

2014 年度
博士学位論文
要約

多層カーボンナノチューブの配向密着と
脱フッ素化を利用したグラフェン結合技術の
融合による超柔軟高強度繊維の創製

指導教員 田路 和幸 教授

研究指導教員 佐藤 義倫 准教授

東北大学大学院環境科学研究科環境科学専攻

B2GD1403 西坂 光

目次

第1章 序論	1
1.1. 繊維材料.....	1
1.2. 炭素繊維.....	1
1.3. カーボンナノチューブ	1
1.3.1. 構造	1
1.3.2. 機械特性.....	1
1.4. CNT 複合材料の課題.....	2
1.5. 超柔軟高強度 MWCNT 繊維の創製	3
1.5.1. バインダーフリーCNT 材料.....	3
1.5.2. CNTs の配向技術	3
1.5.3. グラフェンの結合技術	4
1.6. 研究目的.....	5
1.7. 本論文の構成.....	5
第2章 見掛け密度を制御した多層カーボンナノチューブ繊維の作製法の確立	10
第3章 超軽量多層カーボンナノチューブ繊維の精確な比強度評価法の確立	11
第4章 多層カーボンナノチューブ繊維のナノチューブ間結合によるグラフェン界面の滑り抑制	12
第5章 結論	13
5.1. 本論文のまとめ	13
5.2. 本研究成果の影響力	13

第1章 序論

1.1. 繊維材料

私たちの身近には様々な繊維材料が使われている。例を挙げると衣料品には綿や羊毛、ポリエステル繊維等、建築物の断熱材やコンクリート補強材にはアルミナ繊維やガラス繊維等、自動車にはスチール繊維やアラミド繊維等が使われている。近年の世界の主要繊維需要は増加を続けており、今後繊維材料の重要性は増していくと考えられる。繊維材料の特徴は、細長い形状であるため柔軟性を示すことである。例えば、鉱石としての石綿やボーキサイト、石英は剛直であるが、それらを繊維状にしたアスベストやアルミナ繊維、ガラス繊維は柔軟性を示す。さらに、繊維を形成する過程で結晶や分子が配向され易いこと、材料中に含まれる欠陥のサイズが減少することから、繊維でない状態と比較して強度・弾性率が向上し易い[1]。近年では極めて高い強度・弾性率・柔軟性を持つ繊維材料が次々に開発されている。

1.2. 炭素繊維

炭素繊維は既存の繊維材料の中で最大の強度、弾性率を持つ。単位質量あたりの強度はスチール繊維の10倍以上である。近年ではエネルギー資源の枯渇や二酸化炭素排出量の増大という背景から、軽くて強い特性を活かし、航空機や宇宙機器等の輸送機器の軽量化に欠かせない材料となっている。一方で、炭素繊維は高コストであるがゆえに特定の分野での実用化に限られている。高コストの要因の一つとして製造過程における高温加熱（1000～2000℃以上）による膨大なエネルギー消費量が挙げられる[2]。加えて、炭素繊維は弾性率の高さに対して強度が相対的に低いために柔軟性が低く、容易に折れる[3]。炭素繊維はそのままの状態では使われることは無く、複合材料等に加工されるため、最終製品加工までに折れた繊維は加工ロスとなり、ただでさえ原料が高い炭素繊維製品のトータルコストをさらに増加させる。航空機や宇宙機器以外の分野において輸送機器の軽量化を実現するためには、繊維本来の柔軟性を維持しながらも軽量・高強度な材料を省エネルギーで製造する手法が必要である。

1.3. カーボンナノチューブ

1.3.1. 構造

炭素にはその結合状態によって複数の同素体が存在する。例えば、炭素-炭素間で sp^2 混成軌道を形成するグラフェンや黒鉛、 sp^3 混成軌道を形成するダイヤモンドなどが挙げられる。カーボンナノチューブ（carbon nanotubes : CNTs）も炭素の同素体であり、その構造は1991年に飯島澄男氏によって明らかにされた[4]。CNTsはグラフェンを円筒状に丸めた構造を持ち、グラフェンの枚数によって単層カーボンナノチューブ（single-walled carbon nanotubes : SWCNTs）と多層カーボンナノチューブ（multi-walled carbon nanotubes : MWCNTs）に分類される。

1.3.2. 機械特性

CNTsは理論計算によってこれまで発見された物質中最高の引張強度とヤング率を持つことが予測され[5-7]、実験測定によって実証されてきた[8-20]。さらに、CNTsは金属元素よりも軽い炭素で構成されていることと、中空構造であることから、見掛け密度が低いことが示されている[21]。従って、SWCNTs

の強度は同じ質量の商業用鋼鉄と比較して 40 倍以上であり、既存の材料で最も軽くて強いとされる炭素繊維と比較しても 3 倍以上となる (Table 1-1)。CNTs の極めて優れた機械特性は炭素の結合状態に起因する。CNTs と同じく sp^2 混成軌道の炭素-炭素結合を有する黒鉛は大気圧不活性ガス中で全元素中最高の昇華温度 (3800 ~ 3930 K) を持つ[22, 23]。これは sp^2 炭素結合の切断に多量のエネルギーが必要であることを示している。黒鉛と CNTs の決定的な違いは、グラフェンを丸めた中空円筒構造であるため CNTs は柔軟性を持つことである[24]。以上が、既存の材料では実現困難な「軽量、高強度、高弾性率、柔軟性を併せ持つ CNT 材料」が期待される所以である。

Table 1-1 Experimental values of the mechanical properties of CNTs and other materials.

