

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 5 月 23 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01341

研究課題名(和文)革新的合成法による無撚CNT繊維強化複合材料の創成と高強度化

研究課題名(英文) Development and high strength of non-twisted CNT fiber reinforced composite material by innovative synthetic method

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) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では高強度無撚CNT系の創製を目的とし、これまでにCNTの合成条件検討やCNT紡績糸作製条件の最適化、ポリマー含浸(PAA/DMSO処理)による無撚CNT系の高強度化を行い、無撚CNT系の機械的特性の向上を検討した。また、薄層・細径なCNTを原料として、基板法から得られるCNT紡績糸の強度ならびに湿式紡績手法により作製されたCNT系の各種物性値評価及び高強度化のための処理条件検討を行った。CNT系の破壊形態に基づく強度予測モデルを構築し、その妥当性評価及びCNT系の高強度化条件の検討を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義は、これまでポリアクリルニトリルを原系材料とした炭素繊維に対して、ナノ材料である合成されたカーボンナノチューブ(CNT)を用いて新たな高強度繊維を開発し、高強度化のいくつかの手法を提案し、その強度発現メカニズムを解明することにある。これは従来の連続体力学に立脚したCNT紡績糸の強度予測が適用できる事象に加え、一方で新たに分子間力を考慮した力学モデルを援用して説明を試みる内容となっている。また、今後来るべく脱炭素社会や水素を主燃料とするパラダイムシフトに大いに貢献できる内容となっている。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to develop high-strength untwisted CNT yarn, and so far, we have examined CNT synthesis conditions, optimized CNT spun yarn production conditions, and increased the strength of untwisted CNT yarn by polymer impregnation (PAA / DMSO treatment). To improve the mechanical properties of untwisted CNT yarn. In addition, using thin-walled and small-diameter CNTs as raw materials, we evaluated the strength of CNT spun yarns obtained by the substrate method, evaluated various physical properties of CNT yarns produced by the wet spinning method, and examined the treatment conditions for increasing the strength. It was. We constructed a strength prediction model based on the fracture morphology of CNT yarn, evaluated its validity, and examined the conditions for increasing the strength of his CNT yarn.

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 強度特性 CVD法 強度発現メカニズム 分子間力

## 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。産総研で推進されているスーパーグロース等の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行われている。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ある。またそれ自体が凝集し、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を複合材料の強化材として利用する際の大きな障害となっている。

このような背景の中、CNTを用いて紡糸する研究例として、Jiangらは基板上に垂直配向したCNTを引出し1本の糸にする研究成果を世界で初めて報告している。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 $\mu$ m程度の長さの多層カーボンナノチューブからCNT紡績糸(CNT糸)が成形されている。この成形法は個々のCNTがファンデルワールス力によって集束し、ナノカーボンであるCNTが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、引き出す際に糸に撚り角を与えて成形する手法が一般的で、撚り角とCNT糸強度の関係や合成されたCNTの長さ注目した研究が多数報告されている。しかし、CNT糸の強度はCNT単体が全体の強度に及ぼす影響、CNT糸の密度、CNT同士の相互作用などが関係していて複雑である。またCNT糸の破壊メカニズムが未解明であり、CNT単体本来の強度が十分に発揮されていない等の問題がある。これらの問題点を化学・材料工学かつ応用力学的分野を横断・融合させて体系的に調べ、CNT単体の強度を最大限に発揮させるための研究を遂行する必要がある。

## 2. 研究の目的

本研究では、世界最高の剛性と強度を有するCNT無撚糸の創成(強度5GPa、弾性率250GPa)とそれを強化繊維として用いた複合材料を開発することを目的としている。撚り角のないCNT無撚糸の研究例は世界初の試みである。また、CNTの合成法の確立を基礎として、ナノ材料に官能基を付与し界面制御を行うことによってCNT糸の高強度化を目標としている。ナノ材料の均一分散に関して、大量のCNTを母材中に充填させて強化材として利用する場合は、CNTの表面積が途轍もなく大きくなってしまい高含有率の複合材が成形できない。このことが障害となっていて、強化材としての利用技術は未踏の問題とされている。

