

平成 30 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05502

研究課題名(和文)多層CNTの構造制御：多層CNTは繊維強化プラスチックの強化要素となりうるか？

研究課題名(英文)Structural modification of multi-walled carbon nanotube: Is multi-walled carbon nanotube acceptable as a reinforcing agent in fiber-reinforced composites?

研究代表者

山本 剛 (Yamamoto, Go)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30436159

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：分子動力学手法により，MWCNTの層間に架橋結合を導入することで，最外層のCNTに負荷した荷重は内層のCNTに伝達することが示された。架橋結合を導入することで公称強度は向上し，さらには欠陥敏感性が改善することがわかった。MWCNTの力学的特性を支配する構造欠陥種を明らかにするとともに，熱処理を施すことで構造欠陥の低減が図られることを示した。2400度の温度条件で熱処理を行ったMWCNTは，未処理のものに比べて大きな有効強度とヤング率が得られた。複合材料においては，MWCNTの多重破断が発生する前に低い界面滑り抵抗に起因してMWCNTの引き抜け挙動を伴うまき裂が発生したことが理論的に示された。

研究成果の概要(英文)：It was revealed that by introducing the Frenkel pair type crosslinking between MWCNT layers, the tensile load applied to the outermost layer was effectively transferred to the inner CNT layers. Furthermore, introduction of such crosslinking led to the improvement in the nominal strength and the defect sensitivity. Structural defects which induced the failure of the MWCNTs were clarified through tensile-loading experiments of the individual MWCNTs with the aid of TEM observations. The structural changes observed after high temperature annealing led to modest impact on the nominal tensile strength of the MWCNTs, which was mainly attributable to incomplete removal of the structural defects by thermal annealing. For the composites made with epoxy polymer, it was theoretically shown that a main crack accompanied by the MWCNT pullout took place due to the lower interfacial sliding resistance prior to multiple failures of the MWCNT occurred.

研究分野：材料強度学，複合材料学

キーワード：カーボンナノチューブ 構造制御 複合材料 分子動力学

1. 研究開始当初の背景

炭素繊維強化プラスチック (CFRP) を機体・車体部材に使用することで飛躍的な軽量化に成功した航空機や自動車の登場は、輸送機器に重量変革をもたらし、二酸化炭素排出の削減に大きく貢献している。これは、炭素繊維の表面欠陥をサブミクロンからナノ寸法でコントロールすることによって達成された強度特性の向上により切り開かれたものである。高性能複合材料開発の研究展開において、現在も強化繊維の破壊特性の向上を追及する研究が世界規模で競争的に進められており、その先端材料に多層カーボンナノチューブ (MWCNT) が位置づけられている。

図 1a に示されるアーク放電法で合成された MWCNT は、その結晶性の高さに由来して内側のナノチューブに荷重を伝達する機構が存在しないために最外層のナノチューブのみが破断する破壊形態を呈する。この場合、内側のナノチューブは引張荷重を担わないために MWCNT の見掛け強度・弾性率は小さい。一方、図 1b で例示される CVD 法で合成された MWCNT は、その乱れた結晶構造により内側のナノチューブに荷重を伝達する機構を有しているものの、欠陥の多さに起因して見掛け強度・弾性率は小さい (Yamamoto et al, Carbon, 66, 2014, 219-226. 山本ら, 炭素ナノチューブの機械的特性, 日本複合材料学会誌, 40, 2014, 255-259)。

MWCNT は、現在の高性能炭素繊維の機械的特性を超える高いポテンシャルを有しているものの、ナノ素材であるためにその構造制御ならびに力学的特性評価は容易ではなく、十分な研究は行われてこなかった。

2. 研究の目的

MWCNT の有するポテンシャルを複合材料開発に活用すべく研究を進める中で、MWCNT に高温熱処理または電子線照射処理を用いることで、MWCNT の層間荷重伝達を担う架橋結合の程度を制御できることを発見し、その結果、見掛け強度・弾性率の向上が達成されることを明らかにしている (Yamamoto et al, Carbon, 66, 2014, 219-226)。これにより、MWCNT は新しいクラスの繊維強化プラスチックの強化要素となり得る可能性が導かれたが、MWCNT のナノ構造と力学的特性との関係の解明ならびに MWCNT 強化プラスチック複合材料の開発に適した配向性を有する長尺 MWCNT への応用が課題となっていた。