Materials	Tensile strength (GPa)	Young's modulus (TPa)	Density (g/cm ³)	Ref.
SWCNTs	25 ~ 200	1.2	1.07 ~ 2.13	[8-12]
MWCNTs	2 ~ 259.7	0.27 ~ 4.15	2.09 ~ 2.11	[12-20]
High strength steel	1.96	0.2	7.86	[25]
PAN-based carbon fibers	5.7	0.3	1.75	
Pitch-based carbon fibers	~ 4	~ 0.82	~ 2.15	

1.4. CNT 複合材料の課題

CNTs を軽量・高強度材料として応用する際の問題は、CNT 単体が支えられる荷重は数百 nN 程度と小さく、1 本だけでは利用できないことである[15]。CNTs の優れた強度、ヤング率を持つ材料を実現するためには、多数の CNTs を組み合わせて、大きな荷重を支えられるマクロスケールの CNT 材料を作製する必要がある[26]。そこで CNTs と高分子[27]や金属[28]、セラミックス[29]を組み合わせた複合材料が作製されてきた。これは CNTs が複合材料における強化剤の理想的な条件—ナノスケールの直径、高アスペクト比、高ヤング率、高強度、軽量—を持つためである[13, 24]。アスペクト比とは CNTs の直径に対する長さの比である。既存の材料では 1000 程度のアスペクト比が限界である一方で、一般的に合成される CNTs は、直径が 1 ~ 100 nm、長さが数百 μm 以上であり、1000 以上の極めて高いアスペクト比を持つ[30]。繊維強化剤において、アスペクト比が大きいほど母材に対する強化剤の添加率を上げることができ、複合材料の機械特性を向上させることができるため[24]、既存の繊維複合材料に匹敵する引張強度 (4.2 GPa) とヤング率 (176 GPa) を持つ CNT/高分子複合材料が報告されている[31]。しかし、これらの値は Table 1-1 に示した 1 本の CNTs の特性よりも明らかに劣る。原因の一つは、母材に CNTs を均一に分散させることが難しく、複合材料中の CNTs 凝集体が欠陥 (閉孔) として働くことである[24]。CNTs 表面が原子レベルで平滑であり、隣接する CNTs 間にはファンデルワールス力が働くため凝集しやすく、かつ凝集した CNTs を単一分散させることは極めて困難になる。また、別の原因は「母材と CNTs の界面で荷重が伝わりにくいこと」である[24]。CNTs を構成するグラフェンは sp^2 混成軌道の炭素原子から成り、グラフェンと垂直方向に働く力はファンデルワールス力のみである。これが CNT/母材間での弱い相互作用の原因となり、CNTs/母材界面で滑りを生じさせる。これらの問題に対して CNTs の分散性の向上や、CNTs/母材界面の結合力を向上させる研究が取り組まれている。

上記のような一般的取り組みに対して著者は、母材における CNTs の均一な分散、界面の結合力の向上だけでは、複合材料の機械特性において母材の特性が律速になると考えている。一般的に合成される

CNTs の長さは数 mm 以下であるために我々は、強化繊維としては比較的短い CNTs を用いて複合材料を作製しなければならない。従って連続繊維と異なり、個々の CNTs の端部は直接外部の荷重を受け持つことができず、荷重は母材を介して伝達される。これは CNTs だけでなく母材もまた外部荷重を支えることを意味しており、CNTs の添加率が 100% でない限り複合材料の強度、ヤング率は個々の CNTs の特性よりも必ず低くなる。最長でサブメートルサイズの CNTs が報告されているが[32-34]、合成できる量が極めて少ないため CNTs を既存の連続繊維複合材料と同じ構造として応用することは難しい。故に著者は、1 本の CNTs の強度、ヤング率を持つ材料を創製するためには母材やバインダーを使用しない新たな CNT 構造体の概念が必要だと考えている。

1.5. 超柔軟高強度 MWCNT 繊維の創製

1.5.1. バインダーフリーCNT 材料

1 本の CNTs の強度、ヤング率を持ったマクロスケール材料を作製するために、添加物を含まない CNT 材料が必要となる。この概念に合うバインダーフリーCNT 材料としてブロック[35]、フィルム[36]、繊維[37]などが挙げられるが、強度、ヤング率、靱性などの機械特性は低い[38, 39]。低い機械特性の原因の一つとして「隣接する CNTs 間の滑り」がある。CNT ブロックの三点曲げ試験後の破断面において CNTs の引き抜けが確認されたことから、CNTs 間が滑ったために CNT ブロックが破壊したという報告がある[39, 40]。この滑りは CNTs 間に空隙によって生じたと考えられる。スパークプラズマ焼結法によって得られた MWCNT ブロックの見掛け密度 ($1.34 \sim 1.45 \text{ g/cm}^3$, [41, 42]) は 1 本の MWCNTs の密度 ($2.09 \sim 2.11 \text{ g/cm}^3$, Table 1-1) と比較して小さく、体積比率でブロックの 30% 以上が空隙であった。この空隙は隣接する CNTs 間の密着面積を低下させ、CNTs 間の荷重伝達率を低下させる。空隙が生じる原因は MWCNTs の低い配向性である。MWCNTs の向きが揃っていない場合、ナノチューブは網目状の多孔質構造を取りやすい。ファンデルワールス力は密着したグラフェン間にのみ働くため、MWCNTs 間の荷重伝達率を向上させるためには、隣接するナノチューブを密着させる必要がある。

