

新規成長法による 超高強度カーボンナノチューブ線材

Ultra-High Strength Carbon Nanotube Yarn Made by New Growth Method

大久保 総一郎*
Soichiro Okubo

日方 威
Takeshi Hikata

藤森 利彦
Toshihiko Fujimori

谷岡 大輔
Daisuke Tanioka

山下 大之
Daiji Yamashita

小野木 伯薫
Takamasa Onoki

銅やアルミより軽量・高導電性の次期電線用素材としてカーボンナノチューブ（CNT）に着目している。CNT単繊維は銅を超える導電性を持ち、既知の材料で最も高い引張強度を持つと言われている。CNT電線実用化を目指し当社独自の手法を開発する中で、鉄触媒からの炭素成長時における引張応力付与の有効性を発見した。また、共同研究先の筑波大学において、高速気流中でセンチメートル級での単繊維の成長を発見、成長時の応力付与がCNT長尺化に寄与していることを示唆している。この原理を基にした成長方法で本長尺CNT単繊維を集合したメートル級の集合線を作成、従来のCNT集合線の数倍の強度を持ち、市販の炭素繊維の引張強度も超える結果が得られたので報告する。これにより炭素繊維用途を置き換えるだけでなく、これまでにない新用途にも展開できる。

We have been focusing on carbon nanotubes (CNTs) as a material for next-generation electric wires that are lighter and more conductive than copper and aluminum wires. CNT single fiber has a greater conductivity than copper and the highest tensile strength of any known material. Aiming at the practical application of CNT electric wires, we have discovered the effectiveness of applying tensile stress to CNTs during the growing process from iron catalysts. In addition, at the University of Tsukuba, where a joint research was conducted, the growth of centimeter-class single fibers was observed in high-speed airflow, suggesting that stress applied during the growth contributes to the lengthening of CNTs. Using this principle as a basis for the growth method, we have created a metric-class CNT yarn that aggregates these long CNT single fibers. The new yarn has several times the strength of the conventional CNT yarn and exceeds commercially available carbon fibers in tensile strength. This yarn will not only replace carbon fibers but also create new applications that have never been seen before.

キーワード：カーボンナノチューブ、集合線、ハニカム、高速ガス流

1. 緒言

カーボンナノチューブ（CNT）は炭素のみからなり、単繊維は炭素原子6員環のシートを丸めて筒状にした構造を持つ。アルミよりも軽く、引張強度は鋼の20倍以上、銅を超える高い導電率を有する等の特性があることが予想されている。また、比重が銅の1/5と軽量であり、化学的耐久性が高く、従来の炭素繊維では不可能であった大きな曲率の変形も実現可能であるため⁽¹⁾、銅資源の問題や移動体用の電線軽量化問題を解決できる次世代の電線材料として期待されている。これまでも電線材としての検討は多々進められてきたが、CNTを集合した線材の電気的特性や機械的特性は、CNT単繊維の特性に至らずにいる。これは、1本の単繊維の長さを長くできないことが最大の原因である。トップデータでは、数10cm長のCNT単繊維を得たという報告があるが、その手法では収率が非常に小さく量産に向かない⁽²⁾。量産を目指した手法においては1cm長のCNTを得る手法があるが、CNT繊維の品質制御が困難であり、また、品質の良いCNTを成長しようとする単繊維の長さは数10μm程度しか成長しないと相関関係にあった。連続成長しつつ集合線化している例もあるが、繊維の配向性維持に課題があった。

CNT集合線の機械的強度についても検討されており、各所より報告された数値を図1に示す。この図に示すように従来のCNT集合線では単繊維の持つ強度をはるかに下回り、市販の炭素繊維に届くような強度さえも得られていなかった。