本研究では前述の検討課題を解決するために、以下に示す 3 つの研究課題に取り組む。(課題 1) MWCNT のポテンシャル強度の解明と目指すべきナノ構造の発見、(課題 2) 配向 MWCNT の構造制御と破壊特性評価、(課題 3) MWCNT 複合材料の創製と設計指針の構築。(課題 1) では、分子動力学法を用いることで、MWCNT に潜在する最大見掛け強度・弾性率の解明と目指すべき MWCNT のナノ構造を明らかにする。(課題 2) では、課題 1 で得られた

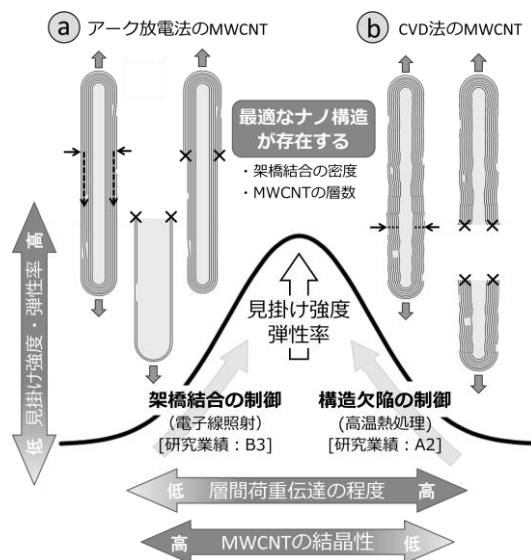


図 1 これまでに得られた知見の概要 (Yamamoto et al, Carbon, 66, 2014, 219-226)

知見を複合化に用いる長尺 MWCNT に応用する。(課題 3) では、MWCNT の高充填化の達成に加えて MWCNT の構造制御が配向 MWCNT 複合材料の特性向上に有効であることを実証する。

3. 研究の方法

(課題 1) MWCNT の潜在ポテンシャル強度の解明と目指すべきナノ構造の発見: 分子動力学法を用いることで MWCNT のナノ構造と見掛け強度・弾性率との関係を明らかにするとともに、実験研究で目指すべきナノ構造を発見する。理想的な結晶構造を有する MWCNT に対して Frenkel pair 型の層間架橋結合を導入することで、MWCNT の見掛け強度・弾性率に及ぼす MWCNT の層数ならびに架橋結合の密度 (単位原子数当たりの架橋結合の数) の影響を明らかにする。加えて、最外層のナノチューブに負荷した引張荷重を内側のナノチューブに最も効率的に伝達する架橋条件を発見する。

(課題 2) 配向 MWCNT の構造制御と破壊特性評価: 実験手法による MWCNT の構造制御は、長尺 MWCNT からなるシート状の配向 MWCNT 試料を用いて行う。供試体として用いる配向 MWCNT 試料は現有の熱 CVD 装置を用いて合成する。本研究で合成した長尺 MWCNT には、主にその合成温度の低さに起因して屈曲型構造欠陥、不連続型構造欠陥ならびに残留金属触媒大別される構造欠陥が含まれていることを確認している (Shirasu et al, Mechanical Engineering Journal, 4, 2017, 17-00029)。したがって、次に示す 3 つの配向 MWCNT の構造制御のための合成・評価に関する研究を行う。(2-1) 高温熱処理による炭素原子の再配列特性を活用した MWCNT の構造欠陥の除去、(2-2) ラマン分光法や電子線回折法などを用いた MWCNT のナノ構造評価、(2-3) SEM 内に設置した in-situ ナノ特性評価システムによる MWCNT 単味の力学的特性評価。

(課題 3)MWCNTRP 複合材料の創製と設計指針の構築：(課題 2)にて行う構造制御を施した配向 MWCNT を用いた MWCNTRP 複合材料を作製することで MWCNT 構造制御技術の検証を行うとともに MWCNT を高充填させた複合材料創製の設計指針を構築する. 具体的には, 配向 MWCNTRP 複合材料の機械的特性ならびに破壊機構に及ぼす MWCNT 構造制御の影響を明らかにする. 特に, MWCNT 単味の見掛け強度と MWCNTRP 複合材料の引張強度を軸とするグラフを作成し, 構造制御の効果を検証する. また, MWCNT の添加量と機械的特性との関係性を評価するとともに, 破壊機構に関する理論的な裏付けまで行う.

