研究成果報告書 科学研究費助成事業

今和 元 年 6 月 2 5 日現在

機関番号: 13601

研究種目: 基盤研究(C)(一般)

研究期間: 2016~2018 課題番号: 16K06258

研究課題名(和文)長尺二層CNTを集合体とした革新的な高導電性・軽量CNT線の創造

研究課題名(英文)Creation of innovative CNT wire combined both high conductivity and light weight by bundled long double-layered CNTs

研究代表者

藤重 雅嗣(Fujishige, Masatsugu)

信州大学・学術研究・産学官連携推進機構・准教授(特定雇用)

研究者番号:60712768

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2.500,000円

研究成果の概要(和文): 研究を通じて、「1.高導電性DWCNT線の生成実験」「2.CNT線の高導電化」「3.メカニズム解明」の3つのテーマを実施した。合成実験では、サンプル試作を進め、2次処理の検討も同時に進めたが、CNT撚り線の抵抗率は $1 \times 10-5$ 乗 *cmオーダーであった。構造的にも電気特性的にも、ばらつきを保有している。バルクとしての電気伝導度、SEM観察とTEM観察による形状確認、ラマン分光、XPSによる構造確認を行い、2次処理前後の生成CNTを評価した。学会発表では関係者から研究内容に興味を持って頂き、新たな視点を取り入れ繋がりを続けている。サンプルCNT線の導電特性の機構を検討し、研究を継続していく。

研究成果の学術的意義や社会的意義 持続可能な開発目標(SDGs)により、社会のサスティナビリティが重要視されるなか、軽量高導電線の実現は学 会等の関係者から大きな期待をよせられている。社会を一変するインパクトがあり、本材料以外にその候補は見 当たらず、導電機構の解明とともに量産化へのステップが主な課題で、世界中で研究の進歩が望まれる。

研究成果の概要(英文): I researched on three themes; "1. Experiment of formation of high conductivity DWCNT wire (high purity and selective long DWCNT by FCCVD method)" "2. High conductivity of CNT-yarn" "3. Mechanism elucidation". In the synthesis, I proceeded with reproducibility of sample production. At the same time, studies

on secondary treatment were conducted, but the resistivity of the CNT-yarn was on the order of 1 \times 10-5 $\,$ *cm. The structure confirmation by Raman spectroscopy and XPS were carried out, and the CNTs before and after the secondary treatment were evaluated. However, the cause of the improvement in electrical conductivity has not been clearly confirmed.

At the conference, related parties were interested in my research contents. With incorporating new perspectives, I am continuing our connection. I will investigate the factor identification with the electrical characteristics of the CNT-yarn and continue research.

研究分野: 材料科学

キーワード: CNT 導電性 撚り線 合成 カーボン

様 式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19(共通)

1.研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ (CNT) はナノテクノロジーを先導する材料として大きな期待を集めており,今もなお CNT 関連の論文・特許等の年間発表数は著しく増加中(約 24,000 件/2012 年)で,最も活発な先端科学研究の位置分野を形成している (Michael F. L. De Volder etc., Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications, SCIENCE, 339 p535, 2013)。

本研究はワイヤーハーネス 駆動モーターなどに用いられている車載電線導体の重量を約 1/5 に低減(金属 Cu との比重比較で考慮)できる CNT を用いた新規軽量導電性材料「CNT 線」を目指すものであり, CNT 線とは,分子間力で CNT 単体が集結したバンドル構造(分子間力で各々の CNT が揃って束になる状態)のユニットを撚り線とした集合体である。

この実用化が進めば 軽量化により自動車走行時のエネルギー使用効率の向上も期待できる。 我が国の省エネルギー効果量において原油換算で 11.1 万 kl / 年 (2020 年実用化にての 2030 年 度)が見込まれること, Cu 資源不足の危惧回避等も,東日本大震災で電力不足を経験した,資 源の少ない我が国にとって重要である。

実用電線の要求は,規格「車載電線:日本自動車技術会規格 JASO D-611(自動車部品-低圧電線), ISO 6722,モーター巻線:JIS C3216等」に記載のとおり,たくさんの性能要求があるが,本研究では,導体材料に起因する基幹性能である導電性に関する基礎研究に取り組むものであり,バインダー無しで紡糸する FCCVD 法を応用した。

2.研究の目的

CNT は,固有のナノ構造や物性を有しており,基礎科学と産業社会の両面から期待されている。機械的特性を利用した応用が進んでいるが,優れた電気的特性による実用化には至っていない。CNT の電気的特性の実用化が進まない理由は,目的とする CNT の大量生成制御の難しさ,CNT 集合体の導電機構が不明確のためである。前述した背景・社会的要求から,今までにない高導電性で軽量な革新的 CNT 線を創造し,その導電機構について研究する。

3.研究の方法

CNT 大量合成 (K. Hata etc., Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes, SCIENCE, 306, 1362, 2004) PCNT線 (Matteo Pasquali etc., Strong, Light, Multifunctional Fibers of Carbon Nanotubes with Ultrahigh Conductivity, SCIENCE, 339, 182, 2013)の研究は競争が激しいが、開発してきた浮遊触媒気相成長法により CNT の生成を検討した。図1に示すように触媒を溶解させた炭素源溶液を電気炉反応管中にキャリアーガスによってスプレー噴霧することで CNT を調製した。