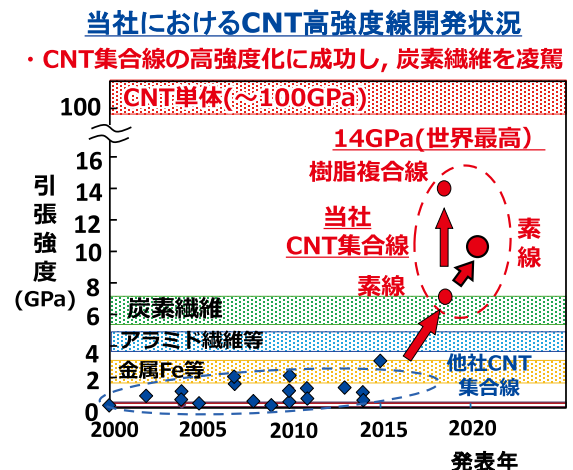


図1 論文等で報告されたCNT線の引張強度の変遷と当社CNT線の強度比較

当社では、電線としての実用化を目指して、高品質CNTの長尺成長と、さらには単繊維の整列を同時に満足するCNT成長方法について検討を進めてきた。その中で、今回開発した新規成長手法で作成したCNT集合線では、従来報告されている強度を大きく上回る、炭素繊維も超えた世界最高の引張強度を得られたので報告する。

2. 従来の成長方法

1991年には飯島らが電子顕微鏡によりCNTの構造を決定し、その特異な構造が明らかとなったが⁽³⁾、それ以前にも、1970年代に、遠藤らが細い炭素繊維の成長技術を見いだしていた。基板の上に起点となる微細な金属触媒粒子を置き、熱CVD^{*1}により成長させるその手法⁽⁴⁾は現在でも多くの量産工程で利用されている。また、産業技術総合研究所 (AIST) を中心として、開発が進められた基板法では、当時最高長の1センチレベルの長尺CNT成長を実現したが、その品質と長さが反比例する難点があった⁽¹⁾。もう一つのAISTの開発手法であるeDIPS法においては、長さは数十 μm であるが、欠陥の少ないCNTを実現している⁽⁵⁾。しかし収量が量産レベルにはなっていない。これらの一長一短がある中で、我々は、酸化した鉄箔をガス浸炭する際に発生した熱亀裂に高純度のグラファイト繊維が橋渡し成長することを発見し、「ブリッジ成長法」として報告している⁽⁶⁾。この成長現象は、バルクの鉄に飽和浸炭した炭素が表面などの亀裂部分において亀裂が進展する際の引張力で引き出される現象であり、条件を最適化することで、純鉄箔を浸炭しながら引き離すと、数mmに渡って高純度のグラファイト繊維を引き出すことが可能である。これは、今回のCNT成長において、連続的に長尺化する現象のヒントを与えた。

3. 新規CNT成長法の概要

3-1 新規成長現象の発見

前記ブリッジ成長法の原理追求のため浸炭現象の基礎研究を筑波大学と共同で進めてきたところ、大学での浸炭実験中に狭い流路に置かれた石英ガラス基板の上に、センチレベルでかつ欠陥の非常に少ない高品質のCNTが多数成長する現象が発見された (図2)。

この現象について検証を進めた結果、シミュレーションによって狭い流路の中でガスは高速流となっていることが判明、壁面から流路中心までの大きな流速差によって、成長中のCNTに引張応力が付与されてセンチレベルの超長尺となったことが示唆された。この原理を更に検証・実用化に近づけるべく、筑波大学と共同で国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) のプロジェクトに応募し採択された。このNEDOプロジェクトの中で、筑波大学にて、CNT単繊維の強度測定を行った。測定手法はシリコン基板の溝をまたぐように成長したCNTに

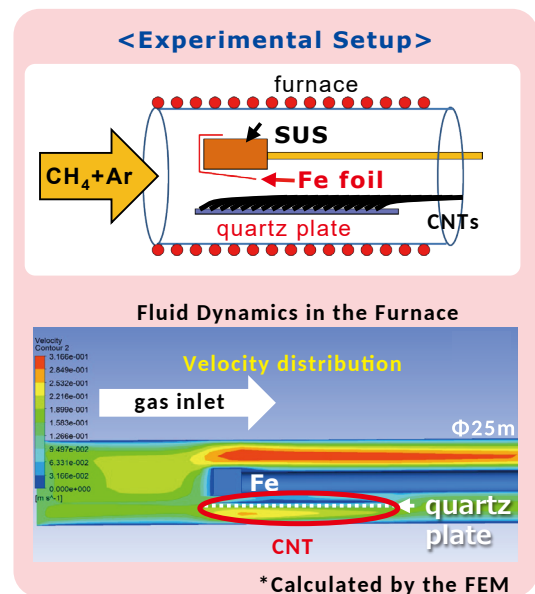


図2 狭小流路における長尺CNT成長の概略図 (上) と計算による流速分布 (下)