1.5.2. CNTs の配向技術

CNTs のような円筒状の物質を緻密に充填させるためには、円筒の向きをそろえる必要がある。本研究では、配向した CNTs として基板紡糸法によって作製できる MWCNT 繊維[37, 43]に注目した。この手法では化学気相蒸着法によって合成した長さ数百 μm の MWCNTs を撚り合わせて、長さ数 m 以上の 1 本の長い繊維を作製できる。さらに無配向のバインダーフリーCNT 材料には無い特性として、CNT 繊維は高い柔軟性を持つ。各 MWCNTs は繊維の軸方向に配向しているため、圧縮することで MWCNTs が最も緻密に配列した場合の理論値と同等の見掛け密度 ($\sim 1.89 \text{ g/cm}^3$, [44]) が報告されている。しかし、この高見掛け密度の MWCNT 繊維の機械特性 (ヤング率 55 GPa、引張強度 1068 MPa、) は 1 本の MWCNTs の特性より明らかに劣る。これは MWCNTs 間に働くファンデルワールス力が MWCNTs 自体の強度より弱いことを示す。また、いくつかの機械試験では MWCNT の最外層のみが破壊し、内側の層の引き抜けが報告されており、MWCNT 材料においてはナノチューブ間だけでなく MWCNT 内の層間の荷重伝達率も低いことが指摘されている[15]。従って、バインダーフリーCNT 材料の機械特性を向上させるための 1 つ目の課題は、

課題① CNTs 間と MWCNTs の層間の両方において、隣接するグラフェン間で結合を形成すること

である。

バインダーフリーCNT材料の機械特性低下の別な原因として「CNTsに含まれる欠陥」がある[45]。理論計算によって、SWCNTsに原子空孔が存在した場合に破断強度、破断ひずみが劇的に低下することが示されている[6]。実験測定においても、ナノスケールの構造欠陥を持つMWCNTsでは引張強度が70%低下することが確かめられている[14]。MWCNTブロックの機械特性がそれを構成するMWCNTsの構造に強く依存することも報告されている[46]。よって、バインダーフリーCNT材料の機械特性を向上させるためのもう一つの課題は、

課題② 欠陥を含まないCNTsを用いる、あるいはCNTsに含まれる欠陥を除去すること

である。

1.5.3. グラフェンの結合技術

高温加熱[47-51]や電子線照射[52-54]によって複数のSWCNTsまたは2層CNTsが1本に融合することが報告されている。隣接するCNTs間に結合が形成されることは、電子線照射量を制御することでSWCNTs束の曲げ弾性率を向上したこと[55]、およびスパークプラズマ焼結法によって作製したSWCNTブロックにおいて曲げヤング率、曲げ強度が向上したこと[40]により実験的に確かめられている。さらに、MWCNTsへの電子線照射により層間滑りを抑制させ、1本のMWCNTsの破断荷重を向上できたことも報告されており[15]、SWCNTs間およびMWCNTsの層間の両方において隣接するグラフェンを結合できると言える。このようなグラフェン間における反応は、まず隣接するグラフェンに加熱や電子線によって導入された原子空孔が結合を誘起し、その後表面エネルギーとひずみエネルギーの最小化を駆動力として融合が進行したと考えられている。しかし、CNTsの融合反応はある程度直径が大きくなると反応速度が低下する、またはそれ以上進行しなくなることが分かっており[50, 52]、このことは直径が大きなCNTsでは加熱や電子線による原子空孔の導入だけではグラフェン間結合の形成が難しいことを示唆している。また、CNTsに存在する原子空孔のような欠陥が結合を誘起するというメカニズムを踏まえると、欠陥を全く含まないCNTsではグラフェン間の結合が難しいと考えられる。別のグラフェン結合メカニズムとして、圧力誘起による sp^3 混成軌道の炭素結合によるSWCNTs間の結合形成が理論的に予測されている[56]。これはSWCNTs束に一軸圧縮を負荷した際に、隣り合う直径が小さなSWCNTsにおいて曲率が最も高くなる炭素原子間で sp^2 から sp^3 混成軌道への再構成が起こることで、ナノチューブ間結合が形成されるメカニズムである。圧力誘起によるグラフェン結合は直径が小さいSWCNTsでのみ生じる点では高温加熱や電子線照射の場合と同様であるが、グラフェンの sp^2 炭素結合ネットワークにあらかじめ sp^3 混成軌道の炭素原子を再構成させておくことで、直径が大きなCNTsや欠陥が存在しないグラフェン界面でも結合を形成できることを示唆している。そこで本研究ではナノチューブ間結合技術によってCNTsの構造を維持したまま炭素原子を sp^3 混成軌道に再構成させる。

1.6. 研究目的

マクロスケール CNT 材料が 1 本の CNTs の機械特性を反映できていない最大の原因はグラフェン界面の弱い相互作用と、それに起因するグラフェン界面の滑りである。本研究ではナノチューブ間結合技術によるグラフェン結合技術の確立を目指す。また、従来のナノチューブ間結合技術によって作製された CNT 材料では柔軟性が失われることが課題であった。そこで柔軟性を維持しながらナノチューブ間結合の形成を試みる。MWCNT 繊維の機械特性評価を行う上で、バラつきが大きな測定値の取り扱いには注意が必要である。これはバラつきが大きい場合、少ないデータ数で計算した平均値は必ずしも高い精度を持つとは限らないためである。しかし、全く同じ条件で MWCNT 繊維を作製することは難しく、再現性を持って測定できるデータ数には限りがある。従って、より少ないデータ数で必要十分な精確さを持つ比強度値を得る手法が必要となる。本研究では、MWCNT 繊維の機械特性を限られた測定値数で精確に評価する手法を確立し、さらに繊維の柔軟性を評価する手法を検討する。