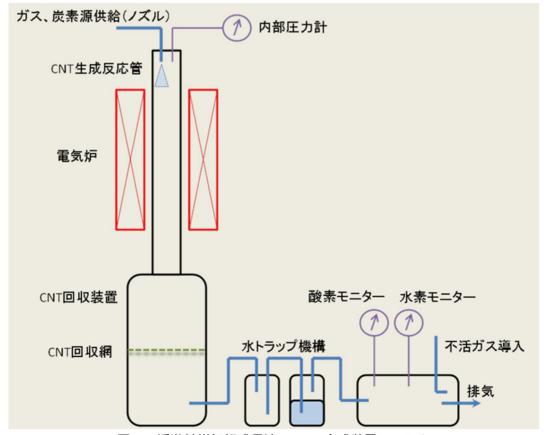


図1. 浮遊触媒気相成長法の CNT 合成装置システム

図1のガス,炭素源供給(ノズル)の部分は3層構造になっており,中心部に炭素源供給管,

その周囲に炭素源の液滴をスプレーにするためのキャリア ガス (水素ガス)管,さらにその周囲に上記したシーリングガス (水素ガス)を送り込む管で構成されている。CNT 合成システムを用いて、「電気炉温度: $900 \sim 1450$ 」、「供給源:炭素源(デカリン他)、触媒(フェロセン)、添加剤 (チオフェン他)、「使用ガス:水素他」、「反応管直径: $50\text{mm} \sim 100\text{mm}$ 」、「ガス流量: $4 \sim 20\text{L/min}$,スプレーノズル径: $0.1 \sim 0.5\text{mm}$ 」の条件にて CNT を合成した。

4. 研究成果

(1)CNT 合成方法として基板法やスパーグロース法を使用せず浮遊触媒気相成長法によって, 炭素供給溶液の割合(炭素源,触媒,助触媒)を変化させ,ラマン分光 D/G 比が低くなる CNT 合成時の最適な触媒比率を明らかとし,DWCNT を含む CNT 撚り線サンプルを作製した(図2)。

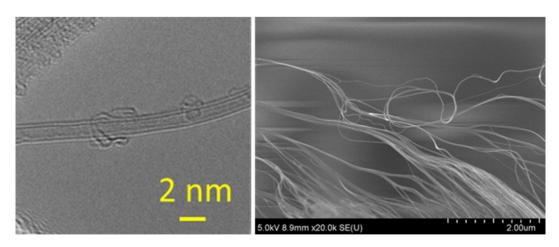


図2.作製した CNT の TEM 画像と SEM 画像

(2)作製した CNT 撚り線の高導電化を目指して試作を繰り返し,電気的特性の抵抗値を測定した結果,抵抗率 1×-5 乗 -cm オーダーの CNT 撚り線を 15 個試作できた(図 3)。これらの CNT 線サンプルは二次処理も含めて,ラマン分光,XPS 等による測定ピークの違いを確認でき,導電機構に起因するものと考えているがより詳細な検討にて明らかにしていく。これらの結果は,構造的にも電気特性的にも,ばらつきを保有しており,課題となっている。

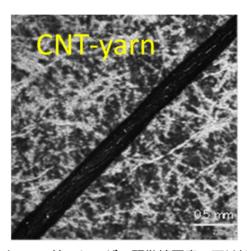


図3.作製した CNT 線のレーザー顕微鏡写真(下は紙セルロース)

- (3) CNT 撚り線の導電機構を検討するため, CNT 線の磁気抵抗を測定した結果, 磁気抵抗が無い事を確認でき,今後,試行回数を増やして確度を高め検討を続けていく。熱処理,酸処理, 異種元素ドープ等の二次処理についても CNT 線の導電機構との明確なメカニズム解明に至っておらず,研究推進の蓄積により実現したい。
- (4) 持続可能な開発目標(SDGs)により,社会のサスティナビリティが重要視されるなか, 軽量高導電線の実現は,産業界や学会等の関係者から大きな期待をよせられている。社会を一 変するインパクトがあり,本材料以外にその候補は見当たらない。今後の展望としては,導電 機構の解明とともに量産化へのステップが主な課題で,この分野での研究の進歩が望まれる。
- 5. 主な発表論文等 〔学会発表〕(計 2 件)

 $\underline{\text{Masatsugu Fujishige}}^*,$ etc., Synthesis and treatment of CNTs by FCCVD method and its application to conductor-yarn , NT2018 , 2018

 $\underline{Masatsugu\ Fujishige}^*,\ etc.,\ Synthesis\ of\ CNT\ by\ CCVD\ method\ and\ its\ application\ to\ conductor-yarn\ ,\ 2nd\ Global\ Congress\ \&\ Expo\ on\ /\ Materials\ Science\ and\ Nanoscience\ ,\ 2017$

6.研究組織

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。