4. 研究成果

(課題 1)MWCNT の潜在ポテンシャル強度の解明と目指すべきナノ構造の発見：2 層のナノチューブからなる [50, 0] [41, 0] MWCNT に対して, その層間に Frenkel pair 型の架橋結合を導入することで, 最外層のナノチューブのみに負荷した荷重は架橋結合を介して内層のナノチューブに伝達することが示された. この種の層間架橋結合を有する 2 層カーボンナノチューブの破壊様式ならびに力学的特性に及ぼす架橋結合密度(総原子数面積当たりの結合数)の影響を検討した. Frenkel pair 型の荷重伝達構造を層間に導入することで, ヤング率を大幅に低下させることなく MWCNT の公称強度を, 欠陥を含まない MWCNT と比べて向上させることに成功した(図 2). 加えて, 架橋結合密度が小さな条件では, 最外層のみが破断を生じる剣-鞘型の破壊様式

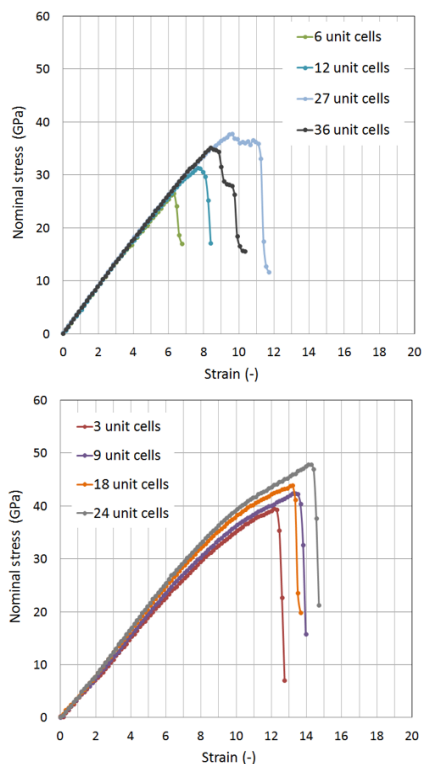


図 2 異なる架橋結合密度を有する MWCNT の応力-ひずみ曲線：(上)0.7%, (下)2.2%

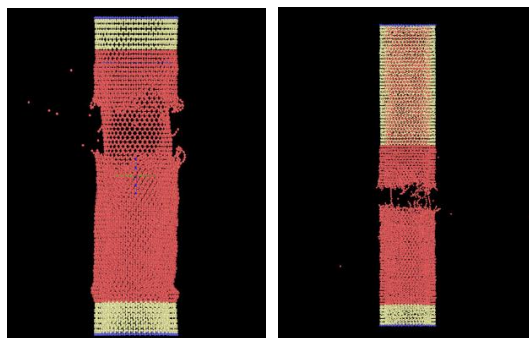


図 3 (左)剣-鞘型と(右)全層型の破断様式

であったが, 架橋密度が約 3%より大きな条件では, 破壊様式は剣-鞘型から全層破断型へ変化することが示された(図 3). 最外層に楕円型の空孔欠陥を有する MWCNT の破壊様式ならびに力学的特性に及ぼす架橋結合密度の影響を調査した. 架橋結合のない未欠陥の MWCNT では, 空孔欠陥を起点にき裂が進展し, 未欠陥の MWCNT と比べて大幅に公称強度が低下することがわかった. 一方, 架橋結合を有する MWCNT は, 最外層に負荷した荷重を内層の CNT が荷重を担持することに起因して, 架橋結合のない MWCNT と比べて公称強度が向上することがわかった.

