0.3	2.08 \pm 0.57
	0.5	2.37 \pm 0.26
3 倍延伸 PVA	-	3.37 \pm 0.68
3 倍延伸 PVA/SWNT ナノフィラー	0.1	3.57 \pm 0.72
	0.3	4.45 \pm 0.45
	0.5	4.53 \pm 0.93

表 2 フィルムの熱拡散率

フィルム	SWNT ナノフ ィラー 濃度 (wt%)	測定 方向	熱拡散率 ($\times 10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
PVA	-	膜厚	0.16 \pm 0.01
		面内	0.34 \pm 0.05
PVA/SWNT ナノフィラ ー	0.1	膜厚	0.19 \pm 0.01
		面内	0.76 \pm 0.02
	0.3	膜厚	0.19 \pm 0.00
		面内	0.75 \pm 0.05
0.5	膜厚	0.15 \pm 0.01	
	面内	0.91 \pm 0.04	

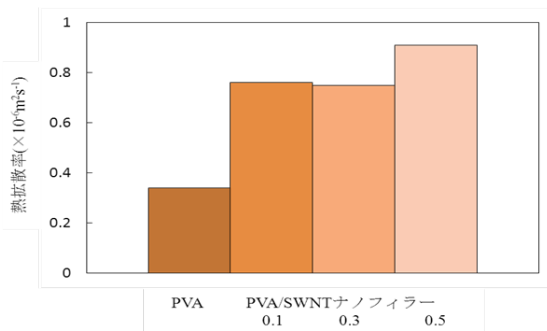


図 14 フィルムの面内方向熱拡散率

表 3 延伸フィルムの熱拡散率

フィルム	SWNT ナノフ ィラー 濃度 (wt%)	測定 方向	熱拡散率 ($\times 10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
3 倍延伸 PVA	-	膜厚	0.13 \pm 0.01
		面内	0.86 \pm 0.07
		水平	0.68 \pm 0.07
		鉛直	0.68 \pm 0.07
3 倍延伸 PVA/SWNT ナノフィラ ー	0.1	膜厚	0.13 \pm 0.01
		面内	0.98 \pm 0.27
	0.3	水平	0.85 \pm 0.23
		鉛直	0.85 \pm 0.23
3 倍延伸 PVA/SWNT ナノフィラ ー	0.3	膜厚	0.16 \pm 0.02
		面内	1.12 \pm 0.19
	0.5	水平	0.92 \pm 0.13
		鉛直	0.92 \pm 0.13
3 倍延伸 PVA/SWNT ナノフィラ ー	0.5	膜厚	0.16 \pm 0.02
		面内	1.74 \pm 0.53
	0.5	水平	1.01 \pm 0.23
		鉛直	1.01 \pm 0.23

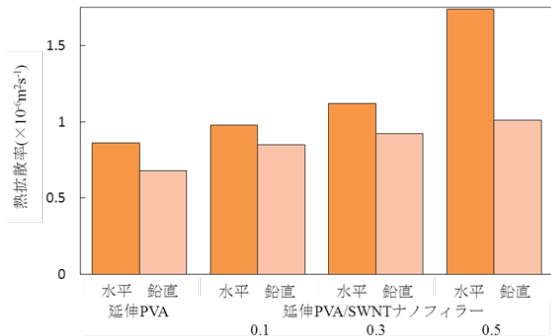


図 15 延伸フィルムの面内方向熱拡散率

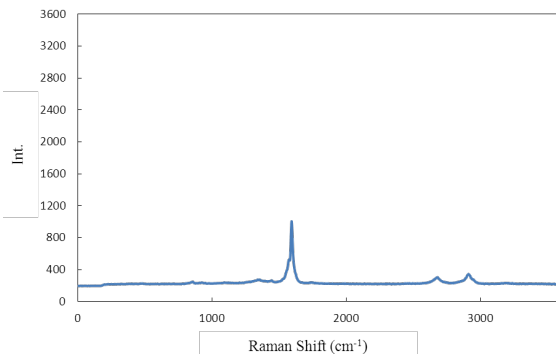


図 16 PVA/SWNT ナノフィラー複合体フィルムのラマンスペクトル(鉛直方向)

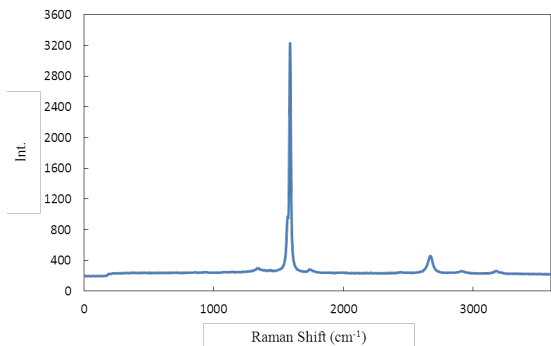


図 17 PVA/SWNT ナノフィラー複合体フィルムのラマンスペクトル(水平(延伸)方向)

