研究成果報告書

高強度CNTを母材とした耐衝撃緩和機構 の解明と超耐衝撃材の創出

令和6年3月

国立大学法人 筑波大学

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研 究推進制度による委託業務として、国立大学 法人 筑波大学が実施した令和5年度「高強 度CNTを母材とした耐衝撃緩和機構の解明と 超耐衝撃材の創出」の成果を取りまとめたも のです。

目次

1.	委託業務の目的 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	5
2.	研究開始時に設定した研究目標の達成度・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	6
3.	委託業務における研究の方法及び成果	8
3.	1 分子シミュレーションによるダイラタント現象および粘弾性体破壊の解明と材料予測・・・・	8
3.	1.1 はじめに ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	8
ć	3.1.1.1 手法と用語の説明・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	8
3.	1.2 ポリカチオン・ポリアニチオン系のダイラタント現象・・・・・・1	8
ç	3.1.2.1 解析手法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	9
e U	3.1.2.2 結果と考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	:1
e e	3. 1. 2. 3 まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	.5
3.	1.3 流体粒子と剛体球の衝突モデルによるシアシックニング現象の発現・・・・・・・・・2	5
	3.1.3.1 解析手法 ····································	:6
i c	3.1.3.2 結朱と考祭 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	10 20
م).1.3.3 よとの ···································	0
J.	1.4 同ビル例 座皮 「におけいいか」 取 した イオン 被体 (Ducky Ger) の 相 E 平の 計算 ···································	21
c c	· 1 4 9 結果と老窓 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	'1 (1
ر د	3.1.4.2 耐水につま 3.1.4.3 まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	12
3.	1.5 イオン液体に起きるシアシニング現象の仕組みの解明・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3
ç	3.1.5.1 解析手法	3
ç	3.1.5.2 結果と考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	5
ć	3.1.5.3 まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	57
3.	1.6 粗視化した「CNT+溶媒」系におけるダイラタント現象・・・・・・・・・・・・・・・・3	7
ç	3.1.6.1 解析手法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	8
ć	3.1.6.2 結果と考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	8
ç	3.1.6.3 まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3
3.	1.7 2つの異なる起源を持つ粘度変化を含む系と、粘性変化の繰り返し構造・・・・・4	:3
c c	3.1.7.1 解析手法	4
ć	3.1.7.2 結果と考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	-4
i.	3.1.7.3 まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	:7
3.	2 メソシミュレーションによるタイフタント現象および粘弾性体破壊の解明と材料 ナ測・4	8
ა. ,	2.1	:8 .0
c c	9.2.1.1 脾忉于伝 ************************************	:0 0
¢.	9.2.1.2 和木と万奈 3.9.1.3 まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	:9
3	2.2. テンジュバンダイナミクス法によろPFG鎖の粘性への寄与者痙 ・・・・・・・・・・・・5	51
	3.2.2.1 解析手法	51
ç	3.2.2.2 結果と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	52
ç	3.2.2.3 まとめ ······	54
3.	2.3 高分子粗視化鎖モデルによる低体積分率シリカ粒子と長鎖PEG鎖の系における	
	シアシックニングの仕組みの探求・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	54
ç	3.2.3.1 解析手法	5
ç	3.2.3.2 シミュレーション結果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	7
ç	3.2.3.3 解析的モデル ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	8
c c	3.2.3.4 まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	0

3.2.4 ストークス動力学シミュレーションによる高体積分率のシリカ粒子懸濁液における	
シアシックニングの仕組みの探求・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	$\cdot \cdot 60$
3.2.4.1 解析手法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	$\cdot \cdot 61$
3.2.4.2 シミュレーションの結果と考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	$\cdot \cdot 65$
3.2.4.3 まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	$\cdot \cdot 65$
3.2.5 シミュレーションによるまとめ・・・・・	$\cdot \cdot 66$
3.3 その場高速現象観測技術の開発によるCNTの耐撃力構造変化過程、微視的ダイラタン	\vdash
過程の解明・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	$\cdot \cdot 69$
3.3.1 はじめに・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	$\cdot \cdot 69$
3.3.1.1 CNTバンドルおよびCNTファイバーの強度特性 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	$\cdot \cdot 69$
3.3.1.2 透過型電子顕微鏡の概要 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	$\cdot \cdot 71$
3.3.1.3 走査型電子顕微鏡の概要 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	$\cdot \cdot 72$
3.3.1.4 ポンプ・プローブ法を用いた時間分解観察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	$\cdot \cdot 74$
3.3.2 in-situ TEMホルダーの設計・製作 ·····	75
3.3.3 in-situ TEMホルダーを用いたCNTの引張試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	$\cdot \cdot 79$
3.3.3.1 CNTサンプルの準備と同定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	$\cdot \cdot 79$
3.3.3.2 in-situ CNTバンドルの引張破断試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	$\cdot \cdot 80$
3.3.3.3 in-situ CNT単線間の滑り破断試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	$\cdot \cdot 81$
3.3.3.4 CNT単線間の滑り破断計測・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	$\cdot \cdot 83$
3.3.3.5 CNT単線間の滑り破断シミュレーション解析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	$\cdot \cdot 85$
3.3.3.6 in-situ CNTアモルファス間の滑り破断試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	$\cdot \cdot 87$
3.3.3.7 CNTアモルファス間の滑り破断シミュレーション解析・・・・・・・・・・・・・・・・・・	$\cdot \cdot 92$
3.3.3.8 CNT間滑りメカニズムのまとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	$\cdot \cdot 95$
3.3.4 透過型電子顕微鏡を用いた高速時間分解観察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	$\cdot \cdot 97$
3.3.4.1 技術的背景と原理 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	$\cdot \cdot 97$
3.3.4.2 実験系 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	98
3.3.4.3 機械振動の高速時間分解観察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	99
3.3.5 走査型電子顕微鏡を用いた超高速時間分解観察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	99
3.3.5.1 技術的背景と計測原理 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	99
3.3.5.2 構築した光学系・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	·101
3.3.5.3 超高速時間分解SEMの性能評価 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	$\cdot 103$
3.3.5.4 GaAsを用いた光スイッチングの時間分解観察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	$\cdot 106$
3.3.5.5 SEMを用いた超高速時間分解観察まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	·112
3.4 その場液中AFMによるナノ3次元レオロジー計測技術開発と局所粘弾性特性の解明・・・	· 114
3.4.1 研究背景	·114
3.4.2 計測手法	·114
3.4.2.1 VE-AFMの原理 ······	·114
3.4.2.2 AFM装置 ····································	$\cdot 115$
	$\cdot 116$
3.4.3 実験結果	
3.4.3 実験結果	$\cdot 116$
 3.4.3 実験結果	$\cdot 116$ $\cdot 117$
 3.4.3 実験結果	·116 ·117 ·119
 3.4.3 実験結果	·116 ·117 ·119 ·120
 3.4.3 実験結果	·116 ·117 ·119 ·120 121
 3.4.3 実験結果	·116 ·117 ·119 ·120 121 ·121
 3.4.3 実験結果	 116 117 119 120 121 121 121 122
 3.4.3 実験結果 3.4.3.1 顕微粘弾性測定(レジストパターン) 3.4.3.2 顕微粘弾性測定(graphene/ER流体) 3.4.3.3 顕微粘弾性測定(graphene/シリカ懸濁液) 3.4.4 まとめ 3.5 放射光による高速時間分解ダイラタント現象計測・ 3.5.1 研究背景 3.5.2 放射光測定技術の開発 3.5.2.1 時間分解rheo-SAXS/USAXS技術の開発 	 ·116 ·117 ·119 ·120 ·121 ·121 ·122 ·122 ·122
 3.4.3 実験結果	 ·116 ·117 ·119 ·120 121 ·121 ·122 ·122 ·122 ·123
 3.4.3 実験結果	 116 117 119 120 121 121 122 122 122 123 124

3.5.3.1.1 高速時間分解SAXS/USAXSによる衝撃応答プロセスの実験的解明 ・・・・・・	$\cdots 124$
3.5.3.1.2 SDシミュレーションによるシアシックニングの解明 ・・・・・・・・・・・・	· · · · 128
3.5.3.2 希薄系Shake gel	· · · · 131
3.5.3.2.1 小角中性子散乱(SANS)、SAXSスペクトルによるゲル化構造測定 ・・・・・・	••••131
3.5.3.2.2 モンテカルロシミュレーションによるSAXSスペクトル解析 ・・・・・・・・・	$\cdots 133$
3.5.4 まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	$\cdots 137$
3.6 高配向高品位CNT合成の基礎技術の確立・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	· · · · 138
3.6.1 はじめに ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	· · · · 138
3.6.2 実験原理 ······	139
3.6.3 鉄箔を原料とした基板法におけるCNT成長機構・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	····142
3.6.3.1 研究背景・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	· · · · · 142
3.6.3.2 実験手法・結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	· · · · · 142
3.6.3.3 結論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	146
3.6.4 炭素同位体エタノールを用いたFCCVD法におけるCNT成長のトレース ・・・・・	146
3.6.5 反応炉管外において採取したCNTの解析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	151
3.6.5.1 研究背景	····151
3.6.5.2 飛翔中に成長したCNTの採取領域の探索 ·····	····152
3.6.5.3 CNT成長に影響するパラメータの探索 ·····	····153
3.6.6 その場観察法を用いた高品位CNT合成メカニズムの解明	156
3.6.6.1 研究背景 ······	156
3.6.6.2 実験手法 ······	156
3.6.6.3 飛翔体可視化像とその解析	159
3.6.6.4 その場ラマン分光法を用いた飛翔CNTの評価 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	163
3.6.6.5 透過型電子顕微鏡観察を用いたCNT及び成長触媒の観察 ······	165
3.6.6.6 結論	168
3.6.7 MDシミュレーションによるせん断応力下でのCNT成長過程解明 ・・・・・・・・・	168
3. 6. 7. 1 手法	168
3.6.7.2 結果と考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	169
3. 6. 7. 3 結論 ······	171
3.6.8 CNTのFCCVD成長における炭素 ······	$\cdots 172$
3.6.8.1 解析手法 ······	$\cdots 173$
3.6.8.2 結果と考察	· · · · 173
3. 6. 8. 3 結論	175
3.6.9 まとめ	175
3.7 高配向高品位CNTの安定大量合成技術の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	$\cdots 177$
3.7.1 筑波大学集中研における浮游触媒 (FCCVD) 法によるCNT合成挙動 ······	$\cdots 177$
3.7.2 住友電工・大阪製作所における大型CNT合成装置の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	195
3.7.3 高配向高品位CNTの安定大量合成技術の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	200
3.7.4 筑波大学集中研におけるクロロスルホン酸CNT紡糸技術の開発・・・・・・・・・・	216
3.7.5 CNT線用CSA処理工程の開発 ······	· · · · · 223
3.7.6 CNTスラリー最適化、CNT紡糸の現在地 ·····	· · · · · 227
3.7.7 CNT線材検査ラマン装置の開発 -開発の背景から実測結果まで- ・・・・・・・・・	$\cdots 232$
3.8 ダイラタント現象を応用した炭素系高耐衝撃材料の実証 ・・・・・・	$\cdots 239$
3.8.1 ダイラタント材料の物性評価	· · · · · 239
$3.8.1.1 \ge \pm 4 p = 7$	· · · · · 239
3.8.1.1.1 実験材料 ·····	240
3.8.1.1.2 実験方法	
3.8.1.1.3 結果と考察 ····································	
3.8.1.1.4 まとめ	
3. 8. 1. 2 濃厚懸濁液······	
	- 12

3.8.1.2.1 実験材料 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	· · · · · · · · · · · 242
3.8.1.2.2 方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	· · · · · · · · · · · 243
3.8.1.2.3 結果と考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	· · · · · · · · · · · 243
3.8.1.2.4 まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	· · · · · · · · · · · 246
3.8.2 高速飛翔体を使用した耐衝撃試験 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	·····246
3.8.2.1 材料・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	· · · · · · · · · · · · 246
3.8.2.2 実験手順・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	· · · · · · · · · · · · · · 247
3.8.2.3 結果と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	· · · · · · · · · · · 248
3.8.2.4 まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	· · · · · · · · · · · 264
3.8.3 突き刺し試験 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	· · · · · · · · · · · 264
3.8.3.1 材料・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	· · · · · · · · · · · 264
3.8.3.2 実験手順・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	· · · · · · · · · · · 264
3.8.3.3 結果と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	· · · · · · · · · · · 265
3.8.3.4 まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	•••••268
3.9 CNTベースの高耐衝撃・緩衝特性を有するクロス材の創出・・・・・・・・・	
3.9.1 CNTクロス製造・・・・・	•••••268
3.9.2 CNT表面改質・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	· · · · · · · · · · · 270
3.9.3 CNTクロス製造の今後について・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	· · · · · · · · · · · 274
4. 委託業務全体の成果	• • • • • • • • • • • 275
4.1 計画時に想定していなかった成果(副次的成果)や目標を超える成果・・・・	· · · · · · · · · · · · 275
4.1.1 高純度窒素ドープCNTを用いた繊維化技術の開拓・・・・・・・・・・・・・・	· · · · · · · · · · · · · 275
4.1.2 窒素ドープCNTを用いた高滑り応力の実現・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	•••••282
4.1.3 超高速SEMによる高速デバイス動作検証・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	•••••287
4.2 研究課題の発展性(間接的成果を含む)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	•••••295
4.3 研究成果の発表・発信に関する活動・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	•••••295
5. プロジェクトの総合的推進	• • • • • • • • • • • 296
5.1 研究実施体制とマネジメント・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	
5.2 経費の効率的執行・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	
6. まとめ、今後の予定 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	297
 まとめ、今後の予定 ····································	
 6.まとめ、今後の予定 ····································	· · · · · · · · · 297 · · · · · · · 298
 6. まとめ、今後の予定 7. 研究発表、知的財産権等の状況 7. 1 研究発表等の状況 	······297 ·····298 ·····298
 6.まとめ、今後の予定 7.研究発表、知的財産権等の状況 7.1研究発表等の状況・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	· · · · · · · 297 · · · · · · 298 · · · · · · 298 · · · · · · 298

1. 委託業務の目的

当研究チームはカーボンナノチューブ(CNT)の高張力材応用を目的としたNED0先導研究を実施 し、高品質長尺CNTの合成に成功した。その単体CNTの弾性率は1TPa、また破断強度は100 GPaに 達する。さらに20本程度のCNTバンドルでも、バンドル破断強度は50GPa以上を維持することを証 明した。一方で、非ニュートン系ゲルと粉粒とのコンポジット系、例えば片栗粉乳液ではダイラ タント現象が顕著に観測され、極めて強い耐衝撃材料が実現する。ダイラタント現象自体の物理 的発現機構は十分に解明されていないが、超高強度のCNT線維を母材とした 超高耐衝撃・衝撃緩 和材料が創出できる可能性がある。