(課題 2)配向 MWCNT の構造制御と破壊特性評価：現有の配向 CNT 合成装置を用いて合成した MWCNT には, 屈曲型構造欠陥, 不連続型構造欠陥ならびに残留金属触媒が含まれていることがわかった(図 4). これらの構造欠陥が MWCNT 単味の機械的特性に及ぼす影響を

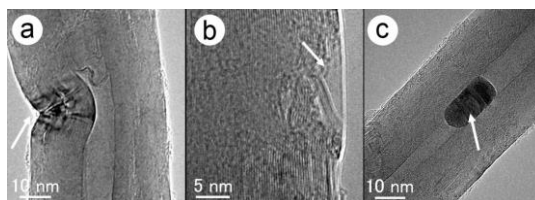


図 4 熱 CVD 法で合成した MWCNT に含まれる主な構造欠陥. (a) 屈曲型構造欠陥, (b) 不連続型構造欠陥ならびに (c) 残留金属触媒

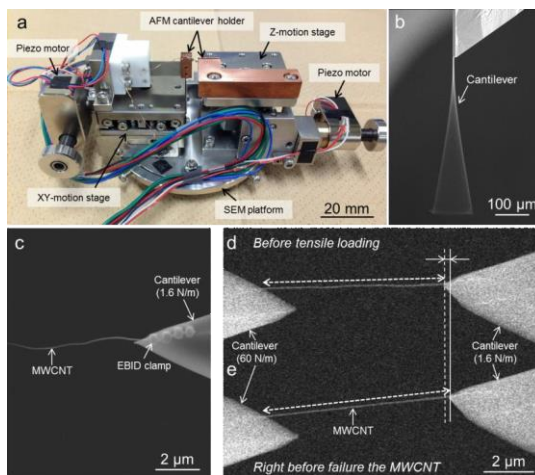


図 5 SEM 内に設置した in-situ ナノ特性評価システムと機械的特性評価の概要

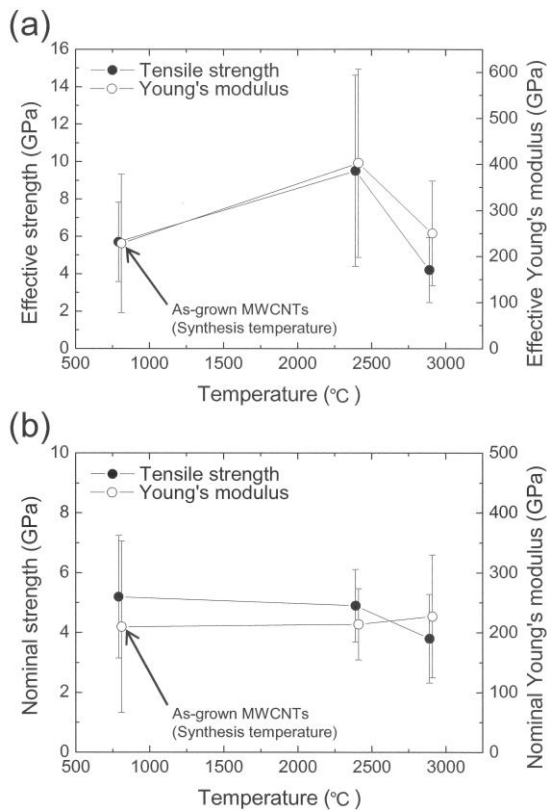


図6 MWCNTの熱処理温度と機械的特性の関係

評価する目的で、未処理のMWCNTに加えて2400°Cと2900°Cの温度条件で熱処理を行った試料を対象にした欠陥種・欠陥密度ならびに引張強度・ヤング率・破断ひずみの評価を行った。MWCNT単味の機械的特性評価には、SEM内に設置したin-situナノ特性評価システムを用いて行った(図5)。熱CVD法で合成したMWCNTに熱処理を行うことで、残留金属触媒は完全に除去することができたものの、屈曲型構造欠陥ならびに不連続型構造欠陥は高温熱処理を施すことで低減したもののすべてを取り除くことは困難であった。2400°Cの温度条件で熱処理を行ったMWCNTは、未処理のMWCNTに比べて大きな有効強度ならびにヤング率を有しているものの、熱処理温度が2900°Cに至るといずれも低下する様子が観察されており、MWCNTの強度特性を向上させる最適なナノ構造が存在することが示された。本研究で実験に供した未処理のMWCNTはいずれも全層で破断を生じた様子が観察されている。一方、2400°Cと2900°Cで熱処理を行ったMWCNTでは、剣-鞘型と全層型の両種の破断形態が観察されており、それらのMWCNTの破壊は、屈曲構造欠陥または不連続構造欠陥において発生することがわかった。単一ワイブル分布に基づく公称強度のばらつき(ワイブル係数)は2.7程度であり、既往の報告例と概ね同じ程度であった。加えて、一般的な炭素繊維と比べてその値は大きいことがわかった(Shirasu et al, Mechanical Engineering Journal, 4, 2017, 17-00029)。

