

平成22年6月25日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19310081
 研究課題名（和文） 電気泳動法によるカーボンナノチューブ・ポリマー高強度エレクトロニクス材料の開発
 研究課題名（英文） Study on High-Strength and Electronic Materials with Carbon Nanotube and Polymer composite using Dielectrophoresis
 研究代表者
 唐 捷 (TANG JIE)
 独立行政法人物質・材料研究機構・材料信頼性萌芽ラボ・グループリーダー
 研究者番号：80354158

研究成果の概要（和文）：本研究では、従来の偶発的な作製プロセスと異なる、我々が開発した簡単かつ再現性の極めて高い新しいプロセスである電気泳動法を進展させ、ナノチューブ（CNT）糸の新しい応用及び新性質を探索した。特に CNT 糸の基礎物性探索と共に、CNT 糸の複合化技術を確立し、高密度・高配向 CNT ファイバ及びシートポリマー複合材料作製のためのプロセス技術として開発した。また、CNT をベースとしたロボット用高性能アクチュエータ材料及び生物用電極を創製した。さらに、カーボンや CNT 糸の性質に関する基礎理論計算を行い、実験の解釈と物性予測を行った。

研究成果の概要（英文）：Continuous long carbon nanotube fibers with good mechanical stiffness and strength are highly desirable for use in composite materials. We have established a reliable and high throughput dielectrophoretic method to fabricate carbon nanotube fibrils at room temperature. It is very promising that these highly conductive fibrils will have wide applications as conductive composite, especially in integrated circuits and biological, energy application areas.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2008年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2009年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
年度			
年度			
総計	13,300,000	3,990,000	17,290,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：カーボンナノチューブ、導電ポリマー、複合材料、エレクトロニクス材料、高強度材料

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ（CNT）は、カーボンでできた直径が nm サイズの円筒状の細長い材料。CNT は直径と長さの比が 1000 倍以上

もある“細い糸”と考えることができる。CNT は、円筒形の立体構造として様々ならせん構造を持ち、またその構造に依存して電気的性質が変化するという著しい特徴を持っている

る。高い強度、電気伝導性、熱伝導性など、従来の材料にみられない優れた特性を持ったため、現在ナノテクノロジーを支える中心的な素材として世界的な注目を集めており、多様な製品への応用が期待される。

一方、CNTは、現在、比強度が最も高いCFRPコンポジットの10~100倍高強度のコンポジットやナノチューブ結晶化材料の開発を可能にする革新的な構造材料素材である。これをスマート材料素材の観点からみると、さらに魅力的で、高強度特性に加え、アクチュエータ機能、自己修復機能、高熱伝導性、低摩擦係数などの機能や特性を併せ持つ画期的な素材である。

CNTは軽量(0.89g/cm³)、高強度(50GPa以上)、高剛性(1TPa)など、さらに、アクチュエータ機能として理論比発生応力 ≈ 6.4 GPaを持ち、高導電性、高熱伝導性などの従来材料にない機能をもつ。航空・宇宙飛行体や高速輸送体、ロボット等の最先端技術分野を一変させる次世代の素材であり、新型集積回路の基盤材にも期待されている。しかしながら、このような優れた特性・機能はCNT単体(単層及び多層ナノチューブやナノチューブ束など)のものであり、これまでに材料化されたものでは、その優れた特性・機能はほとんど発現されていない。現在行われているCNTを母材高分子等に練り込む方法では、CNTの特性・機能は生かされず、母材の特性・機能を改良させる程度の効果しか期待されない。

2. 研究の目的

本研究の目的は我々がこれまでに開発した**電気泳動法によるCNT制御技術**により、高純度・高配向性を持つCNT束とポリマーの複合化を行い、導電性かつ高強度を持つ新型導電性プラスチック材料や強化材料の応用を展開することである。

