

長尺CNTが一方向に配向したカーボンナノチューブシートの電気、熱、機械特性

静岡大学 井上翼

1 はじめに

カーボンナノチューブ（CNT）は電気特性[1]、機械特性[2]、熱特性[3]などに大変優れたナノ素材であり、1991年の発見当初より工業応用を見据えた精力的な研究が多くすすめられている。一般に、CNTの長さは数 μm 程度であり粉末状であるため、樹脂や溶液などに分散して利用されることがほとんどである。そうするとCNTの優れた特性はマトリクス材料の特性に打ち消されるため、本来の性能を十分に引き出すことは困難である。

近年、CNTの乾式紡績による長繊維化に関する研究報告がなされている[4-9]。乾式紡績とは、基板上に垂直に配向成長したCNTアレイから水平方向に次々と引き出される現象である。このプロセスにより、基板上に三次元的に成長しているCNTが二次元ネットワークを形成した“CNTウェブ”という結合体に変換される。この形態変化は蚕の繭から糸を紡ぎ出す動作と似ている。ただし、CNT同士は強いファンデルワールス力で結合されるため、従来の紡績とは異なり、CNTウェブは撚りを加えなくとも紡績可能である。さらには、積層してシートを形成することもできる[10-12]。

我々は、多層CNT（MWCNT）アレイをミリメートル級の長さに短時間で成長させる化学気相堆積法（CVD）を開発してきた[13]。このアレイは高い紡績性能を有していることが特徴である。従来報告されているCNT紡績においては、CNT長は長くとも1mm程度であった[5,7,9,12]。我々は

塩化鉄を用いるCVD法を開発したことにより、2mm以上のCNTにおいても高い紡績性能を持つアレイを得ることが可能となった。本稿ではこの長尺CNTアレイから作製した一方向配向MWCNTシートの電気、熱、機械特性について解説する。

2 紡績性CNTアレイ

塩化鉄支援CVD法では、塩化鉄(FeCl_2)を鉄触媒の前駆体として使用した。反応過程初期に塩化鉄とアセチレンが反応して鉄ナノ粒子を基板上に形成する。このため、CNT合成でよく用いられる金属触媒薄膜は不要である。本方法の優れた特長は、MWCNTアレイの成長速度が0.1mm/minと非常に高速であることである。また、合成したアレイの紡績性能が大変高い点も特徴の一つである。成長後のMWCNTアレイは成長したままの状態であり高い紡績性能を示す。

MWCNTの平均直径は触媒サイズの制御により15~50nmの範囲で可変である。基板上に高密度に垂直配向している。また、基板上に成長した状態で基板全域において強くバンドル化している。このアレイ状態での広いバンドル状態が紡績性能には大変重要である。CNTウェブは直線度の高いCNTが強くバンドル化し、バンドル同士が連結することにより形成される。我々のMWCNTアレイは根元から先端まで大変直線性が高く、それゆえ配向度も高い（Fig.1(a)）。成長したMWCNTの面密度は $5 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以上である。面密度は、

成長時の圧力やガス流量を変化させて制御可能であり、この制御は高い紡績性能を得るためには重要な要素である。

MWCNT アレイの紡績性能は大変高いため、ウェブを引き出すのに特殊なツールは不要であり、ピンセットなどでつまみ出すだけで良い (Fig.1 (b))。走査型電子顕微鏡 (SEM) により立体的 (三次元) なアレイが平面的 (二次元) なウェブに移り変わる様子を観察した (Fig.1 (c))。

引き出された MWCNT バンドルが隣のバンドルを引き出し、その現象が連続してウェブが形成される。ウェブ紡績は基板上の MWCNT が無くなるまで続き、本質的には終わりのない現象である。MWCNT およびそのバンドルは引き出された方向に良く配列しており、その様子は Fig.1 (d) に示されている。この自己配列現象は CNT が本来の特徴として持ち合わせているものであり、従来のバッキーペーパーと呼ばれる CNT シートの作製方法 [14] と比較して飛躍的に単純で容易な方法である。また高度な配向性を有しており、このウェブ技術は今後 CNT を産業に応用する上で一つのキー技術になると考えられる。

