

平成 22 年 6 月 2 日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2007-2008
 課題番号：19760084
 研究課題名 (和文) 高アスペクト比・表面処理カーボンナノチューブを用いた高機能樹脂基複合材料の開発
 研究課題名 (英文) Development of Polymer Based CNT Composites Using High Aspect Ratio CNT
 研究代表者：
 安原 鋭幸 (YASUHARA TOSHIYUKI)
 東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
 研究者番号 70282829

研究成果の概要：

カーボンナノチューブ (CNT) と樹脂材料の複合材料において、これまでに CNT 単体が有する機能を発揮している結果は見られなかった。特に、複合材料の機械的特性の中で引張強さにおいては、本来引張方向には極めて高い強度 (数 GPa) はずが、CNT が引抜けるということが考えられた樹脂単体の引張強さとほとんど同様の特性しか出てない。

そこで本研究では、CNT の引抜けが起こらないように、超高アスペクト比の CNT を合成して、それを複合材料として用いることで、1wt% の CNT 濃度において、樹脂単体の 1.45 倍の引張強さを得ることができた。これにより、CNT 複合材料において CNT 単体の特性を活かせる可能性を見いだした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,400,000	0	2,400,000
2008 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	270,000	3,570,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学，生産工学・加工学

キーワード：成形加工

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ (CNT) は 1991 年に飯島によって発見された新しい純炭素物質であり、21 世紀で最も重要な新材料の一つになると期待されている物質である。また CNT はグラファイトの 1 層 (グラフェンシート) を丸めて筒状にした形状のナノ構体で、その直径が数 nm から数十 nm である極めて細長い炭素繊維である。さらに、CNT はその結晶

構造にほとんど欠陥がないため、従来の炭素繊維に比べて優れた引張強さや高い弾性率 ($E=4\text{TPa}$ との報告もある) を期待できる材料である。

現在プラスチックを基材とした複合材料に強化フィラーとして充填されている炭素繊維 (直径約 $20\mu\text{m}$) などと比較して CNT の直径は 100 分の 1 から 1,000 分の 1 と非常に小さいにも関わらずアスペクト比は同程度

あり、抵抗率が従来の炭素繊維などに比べて1桁以上小さいことから、導電性複合材料のフィラーとして利用することで、従来よりも少ない充填量でCNTの優れた機械的・電気的特性を効率良く製品に付与することができると思われる。

しかし、複合材料にした際にCNT単体が有する機械的特性が完全に発揮されるような応用が成功している例は極めて少ないのが現状である。特に、引張強さにおいては、フィラーが臨界長さより短い場合においてはほとんど補強に寄与しないされている。

2. 研究の目的

これまで市販されているカーボンナノチューブ(CNT)の長さは20 μm 程度であり、それ以上に長いCNTを複合材料として利用した報告はない。そこでCNTの長さが複合材料の特性に与える影響を明らかにすることを目的とする。長さ数mmというCNTの合成は産業技術総合研究所のグループなどから、すでに発表されているが、現段階では複合材料の機械的・電気的応用に関する試みはされていない。そこで、長さを数段階変化したCNTを得るために、CNTを自作することを第一の目標とする。その後、合成された高アスペクト比を有するCNTを用いて樹脂材料と混ぜることにより複合材料を成形する。前述の機械的特性の予測値およびこれまでの電気的特性・熱的特性の結果と比較を行い、長さによる違いを明らかにすることが第二の目標である。

さらに、より長いCNTにさらにCNT表面を破壊することなしに有効な表面処理を行うことにより、これまでになかった高強度材料の開発を目指す。

3. 研究の方法

(1)CNTの合成

1年目の初頭はCNTの合成を集中的に行う。CNTを強化フィラーとする複合材料を機械的に応用においては、少量の添加で特性が大幅に向上すると期待されている。しかし、実験段階で各種の試験・評価を行うためには最低でも10g程度と比較的大量に必要となる。そこで、本研究では、大量合成が可能なCVD(Chemical Vapor Deposition)法を用いる。これまでのTEM中でのCNT単体評価において、アーク放電法により合成したCNTが最も機械的特性が良好であったが、CVD法でも比較的良好的な結果が得られている。1バッチで数十分間の合成を行い数mgのCNTを得ることが目標となる。まずは、これまで耐摩擦材料への応用を目的としたDLC膜(ダイヤモンド状アモルファス炭素膜)の合成に使用されている既存の真空チャンバ

