

令和 3 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K14837

研究課題名(和文)最適構造設計と革新的欠陥修復手法による平均公称強度10GPa超のCNTの創製

研究課題名(英文)Development of carbon nanotubes with high nominal tensile strength by defect healing process

研究代表者

白須 圭一 (Shirasu, Keiichi)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20757679

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：エチレン-アルゴン混合ガス雰囲気下のもとカーボンナノチューブ(CNT)に熱処理を行い、熱分解炭素を吸着させることでCNTの欠陥修復と公称強度の改善を行った。700 程度の温度と1000Paのエチレン分圧条件で熱処理することにより、CNTの公称強度が10 GPaを超えることが明らかとなった。また、分子動力学シミュレーションにより、層間架橋結合、CNTの実強度および公称強度の関係を評価した。多層CNTの全層で破断するために必要最小限の層間架橋結合を導入することで公称強度が最も大きくなることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

CNTの紡績系製造技術が開発されて以降、炭素繊維に代わる高強度繊維材料としての適用が期待されているものの、実際に合成した紡績系の強度は炭素繊維に及んでいない。本研究ではエチレンガスを熱分解した際に発生する熱分解炭素をCNT表面に吸着させることで合成時に内在する欠陥を修復することで強度特性の改善を行った。紡績系の強度特性改善のためには、CNT同士の結合も必要ではあるものの、CNT単体の構造制御と強度特性改善が重要な要素である。今後、本技術を紡績系に対して行うことで、熱分解炭素によるCNT間の界面特性の向上も期待され、高強度紡績系の開発に有益なものになると考えている。

研究成果の概要(英文)：In this study, carbon nanotubes (CNTs) were heat-treated under an ethylene-argon gas mixture to repair hole defects and improve the nominal tensile strength of CNTs by adsorbing pyrolytic carbon. It was found that the nominal tensile strength of the CNTs exceeded 10 GPa by heat treatment at a temperature of about 700 °C and an ethylene partial pressure of 1000 Pa. Furthermore, molecular dynamics simulations were performed to evaluate the relationship between the interlayer crosslinking, the effective tensile strength, and the nominal tensile strength of the CNTs. It was found that the nominal tensile strength exhibited the highest when the proper amount of interlayer crosslinking was introduced to break all layers of the multiwalled CNTs.

研究分野：複合材料，材料強度学

キーワード：カーボンナノチューブ 欠陥修復 層間架橋結合 公称強度 分子動力学

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

シリコン基板に垂直方向に合成した紡績性多層カーボンナノチューブ(MWCNT)が開発されたことにより、これを水平にあるいは撚りながら引出すことで、面内に一方に配向した MWCNT シート (配向 MWCNT シート) あるいは MWCNT 紡績糸を作製することが可能となった。とくに紡績糸は炭素繊維を超える力学特性が発現することが期待され活発に研究が行われている(文献1)。しかしながら、実験的に合成されている多くの CNT の公称強度は 10 GPa を下回っている。従来は CNT の層自体の実強度や結晶性の観点から合成条件の検討が行われていた。しかしながら、必ずしも高結晶性で実強度の高い CNT が高い公称強度を有するわけではない。CNT は入れ子状の円筒構造であるため、結晶性が高い MWCNT は、実強度は高いものの、CNT の各層を sp<sup>3</sup> 炭素で架橋した層間架橋結合の数が少ないために剣鞘破断を生じる。したがって、破断せずに引抜けた内層数層と中空部は荷重を担持しないために公称強度は小さくなる。CNT を真に構造部材へ応用可能なレベルまで公称強度を向上(平均値 10 GPa 以上)させるためには、実強度の低下を抑えつつも必要最小限の層間架橋結合を含み全層で荷重を担持する CNT を開発することが必要である。しかしながら、公称強度を向上させるための最適な構造(中空部寸法、層数)や層間架橋結合量は明らかになっておらず、合成・後処理の最適手法・条件も十分に検討されていない。一方、実験的に合成された CNT には、炭素原子の不足に起因した構造欠陥が多く含まれており、実強度向上のためには構造欠陥の除去が不可欠である。しかしながら、合成および不活性雰囲気下での熱処理のいずれにおいても十分な構造欠陥の除去は達成されておらず、実強度向上の障壁となっている。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、欠陥修復と結晶成長を促す新たな熱処理方法を構築することで CNT の平均公称強度のさらなる向上を目指すことである。本研究の目的を達するために、(1)エチレンガスを導入した熱処理を行い、熱分解炭素を CNT 表面に吸着・拡散させて欠陥修復を図った。得られた CNT 試料に対して微細構造分析・観察と強度特性評価を行うことで適切な熱処理条件の探索を行った。また、(2)分子動力学シミュレーションにより層間架橋結合の導入による層間架橋結合量-実強度-公称強度との関係性についても検討を行った。

