

招待講演

1A01 ドライプロセスにより作製する2層カーボンナノチューブ紡績糸の物性とエネルギー・メカニカルデバイスへの応用

(岡山大院自然) ○林靖彦, 井上寛隆, 吉山貴之
(東工大物質)宝田亘

1. はじめに

カーボンナノチューブ (Carbon Nanotubes: CNTs) は、炭素で構成されるナノスケールのチューブ径を持つ円筒状の物質で、高機械強度、高熱伝導性、高電気伝導性、軽量、柔軟といった優れた特性を持つことから次世代のデバイスへの応用が期待されている¹。ナノメートルスケールで優れた特性・機能を発現するが、これらナノスケールの特性を維持したままバルク状 CNT 紡績糸に引き上げるマルチスケール性の高い技術開発となる。CNT を実用材料として供するための技術として、「乾式紡績法」により作製する CNT 紡績糸がある。CNT の優れた特性が現れるチューブ軸方向に配向した状態で CNT の束 (紡糸体) が基板から直接引き出し、添加剤を含まないため CNT バルク材料の中でも高い物性を発現する^{2,4}。従来は、CNT 分散液を絶縁体であるポリマーなど凝固液 (溶剤) と混合してノズルより吐出し、固化しながら CNT を繊維・線材化する「湿式紡績法」が主流で^{5,6}、CNT を安定にかつ均一に分散する技術には課題が多い。

CNT 紡績糸の有望な用途として、次世代の超軽量配線材や自動車用や航空機用ワイヤーハーネス (電力と信号の伝送を担っている組電線)、炭素繊維 (トウ) のような基材とし材料を捉え、織物 (ファブリックやクロス) を作製し、樹脂を含浸させたシート状中間素材「プリプレグ」高強度部材も視野に入れた研究を進めている。また、エネルギーおよび機械分野において、エネルギー貯蔵・供給に向けた次世代線状電気二重層キャパシタ (EDLC: Electrical Double Layer Capacitor)、低毒性・低コスト・高出力のフレキシブル線状 CNT 熱電変換素子、そして高分子繊維と複合化したソフトアクチュエータの実現を目指して研究も進めている。

本講演では、紡績可能な長尺・高密度 CNT アレーの高速合成、CNT 紡績糸の作製と物性向上、CNT 紡績糸の応用について筆者等の研究を紹介する

(Fig. 1).

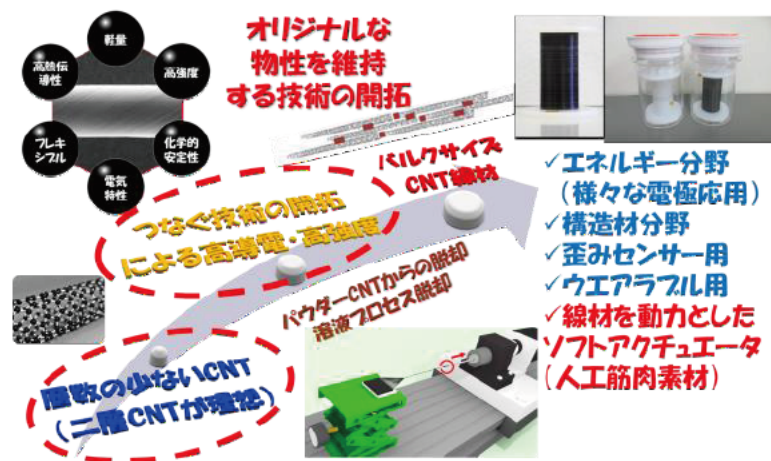


Fig. 1. Scale up to bulk applications using carbon nanotubes.

Dry Spinning of Double-Walled Carbon Nanotube Yarns Towards Application in The Field of Energy and Mechanical Devices. Yasuhiko HAYASHI, Hiroataka INOUE, Takayuki YOSHIYAMA, Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Kita, Okayama 700-8530 Japan, Tel/Fax: 086-251-8230, E-mail: hayashi.yasuhiko@okayama-u.ac.jp, Wataru TAKARADA, Energy Science and Engineering Major, Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan,

2. 紡績可能な長尺・高密度の2層CNTアレーの高速合成

一般に高速で長尺・高密度CNTアレーを合成するため、合成中に極微量の水分を合成中に添加する「スーパーグロース法」が報告されている⁷。ミリメートルの長尺CNTアレーは合成できるが、基板から連続的に紡績糸を作製することは困難である。