(課題3)MWCNTRP 複合材料の創製と設計指針の構築：未処理ならびに熱処理を施したMWCNT配向シートを用いて、図7に例示される0-30%のMWCNT体積含有率を有する配向MWCNTRP複合材料の作製を行い、機械的特性と破壊機構の評価を行った。MWCNTRP複合材料のヤング率ならびに引張強度は、MWCNT体積含有率の増加に伴い概ね線形的に向上する様子が観察される。熱処理を施したMWCNTシートを用いた複合材料の引張強度ならびにヤング率は、未処理のMWCNTシートを用いた複合材料に比べてそれぞれ約1.1倍と約1.7倍に向上した。課題2で取得したMWCNT(210 GPa)とエポキシ樹脂のヤング率を用いることでMWCNTRP複合材料のヤング率をよく表現できることがわかった(図8a)。一方、複合材料の引張強度の実験値と混合則に基づく計算値の間には大きな差異が認められる(図8b)。複合材料の破壊機構について検討したところ、MWCNT-エポキシ界面の剥離に起因した主き裂が発生したことにより複合材料の破壊が生じている可能性が示唆された。本研究で作製した複合材料のMWCNT添加量の増加に伴う破断ひずみの低下傾向は、理論解析(Nishikawa et al. Model. Simul. Mater. Sci. Eng., 16, 2008, 055009)に基づく界面剥離が進展するひずみの値の低下傾向と概ね一致していることがわかった(図9)。加え

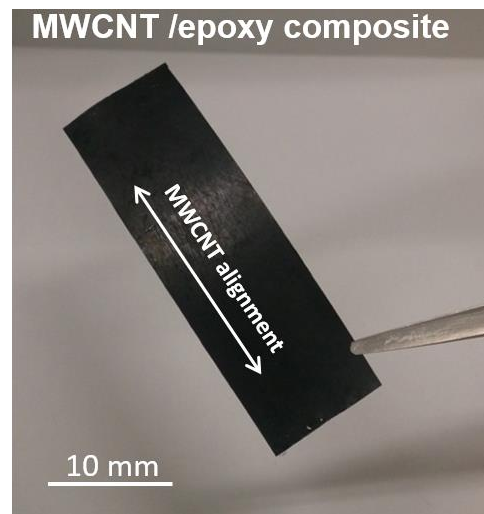


図7 構造制御を施したMWCNTを用いたMWCNTRP複合材料

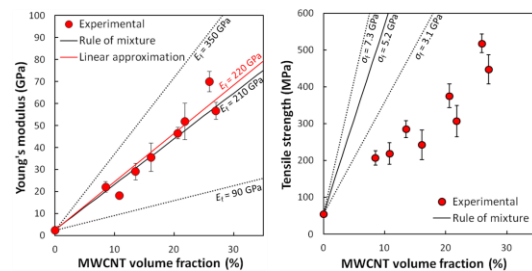


図8 配向MWCNTRP複合材料のMWCNT体積含有率と(左)ヤング率ならびに(右)引張強度との関係

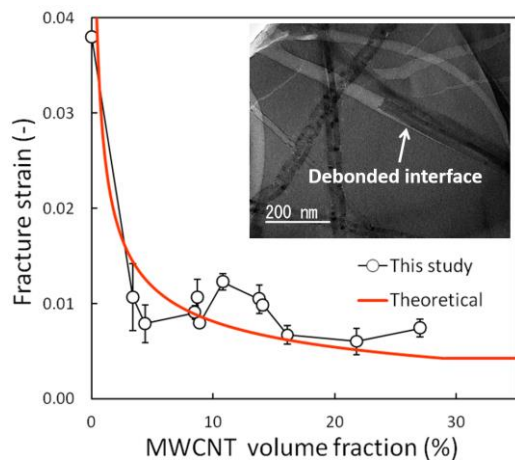


図 9 配向 MWCNTRP 複合材料の破断ひずみと MWCNT 体積含有率との関係

て、複合材料の破断ひずみは MWCNT 単味のそれ比べて低いことから、MWCNT の多重破断が発生する前に界面の低い滑り抵抗に起因して MWCNT の引き抜け挙動を伴う主き裂が発生したことが示された。

