

## 研究報告書

### 「グラフィン融合助剤を用いた高強度軽量カーボンワイヤーの創製」

研究期間：平成 20 年 10 月～平成 24 年 3 月

研究者：佐藤 義倫

#### 1. 研究のねらい

カーボンナノチューブ(carbon nanotube: CNT)複合体では、応力が作用したときに、母材と CNT(円筒状グラフィン構造)が滑りあい、荷重がナノチューブに伝達しないという問題を抱えており、CNT の本来の機械強度特性をバルク体まで引き出しているとは言えない。余計な母材を入れずに、CNT 同士を共有結合もしくはグラフィン融合させ(グラフィン面結合・融合法)、1 本の CNT が所有する優れた機械強度特性をバルクまで引き出す技術が必要である。本研究では、グラフィン面結合・融合助剤を用いて、1 本の CNT の持つ高強度機械特性をバルクまで反映させたカーボンワイヤーを作製することを目的とした。研究の方針としては、まず、①グラフィン面結合・融合助剤として使用する「ホウ素」が CNT を結合・融合可能であることを確認するために、放電プラズマ焼結法を用いて、ホウ素が添加された多層カーボンナノチューブ(multi-walled carbon nanotube: MWCNT)を固化し、その固化体の構造および特性を評価する。次に、②垂直配向した MWCNT を合成し、ナノチューブの側面からナノチューブを引き出し、回転・伸張しながらカーボンナノチューブ繊維を作製する(配向した CNT 繊維の作製)。③この繊維にグラフィン面結合・融合助剤のホウ素を添加し、荷重を与えて熱処理することにより、個々の MWCNT 同士を結合・融合させ、高強度軽量カーボンワイヤーを作製し、構造および特性を調べる。上記の研究を通して、「ナノ物質の特性をバルクまで引き伸ばすための界面設計とその技術開発」への知見を得る。

#### 2. 研究成果

##### 2.1 ホウ素添加 MWCNT 固化体の機械強度特性とその構造に関するホウ素添加量の影響

1、5、10 wt%のホウ素を混合したMWCNTについて、放電プラズマ焼結法(spark plasma sintering: SPS)を用いて、SPS圧力:20 MPa(一定)、SPS温度:1400、1600、1800℃で作製した固化体の機械強度を調べた。固化雰囲気は真空( $10^{-2}$  torr)、固化保持時間は 10 分とした。ホウ素添加量が一定である場合、固化温度が高くなるにつれて、またホウ素添加量が増加するにつれて、固化体の 3 点曲げ強度とヤング率は大きくなった。一方、ホウ素添加量 5、10 wt%の 3 点曲げ強度とヤング率はほとんど変化がなかった。ホウ素添加量 5、

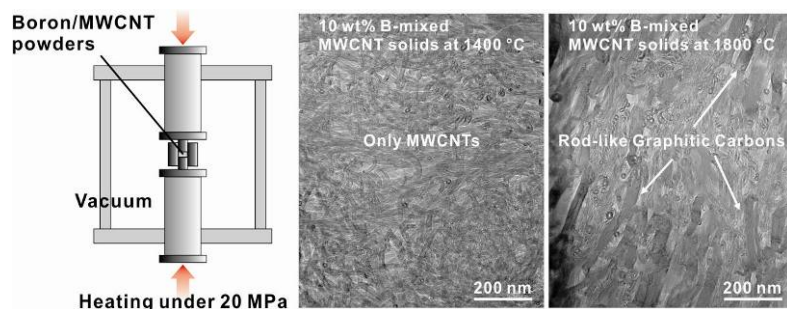


図1 10wt%ホウ素を添加したMWCNT固化体のTEM像。(中央)1400℃で固化、(右)1800℃で固化。(左)固化イメージ図。

10 wt%の固化体の機械特性に大きな違いが見られないことから、ホウ素添加量の閾値が存在す

ることが示唆された。固化温度 1400、1800 °Cでのホウ素 10 wt% 固化体では、明らかにナノチューブが変形したと考えられる「グラファイトスティック状物質」が観察された(図 1)。ホウ素を添加しない場合、MWCNTsはグラファイトスティック状物質に変形しないことから、ホウ素が構造変形に寄与していると推測されるが、ナノレベルでのホウ素の情報を得ることはできなかった。

## 2.2 垂直配向 MWCNTs の合成と MWCNT 繊維の作製

Fe触媒の厚さ、アセチレン濃度、温度、反応時間をパラメータとして、MWCNT繊維作製の垂直配向MWCNTsの合成を行った。各種パラメータから、Fe蒸着膜 3 nm(SiO<sub>2</sub>/Si基板 30 × 30 mm)、反応温度 660°C、反応時間 15 分間で合成すると、MWCNTsを引き出すことができる「垂直配向 MWCNTs」を合成できた。

垂直配向 MWCNTs からの MWCNT 繊維を作製する装置を作製した(図 2)。左側のラボジャッキの上に「垂直配向 MWCNTs」をセットし、引き出して、右側の回転モーターに取り付けた。モーターは右側に移動することができ、MWCNT を回転させながら引き出すことが可能である。モーターの回転(1360 rpm)、引き出し速度(5 cm/min)で、MWCNT 繊維の作製を行った(図 3)。滑車の部分で繊維に負荷がかかるようにしてあり、滑車の左側にあるエタノールが入っているテフロンボートに繊維を通過させることによって、MWCNT 繊維を凝集させることができる。

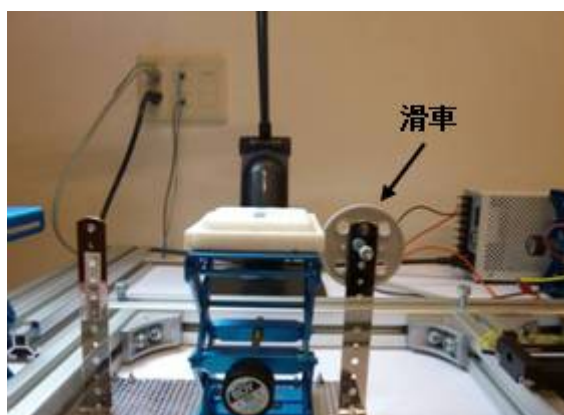


図2 MWCNT 繊維の作製装置の写真.

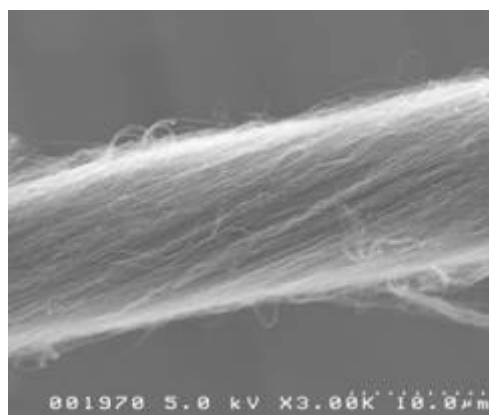


図3 MWCNT 繊維の SEM 像.

## 2.3 ホウ素添加による MWCNT 繊維の高強度化

MWCNT 繊維を濃度 0.001 mol/L のアモルファスホウ素分散エタノール液に通過させた後、ツイストしながら繊維を引き出した。この繊維に荷重をかけながら真空下で 2000°Cの熱処理を行い、その機械強度を測定した。図 4 は、真空下で 2000°Cの熱処理を行った MWCNT fibers(a-Boron MWCNT fibers (2000 deg)) の SEM 写真である。図 3 の表面と比較すると、「溶媒による繊維直径の減少」と「ナノチューブの凝集」が観察され、ホウ素添加処理によって繊維表面の状態が変化

していることはわかった。図 5 は  $\alpha$ -Boron MWCNT fibers の比強度－ひずみ曲線である。ホウ素添加無しの 2000 °C で熱処理を行った MWCNT fibers ( EtOH-condensed MWCNT fibers (2000 deg))と比較すると、比強度が大きくなっていることがわかる。表 1 に各 MWCNT fibers の比強度、比弾性率、破断エネルギー、R 値を示した。R 値はナノチューブの構造に起因する情報で、低い値ほどグラファイト化が発達していることを示す。比較サンプルとして、未処理のもの ( as-prepared MWCNT fibers)、エタノール溶液に含浸しただけのもの ( EtOH-condensed MWCNT fibers)、炭素繊維 (Torayca T300B; Toray) も示した。 $\alpha$ -Boron MWCNT fibers (2000 deg)の機械特性は、未処理繊維と比較して比強度 1.5 倍、比弾性率 1.8 倍、破壊エネルギーは従来の炭素繊維の 2.5 倍であった。 $\alpha$ -Boron MWCNT fibers (2000 deg) の R 値は 0.19 と小さく、グラファイト化が発達している。これらの結果から、ホウ素添加が繊維を構成するナノチューブの凝集構造あるいはナノチューブ同士の構造に何らかの影響を与えていることがわかった。

一方で、高濃度 (0.1 mol/L) のホウ素エタノール溶液で添加した繊維は、表面上で多くの炭化ホウ素を形成しており、比強度も低下した。これはチューブの炭素とホウ素が反応し、炭化ホウ素になり、その部分が欠陥となるために、強度が弱くなったと考えられる。図 6 は  $\alpha$ -Boron MWCNT fibers (2000 deg)の破断後の SEM 写真である。ナノチューブ同士が強固に凝集している部分が観察されている。現段階では、添加されている「ホウ素」がナノチューブのどこに分布しているか、またどのような効果をもたらしているのか、よくわかっておらず、今後の研究課題である。

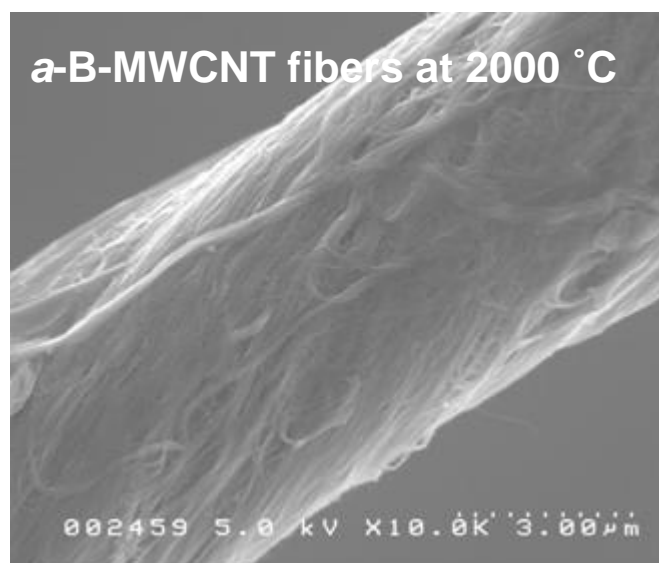


図 4 MWCNT fibers の SEM 写真.

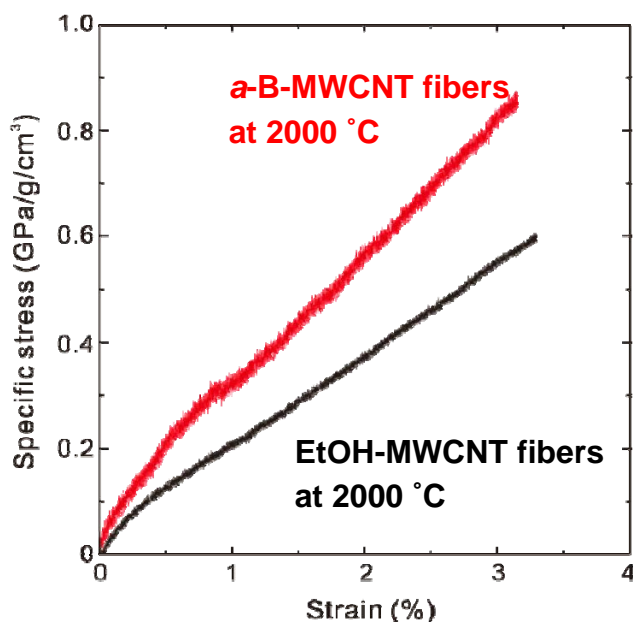


図 5 MWCNT fibers の比強度－ひずみ曲線.

表 1 各 MWCNT fibers の比強度、比弾性率、破断エネルギー、R 値.

Materials	Specific stress (GPa/g/cm <sup>3</sup> )	Specific stiffness (GPa/g/cm <sup>3</sup> )	Toughness (J/g)	R value (I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> )
as-prepared MWCNT fibers	0.65~0.68	32.5~37.4	11~15	0.59
EtOH-condensed MWCNT fibers	0.59~0.65	10~27	15~22	0.58
EtOH-MWCNT fibers (2000 deg)	0.61~0.69	21~37	7~14	0.24
a-Boron MWCNT fibers (2000 deg)	0.87~0.90	28~77	14~19	0.19
Carbon fibers (Torayca(T300B)) Toray 製	1.07	127	6.2	0.91

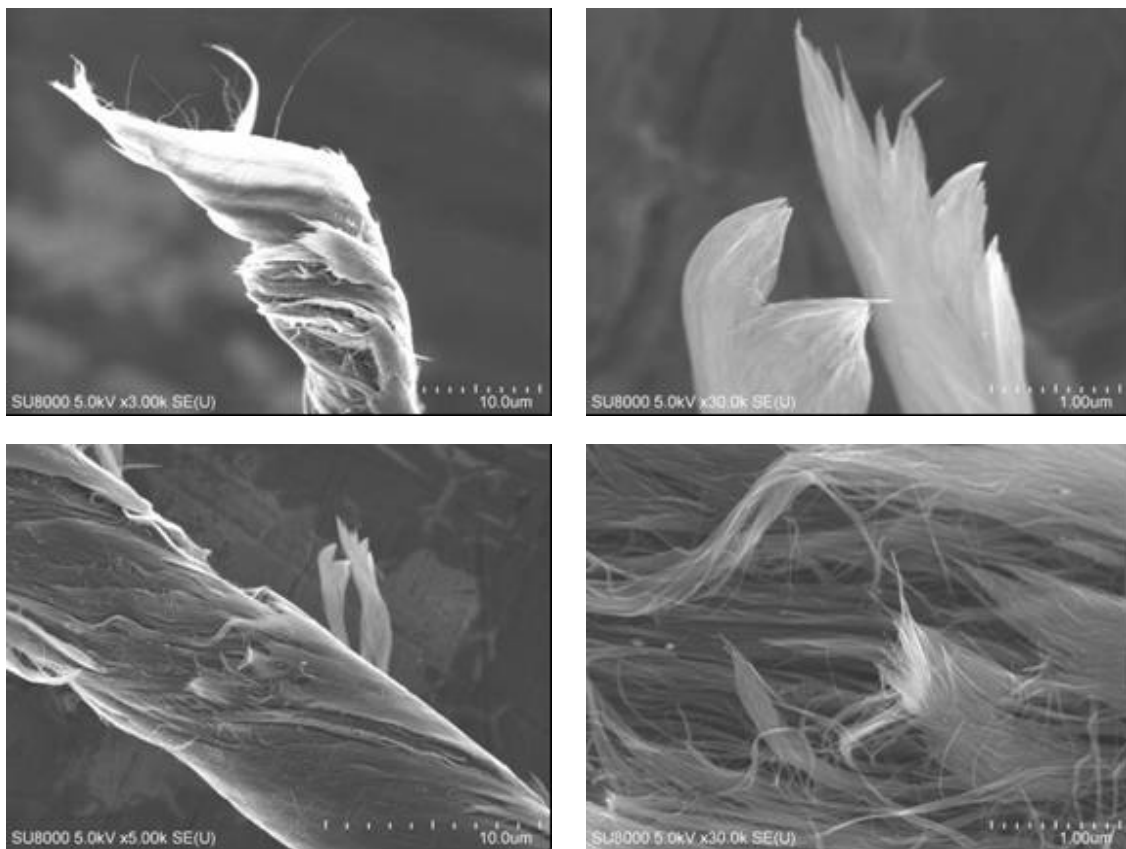


図 6 a-B MWCNT fibers の破断後の SEM 像



## 2.4 まとめ

まとめると、本研究から以下のことを明らかにした：

- 固化温度の上昇、ホウ素添加量の増加に伴い、固化体の3点曲げ強度と弾性率が大きくなった。固化温度 1800 °Cのホウ素添加固化体では、ナノチューブが変形したと考えられる「スティック状グラファイト物質」が観察され、ホウ素がナノチューブの構造変形に寄与していることが示唆された(ホウ素の分布に関しては不明)。
- Fe蒸着膜厚 3.0 nm (SiO<sub>2</sub>/Si基板 30×30 mm)、5%-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/Heガス(512 sccm)、反応温度 660°C、反応時間 15 分間のCVD条件により、垂直配向MWCNTsを合成した。
- モーター回転数 1360 rpm、引き出し速度 5 cm/min により、MWCNT 繊維の作製に成功した。
- ホウ素添加 MWCNT 繊維の機械特性は、未処理繊維と比較して比強度 1.5 倍、比弾性率 1.8 倍、破壊エネルギーは従来の炭素繊維の 2.5 倍であった(ホウ素の分布と添加効果による強度向上のメカニズムに関しては不明)。

## 3. 今後の展開

今後は、ナノチューブ繊維の断面のTEM観察、およびTEM-EELSによるホウ素の情報の計測などの「ホウ素」の効果を明らかにする研究を行う。これと同時にホウ素の添加方法の改善、より高強度のカーボンナノチューブ繊維の作製を行う。