本研究は、合成中に水分を導入することなく、再現性の高い燃糸可能な長尺・高密度CNTアレーの合成を実現するため、触媒金属の膜厚や合成温度の最適化によりCNTの密度と垂直配向性を制御した。長尺・高密度CNTアレーは、Fe触媒極薄膜を堆積した酸化膜付きシリコン(Si)基板上に、熱化学気相成長法(熱CVD)により、炭素源として炭化水素ガス(C_2H_2)そして水素などのプロセスガスを用いて、成長温度 $600^{\circ}C$ - $700^{\circ}C$ で高速で合成した。

CNTアレー合成時の、炭素源ガス C_2H_2 流量の変化による影響をFig. 2に示す。層数分布は、 C_2H_2 流量が多くなるほど単層CNT(SWCNT)の割合が減少し、2層以上のCNTの割合が大きくなる。 C_2H_2 流量が増加に伴い炭素原子が多く供給され、金属触媒からの炭素析出が多くなることで層数が増加すると共にCNTアレー高さも大きくなっている。合成条件である炭素源ガス流量を制御すると、CNT層数や高さを制御できることを示している。2層CNTはSWCNTより塑性曲げ変形に強く、ウォール数が少ない(細いチューブ径)ため、高強度・高導電・高熱伝導CNT紡績糸の実現に理想的な構造である。2層CNTがメインの紡績可能な長尺・高密度CNTアレーの合成では、他の追従を許さない技術を保有している。

が少なく(細いチューブ径)ため、高強度・高導電・高熱伝導CNT紡績糸の実現に理想的な構造である。2層CNTがメインの紡績可能な長尺・高密度CNTアレーの合成では、他の追従を許さない技術を保有している。

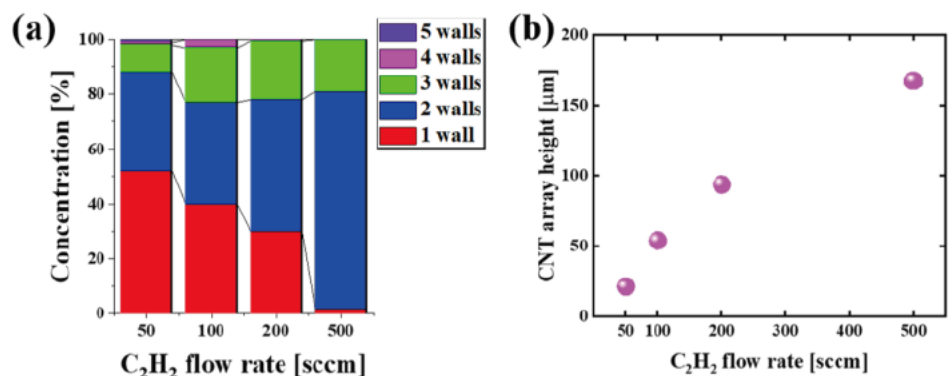


Fig. 2. Effect of C_2H_2 flow rate on the contained amount of double-walled CNTs in tall and dense CNT arrays (a), and CNT array heights (b).

3. CNT紡績糸の作製と機械的・電気的物性

Fig. 1内に示すように、オーダーメイドの引き出し装置により、長尺・高密度CNTアレーから直接引き出し撚りを掛けることで

CNT紡績糸を連続的に作製する

(Fig. 3)。ここで、CNT燃糸の径が $10\mu m$ である場合、 300 mm 口径(12インチ)のSiウエハ上に長尺・高密度CNTが成長できると仮定すると、乾式紡績法で約 80 km 程度のCNT紡績糸の作

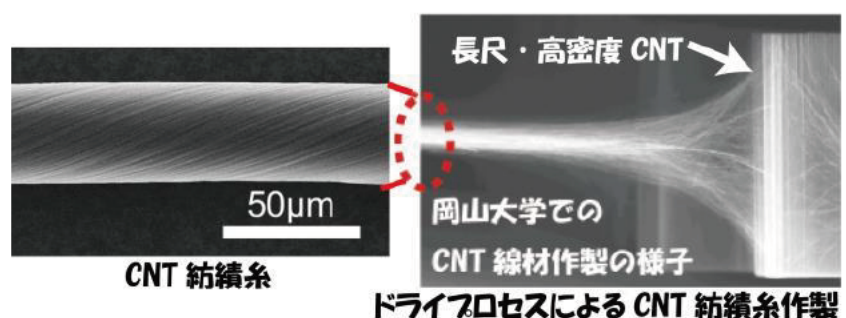


Fig. 3. Left: Micrograph of dry spun CNT yarn. Right: The side view of the CNT array during the pulling-out process.