### 3. 研究の方法

(1)エチレンガスを導入した熱処理による欠陥修復と構造・力学特性評価：本研究では、熱化学気相成長(熱 CVD)法を用いてシリコン基板上に合成した紡績性 MWCNT アレイから作製された配向 MWCNT シートを使用した。電気管状熱処理炉を用いてエチレン-アルゴン混合ガス雰囲気下のもと、MWCNT シートの熱処理を行った。MWCNT シートを炉内に静置してアルゴンガスを供給し、アルゴンガスが目標の全圧に達した後に目標温度まで加熱した。目標温度に到達した後、エチレンガスを供給し、設定した処理時間が経過した後、炉内を冷却した。アルゴンとエチレンの比率は流量比を調節することにより制御した。エチレンガスの分圧と熱処理温度は、それぞれ 50-1500 Pa および 600-1000 の範囲に設定した。MWCNT の力学特性は、SEM 内引張試験装置を用いて 1 本の MWCNT の引張試験を行うことで評価した(文献2)。また、熱処理前後の結晶性と構造の評価は、それぞれラマン分光分析および TEM 観察により行った。

(2)分子動力学シミュレーションによる層間架橋結合-実強度-公称強度の関係性評価：本研究では、CNT モデルをモデル作成ソフト Materials studio を用いて作成した。最も内側の CNT の直径を 4.07 nm (カイラリティ(52,0))とし、単層、2層、3層 CNT モデルを作成した。全長は 17 nm とした。層間架橋結合の導入と引張試験の計算は LAMMPS を用いて行った。層間架橋結合は、CNT モデルを 1800-2600K の範囲でアニール処理することで導入した。保持温度を変えることで層間架橋結合の導入量を調整した。その後 100K で緩和計算を行い 1K に降温した後に引張試験の計算を行った。すべての計算は AIREBO ポテンシャルを用いた。CNT モデルにかかる応力は、各層の円筒断面積を用いた実応力および中空部を含む断面積を用いた公称応力の 2 つである。

### 4. 研究成果

(1)図1にエチレンガスを導入した熱処理の温度圧力条件と処理後の CNT の TEM 像を対応させて示す。この全体像では、熱分解炭素の蒸着形態に応じて、おおよそ 4 つの領域に分割されていることが確認できた。Low-pressure, Low-temperature の領域(750 -500Pa-120min, 700 -500Pa-30min)では、処理温度が十分でないことに加えてエチレン分圧も低かったため、熱分解炭素の蒸着量は不十分であった。Low-pressure, High-temperature の領域では、エチレン分圧はさほど高くないのにも関わらず、熱分解炭素蒸着量が急激に増加し、エピタキシャル成長における VW 成長に分類される箇所が確認できた。この結果より、熱分解炭素の蒸着および新規層の生成には処理温度が大きな影響を及ぼしていることが示唆できる。また、High-pressure, High-temperature の領域では、過剰に熱分解炭素が蒸着し、無秩序で配向性の悪い新規層が形成されている様子が確認できる。これまでに挙げた 3 つの領域では高い力学特性を得ることは難しいと考えられるが、High-pressure, Low-temperature の領域では過剰に熱分解炭素が蒸着するこ