本研究では、ダイラタント現象を支配するナノレベルでの分子間相互作用について、分子動力 学に基づく計算機シミュレーションと超高速破断現象の可視化技術とを組み合わせながら現象 の学術的解明を目指す。OCTA シミュレータを用いながら、異方的な分子間力を考慮した計算機 シミュレーションを実施する。さらに実験的に、ナノ領域での衝撃力に対する CNT やグラフェン 面の機械的応答特性について、実際に原子レベルでの粘弾性応答現象と撃力に対する高速破断 現象の可視化技術を用いながら実験的現象解析を進める。これらの理論と実験とを相互に補完 し合いながら超高耐衝撃・衝撃緩和特性に関するナノレオロジー学理構築が本研究の大きな研 究目的である。さらに、本研究では、最終目標とする炭素系超高耐衝撃材料の実証にむけて、高 品位高配向 CNT 線維の連続大量合成法とそれらの集合化技術、複合化技術開発についても同時 進行で研 究を推進し、実用的な実施試験に耐え得る炭素系超高耐衝撃材の創出を目的とする。

CNT 合成プロセスでは、原料ガス流制御が CNT 線維の高強度化と高伸長性に強く関与している 事を見いだした。しかし、その成長機構は十分に解明されたとは言い難い。超長尺 CNT 成長機 構と反応プロセスの実験的・理論解析が必要である。高品位長尺 CNT 合成機構の学術的解明とと もに最適な CNT 線維集合化手法を確立し、従来にない耐衝撃性 CNT 高強度線を創出していく必 要がある。さらに、高品位・超高破断強度を有する CNT の大量合成手法を発展させ、CNT 線維や クロスの大量製造技術を確立し、ナノレオロジーを適応しながら超高耐衝撃材の創出を達成し たい。

尚、ダイラタント現象という一般用語(もしくはダイラタンシー)に対して、レオロジー領域 での学術用語として、シアシックニングが広く用いられていることを鑑み、以下の詳細な成果報 告の中ではシアシックニング現象(Shear Thickening 現象)、シアシックニング液体(Shear Thickening Fluid)の用語を用いることにする。

2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

本研究では、課題の最終目標として、下記に示すように大きく分けて3項目での最終目標を設定した。(1)の学理構築の項目では、具体的な数値目標は出せないが、計算で得られる各種材料の粘弾性特性他のデータベースを公開提示する。(2)の耐衝撃特性、衝撃吸収特性では、実際に実現するであろうCNT複合材料に期待する数値を目標値として掲げた。また、(3)CNT複合体を実現するうえで欠かせないCNT線維の大量合成についても、量産を念頭に数値目標として掲げた。

尚、本章では、最終設定目標とそれを達成するための9項目の研究実施項目の達成度を記述している。各研究実施項目の具体的な実施内容は、第3章の3.1節~3.9節に詳細を記載した。

- (1)ナノレオロジー学理構築
 - ・ナノ耐衝撃緩和機構の定量的な解明 (研究実施項目①、②が対応)
 - ・局所構造破壊機構の解明と物理的物性値の提示 (研究実施項目①、②、④が対応)
 - ・ナノトライボロジーのデータベース提示 (研究実施項目①、②が対応)

・ナノダイラタント現象の数値モデル提示 (研究実施項目①、②が対応)

(2) CNT 複合体における 耐衝撃性能、衝撃吸収特性について

・衝撃吸収試験で 150 kJ/m²を実現する。 (研究実施項目⑤、⑧、⑨対応)

・衝撃吸収特性100Jを有する少なくとも1mm厚、100cm²サイズのCNT複合クロスを実現する。

(研究実施項目⑤、⑦、⑧、⑨が対応)

(3)高品位CNTの大量合成、線維化技術

・高速層流成長方法を拡張し、高配向CNT線維を1000m/dayの日産生成量を実現する。

(研究実施項目③、⑥、⑦が対応)

・破断強度10GPaを有する、線径100μmのCNT線維1000mを実現する。

(研究実施項目③、⑥、⑦が対応)

本研究では、上記(1)、(2)、(3)の3つの主要達成目標に対して、具体的には以下に示 す①~⑨の9つの研究実施項目を設定して研究を推進した。最終成果目標に対する達成状況を 以下にまとめる。

- ①分子シミュレーションによるダイラタント現象および粘弾性体破壊の解明と材料予測
 『詳細は第3章 8頁~48頁に記載』
 (達成率100%)
- 第一原理計算に基づいて分子に対する高速せん断応力印可時のダイラタント現象を再現させた。
- ・分子動力学的理論シミュレーションによりダイラタント現象を再現させた。
- ・CNTと周囲の極性分子との長距離相互作用を考慮した分子動力学に基づく粘弾性シミュレータ を開発した。
- ・1000x1000x1000程度の分子を対象とした時間発展動力学シミュレータを開発した。
- ②メソシミュレーションによるダイラタント現象および粘弾性体破壊の解明と材料予測
 『詳細は第3章 48頁~69頁に記載』
 (達成率100%)
- ・遅いせん断速度に対応した大規模シミュレーションを実施し、現象再現を再現させた
- ・粗視化計算として粗視化ランジュバン方程式による時間発展粘弾性計算を行った。
- ・ナビエ・ストークスの流体力学計算による時間発展粘弾性計算を行った。
- ・マルチスケールシミュレーションにより、粘性率を様々なスケールとモデルでの計算手法を 開発し、材料予測を可能とした。
- ③その場高速現象観測技術の開発によるCNTの耐撃力構造変化過程、微視的ダイラタント過程 の解明 『詳細は第3章 69頁~112頁に記載』 (達成率100%)
- ・in-situTEMによるCNT破断、すべり過程の可視化に成功した。
- ・CNT繊維の破断は、CNT滑り過程でのスティック力によって決まることが分かった。

- ・MDシミュレーションの結果として、CNTとPEG系ダイラタント溶媒の間ではダイラント現象は起 こらないことが判明した。
- ・CNT母材のダイラタント衝撃吸収材では、ダイラタント材の粘弾性変化によって衝撃吸収が 発現することが分かった。
- ④その場液中AFMによるナノ3次元レオロジー計測技術開発と局所粘弾性特性の解明
 『詳細は第3章 113頁~120頁に記載』
 (達成率100%)
- ・kHzせん断速度でのグラフェン被覆粘弾性体の局所粘弾性特性マップ取得に成功した。
 ただし、ダイラタント現象は当初予測したkHzせん断速度をはるかに超える超高速せん断でも
 起こる事が判明した。そこで、フェムト秒レーザーを用いた電子顕微鏡超高速計測技術の開発
 を新たな開発目標にして研究を推進した。(4.1に 計画時に想定していなかった成果(副次的成果)や、目標を超える成果に記載)
- ⑤放射光による高速時間分解ダイラタント現象計測

『詳細は第3章 120頁~135頁に記載』

(達成率100%)

- ・USAX法(微小角X線散乱法)を用いてレオメーターによる耐衝撃時間分解構造変化定量した。
- ・高速断ピエゾフォルダを開発しµ秒分解のダイラタント現象可視化に成功した。
- ・散乱シミュレーションを併用して、ダイラタント現象発現に伴う時間依存のナノ微粒子、基材分子の配列を同定した。
- ⑥高配向高品位CNT合成の基礎技術の確立
 『詳細は第3章 136頁~175頁に記載』

(達成率100%)

- ・CNTの結晶性、太さ、長さの制御技術を確立し、最適合成プロセスパラメータを数値データ として提示した。
- ・フェロセン・¹³C同位体エタノールによるCNTフロー成長過程の追跡に成功した。
- ・フロー成長中のCNT・鉄微粒子に対するinsitu観測技術を開発し、飛翔CNT可視化画像の取得 ならびに成長パラメータの取得に成功した。

⑦高配向高品位CNTの安定大量合成技術の開発

『詳細は第3章 175頁~236頁に記載』

- ・合成CNTからの不純物除去とCNT連続紡糸技術としてCSA分散CNTの再配向紡糸技術を開発した。
- ・連続操炉によるCNT合成でCNT繊維を1000m/day製造を達成した。
- ⑧ダイラタント現象を応用した炭素系高耐衝撃材料の実証 『詳細は第3章 236頁~265頁に記載』

(達成率100%)

(達成率100%)

・衝撃吸収試験で1500m/secの高速飛翔体の貫通阻止ならびに、150 kJ/m²のエネルギー吸収性能 を実現した。

尚、本研究実施項目では中間評価での指摘事項を踏まえて、ダイラタント材料合成の基礎技 術開発を充実させた。さらに実際の衝撃吸収実験を相模原JAXAの高速衝撃実験施設を利用し てダイラタント材を浸透させたCNT・ケブラー複合材において、良好な高耐衝撃特性を得る事 に成功した。

⑨CNTベースの高耐衝撃・緩衝特性を有するクロス材の創出
 『詳細は第3章 266頁~272頁に記載』
 (達成率100%)

・破断強度10GPaを有する、線径100μmのCNT線維1000mを実現した。

これらの最終成果目標ならびに数値目標は、下記に詳細を示すように全項目を達成完了した。 さらに、当初目標を超えた衝撃吸収能力を達成、電子顕微鏡による超高速現象計測技術の開発に よって幅広い科学産業技術応用が可能となった。

3. 委託業務における研究の方法及び成果

本研究では、具体的に9つの研究実施項目を設定して研究を推進した。以下それらの実施項目の 順に研究の方法及び成果を記載する。

3.1 分子シミュレーションによるダイラタント現象および粘弾性体破壊の解明と材料予測

3.1.1 はじめに

研究計画の3.1「分子シミュレーションによるシアシックニング現象および粘弾性体破壊の解 明と材料予測」および3.2「メソシミュレーションによるシアシックニング現象および粘弾性体 破壊の解明と材料予測」の各研究項目において、現象を記述するためにどの様な支配方程式を用 いた、自然界の階層的な長さスケールに従って図3.1.1.1に示した。本節では、2つの階層「分 子」、「メソ」で用いた支配方程式の説明と、粘性についての基本的な説明を記載する。

3.1.1.1 手法と用語の説明

最初に研究対象である粘性、粘弾性の意味について説明する。

流体は外力に対して容易に変形することができ、その変形流れ(流動)では各流体は流れの速 度が異なり流体間に力が生じる。このとき働く力は流体の内部摩擦、または粘性と呼ばれ、摩擦 力が故に流動でエネルギー散逸が生じる性質を担っている。

一方、弾性体では、物体に外力(応力など)が加わった場合、伸び・縮みが生じるが、その変 形・歪みはエネルギーとして蓄積され、外力が取り除かれれば、元の形に戻るのが特徴である。 すなわち、弾性体では変形によってもエネルギーは保存される。

流体中に弾性体の性質をもつ微粒子を混ぜた溶液は粘りの性質をもつようになる。この様な 弾性体(微粒子)を含んだ事により純粋な液体では起こり得ない現象が現れる。弾性体が関係す る粘性を特に粘弾性と呼んでいる。ただし、「液体の粘性は、微粒子を混ぜると変化する」の言 葉のように、微粒子を加えたことにより粘性→粘弾性と厳密に変更することはなく、どちらも粘 性と言う場合もある。

分子スケールからメソスケールまで、溶液がもつ粘弾性のせん断速度依存性を調べ、耐衝撃材料を実現するシアシックニング流体の学理構築に着手した。図 3.1.1.1 は本研究で用いた支配 方程式を示した。詳細は各章で示し、ここでは簡潔に説明する。



図 3.1.1.1 分子・メソシミュレーションで用いた階層的な支配方程式。

本研究で用いられる専門用語について

第一原理計算(First Principles)

水溶媒は多数の水分子からなるが、その水分子を構成する2個の水素原子と1個の酸素原子の間の共有結合や水分子間の水素結合などの全ての相互作用を、Schrödinger 方程式(HΨ = EΨ)の解である電子の波動関数Ψを用いて記述する手法が第一原理計算である。最も基礎的な手法であるが計算コストが最も高いため、適用範囲は限られる。

全原子(All-atom)計算

第一原理計算で考慮した電子を陽に考えずに、化学結合をバネで近似し分子間相互作用を経験的な形式で記述する「力場」を用いて原子・分子の運動を追跡することで、物理・化学現象の再現を試みる手法が全原子分子動力学(molecular dynamics/MD)シミュレーションである。統計力学に基づく定式化により熱や圧力などの環境からの影響を解析可能である。「力場」はポテンシャルエネルギーUおよびその勾配 $\nabla_{\vec{r}}U$ である原子にかかる力 $\vec{F}^{all-atom}$ を求めるもので通常(式3.1.1.1)のような形で与える。

$$U(\vec{r}) = \sum_{bond} K_b \left(r - r_0 \right)^2 + \sum_{angle} K_a \left(\theta - \theta_0 \right)^2 + \dots + \sum_{vdW} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{coul} C \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$
(\$\pi \cdot 3. 1. 1. 1)

ここで第一項は共有結合をバネで近似したときのエネルギー、第二項は結合角をバネで近似したときのエネルギー、第三項は分子間に働くファンデルワールス相互作用をレナード-ジョーンズ・ポテンシャルで表したときのエネルギー、第四項は分子間に働くクーロン相互作用によるエネルギーを示している。

粗視化(Coarse-Grained/CG)

扱う系のサイズが大きくなると各原子間で及ぼし合う力の計算量は増加し、やがて計算機の 処理能力の限界に到達する。そこで、数原子を一粒子にするなどの粗視化を行い、粒子間の相互 作用の数を減らすことで計算量を削減する。例えば、(1)分子の末端にある水素の運動を無視 して、例えば水分子 H₂0 の座標を酸素 0 一つで代表させ、動径分布関数を再現するような分子間 ポテンシャルで置き換えることで(式 3.1.1.1)の第一項と第二項を省略する方法、(2)4分 子程度の水分子 H₂0を一つの粒子で近似することで分子間相互作用の数を減らし、密度や拡散係 数が実験値を再現するような粒子間ポテンシャルで置き換える方法、(3)モノマーを1粒子と して扱うことで長鎖高分子を表現する方法、(4)真っ直ぐな棒状高分子を剛体の棒状粒子とし て置き換える方法など、相互作用の数や運動の自由度を削減して少ない粗視化粒子からなる系 に置き換えることで計算量の削減を図る。

散逸粒子動力学法(Dissipative Particle Dynamics/DPD)

(式 3.1.1.1) で現れる分子間力は、分子と分子が接近するようなところではエネルギーが無限 大に発散し重なりを回避するような力が働く。しかしこのような発散が生じると数値計算上は 計算の続行が不安定になりがちであるため短い時間刻みで運動方程式を積分する必要が出てく る。また高分子鎖のような分子間で絡まりが生じているような系では、絡まりを解消しつつ構造 探索を行う必要から膨大な時間がかかることが容易に予想できる。そこで粒子 i と粒子 j が重 なるような $|\overline{r_{ij}}| = 0$ でも力が有限な値をとるソフトポテンシャル $\overline{F}_{ij} = A(1 - |\overline{r_{ij}}|/r_c)$ の導入によっ て分子間相互作用の発散を抑えることで、長い時間刻みで粒子の時間発展を記述する方法が散 逸粒子動力学法である。粒子に掛かる力は(式 3.1.1.2) によって与えられる。その際分子間の 衝突などの効果を含めるため、各粒子には拡散力 F_{ij}^D やランダムな力 F_{ij}^R がかかり、全体として揺 動散逸定理を満たすアルゴリズムにより質量と運動量が保存する。

$$\vec{F} = \sum_{j \neq i} (\vec{F}_{ij}^{C} + \vec{F}_{ij}^{D} + \vec{F}_{ij}^{R})$$

(式 3.1.1.2)