ーにより、CNTの合成条件の最適化を試みる。基板材料には表面に触媒となるFeまたはNiをスパッタリングしたシリコンウェハを用いる。CNTの原料にはアセチレンもしくはメタン等のガス類を用いる。次に、CNTの最適合成条件が明確になった時点で、CNT合成専用の真空チャンバーの作製を行う。直径350mm・高さ300mm程度のチャンバーを想定しており、余力があれば、欠陥の少ない良質なCNTをアーク放電法により生成させ、比較材料として利用したい。またSEM・TEM観察(学内の既存設備)およびラマン分光分析(既存設備)を行い、合成したCNTの質(グラフェンシートの完全性)を詳細に調べる。

最終的には、合成時間を変化させ、直径80nm以下で長さを変化させたCNT(例えば、20 μm , 100 μm , 500 μm)を得ることを目標とする。

(2)CNT/Polymer 複合材料の作製

合成した長さの違うCNTを強化フィラーとした複合材料を作製し、機械的・電気的・熱的特性を調べる。複合材料は射出成形用材料(ペレット)にするため事前に二軸混練機(既存設備)により予備混練を行い樹脂中に均一に分散させる。型締力3tfの射出成形機(既存設備)により射出成形で作製する。また、射出成形を行うことで流動方向に配向した成形品を得られる。射出成形は金型温度、樹脂温度、流動速度を変化させることにより、成形品の物性も変化するので、成形条件を広くふって成形を行う。樹脂材料には、最も一般的なポリプロピレン、ポリエチレンをはじめ分子鎖に極性を有するナイロン系も使用して相性を調べる。

上述のように作製した複合材料について、引張試験、曲げ試験(いずれも既存設備)を行い機械的特性の評価を行う。また静電気防止材料、導電性材料としての応用を考え表面抵抗値の測定(既存設備)も行う。さらにCNTは熱伝達率が高く熱交換器などの用途にも期待できるため、レーザーフラッシュ法(学内既存設備)で熱拡散係数の測定も行う。

(3)CNTの結晶の完全性の向上および表面処理

①熱処理

複層のCNTは結晶構造の完全性により、その特性が大きく変わると考えられる。合成する段階で、制御することも可能であるが、合成後に1500 $^{\circ}\text{C}$ 以上で熱処理することにより、結晶の完全性を高めることができる。電気炉でCNTの結晶の完全性を変化させて、複合材料の特性の変化を調べる。

②CNT表面へのa-C:H(DLC: Diamond Like-Carbon)膜の合成

5 インチのシリコン基盤上に CNT を配置し、CNT 表面全域に DLC コーティングすることを目指す。まず、SEM 観察により一回の合成でどのくらい CNT 表面に DLC が被覆されるかを明らかにし、必要であれば攪拌して数回の合成を行う。また、基盤を振動させるなどして、被覆率を向上させる手法も試みる。合成条件については、当研究室で実績のあるマイクロパルス電源を用いた場合のもの 3) を使用する。合成する DLC 膜の厚さは酸処理時に消滅しない厚さ (数十 nm) を予定している。

4. 研究成果

本研究では、rf プラズマ CVD 法により触媒となる Fe の微細粒子をスパッタした Si 基板上に CNT を垂直配向させた。詳細な合成条件は省略するが、合成時間を変えて CNT 繊維長を制御することにより長さの違う CNT を作製した。Fig. 1 に合成時間と CNT 長さの関係を示す。2 時間合成すると約 800 μm の長さの CNT が得られることがわかった。Fig. 2 に合成後の CNT を示す。

作製した CNT には触媒の Fe や不純物が多少残留していると考えられるが精製は行わずそのまま複合材料のフィラーとして使用した。大まかな特性として、直径は 10nm であり、品質の指標となるラマン分光分析による Id/Ig 値は 0.85~0.95 の範囲にあり、長さ以外はほぼ同品質であるといえる。

