

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03895

研究課題名(和文) 高密度化無撚CNT系を用いた革新的超軽量高強度複合材料の開発

研究課題名(英文) Development of Innovative Ultra-Light Weighted and High Strength Composite using Densified Untwisted CNT

研究代表者

川田 宏之 (KAWADA, HIROYUKI)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：20177702

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではCNT単体の優れた機械的特性が十分に発揮された革新的高強度CNT系の創製を目的とし、乾式紡績法で作製した無撚CNT系の高強度化を行った。系を構成するCNT単体の強度評価および分子動力学解析によるCNT間相互作用力の評価によって、CNT系の高強度化にはCNT単体の高強度化とCNT間の荷重伝達効率の向上が必要であることを明らかにした。また、それに基づいて黒鉛化処理によるCNTの高純度化、CNT系と各種ポリマーとの複合化を行い、強度2.4 GPaのCNT系を創製した。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is to fabricate innovative high strength CNT yarns in which excellent mechanical properties of CNTs are fully demonstrated. Untwisted CNT yarns were fabricated by dry spinning method using a ceramics die. Strengthening constituent CNTs of the CNT yarn and improvement of the load transmission efficiency between the CNTs were revealed to be necessary for development of high strength CNT yarns by strength evaluation of a CNT and molecular dynamics method. Untwisted CNT yarns were purified by graphitization treatment and combined with polymers such as PVA and PAN, and their strength reached 2.4 GPa.

研究分野：複合材料工学

キーワード：カーボンナノチューブ 黒鉛化処理 ポリマー複合 分子動力学 強度評価

### 1. 研究開始当初の背景

次世代の機能性材料であるカーボンナノチューブ (CNT)は優れた熱伝導度および電気伝導度・機械的特性を有する無機材料として新たな利用技術が多方面で期待されている材料である。スーパングロース法等のCNT大量合成の工業化とともに、CNTをプラスチック基複合材料の強化材や機能性材料として応用する多くの研究が進められている。従来の研究は熱可塑性樹脂にCNTを混入する方法が主流であったが、樹脂等に添加できるCNTの量は表面積の関係上極めて微量でしかなく、またそれ自体が凝集してしまい、均一に分散できないという問題点が指摘され、このことがCNTを強化材として利用の際の大きな障害となっている。優れたCNTの特性を最大限に発揮させるようなCNTの利用技術は未踏のテーマである。

このような背景の中、CNTを用いて強化材にする研究例として、基板上に垂直配向したCNTを引出し1本の糸にする技術が開発されている。このプロセスは綿から糸を引き出す紡績作業をヒントとしており、100 μm程度の長さの多層カーボンナノチューブ(MWCNT)からCNT紡績糸(CNT糸)を作製している。これは個々のMWCNTがファンデルワールス力によって集束し、連続長繊維としての利用が可能となる技術である。CNT糸に関する研究では、糸を引き出す際に糸に撚り角を与える場合が一般的であり、撚り角とCNT糸強度の関係や合成されたMWCNTの長さに注目した研究が多数報告され、ここ数年間で急速な進歩を遂げている。しかし、CNT糸に関する現在までの研究では、優れたCNTの強度特性を発揮するには至っておらず、化学かつ力学分野を横断・融合し、基礎的研究を遂行することが望まれている。

### 2. 研究の目的

本研究では世界最高強度を有するカーボンナノチューブ (CNT)無撚糸の創成を目標とし、CNT無撚糸を強化材としたプラスチック基複合材料を成形・評価することを目的とする。CVD法でシリコン基板上に垂直に成長したCNTフォレストから微細径のダイスを通して多数本の多層CNT(MWCNT)を直径30~50 μm程度に束ねた連続強化繊維を作成し、それを強化材としプラスチック基複合材料を作成する。