また、長い高分子鎖の絡み合いについては別途確率的に表現するモデルが提案されている。

ブラウン粒子

溶媒粒子中に大きな溶質粒子が分散している場合、溶質粒子は周りの膨大な数の溶媒粒子に よってランダムな方向から衝突されるため、数百 ns 単位の時間刻みで観察すると、平均自乗移 動距離は時間に比例するようになる(比例係数は 2×拡散係数である)。この運動はブラウン運 動と呼ばれ細かいスケールの運動は平均化され現れてこない。このとき注目している溶媒粒子 の運動は、数百 nm の空間スケール、数百 ns の時間スケールで記述できるようになる。溶媒粒子 が溶質に及ぼす力をランダム力・摩擦力などの現象論で置き換える Langevin 方程式などにより、 膨大な計算負荷となる水分子の存在を陽に扱わないため大幅な計算量を削減でき、より大きな 系の長時間計算が可能となる。

ストークス動力学法

レイノルズ数 Re = ρ LU/ η (流体の密度 ρ 、粘性率 η 、扱う系の代表長さ L、代表速度 U) が小さい、すなわち粘性項に比べて慣性項が小さいとき、ナビエ・ストークス方程式(式 3.1.1.13 を参照)の慣性項を無視した流体の線形方程式が得られる。

$$\partial_t v = -\frac{\nabla p}{\rho} + (\eta/\rho) \nabla^2 v + g$$

(式 3.1.1.3)

この方程式から、流体中を速度Vで沈んでゆく球形粒子に働く抵抗力は解析解 $F = 6\pi\mu aV$ となり、Stokesの抵抗法則が得られる。式 3.1.1.3 を変形するとメソスケールで用いられる Langevin 方程式と同様の意味を持つ式になる。

流体中の粒子に働く相互作用のうち、流体からの寄与をストークス方程式に基づいて計算し、 粒子間相互作用はニュートンの運動方程式を解くことによって時間発展させる方法がストーク ス動力学法である。シアシックニング流体の起源に迫る成果を上げてきた手法であり、粒子同士 が接近したときに摩擦力が働くように、相互作用項を考慮することが特徴である。解析解が与え られている二体問題をベースとして、数値的に多体問題にアプローチする方法が取られている。

無次元量

レイノルズ数 $Re \equiv \rho LU/\eta$ は慣性LUと粘性 η/ρ の比を表したが、他に流体の動粘度 η/ρ と拡散係数Dの比を表すシュミット数 $Sc \equiv \eta/\rho D$ や、流体の慣性LUと拡散係数Dの比を表すペクレ数 $Pe \equiv LU/D$ が有用である。特にせん断速度 $\dot{\gamma}$ で特徴づけられる流れにあるとき、ペクレ数は $Pe \equiv \dot{\gamma}L^2/D$ となってせん断による移流と粒子の拡散の比を表すため、粒子自体の運動がどの程度移流から影響を受けているかを知ることができる無次元量となっている(式 3.1.1.13 を参照)。ペクレ数はレイノルズ数とシュミット数の積でもある。

パーコレーション

例えば、孤立した粒子がいくつかあるとし、それらの粒子が近傍の粒子と相互作用で結合する と、その粒子の集団で物理量を伝達することができる。粒子密度が低い場合、小さな粒子集団が 形成され、散在している個々の集団内でのみ物理量は安定して伝達され、領域全体の端から端ま では物理量を安定して伝達させることはできない。すなわち、ネットワークが一部で切れていて いる。しかし、ある粒子密度が臨界値を超えると突然に系全体が強く連結され、系全体をネット ワークで覆い、領域の端から端まで物理量を安定して伝達させることができる。この現象を扱う 理論をパーコレーション理論と呼ばれる。この理論は、交通機関、送電線網、通信機関、など一 部の不具合で機能停止が起きても、ネットワーク網でバックアップでき機能維持ができる構造 設計に役立っている。

物体の衝突緩和過程で現れるせん断速度・せん断応力・粘性と計算アルゴリズムについて

物体が溶液中を運動するとき、物体表面と液体との間には分子の結合力が存在し、物体表面に 接している液体は物体と同じ速度で流れ、物体表面から離れるにつれて徐々に減少する(図 3.1.1.2)。液体内部でこの様な流れの速度勾配が生じると(速度vの方向に垂直な方向 x に沿 ってだけ変化が生じるとする v = v(x))温度の高い部分から低い部分へ熱の流れが生じるのと 同様、流れの速度を均一にしようと流れの速い部分から遅い部分に向かって運動量が伝達され る。この過程を内部摩擦または粘性と呼ぶ。

拡散の流れや熱の流れと同様に運動量の流れПを導入すると、流れПは、輸送過程の一般的な原 理から流れの速度勾配(せん断速度と呼ばれる)に比例し

$$\Pi = -\eta \frac{dv}{dx}$$

(式 3.1.1.4)

となる。ηは媒質の粘性率と呼ばれ、流れの中のある場所から他の場所へ運動量を伝達する速さ を示す。この運動量の輸送により、接している面積を通して速い流れから遅い流れへ応力が働 く。せん断速度の影響による応力なのでせん断応力と呼ばれる。

粘性の性質があるために、液体中を運動する物体の速さは、液体と同じ速度になるまでせん断応力が加わる。ある速度で液体に突入した物体は液体中でいずれ停止し、粘性率が高いほど物体の運動量の減少が激しいのですばやく停止する。

上記では、粘性率ηを溶媒に固有に与えられた物理量として議論したが、本研究では、分子動 力学法や粗視化を導入して、溶液を構成する分子の運動から粘性の現象を理解することを目標 としている。特に、せん断速度が増すにつれて、粘性率が増加もしくは減少するメカニズムに着 目して計算を進めた。



図 3.1.1.2 液体中を運動する物体の表面で、液体が引きずられ流速勾配が生じる概念図。

液体内を運動する物体の議論は、溶液と接している壁の変形・移動に対しても当てはめること ができる(図3.1.1.3)。例えば液体を内部に含む容器が衝撃で変形した場合は、変形により液 体は容器の表面に引きずられてある速度で動き出すので、容器の変形に対しせん断応力を及ぼ し容器の変形を妨げるように作用する。この場合、高い粘性率の溶液を容器に入れておけば、衝 撃による変形を低減することができる。



図 3.1.1.3 変形する容器の表面で、液体が引きずられ流速勾配が生じる概念図。

液体の粘性は下記のようなモデルで知ることができる。平行な2つの壁平面の間に粘性率 η の液体を満たし、一方の壁平面を平行に動かすときに壁に加わるせん断応力 σ_{xy} (摩擦力)を考える(図3.1.1.4)。平面間の距離をh、下方の壁平面は静止し、上方の壁平面を速度 v_0 で動かした場合、壁に接触する液体は壁とともに動くので、下方の壁上および上方の壁上における液体の流れはそれぞれ0および u_0 である。両壁の中間においては速度vは線形法則により $v = v_0 \cdot x/h$ になる。上方の壁平面の変位をy、せん断歪みを $\gamma = y/h$ とし、この時間微分をせん断速度 $\dot{\gamma} = v_0/h$ で導入すれば、せん断応力とせん断速度は比例し、その比例係数が粘性率となる:

$$\sigma_0 = \eta \eta$$

(式 3.1.1.5)

基本的にはシミュレーションにおいてもこの考えを使って粘性率を求めている。



図 3.1.1.4 並行平板の上平板を動かし場合に生じる、せん断速度、せん断応力の概念図。

せん断速度を変えた場合の液体に固有な粘性変化について

流体の種類によって、粘性率のせん断速度依存性は異なる。せん断速度が増すにつれて、粘性 率が変わらず一定を示すニュートン液体、粘性率が変化する非ニュートン液体とに分けられる (図 3.1.1.5)。



図 3.1.1.5 高せん断速度で流体の粘性特性を分類した図。

非ニュートン液体は更に、せん断速度の増加に伴い粘性率が減少する現象をシアシニング、せん 断速度の増加に伴い粘性率が急激に上昇するシアシックニングに分けられる。

分子動力学法による粘度計算方法とその条件

分子動力学法によって粘度を求めるための一般的な手続きから始め、nm スケールの分子シミュ レーションを用いた粘度計算実施の際に生じた解決すべき共通した問題点を明らかにし、その 対応策について述べる。

分子動力学法とは、ニュートンの運動方程式に従って粒子の時間変化を記述するシミュレー ション技法であり、近年の計算機の飛躍的な性能向上の助けもあり様々な自然現象および工学 的興味の解明に役立っている。

運動方程式について数式を交えて説明する。粒子の加速度 aが粒子にかかる力Fと質量mの比 と等しいことを示しており、光と関係するような速度や微小領域での現象を除く、大部分の現象 については精度良く粒子の運動を記述できることがわかっている。粒子の加速度aは、粒子の速 度iの時間微分であり、粒子の位置iの時間二階微分であることを用いると、運動方程式は

$$\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = \frac{\vec{F}}{m}$$
(式 3. 1. 1. 6)

と表される。時間について積分することで

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \frac{\overline{F(t)}}{m} \Delta t$$

(式 3.1.1.7)

および

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t$$

(式 3.1.1.8)

を得て、ある時刻tでの粒子の位置 $\vec{r}(t)$ 、粒子の速度 $\vec{v}(t)$ および粒子にかかる力 $\vec{F}(t)$ がわかればその未来の時刻 $t + \Delta t$ での位置 $\vec{r}(t + \Delta t)$ と速度 $\vec{v}(t + \Delta t)$ が求められる。実際の分子動力学計算では、数値誤差を小さくし長時間安定に計算を行うために指数摂動展開法に基づく速度 Verlet 法が用いられ、以下のような順に位置、力、速度が更新される。

- 1. $\vec{v}\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right) = \vec{v}(t) + \frac{\vec{F(t)}}{m}\frac{\Delta t}{2}$
- 2. $\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t$
- 3. 時刻 $t + \Delta t$ における位置 $\vec{r}(t + \Delta t)$ の粒子にかかる力 $\vec{F}(t + \Delta t)$ を求める

4.
$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\overline{F(t + \Delta t)}}{m}\frac{\Delta t}{2}$$

粒子にかかる力は量子化学に基づく計算手法によって得られるが、一般に計算時間の観点か らあらかじめ与えられた関数系を用いることが多い。すなわち化学結合はバネで近似し、分子間 力はクーロンの静電相互作用およびファンデルワールス力で量子化学計算を代用する。力はポ テンシャルエネルギーの勾配であることから、一般にポテンシャルエネルギーを与えることに よって粒子間に働く力を求める。

$$\vec{F} = -\frac{dU(\vec{r})}{d\vec{r}}$$

(式 3.1.1.9)

$$U(\vec{r}) = \sum_{bond} K_b (r - r_0)^2 + \sum_{angle} K_a (\theta - \theta_0)^2 + \dots + \sum_{vdW} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{Coul} C \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$
(\$\vec{x}, 3. 1. 1. 10)

上記相互作用ポテンシャルU(r)は、基本的なものの一例であり、粒子の近似や興味のある時間ス ケールに応じて様々なものが用いられる。本節以降で詳述する各実施項目で用いた近似はそれ ぞれの節で解説する。

<u>Lees-Edwards 境界条件と SLLOD アルゴリズム</u>

次に、Lees-Edwards境界条件について説明する。分子シミュレーションで「せん断」操作を実 現するには粒子の速度勾配を何らかの方法で与えなくてはならない。Lees-Edwards境界条件は 図 3.1.1.6 に示したようにシミュレーション格子が時間とともに変形するものである。格子内 の粒子はせん断速度ýと座標yⁱに応じた速度が加わることでクエット流が実現される。



図 3.1.1.6 Lees-Edwards 境界条件。

SLLOD 法はこのような境界条件のもとで正しく物理量を求めるための時間発展手続きであり、以下のような順に位置、力、速度が更新される。

1.
$$v_x^i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = v_x^i(t) + \frac{F_x^i(t)}{m^i} \frac{\Delta t}{2} - \dot{\gamma} v_x^i(t)$$

2.
$$x^{i}(t + \Delta t) = x^{i}(t) + v_{x}^{i}(t)\Delta t + \dot{\gamma}y^{i}(t)$$

3. 時刻
$$t + \Delta t$$
における位置 $\vec{r}(t + \Delta t)$ の粒子にかかる力 $\vec{F}(t + \Delta t)$ を求める

4.
$$v_x^i(t + \Delta t) = v_x^i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{F_x^i(t + \Delta t)}{m^i}\frac{\Delta t}{2} - \dot{\gamma}v_x^i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)$$

シミュレーションでは時々刻々と移り変わる粒子の位置 $\vec{r}(t)$ 、粒子の速度 $\vec{v}(t)$ および粒子にかかる力 $\vec{F}(t)$ を追跡していくことになるが、本課題で主要な物理量である粘度の計算には応力テンソル P_{xy} が必要である。応力テンソル P_{xy} は以下のように運動エネルギーに起因する項と分子間相互作用に起因する項(ビリアル項)の和として与えられる。

$$P_{xy} = \frac{1}{V} \sum_{k \in \widehat{\Xi} : \widehat{\Xi} \xrightarrow{k \in \widehat{\Xi} :} m^k v_x^k v_y^k + \frac{1}{V} \sum_{k \in \widehat{\Xi} : \widehat{\Xi} \xrightarrow{k \in \widehat{\Xi} :} y^k F_x^k} y^k F_x^k$$

(式 3.1.1.11)

任意のせん断速度 $\dot{\gamma}$ における粘度 $\eta(\dot{\gamma})$ はこの応力テンソル P_{xy} のアンサンブル平均 (P_{xy}) を使って

 $\eta(\dot{\gamma}) = - \langle P_{xy} \rangle / \dot{\gamma}$

(式 3.1.1.12)

の様に表される。アンサンブル平均とは、シミュレーションを実施したときに現れた構造群に対 して統計平均を取ったもので、この平均値がシミュレーション時間に対して収束したときに意 味のある物理量が得られたとみなせる。

粘性率計算における計算条件

ー般に分子シミュレーションにおける応力テンソルの各要素は揺らぎが大きく収束しにくい ことが知られている。例えば水の粘度は1mPa・s(ミリパスカル秒)であるようにmPa・sのオー ダーで議論される物理量であるが、3000 粒子系で応力テンソルのアンサンブル平均を求めよう とすると標準偏差が10⁸ Pa もの揺らぎとなり、せん断速度が10¹⁰ s⁻¹では粘度の標準偏差が10⁻² Pa・s 程度で収まるのに対し、せん断速度が10³ s⁻¹では10⁵ Pa・s と標準偏差が大きく平均値と して意味をなさないことが分かった(図 3.1.1.7)。粒子数を変えたシミュレーションによる見 積もりによると、特別な装置を用いない通常の実験で観測可能なせん断速度が10⁴ s⁻¹以下の領 域で、標準偏差を抑えた誤差値の小さい粘度を算出するためには、10¹² 以上の粒子数の系を扱う 必要があることが分かった。したがって粒子シミュレーションを用いて任意の条件における粘 度変化を追跡するためには、非常に多くの粒子を扱った多数の計算が必要であるが、現在のスパ コンセンターの計算機能力をもってしても現実的ではない。以上から粘度について十分な議論 をするためには少なくとも10⁷ s⁻¹よりも速いせん断速度でシアシックニングを含む粘度変化が 起きる条件を探す必要があることがわかった。