対して、ガスブローを行い、破断する際の単繊維のたわみ量から破断強度を求めた⁽⁷⁾。その結果、計算で求められている100GPa⁽⁸⁾と同等の単繊維強度であることが確認された。また、ラマン分光測定による品質評価では、欠陥に起因する信号 (Dピーク) はほとんどなく、非常に高品質であることがわかった。直径に起因するピークから直径が1~2nm程度のCNT繊維であることもわかった。

3-2 当社CNTの新成長技術のキー

筑波大学で発見された現象により高品質で超長尺のCNTが得られることがわかったことを受け、当社においては、量産を目指した装置開発を開始した。狭小流路を多数設ける方法の一つとして、自動車排気ガスの還元触媒担体とし

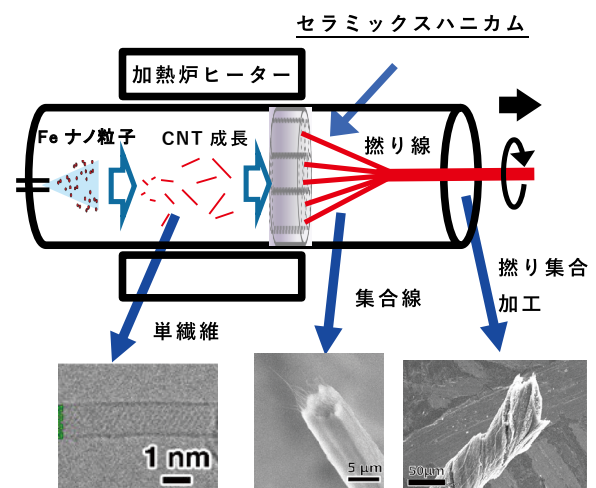


図3 新規成長手法の概略図と各部分におけるCNT線の構造 (電子顕微鏡写真)

で多用されているセラミックスハニカムを利用することとした。このようなハニカムは安価に市販されており、入手が容易である。実験系の概要を図3に示す。本成長方法については、特許10件を出願済である。

3-3 原料

CNTの成長の起点となる触媒金属には、鉄 (Fe) やニッケル (Ni)、コバルト (Co) 等の浸炭能力の高い遷移金属類を使用することが多い。当社の工程においても従来手法と同じくFeを触媒として使用しており、Fe源はフェロセン溶液を用いている。電気炉入り口部からフェロセン溶液を噴霧し、原料ガスとしてメタン (CH₄)、キャリアガスとして水素 (H₂) を所定の流量を流し、ガスフローに乗せて高温の反応領域まで輸送し、熱分解反応によりFe金属をナノ粒子化させるとともに、原料ガスを熱分解して浸炭を行う。

3-4 CNT成長工程

基本的な成長工程は、従来からCNT成長に用いられている、いわゆる気相流動法と呼ばれる熱CVDによる成長法であり、1000℃程度の管状電気炉に触媒ナノ粒子となるFe原料溶液を噴霧し、炭化水素系の原料ガスとキャリアガスを同時に流し、高温領域で熱反応させて、反対側の出口から連続的にCNTを取り出す手法である。

この手法におけるCNTの成長原理は、高温中においてナノ粒子化した触媒粒子 (金属Fe等) に対し、CH₄ガスを炭素源として浸炭され、飽和浸炭された粒子からは余剰の炭素がCNTとして順次成長してゆく。CNTとして粒子中から出て行く炭素は原料ガスから供給され、このサイクルによりCNTが連続的に成長する。CNTの太さはナノ粒子の直径サイズと同じになる。従来の流動成長法においては、浸炭と同時にナノ粒子表面への不定形炭素の蓄積も同時に起こるため、次第にガスからの炭素供給が減少し、CNTの成長がストップするため、短尺の単繊維しか得られないと考えられている。

しかし、我々の手法においては、触媒ナノ粒子と共に成長中のCNTは高速のガス流に乗って狭小流路を流れつつ成長するため、流れ方向と垂直方向に存在する、大きなガスの速度差により引張応力が与えられて、次々と炭素が引き出され、粒子中の炭素濃度が飽和レベルでバランスして、表面への不定形炭素の成長が抑えられていると考えられる。