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 8 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, 無撚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, 査読有, 日本機械学会論文集, Vol. 84, 2018, 17-00585.
DOI: 10.1299/transjsme.17-00585
- ② Keiichi Shirasu, Itaru Tamaki, Takamichi Miyazaki, Go Yamamoto, Raman Bekarevich, Kaori Hirahara, Yoshinobu Shimamura, Yoku Inoue, Toshiyuki Hashida, Key factors limiting carbon nanotube strength: Structural characterization and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes, Mechanical Engineering Journal, 査読有, Vol. 4, 2017, 17-00029.
DOI: 10.1299/mej.17-00029
- ③ Keiichi Shirasu, Go Yamamoto, Yoku Inoue, Toshio Ogasawara, Yoshinobu Shimamura, Toshiyuki Hashida, Development of large-movements and high-force electrothermal bimorph actuators based on aligned carbon nanotube reinforced epoxy composites, Sensors and Actuators A: Physical, 査読有, Vol. 267, 2017, 455-463.
DOI: 10.1016/j.sna.2017.10.051
- ④ Keiichi Shirasu, Akihiro Nakamura, Go Yamamoto, Toshio Ogasawara, Yoshinobu Shimamura, Yoku Inoue, Toshiyuki Hashida, Potential use of CNTs for production of

zero thermal expansion coefficient composite materials: An experimental evaluation of axial thermal expansion coefficient of CNTs using a combination of thermal expansion and uniaxial tensile tests, 査読有, Composites Part A, Vol. 95, 2017, 152-160.

DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.12.027

- ⑤ 玉木格, 白須圭一, 宮崎孝道, 山本剛, Raman Bekarevich, 平原佳織, 島村佳伸, 井上翼, 橋田俊之, 多層カーボンナノチューブの強度・破壊特性評価と構造欠陥の影響に関する研究, 査読有, 日本機械学会論文集, Vol. 83, 2017, 16-00283.

DOI: 10.1299/transjsme.16-00283

- ⑥ 白須圭一, 中村彰宏, 山本剛, 小笠原俊夫, 島村佳伸, 井上翼, 橋田俊之, 多層カーボンナノチューブにおける軸方向線膨張係数の温度依存性に関する研究(配向カーボンナノチューブ/エポキシ複合材料の線膨張測定に基づく手法), 査読有, 日本機械学会論文集, Vol. 82, 2017, 16-00228.

DOI: 10.1299/transjsme.16-00228

- ⑦ Keiichi Shirasu, Akihiro Nakamura, Go Yamamoto, Toshio Ogasawara, Yoshinobu Shimamura, Yoku Inoue, Toshiyuki Hashida, Preparation and performance evaluation of electrothermal actuators using aligned carbon nanotube reinforced epoxy composites, 査読有, Mechanical Engineering Journal, Vol. 3 (4), 2016, Article ID: 15-00607.

DOI: 10.1299/mej.15-00607

- ⑧ Keiichi Shirasu, Go Yamamoto, Itaru Tamaki, Toshio Ogasawara, Yoshinobu Shimamura, Yoku Inoue, Toshiyuki Hashida, Negative axial thermal expansion coefficient of carbon nanotubes: Experimental determination based on measurements of coefficient of thermal expansion for aligned carbon nanotube reinforced epoxy composites, 査読有, Carbon, Vol. 95, 2015, 904-909.

DOI: 10.1016/j.carbon.2015.09.026

[学会発表] (計 13 件)

- ① Keiichi Shirasu, Luqman Hakim Bin Mat Yusoff, Go Yamamoto, Toshiyuki Hashida, Evaluation of fracture and mechanical properties of carbon nanotubes by means of uniaxial tensile testing method, 1st CUHK-TU Joint Workshop on Advanced Materials and Manufacture, 2018.
- ② Luqman Hakim Bin Mat Yusoff, 白須圭一, 山本剛, 橋田俊之, 一軸引張り試験によるカーボンナノチューブの変形・破壊特性の評価に関する研究, 日本機械学会東北学生会第 48 回学生員卒業研究発表講演会, 2018.