ともなく、エピタキシャル成長における FM 成長に分類される形態をしている。この領域の条件で処理を行った MWCNT に関しては力学特性が向上すると期待され、1 本の引張試験を行った。未処理の MWCNT の平均公称強度は 10.8 GPa であったが、試験に供した 10 本のうち 2 本の MWCNT で 20 GPa を超える結果が得られており、多くの当該 MWCNT の公称強度は 4-9 GPa の範囲にとどまっている。一方、熱処理温度 700 °C、エチレン分圧 1000 Pa、処理時間 6 時間の熱処理後 MWCNT では、試験に供したすべての MWCNT で公称強度が 10 GPa を超えることが認められた。この結果は、エチレンガスに由来する熱分解炭素が MWCNT 表面に吸着することによる欠陥修復効果を示唆するものである。

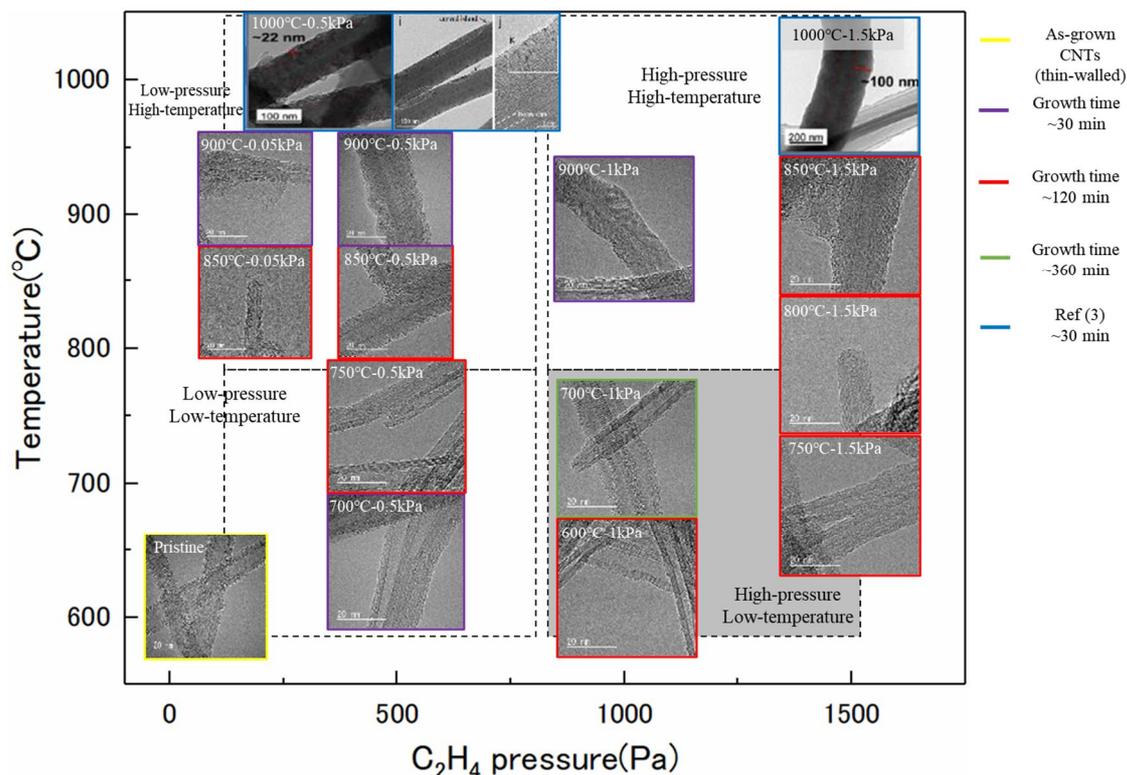


図 1 エチレンガスを導入した熱処理の処理温度とエチレン分圧に対応した熱処理後の CNT の TEM 像。

(2) 図 2 に層間架橋結合を導入した 2 層 CNT モデルの上方図およびアニール温度と層間架橋結合数の関係を示す。層間架橋の導入に必要な最低熱処理温度はおよそ 1000 K 付近であることがわかる。アニール温度の増大に伴い層間架橋結合の導入数は増加する傾向が認められる。また、アニール温度が 2000 K 付近で層間架橋結合数が大幅に上昇し、2000 K 以上では層間架橋結合数はおよそ一定となった。3 層 CNT においても同様の結果が得られており、引張試験計算の前に高温でアニール処理の計算を行うことで、層間架橋結合の導入数を制御した MWCNT モデルを作成することができた。図 3 に層間架橋結合数の異なる 2 層 CNT および 3 層 CNT の引張試験計算の結果を示す。