CNT の配列度を調べるため、偏光ラマン散乱測定を行った。基板上アレイの側面に波長 532nm の入射光を垂直入射し、偏光を MWCNT 配向の向きに対して平行と垂直に変化させた。どちらの偏光に対しても、グラフェン構造に起因した G ピーク

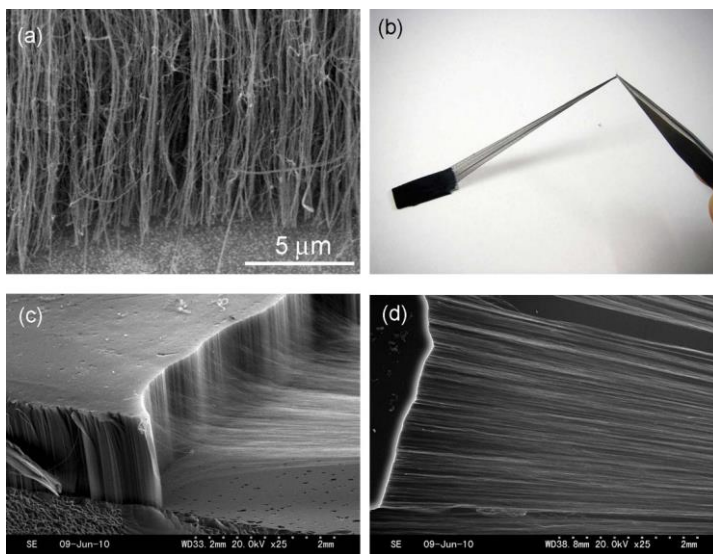


Fig.1 CNT 紡績。(a)MWCNT アレイ、(b)MWCNT ウェブを引き出している様子、(c)アレイからウェブを引き出している境界部、(d)MWCNT ウェブ。

(1580 cm^{-1}) とその欠陥に起因した D ピーク (1350 cm^{-1}) の比 (I_G/I_D) は 3 以上であった。従来の MWCNT アレイの報告と比べると、高い値であり、MWCNT の結晶性が非常に高いことを示している。これは、 830°C という CNT 成長においては高温で成長したことにより、欠陥密度が低減されことに起因する。また、10 分程度という短時間で成長が終了しているため、熱分

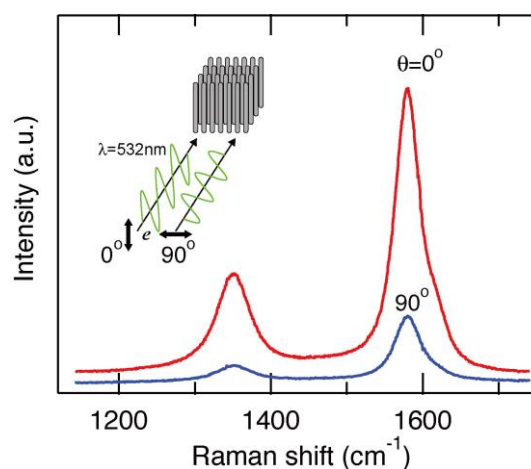


Fig.2 偏光ラマン散乱スペクトル

解により堆積するアモルファスカーボンの堆積量が少ないことにもよると考えられる。

Gピーク強度の偏光比は、CNTの配向度を反映した値となる。ラマン散乱高強度は、入射光の偏光方向がCNTの成長軸方向(長尺方向)と一致したとき最大となり、直交するとき最少となる[14]。そのため、より多くのMWCNTが基板に対して垂直方向に配向するほど偏光比は大きくなる。本MWCNTアレイの偏光比は4.4である。これまで報告されている高配向アレイ[15]と比較して非常に大きく、我々のMWCNTアレイが大変高い配向度を有していることを示している。

