国立大学法人筑波大学(筑波大)、一般財団法人高度情報科学技術研究機構(RIST)、住友電気工業株 式会社(住電)との共同研究で、カーボンナノチューブ(CNT)繊維の強度を下げる原因である破断現象は、静止 摩擦と動摩擦の繰り返しを伴う分子間の滑り現象が原因であることを、筑波大・住電は透過型電子顕微鏡での直接 観察により解明し、RIST はスーパーコンピュータによる大規模シミュレーションでそのメカニズムを解明しました。さらに、窒 素をドープ(添加)して電子線を照射することで滑りが大幅に抑制され、より高強度の繊維が得られることも示しました。

詳細は、以下に記載のプレスリリースをご確認ください。



2024 年 10 月 28 日 国立大学法人筑波大学 一般財団法人高度情報科学技術研究機構

分子間の滑りによるカーボンナノチューブ繊維の破断現象の直接観察に成功

カーボンナノチューブ繊維の破断の原因は、静止摩擦と動摩擦の繰り返しを伴う分子間の滑り現象で あることを、透過型電子顕微鏡での直接観察により見いだしました。さらに、窒素をドープして電子線を 照射することで滑りが大幅に抑制され、より高強度の繊維が得られることを示しました。

カーボンナノチューブ(CNT)は、非常に高い機械的強度を持ち、耐衝撃材料や航空宇宙分野の建 材としての応用が期待されています。CNTの実用的な応用には10GPa以上の破断強度が必要である とされ、これは髪の毛1本の細さで10kgの重りを支えられる強度に相当します。しかしながら、CNT を繊維として紡糸すると、分子間の滑りにより、強度が1GPa程度にまで大幅に低下してしまうこと が課題となっています。

そこで、CNT の分子同士の滑り現象のメカニズムを、実験と理論の両面から解明しました。その結 果、分子間で生じる「スティックスリップ挙動」(静止摩擦と動摩擦の繰り返し現象)を世界で初めて 観察することに成功し、これが分子間の滑りに大きく影響を与えることが明らかになりました。さら に、窒素をドープした窒素ドープ CNT (NCNT)では、電子線照射によってさらに強固な結合が形成 されやすく、CNT を束ねた際の強度が高まることが示されました。

本研究結果は、CNT を用いた強度材料の開発において、電子線照射や窒素ドープが有効な手段であ ることを示しており、将来的には、より安全で軽量な乗り物やインフラの構築を支える、新たな耐衝撃 素材や軽量高強度の構造材料の開発が進むと期待されます。

研究代表者

筑波大学数理物質系

鄭 サムエル 助教

高度情報科学技術研究機構

手島 正吾 計算科学技術部 部長



研究の背景

ー般に、カーボンナノチューブ(CNT)^{注1)}は、その卓越した機械的強度、軽量性、導電性、熱伝導性 により、航空宇宙、建材、耐衝撃材料、エレクトロニクス、エネルギー分野など幅広い応用が期待されて いる革新的な材料です。高強度材料としての応用には少なくとも破断強度が10 GPa を超える、つまり髪 の毛1本の細さで10 kg を支えるほどの強度を実現する必要があります。理論上、CNT は 100 GPa を超 える強度を持つことが知られていますが、CNT を束ねて繊維に紡糸すると、1 GPa 程度にまで大幅に強 度が低下してしまいます。その原因の一つとして、分子間のつながり方が弱い場合に、応力が加わると分 子同士が滑り、本来の強度を発揮できなくなる「滑り現象」が挙げられます。この問題を克服し、CNT を 実用的な高強度材料として応用するためには、この滑り現象の解明と、その抑制が不可欠です。しかし、 CNT 分子は直径 1~2 ナノメートル(髪の毛の太さの 10 万分の 1 ほどのサイズ)であり、滑り挙動を直 接観察することは容易ではありません。そこで本研究では、CNT の分子同士の滑り現象のメカニズムを 実験および理論計算を用いて解明し、新たな高強度材料設計の指針を得ることを目指しました。