以下に要約すると、1) MWCNTの熱処理・細線化処理を行い、CNT無撚糸の高強度化を検討する。2) 有機溶剤で希釈したポリビニルアルコールにてMWCNT間の結合力を向上させ、その効果を分子動力学的(MD)に検討し強化機構の解明を行う。3) 無撚CNT糸の強度発現のメカニズムをマイクロとマクロ的な観点から解明する。

### 3. 研究の方法

#### (1) CVD法によるMWCNTの合成と無撚

**CNT糸の紡績** 供試体として乾式紡績法で作製した無撚CNT糸を用いた。図1に無撚CNT糸紡績の概略図を示す。CNT糸の紡績元となる直径4 inchのCNTアレイは常圧化学気相成長法によってシリコン基板上に多層CNTを垂直成長させた。その際、アセチレンガス(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)を炭素源とし、基板上に電子ビーム蒸着で堆積させたFe被膜を触媒として用いた。本研究で用いた多層CNTは直径7~12 nm、平均層数7層、平均長さ492 μmであった。垂直成長CNTアレイの端部からピンセットを用いてCNTを引き出した。引き出されたCNT同士はファンデルワールス力によって一体化し、CNTウェブを形成する。その後、CNTウェブをセラミックス製ダイスに通すことで半径方向への圧縮力を加え、直径数十μmの無撚CNT糸を連続的に紡績した。図2にFE-SEMで観察した無撚CNT糸の側面図を示す。通常、乾式紡績法でCNT糸を作製する際には、引き出したCNTシートに撚りを加えて糸状に成形するが、無撚CNT糸は撚りを加えることなく作製するためCNT糸の長手方向へのCNT束の配向性が高く、CNTの一次元性が活かされた構造となっている。表1に本研究で用いた無撚CNT糸の代表的な諸元を示す。

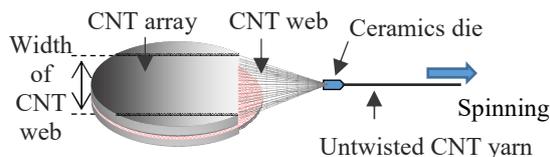


Fig. 1 Schematic diagram of the spinning process of untwisted CNT yarns.

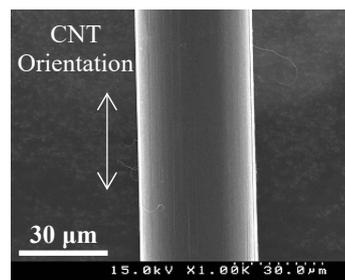


Fig. 2 SEM image of surface of untwisted CNT yarn. CNT bundles were highly oriented to the longitudinal direction of the yarn.

Table 1 Physical properties of untwisted CNT yarns.

Diameter μm	Liner density tex	Apparent density g/cm <sup>3</sup>
36.2	0.834	0.795

**(2) 黒鉛化処理による構成CNTの高純度化** 無撚CNT糸の紡績に使用したCNTアレイは常圧化学気相成長法にて合成され、その合成温度が低いことにより作製されたCNTにはアモルファスカーボン等の不純物や五

員環構造等の欠陥構造が多く存在する。そこで、紡績後の無撚 CNT 糸に対して黒鉛化処理を施し、不純物・欠陥構造の除去を行った。黒鉛化処理は小型超高温炉を用いて流速 2.0 l/min の Ar ガス環境下にて、2800°C/1h の条件で行った。昇温速度は約 6.6° C/min とした。

### (3) ポリマー複合 CNT 糸の作製

紡績した無撚 CNT 糸の高強度化を目的としてポリマー溶液を用いて CNT 糸の高密度化を行った。ジメチルスルホキシド (DMSO) を溶媒として、ポリ塩化ビニル (PVC), ポリビニルアルコール (PVA), ポリアクリル酸 (PAA) の 3 種類のポリマーをそれぞれ溶解させたポリマー溶液を用いて高密度化処理を行った。各ポリマー溶液の濃度は 7 wt.% とした。溶液に CNT 糸を 60°C で 3 h 浸漬させた。その後、有機溶媒を除去するため、オーブンを用いて CNT 糸を 150°C, 1 h で乾燥させた。