3 一方向配向CNTシート

一方向配向MWCNTシートは、MWCNTウェブをドラムに巻きとる方法により比較的容易に、かつ短時間で作製される(Fig.3(a))。紡績性能が高いためウェブは10m/s以上の速さで引き出すことも可能である。積層したシートを高密度化するため、エタノールを噴霧し揮発させて凝集させた。CNT同士はファンデルワールスカのみで安定に結合しているため、結合剤は不要である。シート厚は巻き取るCNT量を変化させて制御した。Fig.3(b)にA4サイズのMWCNTシートを示す。本研究で作製したMWCNTシートの厚みは $1.8 \pm 0.1 \mu\text{m}$ であり、密度は約 0.84 g/cm^3 であった。なお、厚み、密度ともCNTシートの凝集の度合いで大きく変化するので、取扱い上注意が必要である。拡大してみると少々CNTはうねっているが、CNTウェブの配列性がそのままシートにも反映している(Fig.3(c))。このため、電気特性、機

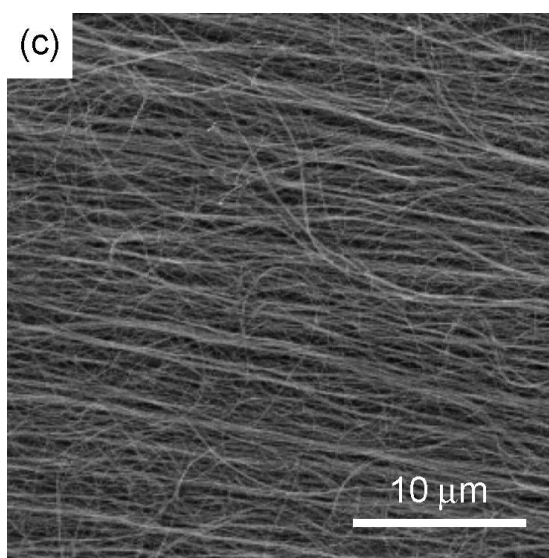
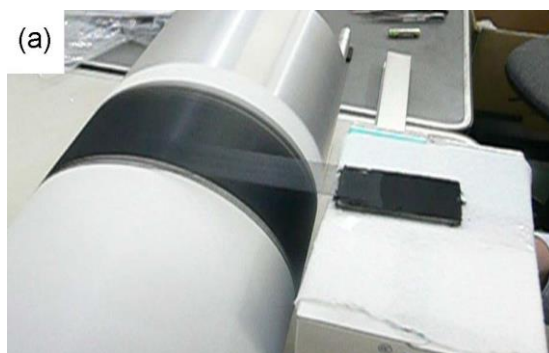


Fig.3 一方向配向 MWCNT シート。(a) 幅500mmのドラムにMWCNTウェブを巻き取っている様子、(b)A4サイズのMWCNTシート、(c)MWCNTシートのSEM像。

械特性および熱特性は顕著な異方性を示した。

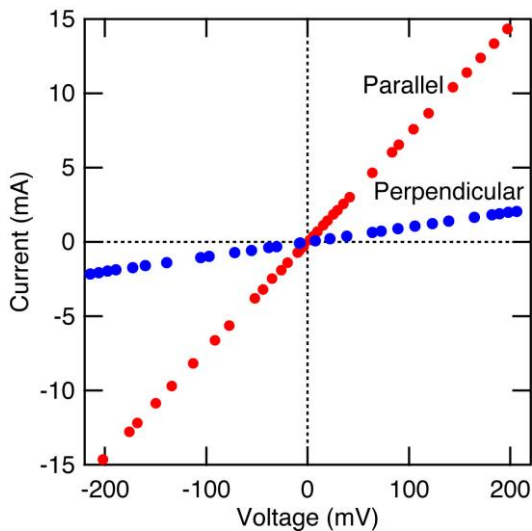


Fig.4 電流電圧特性。赤プロットはMWCNT配向に対し平行方向、青プロットは垂直方向の結果である。

4 電気伝導特性

1cm角サイズのMWCNTシートについて、MWCNT配向と平行及び垂直方向について電流電圧特性を測定した。オーミック接触を得るためにPd板を電極として用いた。Fig.4に示すよう線形特性が得られた。シート抵抗は平行方向に $13.8\Omega/\text{sq}$ 、垂直方向には $100\Omega/\text{sq}$ であり、その異方比は7.3となる。長尺MWCNTを用いて高度配向させたことにより、このような高い異方性が得られたと考えられる。シート厚は $1.8\mu\text{m}$ であるので、体積抵抗率は $2.5 \times 10^{-3}\Omega\text{cm}$ となる。このように、一方向配向MWCNTシートは軽量かつ低抵抗、高異方性材料である。