CNTは様々な特性を制御することがいまだに困難であるにも係わらず、やはりその微細な構造は応用へ魅了してやまない。従来、CNTの配置制御は偶発的な方法により行われることが多かったが、しかし、我々はこれまでの研究により、**電気泳動法を利用することで、簡単かつ再現性の極めて高いCNTの配置制御プロセスの開発に成功した**。この成功により、任意の径と長さを持つCNTの束、即ちCNTストリングが、簡単に作製できる可能性が出てきた。我々は、この研究成果をさらに進展させ、このようなCNTストリングの応用及び新機能を探索する。CNT単体の特性・機能を材料として発揮させることが最終目標である。

3. 研究の方法

われわれはこれまで行った研究により、電気泳動法を応用することでCNT束を金属チッ

プの先端に付着させ、CNTプローブを作製することに成功した。この制御法は、従来の方法と比較して(1)特殊な環境が不要、(2)再現性が極めて高い、(3)配向性が高い、(4)形状制御が容易、(5)同時に多数のプローブ作製が可能という多くの特徴を持っている。これらの特徴により、必要に応じて様々な金属・ナノチューブプローブを作ることが可能であることから、大量生産に向く技術として有望である。これにより、従来困難とされていたCNTの配向制御が容易に行うことが可能となった。また、チップの引っ張り速度等を変化させることで、CNTの長さを直径の1000倍以上まで容易に制御可能であることがわかった。さらに、CNTプローブ形成の機構についても理論的解析を行ったところ、CNTが電界により、分極、泳動し、電場勾配により配向することもあわせて明らかにした。今回の研究課題では、この研究成果をさらに進展させ、このようなCNTストリングの応用及び新機能を探索する。

4. 研究成果

本研究に先駆けて、我々は従来の偶発的なCNTプローブの作製ではなく、簡単かつ再現性の極めて高い電気泳動法を利用した新しいプロセスの開発に成功した。この成功により、任意の径と長さを持つCNTの束、即ちCNTストリングが、簡単に作製できる可能性が出てきた。本研究ではこの研究成果をさらに進展させ、ナノチューブプローブの応用及び新性質の探索も試みた。

本研究では、主に下記のような成果をあげることができた。

- (1) CNTストリングの基礎物性を解明し、作製と応用を行った。
- (2) CNTストリングの複合化技術の確立、高密度・高配向CNTファイバおよびシートポリマー複合材料の作製のためのプロセス技術として開発した。
- (3) CNTをベースとしたロボット用高性能アクチュエータ材料及び生物用電極を創製した。
- (4) カーボンに関する基礎理論計算及びCNTストリングの性質に関するシミュレーションをした。

これらの詳細を以下に述べる：

0

① 微小な長繊維化CNTの糸の力学測定法の確立

われわれは電気泳動法で簡単かつ制御しやすい長繊維化CNTの糸の作製に成功した。それにより、軽量・高強度・導電性CNT・ポリマー複合材料の作製を進めているが、微小な長繊維化CNTの糸の力学測定法の確立が必要である。普段使われている顕微力学測定法はCNT糸の測定に対して、試料のサイズが小さすぎ

て使いにくい。それで、原子間力プローブ顕微鏡を用いて、長繊維化CNT束のヤング率の測定を試みた。直径が100nmのCNTバンドルの強度は250GPaであり、普通のカーボンファイバ増強材料より強度が4倍高くなったことを解明した。これから進めたいCNT・ポリマー複合材料の開発について、明るい道が示されたと考えられる。この結果に基いて、軽量・高強度・導電性CNT・ポリマー複合材料の作製プロセスを確立し、性質評価を進めている

② カーボンナノチューブ糸が変形の理論予測

また、CNT糸が変形した場合の構造や電気的性質の変化を第一原理理論を用い原子配列及び電子構造の観点から調べ、圧力に対し非常に敏感でありまた、ナノチューブの種類により性質が大きく変わることがわかった。