図 3.1.1.7 断速度ごとの粘度の標準偏差

補足:

3.8.2節では、マクロスケールの連続体流体シミュレーションにより、ケプラー布+STFの衝突・ 緩和現象を解析した。そこでの流体力学解析の基礎を補足として以下で説明する。

ナビエ・ストークス方程式

流体の運動を決める基礎方程式で、流速v, 圧力p、粘性率η、外力gとしたときに、未知数vと pは以下の方程式に従う。

$$\partial_t v + (v \cdot \nabla)v = -\frac{\nabla p}{\rho} + (\eta/\rho)\nabla^2 v + g$$

(式 3.1.1.13)

ただし、流体は非圧縮性流体とした。左辺二項目は非線型があることが特徴である。左辺第2項 目は慣性項または対流項、右辺第2項目は粘性項と呼ばれる。この方程式から得られるネルギー の変化率は以下の式で表すことができる。

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{V} \frac{1}{2} \rho v^{2} dV = -\oint \left[\rho v \left(\frac{1}{2} \rho v^{2} + p \right) - v \cdot \sigma' \right] \cdot df - \frac{1}{2} \eta \Sigma_{ik} \int_{V} \left(\frac{\partial v_{i}}{\partial x_{k}} + \frac{\partial v_{k}}{\partial x_{i}} \right)^{2} dV$$

$$(\vec{x}, 3, 1, 1, 14)$$

左辺の体積積分は、領域内流体の運動エネルギーの時間変化、右辺の面積分は領域表面を通過す る流体の運動エネルギー・表面圧力・領域表面を通過する流体の摩擦流速、右辺の体積積分は領 域内の流体からの散逸エネルギーを意味している。この数式から、粘性率が流体エネルギーの拡 散に関係していることが分かる。初期速度を設定したときのナビエ・ストークス方程式の厳密解 は未だ求められていない。

(式 3.1.1.13)を代表長さL、代表速度U、代表時間L/U、代表圧力ρU²を用いて無次元化すると x = L²

$$v = U\hat{v}$$

(式 3.1.1.16)

$$t = (L/U)\hat{t}$$

$$p = \rho U^2 \hat{p}$$

$$\frac{\partial \hat{v}}{\partial \hat{t}} + (\hat{v} \cdot \hat{\nabla})\hat{v} = -\hat{\nabla}\hat{p} + \frac{\eta}{\rho L U}\hat{\nabla}^2\hat{v} \equiv -\hat{\nabla}\hat{p} + \frac{1}{Re}\hat{\nabla}^2\hat{v} + \hat{g}$$

(式 3.1.0.19)

(式 3.1.1.17)

(式 3.1.1.18)

の様に書き直すことができる。ここで新たに定義した $Re \equiv \rho LU/\eta$ をレイノルズ数とよび、慣性LU と粘性 η/ρ の比と考えられる無次元量である。(式 3.1.1.19)は式のパラメータはReのみなので、 代表的なスケールL、U、L/U、 ρU^2 が異なる系でもレイノルズ数が同じとき方程式および解は同 じとなり、流体場は同じように振る舞う。

本研究で利用したソフトウェアについて

LAMMPS

Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator の頭文字を取って命名された オープンソースの汎用古典分子動力学アプリケーションソフトウェアである。米エネルギー省サ ンディア国立研究所の S. Plimpton らのグループにより開発され、金属や半導体などの固体、生体分 子やポリマーなどのソフトマター、メゾスコピック系物質などに対応した多彩なポテンシャルが用 意され、拡張性が高く本プロジェクトで実施したせん断に関係する細やかな指定が可能である。 J-OCTA の項で述べたように J-OCTA から呼び出して利用できる。

QuantumEspresso

密度汎関数理論に基づく電子状態計算を行うことができるオープンソースソフトウェアで固体や表面等の周期系における構造最適化・物性評価・反応解析が可能である。中心となる DFT 計算の PWscf (Plane-Wave Self-Consistent Field) は、平面波基底と擬ポテンシャルを用いた密度汎関数理論および密度汎関数摂動理論による電子状態計算のためのプログラム群である。CNR-IOM DEMOCRITOS National Simulation Center in Trieste (イタリア) とそのパートナーによる オープン・イニシアティブであり、MIT、Princeton University、the University of Minnesota および the Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne との連携を行なって開発されている

Antechamber

古典分子動力学において原子間の相互作用は Amber、OPLS、CHARMM、GROMOS など汎用のパラメタが開発・提供されているが、新規分子などについては自前で用意しなくてはならない。

Antechamber はそのようなパラメタや分子のトポロジーを作成するためのプログラムである。

Gaussian

量子化学計算のデファクト・スタンダードといえる商用ソフトウェアで分子の構造最適化・物 性評価・反応解析が可能である。Antechamber で新規分子の電荷を原子毎に割り当てる際、基と なる電子密度・電荷を求めるのに用いられる。

J-OCTA

名古屋大学の土井正男教授による NEDO プロジェクトで開発されたソフトマテリアルに対する 統合的なシミュレータ OCTA を発展させた株式会社 JSOL が販売する商用ソフトウェアで分子モ デル、粗視化分子モデル、 連続体モデル、およびそれらの混合モデルなどソフトマテリアルの 中間構造を扱い、統合化されたソフトウェア群である。このシミュレーションプラットフォーム から本研究で用いた LAMMPS の起動が可能である。

以上のような手法を用いた分子・メソシミュレーションにより、粘性率を2つのスケールと幾つ かのモデルで計算を行った。続いて、粘性率の定義と衝撃緩和に関わる物理量について説明す る。

Particleworks

東京大学の越塚誠一教授が考案した自由表面・非圧縮性流れが計算できる粒子法(MPS=Moving Particle Simulation method)を採用し、プロメテック社がソフトの開発、製品化をしている商用ソフトウェアである。従来の流体力学解析手法では連続体ナビエ・ストークス方程式を有限差分法、有限要素法、有限体積法などの格子法で解かれるが、圧力や流速などの物理量を計算するために、メッシュと呼ばれる計算格子を用いる。メッシュは初期状態において流体が存在する領域だけでなく、流体が流動していく可能性のある領域も含めて、あらかじめ設定しておく必要がある。流体はひとつのメッシュから隣接するメッシュへと流動していき、このときメッシュごとに質量や運動量などの流入量、流出量が計算される。一方、Particleworksが用いている粒子法は空間を表す格子を用いることなく、流体そのものを粒子でモデル化する(図 3.1.1.8)。粒子法では、流体の流れを粒子自体が表すため、解析領域の事前設定が不要で、流体の追跡に非常に有効である。

2¥	577	壮	/#=
1 正	不	f X	7小」

差分法 / 有限要素法



図 3.1.1.8 流体力学解析における従来技術と粒子法とを比較した概念図。 https://www.particleworks.com/mps_ja.html より引用。

クラウド上で計算利用環境が整った形で提供されており、計算条件、計算ジョブの投入は GUI (グ ラフィックインターフェイス)を用いて操作できる。

本研究では、せん断速度に依存して高いせん断速度で増粘を示すシアシックニング液体の物性 条件をこのソフトに読み込ませ、物体がシアシックニング液体に衝突したとき、液体の流速分 布、圧力・応力分布を空間的にどの様に変化するかを把握するために利用した。

LS-DYNA

通常、流体解析ソフトウェア、構造解析ソフトウェア、衝撃解析ソフトウェアなどはそれぞれ が独立したソフトであり、2つ以上のソフトにまたがって現象を解析する機能がない。即ち、本 研究の様にシアシックニング液体を浸透させた高強度繊維(ケブラー布)に物体を衝突させた場 合に、布の形状変化がせん断流れを発生させ液体が増粘する現象を把握するためには、弾性構造 解析と流体粘性解析との連成解析が必要である。ソフトウェア LS-DYNA はこのような連成解析 が可能であり、JAXA で実施したケブラー布数枚をシアシックニング流体に浸したパウチで高速 飛翔体を受け止める衝撃緩和実験の解析に用いた。Ansys 社が製品を開発・製品化しており、日 本の代理店株式会社 JSOL から技術サポートを得て計算解析を実施した。

3.1.2 ポリカチオン・ポリアニチオン系のダイラタント現象

シアシックニング流体(STF)の例として「シリカ粒子のような無機コロイド」、「両親水性ポ リマー水溶液」、「水性高分子電解質ポリマー水溶液」が既に報告されている。

シリカ粒子のような無機コロイドの場合では、秩序-無秩序転移によるハイドロクラスターの 形成によって粘度が増加する STF になると考えられている。すなわち、低いせん断速度では、コ ロイドは秩序層にあり真っすぐの流れが促進され粘度が低下し、一方、速いせん断速度では曲が りくねった流路によりクラスターに凝集し流体の粘度が上昇すると考えられている。この2つの 挙動の間の遷移は、古典的に臨界せん断速度によって定義され、温度が高いほどシアシックニン グが発生する臨界せん断速度が速く粘度は低くなり、コロイドの体積分率が高く、臨界せん断速 度が遅いほど、シアシックニング効果はより強くなる。興味深いことに、Brown らは、降伏応力 によってコロイド懸濁液のシアシックニングが隠蔽されている可能性があり、降伏応力を閾値 未満に低下させるとシアシックニングを回復できることを示している。実際、シアシックニング は流体力学や膨張などの一般的なメカニズムに起因するため、あらゆる懸濁液は適切な条件下 でせん断増粘をもたらすと期待されている。

Bokias 等は、ポリマー水溶液の場合では、低いせん断速度ではかなりのケースでシアシック ニングが現れると報告している。一般的な傾向として、ポリマー水溶液の全体的なレオロジー挙 動は、ポリマー濃度と微細構造の両方から影響を受けており、このような観点で、両親媒性を備 えた柔らかい主鎖をもつブロックコポリマーが、過去数十年にわたって合成されている。通常、 水溶性ポリマーは少数の疎水性基を含むように修飾され、これらの疎水的に修飾されたポリマ ーは十分に高い濃度では疎水性相互作用によって鎖間凝集体の形成を可能にし、一時的なネット ワークを形成(ゲル化)する。その結果、より高分子量のホモポリマーで観察されるような粘度の 上昇(シアシックニング)が生じる。濃度が低いとき、ポリマー高分子の1分子鎖内での凝集が おこり粘度が低下し、濃度が十分に高ければ、ポリマー分子は分子間で相互作用し、この分子間 可逆結合の有効寿命により、系のダイナミクスが支配される。せん断力が増加するとポリマー鎖 間の可逆結合が破壊され通常はシアシニング(粘度の低下)が起こり、せん断が減少すると鎖間 の物理的な結合が再形成される。

武田ら[1]は、図 3.1.2.1 に示すポリカチオン (PC) およびポリアニオン (PA) からなる親水 性種のみを含む水性高分子電解質がシアシックニングを示すことを報告している。これは、せん 断力下で、ポリマー分子の伸長と、異なるポリマー鎖のグループ間の衝突頻度の増加とにより、 局所エネルギーが有利な高分子間架橋ネットワークを形成した理由による。この溶液では、溶媒 和された PC と PA の間の引力が強すぎると凝集が発生するため、クーロン相互作用は慎重に設 計する必要がある。PC の各モノマーは部分電荷を持っているが、PA は中性のモノマーでできて いて PA 高分子を構成するモノマーの 97%の割合はアクリルアミドモノマーである。マクロ分子 は 200℃で水に溶解し、PC/PA モル比は 1:4 で、溶液全体の約 0.05wt%を占めているに過ぎな い。武田らは、マクロスケールでのレオロジー実験から、PC と PA の均一に分散したネットワー クの形成を通じてシアシックニングを説明したが、本研究では分子シミュレーションを用いて、 水性高分子電解質のシアシックニングを分子スケールで理解することを目的して研究を行った。



図 3.1.2.1 (上)ポリアニオン分子 (PA) を形成するモノマー、(下)ポリカ チオン分子 (PC)を形成するモノマー。 R1 と R2 部分でモノマー間の結合が起 こる。N、M、K はポリマー鎖の生成に使われる各モノマーの数を表し、 δ は 不飽和原子結合から生じる部分電荷を表す。

3.1.2.1 解析手法

PC および PA 分子をモデル化するために、最初に [2-(メタクリロイルオキシ) エチル]トリ メチル アンモニウム、アクリルアミド、およびアクリル酸のモノマーを生成した。図 3.1.2.1 は分子構造のスナップショットを示している。これらのモノマーを用いてポリマー鎖を作成し た (図 3.1.2.2)。PC および PA 分子の分子量は、それぞれ 518.72 および 428.39g/mol で、シミ ュレーションの計算量を抑えるために実験値より 2~3 桁低い値を用いた。分子動力学 (MD)ア プローチでは、一般化 Amber 力場 (GAFF)を用い、PA および PC 分子は、分子間および分子内相 互作用を考慮して、結合の伸縮、結合の曲げ、およびねじれによる内部緩和を可能にした。 AmberTools で提供されている Antechamber を使用して、パラメータを割り当て、部分電荷はAmber sqm19 を使用して半経験的ハミルトニアン AM1 で決定し、水については SPC/Fw を使用した。本 研究では 3 つの分子モデル:純粋なバルク水、純粋な高分子電解質 (PC/PA 系)、および PC と PA 分子が 20wt%である水性高分子電解質 (PC/PA/水系)を対象に計算を実行した。すべてのモデ ルについて、分子がランダムに挿入された 10×10×10 nm³の初期構造シミュレーションボック スから開始し、PC と PA には 50 のイオン対のポリイオンを使用し、モル比が PC/PA ~1:1 であ るとした。初期構造シミュレーションボックスのスナップショットを図 3.1.2.2 に示した。純水 系には 500 個、PC/PA/水系には 10515 個の水分子を使用し、初期質量密度(ρ)は、純粋なバルク 水、PC/PA 系、および PC/PA/水系の場合、それぞれ約 0.015、約 0.079、および約 0.393g/cm³ とした。 ソフトウエアには LAMMPS を使用して古典的 MD を実行し、等温等圧アンサンブルでの シミュレーションより 平衡状態を生成した。温度と圧力は 300K と latm に設定し、能勢-Hoover 熱浴と Parrinello-Rahman 圧力浴によって、それぞれ 0.1ps と 1ps の緩和時間で1 fs の時間刻 みに設定した。平衡化状態の分子構造のスナップショットを図 3.1.2.2 に示す。latm 下での NPT アンサンブルで温度については 1~600 K の範囲で 50K ごとに計算し、密度 (*p*)の変化から PC/PA 系のガラス転移温度 Tg を推定したところ、400K であることが分かった。これは、PC/PA 系は平 衡状態でガラス状態であることを意味している。



図 3.1.2.2 (左)系の分子モデル、(中央)初期構造、および(右)十分に平衡化 した後の構造。数字はシミュレーションに用いたレプリカ数。

次に、続いて定常せん断シミュレーションの方法について述べる。厳密に断熱または等温である自然系は存在しないので、非平衡状態では、放射、対流、または伝導を通じて熱境界に向かって移動する散逸熱が生成されている。ただし、遅い熱伝達とその結果生じる温度勾配を想定できるので、この準等温状態は、分子シミュレーションレベルでは等温として近似が可能である。そこで、LAMMPS に実装されている SLLOD アルゴリズムを用いた非平衡分子動力学 (NEMD)シミュレーションを図 3.1.2.3 に示したような定常せん断モードで実行した。y 方向に速度勾配を適用し、シミュレーションボックスの上部の速度 $v_{top} = \frac{dy}{dt} \times L_y$ は 10⁻⁵Å/fs~1.2Å/fs の範囲で取得し、xy 平面内のシミュレーションボックスのシフト $d_{shift,x} = v_{top} \times \Delta t = 2.5 \times 10^{-4}$ Åが各ステップで一定になるように Dt を決定した。速度が 10⁻³Å/fs 以下のときは時間刻み Δt =0.25 fs を設定し、(図 3.1.2.3 を参照)これにより、分子シミュレーションの安定性が確保された。非常に速いせん断速度でのデータに対して、各系に対してせん断速度の上限を設定し、これを超えた非物理データは考察から除いた。