## 3. 研究の方法

### (1)革新的合成法によるCNTの合成法の確立とCNT単体の強度評価

CNT 無撚糸の強度は合成された CNT 単体の強度に依存する。多層 CNT は構造欠陥を有しており、熱処理によって欠陥が修復される。また CNT の最外層のみが荷重を伝達し、結果として剣鞘破壊を生じることも知られている。従って、CNT 単体の高強度化は最重要課題である。本研究では CVD 法による化学気相成長の条件と成形後の熱処理条件を検討し、CNT フォレストにて紡糸可能である合成条件を触媒の種類、触媒のサイズ、合成温度、キャリアガスの種類と流量の最適化などを中心に探査する。さらに、合成された CNT 単体の強度を SEM 中の引張試験によって確認する。

この際、CNT 単体の強度を、1) CNT の直径と層数、2) CNT のカイラリティの変化、3) 熱処理温度（結晶化度）との関係性について調査する予定である。最終的には、高強度化を目指す合成条件は 1) で指摘した層数を少なくした径の細い CNT (Few wall CNT) の合成が効果的であると考えている。一方、これまでの研究により現状の CNT は TEM 観察により層構造の乱れやアモルフォスカーボンが層の周辺に堆積していることが分かっていて、2800 の黒鉛化処理を施すと、高純度化やアモルフォスカーボンの除去が確認されている。本研究では熱処理温度を変化させた実験を行うことにより、処理温度と引張強度の関係性を調査し、強度に関して最適な熱処理温度を求める予定である。

## (2) 高密度化処理の最適化と分子動力学的評価

CNT 無撚糸は基板上に合成された CNT フォレストからダイスを通して作製する。この手法は申請者のグループによって考案された手法であり、世界で唯一の紡糸方法である。本研究では、紡糸後の CNT 無撚糸の高強度化に有効な以下の 2 つの方法を検討する。1) 有機溶剤であるジメチルスルホキシド(DMSO =  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ )にて希釈したポリビニルアルコール(PVA)中に CNT 無撚糸を含浸・乾燥させる方法。この処理はファンデルワールス力に加えて CNT 間の結合力が水素結合にて促進されることを利用したもので、CNT 無撚糸を強化材とした複合材料の高密度化に極めて有効な手段と評される (PVA/DMSO 処理)。2) ポリアクリロニトリル(PAN)溶液に CNT 無撚糸を浸漬させ、熱処理を施す方法。これは - 相互作用によって繊維同士が接近し高密度化され、残留 PAN によって空隙が充填される。PAN による結合力の強化は、新たな高密度化処理方法として期待できる。以上の 2 つの処理方法で得た実験を基に PVA/DMSO 処理(水素結合)や PAN の浸漬による - 相互作用の有効性ならびに高強度化メカニズムを分子動力学的手法(MD)によって解明する

## 4. 研究成果

初めに、高強度な CNT 無撚糸の作製を目的に、CNT 無撚糸を構成する CNT 単体の物性値に着目し、CNT の合成条件の検討と CNT 単体の物性値評価、異なる CNT で構成された CNT 無撚糸の機械的特性評価を行った。CNT は多数の層で構成された筒状の形態をしているが、分子動力学(MD)法を用いた CNT 単体の定性的な理論強度計算を行った結果、CNT は薄層かつ細径であるほど機械的特性が向上することが示唆された。これをもとに、従来の 5-10 層、外径 10 nm の CNT と本年度合成した 3-8 層、外径 7.4 nm の薄層・細線

な CNT について、それぞれ走査電子顕微鏡(SEM)内で引張試験を行った結果、薄層・細線なほど CNT 単体の機械的特性が向上する傾向が得られ、解析結果と一致した。またそれぞれの CNT で構成された CNT 無撚糸についても、従来の CNT 無撚糸と比較して、薄層・細線な CNT で構成された CNT 無撚糸が機械的特性に優れる結果が得られた。

次に、無撚 CNT 糸の更なる高強度化を目的として、従来の 5-10 層、直径が 10 nm の CNT 及び 1-5 層、直径が 5.6 nm の薄層かつ細径な 2 種類の CNT について、それぞれ CNT 単体及び高密度化処理を施した無撚 CNT 糸の機械的特性評価を行った結果、CNT の薄層化・細径化に伴い CNT 単体、CNT 糸の強度が共に向上し、CNT 単体及び CNT 糸の尺度係数はそれぞれ 11.1 GPa、2.43 GPa となった。また無撚 CNT 糸に対しコーミング処理及び延伸処理を行った結果、CNT の配向性向上に伴う強度の向上が確認された。更に実験的に得られた CNT の物性値や強度及びそのばらつき、分子動力学(MD)法を用いた解析により得られた界面せん断強度を Curtin モデルに適用した結果、2 種類の無撚 CNT 糸の実験値と傾向が一致し、また実験値との相対誤差が 6-17%の精度で CNT 糸の強度予測が可能であることが確認された。