1.7. 本論文の構成

本論文の構成を以下に示す。「見掛け密度を制御した MWCNT 繊維の作製とナノチューブ間密着技術」の確立を第 2 章、「MWCNT 繊維の精確な比強度の評価法」の確立を第 3 章で取り組み、これらの技術とナノチューブ間結合技術を第 4 章で組み合わせて、超柔軟高強度繊維の創製を目指す。

第 1 章 序論

第 2 章 見掛け密度を制御した多層カーボンナノチューブ繊維の作製法の確立

第 3 章 超軽量多層カーボンナノチューブ繊維の精確な比強度評価法の確立

第 4 章 多層カーボンナノチューブ繊維のナノチューブ間結合によるグラフェン界面の滑り抑制

第 5 章 結論

第 1 章の参考文献

- [1] 加藤 哲. やさしい産業用繊維の基礎知識: 日刊工業新聞社; 2011.
- [2] 前田 豊, 飯塚 健, 荒井 豊, 中川 清, 柳澤 隆, 石渡 伸, et al. 炭素繊維の最先端技術: シーエムシー出版; 2013.
- [3] 荒井 豊. ピッチ系炭素繊維の基礎と適用. *PETROTECH*. 2013;36(2):104-8.
- [4] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991;354(6348):56-8.
- [5] Mori H, Hirai Y, Ogata S, Akita S, Nakayama Y. Chirality dependence of mechanical properties of single-walled carbon nanotubes under axial tensile strain. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters*. 2005;44(42-45):L1307-L9.
- [6] Mielke SL, Troya D, Zhang S, Li JL, Xiao SP, Car R, et al. The role of vacancy defects and holes in the fracture of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*. 2004;390(4-6):413-20.
- [7] Ogata S, Shibutani Y. Ideal tensile strength and band gap of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*. 2003;68(16):4.
- [8] Tomblor TW, Zhou CW, Alexseyev L, Kong J, Dai HJ, Lei L, et al. Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation. *Nature*. 2000;405(6788):769-72.
- [9] Wang MS, Golberg D, Bando Y. Tensile tests on individual single-walled carbon nanotubes: linking nanotube strength with its defects. *Advanced Materials*. 2010;22(36):4071-5.
- [10] Kong J, Soh HT, Cassell AM, Quate CF, Dai HJ. Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers. *Nature*. 1998;395(6705):878-81.
- [11] Yao Y, Luo S, Liu T. Determination of the length, diameter, molecular mass, density and surfactant adsorption of SWCNTs in dilute dispersion by intrinsic viscosity, sedimentation, and diffusion measurements. *Macromolecules*. 2014;47(9):3093-100.
- [12] Lu Q, Keskar G, Ciocan R, Rao R, Mathur RB, Rao AM, et al. Determination of carbon nanotube density by gradient sedimentation. *Journal of Physical Chemistry B*. 2006;110(48):24371-6.
- [13] Treacy MMJ, Ebbesen TW, Gibson JM. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*. 1996;381(6584):678-80.
- [14] Yamamoto G, Suk JW, An JH, Piner RD, Hashida T, Takagi T, et al. The influence of nanoscale defects on the fracture of multi-walled carbon nanotubes under tensile loading. *Diamond and Related Materials*. 2010;19(7):748-51.
- [15] Peng B, Locascio M, Zapol P, Li SY, Mielke SL, Schatz GC, et al. Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements. *Nature Nanotechnology*. 2008;3(10):626-31.
- [16] Ding W, Calabri L, Kohlhaas KM, Chen X, Dikin DA, Ruoff RS. Modulus, fracture strength, and brittle vs. plastic response of the outer shell of arc-grown multi-walled carbon nanotubes. *Experimental Mechanics*. 2007;47(1):25-36.
- [17] Barber AH, Kaplan-Ashiri I, Cohen SR, Tenne R, Wagner HD. Stochastic strength of nanotubes: An appraisal of available data. *Composites Science and Technology*. 2005;65(15-16):2380-4.
- [18] Demczyk BG, Wang YM, Cumings J, Hetman M, Han W, Zettl A, et al. Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. *Materials*

Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. 2002;334(1-2):173-8.

[19] Yu MF, Lourie O, Dyer MJ, Moloni K, Kelly TF, Ruoff RS. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*. 2000;287(5453):637-40.

[20] Huang Q, Gao L, Liu YQ, Sun J. Sintering and thermal properties of multiwalled carbon nanotube-BaTiO₃ composites. *Journal of Materials Chemistry*. 2005;15(20):1995-2001.

[21] Gao GH, Cagin T, Goddard WA. Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology*. 1998;9(3):184-91.

[22] John AD, (editor). *Lange's handbook of chemistry* (13th edition): New York : McGraw-Hill; 1985.

[23] Whittaker AG. Carbon - New view of its high-temperature behavior. *Science*. 1978;200(4343):763-4.

[24] Ajayan PM, Tour JM. Materials science - Nanotube composites. *Nature*. 2007;447(7148):1066-8.

[25] 田中 一, 東原 秀, 篠原 久. 炭素学: 基礎物性から応用展開まで: 化学同人; 2011.