図 3.1.2.3 (a) 定常せん断シミュレーションでのせん断方向、速度勾配方向 を示す。(b) 速度勾配を回転部分と変形部分に分解した模式図。緑色の矢印は、 単純せん断における応力テンソル(または圧力テンソル)の主軸、 χ は、非 線形領域における主軸の回転を表す。

3.1.2.2 結果と考察

様々なせん断速度に対しせん断粘度を図 3.1.2.4 に示した。純水の場合、低いせん断速度(図 3.1.2.4 の 1→2)でせん断粘度は平坦であり、ニュートン挙動を示している。この領域から η + ~0.85cPと決定した。これは実験値(0.85cP)およびアインシュタイン形式と剛体 SPC/E 水と を使用した平衡 MD 軌道から計算されたシミュレーション値とよく一致している。平坦領域を超 えると(2→3)、せん断速度の増加に伴い粘度が低下し始め(シアシニング)、ニュートン領域と非 ニュートン領域は2×10⁻⁵ fs⁻¹で遷移したことが分かった。純粋な PA/PC 系は、調べた 3 つの 系の中で最も高い粘度を示した。せん断粘度は、γ~2.5×10⁻³ fs⁻¹で最小値(1.1 cP)まで減 少し(1→2のシアシニング)、その後、せん断速度とともに増加する(2→3のシアシックニ ング)ことが分かった。ここで1cP=0.001Pa・sで粘度の単位である。遅いせん断速度領域で粘 度が平坦な領域は観察されなかった。PA/PC/水系の場合、低せん断速度(1→2)ではほぼ平坦な 粘度が観察され、約 2.1cP に近く、これは純水の約 2.5 倍で、水と同様に、せん断応力は標準 偏差以内でせん断速度にほぼ比例した。このニュートン領域とシアシニング領域との間の遷移 は、約 5×10⁻⁶fs⁻¹で起きた。シアシニングで粘度はせん断速度~5.6×10⁻³ fs⁻¹で η + ~ 0.2512cPまで低下し、その臨界点を超えると、せん断粘度はせん断速度とともに増加した。ただ し、シアシックニングは、PA/PC系よりも弱くなり、高分子電解質の濃度が高くなるほど臨界せ ん断速度が低くなりシアシックニングがより激しくなることが分かった。これは、コロイド懸濁

液で観察される挙動と同様であった(つまり、コロイドの体積分率が高いと、臨界せん断速度が 低下し、せん断が強化される)。



図 3.1.2.4 (a) せん断粘度(η +)、(b、c) 粘性係数 η 0 および η -、(d) 静水圧。青〇は純水、緑口は PA/PC 系、赤口は PA/PC/水系の粘度変化を示す。

系のシアシニング・シアシックニングのメカニズムをより深く理解するために、ポテンシャル エネルギーの寄与を解析した。系の温度は熱浴により比較的一定に保たれ、運動エネルギーはせ ん断速度の関数として大きな変化を示さないため、解析では省略した。ファンデルワールス相互 作用(vdW)、クーロン相互作用(実空間での coul と逆格子空間での long)、結合の伸び、結合 角の曲がり、二面角のねじれを含む分子内エネルギー(mol)をそれぞれ抽出して追跡し、位置 エネルギーに対するこれらの寄与を図 3.1.2.5 に示した。全位置エネルギーは 3 つの系とも、 低いせん断速度では滑らかに増加したが、せん断速度の速い領域では急激に増加した。位置エネ ルギーのより速い増加は、高分子電解質系のレオグラムにおけるシアシックニングに対応し、こ のレオロジー現象の兆候と見なすことができる。全位置エネルギーは、低および中せん断速度で は冪乗則に従いますが PA/PC 系のシミュレーションは、 せん断速度が 10⁻²fs⁻¹よりも速いとこ ろについて冪乗モデルから逸脱した。位置エネルギーに対するさまざまな寄与を観察したとこ ろ、純水の場合はファンデルワールス相互作用と短距離でのクーロン相互作用に由来し、PC/PA 系および PC/PA/水系の場合は主に分子内相互作用とファンデルワールス相互作用に由来した。 せん断速度が増加すると、シミュレーションボックスがせん断される速度(つまり、変形の周波 数)と、結合の伸び、結合角の曲げ、およびねじれによる PA および PC 分子の緩和モードとの間 で競合が発生し、多くの場合、結合伸張モードはもっとも高い周波数を示した。共有結合を調和 振動子として記述する全原子 GAFF 力場によって提供される剛性定数から、PA および PC 分子の 緩和が起こる周波数範囲を計算すると \sim 3imes10⁻⁶と \sim 2imes10⁻⁵fs⁻¹の間の値で、シアシックニン グが発生する点よりも 2~3 桁低い値が得られた。PA および PC 分子の内部緩和の欠如は、シア シックニングまたは位置エネルギーの増加に寄与する。 もう1つの原因は、ファンデルワール

ス相互作用の増加によって示されるように、流体が局所的に再配列することが困難になったことが考えられる。



図 3.1.2.5 (a) 純水、(b) PA/PC 系、および (c) PA/PC/水系の位置エネルギー へのさまざまな寄与。全位置エネルギー (total)、ファンデルワールス (vdW) 対相互作用、実空間でのクーロン相互作用 (coul.) と逆格子空間でのクーロ ン相互作用(long)、および分子内エネルギー (mol)。

このような系では、ハイドロクラスターの形成によってシアシックニングが発生する可能性 がある。混合物中のクラスターのサイズと個数、およびそれらがせん断速度に対してどのように 挙動するかを解析した。本研究でのアプローチは幾何学関係を導入して、分子 i に属する k 番 目の原子*a_{k,i}が分子 j の q 番目の原子a_{q,j}から最大半径距離(R)*以内に位置する場合、分子 i と j を同一クラスターに属すると考えた(図 3.1.2.6 を参照)。最大半径距離 *R* の選択は任意であり、 結果に大きな影響を与える可能性があるが、ここでは全原子 GAFF力場の原子間の非結合対相互

作用におけるエネルギー最小位置の上限を参考に、R=0.35nm とした。様々なせん断速度でのイ オンのクラスターを示す分子構成のスナップショットを図 3.1.2.6 に示した。異なるせん断速 度で取得したスナップショット間の一貫性を維持せずに、シミュレーションボックス内の各クラ スターの色を任意に割り当て、クラスターのサイズと個数がせん断速度ともにどのように変化 するかのみを示している。色の数が増えると、クラスターの個数も増えることを示している。せ ん断速度を増加させると、スナップショットは定性的に、より小さいサイズのクラスター(つま り、より多くの色)が存在することを示している(つまり、各色がシミュレーションボックス内 で占めるスペースが少なくなる)。特に、シアシックニングの開始時にクラスターサイズが突然 増加するようなことは観察されなかった。スナップショットで観察される内容を定量化するため に、クラスターのサイズと個数を直接計算し、図 3.1.2.7 に示した。平均クラスターサイズにつ いては、ほぼニュートン領域 (1à2) でイオン種の最大の凝集体が観察され、関与する分子数は 15~35の範囲であった。シアシニング中はわずかに減少し(2-3)、ほぼ一定の値(~8.4)に達 します。したがって、せん断速度が増加すると、主にクラスターサイズが減少し、クラスターの 平均数については、ニュートン領域では、最低値(~4.5)を示し、シアシニングの開始からシ アシックニングの開始までの間にクラスターの数は増加した。(3-4)では、クラスターの平均数 はほぼ一定で11.5となりました。せん断速度の増加により、より小さなサイズのクラスターが 多く生成されることが分かった。



図 3.1.2.6 (a) 2 つの分子 i と j が凝集していると判定されるときの幾 何学的関係。(b) PA/PC/水系でのクラスター分布を示すスナップショット。



図 3.1.2.7 PA/PC/水系の(a) 平均クラスターサイズおよび(b) クラスター数。

3.1.2.3 まとめ

シアシニングおよびシアシックニングの起源を解明するために、位置エネルギーへのさまざ まな相互作用からの寄与を調べた。その結果、PC/PAを含む系でのエネルギーの増加は、結合の 伸張、結合角の曲げ、ねじれなどの分子内寄与とファンデルワールス相互作用が主な寄与である ことが分かった。高せん断速度での位置エネルギーの増加は、せん断時に系が緩和することが難 しくなったことに起因すると考えられる。せん断速度の関数としてクラスターの特性を調べた 結果、せん断速度を増加させると、より小さなサイズのクラスターがより多く生成されることが 分かった。この発見は、高分子電解質(またはポリイオン複合体)のナノレオロジー特性を明ら かにし、分子的性質を説明するのに有用である。

本研究の結果は論文として英文誌に発表した[2]。

3.1.3 流体粒子と剛体球の衝突モデルによるシアシックニング現象の発現

シアシックニングの学術研究では剛体球をニュートン流体に浸したものとみなせるシリカ粒子(アモルファスSiO₂)とポリエチレングリコール(polyethylene glycol、 PEG)水溶液の組み合わせが実験・計算共に良く調べられている。特に剛体に働く相互作用のうち流体からの寄与をストークス方程式に基づいて計算し、剛体間相互作用はニュートンの運動方程式を解くことによって時間発展させるストークスダイナミクスという手法は、シアシックニング流体の起源に迫る成果を上げきた。最近の研究では固体粒子間の摩擦がシアシックニングを再現する上で重要であることがわかっている。また、粒子周りの微細構造解析により粘度変化が起き始める臨界せん断速度前後での特徴的な構造変化が実験・計算の両面で観測されている。しかし、流体力学的相互作用の起源とその振る舞いは、分子レベルでの相互作用という観点からは完全には明らかではない。さらにこれらのマクロスケールシミュレーション手法では流体が連続体モデルとして扱われるため、流体の微細構造についてはこれまで議論されてこなかった。

本研究では、系の支配方程式をニュートンの運動方程式F = maに求め、流体を構成する粒子 についても剛体球と同じように取り扱うことで、シアシックニング現象発現の分子論的メカニ ズムを明らかにしようと考えた。

3.1.3.1 解析手法

系は同種の 3000 粒子からなるとした。粒径約 1nm の剛体球は正十二面体の頂点20点に粒子を配置し、その粒子間に掛かる力が2×10⁻³ kcal mol⁻¹ Å⁻²以下になるまで構造最適化することで得た(図 3.1.3.1)。シミュレーション中は結合長および結合角を固定し剛体として取り扱った。この剛体球を0、10、15、20、25 個配置し残りを同種の粒子を流体粒子で埋めることで総粒子数が等しい系を構築した。例えば剛体球が 20 個の系では、400 粒子(20 粒子×20 個)が剛体球を、残り 2600 個の粒子が流体粒子を構成している。粒子間に働く力は Stillinger-Weber型の力場を用いた。



図 3.1.3.1 (左) 正十二面体の頂点に粒子を配置することによって作成した剛体球。 (右) 剛体粒子と流体粒子からなる計算に用いた系。

我々はペクレ数と呼ばれる移流(せん断速度に特徴づけられる流れ)と拡散(分子の熱揺らぎに特徴づけられる量)の比が、100程度になるとシアシックニングが起きる傾向があるという報告に着目した。ペクレ数Peは拡散係数Dと代表長さa、せん断速度yを用いて $Pe = ya^2/D$ のように表される。ペクレ数Peが 100になるためには、系の代表長さを正十二面体による剛体球の粒径1nm、せん断速度を10⁸ s⁻¹とすると、拡散係数Dは~10⁻¹¹ m² s⁻¹でなくてはならない。用いた力場での拡散係数が[~]10⁻⁹ m² s⁻¹であることから質量を10⁶倍することで分子運動を抑制し、拡散係数が5×10⁻¹² m² s⁻¹の系を作成した。このような質量改変により得られた剛体球の重さ(6×10⁻¹⁶ g)と流体粒子の示す拡散係数(5×10⁻¹² m² s⁻¹)は、シアシックニングの研究に広く用いられるポリエチレングリコール中のシリカ球の系における粒径40 nmのシリカ球の重さとポリエチレングリコール中のシリカ球の系における粒径40 nmのシリカ球の重さとポリエチレングリコールの拡散係数と似通っていた。この様にして得られた計算条件で温度圧力一定の平衡化を行い密度が1kg mm⁻³の系を得た。せん断速度yの非平衡分子動力学計算はLAMMPSに実装されているSLL0D法を用いて行った。系の温度は能勢-Hoover熱浴により300Kになるよう制御した。時間発展は10fs刻みで行い、定常状態を得るための準備計算の後、99 nsの計算を行った。

3.1.3.2 結果と考察

図 3.1.3.2 はペクレ数に対する粘度の値をプロットしたものである。参照系とした剛体球が 含まれていない系を除いた全ての曲線はシアシックニングの挙動を示した。剛体球の体積分率 あるいは濃度が上昇するに連れ、シアシックニングが始まるペクレ数の値である臨界ペクレ数 は減少し、これまでの一般的な実験の報告と一致した。このシアシックニング発現機構を明らか にするため剛体球 20 個を流体粒子 2600 個に浸した系(図 3.1.3.2 の緑線)について詳細に解析 した。以降この臨界せん断速度 50 を境に低ペクレ数側をニュートン流体領域、高ペクレ数領域 をシアシックニング流体領域とする。



図 3.1.3.2 剛体球が 0、10、15、20、25 個入った系のレオロジープロット。

図 3.1.3.3 は系の動径分布関数g(r)である。流体粒子周りの流体粒子の動径分布関数gpp(r) (図 3.1.3.3(a))ではせん断なしの平衡状態(Pe=0)で見られた第一溶媒和圏および第二溶媒和圏 を示す3Åおよび4.5Åのピークは、ニュートン流体領域では Pe が増加するに連れより急峻に なっていく。しかし臨界せん断速度 Pe =50.0 を超えてシアシックニング流体領域に入るとこれ らの溶媒和構造は壊れ、特に第二溶媒和圏については失われた。これはせん断によって流体粒子 間の距離がある特定の値に制限され構造化していくが、あるせん断速度を境にそのような構造 を維持できなくなることを示す。このような変化は図 3.1.3.3(b)に示した剛体球重心周りの流 体粒子の動径分布関数g_{Rn}(r)ではより顕著である。剛体球の第一溶媒和圏に相当する 6.5 Å のピ ークの振る舞いは流体粒子の動径分布関数gnn(r)と同様の傾向を示したが、臨界せん断速度を超 えると新たに 5.6 Å にピークが現れた。このピークは剛体球を構成する正五角形面のホロウサ イト(中空位)に流体粒子が配位した構造に対応し(図 3.1.3.3(b))、ペクレ数の増加とともに 成長した。したがってこの構造がシアシックニングの起源である可能性がある。一方、図 3(c) に示したように剛体球重心間の動径分布関数gRR(r)は平衡状態における 10.3 Åのピークは、せ ん断をかけることによってニュートン流体・シアシックニング流体問わず構造が壊れ、臨界ペク レ数からシアシックニング流体領域に移行すると剛体球同士が接近していた。したがって、シア シックニングがおきているときには剛体球と流体粒子の間あるいは剛体球間の接近、すなわち 衝突があり、これがシアシックニングの起源である可能性がある。