同図の横軸に実強度を、縦軸に公称強度をとり層間架橋結合数の変化に伴う両強度の関係性を示している。層間架橋結合を導入していない(アニール処理を行っていない)CNT では最外層のみが破断し、いずれも実強度が 107 GPa であり、公称強度は 2 層 CNT および 3 層 CNT でそれぞれ 31 GPa と 27 GPa であった。公称強度に見られる差異は層数の違いによる断面積の変化によるものである。層間架橋結合数の増大に伴い実強度は低下する。一方、公称強度については、層間架橋結合数が少ない場合には破断形態が変わらず最外層のみが破断するため、公称強度も低下するが、ある条件を境に破断形態が変化し公称強度が増大する。2 層 CNT では、実強度が 68 GPa 付近で最外層のみの破断形態から全層破断の形態に変化し、公称強度が 19 GPa から 36 GPa 程度に増大している。

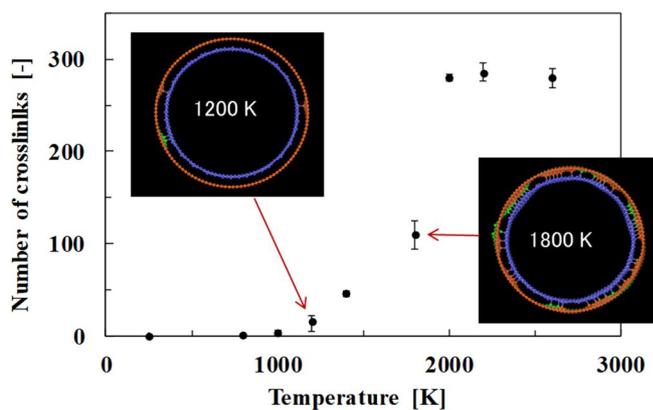


図 2 アニール温度と層間架橋結合数の関係。

また、3層CNTでは、実強度が59 GPa付近で全層破断の破断形態に変化し、公称強度が38 GPa程度まで増大している。過剰な層間架橋結合を導入すると、CNTの構造が大きく乱れることになり、公称強度も低下する。これらの結果から、CNTの全層で破断する適切な量の層間架橋結合を導入することで、CNTの公称強度を向上させることができることがわかる。実験的に合成するCNTでは層間架橋結合だけでなく、空孔欠陥やキック欠陥も含まれている。キック欠陥は合成条件のさらなる検討により低減できることを期待するが、空孔欠陥に関しては上記(1)の結果に示すように後処理により改善できる可能性が見いだされつつある。本計算で明らかとなった層間架橋結合-実強度-公称強度の関係性を参考にしながら欠陥修復条件を詰めていくことで、今後実験的にもさらなるCNTの強度特性が改善されることを期待している。