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 3 件)

① Tetsuya Uchida,
Electron Microscope Observation and Structure Control of Single-Wall Carbon Nanotube Bundles, Single Crystals and Composites, Proc. Asian Textile Conference, Vol.12, 2013, S2OR 06-14

② H.G.Chae, X.Zhang, B.L.Min, T.Lu, T.V.Sreekumar, T.Uchida, S.Kumar,

Polymer/carbon nanotube composites: challenges and opportunities.,
Advances in Composite Materials,
Vol. 2, 2012, 19-29

③内田哲也, 津川直矢, 赤石卓也,
電子顕微鏡でみる単層カーボンナノチューブ(SWNT)/高分子複合体繊維およびSWNT単結晶の微細構造とその構造制御,
繊維学会誌, 67巻, 2011, 132-135

[学会発表] (計29件)

① Tetsuya Uchida, Electron Microscope Observation and Structure Control of Single-Wall Carbon Nanotube Bundles, Single Crystals and Composites, 12th asian Textile conference (ATC-12), 2013年10月25日, 中国、上海

②内田哲也ら、希薄溶液からの結晶化を利用した単層カーボンナノチューブの凝集構造制御、第62回高分子学会討論会、2013年9月12日、金沢

③内田哲也ら、高分散性を有する単層カーボンナノチューブナノフィラーの作製と複合体への応用、平成25年度繊維学会年次大会、2013年6月13日、東京

④内田哲也ら、単層カーボンナノチューブナノフィラーの作製とポリビニルアルコールとの複合体への応用、第62回高分子学会年次大会、2013年5月31日、京都

⑤内田哲也ら、単層カーボンナノチューブナノフィラーの作製とポリビニルアルコールとの複合体への応用、平成24年度繊維学会秋季研究発表会、2012年9月25日、福井

⑥内田哲也ら、希薄溶液からの結晶化により作製した単層カーボンナノチューブ結晶の微細構造電子顕微鏡観察、平成24年度繊維学会秋季研究発表会、2012年9月25日、福井

⑦内田哲也ら、単層カーボンナノチューブ(SWNT)をナノフィラーとして用いたPVA/SWNTフィルムの作製、H24年度高分子学会高分子討論会、2012年9月20日、名古屋

⑧内田哲也ら、単層カーボンナノチューブを用いたナノフィラーの作製と複合体への応用、平成24年度繊維学会年次大会、2012年6月07日、東京

⑨内田哲也ら、希薄溶液からの結晶化を利用したSWNTの凝集構造制御およびその微細構造電子顕微鏡観察、平成24年度高分子学会、2012年5月29日、横浜

⑩内田哲也、電子顕微鏡でみる単層カーボンナノチューブ(SWNT)/高分子複合体繊維およびSWNT単結晶の微細構造とその構造制御、岡山新材料技術融合フォーラム、2012年2月09日、倉敷

⑪Tetsuya Uchida, Morphology and Structure of Single-Walled Carbon Nanotube Bundles, Single Crystals and Composite fibers, 11th Asian Textile Conference, 2011年11月3日, Daegu, Korea

⑫内田哲也ら、カーボンナノチューブを核材として利用した剛直高分子の結晶化および形態制御、H23年度高分子学会高分子討論会、2011年9月28日、岡山

⑬内田哲也ら、希薄溶液からの結晶化を利用したSWNTの凝集構造制御およびその微細構造電子顕微鏡観察、H23年度高分子学会高分子討論会、2011年9月29日、岡山

⑭内田哲也ら、カーボンナノチューブを核材として利用した剛直高分子の結晶化および結晶形態の制御、平成23年度繊維学会秋季研究発表会、2011年9月8日、さぬき市

⑮内田哲也ら、単層カーボンナノチューブの結晶化による固体構造制御およびその微細構造電子顕微鏡観察、平成23年度繊維学会秋季研究発表会、2011年9月8日、さぬき市他14件

[図書] (計0件)

該当なし

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: カーボンナノチューブ集合体及びその製造方法

発明者: 内田哲也、大本崇弘

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願2012-257193

出願年月日: 2012年11月26日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

該当なし

[その他]

該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内田 哲也 (UCHIDA TETSUTA)

研究者番号: 90284083

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし