

<p>サブテーマ名：Ⅱ-2 紡糸・燃糸技術開発 小テーマ名：Ⅱ-2-6 ロープ状超長尺カーボンナノチューブの高強度化技術の開発</p>
<p>サブテーマリーダー： 大阪府立産業技術総合研究所 化学環境部 総括研究員 赤井 智幸 研究従事者： 大阪大学工学研究科附属フロンティア研究センター 招聘研究員 長瀧 篤子 特任助手 末金 皇 大阪大学大学院 工学研究科 講師 平原 佳織</p>
<p>研究の概要、新規性及び目標</p> <p>①研究の概要 カーボンナノチューブ（CNT）糸の高強度化技術の開発を目的とし、CNT糸の形成メカニズムを解明する。さらに、付加的特性（電気的特性、樹脂への濡れ性等）の改善についても検討する。</p> <p>②研究の独自性・新規性 透過型電子顕微鏡内にマニピュレータを装置し、CNT一本一本を操作しながら高解像度でその場観察できる点において他に比類する研究室はない。さらに、糸としての物性評価のみならず、ナノレベルでの物性評価を、同時に解析できる点において、独自性、新規性がある。</p> <p>③研究の目標 ロープ状超長尺CNTの形成メカニズムを評価解明し、さらなる長尺化、引っ張り強度の高強度化技術を開発・評価する。また、紡糸・燃糸技術にフィードバックできうる基礎研究を行う。</p>
<p>研究の進め方及び進捗状況</p> <p>1 バンドル化したCNTを用いて、ロープ状超長尺CNTの形成メカニズムの解明に向けた方法・装置の検討および、ブラシ状MWNTを用いてのロープ形成メカニズムの解明。 工程表課題① バンドルCNTを用いた、ロープ状超長尺CNTの形成メカニズムの解明</p> <ul style="list-style-type: none"> バンドルしたCNTの引っ張り力の規格化について検討した。シミュレーションの結果を参考にバンドルしたCNTの接触面積を見積もった。二層CNTの場合、バンドルさせるとCNTが歪み、円周の10%が接触する。これを用いて接触面積を求め、引っ張り力の規格化を行った。 CNTやCNT糸の高強度化、表面抵抗の低減化、樹脂への濡れ性の向上に効果的な表面改質剤となりうる化合物、手法等を調査した。CNTの表面と$\pi-\pi$スタックを利用し各種官能機をCNTに導入することが有効であることがわかった。 <p>工程表課題② ロープ状CNTの形成メカニズムの解明</p> <ul style="list-style-type: none"> ロープ状CNTを構成する個々のCNTをTEM観察することで、ロープ形成可能なCNTとロープ形成難なCNTとの比較を行った。結果、ロープ形成可能CNTにおいては0.7~1.5nmのアモルファスカarbon (a-C)層が表面に堆積しており、ロープ形成難なCNTではCNT表面に形成しているa-C層が薄いことが明らかになった。また、40~60%の被覆率をもち、鞘状に堆積していることがロープ形成に影響を与えていることを発見した。これらから鞘状に堆積したa-C層がお互いに引っかかる等の物理的要因がロープ形成の可否に寄与していることを見いだした。 <p>2 ブラシ状MWNTを用いて引っ張りすべり力の評価を行う。 工程表課題③ ロープ状CNTを形成する個々のCNT同士の結合強度測定技術の構築</p> <ul style="list-style-type: none"> TEM操作が可能なナノマニピュレータを用いて引っ張りすべり力を測定する技術を構築した。具体的には、バネ定数x N/mのカンチレバーを用いて2本のバンドルした二層CNTを引っ張り、カンチレバーのたわみ量Δxを調べ、引っ張り力に変換する。この技術を用いることで二層CNTの引っ張りすべり力を数値化することが可能になった。また、通電アニールすることで、二層CNTの結晶性を向上させ、表面よりa-Cを除去した場合にも同様の測定を行った。結果、結晶性を向上させ、表面にa-Cが無い状態ではCNT同士の重なり距離には依存せず、CNT間のファンデルワールス力に依存すること、表面にa-Cが存在する状態ではCNT同士の重なり距離に依存し、CNT間の引っ張りすべり力は増大することが分かった。（応用物理学会で発表） 多層CNTの多くは二層CNTと同程度の引っ張りすべり力を示したが、非常に強い引っ張りすべり力を示す測定点もあった。 <p>工程表課題④ ロープ状CNTを形成する個々のCNT同士の結合強度測定及び電気抵抗の測定 表面改質剤を用いたSWNTのバンドルで2桁程度抵抗値が減少することを確認した。</p> <p>3 ブラシ状MWNTへの通電等による結晶学的な接合や融合を利用しCNT間の結合力を高める。 工程表課題⑤ ロープ状CNTを形成する個々のCNT同士の結合強度の高強度化技術及び低抵抗化技術の開発</p> <ul style="list-style-type: none"> CNT表面に$\pi-\pi$スタックを利用し極性官能機を導入し、CNTおよびCNT糸の表面改質を試みた。表面改質剤の合成に成功し、その表面改質剤を用いると、SWNTが水、エタノールに良く分散することがわかった。また、その表面改質処理を行うと画期的な低温（150℃）でグラファイト化、SWNTのマルチウォール（MW）化が起こることを発見した。このことを利用すれば、低温処理でCNT間の接触抵抗を下げ、CNT糸の電気抵抗を軽減できることを

発見した。また、CNT間の部分的架橋補強により糸の高強度化が図れることや、CNT糸を作製後に表面改質剤を浸透させ処理を行う工程にて生産ライン上でも容易に応用できるメリットがあることを提唱した。さらに、表面改質剤を用いることによって、糸の波打ちが解消され、CNTの欠陥修復効果があることを発見した。(特許登録)

4 ブラシ状MWNTの合成条件の変更に基づく、直径、アモルファスの被覆率等の変化と結晶学的な接合、融合の可否(高強度化の可否)の関係を精査し、得られた結果を、ロープ状CNTの強度化や、ブラシ状MWNTの合成条件探索にフィードバックする。

工程表課題⑥ ロープ状CNTを材料とした紡糸、撚糸技術の開発サポート、及び合成条件探索にフィードバック

・CNTより引き出された繊維1本は、約17度の角度をもって疎密状態を繰り返す波打った繊維であることや、アモルファスは、疎の部分のCNT表面には少なく、密の部分のCNT表面には存在することがわかった。また、繊維1本が17度の角度をもって波打っているのは、個々のCNT自体が17度～19度角度でうねっている(欠陥が存在する)ことに起因しており、CNT自体がうねりはじめる所を起点として、繊維が広がることがわかった。繊維の疎の状態の部分のCNT間に存在する隙間を減らすとCNT間のファンデルワールス力を向上させることが可能となり、CNT間の結合力の向上が計られる可能性があることがわかった。

主な成果
特許件数：2件 論文数：3件 口頭発表件数：3件

研究成果に関する評価

1 国内外における水準との対比
1本のCNT間の引っ張りすべり力とa-Cとの関係を報告している研究グループはないが、NT06においてケンブリッジ大学のグループが層数の違いと糸の強度の関係を報告していた。一般的には2000度以上の高温で焼結することでグラファイト化が進むと考えられているが、今回報告の表面処理では、150～160℃程度の低温でグラファイト化、MW化が起こることは報告されていない。

2 実用化に向けた波及効果
糸を形成するためには、CVD合成されたCNTの表面にはa-Cが不可欠であることを報告したが、電気的特性の面からは各CNT間のa-Cが抵抗値を上げてしまうというパラドクスがあった。しかしその問題を解消できる手法を開発し、CNTバンドルにおいては電気抵抗値の減少が確認できた。CNT糸においても同じような効果が期待でき、実用化に向けブレークスルーとなる可能性が大いに期待できる。また、低温での処理は実用化において大きなメリットとなる。

残された課題と対応方針について
今回開発の処理方法等を実際にCNT撚糸に施して、性能向上の確認、ナノレベルでの現象解明を行う必要がある。また、オーダーメイド特性の要求に添えていく必要もある。

	J S T 負担分 (千円)				地域負担分 (千円)				合 計
	16年度	17年度	18年度	小 計	16年度	17年度	18年度	小 計	
人件費	0	0	0	0	0	0	0	0	0
設備費	0	16,565	0	16,565	0	0	0	0	16,565
その他研究費(消耗品費、材料費等)	0	1,650	5,920	7,570	0	0	0	0	7,570
旅費	0	0	0	0	0	0	0	0	0
その他	0	0	0	0	0	0	0	0	0
小 計	0	18,215	5,920	24,035	0	0	0	0	24,035

代表的な設備名と仕様 [既存(事業開始前)の設備含む]
J S T 負担による設備：スロースキャンCCDカメラ
地域負担による設備：

※複数の研究課題に共通した経費については按分する