図 3.1.3.3 20 個の剛体球を 2600 個の流体粒子中に浸した系の動径分布関数。 (a)流体粒子-流体粒子間、(b)剛体球の重心と流体粒子間、(c)剛体球の重心間。 いずれのグラフもペクレ数 Pe が 0 (せん断をかけない平衡状態)、42.9 (ニ ュートン流体として振る舞っている非平衡定常状態)、50.0(臨界せん断速度)、 51.4 (シアシックニングが発現している非平衡定常状態)での動径分布関数を 示した。

先の動径分布関数を、せん断流れに沿った方向(x軸)とそれに垂直なせん断速度の勾配方向(y軸)に分けて対分布関数h(x, y)として表示したものが図 3.1.3.4 である。9 つの分布図のうち、 左列はニュートン流体領域、中列は臨界せん断速度、右列はシアシックニング流体領域のときの 分布であり、上段は流体粒子周りの流体粒子の対分布 $h_{pp}(x, y)$ 、中段は剛体球周りの流体粒子の 対分布 $h_{Rp}(x, y)$ 、下段は剛体球周りの剛体球の対分布 $h_{RR}(x, y)$ である。流体粒子間の対分布関数 $h_{pp}(x, y)$ は内側に第一溶媒和圏に相当するほぼ真円の分布があり、ニュートン流体領域からシア シックニング流体領域にかけて大きな変化は無い。一方で剛体球周りの流体粒子の対分布 $h_{Rp}(x, y)$ については臨界せん断速度までとシアシックニング流体領域とで顕著な違いが見られ た。ニュートン流体領域では等方的であった $h_{Rp}(x, y)$ は、シアシックニング流体領域で異方的であった あった。

分布図の原点を剛体球重心に取った場合、せん断流れに沿った方向(x軸)とそれに垂直なせん 断速度の勾配方向(y軸)についてy>0、x<0およびy<0、x>0の領域では、流体粒子は剛体 球重心よりも速いため流体粒子が剛体球へ衝突する。分子運動に起因する速度に比べてせん断 流れが速い場合、粒子にとってせん断流れによって生じるせん断流れ層を行き来することは難 しいため、小さな流体粒子は大きな剛体球に堰き止められ大きな力がかかり。粘度上昇の原因と なっている。一方y>0、x>0およびy<0、x<0の領域では、剛体球の速度に比べ流体粒子の 速度が遅く、流体粒子が剛体球へ追いつけず、分布として疎な領域となって現れている。このよ うにして点対象異方的な対分布関数が形成された。本研究では粒子間に働く相互作用は分子間 力のみを仮定し、マクロスケールで導入されている潤滑力や摩擦力といった項を直接取り入れ ていない。このようなマイクロスケールで初めて定義される量について分子レベルから知見が 与えられると考える。

剛体球周りの剛体球の対分布h_{RR}(x,y)はニュートン流体領域ではことなるせん断流れ層にあ る剛体球同士の衝突を示していたものの系の粘度としては大きく変化せず、ペクレ数が増加す るに連れ同じせん断流れ層にある剛体球同士でしか接近できなくなることがわかった。したが って衝突には剛体球と流体粒子のような異なる大きさの粒子が存在することが重要であると考 えられる。



図 3.1.3.4 流体粒子周りの流体粒子の対分布関数(a)-(c)、剛体球周りの流体 粒子の対分布関数(d)-(f)、剛体球周りの剛体球の対分布関数(g)-(i)。(a)、 (d)、(g)はニュートン流体領域(Pe=42.9)、(b)、(e)、(h)は臨界せん断速度 (Pe=50.0)、(c)、(f)、(i)はシアシックニング流体領域での分布を示す。

3.1.3.3 まとめ

本研究では非平衡分子動力学によってシアシックニング現象をコンピュータ上で実現し、粒 子間の衝突によって粘度変化が引き起こされていることを明らかにした。ニュートンの運動方 程式から流体力学の支配方程式であるナビエ・ストークス方程式にアプローチする方法は、マク ロスケールで初めて定義される摩擦等の語句をミクロスケールで説明できる可能性があり現象 の理解・制御に大きく役立つと考えている。

本研究の結果は論文として英文誌に発表した[3]。

3.1.4 高せん断速度下におけ CNT が分散したイオン液体(Bucky Gel) の粘性率の計算

本プロジェクトの目的は、カーボンナノチューブ(CNT)を母材とした耐衝撃材の開発である。 既に、シアシックニング現象という一種の耐衝撃性を示す物質として、水で溶いた片栗粉や、シ リカ粒子の濃厚懸濁液などが知られており、これらの物質の特徴は、液体に固体の粒子が分散し ていることである。そのため、液体中に CNT を分散している物質もまた、シアシックニングを生 じることが予想される。

CNT をよく分散させる溶媒の一つとして、イオン液体(図 3.1.4.1(A))が知られている。イオン 液体中に CNT を分散させると、圧力をかければ流動性を持つ程度に柔らかい Bucky Gel(バッキ ーゲル)が生じる(図 3.1.4.1(B)(C))[4]。また、耐衝撃材開発の方針の一つとして、高速度の飛 翔体への応答に注目する必要があり、高速度の飛翔体が衝 撃吸収材に衝突した場合、せん断変 形速度は非常に大きくなる状況が生じる。

そこで本研究では、このバッキーゲルが高せん断領域でシアシックニングを示すかどうかを、 全原子分子動力学シミュレーションを実施し、バッキーゲルを用いた耐衝撃材開発の可能性を 検討した。



1-エチル-3-メチル -イミダゾリウム(**陽イオン**)



四フッ化ホウ素 (**陰イオン**)

- イオン液体の特徴
- ・低い蒸気圧
- 低い融点
- 化学的安定性
- ・様々な物質を溶解
- ・常温で食用油程度の 粘性率



図 3.1.4.1 (A)イオン液体 emi-bf4 を構成する陽イオン及び陰イオンの分子構造、並びにイオン液体の特徴。(B)イオン液体に CNT を混和して作成された黒色のバッキーゲル。(C)バッキーゲルを注射器から押し出して文字を書く様子。(B)、(C)はともに[5]から引用した。

3.1.4.1 解析手法

高せん断速度領域におけるバッキーゲルの粘性率のせん断速度依存性を、全原子分子動力学 (MD)シミュレーション(詳細は 3.1.1 節を参照)を用いて計算した。初めに、1-エチル-3-メチル -イミダゾリウム(emi)という陽イオン分子、四フッ化ホウ素(bf4)という陰イオン分子、及び、 直径 2nm の CNT の分子構造を準備した。分子力場は General Amber Force Field(GAFF)を用い た。原子電荷の割り当ての手順として、まず始めに Gaussian (計算レベルは emi: b31yp/6-31g(d, p), bf4: b31yp/6-31+g(d, p))を用いて ESP 電荷を求め、次に antechamber を用いて RESP 電荷を計算した。最終的に、RESP 電荷を 0.8 倍した原子電荷を用いると、系の密度、熱容量、 モル蒸発エンタルピー、せん断粘性率などの実験値がよく再現できるという K. G. Sprenger ら の先行研究に従って、本研究でも RESP 電荷を 0.8 倍した原子電荷を用いた。せん断流れのある 状態を計算するために SLLOD 法を用い、また、その SLLOD 法に適した Lees-Edwards 境界条件を 適用した。シミュレーションの実行には LAMMPS プログラムパッケージを用いた。

バッキーゲルのモデルとして、2種類の系を作成した。図 3.1.4.2(A)は、イオン液体を満た したボックスの中に、周期境界を超えて連結している無限長さの CNT を挿入した系を示した。こ の系では、振動するせん断を与えた場合、CNT 分子自体が伸縮する。また、図 3.1.4.2(B)に、イ オン液体に CNT 分子の断片を斜めに配置した系を示した。この系では、振動するせん断を与えて も、CNT 分子が互いに滑り合うことで CNT 分子自体の伸縮が生じない。これら二つの系に、時間 的に振動するせん断変形を与え(図 3.1.4.2(C)及び(D))、流動性や変形に対する応答を調べた。 粘性率ηは、せん断変形を加えた時に生じる応力の最大値 σ_{max} をせん断速度の最大値 $\dot{\gamma}_{max}$ で割っ た、 $\eta = \sigma_{max}/\dot{\gamma}_{max}$ で評価した。また、低せん断速度領域における計算量増大の問題から、本研究 では、10⁸s⁻¹ < $\dot{\gamma}$ の範囲においてシミュレーションを行った。

3.1.4.2 結果と考察

せん断変形によって CNT が伸縮を受ける配置(図 3.1.4.2(A))では、せん断速度 $10^{8}s^{-1} < \dot{\gamma} \le 10^{12}s^{-1}$ の範囲で、せん断速度の増大に伴って粘度が低下するというシアシニング現象が観察された (図 3.1.4.2(E)黒菱形印)。この原因を調べるため、CNT のみが存在する系の粘度(図 3.1.4.2(E)赤丸印)並びに、それら両者の値の和(図 3.1.4.2(E)緑三角印)を計算した。その結果、CNT とイオン液体の両者から成る系の粘度曲線 (図 3.1.4.2(E)黒菱形印)は、CNT のみとイオン液体のみの両系の粘度曲線を単純に足し合わせた結果(図 3.1.4.2(E)緑三角印)と、 $\dot{\gamma} = 10^{12}s^{-1}$ の部分を除いてほとんど一致した。この結果は、イオン液体に CNT を分散させても、イオン液体自体の粘度が顕著に変化することはないことを示している。

また、せん断変形に伴って CNT が互いに滑り合う配置(図 3.1.4.2(B))でも、 $10^{8}s^{-1} < \dot{\gamma} \leq 10^{12}s^{-1}$ の範囲で明瞭なシアシニングが観察された (図 3.1.4.2(E)黄菱形印)。そして、 $\dot{\gamma} = 10^{12}s^{-1}$ 部分を除いてイオン液体自体の粘度曲線(図 3.1.4.2(E)赤丸印)とほとんど一致した。この結果は、系のせん断変形によって CNT 自体が引き伸ばされることのない状況では、系の粘度はほとんどイオン液体自体に由来していることを示している。



図3.1.4.2 (A)イオン液体で満たされたボックスに周期境界を超えて繋がった 無限長の CNT が存在する系。(B)イオン液体で満たされたボックスに CNT の断 片が互いの表面を接触させるように配置している系。(C)振動するせん断変形 を(A)の系に与えた場合では、CNT 自体が伸長する。(D)振動するせん断変形を (B)の系に与えた場合では、CNT 表面間は互いに擦れ合うが、CNT 自体の伸長は ほとんど生じない。(E)シミュレーション結果として得られた粘度曲線。

3.1.4.3 まとめ

バッキーゲルを用いた耐衝撃材開発の可能性を検討するため、振動するせん断流れ下において、CNT を含んだイオン液体より成る系の全原子 MD シミュレーションを行った。その結果、 $10^8s^{-1} < \dot{\gamma} \le 10^{12}s^{-1}$ の範囲においては、シアシックニングは観察されず、バッキーゲルは明瞭なシアシニングを示すことがわかった。

系のせん断変形に応じて CNT が引き延ばされる場合では、CNT 自体が生じる応力は弾性的なも のであり、粘度とは見なせないことが分かった。また、系のせん断変形に応じて CNT が滑り運動 できる系では、CNT 間の摩擦力による粘度への寄与は小さく、イオン液体自体の粘度がほとんど 支配的であった。結果として、高せん断速度下においてバッキーゲルが示すシアシニングは、も っぱらイオン液体自体が示すシアシニングが主要な要因であることが示された。

本研究の範囲では、バッキーゲルがシアシックニングを示すようなシミュレーション結果を 得ることはできなかった。しかし、本研究でシミュレーションを行なうことができなかった $\dot{\gamma} < 10^8 s^{-1}$ の領域において、シアシックニングが生じる可能性は残された。また、本研究では振動す るせん断流れを用いたが、一定方向へのせん断が継続する定常せん断流れの場合においても、シ アシックニングが観察される可能性は残っている。

なお、高せん断速度領域でバッキーゲルがシアシニングを示したことは、ナノトライボロジー の観点から非常に興味深い。というのは、イオン液体はその化学的、及び、熱的安定性により、 過酷な環境での使用に耐える潤滑剤として注目が集まっているからである[6]。さらに、少量の CNT を添加したイオン液体を潤滑剤として使用した場合、CNT が摩擦面間の接触を減らし耐摩耗 性を向上させることが実験的に示されている[7]。一般的に潤滑剤にシアシニングが生じると、 潤滑による摩擦は減少する。そのため、本研究の結果は、高せん断速度下でのCNT を含んだイオ ン液体の潤滑挙動を理解するために役立つと考えられる。

3.1.5 イオン液体に起きるシアシニング現象の仕組みの解明

Bucky gel は過酷な環境下での潤滑剤としての研究開発が進められている。また、潤滑剤用途では、シアシニングによる大きな抵抗の削減が重要となる。我々が行った Bucky gel のせん断シ ミュレーションで観察されたシアシニングの主な原因は、Bucky gel の 99%を占めるイオン液体 自体に由来していた。そのため、イオン液体のシアシニングは、CNT を含む潤滑剤の基礎研究と して大変重要な性質である。

では、なぜイオン液体はシアシニングを起こすのだろうか? 先行研究では、MD シミュレー ションの観察結果として、板状構造を持つ陽イオンの配向変化を原因に挙げている。しかし、別 原因によって、シアシニングと配向変化の両方が同時に引き起こされているという可能性を排 除できない。そのため、イオン液体のシアシニングの仕組みの理解は未だ不完全である。一方で、 高分子やコロイド粒子系が示すシアシニングの仕組みについては、Eyring モデルを用いた説明 が受け入れられている。そこで本研究では、イオン液体のシアシニングの仕組みもまた Eyring モデルを適用して説明できるのではないかと考え、MD シミュレーション、及び、理論モデルを 組み合わせた解析を行った。

3.1.5.1 解析手法

Eyring モデルとは、液体の粘度の由来を説明する Eyring の粘性の理論で用いられる分子流動の描像である。図 3.1.5.1(A)に示すように、せん断流れを微視的に見た場合、せん断の進行に伴い分子のすれ違い移動が生じ、ポテンシャルエネルギーの上昇および降下が生じる。その結果、分子のすれ違い移動は、準安定点(状態 S₁)から別の準安定点(状態 S₂)への分子の遷移として捉えられる。この遷移の間には、流動活性化エネルギーと呼ばれるエネルギー障壁 E_a が存在している。そのため、状態 S₁から状態 S₂へ至るには、遷移状態 T を経由しなければならない。イオン液体の場合では、イオン間の静電相互作用が遠距離まで及ぶため、隣接するイオンだけでなく遠方のイオンからも影響を受ける。しかし、それらの総和として、最終的に一つのイオンが感じるせん断変形(その進行度 ξ)に伴うポテンシャルエネルギー $U(\xi)$ は、おおよそイオン間隔d程度の周期で増減すると考えられる(図 3.1.5.1(B))。