PVA と異なる樹脂系としてポリアクリロニトリル (PAN) と無撚 CNT 糸の複合化を行った。DMSO 中に PAN を溶解した濃度 7 wt.% の PAN/DMSO 溶液を作製した。CNT 糸の紡績工程において CNT ウェブを PAN/DMSO 溶液に浸漬した。その後、DMSO の蒸発および CNT, PAN の結晶性の向上を目的として CNT/PAN 複合糸に段階的に熱処理を加えた。大気環境下にて 200~300°C で耐炭化を行い、次に不活性ガス環境下にて 1000~1800°C で炭化処理を施した。最後に Ar ガス環境下にて 2000°C 以上で黒鉛化処理を行った。

### (4) CNT 糸および構成 CNT の機械的特性

**評価** 無撚 CNT 糸の機械的特性を評価するため、単繊維引張試験を行った。単繊維引張試験の試験片を図 3 に示す。接着剤を用いて紡績後の無撚 CNT 糸を一本台紙に固定し、標点間距離を 25 mm とした。試験片を精密万能試験機 (AG-100 N Xplus, Shimadzu) に取り付けた後、台紙を切断して引張速度 0.2 mm/min で準静的引張試験を行った。試験本数は各供試体において約 20 本とした。

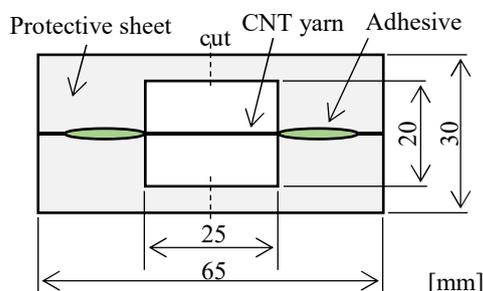


Fig. 3 Specimen used in single fiber tensile tests.

無撚 CNT 糸を構成する多層 CNT の機械的特性を評価するため、SEM 中で多層 CNT 単体の引張試験を行った。多層 CNT 単体は図 4 に示すように TEM 用グリッドを用いて、無撚 CNT 糸と同一の CNT アレイから引き出した CNT シートから取得した。その後、TEM

グリッドと逆側の CNT 端部を AFM 用プローブの先端に固定した。AFM プローブの土台が固定されたステージをピエゾモータによって約 15 nm/s で移動させることで CNT に引張荷重を加えた。CNT の破断荷重は CNT の引張破断直前の AFM プローブのたわみからフックの法則を用いて算出した。

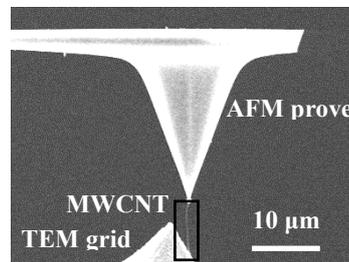


Fig. 4 Tensile test of CNT using the slope deflection method.

### (5) CNT 間相互作用力の分子動力学解析

糸を構成する CNT は糸断面に対して直交配列していると仮定し、糸の分子モデルを作成した。4 本の CNT を基本セルとし、x 方向、y 方向に周期境界条件を適用することで数百万本の CNT を模擬した。CNT 糸分子モデルの基本セルにおいて一本の CNT を周り三本の CNT から引き抜くことで、CNT 糸の引き抜け破断を再現した。基本セルサイズは 30 × 30 × 500 Å とし、カイラリティ (7 0) で長さ 150 Å の単層 CNT を 4 本配置した。CNT 間距離は 10 Å とした。CNT の分子内、分子間ポテンシャル関数には Organic ポテンシャルを用いた。基本セルにおいて CNT 3 本を固定して、残りの CNT 1 本を z 軸方向に 0.2 Å/fs で引き抜いた。その際、NTV アンサンブルを用いて、温度は 298 K とした。ポリマー溶液で高密度化した CNT 糸のモデルは CNT 間に各ポリマー分子を配置することで再現した。