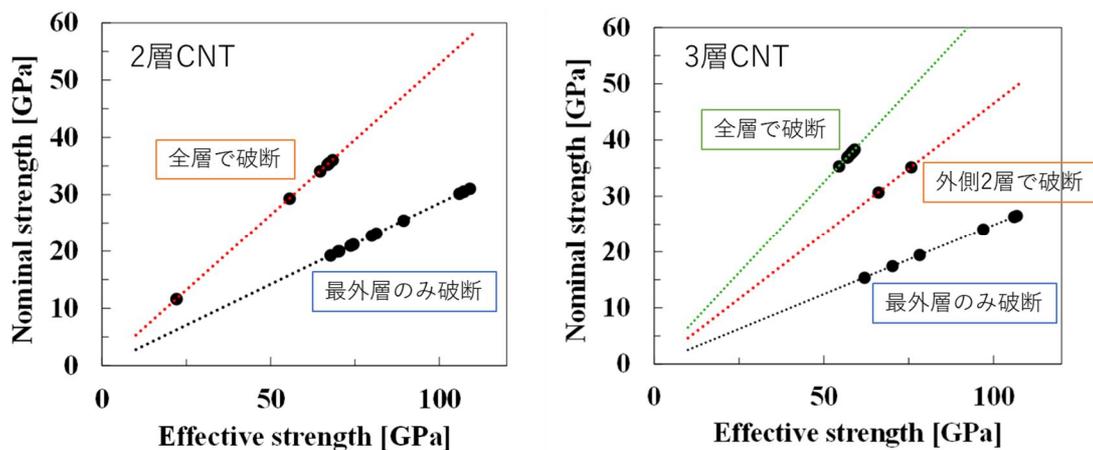


図3 (左)2層CNTと(右)3層CNTモデルの実強度と公称強度の関係。黒色のプロット点が分子動力学シミュレーションで得られた計算値を示している。

#### 引用文献

- 1) A.S. Wu and T.W. Chou, *Materials Today*, 15 (2012) 302-310.
- 2) K. Shirasu, G. Yamamoto and T. Hashida, *Materials Research Express*, 6 (2019) 055047.
- 3) K. Shirasu, M. Asaoka, T. Miyazaki, G. Yamamoto and T. Hashida, *Materials Today Communications*, 21 (2019) 100608.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Xiang Yi, Shimoyama Koji, Shirasu Keiichi, Yamamoto Go	4. 巻 10
2. 論文標題 Machine Learning-Assisted High-Throughput Molecular Dynamics Simulation of High-Mechanical Performance Carbon Nanotube Structure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 2459
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/nano10122459	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 -

1. 著者名 Shirasu Keiichi, Kitayama Shunsuke, Liu Fan, Yamamoto Go, Hashida Toshiyuki	4. 巻 11
2. 論文標題 Molecular Dynamics Simulations and Theoretical Model for Engineering Tensile Properties of Single-and Multi-Walled Carbon Nanotubes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 795
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/nano11030795	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 -

1. 著者名 Shirasu Keiichi, Asaoka Miho, Miyazaki Takamichi, Yamamoto Go, Hashida Toshiyuki	4. 巻 21
2. 論文標題 Stack-coating of multishell carbon layers templated with carbon nanotubes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Today Communications	6. 最初と最後の頁 100608
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mtcomm.2019.100608	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 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 白須圭一, 山本剛, 橋田俊之
2. 発表標題 カーボンナノチューブの力学特性モデリングと積層補修法の開発
3. 学会等名 日本機械学会 材料力学部門 若手シンポジウム2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋良典, 白須圭一, 高橋和彦, 橋田俊之
2. 発表標題 多層カーボンナノチューブのナノ構造制御を目的とした作製と評価に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会東北学生会 第50回卒業研究発表講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 北山駿介, 白須圭一, 高橋和彦, 橋田俊之
2. 発表標題 分子動力学シミュレーションを用いた多層カーボンナノチューブの変形・強度特性評価に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会東北学生会 第50回卒業研究発表講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東北大学橋田研究室ホームページ <a href="http://www.hashidalab.rift.mech.tohoku.ac.jp/">http://www.hashidalab.rift.mech.tohoku.ac.jp/</a> 東北大学山本研究室ホームページ <a href="http://www.plum.mech.tohoku.ac.jp/yamamoto_lab/">http://www.plum.mech.tohoku.ac.jp/yamamoto_lab/</a>
--

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

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
---------	---------