分子がエネルギー障壁を乗り越える際には、外部から系に与えられた応力を通して力学的エネルギーWが与えられる。図 3.1.5.1(C)に示すように、半径aである一つのイオンがU(ξ)の極小から直後の極大までの距離dを移動する間に、応力oによってイオンに与えられる力学的エネルギーはW = $\sigma a^2 d$ となる。これにより、状態 S₁から状態 T を見た時のエネルギー障壁の高さは E_a から $E_a - W$ へと変化する。このエネルギー障壁 $E_a - W$ を熱運動によって確率的に乗り越え、分子の S₁→S₂の状態遷移が生じる平均時間τは、 $\tau \propto \exp\{(E_a - W)/k_BT\}$ で表される。その結果、 $E_a - W$ が大きいほど状態遷移は遅くなり、流動は遅くなり、大きな粘度を持つ。せん断速度 $\dot{\gamma}$ が十分に小さい場合、系の応力 σ もまた十分に小さくなり、結果として $W \ll k_BT$ が成り立つ。この場合、 $\exp\{(E_a - W)/k_BT\} \cong \exp\{E_a/k_BT\}$ の近似が成り立ち、粘度がせん断速度に依存しないというニュートン粘性が現れる。また、 $\dot{\gamma}$ が増大して σ が大きくなり、 $k_BT < W$ となると、顕著な粘度の減少(シアシニング)が生じると考えられる。これが、Eyring モデルに基づいたシアシニングの説明である。



図 3.1.5.1 (A)イオン液体のせん断流れの微視的な模式図。(B)イオン液体中 でのイオンの移動には多数の相互作用が関与する。このとき、せん断変形によ るイオンの移動(その進行度 ξ)に伴うポテンシャルエネルギー $U(\xi)$ の曲線 は、おおよそイオン間隔 d程度の周期で増減すると考えられる。(C)半径 aで ある一つのイオンが $U(\xi)$ の極小から直後の極大までの距離 d を移動する間 に、応力 σ によってイオンに与えられる力学的エネルギーは $W = \sigma a^2 d$ とな る。これにより、流動活性化エネルギー障壁の見かけの高さは $E_a - \sigma a^2 d$ へと 減少する。

Eyring モデルで注目すべき点は、低せん断速度領域でニュートン粘性が生じる原因と、高せん断速度領域でシアシニングが生じる原因を、同時に説明できることである。ニュートン粘性を示す領域での E_a の大きさは、せん断流れのない熱平衡状態での分子の拡散係数Dを用いて、アレニウスプロット($\ln D = \ln D_0 - (E_a/R)(1/T)$, Rは気体定数, Tは絶対温度)から求めることができる。また、シアシニングを示す粘度曲線を Eyring モデルを用いてフィッティングすることでも流動活性化エネルギー E_a (以降は、区別のためこれを E_0 と表す)を評価できる。そのため、シアシニングが Eyring モデルに由来するという一つの証拠を示すには、 $E_a \ge E_0$ が一致することを示せば良い。

そこで本研究では、両者をシミュレーションによって計算し、比較することで、イオン液体の シアシニングが Eyring モデルに由来するかどうかを評価した。さらに、RESP 電荷の倍率を変化 させた MD により、エネルギー障壁の成分の割合も評価した。分子力場は General Amber Force Field (GAFF)を、原子電荷は Gaussian と Antechamber で求めた RESP 電荷を c 倍して使用した。 シミュレーションは LAMMPS パッケージを用いて実行した。

流動活性化エネルギー E_a の大きさは、次の手順で計算した。まず、イオン液体(1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, EMI-BF4)の NVE-MD 計算を行い、陽イオン、及び、陰イオンの平均拡散係数 D の温度依存性を計算した。次に、アレニウスの式 ($\ln D = \ln D_0 - (E_a/R)(1/T)$, R は気体定数)を適用して絶対温度 T=300K 付近における E_a を計算した。なお、イオン液体の熱膨張が拡散係数に及ぼす影響を排除するため、系の体積を温度 300 K かつ圧力 1 atm で平衡化されたシミュレーションボックスのサイズである 8.25×8.25×8.25 nm³で固定し、熱膨張の影響を含まない流動活性化エネルギーを計算した。
シアシニングに関与するエネルギー障壁の大きさ E_0 は、次の手順で計算した。まず、T=300K にて、様々なせん断速度での EMI-BF4 の非平衡せん断 MD を行って、粘度のせん断速度依存性(シアシニング曲線)を計算した。続いて、図 3.1.5.1(C)に示す1次元の Eyring モデルの数値解として得られるシアシニング曲線を用いて MD の結果をフィッティングすることによって E_0 を計算した。

3.1.5.2 結果と考察

初めに、先行研究において現実のイオン液体の物性値を良く再現すると示されている電荷倍 率 c = 0.8の場合について、シアシニングに関与するエネルギー障壁の大きさ $E_0 \ge E_a$ の大きさ を比較した。



図 3.1.5.2 (A)各 RSEP 電荷スケーリング係数 cを用いた場合における、EMI-BF₄の粘度のせん断速度依存性。黒実線は、1 次元 Eyring モデルを用いたフィ ッティングの結果を表す。(B)各 RESP 電荷スケーリング係数 cを用いた場合 における、EMI-BF₄の平均拡散係数 D_{ave} の 1/T依存性。黒点線はアレニウスの 式によるフィッティングの結果を表す。

図 3.1.5.2 (A)に示すように、イオン液体に一定のせん断速度 $\dot{\gamma}$ を与えた場合、 $\dot{\gamma} \leq 10^9$ の領域では、 $\eta = 26$ mPa·s でニュートン粘性を示した。この粘度は、実験的測定である 17.4 mPa·s を 十分に再現している。 $10^9 < \dot{\gamma} \leq 3.2 \times 10^{12}$ s⁻¹ の領域では、顕著なシアシニングが生じた。 $\dot{\gamma} = 1.0 \times 10^{13}$ s⁻¹では粘度の増大が観察されたが、これはレオロジー的なものではなく、非常に高いせん断速度領域におけるシミュレーション系の温度制御に由来した数値的なものであることが 判明したため、以降の解析ではこのデータ点を除外した。得られた $\dot{\gamma}$ - η の関係に対して、フィッティングを行い、 $E_0 = 18.7$ kJ/mol という値が得られた。次に、図 3.1.5.2 (B)に示すように、 平衡状態のアレニウスプロットから、熱膨張の影響を含まない流動活性化エネルギー E_a を計算 し、 $E_{a,cstr.} = 14.6$ kJ/mol という値を得た。得られた二つの結果、 $E_0 = 18.7$ kJ/mol、及び、 $E_{a,cstr.} = 14.6$ kJ/mol は、全く異なる手法で求めたにも関わらず、かなり似通った値を示しており、 E_0 と $E_{a,cstr.}$ が本質的に同一のものであることを強く示唆した。また、粘度曲線のフィッティングが十 分な精度を持って行われたこと自体、イオン液体のシアシニングが Eyring モデルに由来してい ることを強く支持している。

続いて、シアシニングを示す粘度曲線から導いた E_0 と拡散係数から導いた $E_{a,cstr.}$ を、各相互作用成分に分割することを試みた。本研究では、系の全ポテンシャルエネルギーの総和 E_{tot} は、3つの寄与の合計として次式で表すことができる。

$$E_{\rm tot} = E_{\rm B} + E_{\rm ES} + E_{\rm vdW}$$

(式 3.1.5.1)

ここで、 $E_{\rm B}$ は原子間の共有結合、結合角、結合二面角、及び、improper角のポテンシャルエネ ルギーの総和を表す。 $E_{\rm ES} = \sum_{i < j} q_i q_j / (4\pi \epsilon_r \epsilon_0 r_{ij})$ は、静電相互作用エネルギーの総和を表し、 ϵ_r 及び ϵ_0 は、それぞれ、比誘電率及び真空の誘電率を表す。 $E_{\rm vdW}$ は全ファンデルワールス相互作用 エネルギーの総和を表す。電荷のスケーリング $q_i = c q_i^{\rm RESP}$ を考慮すると、静電相互作用の寄与は $E_{\rm ES} = c^2 E_{\rm ES}^{\rm RESP}$ と書くことができる。ここで $E_{\rm ES}^{\rm RESP}$ は、原子の電荷に RESP 電荷を直接割り振った場 合における系の静電相互作用エネルギーの総和である。それゆえ、系の全体構造が電荷に鋭敏で ない場合、 $E_{\rm ES}$ 、 E_0 、及び、 $E_{a,{\rm cstr.}}$ は、 c^2 の一次関数で表されると予想できる。

そこで我々は、図 3.1.5.2(A)、(B)の結果から、各 c値における E_0 、及び、 $E_{a,cstr.}$ の値を計算 し、図 3.1.5.3において、 $E_{a,cstr.}$ 及び $E_0 & c^2$ の関数としてプロットした。両者の値は、ともに c^2 に対して線形に、ほとんど同一の傾きで増加していた。特に、 c^2 に対する静電作用成分の依存性が、 $E_{a,cstr.}$ 及び E_0 の間で一致したことは、 $E_0 & E_{a,cstr.}$ が本質的に同一のものであることを強く示唆している。



図 3.1.5.3 $\dot{\gamma}$ - η の関係から得られた $E_0(\bigoplus)$ 、及び、 $\ln D_{ave}$ vs 1/T の関係から得られた $E_{a,cstr.}(\bigcirc)$ の、電荷スケーリング係数 c の 2 乗に対する依存性。

c = 0では、 $E_{ES} = 0$ となるため、エネルギー障壁は内部ポテンシャル相互作用と vdW 相互作用 のみが寄与する。それらが c^2 と独立な変数であると想定すると、 $E_{a,cstr.}^B + E_{a,cstr.}^{vdW} = 5.1$ kJ/mol、及び、 $E_0^B + E_0^{vdW} = 8.7$ kJ/mol という値が得られる(図 3.1.5.3)。両者の差 3.6 kJ/mol は、 c^2 に 依存せず一定であることから、この差は少なくとも静電相互作用に起因するものではないと考 えられた。

c = 0における*E*₀と*E*_{a,cstr}の大きさの違いの由来をより明快にするため、図 3.1.5.4 において、 平衡状態のシミュレーション及び定常せん断流れのシミュレーションの間で、emi イオンに含ま れるイミダゾリウムリングのスナップショットを比較した。イミダゾリウムリングの配向は、平 衡状態ではランダムであるが、高せん断速度では流れ方向に配向する傾向が見られる。配向の変 化はせん断流れが存在する場合のみに生じ、どの*c*の値でも生じており、先に述べた 3.6 kJ/mol の差に関係していると考えられた。このことは、先行研究の結果においても主張されている。



図 3.1.5.4 平衡状態での emi 陽イオンのイミダゾリウム環のスナップショット (a および d)、及び、定常せん断流下でのイミダゾリウム環の配向 (b、c、e、及び f)。 a、b、c は、電荷が完全に取り除かれた状態 (c = 0) での結果 を表す。d、e、および f は、RSEP 電荷がc = 0.8でスケールされた状態での結果を表す。

3.1.5.3 まとめ

本研究では、イオン液体 emi-BF₄ が示すシアシニングの仕組みを、全原子 MD シミュレーションを用いて調査した。c = 0.8 において、シアシニングを示す粘度曲線からエネルギー障壁高さ $E_0 = 18.7 \text{ kJ/mol}$ を得た。また、イオンの拡散係数の温度依存性から求めたエネルギー障壁高さとして $E_{a,cstr.} = 14.6 \text{ kJ/mol}$ を得た。両者は近い値を示しており、さらに、 c^2 に対する静電相互作用成分の依存性は、ほとんど同一であった。これらの結果から、イオン液体 emi-BF₄のシアシニング現象の仕組みは、Eyring モデルを用いて説明されることが妥当であると考えられた。

加えて、エネルギー障壁を構成する相互作用の成分の半分以上が静電相互作用に由来していることから、イオン液体の粘度が同分子量の無極性分子液体よりも高い理由は、イオン間の静電相互作用エネルギーにより大きな流動活性化エネルギーを持つからであると考えられた。

先行研究においては、せん断速度の上昇に伴うイオン分子の配置の変化という、系の構造変化 に焦点を当てた研究がなされてきた。一方、本研究では、温度や電荷を変化させることによって、 直接的に捉えることの難しい障壁エネルギーや活性化エネルギーに焦点を当てて調査し、イオ ン液体のシアシニングの仕組みを明らかにすることができた。

本研究の結果は、イオン液体のレオロジー特性の研究においては、イオン間の静電相互作用に 注目することが重要であることを示している。ただし、イオン分子に結合させる官能基によっ て、イオン液体の種類は非常に多く存在するため、今後、様々なイオン液体について検証する余 地が残されている。

本研究の結果は論文として英文誌に発表した[8]。

3.1.6 粗視化した「CNT+溶媒」系におけるダイラタント現象

CNT に関連したシアシックニング現象では、シアシックニング流体に CNT を添加することで臨 界せん断速度や最高粘度が変化することを報告した既存論文が多く[9]、ニュートン流体に CNT を添加してシアシックニング現象を扱った報告は存在するものの数が少ない[10]。また、シアシ ックニング流体の粘度上昇は溶質の形状に大きく依存し、アスペクト比が大きいロッド状の粒 子では球状、楕円状、板状に比較してより大きな粘度上昇が起きるという報告がされている[11]。 CNT はアスペクト比が大きいため、溶質として用いた溶液でシアシックニングが起きれば大きな 粘度上昇が期待できる。本研究では、CNT を溶質として用いた水溶液において、シアシックニン グ現象を発現するような溶媒条件を、分子動力学シミュレーションを用いて探索した。

3.1.6.1 解析手法

CNT はアスペクト比の大きさから、全原子として取り扱うと系の原子数が膨大になるため、 Cranford らの相互作用パラメータ[12]を用いて(5,5) CNT 1 nm 分を1粒子に粗視化した。溶媒 についても複数分子を1粒子として粗視化し、溶媒間、CNT-溶媒間相互作用を変化させて粘度の 計算を行った。計算には OCTA からも利用できる計算パッケージ LAMMPS を用いた。ここでは電荷 は考慮せず、式 3.1.1.1 のうち結合、結合角、vdW 相互作用のみの以下の式で粒子間相互作用を 表した。

$$U(\vec{r}) = \sum_{bond} K_b (r - r_0)^2 + \sum_{angle} K_a (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{vdW} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$
(式 3. 1. 6. 1)

大きなサイズの系でシミュレーションを行う場合、原子一つ一つを取り扱おうとすると数百 万、数千万、時には数億と膨大な原子数となり、シミュレーションに必要な計算資源、計算時間 もまた膨大になってしまう。そこで、複数個の原子をまとめて一つの粒子として扱い、計算しな ければならない粒子数を減らすことで大きなサイズのシミュレーションを行う手法があり、こ れを粗視化という。図 3.1.6.1 は主な粗視化の段階とその時の計算対象物のイメージである。一 番左が全原子モデルで原子を一つ一つ取り扱う場合、右に行くほど粗視化の度合いが大きくな っていき、水素原子を省略した United atom model、さらに複数の原子を一つの粒子(ビーズ) と考える Bead-spring model と粗視化が進むとより大きなサイズのシミュレーションが可能に なっていく。