大量かつ連続的にCNT成長をする目的で、狭小流路を多数設ける方法として前述の通り、市販のセラミックスハニカムを使用した。直径は炉心管に合わせ、φ50mm程度、流路形状は1mm角～3mm角の正方形のものを使用した(写真1)。

このハニカムを通して成長させたCNTについて、ラマン分光法によりその品質を同定した結果、炭素の六員環に起因するGピークが非常に大きく、欠陥に起因するDピークが非常に小さいプロファイルとなり、基礎検討で成長したCNTと同程度に高品質であることがわかった(図4)。

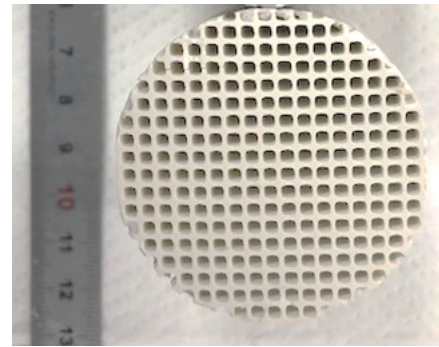


写真1 CNT成長用ハニカムの断面

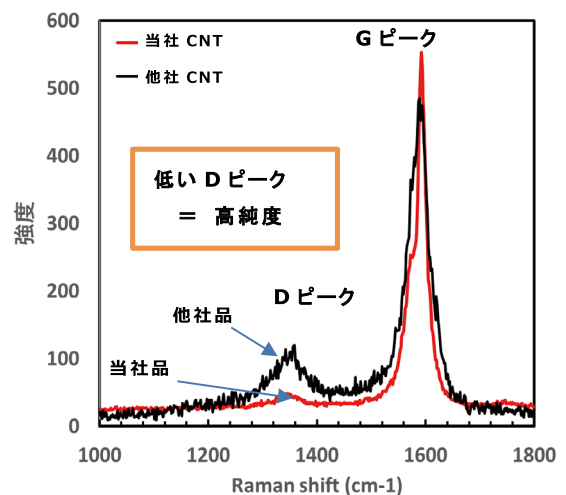


図4 ハニカムを使用したCNTのラマン分光分析結果

また、集合素線は、図5に示すように表面の電子顕微鏡観察で一方に配向している様子が確認できた。また、ハニカムを使用した場合と、使用しない場合で、得られたCNT

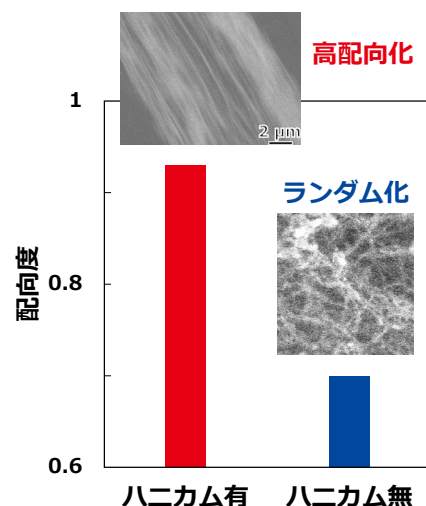


図5 CNT集合素線の配向度評価 (偏光ラマンによる測定)

の電子顕微鏡観察と、偏光を用いたラマン分光による素線の配向性評価を行った結果、ハニカムの効果として、CNT 単繊維の整列が促進されることが示された。

偏光ラマンによる配向性の評価は、直線偏光した励起光を線材の長手方向に垂直に入射し、偏光面を回転させながら一定角度毎にプロファイルを取得し、Gピーク強度の角度依存性を見る手法である。この手法により後工程にて撚り合わせた線材を測定したところ、60°毎の強度ピークが見られたことから、長手方向にCNT繊維が配向するとともに、撚り合わせた際の回転角が反映されていると考えられた(図6)。