研究内容と成果

本研究では、CNT および窒素ドープカーボンナノチューブ (NCNT)^{注2)}の滑り現象を明らかにするため、透過型電子顕微鏡 (TEM)を用いた実験と理論計算シミュレーションを組み合わせた手法を採用しました。

まず、独自に開発した、その場引張試験用 TEM ホルダー(図1)を用いて、CNT と NCNT の滑り試 験を実施し、その様子を TEM で観察しました。固定された1本の CNT に、タングステン(W)プロー ブに固定した別の1本の CNT 接触させた後、引っ張り力を加えて滑りを誘発しました。この際、W プロ ーブに加わる力を計測し、CNT 間での滑りに必要な力を解析しました。

その結果、周辺にほとんど不純物のない CNT および NCNT において、分子同士の滑り過程で生じる 「スティックスリップ挙動」(静止摩擦と動摩擦の繰り返し現象)を世界で初めて観察しました(図2a)。 この挙動は、分子間の摩擦特性に大きく影響を与え、材料全体の強度にも関連していることが分かりまし た。一方、アモルファスカーボン (a-C) などの不純物が存在する場合、スティックスリップ挙動は見ら れず、分子同士が一度に大きく滑る現象が確認されました(図2b)。さらに、CNT および NCNT に電子 線を照射し続けると、滑りに必要な力が増加したことから、電子線照射によって分子間に共有結合が形成 され、滑り抵抗が強化されたと推察できました。特に NCNT では、電子線照射による滑り抵抗力の増加 が、CNT と比較して 4 倍も速く進行しました(図2c)。これは、窒素ドープによって分子表面の化学反 応性が高まり、電子線照射による共有結合形成が促進されたためと考えられ、わずか 100 ナノメートル 程度の分子同士の接触長で、10 GPa を超える滑り抵抗力が得られました。

次に、分子動力学(MD)シミュレーション^{注3)}を用いて上記の実験データを解析し、分子間の相互作 用を詳細に検討しました(図3)。これにより、分子間の接触領域で発生するファンデルワールス力や、 原子レベルでの積層構造(図4)が、スティックスリップ挙動を引き起こす主要因であることが分かりま した。また、CNT 分子の直径や接触面積が滑り力に与える影響もシミュレーションで裏付けられ、実験 結果との整合性が示されました。加えて、密度汎関数理論(DFT)シミュレーション^{注4)}では、CNT と比 べて NCNT には、メチル基やブチル基などの炭化分子が容易に吸着することが明らかになりました。こ のことが、電子線照射による NCNT 分子間の共有結合を促進し、滑り抵抗力が大幅に向上した原因と考 えられます。

以上より、電子線照射による共有結合の形成が CNT 分子間の滑りを効果的に抑制し、特に NCNT においてはその効果が顕著であることが分かりました。これは、理想的な 100 GPa の強度を持つ CNT 同士

2

をおよそ1 マイクロメートル程度(髪の毛の太さの100分の1のほどのサイズ)の長さで十分に接触す ることができれば、CNTを繊維化しても10GPaを超える強度を実現できることを意味します。

今後の展開

本研究成果は、CNT を用いた高強度材料設計に大きな可能性を示すもので、CNT や NCNT を利用した 新たな高強度材料の開発に向けた重要なステップとなります。特に、高強度が求められる航空宇宙や自動 車産業、エレクトロニクス分野での応用が期待されます。今後、今回得られた知見をより大規模な CNT 集合体や複合材料に適用するとともに、CNT 分子同士の結合をさらに強固にするための新しいドーピン グ手法や電子線照射技術の開発も進めていく予定です。