製が可能である。

CNT 紡績のメカニズムは、CNT アレーから引き出された CNT バンドルが先端部分同士、あるいは根本部分同士でつながっており、隣の CNT バンドルが CNT 集合体から引き出される。紡績が不可能な CNT 集合体の場合、根本部分において CNT バンドル同士の結合が弱く、そのため連続的に CNT を引き出すことができない⁸。

本研究から、引っ張り強度においてはこれまでの報告を上回る 2 GPa（ヤング率 150 GPa）程度が得られているが、導電性は 10^6 S/m で実用化には 10^7 S/m（金属と同程度の導電性）以上にする必要がある。ここで特筆すべきは、比強度（引張強度を比重で割った値）において直径 10 μm の CNT 燃糸で 3850 kN-m/kg、一般的なカーボンファイバーの 2457 kN-m/kg、ケブラーの 2514 kN-m/kg を超え、高強度・高弾性率炭素繊維の 3539 kN-m/kg を凌駕する高強度を実現している。

4. CNT 紡績糸と高分子繊維からなる次世代コイル状ソフトアクチュエータの創成

ソフトアクチュエータは、外部から何かしらのエネルギーを与えた際に、素材自体の形状が変化し伸縮等の動作を行うもので、モータでは再現の難しい動物らしい柔軟な動きなど、従来の駆動源には無い優れた特性を有している。特に、ナイロン糸などの高分子繊維を燃ってコイル状にし、熱を与えることで収縮動作することでアクチュエータでは、重量当たりの仕事量大きい（生体筋肉の 1000 倍以上）。実用化には、高分子繊維に対してどのように効率的に熱を与えるのかが課題となっている

^{9,10}。

本研究は、高分子繊維として糸径 20 μm のポリエチレンテレフタレート糸（PET 糸）を用い、熱源

として糸径 20 μm の CNT 紡績糸とを撚り合あわせコイル状にするソフトアクチュエータを作製した。一般的には、高分子線材の周りに電熱線を巻き付けた構造（モノフィラメント構造：Mono）が考えられる

が、熱源の大部分が外気に触れており、熱の散逸があるため消費電力が大きい。この課題を解決するため本研究では、複数本の PET 細糸と CNT 紡績糸を全てまとめてからコイル状にした構造（Multi-A）、PET 糸 4 本と CNT 紡績糸 2 本を一組としてコイル化した後にそれらの細かいコイル状線材を複数束ね合わせた構造（Multi-B）の 2 種類の新規マルチフィラメント構造を提案する。

PET 糸の力を十分に引き出すために、PET 糸と CNT 紡績糸の複合割合を 2:1 とした。

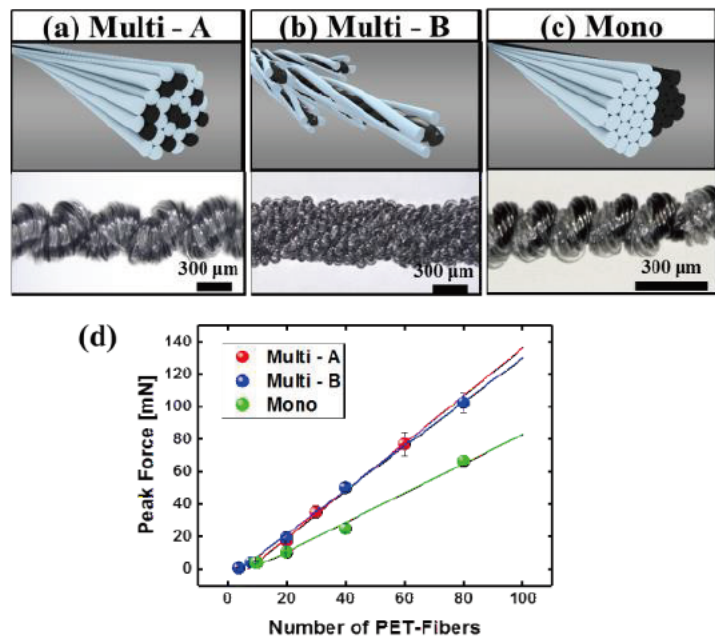


Fig. 4. Micrographs and schematics of three types of the soft-actuators made by PET threads and CNT yarns. The panels (a), (b) and (c) show multifilament structures Multi-A, Multi-B, and monofilament structure Mono, respectively. (d) The mechanical forces as a function of number of the PET threads.