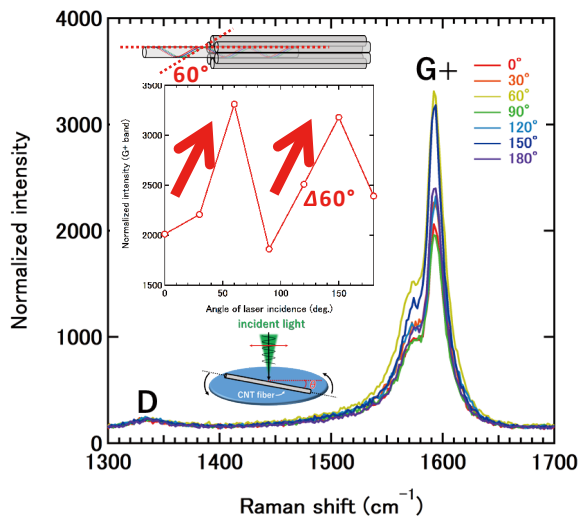


図6 偏光ラマン分光法による撚り線の配向性分析結果

3-5 引張強度測定

得られたCNT集合線については、JIS R1657:2003「長繊維強化セラミックス複合材料の強化材特性試験方法」に規定された方法により強度測定を行った。その結果を図7に示す。従来報告されているCNT集合線の引張強度は、高くとも3GPaまでであり、市販の炭素繊維の強度(最大7GPa)に及ばなかった。しかし今回開発した手法によって作成したCNT集合線は、6GPa以上の線が再現性良く得られている。樹脂を含浸した集合線では約14GPaと市販の炭素繊維を大きく超えており、CNT線材としても世界最高強度を得られた。また、集合した線に撚りをかけた場合には、引張強度は低下したが、伸びが大きくできることがわかり、集合後の後処理によって、引張強度と伸びのコントロールが可能であることを示している⁽⁹⁾。また、その後の工程開発により1m程度まで集合線を巻き取ることも実現し、その引張強度も適当な後処理を行うことで、10GPa以上を再現性良く得ることができている。本工程により連続成長したCNT線材は手作りではあるが、すでに1mに達し、量産工程の第一歩を踏み出した(写真2)。また、本線

材を束ねておもりを持ち上げるデモも行った(写真3)。

これらの結果から、現在では防衛装備庁の安全保障技術推進制度の支援を受けて、更にスケールアップした設備の開発を進めている。

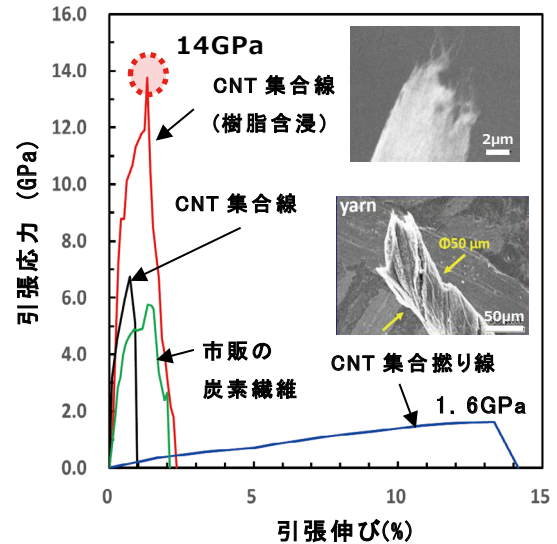


図7 CNT集合線の引張強度試験の結果

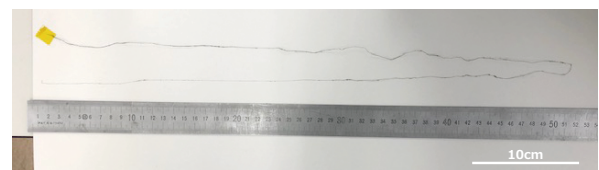


写真2 CNT集合線樹脂複合材(1m長)



写真3 $\Phi 0.4\text{mm}$ で1kgを持ち上げ可能

4. CNT線の線材や複合材への応用

有識者へのヒアリングの情報では、繊維強化プラスチック (FRP)^{※2}は、使用する繊維の強度が上がると、その分だけ強度が加算されてFRP複合体としての全体強度も上がると考えられている。当社の高強度CNT繊維を用いることで、同じ強度でも厚みを薄くしたFRPが実現可能である。また、炭素繊維よりも大きく曲げることができるため、釣り糸結びのようなことも可能である (図8)。