[26] Liu LQ, Ma WJ, Zhang Z. Macroscopic carbon nanotube assemblies: Preparation, properties, and potential applications. *Small*. 2011;7(11):1504-20.

[27] Spitalsky Z, Tasis D, Papagelis K, Galiotis C. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science*. 2010;35(3):357-401.

[28] Tjong SC. Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets. *Materials Science & Engineering R-Reports*. 2013;74(10):281-350.

[29] Cho J, Boccaccini AR, Shaffer MSP. Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes. *Journal of Materials Science*. 2009;44(8):1934-51.

[30] Lordi V, Yao N. Molecular mechanics of binding in carbon-nanotube-polymer composites. *Journal of Materials Research*. 2000;15(12):2770-9.

[31] Kumar S, Dang TD, Arnold FE, Bhattacharyya AR, Min BG, Zhang XF, et al. Synthesis, structure, and properties of PBO/SWNT composites. *Macromolecules*. 2002;35(24):9039-43.

[32] Zhang RF, Zhang YY, Zhang Q, Xie HH, Qian WZ, Wei F. Growth of half-meter long carbon nanotubes based on Schulz-Flory distribution. *Acs Nano*. 2013;7(7):6156-61.

[33] Wen Q, Zhang RF, Qian WZ, Wang YR, Tan PH, Nie JQ, et al. Growing 20 cm long DWNTs/TWNTs at a rapid growth rate of 80-90 μ m/s. *Chemistry of Materials*. 2010;22(4):1294-6.

[34] Wang XS, Li QQ, Xie J, Jin Z, Wang JY, Li Y, et al. Fabrication of ultralong and electrically uniform single-walled carbon nanotubes on clean substrates. *Nano Letters*. 2009;9(9):3137-41.

[35] Ma RZ, Xu CL, Wei BQ, Liang J, Wu DH, Li DJ. Electrical conductivity and field emission characteristics of hot-pressed sintered carbon nanotubes. *Materials Research Bulletin*. 1999;34(5):741-7.

[36] Liu J, Rinzler AG, Dai HJ, Hafner JH, Bradley RK, Boul PJ, et al. Fullerene pipes. *Science*. 1998;280(5367):1253-6.

[37] Jiang KL, Li QQ, Fan SS. *Nanotechnology: Spinning continuous carbon nanotube yarns - Carbon nanotubes weave their way into a range of imaginative macroscopic applications*. *Nature*.

2002;419(6909):801-

- [38] Li JL, Wang LJ, He T, Jiang W. Surface graphitization and mechanical properties of hot-pressed bulk carbon nanotubes compacted by spark plasma sintering. *Carbon*. 2007;45(13):2636-42.
- [39] Li JL, Bai GZ, Feng JW, Jiang W. Microstructure and mechanical properties of hot-pressed carbon nanotubes compacted by spark plasma sintering. *Carbon*. 2005;43(13):2649-53.
- [40] Yamamoto G, Sato Y, Takahashi T, Omori M, Hashida T, Okubo A, et al. Preparation of single-walled carbon nanotube solids and their mechanical properties. *Journal of Materials Research*. 2005;20(10):2609-12.
- [41] Zhang HL, Li JF, Yao KF, Chen LD. Spark plasma sintering and thermal conductivity of carbon nanotube bulk materials. *Journal of Applied Physics*. 2005;97(11).
- [42] Sato Y, Ootsubo M, Yamamoto G, Van Lier G, Terrones M, Hashiguchi S, et al. Super-robust, lightweight, conducting carbon nanotube blocks cross-linked by de-fluorination. *Acs Nano*. 2008;2(2):348-56.
- [43] Zhang M, Atkinson KR, Baughman RH. Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology. *Science*. 2004;306(5700):1358-61.
- [44] Ghemes A, Minami Y, Muramatsu J, Okada M, Mimura H, Inoue Y. Fabrication and mechanical properties of carbon nanotube yarns spun from ultra-long multi-walled carbon nanotube arrays. *Carbon*. 2012;50(12):4579-87.
- [45] Hill FA, Havel TF, Hart AJ, Livermore C. Enhancing the tensile properties of continuous millimeter-scale carbon nanotube fibers by densification. *Acs Applied Materials & Interfaces*. 2013;5(15):7198-207.
- [46] Sato Y, Nishizaka H, Sawano S, Yoshinaka A, Hirano K, Hashiguchi S, et al. Influence of the structure of the nanotube on the mechanical properties of binder-free multi-walled carbon nanotube solids. *Carbon*. 2012;50(1):34-9.
- [47] Nikolaev P, Thess A, Rinzler AG, Colbert DT, Smalley RE. Diameter doubling of single-wall nanotubes. *Chemical Physics Letters*. 1997;266(5-6):422-6.
- [48] Fang SL, Rao AM, Eklund PC, Nikolaev P, Rinzler AG, Smalley RE. Raman scattering study of coalesced single walled carbon nanotubes. *Journal of Materials Research*. 1998;13(9):2405-11.
- [49] Metenier K, Bonnamy S, Beguin F, Journet C, Bernier P, de La Chapelle ML, et al. Coalescence of single-walled carbon nanotubes and formation of multi-walled carbon nanotubes under high-temperature treatments. *Carbon*. 2002;40(10):1765-73.
- [50] Yudasaka M, Ichihashi T, Kasuya D, Kataura H, Iijima S. Structure changes of single-wall carbon nanotubes and single-wall carbon nanohorns caused by heat treatment. *Carbon*. 2003;41(6):1273-80.
- [51] Kim UJ, Gutierrez HR, Kim JP, Eklund PC. Effect of the tube diameter distribution on the high-temperature structural modification of bundled single-walled carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*. 2005;109(49):23358-65.
- [52] Terrones M, Terrones H, Banhart F, Charlier JC, Ajayan PM. Coalescence of single-walled

carbon nanotubes. *Science*. 2000;288(5469):1226-9.