## 4. 研究成果

### (1) 構成 CNT の高純度化と黒鉛化 CNT 糸の機械的特性

2800°C の黒鉛化処理によって CNT 糸の G/D 比は 1.2 から 10 倍以上増加し、原子空孔や五員環構造などの CNT の欠陥が除去されて結晶性が向上していることが確認された。図 5 に示すように黒鉛化処理前の CNT 表面にはアモルファスカーボンが多数存在し、CNT 本来の中空構造が観察できなくなっていた。また、多層 CNT を構成する各層の配列が乱れており、結晶性の低さが伺えた。一方、黒鉛化処理後の CNT ではアモルファスカーボンは除去され、CNT 本来の中空構造を確認することができた。また、多層 CNT の各層の乱れが改善され平行に配列していることが確認できた。これらはラマン分光分析の結果と一致しており、黒鉛化処理によって無撚 CNT 糸の高純度化がなされることが確認された。

図 6 に単繊維引張試験で得られた無撚 CNT

糸の応力ひずみ線図を示す。CNT 糸の強度は破断荷重を CNT 糸の外径から算出した断面積で除した値とした。黒鉛化処理により引張強度は 20~35%，ヤング率は 22~25%増加し、2800°C の黒鉛化処理によって無燃 CNT 糸の機械的特性が向上することが明らかとなった。黒鉛化処理による CNT 糸の機械的特性の向上は繊維径の減少による見かけの機械的特性の向上に加えて、構成 CNT の高純度化によるものと考えられる。強度を密度で除した比強度も黒鉛化によって増加しており、同一量の CNT が保持する荷重も黒鉛化によって高くなった。CNT 単体と同様にその集合体である CNT 糸についても 2200°C 以上の高温度域において、高純度化が効果的になされ機械的特性を向上させると考えられる。

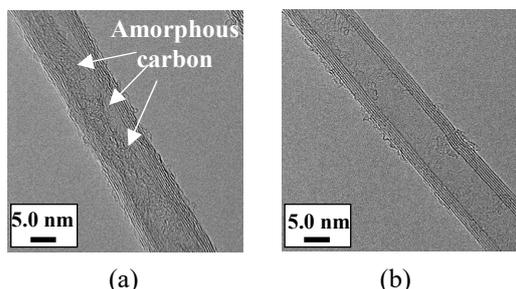


Fig. 5 Observation of MWCNTs: (a) As-grown MWCNT and (b) graphitized MWCNT.

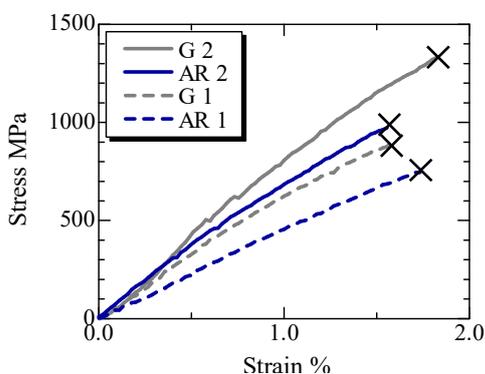


Fig. 6 Stress-strain curves of untwisted CNT yarns.