その場引張試験用TEMホルダ— 外観

図1 本研究で開発したその場引張試験用 TEM ホルダーと実際の引張試験時の TEM 像。電圧の調節に よりナノメートルレベルの位置制御が可能。



図2 TEM 内滑り試験で得た CNT 滑り抵抗力。(a)不純物がほとんど存在しない環境での滑り試験。分 子同士が固着するスティック状態と、分子同士が滑っていくスリップ状態によるのこぎり状のピークが 複数観察された。(b)不純物が存在する場合の滑り試験。連続的なスティックスリップ挙動は見られず一 度の滑りで分子同士が分離した。(c)電子照射数を変えた場合の、同じ接触長の CNT 分子同士と NCNT 分子同士のサンプルを引っ張った際の最大滑り抵抗力。



図3 MD 計算を用いた CNT の引っ張りシミュレーション。(a)シミュレーションに用いた NCNT のモ デル。(b) 引っ張り時に生じる CNT および NCNT 間の滑りで生じるスティックスリップ挙動。図中点線 で示した CNT 分子同士のスティック時のグラフの傾き kは、シミュレーションで設定したばねのばね定 数を表す。150 点平均は、グラフを見やすくするために全プロットからそれぞれのプロット点に隣接する 150 点分の平均を取りスムージング処理を行ったもの。(c) 引張量が大きくなり CNT 同士の接触長が短 くなると、グラフの傾き (スティック状態) が見られなくなり、スティックスリップ挙動が消滅して分子 同士の接着がなくなる。





図4 引っ張り力(矢印)を加えた際の CNT 分子間の積層状態。2本の CNT 分子が接着する面における ハニカム状の炭素シートの重なり方が、六角形の並びが半周期分ずれた状態(A-B 積層)の時に構造が安 定し、スティック状態を示す。一方、分子同士の積層状態が1周期分ずれた A-A 積層の状態になると、 構造が不安定化し、次の安定的な構造(A-B 積層)に向かうためスリップ状態となる。

用語解説

注1) カーボンナノチューブ(Carbon nanotube, CNT)
炭素原子だけからなるチューブ状の一次元物質。炭素原子が六角形のハニカム状に並んだシートを筒状
に巻いた構造をしており、その巻き方によってさまざまな物性を示す。理論的には 100 GPa の引張強
度を持つとされ、宇宙エレベーターのケーブル材料など超高強度材料としての応用が期待されている。
注2) 窒素ドープカーボンナノチューブ(N-doped carbon nanotube, NCNT)

カーボンナノチューブの一部の炭素原子が窒素原子に置き換わったもの。

注3) 分子動力学計算(MD)

物質を構成する個々の原子に対して、古典力学に基づくニュートン運動方程式を解き、原子位置やエネ ルギーの時間変化を追跡する手法。

注4) 密度汎関数理論(DFT)

量子力学に基づいて物質の電子状態を計算する手法。

研究資金

本研究は、防衛装備庁安全保障技術研究推進制度(JPJ004596)の一環として実施されました。また本 研究は、筑波大学と住友電気工業株式会社との共同研究契約に基づいて行われました。

掲載論文

【題 名】 Elucidating Slipping Behaviors Between Carbon Nanotubes: Using Nitrogen Doping and Electron Irradiation to Suppress Slippage

(カーボンナノチューブ間のスリップ挙動を解明: 窒素ドーピングと電子線照射によるス リップの抑制)

- 【著者名】 Samuel Jeong,# Keisuke Higashitani,# Tomoaki Kaneko, Tatsuya Yamada, Zhikai Li, Toshihiko Fujimori, Syogo Tejima, and Jun-ichi Fujita. (#:共同筆頭著者)
- 【掲載誌】 Carbon
- 【掲載日】 2024 年 10 月 15 日
- [DOI] 10.1016/j.carbon.2024.119693

問合わせ先

【研究全般に関すること】 鄭 サムエル(じょん さむえる) 筑波大学 数理物質系 助教

【理論計算に関すること】 手島 正吾(てじま しょうご) 高度情報科学技術研究機構

【取材・報道に関すること】 筑波大学広報局