[53] Yoon M, Han SW, Kim G, Lee SB, Berber S, Osawa E, et al. Zipper mechanism of nanotube fusion: Theory and experiment. *Physical Review Letters*. 2004;92(7).

[54] Endo M, Hayashi T, Muramatsu H, Kim YA, Terrones H, Terrones M, et al. Coalescence of double-walled carbon nanotubes: Formation of novel carbon bicables. *Nano Letters*. 2004;4(8):1451-4.

[55] Kis A, Csanyi G, Salvétat JP, Lee TN, Couteau E, Kulik AJ, et al. Reinforcement of single-walled carbon nanotube bundles by intertube bridging. *Nature Materials*. 2004;3(3):153-7.

[56] Yildirim T, Gulseren O, Kilic C, Ciraci S. Pressure-induced interlinking of carbon nanotubes. *Physical Review B*. 2000;62(19):12648-51.

第2章 見掛け密度を制御した多層カーボンナノチューブ繊維の作製法の確立

既存の研究では、隣接するナノチューブを密着させることだけが目的であった一方、本研究では密着していない状態の配向 CNTs を作製し、その後ナノチューブを密着させる必要がある。従って本研究の目的は、まず均質かつ連続した配向 MWCNT 繊維の作製を達成した後に、見掛け密度を制御した繊維の作製技術、CNTs 間の密着技術を確立することである。

本章では配向した MWCNTs として MWCNT 繊維の作製に取り組んだ。まず、要素技術となる均質かつ連続的な MWCNT 繊維の作製を達成した。その際に必要となる知見として以下の 4 項目を述べた。

- 均一幅の垂直配向 MWCNTs
- 基板回転軸と繊維引き出し方向の一致
- 刃押し込みによって倒れた MWCNTs の除去
- MWCNT 繊維のねじり度合

そして、適切な紡糸条件を選択することで $\sim 0.02 \text{ g/cm}^3$ という低い見掛け密度の MWCNT 繊維を作製できることを示した。隣接する MWCNTs を密着させるために MWCNT 繊維の強撚糸加工およびエタノール浸透を試み、 $\sim 0.130 \text{ g/cm}^3$ まで見掛け密度を増加させることができた。幾何学的に最も MWCNTs を密に並べたときの見掛け密度の計算値 1.44 g/cm^3 と比較して、圧縮した MWCNT 繊維の見掛け密度が低い理由として網目状 MWCNTs 構造を挙げた。この構造のために見掛け密度が低いにもかかわらずマクロスケールの材料を形成でき、さらに繊維が柔軟性を示すことができると考えられる。今回の機械特性評価によって、MWCNT 繊維の破断荷重のバラつきが大きいことが分かった。そのため十分多い測定値を用いて繊維圧縮前後の機械特性を評価した。しかし、今後の MWCNT 繊維の強度評価において、各条件においてこれだけ多くのデータ数を取ることは非常に難しいため、より少ないデータ数で必要十分な精確さを持つ強度値を得る手法が必要となる。

第3章 超軽量多層カーボンナノチューブ繊維の精確な比強度評価法の確立

バラつきが大きい測定値から MWCNT 繊維の真の機械特性することは非常に難しい。そこで本研究では MWCNT 繊維を短繊維状することで、繊維の不均一性を評価する。短繊維状にした MWCNT 繊維は質量測定値が小さく、算出される比強度値は大きな不確かさを持つことになるため、精確さの評価が必要である。不確かさの概念に基づき超軽量短繊維の機械特性を精確に測定し、MWCNT 繊維の真の機械特性を求める手法を確立する。

本章では、短繊維状の超軽量 MWCNT 繊維において機械特性を測定し、繊維の不均一性を評価した。100 mm 毎に MWCNT 繊維の線密度を算出し、破断荷重と比較することで線密度が繊維の真の断面積を表すパラメータとなることを示した。算出される比強度値の分散が大きい要因として、MWCNTs の接触点が繊維の欠陥として作用することを挙げた。線密度がより小さい繊維ほど、MWCNTs 同士の接触が均一に起こり、繊維の比強度が増加すると考えられる。従って、線密度毎に繊維の比強度を分類することで、比強度の分散を低減できることを明らかにした。また、不確かさの概念に基づき超軽量短繊維の機械特性の信頼性を評価した。線密度毎に分類した測定値の平均値を計算し、その信頼水準と信頼区間を見積もる方法を確立し、より精確な機械特性を算出することができた。

第4章 多層カーボンナノチューブ繊維のナノチューブ間結合によるグラフェン界面の滑り抑制

マクロスケールカーボンナノチューブ (carbon nanotube : CNT) 材料において1本のCNTsの機械特性を反映させる課題として、隣接するCNTs間の「低い密着性」と「弱い相互作用」が挙げられる。上記1つ目の課題に対して、著者は基板紡糸法によって多層カーボンナノチューブ (multi-walled carbon nanotube : MWCNT) 繊維を作製し、有機溶媒を浸透させることでナノチューブ間を密着させる技術を確立した。本研究では、この配向密着したMWCNTsにおいてナノチューブ間結合技術[1]を利用し、隣接するMWCNTs間の滑りの抑制を試みる。また、1本のMWCNTの引張試験ではナノチューブの最外層のみが破壊し、内側の層の引き抜けることが報告されている[2]。MWCNT材料においてはナノチューブ間だけでなくMWCNT層間の荷重伝達率を向上させる必要がある。