Table 1. MWCNTシートのシート抵抗と体積抵抗率

	シート抵抗 (Ω/sq)	抵抗率 (Ωcm)
配列方向	13.8	2.5×10^{-3}
垂直方向	100.1	1.8×10^{-2}

5 熱伝導特性

Table 2にMWCNTシートの熱伝導特性を示す。これまでバッキーペーパーの電気特性についてはいくつか報告はなされているが、熱伝導特性についてはよく理解されていない。MWCNTシートのように非常に薄い素材の面内方向の熱伝導測定は容易ではないが、本研究ではレーザー加熱型熱拡散率熱伝導度測定装置（アルバック Laser PIT）にて熱拡散率 α を測定した。5mm×25mmのMWCNTシートを室温、0.01Paの真空下で測定した。熱伝導率 K は $K = \alpha \rho C$ の式より求められる。ここで ρ は密度、 C は比熱である。MWCNTシートの比熱値として、報告されているグラフアイトの比熱 $0.713\text{ J/g} \cdot \text{K}$ を使用した[18]。配向方向と平行な方向の熱伝導率は $69.6\text{ W/m} \cdot \text{K}$ であった。報告されているバッキーペーパー[19]と比較すると優れた値であるが、個々のCNTの場合[3]に比べると非常に小さな値である。MWCNTシートは非常に多くのMWCNTの凝集体である。熱伝導は主にフォノン伝導で生じるため、マクロスコピックな熱伝導率はMWCNT界面の熱抵抗に支配されCNT個々の熱伝導に比べ小さな値となると考えられる[20]。配向方向と直交方向の熱伝導率は $8.6\text{ W/m} \cdot \text{K}$ であり、異方比は8.1である。配向方向には熱抵抗が小さくなりこのような異方性が表れている。

Table 2. MWCNTシートの熱拡散係数と熱伝導率

	熱拡散係数 (m^2/s)	熱伝導率 ($\text{W/m} \cdot \text{K}$)
配列方向	1.2×10^{-4}	69.6
垂直方向	1.5×10^{-5}	8.6

6 機械特性

Fig.5にMWCNTシートの引張応力歪特性を示す。幅1cm、長さ2cm程度のシートを測定長が1cmになるようにして試験タグに取り付けて測定した。配向と平行方向の引張強度は75.6MPaであった。これまでに報告されている等方性バッキーペーパーの結果[16]と比べて強度は高く、アルミニウムと同程度の強度である[17]。結合剤は使用していないためCNT同士はファンデルワールス力のみで結合されていることを考慮すると、広いCNTの表面積のため単位断面積あたりの剪断応力は大きくなりマクロスコピックなシートとしての引張強度は高くなったと考えられる。MWCNTが徐々に滑りながら破断するため、滑らかなピーク構造となった。MWCNTシートの引張特性には非常に大きな異方性が観測された。MWCNT配向と垂直方向には隣接するCNT同士の相互作用が小さいのに対し、平行方向ではCNT同士が相互に重なりながらファンデルワールス結合していることに起因していると考えられる。

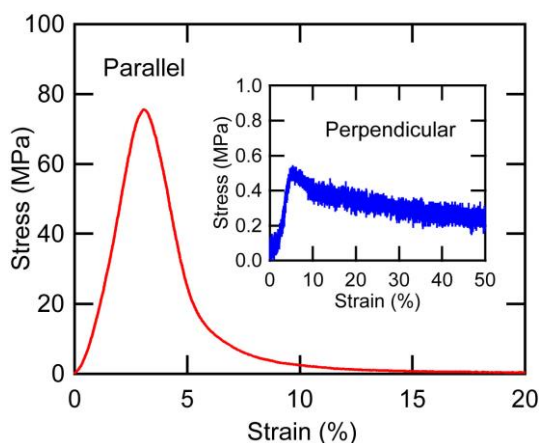


Fig.5 MWCNTシートの応力歪特性。赤および青プロットはそれぞれMWCNT配向に対し平行および垂直方向の引張特性。

7 おわりに

本MWCNTシートはCNTを紙状に成型したバッキーペーパーに類するものであるが、作製方法、作製時間、材料特性すべてにおいて一線を画するものである。これまでにない新炭素材料として、今後の新たな応用開発に大きな可能性を秘めていると考えている。