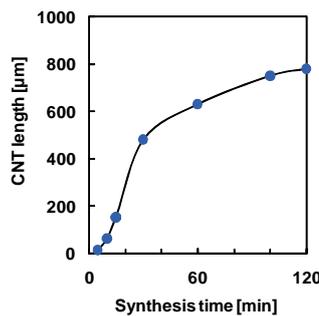
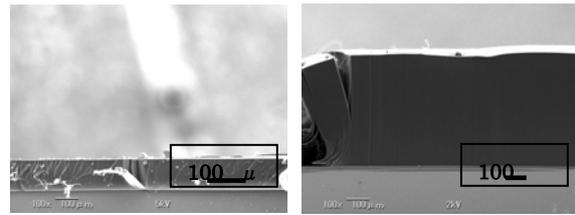


Fig.1 Relationship between synthesis time and CNT growing length



$L=90\mu\text{m}$

$L=620$

Fig. 2 SEM image of synthesized CNT block array

合成した CNT とポリカーボネート (PC) を混練器で混練した。合成した CNT の繊維長は 90, 330, 620 μm の 3 種類とし、平均繊維長 50 μm の市販の CNT も用いた。290 $^{\circ}\text{C}$ で加熱し、680 s^{-1} のせん断速度で混練した複合材料は回転を止めると混練棒の表面に張り付く。その後、固化したものを広げて真空加熱プレスにより、板状に成形し、それぞれの試験片とした。

(1) 電気的特性

電気的特性として複合材料の抵抗率を測定した。4 探針法を用いて、測定を行った結果を図 3 に示す。CNT の濃度が増加するとともに若干ではあるが、CNT の繊維長の効果が現れている。

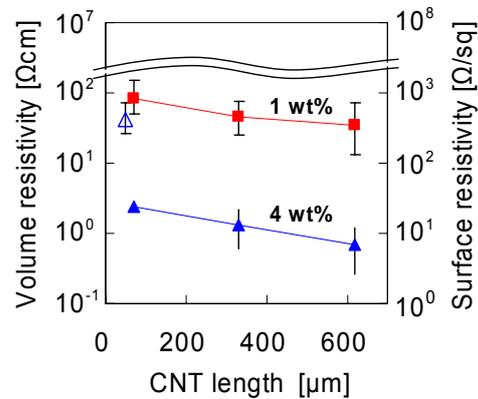


Fig. 3 Resistivity of CNT/PC composite

(2) 熱的特性

熱的特性として、熱伝導率を測定した。レーザーフラッシュ法を用いて測定を行った結果を図 4 に示す。熱的特性においては CNT の長さの影響よりも濃度の影響の方が顕著であった。

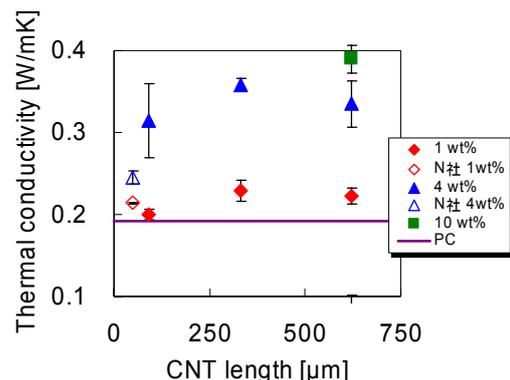


Fig. 4 Thermal conductivity of CNT/PC composite

(3)機械的特性

引張試験結果を Fig. 5 に示す。1 wt%の濃度においては、CNT 繊維長が大きくなるほど高い引張強度を示した。特に 620 μm の CNT を用いたサンプルの引張強度は PC より 43% 増加している。長い CNT は樹脂と絡み合う部分が長く、引き抜けが防止されたためと考えられる。

しかし濃度 4 wt%においては濃度 1 wt%ほどの効果は得られなかった。混練時に非常に粘度が上がり、CNT が凝集した部分が破壊の基点になったと考えられる。

Fig. 6 断面の SEM 画像を示す。長さが 90 μm の CNT を用いた場合は多くの CNT がマトリクス樹脂から引抜けていることが観察される。一方、 $L=620\mu\text{m}$ の CNT を用いたサンプルの破断面(Fig. 6(b)) では CNT が切断されており、フィラーとしての効果を十分に発揮していることが観察される。Fig. 6(a)に 4wt%濃度の試験片の破断面の SEM 像を示す。局所的に CNT の凝集がみられ、これが強度の向上につながらない要因と考えられる。また、Fig. 6(b)に 1wt%の試験片を 360 $^{\circ}\text{C}$ で加熱した試験片の SEM 像を示す。PC が脱脂され CNT のみが残っていることがわかる。多くの CNT は左下から右上の方向に並んでいるが、それ以外の方向に向いている CNT も少なくない。