本章では、基板紡糸法によって紡糸したMWCNT繊維にナノチューブ間結合技術を適用し、R値がより高かった繊維の方が比強度、引張曲線の傾きがともに大きいことを明らかにした。その原因として繊維中のMWCNTsが束状で破断していることを示し、本ナノチューブ間結合技術がMWCNTs層間滑りの抑制にも効果があることを明らかにした。さらに、本MWCNT繊維は商業用炭素繊維に匹敵するヤング率を有し、かつ炭素繊維には無い、高い柔軟性を示すことを明らかにした。本研究成果により、既存の材料では実現困難な高ヤング率かつ高い柔軟性を有するCNT材料を開発できることを示した。

第4章の参考文献

- [1] Sato Y, Ootsubo M, Yamamoto G, Van Lier G, Terrones M, Hashiguchi S, et al. Super-robust, lightweight, conducting carbon nanotube blocks cross-linked by de-fluorination. *Acs Nano*. 2008;2(2):348-56.
- [2] Peng B, Locascio M, Zapol P, Li SY, Mielke SL, Schatz GC, et al. Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements. *Nature Nanotechnology*. 2008;3(10):626-31.

第5章 結論

5.1. 本論文のまとめ

本論文では、第2章において「見掛け密度を制御した配向 MWCNT 繊維の作製とナノチューブ間密着技術」と「MWCNT 繊維の柔軟性の評価法」の確立し、第3章において「MWCNT 繊維の精確な比強度の評価法」を述べ、第4章においてこれらの技術とグラフェン間結合技術を組み合わせて、超柔軟高強度繊維の創製を試みた。

第2章では、均質かつ連続的な MWCNT 繊維の作製を達成した。その際に必要となる4つの知見として「均一幅の垂直配向 MWCNTs」、「基板回転軸と繊維引き出し方向の一致」、「刃押し込みによって倒れた MWCNTs の除去」、「MWCNT 繊維のねじり度合」を述べた。適切な紡糸条件を選択することで $\sim 0.02 \text{ g/cm}^3$ という低い見掛け密度の MWCNT 繊維を作製できることを示した。隣接する MWCNTs を密着させるために MWCNT 繊維の強撚糸加工およびエタノール浸透を試み、 $\sim 0.130 \text{ g/cm}^3$ まで見掛け密度を増加させることができた。幾何学的に最も MWCNTs を密に並べたときの見掛け密度の計算値 1.44 g/cm^3 と比較して、圧縮した MWCNT 繊維の見掛け密度が低い理由として網目状 MWCNTs 構造を挙げた。この構造のために見掛け密度が低いにもかかわらずマクロスケールの材料を形成でき、さらに繊維が柔軟性を示すことができると考えられる。

第3章では、短繊維状の超軽量 MWCNT 繊維において機械特性を測定し、繊維の不均一性を評価した。100 mm 毎に MWCNT 繊維の線密度を算出し、破断荷重と比較することで線密度が繊維の真の断面積を表すパラメータとなることを示した。算出される比強度値の分散が大きい要因として、MWCNTs の接触点が繊維の欠陥として作用することを挙げた。線密度がより小さい繊維ほど、MWCNTs 同士の接触が均一に起こり、繊維の比強度が増加すると考えられる。従って、線密度毎に繊維の比強度を分類することで、比強度の分散を低減できることを明らかにした。また、不確かさの概念に基づき超軽量短繊維の機械特性の信頼性を評価した。線密度毎に分類した測定値の平均値を計算し、その信頼水準と信頼区間を見積もる方法を確立し、より精確な機械特性を算出する手法を述べた。

第4章では、基板紡糸法によって紡糸した MWCNT 繊維にナノチューブ間結合技術を適用した。MWCNT 繊維の機械特性に関して、R 値がより高かった繊維の方が比強度、引張曲線の傾きがともに大きかった。その原因として繊維中の MWCNTs が束状で破断していることを示し、本ナノチューブ間結合技術が MWCNTs 層間滑りの抑制にも効果があることを示しており、グラフェン結合技術として有用であることを明らかにした。さらに、本 MWCNT 繊維は商業用炭素繊維に匹敵するヤング率を有し、かつ炭素繊維には無い、高い柔軟性を示すことを明らかにした。本研究成果により、既存の材料では実現困難な高ヤング率かつ高い柔軟性を有する CNT 材料を開発できることを示した。

5.2. 本研究成果の影響

炭素ナノ材料の破断荷重の報告値（単位：N）、それを線密度で規格化した比強度（単位：N/tex）を Table 5-1 に示した。MWCNTs において破断に寄与しない内層が存在するため、1 本当たりの強度は SWCNTs の方が大きく、MWCNTs においては層間の荷重伝達率の向上が課題であった。電子線等を照射することでグラフェン界面を架橋結合させる手法が報告されているが、マクロスケールにおいて利用する点では課題があった。本研究第4章の MWCNT 繊維の破断部分において、ナノチューブの全ての層

が破断していたことから、ナノチューブ間結合技術が MWCNTs の層間の荷重伝達率を向上させることを明らかにした。本手法はマクロスケールにおいて MWCNTs の層間を結合できるという点で既存の手法よりも優れている。グラフェン結合条件やナノチューブ間密着条件の最適化によって MWCNT 層間の破断を制御し、より比強度の大きな繊維が作製できると考えられる。また、1 本の比強度がより大きな CNTs (破断荷重は大、線密度は小) を合成および配向密着させる技術を開発し、グラフェン結合技術を適用することでさらに比強度の大きな CNT 繊維が作製できる可能性があることを示した。

Table 5-1 Experimental values of fracture load of carbon nanomaterials and their corresponding values in specific units.