- ③ Keiichi Shirasu, Itaru Tamaki, Go Yamamoto, Toshiyuki Hashida, Preparation of multi-walled carbon nanotubes and evaluation of their mechanical properties, 2nd USTB-TU Joint Workshop on Advanced Materials and Manufacture, 2017.
- ④ Itaru Tamaki, Keiichi Shirasu, Takamichi Miyazaki, Go Yamamoto, Raman Bekarevich, Kaori Hirahara, Yoshinobu Shimamura, Yoku Inoue, and Toshiyuki Hashida, Evaluation of tensile properties of multi-walled carbon nanotubes synthesized by chemical vapor deposition, Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength 2016 (APCFS2016), 2017.
- ⑤ 白須圭一, 玉木格, 山本剛, 橋田俊之, 配向カーボンナノチューブ/エポキシ複合材料の線膨張係数に及ぼすカーボンナノチューブの結晶性の影響, 第42回複合材料シンポジウム, 2017.
- ⑥ 白須圭一, 山本剛, 橋田俊之, 配向カーボンナノチューブ/エポキシ複合材料を用いた熱駆動バイモルフアクチュエータの開発, プラスチック成形加工学会第28回年次大会, 2017.
- ⑦ 玉木格, 白須圭一, 山本剛, 橋田俊之, 多層カーボンナノチューブの熱処理による構造制御とその材料特性評価に関する研究, 日本機械学会東北支部第52期総会・講演会, 2017.
- ⑧ 宮浦拓人, 中村陽文, 白須圭一, 山本剛, 橋田俊之, 水潤滑下におけるカーボンナノチューブ/アルミナ複合材料の摩擦・摩耗特性評価に関する研究, 日本機械学会東北学生会第47回学生員卒業研究発表講演会, 2017.
- ⑨ Keiichi Shirasu, Go Yamamoto, Toshiyuki Hashida, Evaluation of carbon nanotube strength for application to composite materials, 13th International Conference and Exhibition on Advanced Materials and Nanotechnology, 2017.
- ⑩ Keiichi Shirasu, Takuto Miyaura, Go Yamamoto, Toshiyuki Hashida, Friction and wear properties of carbon nanotube/alumina composites under water lubricated conditions 21th International Conference on Composite Materials, 2017.
- ⑪ Keiichi Shirasu, Go Yamamoto, Toshiyuki Hashida, Preparation and characterization of carbon nanotube composites, USTB-TU Joint Workshop on Advanced Materials and Manufacture, 2016.
- ⑫ 中村彰宏, 白須圭一, 玉木格, 山本剛, 橋田俊之, 配向カーボンナノチューブ/エポキシ複合材料の熱膨張特性評価とその応用に関する研究, 日本機械学会東北支部第51期総会・講演会, 2016.
- ⑬ 白須圭一, 中村彰宏, 山本剛, 小笠原俊

夫, 島村佳伸, 井上翼, 橋田俊之, 配向カーボンナノチューブ複合材料の熱膨張測定に基づくカーボンナノチューブの軸方向線膨張係数の実験的評価とその温度依存性に関する研究, 日本機械学会東北支部第52期秋季講演会, 2016.

[図書](計3件)

- ① Keiichi Shirasu, Go Yamamoto, Daniel Nelias, Toshiyuki Hashida, InTech open access publisher, Mechanical and fracture properties of carbon nanotubes, 2018, 89-108.
- ② 白須圭一, 山本剛, 橋田俊之, シーエムシー出版, CNT/エポキシ複合材料を用いた熱バイモルフ, 実用化に向けたソフトアクチュエータの開発と応用・制御技術, 2017, 66-77.
- ③ Keiichi Shirasu, Go Yamamoto, Toshiyuki Hashida, InTech open access publisher, Application of aligned carbon nanotube-reinforced polymer composite to electrothermal actuator, 2016, 375-392.

[その他]

山本研究室 web ページ

http://www.plum.mech.tohoku.ac.jp/yamamoto_lab/

6. 研究組織

(1)研究代表者

山本 剛(YAMAMOTO, GO)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号:30436159