(2) 構成 CNT の機械的特性 CNT 単体の引張試験の結果、糸を構成する多層 CNT の平均引張強度は 8.97 GPa であった。CNT の理論強度は 100 GPa にも達するとされているが、無燃 CNT 糸を構成する CNT 単体強度はそれよりも大幅に低いことが明らかとなった。CNT 単体の破壊形態については、図 7 に示すように最外層から数層が引き抜けて破断する剣鞘破壊の割合が多い傾向にあった。剣鞘破壊を示す多層 CNT では CNT の層間に作用する力が小さく、最外層に加えられた荷重が内層まで伝達されていない。そのため、単体としての強度が低くなったと考えられる。また、紡績後の無燃 CNT 糸の強度は 1GPa 程度であるが、複合則的な観点から CNT 間の荷重伝達は不十分であると考えられる。

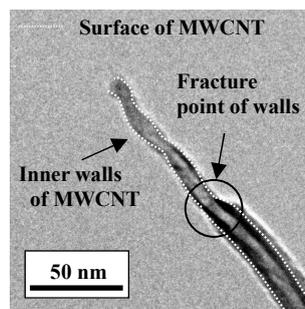


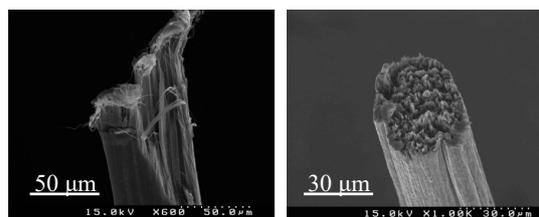
Fig. 7 Fracture morphology of MWCNT in tensile test.

### (3) ポリマー複合 CNT 糸の機械的特性

表 2 に単繊維引張試験で得られた無燃 CNT 糸の機械的特性を示す。紡績後の CNT 糸 (CNT yarn (a), CNT yarn (b)) では、直径が小さく密度の高い CNT yarn (b) の方が高強度であった。ポリマー溶液によって紡績後に後処理を行った CNT 糸では、用いるポリマーによって強度に与える影響に差異が生じた。PVC を用いた場合、CNT 糸の直径は増大し、未処理の CNT 糸を比較して強度は低下する結果となった。一方、PVA、PAA を用いた場合には、CNT 糸の直径は減少し、PVA では 234%、PAA では 159%強度が増加した。また、PVA や PAA を用いた場合には図 8 に示すように CNT 糸の破断形態が CNT 束の引抜けから CNT 束の破壊へと遷移していた。PVA および PAA を用いた場合、直径の収縮に伴って CNT 間距離が縮まり、CNT 間のファンデルワールス力が高まっていると予想される。また、破断形態の遷移から、導入したポリマーによって CNT 間の荷重伝達がなされていると考えられる。

Table 2 Mechanical properties of CNT yarns.

	Diameter μm	Strength GPa
CNT yarn (a)	57.7	0.58
CNT/PVC yarn	66.2	0.44
CNT/PVA yarn	38.5	1.94
CNT yarn (b)	36.3	0.90
CNT/PAA yarn	27.5	2.33



(a) CNT yarn (b) CNT/PVA yarn

Fig. 8 Fracture surfaces of CNT yarns.

(4) 分子動力学法による CNT 間相互作用力評価 表 3 に各系について CNT 糸の引張シミュレーションを行い、糸の PE の変化か

ら界面せん断強度を算出した結果を示す。まず、実際の CNT と同様にカルボキシル基が付与された CNT-COOH とポリマーの系について着目すると、PVA や PAA を用いた場合、PVC を用いた系と比較して界面せん断強度が高く、CNT の引抜きにより大きな力を要する結果となった。その結果、図 9 に示すような破断形態の遷移が生じたと考えられる。CNT 表面にカルボキシル基が存在しない場合の系について着目すると、PVA や PAA を導入ポリマーとした時の界面せん断強度はカルボキシル基が無くなることで低下することが確認された。これらのポリマーは側鎖にヒドロキシ基やカルボキシル基など、水素結合を形成しうる官能基を有することから、水素結合によって CNT 間の荷重伝達を生じていると考えられる。側鎖に官能基を持たず水素結合を形成しない PVC では CNT 側のカルボキシル基の有無による界面せん断強度の変化が小さい。

Table 3 Calculated interfacial shear strength.