Material	Reported fracture load (nN)	Linear density (10^{-7} N/tex)	Calculated specific strength (N/tex)	Reference
MWCNT	390 ~ 1340	8.44 ~ 20	0.46 ~ 1.6	[1]
MWCNT	1772 ~ 60515	2.60 ~ 36.8	3.09 ~ 39.7	[2]
SWCNT	57 ~ 405	0.030 ~ 0.13	12 ~ 47	[3]
SWCNT	200 ~ 600	0.022 ~ 0.068	90	[4]

第 5 章の参考文献

- [1] Yu MF, Lourie O, Dyer MJ, Moloni K, Kelly TF, Ruoff RS. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*. 2000;287(5453):637-40.
- [2] Peng B, Locascio M, Zapol P, Li SY, Mielke SL, Schatz GC, et al. Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements. *Nature Nanotechnology*. 2008;3(10):626-31.
- [3] Wang MS, Golberg D, Bando Y. Tensile tests on individual single-walled carbon nanotubes: linking nanotube strength with its defects. *Advanced Materials*. 2010;22(36):4071-5.
- [4] Kong J, Soh HT, Cassell AM, Quate CF, Dai HJ. Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers. *Nature*. 1998;395(6705):878-81.

謝辞

本研究の実施および博士論文の作成におきまして東北大学大学院環境科学研究科教授 田路和幸先生、並びに准教授 佐藤義倫先生に多大なる御助言と御指導をいただきました。そして学部生から博士課程の7年間にわたり御指導を賜りましたこと、改めて感謝申し上げます。同研究科教授 橋田俊之先生、並びに教授 吉見享祐先生には審査員として大変貴重な御意見をいただきましたことを心から深謝申し上げます。本研究の一部はステラ ケミファ株式会社研究部課長 主任研究員 藪根辰弘様、平野一孝様、佐藤良憲様の御協力によって遂行することができました。改めて深く感謝申し上げます。同研究科客員教授 宇田川康夫先生、並びに准教授 高橋英志先生、本宮憲一技官、助教 横山俊先生には日ごろから有益な御助言と御指導をいただきました。ここに深謝の意を表します。また、本研究は東北大学大学院環境科学研究科環境リーダー育成プログラムの支援および日本学術振興会特別研究員奨励費により遂行いたしました。

予備審査は、先生方から貴重な御意見をいただくことができ、これまでの著者の研究発表の中で最も有意義で、心に残る議論となりました。「材料をデザインする」という本研究の魅力を、改めて強く実感いたしました。研究指導教員である佐藤義倫先生との、数えきれないほど成果報告、議論の積み重ねが本発表の土台となりました。特に、カーボンナノチューブ繊維のフレキシビリティに関するアイデアが無ければ本論文をまとめることができませんでした。また、繊維強度の算出法も成果にすべきだと助言いただいたことがありました。それまで博士課程での学会参加が無かった著者にとって、この助言が大きなきっかけとなって、その後の成果発表へとつなげることができました。佐藤さんが研究指導教員であったからこそ博士課程に進学し、修了することができました。心より深く感謝申し上げます。橋田俊之先生には昨年末、著者のために長時間の議論にお付き合いいただき、誠にありがとうございます。東日本大震災の折にも気にかけていただいたことは決して忘れません。吉見享祐先生には、お忙しいにも関わらず、修士課程からの度重なる審査員の御願いを御快諾いただき誠にありがとうございます。発表後も度々、先生の居室で丁寧に議論、御助言いただいたことを深く感謝申し上げます。高橋英志先生には、研究室生活を通して何度となく気にかけていただきました。昨年8月頃から「博士論文は書いているか？」とお声掛けいただき、その度に気合いを入れなおして執筆しておりました。宇田川康夫先生と環境リーダープログラムの John E. Plagens 先生には英語表現に関して御指導いただきました。宇田川先生の学会要旨の添削では、文章表現の仕方や論理展開の考え方を、実感を持って学ばせていただきました。John 先生には英語ポスターや口頭発表資料、原稿、そして本論文の第3章の土台となるプロシーディングを添削していただきました。自信を持って英語発表に臨むことができたのは両先生のお陰です。ここで改めて感謝させていただきます。本宮憲一技官、横山俊先生とは研究室で最も長い時間、共に過ごさせてもらいました。研究室に関することはとにかく何でも相談させていただきました。事故なく研学生を送れたことはひとえにお二方のお陰です。至らぬ部分が多々あったと思いますが、御寛恕いただき、お付き合いいただいたことに心からお礼申し上げます。修了後も、諸先生方から実体験として学び得た信念を忘れずに、自分の道を信じて精進してまいります。

最後になりましたが、著者の大学院生活をかけがえのないものにしてくれた田路研、石田研、佐藤研の卒業生、後輩の皆様本当に感謝しています。今後、田路研、佐藤研を始め、環境科学研究科が益々発展していきますよう心からお祈りしております。

平成 27 年 1 月 20 日

著者 西坂光