③高配向のCNT集積体としての長尺ファイバ作製プロセスを開発した

本研究では、高導電性及び高熱伝導生をもつ軽量・高強度・高弾性の構造用あるいはコンポジット素材と成る、高配向のCNT集積体としての長尺ファイバ作製プロセスを開発した。そのため、①電気泳動法による金属チップ先端へのCNT束の集積・成長機構を明確にする、②ファイバ化に影響する諸因子（純水中のCNT束の濃度、サイズ・形状等）を最適化する、③長尺ファイバ作製システム及び作製プロセスの開発を行った。我々は2層液電極技術を用い、表面分散剤を添加することなどにより、電気泳動法を用いて、CNT分散液から、CNTが相互に密着し、結晶状に方向の揃ったファイバを作製することに成功した。図1に、電気泳動法で作製したCNTファイバの電子顕微鏡写真とCNT間の回折パターンを示す。このファイバの弾性率は、265GPaで、これは世界のチャンピオンデータである。電気泳動法による高性能カーボンナノチューブファイバの実用化を目指して、長尺ファイバ作製法を開発し、エンドレスのファイバを作製できる技術としている。

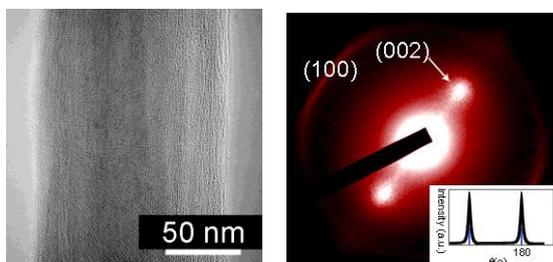


図1 電気泳動法によるCNTファイバSEM像と電子顕微鏡回折像

④ CNTファイバのナノセンサーへの応用

また、CNTファイバプロセスの制御によって作製したCNTファイバはグラファイトの電気的性質と類似し、かつハイキャパシタンスCNTファイバ(150F/g)の作製に成功した。従来の同様なCNTファイバのキャパシタンス20-44F/gと比べて、遥かに向上した。単層CNT単体のキャパシタンスは180F/gであることから、我々が作製したCNTファイバはCNT単体の特性が十分に生かされている。その結果、英文誌に発表した。(Nano 3(11), 3679 (2009))。さらに、ポリマーの被覆によって、絶縁性を得るプロセスの制御を進めている。

⑤ CNTをベースとしたロボット用高性能アクチュエータ材料を創製する。

多層カーボンナノチューブをポリピロールに分散させることにより、引っ張り強度は16.1MPaに向上させることができた。これは、ポリピロールの7.7MPa、NSFI添加ポリピロールの1.9MPaによりはるかに高い。なお、破断伸びは27.5%と高水準を維持できた。アクチュエータ機能は、伸縮率20%以上あること、計測した弾性率から最大発生応力は16MPa相当になることを確認した。

本研究では、CNTを中心としてナノ材料についてその応用に向けた研究を行い、その優れた性質を実用材料へと応用する端緒を開くことができた。特に高性能CNTファイバ作製のプロセスを確立し、CNT複合材料の性能向上が期待することができ、他の材料開発の一段の進展へと結びつくと考えられる。また、生物・エネルギー分野への応用・発展に寄与することが出来たと考えられる。

なお、研究成果の詳細な内容は刊行論文に記載されている。

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13件)

- ① Q. Cheng, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya, L.-C. Qin and J. Tang, „Electrodeposition of MnO₂ on Carbon nanotube Thin Films as Flexible Electrodes for Supercapacitors”, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **35**, 2010 (in press), 査読有
- ② J. Ma, J. Tang, H. Zhang, N. Shinya, L.-C. Qin, “Ultra-thin Carbon Nanotube Fibrils of High Electrochemical Capacitance”, *ACS Nano* 3(11), 3679 (2009), 査読有
- ③ Y. Hou, J. Tang, H. Zhang, Q. Cheng, Y. Feng and J. Liu, “Functionalized