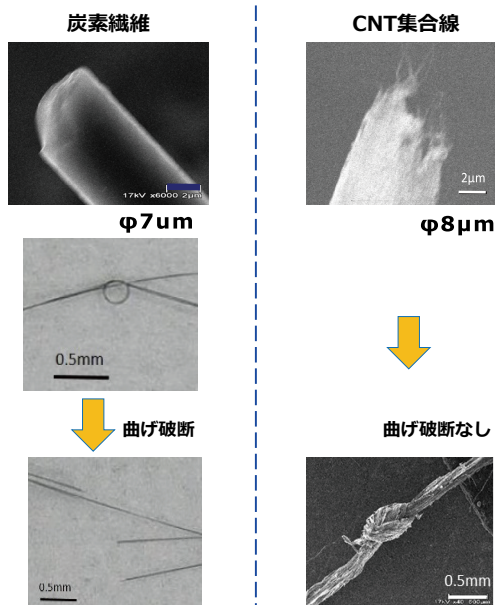


図8 炭素繊維とCNTの可撓性の違い

従来の炭素繊維のFRP (CFRP) では、自転車のフレームの接続部のような複雑形状部分は手作業により炭素繊維織布を重ね貼り付けて樹脂含浸しているが、CNTの織布であれば、プレスによる異形状の変形にも耐えるため、成形工程の自由度が大きくなる。

現在アラミド繊維が用いられている用途も置き換えれば、大幅な強度アップが期待できる。タイヤの強化繊維はスチールコードが使用されているが、一部ではアラミド繊維が用いられており、この置き換え市場も考えられる。建造物のコンクリート補強材として鋼が使用されているが、CNT線材に置き換えると軽量化しつつ高強度を得られるというメリットもある。

既存の炭素繊維の市場は、2025年に年間4000億円程度、CFRPとしては自動車や航空機の構造材用途を中心に3兆円程度と予測されており、今後も非常に大きな成長が見込まれている⁽¹⁰⁾。現在は新型コロナウイルスの影響で航空産業が縮小しているが、アフターコロナには回復してゆくと考えられる。更に未来の用途として、宇宙エレベーター^{※3}のテザーと呼ばれる主要構造材 (ケーブル) は、設計上の

比強度からCNTでしか実現できないため⁽¹¹⁾、本超高強度CNT線材に大きな期待が寄せられている (図9)。今回、国プロの下で技術開発を進めてきたが、将来の当社製品への技術展開とその製品開発のスケジュールを図10に示す。高強度線材における、CNT単繊維高品質化と超長尺化、単繊維の整列高配向化の技術は高強度化だけでなく、CNT電線の高導電化にも必須の要素技術であり、更に単繊維の導電性向上や均一化、集合線の密度向上等のハードルを超えることにより、従来電線に代替可能な特性を得られると考えており、並行して開発を進めている。

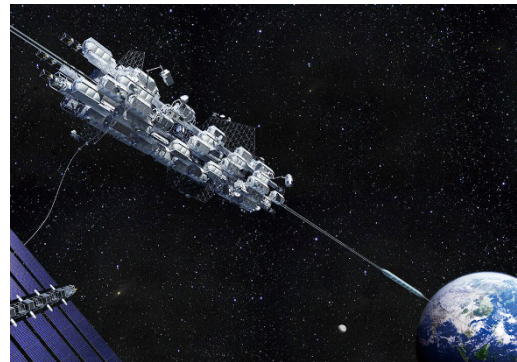


図9 宇宙エレベーターの予想図 (株大林組様ご提供)

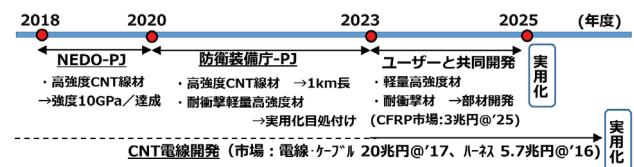


図10 各プロジェクトと当社製品開発スケジュール

5. 結 言

次世代の電線を目指して、新規のCNT成長現象を応用し、量産工程に使用できる基礎的技術を開発、メーターレベルのCNT集合線を作成した。このCNT線材は従来の炭素繊維をも超える高強度が得られ、CNTの構造材料用途においてのブレークスルーを実現できた。当社の構造材事業や自動車部品への応用と多くの可能性があり、新規の軽量高強度線材として製品化を進めてゆく。また導電性能に関する検討も並行して進め、次世代の電線材料として新製品化への足がかりとしてゆく。