## 4. 自己評価

最終的にナノチューブ繊維を作製し、ホウ素添加による繊維の機械強度の向上が確認されたが、それに至るまでの研究計画、研究方針に問題があり、総合点数は50点とする。

## 5. 研究総括の見解

本研究では、余計な母材を入れずに、カーボンナノチューブ同士を結合もしくは融合させ、1本のカーボンナノチューブが有する優れた強度特性をバルク体まで引き出すという研究者の独創的な概念を基に、グラフィン面結合・融合助剤としてホウ素を用いることで、高強度軽量カーボンワイヤーを創製・実現することを目標とした。その結果、ホウ素の効果を確認するために放電プラズマ焼結法を用いて、ホウ素添加カーボンナノチューブの固化強度特性を調べることで、固化温度の上昇と添加量の増加に伴い、3点曲げ強度と弾性率が数倍へと増加し、また1800°Cの固化温度では、スティック状グラファイト物質が観測されたことで、ホウ素がナノチューブの構造変形に寄与していることを実験的に明らかにした。次にカーボンナノチューブ繊維を作製するために、Fe触媒厚さやアセチレン濃度・温度・反応時間などの各パラメータを制御することで、垂直配向したマルチウォールカーボンナノチューブの合成を可能とし、これら合成したチューブの側面からナノチューブを引き出し、回転・伸張により約8ミクロンの直径サイズをもつカーボンナノチューブの繊維を作製することに成功した。さらにこの繊維にホウ素分散液を通した後、ねじりながら繊維を引き出し、荷重をかけて2,000°C程度の熱処理を施したカーボンワイヤー繊維につき機械強度特性を評価した結果、ホウ素無添加の未処理繊維と比較して、比強度1.5倍、比弾性率1.8倍、また破壊エネルギーとして従来の炭素繊維トレカと比べて2.5倍の強度比を得た。これらの繊維強度は、従

来のトレカなどの炭素繊維に比べて同程度以上の強度繊維を創製できたと言え、独創性とともに実用に向けた一歩を踏み出したことで大いに評価したい。本研究は、東日本大震災の被害を受け半年余りの遅延を蒙ったものの研究者の負けじ魂により、最終成果レベルに漕ぎ着けることが出来たことは、さきがけ研究に相応しい姿勢が示されたと言えよう。

## 6. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. Yoshinori Sato *et al.*, “Boron-Assisted Transformation to Rod-Like Graphitic Carbons from Multi-Walled Carbon Nanotubes in Boron-Mixed Multi-Walled Carbon Nanotube Solids”, *ACS Applied Materials & Interfaces* 2011, 3, 2431-2439.
2. Yoshinori Sato *et al.*, “Influence of the structure of the nanotube on the mechanical properties of binder-free multi-walled carbon nanotube solids”, *Carbon* 2012, 50, 34-39.
3. 石黒 三岐雄, 佐藤 義倫, 田路 和幸, 我妻 和明, “カーボンナノチューブ - ホウ素焼結体中に含まれる無定形ホウ素と炭化ホウ素の形態別分離定量”, 分析化学 2011, 60, 807-811.
4. 佐藤 義倫, “カーボンナノチューブ固化体の高機能高強度化”, セラミックデータブック 2011, 2011, 39, 143 - 147.
5. Hikaru Nishizaka, Yoshinori Sato\* *et al.*, “Influence of carbon structure of the anode on the production of graphite in single-walled carbon nanotube soot synthesized by arc discharge using a Fe-Ni-S catalyst”, *Carbon* 2011, 49, 3607-3614.

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 6 件 (国内出願 5 件、PCT 出願 1 件)

### (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

#### 【招待講演】

1. Yoshinori Sato, “New Carbon Materials: Fullerenes, Carbon Nanotubes, and Graphenes”, 8th International Workshop: WATER DYNAMICS, Sendai, Japan (March 9th, 2011)
2. Yoshinori Sato, “Properties of Multi-Walled Carbon Nanotube Blocks Solidified by De-fluorination”, Frontier 2010: Third French Research Organizations Tohoku University, Joint Workshop on Frontier Materials and Processes, Albi, France (October 8th, 2010)
3. 佐藤 義倫, “高強度・高弾性を持つカーボンナノチューブ固化体の探索”, 平成 21 年度 化学系学協会東北大会プログラムおよび講演要旨集、P106、福島県、郡山市 (September 19th, 2009)