- Few-Walled Carbon Nanotubes for Mechanical Reinforcement of Polymeric Composites”, ACS NANO, 査読有, Vol.3, No. 5, 2009, 1057~1062
- ④ H. Zhang, J. Tang, P. Zhu, J. Ma and L.-C. Qin, “High tensile modulus of carbon nanotube nano-fibers produced by dielectrophoresis”, CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 査読有, Vol.478, 2009, 230~233
- ⑤ J. Ma, J. Tang, H. Zhang, N. Shinya and L.-C. Qin, “Ultra-thin carbon nanotube fibrils of high electrochemical capacitance”, ACS NANO, 査読有, Vol.3, No.11, 2009, 3679~3683
- ⑥ H. X. Peng, F. X. Qin, M. H. Phan J. Tang, L. V. Panina, M. Ipatov, V. Zhukova and A. Zhukova, “Co-based magnetic microwire and field tunable multifunctional macrocomposites”, Journal of Non-Crystalline Solids, 査読有, Vol.355, 2009, 1380~1386
- ⑦ D. Cheng, T. Sasaki, J. Tang and L.-C. Qin, “Effect of Deformation on the Electronic Structure of a Single-Walled Carbon Nanotube Bundle”, Physical Review B, 査読有, 77, 2008, 125412-1~10
- ⑧ K. Kato, K. Ishioka, M. Kitajima, J. Tang, R. Saito and P. Hrvoje, “Coherent phonon anisotropy in aligned single-walled carbon nanotubes”, NANO LETTERS, 査読有, Vol.8 Nr.10, 2008, 3102~3108
- ⑨ H. Zhang, J. Tang, Z. Lin, B. An and L.-C. Qin, “Atomic force microscopy measurement of the Young’s modulus and hardness of single LaB6 nanowires”, APPLIED PHYSICS LETTERS, 査読有, Vol.92 Nr.17, 2008, 173121-1~3
- ⑩ D. Chen, T. Sasaki, J. Tang and L.-C. Qin “Effect of Deformation on the Electronic Structure of a Single-Walled Carbon Nanotube Bundle”, PHYSICAL REVIEW B, 77, 2008, 125412, 査読有
- ⑪ C. Masuda, Y. Nishimiya and J. Tang, “Fabrication of Carbon Nanotube(MWCNT) Reinforced Aluminum Alloy Matrix Composite”, Advanced Metallic Composites and Alloys for High Performance Applications, 2007, 査読有, 115~118
- ⑫ M. Pumera, M. Cabala, K. Veltruska, I. Ichinose and J. Tang, “Nanoprecise Spontaneous Coating of Carbon Nanotubes with a Europium Hydroxide Layer”, CHEMISTRY OF MATERIALS, 査読有, Vol.19 Nr.26 2007. 6513~6517
- ⑬ M. Pumera, B. Smid, X. Peng, D. Golberg, J. Tang and I. Ichinose, “Spontaneous Coating of Carbon Nanotubes with an Ultrathin Polypyrrole Layer”, CHEMISTRY-A EUROPEAN JOURNAL, 査読有, Vol.13 Nr.27, 2007, 7644~7649
- [学会発表] (計12件)
- ① Q. Cheng, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya, L.-C. Qin, J. Tang, “Electrodeposition of MnO₂ on Carbon Nanotube Thin Films as Flexible Electrodes for Supercapacitor”, 第19回日本 MRS 学術シンポジウム, 2009/12/07 - 2009/12/09, 横浜市情報文化センター, 横浜市, 日本
- ② J. Ma, J. Tang, H. Zhang, N. Shinya, V. Yu and L.-C. Qin, “Highly conductive thin carbon nanotube fibrils fabricated by dielectrophoresis”, 米国材料学会 2009 年秋期講演会, 2009/11/30 - 2009/12/04, Hynes Convention Center Boston, USA
- ③ J. Tang, H. Zhang, Z. Ren and L.-C. Qin, “Mechanical and Electrical Properties of Single LaB6 Nanorods”, 2008 秋アメリカ材料学会, 2008/12/1-2008/12/5, Hynes Convention Center, Boston, MA, USA
- ④ D. Cheng, T. Sasaki, J. Tang and L.-C. Qin, “Structural change of the Carbon-Nanotube bundle under the uni-axial pressure”, 第49回高压討論会, 2008/11/12-2008/11/14, Himeji Chamber of Commerce and Industry, Himeji, 日本
- ⑤ T. Sasaki, D. Chen, J. Tang, and L.-C. Qin, “The Deformation and its Effect on the Electronic Structure of the SWCNT Bundle”, 2007 MRS Fall Meeting, 2007/11/26 - 2007/11/30, Hynes Convention Center, Boston, MA, USA
- ⑥ J. Tang, P. Zhu, H. Zhang and L.-C. Qin, “Tensile Modulus of Carbon Nanotube