1wt%で約 50%の強度向上が見られたが、この CNT の単体の強度は全ての CNT が補強に関与しているとして、単純な一軸の複合則から約 3GPa と算出できる。これは、従来の CF とほぼ同等であり、報告されている CNT の強度と比較すると 1/3 程度ある。今後、より結晶の完全性が高い CNT を用いて、更なる強度向上を目指したい。

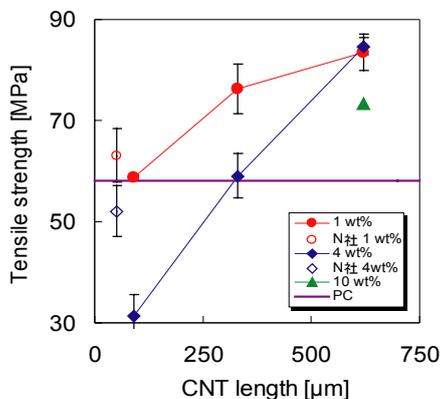


Fig. 5 Relationships between CNT length and tensile strength

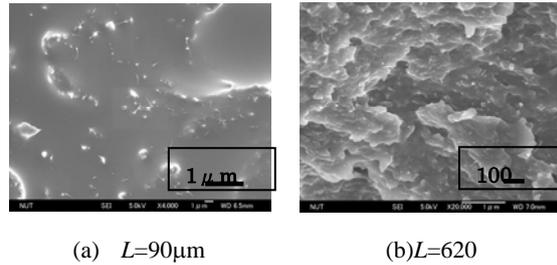


Fig. 6 SEM image of fracture surface (1wt%)

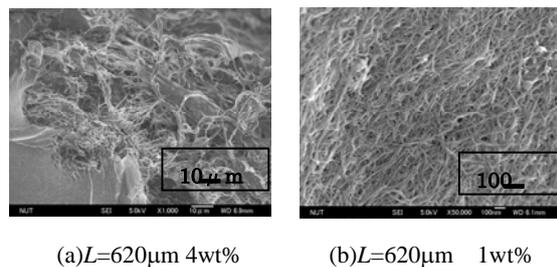


Fig. 7 SEM images after annealing (at 360 deg. C)

(4)まとめ

垂直配向 CNT を合成し、長さが均一な CNT を用いて引張試験を行った。CNT 繊維長は大きいほど引張強さが向上することがわかった。またアスペクト比が 60,000 を超える CNT ($L=620\mu\text{m}$) を用いた場合 1 wt%添加で 43%の引張強度向上がみられた。今後、強化メカニズムの検討を行いたい。また、今回用いた CNT の品質はラマン分光分析結果から必ずしも良いとは言えないため、今後さらに良質な CNT を用いて同様の実験を行い、更なる機械的特性の向上を試みたい。また、1wt%より濃度が高い場合の分散性の向上を計りたい。

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)

[学会発表] (計 6 件)

① T. Yasuhara, H. ANDO, H. Muarakami, N. Ohtake: "Improvement of Mechanical Properties of CNT-Composite by using High Aspect ratio CNT", CNT COMP 09, 239-240(2009) September 21.

② 安藤英俊, 安原鋭幸, 村上碩哉, 大竹尚登: 超高アスペクト比を有する CNT フィラーによる樹脂基複合材料の高機能化, 成形加工'09,395-396(2009)6月3日

③安藤英俊，安原鋭幸，村上碩哉，大竹尚登：” CNT 繊維長が複合材料特性に及ぼす影響”，成形加工シンポジア’08，237-238(2008) 10月31日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安原 鋭幸 (YASUHARA TOSHIYUKI)
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：70282829

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

○研究協力者

安藤 英俊
東京工業大学・大学院理工学研究科・機械物
理工学専攻・修士