	Interfacial Shear strength $\tau$ MPa
CNT-COOH/PVC	4.5
CNT-COOH/PVA	14.6
CNT-COOH/PAA	20.1
CNT/PVC	4.0
CNT/PVA	6.0
CNT/PAA	8.1

### (5) CNT/PAN 複合糸の機械的特性

図 9 に CNT/PAN 複合糸の機械的特性と処理温度の関係を示す。最終的に 2800°C にて黒鉛化を施した CNT/PAN 複合繊維を未処理の CNT 糸と比較すると破断応力が約 7.6 倍、弾性率は約 4.9 倍に増加した。この結果より、構成 CNT の高純度化や糸の高密度化が機械的特性の向上に寄与したことが示唆された。

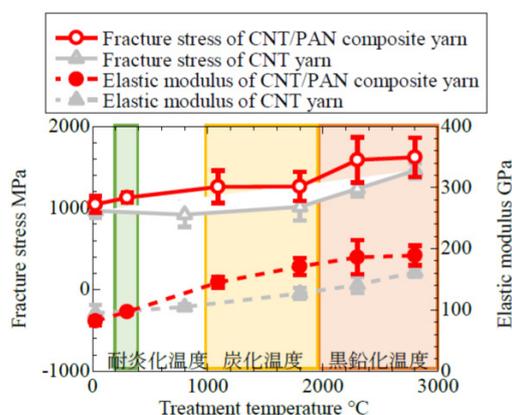


Fig. 9 Change in fracture stress and Young's modulus of CNT/PAN composite yarn according to treatment temperature.

PVA や PAA などの熱可塑性ポリマーと黒

鉛化 CNT 糸を複合化した場合、前節で示したように荷重伝達に水素結合を要するこれらのポリマーでは CNT 糸を高強度化することができない。一方、CNT/PAN 複合糸の系においては、熱処理によって PAN に六員環が形成されたことにより CNT の六員環との間に  $\pi$ - $\pi$  相互作用が新たに形成され、繊維内の荷重伝達率の向上に繋がったと考えられる。

### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

① 金太成, 林晏理, 二川秀史, 白須圭一, 山本剛, 橋田俊之, 細井厚志, 川田宏之, 無燃カーボンナノチューブ糸の機械的特性に及ぼす黒鉛化の影響と強度発現機構, 日本機械学会論文集, 査読有り, Vol.84, No.860, 2018, p.17-00585,

<https://doi.org/10.1299/transjsme.17-00585>, オープンアクセス

② 金太成, 酒井貴広, 星雄大, 二川秀史, 細井厚志, 川田宏之, 電気めっき処理によるカーボンナノチューブ/銅複合配線の創製および許容電流評価, 日本機械学会論文集, 査読有り, Vol.84, No.857, 2018, p.17-00313, <https://doi.org/10.1299/transjsme.17-00313>, オープンアクセス

〔学会発表〕(計 21 件)

① 林晏理, 十河和嘉, 金太成, 二川秀史, 細井厚志, 川田宏之, ポリマー処理および熱処理による高強度化無燃カーボンナノチューブ糸の作製, 第 42 回複合材料シンポジウム, 2017 年 9 月 14~15 日, 宮城。

② Taesung Kim, Hidefumi Nikawa, Atsushi Hosoi, Hiroiyuki Kawada, DEVELOPMENT OF UNTWISTED CARBON NANOTUBE YARN WITH HIGH STRENGTH BY HEAT TREATMENT, 17th European Conference on Composite Materials (ECCM17), June 26-30, 2016, Munich, Germany.

### 6. 研究組織

(1)研究代表者

川田 宏之 (KAWADA HIROYUKI)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号: 20177702

(2)研究分担者

細井 厚志 (HOSOI ATSUSHI)

早稲田大学・理工学術院・准教授

研究者番号: 60424800

荒尾 与史彦 (ARAO YOSHIHIKO)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号: 40449335