最後に、湿式紡績法によって e-DIPS で合成された CNT を紡績した糸を用いて、基板法との違いについて検討することを試みた。しかし、分散された CNT がほぼ SWCNT であるにも関わらず、十分な強度特性を発揮するには至らなかった。以上のように、多種多様な CNT 紡績糸の強度発現メカニズムに関して、CNT 糸の主な破壊要因である CNT 間の滑りと CNT の破断の 2 種類のうち、CNT 間の滑りによって破断する際の強度予測モデルを提案することを行った。これより、マクロ物性である CNT 紡績糸の強度予測およびミクロ的な各種物性値が CNT 糸の強度に与える影響を評価することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 OKUMO Kouichi, TAKAHASHI Yui, KIM Taesung, NIKAWA Hidefumi, HOSOI Atsushi, KAWADA Hiroyuki	4. 巻 85
2. 論文標題 Functionalization and strengthening of graphitized untwisted carbon nanotube yarn with hot mixed acid treatment	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Transactions of the JSME (in Japanese)	6. 最初と最後の頁 19-00029
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1299/transjsme.19-00029	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 金大成, 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	4. 巻 84
2. 論文標題 無撚カーボンナノチューブ系の機械的特性に及ぼす黒鉛化の影響と強度発現機構	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 日本機械学会論文集	6. 最初と最後の頁 17
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1299/transjsme.17-00585	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件／うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Kazuyoshi Sogo, Naruki Hisaji, Kazuhiko Takahashi, Hirotaka Inoue, Yasuhiko Hayashi, Atsushi Hosoi, Hiroyuki Kawada
2. 発表標題 Reducing diameter and layers of CNTs and impregnating with PAA solution for fabrication of high strength CNT yarn
3. 学会等名 International Mechanical Engineering Congress & Exposition (IMECE) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Naruki Hisaji, Kazuyoshi Sogo, Kouichi Okumo, Kazuhiko Takahashi, Keiichi Shirasu, Atsushi Hosoi, Hiroyuki Kawada
2. 発表標題 Selection of synthesis conditions for improving mechanical properties of untwisted CNT yarn
3. 学会等名 1st Russia-Japan Joint Workshop on Composite Materials (RJCM-1) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 十河和嘉, 林晏理, 金太成, 細井厚志, 川田宏之
2. 発表標題 PAN含浸と熱処理による高強度CNT系の作製
3. 学会等名 日本複合材料学会第44回日本複合材料シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Taesung Kim, Hidefumi Nikawa, Atsushi Hosoi, Hiroyuki Kawada
2. 発表標題 Effect of intermolecular force on mechanical properties of CNT/polymer composite yarn
3. 学会等名 The 5th International Conference on Nanomechanics and Nanocomposites (ICNN5) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kouichi Okumo, Tae Sung Kim, Kazuhiko Takahashi, Atsushi Hosoi, Hiroyuki Kawada
2. 発表標題 CVD synthesis of few-walled carbon nanotubes for creating high-strength untwisted carbon nanotube yarn
3. 学会等名 2018 2nd International Conference on Mechanical Engineering and Applied Composite Materials (MEACM2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 奥茂洗一, 金太成, 高橋和彦, 細井厚志, 川田宏之
2. 発表標題 高強度無燃 CNT 系の創製に向けた薄層 CNT 合成条件の検討
3. 学会等名 日本機械学会 機械材料・材料加工部門 第26回機械材料・材料加工技術講演会(M&P2018)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 久司成輝, 奥茂洸一, 金太成, 高橋和彦, 細井厚志, 川田宏之
2. 発表標題 無燃CNT系の高強度化に向けた合成条件の選定及び機械的特性評価
3. 学会等名 第10回日本複合材料会議 (JCCM-10)
4. 発表年 2018年 ~ 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	白須 圭一 (Shirasu Keiichi) (20757679)	東北大学・工学研究科・准教授  (11301)	
研究分担者	荒尾 与史彦 (Arao Yoshihiko) (40449335)	早稲田大学・理工学術院・准教授  (32689)	
研究分担者	細井 厚志 (Hosoi Atsusshi) (60424800)	早稲田大学・理工学術院・准教授  (32689)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------