Nano-Fibers Produced by Dielectrophoresis”, 2007 MRS Fall Meeting, 2007/11/26 - 2007/11/30, Hynes Convention Center, Boston, MA, USA

- ⑦ T. Sasaki, D. Chen, J. Tang, and L. -C. Qin, “Electronic Properties of the Carbon Nanotube Bundle under Compressive Stress”, International Symposium on Sustainable Energy and Materials, 2007/10/29 - 2007/11/01, Ohamashinsenkinenkan, Isihgaki, 日本
- ⑧ T. Sasaki, D. Chen, J. Tang, and L. -C. Qin, “Electronic Structure of the Carbon Nanotube Bundle under Uniaxial Pressure”, 第10回第一原理電子状態計算アジアワークショップ, 2007/10/29 - 2007/10/31, Hiroshima University, Hiroshima, 日本
- ⑨ K. Kato, K. Ishioka, M. Kitajima J. Tang, and H. Petek, “Coherent Vibrations in Single-Walled Carbon Nanotubes”, 6th International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science, 2007/09/23 - 2007/09/27, Green Park Resort, Tirrenia, Italy
- ⑩ D. Chen, T. Sasaki, J. Tang, and L. -C. Qin, “Pressure Effects to the Electronic Structure of the SWCNT bundle (II)”, The Physical Society of Japan 2007 Annual Meeting, 2007/09/21 - 2007/09/24, Hokkaido University, Sapporo, 日本
- ⑪ K. Kato, K. Ishioka, M. Kitajima J. Tang, and H. Petek, 「単層カーボンナノチューブの超高速コヒーレント振動ダイナミクス」, 第1回分子科学討論会, 2007/09/17 - 2007/09/20, Sendai International Center, Sendai, 日本
- ⑫ K. Kato, K. Ishioka, M. Kitajima J. Tang, and H. Petek, “Ultrafast dynamics of electrons and phonons in carbon nanotubes”, 2007年秋季第68回応用物理学会学術講演会, 2007/09/04 - 2007/09/08, Hokkaido Institute of Technology, Sapporo, 日本

[図書] (計1件)

- ① 遠藤守信 飯島澄男, (株)エヌ・ティー・エス, ナノカーボンハンドブック, 2007, 240~245

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 導電性高分子アクテュエータ材料
発明者: 唐捷、張晗、秦禄昌、新谷紀雄、馬軍

権利者: (独)物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2009-129136

出願年月日: 2009年05月28日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/1Dnanomaterials>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

唐捷 (TANG JIE)

独立行政法人物質・材料研究機構・材料信
頼性萌芽ラボ・グループリーダー

研究者番号: 80354158

(2) 研究分担者

佐々木 泰造 (SASAKI TAIZO)

独立行政法人物質・材料研究機構・計算科
学センター・グループリーダー

研究者番号: 60343852

張 晗 (Han Zhang)

独立行政法人物質・材料研究機構・材料ラ
ボ・NIMS ポスドク研究員

研究者番号: 0045297

(3) 連携研究者

()

研究者番号: