

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 10 日現在

機関番号：13101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26630008

研究課題名(和文)カーボンナノチューブの秩序化したマイクロ紐構造を有する機能性組織の試作

研究課題名(英文) Experimental development of functional material with orderly string-like micro structures of carbon nanotubes

研究代表者

鳴海 敬倫 (NARUMI, Takatsune)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：20143753

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノチューブ(CNT)分散系に往復せん断流れを印加した際に誘起形成されるヘリカルバンド(HB)と呼ばれる秩序化した紐状組織構造を制御する方法を開発した。その紐状構造を含む機能性材料を試作し、その特徴と有効性を実験的に明らかにした。そして、形成される機能性材料の導電性の異方性には、分散媒の粘度、CNTの体積分率、段階的なせん断印加の方法が影響し、HBの形成条件を調整することにより、より秩序性の高い紐状構造ができ、導電異方性の調整が可能であることを明らかにした。特に、高せん断速度の流れを印加した後に低せん断速度の流れを印加する方法により、高い導電異方性の材料が製作可能であることを解明した。

研究成果の概要(英文)：We have developed new methods to control the flow induced orderly string-like structures (Helical Band; HB) in carbon nanotube (CNT) dispersions under alternating simple shear flows applied. Moreover, functional materials with the HB structures were experimentally produced and the properties and effectivities of the materials were examined. In particular, it was clarified that the anisotropic conductivity of the material was controlled with the viscosity of carrier liquids, volume fraction of the CNT or multistep shear application. Higher anisotropic properties in electric conductivity was obtained when the low shear rate flow was applied after high shear rate pre-flow.

研究分野：工学，流体力学，レオロジー

キーワード：カーボンナノチューブ ヘリカルバンド 流動誘起構造 機能性材料 複雑流体 構造制御 導電異方性

1. 研究開始当初の背景

近年、カーボンナノチューブ(CNT)は、優れた機械的強度、熱伝導性、電気的特性などを有していることから、様々な製品への応用が期待されている。例えば、母材にCNTを分散させることで、単体の材料より優れた機械的・電気的特性を実現出来ることなどが報告されている⁽¹⁾。このような複合材料として用いる場合の材料特性に大きく影響を及ぼす因子の一つとして分散質の配向状態が挙げられる。CNT分散系においても配向状態を制御することは、複合材料の諸特性を改善するために重要である。配向状態の制御方法の一つに流動場を用いる方法がある。Ansonら⁽²⁾は、CNTと樹脂の希薄分散系において、流動を加えることにより紐状構造が形成できることを、光学観察で確認した。この紐状構造をHelical Band(HB)と称している。しかし、分散媒の粘度やHB形成時の流動速度などの諸条件が、紐状構造形成にどのように影響しているか、また、形成された複合材料の機能性への影響については明らかになっていない。これらの点を明らかにし、さらに、HB構造の形成方法を調整することにより、より有効な機能性を持つ材料が開発できる可能性がある。

2. 研究の目的

本研究では、新たなHB形成方法を開発し、より機能性の高い材料の開発を試みた。そして、往復単純せん断流によるHB形成方法を用い、HB構造の形成性を検証するとともに、形成される機能性材料における特に導電異方性の向上を目指した。本研究では、母材としてシリコンゴムなども利用した試作を試みたが、そのためには基本的なHBの形成過程とその機能性を明らかにする事が、不可欠であることが判明したため、次の点に焦点を当てた研究を展開した。まず、粘度の異なる分散媒(樹脂)を用いることで、分散媒の粘度の影響の解明を試みた。また母材中のCNT濃度を増加させても秩序性の高いHBが作製できるような条件を検討した。具体的には、予せん断後にせん断速度を変えた流れをかけたときの影響を検討し、それぞれの条件での電気的特性を評価した。以上のような流動条件の違いによるHB構造への影響と複合材料の導電性への影響を明らかにし、秩序性と

機能性の高い複合材料の作製のための基礎的データを集積することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 実験試料

本研究では、分散媒としてケミテック四国株式会社製の紫外線硬化性樹脂ケミシールU-1430(300mPa·s(25℃)), U-401(20mPa·s(25℃))の2種類を使用した。ここでは、粘度の高いU-1430を U_H 、粘度の低いU-401を U_L と表記する。樹脂の体積抵抗率はそれぞれ、 $2.0 \times 10^{13} \Omega \cdot m$ 、 $3.3 \times 10^{13} \Omega \cdot m$ でありどちらも絶縁樹脂である。また、分散質として昭和電工(株)製の気相法炭素繊維VGCF[®](繊維径150nm、繊維長10~20 μm 、本文中CNTと表記)を使用した。CNTの体積分率は0.10~0.30vol%の間で変化させた。

(2) 実験装置および実験方法

本研究で使用した往復せん断装置の概略を図1に示す。試料を2枚のガラスプレート間に挟み込み、下部プレートを固定し上部プレートを移動させることで単純せん断を試料に印加する。プレート間にはスペーサーとしてステンレス球が挟まれており、この球の直径が隙間 H となり、本実験では $H=300\mu m$ である。本実験では、上部プレートを、まず一方向に7mm(ひずみ量 $\gamma=23.3$)または14mm(ひずみ量 $\gamma=46.6$)移動し、次に同量反対方向に移動させた。これを繰り返して、せん断流れ印加中の形成過程を、倒立型顕微鏡で観察し、デジタルカメラで撮影した。また、せん断印加後、紫外線を照射し硬化させた後に、導電性の評価を行った。

(3) 導電性の評価方法

HB構造の導電性を評価するために以下の方法を用いた。本研究では、便宜上HBの長手方向と平行な方向をparallel方向、直角な方向をcross方向と称す。シート状にできるHB構造を含む組織の中央部分を25×25mm切り出し、その両端面に導電性エポキシ接着剤を塗布する。HB構造に対して、まずparallel方向となる2辺の断面に導電性エポキシ接着剤を塗布、硬化させ、デジタルマルチメータを用い、二辺間の抵抗値を測定する。cross方向の測定では、parallel方向測定時の

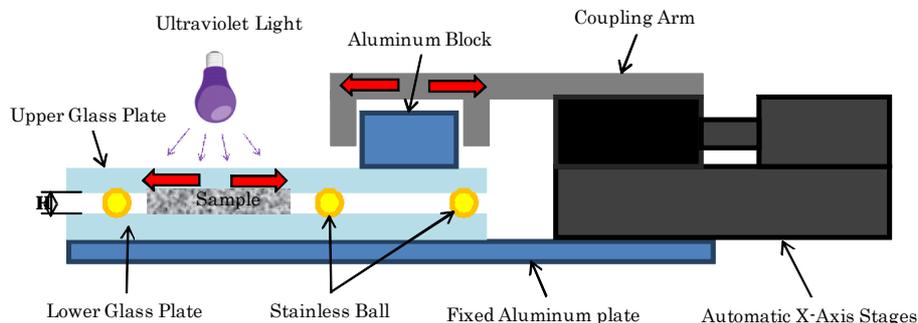


図1 実験装置の概略

接着剤部を除去し、その後同様にして抵抗値を測定した。なお、接着剤部を除去しているため測定方向により電極間の距離が異なるが、その影響を考慮するために体積抵抗率 ρ で評価した。 ρ の算出方法を式(1)に示す。

$$\rho = R \cdot \frac{A}{L} \quad (1)$$

なお、 R は電極間の電気抵抗値、 A は電極間の断面積(厚さ×高さ)、 L は電極間の距離である。

4. 研究成果

(1) 分散媒の粘度の影響

図2, 図3に、粘度の異なるCNT体積分率0.10 vol%試料について、ひずみ量の違いによりHB構造の形成過程を示す。図2の低粘度分散媒 U_L では、図2(b) $\gamma=233$ ですでにHB構造が形成されているように見えるのに対し、図3の高粘度分散媒 U_H については、図3(b) $\gamma=233$ ではまだ形成が不十分であるように見える。このように低粘度分散媒が急激に構造形成するのに対し、高粘度分散媒ではゆっくりと形成されていくことが分かった。また、図2(c) (d)では一旦形成されたHBがちぎれているような様子が確認される。

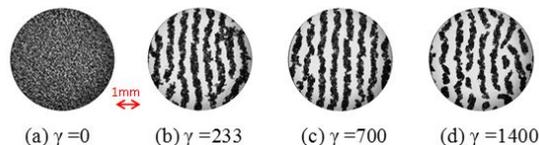


図2 低粘度分散媒(U_L)での Helical Band 構造の発達過程 ($2.0s^{-1}$)

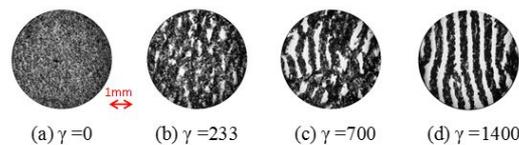


図3 高粘度分散媒(U_H)での Helical Band 構造の発達過程 ($0.5s^{-1}$)

図2, 図3で示したようなHB構造を有する複合材料の体積抵抗率 ρ を求めた結果を図4, 図5に示す。横軸は上部平板の往復運動によって印加された全ひずみ量、縦軸は複合材料の抵抗率 ρ である。図4はparallel方向(HBの長手方向)における抵抗率であり、図5はcross方向(HB長手方向に垂直な方向)における抵抗率である。緑のプロットが低粘度分散媒 U_L の抵抗率、赤のプロットが高粘度分散媒 U_H の抵抗率である。エラーバーは複数の複合材料に関する最大と最小で示したデータのばらつきを示している。また、本実験で用いたデジタルマルチメータの測定可能範囲を超えた場合の抵抗率を()としてプロットした。

図4のparallel方向では、高粘度分散媒

U_H において、 $\gamma=0$ の場合に対して、 $\gamma=233$ で抵抗率が1/10程度になった後、ひずみ量を大きくしてもほぼ一定の値をとる。それに対して、低粘度分散媒 U_L においては、ひずみ量を大きくするにつれて徐々に抵抗率が大きくなり、ひずみ量1400以上ではすべての複合材料が絶縁になる。これは図2(c) (d)の画像で見られるようにparallel方向においてHBの断絶が起きているためと考えられる。なお、ここでは省略するが、高粘度分散媒 U_H の $\gamma=2333$ では、このような断絶が見られないことを確認している。

図5のcross方向では、高粘度分散媒 U_H において、ひずみ量が1866まで徐々に抵抗率が大きくなり、ひずみ量2100以上ではすべての複合材料において絶縁性を示すのに対し、低粘度分散媒 U_L においては、ひずみ量466以上で絶縁性となる。これは、図2, 図3の画像から分かるように、低粘度分散媒 U_L の方が、HB形成が早いからであると考えられる。

ここで、これらの現象と分散媒の粘度との関連を考察する。まず、低粘度の分散媒の方がHBの形成が早いのは、CNTの凝集は、粘度が低い方がCNTの移動が容易であることが要因であると考えられる。一方で、一旦形成されたHBの断絶が起きるのは、局所的なHBの回転軸がぶれて、転がり方向がばらばらになり、その不安定性が助長すること起因すると考えられる。例えば、図2(d)ではHBが流動方向に対して垂直になっておらず、斜めになっている部分が見られる。この場合、分散媒の粘度が低いことは、そのぶれ

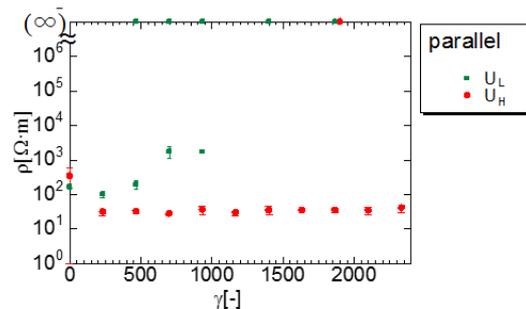


図4 parallel方向の抵抗率. ■: 低粘度分散媒 (U_L) and ●: 高粘度分散媒 (U_H)

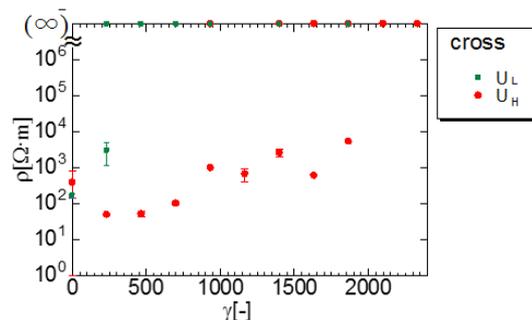


図5 Cross方向の抵抗率. ■: 低粘度分散媒 (U_L) and ●: 高粘度分散媒 (U_H)

を押さえる方向には働かず、不均一な回転運動を止められないことが考えられる。その結果、このぶれにより異なる方向に進んでしまった HB が、断絶を起こしていると考えられる。高粘度樹脂では粘性力が強い分、安定方向に働くことが考えられる。言い換えれば、HB の形成は渦度方向の回転力の強さに寄ると考えられ、粘度が高い場合は、回転力が強く、形成される HB の運動方向も安定させたためと考えられる。なお、本実験では往復流を用いているため、回転方向が変わる際に更に回転方向の不安定性を助長させる可能性もあると思われる。

これらの結果から分散媒の粘度は HB 構造形成の様子を大きく変えるということが分かる。分散媒の粘度を下げることは HB 構造の早い形成に繋がるが、HB の挙動の不安定さを増すこととなる。従って、HB 構造の形成には、粘度、せん断速度、ひずみ量などの諸条件において最適な値が存在していると考えられる。

(2) 予せん断を印加する方法

次に、予せん断を印加する方法による HB の形成とその電気的特性について検討した結果を述べる。予せん断のせん断速度を $\dot{\gamma}_1$ 、続けてかけるせん断速度を $\dot{\gamma}_2$ とする。せん断速度一定の系と比較するために、 $\dot{\gamma}_1$ を印加したときのひずみ量と $\dot{\gamma}_2$ を印加したときのひずみ量を合わせた値を全ひずみ量とした。実験は、せん断速度 $\dot{\gamma}_1$ でひずみ量 466 までせん断を加え、その後、 $\dot{\gamma}_2$ でひずみ量 1866 までせん断をかけた。なお、実験は片道距離 14 mm で行い、CNT 体積分率 0.30 vol% について検討した。CNT 体積分率 0.30 vol% は、一定のせん断速度では HB が形成されない体積分率である。

図 6 は、 $\dot{\gamma}_1=2.0 \text{ s}^{-1}$ のせん断をひずみ量 466 まで印加し、その後、 $\dot{\gamma}_2=1.0 \text{ s}^{-1}$ のせん断をひずみ量 1866 までかけた際の形成過程画像である。つまり、図 6(a)~(b) は $\dot{\gamma}_1=2.0 \text{ s}^{-1}$ の範囲の画像であり、図 6(c)~(e) はその後、 $\dot{\gamma}_2=1.0 \text{ s}^{-1}$ のせん断をかけている際の画像である。図 6(c)~(e) にかけて徐々に HB が形成される様子が確認できる。

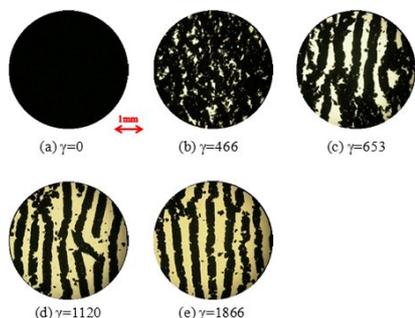


図 6 高粘度分散媒 $U_H / \text{CNT} 0.30 \text{ vol}\%$ 分散系、(a)~(b) 2.0 s^{-1} 、(b)~(e) 1.0 s^{-1} のせん断速度での形成画像

このように高いせん断速度をかけた後に、低いせん断速度のせん断をかけた場合には、HB が形成される結果となった。これは凝集開始時のせん断速度によって、分散している CNT 凝集体の構造変化に与える影響が異なるためであると予想される。すなわち、絡み合って広く分散凝集した CNT 分散系にせん断をかけ始める際には、せん断速度が高くなるほどに小さな CNT 凝集体となっていくと考えられる。0.30 vol% のような比較的高濃度の分散系では、はじめのせん断をかけない状態では CNT 量の多さから CNT 同士の絡み合いが強いと考えられる。1.0 s^{-1} 程度の低いせん断速度ではその絡み合いを断ち切ることができず、大規模な絡み合いの状態のままだが、2.0 s^{-1} や 4.0 s^{-1} といった高いせん断速度では、初期の CNT 同士の絡み合いを崩し、細かな凝集体になることができたと考えられる。このような細かな凝集体は、後の HB 構造形成において核のような働きをしたのではないかと考えられる。先に述べたように 0.30 vol% のような比較的高濃度の系では CNT 同士の絡み合いが強く、一定の低いせん断速度では HB を形成することができない。そこで、初期のせん断で CNT の細かな凝集体を形成することで、二段階目のせん断では形成された細かな凝集体を核として HB を形成するという効果があったのではないかと考えられる。

続いて、予せん断をかけることによって形成された HB を有する複合材料の導電性の測定結果を示す。図 7 はそれぞれの条件による parallel 方向の抵抗率を示している。図中、0.30 vol% のサンプルに対して、せん断を加える前の状態の抵抗率を黒のプロットで、最初から 1.0 s^{-1} の一定のせん断をひずみ量 1120 まで加えた際の抵抗率を赤のプロットで示している。同じ体積分率で、最初に $\dot{\gamma}_1=2.0 \text{ s}^{-1}$ のせん断をひずみ量 466、その後 $\dot{\gamma}_2=1.0 \text{ s}^{-1}$ のせん断をひずみ量 1120 まで加えた場合の結果を青で、 $\dot{\gamma}_1=4.0 \text{ s}^{-1}$ のせん断をひずみ量 466、その後 $\dot{\gamma}_2=1.0 \text{ s}^{-1}$ のせん断をひずみ量 1120 まで加えた結果を緑のプロットで示している。また、参照のために CNT 0.10 vol% 分散系に 0.5 s^{-1} のせん断をひずみ量 1400 までかけた場合の値をオレンジの記号で示している。なお、0.30 vol% 分散系において、ひずみ量を 1120 までとしたのは、ひずみの増加による断絶の影響を考慮し、最も HB 構造が秩序的に形成されているひずみ量を選択したためである。最初に高いせん断速度のせん断を加えた結果(青と緑)は、どちらも抵抗率がせん断なしの場合とほぼ同じ値を示し、0.10 vol% の材料と比較して 1/10 程度の値を示している。つまり、0.30 vol% での HB を有する複合材料の parallel 方向の抵抗率は、0.10 vol% の複合材料と比較して、1 桁程度の低下が見られた。図 8 は同様の条件における cross 方向の抵抗率の結果である。プロットの区別については図 7 と同じである。最初に

高いせん断速度のせん断を加えた結果(青と緑)は、どちらもすべてのケースで絶縁性を示している。このように、CNT 量を 0.30 vol% の比較的高濃度にして、せん断印加方法を工夫して形成した材料は、cross 方向の絶縁性を保ちつつ、parallel 方向の抵抗率を 1/10 程度に下げることができた。また、図 9 は HB 一本の導電性を測定した結果である。プロットの色については図 7、図 8 と同様であり、縦軸は長さ当たりの抵抗値である。HB 一本の抵抗値に関しても、図 7 の parallel 方向の抵抗率と同様、予せん断をかけた 0.30 vol% の場合は、0.10 vol% の場合よりも一桁程度低い値を得ることができた。すなわち、10 倍程度高い導電性を得ることができている。

以上の結果より、高濃度 CNT 分散系において、高いせん断速度で予せん断をかけることにより、初めの CNT の分散状態が変化し、

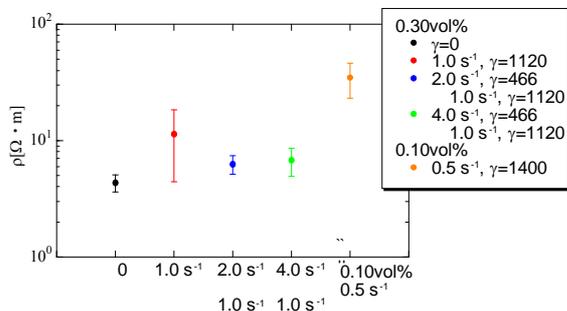


図 7 予せん断を印加した条件に対する parallel 方向の抵抗率の比較

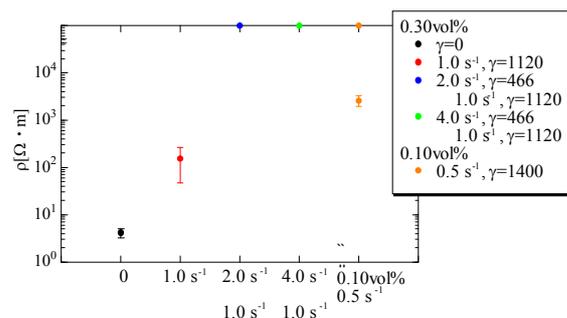


図 8 予せん断を印加した条件に対する cross 方向の抵抗率の比較

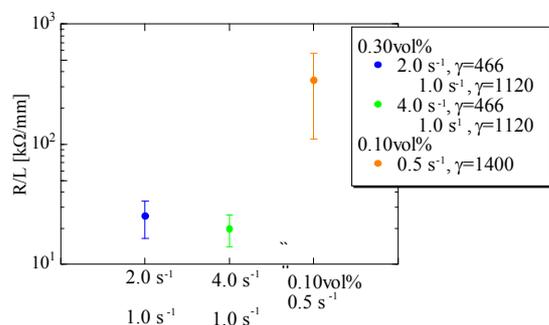


図 9 予せん断を印加した条件における HB 一本での抵抗値の比較

HB 構造を形成することができることが分かった。また、導電性においても cross 方向の絶縁性を保ったまま、parallel 方向の導電性を 1 桁程度向上させることができた。これらの結果から、初めの CNT の分散状態を調整することでより高い CNT 体積分率でも HB が形成できる可能性はあると思われる。

(3) 結論

本研究では、CNT 分散系に往復せん断流を印加したときに形成されるひも状構造(HB 構造)の形成過程や HB 構造を有する複合材料の電気的特性が、流動条件によってどのように変化するかを検討した。その結果、以下の結論を得た。

分散媒の粘度によって、HB 構造の形成の早さ、また、HB 構造の安定性が異なることを明らかにした。低粘度の分散媒では、HB 構造の形成は早い、ひずみ量が増大するほどに HB 構造の断絶が発生しやすい。この HB 構造変化が複合材料の導電性に影響することを明らかにした。

CNT 分散系は、高濃度になるほどに HB 構造になりにくい。すなわち、HB 構造が形成されるせん断速度範囲がなくなってくる。本研究では、以下のような条件でせん断を与えることによって、今までは形成されなかった CNT 体積分率において、HB 構造を形成させることができた。

- ・往復運動において、一往復にかかる距離をより長くすることによって、HB が形成される CNT 体積分率を増加させることができた。
- ・また、cross 方向において絶縁性になりやすくなることを明らかにした。

- ・与えるせん断を二段階にすることで高濃度 CNT 分散系においても HB 構造が形成できることが明らかになった。初めのせん断で比較的高いせん断速度でせん断を与えることによって、一定のせん断速度では形成されなかった高濃度 CNT 分散系での HB 構造が形成されることが明らかになった。また、その parallel 方向の抵抗率を従来の条件より一桁程度低下させることができた。

以上のように CNT による紐状構造は、流動条件などの調整でき、上記の方法を用いることにより導通性の高い組織ができることが明らかになった。これらの基礎データを元に、今後さらに秩序性を上げた構造を形成する方法を開発することにより、より有用な機能性材料が開発できることを明らかにした。

参考文献

- (1)竹内健司, 藤重雅嗣, 野口徹, “ナノカーボン材料とその応用”, 日本ゴム協会誌, 83,11(2010): 347-353
- (2)Anson W.K.Ma, Malcolm R.Macley, Sameer S.Rahatekar: “Experimental observation on the flow-induced assembly of Carbon nanotube suspensions to form helical bands”: Rheol.Acta, 46, 979-987, (2007)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

小林知紀, 鳴海敬倫, 牛田晃臣, 萱場龍一,
往復単純せん断流による CNT 分散系のひも状
構造形成における諸条件の影響, 日本機械学
会 2016 年度年次大会要旨集 査読無 No.16-1,
S0510202, 2016, 1-2

〔学会発表〕(計 1 件)

小林知紀, 鳴海敬倫, 牛田晃臣, 萱場龍一,
往復単純せん断流による CNT 分散系のひも状
構造形成における諸条件の影響, 日本機械学
会 2016 年度年次大会, 九州大学伊都キャンパ
ス(福岡県福岡市), 2016.9.14

〔その他〕

ホームページ等

<http://fluidlab.eng.niigata-u.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鳴海 敬倫 (NARUMI, Takatsune)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号: 20143753