参考文献

- [1] Ebbesen TW, Lezec HJ, Hiura H, Bennett JW, Ghaemi HF, Thio T. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature* 1996;382:54-6.
- [2] 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. *Mater Sci Eng A* 2002;334:173-8.
- [3] Pop E, Mann D, Wang Q, Goodson K, Dai H. Thermal Conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature. *Nano Lett* 2006;6:96-100.
- [4] Jiang K, Li Q and Fan S. Spinning continuous carbon nanotube yarns. *Nature* 2002;419:801.
- [5] Zhang M, Atkinson KR and Baughman RH. Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology. *Science* 2004;306:1358-1361 (2004).
- [6] Aliev AE, Guthy C, Zhang M, Fang S, Zakhidov AA, Fischer JE, et al. Thermal transport in MWCNT sheets and yarns. *Carbon* 2007;45:2880-8.
- [7] Tran CD, Humphries W, Smith SM, Huynh C, Lucas S. Improving the tensile strength of carbon nanotube spun yarns using a modified spinning process. *Carbon*

2009;47:2662-2670.

[8] Nakayama Y. Synthesis, nanoprocessing, and yarn application of carbon nanotubes. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2008;47:8149-8156.

[9] Zhang X, Li Q, Tu Y, Li Y, Coulter JY, Zheng L, et al. Strong carbon-nanotube fibers spun from long carbon-nanotube arrays. *Small* 2007;3:244-248.

[10] Kuznetzov AA, Lee SB, Zhang M, Baughman RH, Zakhidov AA. Electron field emission from transparent multiwalled carbon nanotube sheets for inverted field emission displays. *Carbon* 2010;48:41-46.

[11] Lepro X, Lima MD, Baughman RH. Spinnable carbon nanotube forests grown on thin, flexible 11 metallic substrates. *Carbon* 2010;48:3621-3627.

[12] Liu K, Sun Y, Chen L, Feng C, Feng X, Jiang K, et al. Controlled growth of super-aligned carbon 2nanotube arrays for spinning continuous unidirectional sheets with tunable physical properties. *Nano Lett.* 2008;8:700-705.

[13] Inoue Y, Kakihata K, Hirono Y, Horie T, Ishida A, Mimura H. One-step grown aligned bulk 3carbon nanotubes by chloride mediated chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* 2008;92:213113.

[14] Fischer JE, Zhou W, Vavro J, Llaguno MC, Guthy C, Haggenueller R, et al. Magnetically aligned single wall carbon nanotube films: Preferred orientation and anisotropic transport properties. *J. App. Phys.* 2003;93:2157-2163.

[15] Zhang Y, Zou G, Doorn SK, Htoon H, Stan L, Hawley ME, et al. Tailoring the morphology of carbon nanotube arrays: from spinnable forests to undulating foams. *Nano* 2009;3:2157-2162.

[16] Park JG, Smithyman J, Lin CY, Cooke

A, Kismarhardja AW, Li S, et al. Effects of surfactants and alignment on the physical properties of singlewalled carbon nanotube buckypaper. *J Appl Phys* 2009;106:104310.

[17] Boyer HE. T. L. Gall, *Metals Handbook*, Desk edition. Ohio: American Society for Metals: 1985.

[18] Hone J, Llaguno MC, Biercuk MJ, Johnson AT. B. Batlogg B, Z. Benes Z, et al. Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials. *Appl Phys* 2002;A74:339-43.

[19] Yue Y, Huang X, Wang X. Thermal transport in multiwall carbon nanotube buckypapers. *Phys Lett A* 2010;374:4144-51.

[20] Kim P, Shi L, Majumdar A, McEuen PL. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Phys Rev Lett* 2001;87:215502.