6. 謝 辞

CNT成長技術開発の開始時より多大なご指導をいただいております筑波大学 数理物質科学研究科 電子物理学専

攻 藤田淳一教授と研究室の皆様へ深く感謝いたします。また、本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）のプロジェクト平成30年度 エネルギー・環境新技術先導プログラム「革新的次世代軽量高強度構造材の研究開発」（P14004）により支援を受けて研究を行った結果です。本プロジェクトの参加機関である、筑波大学、高度情報科学技術研究機構（RIST）の方々、推進委員の皆様、NEDOの関係各署の皆様へ深く感謝いたします。また、現在の技術開発は防衛装備庁・安全保障技術推進制度（JPJ004596）の支援を受けて進めております。関係各署の皆様へ深く感謝いたします。

用語集

※1 熱CVD（気相合成）法

Chemical Vapor Deposition（CVD）の一種で、原料ガス（CNTの場合はメタン等の炭化水素）を電気炉の熱によって分解・反応させて所望の材料を得る方法。

※2 繊維強化プラスチック

（Fiber Reinforced Plastics = FRP）プラスチックと繊維を複合化し、強度を高めた材料。炭素繊維との複合材は特に強度が高く、自動車や航空機の構造材として利用されている。

※3 宇宙エレベーター

静止衛星からテザーと呼ばれるケーブルを地上まで下ろし、テザーを伝って地上から宇宙までを往復する移動体。ロケットの1/100のコストで宇宙輸送が可能となる。テザーにはCNTが唯一使用できるとされる⁽¹¹⁾。

参考文献

- (1) K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, and S. Iijima, Science 306, 1362 (2004)
- (2) R.Zhang, Y.Zhang, Q.Zhang, H.Xie, W.Qian, and Fei Wei, ACS Nano, 7, 6156 (2013)
- (3) S.Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," Nature. 354 (6348): 56-58 (1991)
- (4) 遠藤守信、小山恒夫、特公昭62 242公報（出願日1982/4/10）
- (5) Kazuyoshi TANAKA, J. Vac. Soc. Jpn. Vol. 51, No. 4, 2008
- (6) 日方威、大久保総一郎、宇都宮里佐、東勇吾、松葉晃明、「浸炭鉄破断時にブリッジ成長する新規カーボンナノファイバー」、SEIテクニカルレビュー第185号、105 (2014)
- (7) 平成30年度中間年報、NEDO先導研究プログラム/エネルギー・環境新技術先導研究プログラム/革新的次世代軽量高強度構造材の研究開発
- (8) Akira Takakura, et al., Nature Communications vol.10, 3040 (2019)
<https://www.nature.com/articles/s41467-019-10959-7>
- (9) 藤森利彦、荒木稜佑、菊池優、松尾奏、増田秀樹、大塚順、谷岡大輔、日方威、大久保総一郎、伊藤良一、藤田淳一、「Floating-Bridge法によるカーボンナノチューブ紡績糸の機械特性」、第80回応用物理学会秋季学術講演会、18p-E307-12
- (10) 炭素繊維複合材料（CFRP/CFRTP）関連技術・用途市場の展望2018、富士経済（2018.1）
- (11) 大林組プロジェクトチーム、「地球と宇宙をつなぐ10万kmのタワー「宇宙エレベーター」建設構想」、石川洋二、「2050年宇宙エレベーターの旅」、季刊大林No.53「タワー」30-61（2013）

執筆者

大久保総一郎*：新領域技術研究所 主席
部門スペシャリスト



日方 威：新領域技術研究所 主席
部門スペシャリスト
博士（工学）



藤森 利彦：新領域技術研究所 主席
博士（理学）



谷岡 大輔：新領域技術研究所 研究員



山下 大之：新領域技術研究所 研究員



小野木伯薫：新領域技術研究所
プロジェクトリーダー
博士（工学）



*主執筆者