CNT 紡績糸 1 本あたり 5 mW の電力を印加，ON(10 s)/OFF(10 s)を 1 サイクルとする方形波電流を 100 サイクルかけたときに得られる延伸方向への平均荷重変化量，**Fig. 4** に示す．マルチフィラメント構造 (Multi-A, Multi-B) は，モノフィラメント構造 (Mono) に比べ 1.5 倍の荷重を発生させることが分かった．そこで，熱伝達特性を解析するため COMSOL Multiphysics による熱伝導シミュレーションを行った．マルチフィラメント構造 (PET/CNT = 80 本/41 本) 構造，モノフィラメント構造をモデル化し，雰囲気温度を室温 20°C で熱源を 80°C とした．加熱後 2 秒後の温度分布から，マルチフィラメント構造では，線材中の温度ムラ

が 1°C 以下であったのに対し，モノフィラメント構造では熱源から最も近い部分と遠い部分での温度差が 10°C 近くあり (**Fig. 5**)，高温部で大きく収縮しようとするが低温部がその収縮を妨げている可能性を示唆している．一方，マルチフィラメント構造は全体に均一に熱が伝わっているため，大きな収縮動作が実現できたと考えている¹¹．

均一に熱を伝達するマルチフィラメント構造は，高効率で駆動可能なソフトアクチュエータの実現にとって非常に重要なファクターであることが分かった

謝辞

本講演で紹介した研究の一部は，文部科学省科学研究費補助基盤研究(B) (18H01708) ，公益財団法人 岡山工学会振興会，埼玉県先端産業創造プロジェクトの支援を受けて実施したので，関係者に深く感謝致します．

参考文献

- (1) R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus: *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, 1st ed., Imperial College Press (1998).
- (2) K. L. Jiang, Q. Q. Li, and S. S. Fan, *Nature* **419**, 801 (2002).
- (3) M. Zhang, K. R. Atkinson, and R. H. Baughman, *Science* **306**, 1358 (2004).
- (4) 林靖彦, 井上寛隆, 林拓磨, 徳永知春等, *Nanofiber: ナノファイバー学会誌* **8**, 29 (2017).
- (5) B. Vigolo, A. Penicaud, C. Coulon et al., *Science* **290**, p.1331 (2000).
- (6) M. E. Kozlov, R. C. Capps, W. M. Sampson et al., *Adv. Mater.* **17**, p.614 (2005).
- (7) K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, *Science* **306**, p.1362 (2004).
- (8) T. Iijima, H. Oshima, Y. Hayashi, U.B. Suryavanshi, et al., *Diamond Relat. Mater.* **24**, 158 (2012).
- (9) C. S. Haines, M. D. Lima, N. Li, G. M. Spinks, et al., *Science* **343** (6173), 868-872 (2014).
- (10) M. Hiraoka, K. Nakamura, H. Arase, K. Asai, Y. Kaneko, et al., *Sci. Rep.* **6**, 36358 (2016).
- (11) H. Inoue, T. Yoshiyama, M. Hada, et al., *AIP Adv.* **8**, 075316 (2018).

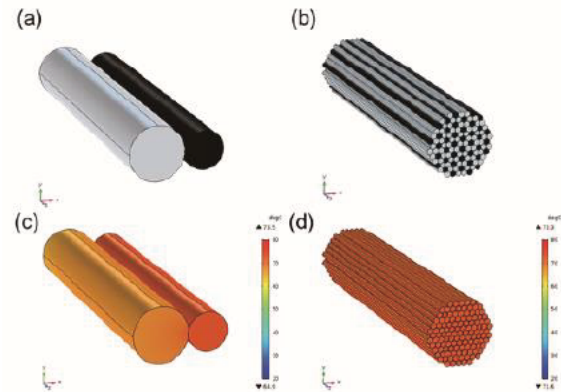


Fig. 5. Simulated thermal distributions in the soft-actuators. The model monofilament (a) and multifilament (b) structures. The white and black cylinders indicate PET threads and CNT yarns, respectively. Simulated thermal distributions in the model structures ((c) and (d)) at 2 seconds after input the electric power.