図 3.1.6.1 粗視化の主な段階とその時の計算対象物の模式図。

3.1.6.2 結果と考察

最初に、粗視化シミュレーション手法、および粗視化した上での粘度計算手法の確立のため、 CNT+溶媒系より単純なヘキサデカン $C_{16}H_{34}$ 系において、Tseng らによる論文[13]中のせん断速度 -粘度グラフの再現を試みた。この論文は図 3.1.6.2(a)の通りヘキサデカン分子を構成する CH_2 と CH_3 のそれぞれを United atom model により粗視化して 16 個の粗視化粒子の集まりに置き換 えた上で粘度を計算し、図 3.1.6.2(b)の通りシアシニング現象を示したものである。しかし論 文中に記載された相互作用パラメータでは図 3.1.6.2(b)の粘度を再現することができなかっ た。



図 3.1.6.2 Tseng らによる論文での(a)粗視化モデルと(b)せん断速度-粘度 グラフ。[13]

そこで、同様に炭化水素分子を United atom model により粗視化した Liu らのパラメータ[14] に変更したところ、Tseng らの論文中のシアシニング現象の再現に成功した(図3.1.6.3(a))。 せん断速度が遅い領域でみられる粘度の値のばらつきはせん断による分子の動きよりも熱運動 による分子の動きが大きくなるためと考え、X、Y、Z全ての方向を2倍して元の大きさの8倍に した系と比較したところ、系を大きくすることで明らかに低せん断領域における粘度の値のば らつきが抑制された(図3.1.6.3(b))。このことから、低せん断速度で粘度を計算する際には、 せん断と熱運動による分子の動きのバランスにより、系を大きくする等の粘度の計算値への熱 運動の効果の抑制が必要であることを明らかにした。図3.1.6.3(b)における高せん断速度での 粘度の上昇は分子内の結合が引き伸ばされたためであり、高せん断速度においては計算手法由 来の粘度の上昇に注意して計算を行う必要があることが判明した。

この後 CNT の計算をすることを踏まえ、直鎖状分子の分子長さによる粘度変化の確認のため、 粒子数を固定したうえで分子の長さを元のヘキサデカン 16 粒子から、32、64、128、256 粒子と 変化させ比較したところ、分子が長くなったことで絡み合いが起こり、低せん断速度での粘度が 上昇した(図 3.1.6.3(c))。一方、せん断速度上昇とともに分子が長いほどより大きなシアシニ ング現象が見られたが、これは粗視化粒子数を固定したために長い分子では結合が増え、実質的 に密度が低下したためである。高せん断領域における粘度上昇は図 3.1.6.3(b)と同様、分子内 の結合の引き伸ばしによるものである。以上から、粘度に対して分子の長さが大きな影響を与え ることが確認できた。



図 3.1.6.3 ヘキサデカン系における、(a) 元の系の大きさ、(b) X、Y、Z 方 向各 2 倍の系での安定化時間ごとの粘度、(c) 直鎖状分子の長さごとの粘度。

ここまでに粗視化、およびその上での粘度計算手法が確立できたため、それに基づき、CNT+溶 媒系のシアシックニング現象発現条件調査を開始した。CNTはアスペクト比が大きく、全原子と して取り扱うと系の原子数が膨大になるため Bead-spring modelによる粗視化を試み、Cranford らのポテンシャル[12]を用いて(5,5) CNT 1 nm 分を1粒子に粗視化した。溶媒としてはまず単 純な例として水を考え、粗視化ポテンシャルとしてよく用いられている Martini 力場[15]を用 いて水4分子を1粒子に粗視化したものを溶媒とした。こちらも Bead-spring model による粗 視化である。粗視化の概要を図 3.1.6.4 に示す。



図 3.1.6.4 CNT の粗視化と、溶媒の Martini 力場による粗視化。

CNT-溶媒粒子間の相互作用(式 3.1.6.1 右辺第三項の ϵ)を CNT-CNT 粒子間の相互作用を単位 にして変化させて CNT の分散度合の異なる系の作成を狙った。図 3.1.6.5 上段の通り、CNT-溶媒 間相互作用がゼロ/弱い時には CNT はバンドル化/一部バンドル化し、一方、相互作用が強い時に は CNT は分散状態になっており、CNT-溶媒間相互作用を変化させることにより CNT の分散度合 が異なる系を作り出すことができた。これらの系に対してせん断速度に対する粘度の解析を行 った結果、図 3.1.6.5 下段の通り、相互作用によらず、また CNT の長さを 10、20、50、100 nm と変化させてもシアシックニング現象の発現は確認できなかった。しかし、粘度の値は完全に CNT がバンドル化している場合には大きく、一部バンドル化でもわずかに増加する傾向が見られ た。また、CNT の長さを変えた場合、CNT が長くなるほど粘度の値が大きくなっており、CNT+溶 媒系の粘度の CNT 長依存性が明らかになった。



図 3.1.6.5 CNT-溶媒粒子間相互作用ごとの CNT 粒子の RDF(上段) およびせん断速度に対する粘度(下段)。 RDF 中の挿入図は構造安定化後の MD スナップショット。

これまで Martini 力場により CNT+溶媒系の粘度計算を進めてきたが、粒子のサイズが CNT 粒子 に対していずれも小さい 3 種類に固定されてしまい溶媒粒子数が多くなってしまうこと、パラ メータを柔軟に変更しにくいことから粗視化方法の変更を検討した。より様々な溶媒について CNT+溶媒系の粘度計算を行うため、これまで既存論文から引用して固定して使ってきた溶媒粒 子間相互作用の使用をやめ、CNT 粒子を基準として溶媒粒子間相互作用を変化させることで様々 な溶媒粒子を作成する方法に変更した。変更後の CNT+溶媒系の粗視化モデルを図 3.1.6.6 に示 す。



図 3.1.6.6 CNT+溶媒系の粗視化モデル。

粗視化方法を変えたことの検証として、溶媒粘度が水程度となる溶媒間相互作用で計算を行い、粗視化の方法によって結果が変わらないことを確認した。粒子の大きさ、重さについても CNT 粒子を基準として変化させたが、定性的に同じ結果となったため、溶媒粒子を CNT 粒子と同じ大 きさ、重さとした。

また、粗視化モデル自体の妥当性検証のために、城野の論文[3]中の粒子重量操作によるシア シックニングの臨界せん断速度のシフトを試行し、溶媒粒子のみの系において、図 3.1.6.7(a) に示す通り、溶媒粒子同士の衝突によるシアシックニングと、その臨界せん断速度が重量倍率に 応じてシフトすることを確認した。

溶媒のみでのモデル検証の折、せん断計算の時間を長くすると特定のせん断速度での粘度低下、および低せん断速度での粘度上昇が起こる場合があった(図3.1.6.7(b))。これは溶媒が等方的かつ同一サイズである故の計算上の問題であると考えられたため、溶媒粒子の中にサイズ 違いのようにふるまう粒子を導入することで、図3.1.6.7(c)のように完全ではないものの抑制 することができた。



図 3.1.6.7 溶媒のみの系における、(a) 粒子重量倍率による shearthickeing 臨界せん断速度シフト、(b)対策なし、(c) 対策ありでの溶媒-溶媒 間相互作用倍率ごとの溶媒の粘度。

新しく導入した自由度の高い溶媒中に CNT を入れ、以下のパラメータを変化させて CNT+溶媒系の粘度計算を行った。

•溶媒間相互作用(0.05/0.06/0.07/0.08/0.09/0.1/0.2/0.3/0.4/0.5 CNT-CNT)

- ・CNT-溶媒間相互作用(0.1/0.5/1.0 CNT-CNT)
- ・CNTの長さ (10/20/50/100 nm)
- ・CNT の量(CNT 1000/5000 粒子 = 体積比 2/11 %)

結果、いずれも基本的にシアシニングとなり、溶媒間相互作用が強いほど全体の粘度が上昇、CNT-溶媒間相互作用が強いほどやはり全体の粘度が上昇、CNT の長さが長いほど特に低せん断速度で粘度が上昇、CNT 量が多いと高せん断速度においても溶媒粘度から上昇することが確認できた(図 3.1.6.8(a,b))。図 3.1.6.8(a)中*で示した点では、体積一定条件下でのせん断計算中、系の粒子分布に偏りができて真空領域が発生し、そこで粒子間の衝突がなくなったために粘度の値が低下してしまっているが、シミュレーション系のアルゴリズムに由来した数値的なものであることが知られているので、解析ではこのデータ点を無視した。図 3.1.6.8(a)中青実線で示した CNT 50 nm の時の粘度の時間変化は図 3.1.6.8(c)であり、せん断速度10⁸/s の粘度よりも5×10⁸/s の粘度が高く、粘度上昇が起こっている。これは CNT のネットワーク構造由来の粘度の変化であり、図 3.1.6.8(d,f)のせん断速度5×10⁷/s、5×10⁸/sでは CNT はせん断に垂直な図中上下方向にネットワークがつながっているため CNT 間の摩擦により粘度が高くなるのに対し、図 3.1.6.8(e)のせん断速度10⁸/s では CNT がせん断に平行になってしまい、CNT 間に摩擦が起こらないため粘度が低い値になっている。この CNT ネットワークはせん断中に切れたり繋がったりを繰り返しており、そのため粘度の値も周期的に上下している(図 3.1.6.8(c)中5×10⁷/s、10⁸/s)。また、CNT 量が多い場合にはより CNT ネットワークができやすく、せん

断で CNT がせん断に平行になっていってもつながりが切れにくいために高いせん断速度におい ても粘度が上昇している。残念ながらシミュレーションを行った範囲ではせん断による急激な 粘度現象は確認できなかったものの、CNT+溶媒系の粘度の CNT ネットワーク構造依存性を明ら かにすることができた。



図 3.1.6.8 溶媒間相互作用 0.07 CNT-CNT(水程度の粘度)の時の(a) CNT 1000 粒子(体積比 2 %)、(b) CNT 5000 粒子(体積比 11 %)のせん断速度に 対する粘度、(c) CNT 50 nm x 20 本、CNT-溶媒間相互作用 0.10 CNT-CNT((a) 中青実線)での各せん断速度での粘度の時間変化、せん断速度(d) 5×10⁷/s、 (e) 10⁸/s、(f) 5×10⁸/s での 200 ns 後の CNT 構造。

3.1.6.3 まとめ

本研究では CNT を溶質として用いた溶液におけるシアシックニング現象発現の可能性を探る ため、CNT と組み合わせてシアシックニング現象を発現するような溶媒の条件について、粗視化 分子動力学シミュレーションを実施した。まず粗視化した上で粘度の計算をするための手法確 立から始め、せん断に対して粘度を計算する際の注意点を明らかにした。CNT と溶媒を組み合わ せた系においては、溶媒の相互作用を CNT-CNT 間相互作用に対して変化させることで様々な溶 媒を作成し、広範なパラメータについてその組み合わせごとの粘度を計算した。結果、ほとんど の条件において、せん断方向に CNT が平行になることで CNT 間摩擦が起こらなくなり、シアシニ ングとなった。一部の条件ではせん断に垂直な方向に CNT ネットワークが形成され CNT 間摩擦 が生じることによる粘度上昇を観測した。以上から、当初の目的であったシアシックニング現象 は発現しなかったものの、CNT+溶媒系の粘度の CNT ネットワーク構造依存性を明らかにするこ とができた。

3.1.7 2つの異なる起源を持つ粘度変化を含む系と、粘性変化の繰り返し構造

ー般に流体はニュートン流体と非ニュートン流体の2つのカテゴリに分類される。ニュートン流体とはニュートンの粘度の法則に従い、せん断速度に関係なく一定の粘度を示す一方、非ニュートン流体とはせん断速度に応じて粘度が変化し、多様な挙動を示す流体である。シアシニング流体とシアシックニング流体は非ニュートン流体の2つの代表的なものであり、せん断速度が上昇すると、それぞれ粘度が減少あるいは増加する。これら3つの流体の特徴を理解することは、定常状態にある流体力学の理解に不可欠です。これら個々の流体に関する研究は広く行われているが、ニュートン流体・シアシニング流体・シアシックニング流体の間の関係を明らかに

しようとする研究はほとんど行われていない。そこで本研究では、単一系で2つの異なる起源を 持つシアシックニング現象を計算機場で実現し、これらの3種の流体間の関係を調べた。

先に述べたように、粒子レベルでのレオロジー特性は、一般化された系における運動方程式と ナビエ・ストークス方程式を組み合わせたシミュレーション方法を通じて広く調べられてきた。 さらに、せん断増粘系の運動方程式のみに基づく古典的な分子動力学シミュレーションもこれ までに報告されており、我々も、サイズの異なる粒子間の衝突がナノメートルスケールのシアシ ックニング現象の起源であることを明らかにしている。一方で最近の研究では、シアシックニン グ現象発現には固体粒子間の表面摩擦が重要であることがメソスケールシミュレーションから 明らかにされている。これは、シアシックニング現象の発現メカニズムには少なくとも 2 つの 起源が存在することを示唆しており、完全なレオロジー全体像を理解するにはこれら 2 つの物 理を結び付ける必要がある。そこで全原子分子動力学シミュレーションで 2 つの材料間の摩擦 をシミュレートするために、 2 つの剛球体と流体粒子で構成される系を設計した。

3.1.7.1 解析手法

C60 で表される2つの球状の剛体分子(Rigid:R)と、ヘリウム原子で表される104 個の流 体粒子(Fluid:F)で系を構築した。原子間に作用する力は OPLS-AA 力場を用い、レナード-ジ ョーンズ型ポテンシャルの反発部分を使用して計算した。炭素の場合は σ_{c} = 0.355 nm および ϵ_{c} = 0.07 kcal mol ⁻¹、ヘリウムの場合は σ_{He} =0.2556 nm および ϵ_{He} = 0.02 kcal mol ⁻¹であり、カ ットオフ半径は $2^{1/6}\sigma_X$ とすることで反発項のみを取り扱った。原子 X と C60 分子の体積は $\frac{4\pi}{3}r_X^3$ および $\frac{4\pi}{3}(a+r_c)^3$ と仮定する。ここで、 は $r_X = \frac{1}{2}2^{1/6}\sigma_X$ は原子 X の半径、aは C60 分子 の半径(0.355 nm) である。流体粒子が占める体積分率が剛体分子の占める体積分率と同じで あると設定すると、流体粒子の数は $\left(2 \times \frac{4\pi}{3} (a + r_C)^3\right) / \left(\frac{4\pi}{3} r_{He}^3\right) = 104$ となる。また、剛体分子の 体積分率が 0.5 になるようにするには系の体積を4× $\frac{4\pi}{3}$ (a + r_c)³とすればよく、剛体分子がせん 断流方向(x)に配置された正方晶格子をシミュレーションボックスとすると、z、yおよびx 方向の格子長はC60 分子の質量中心間の距離としてそれぞれ*l、*lおよび^{2π}/₃ lとなる。2つの剛体 分子は $l = 2(a + r_c)$ で接触するので、l = 1.068 nm とすると L_x 、 L_y 、 L_z の格子長はそれぞれ 2.236、1.068、1.068 nmになる。この原子半径の定義を使用する場合、系の体積分率は 1 であ るが、実際の半径はこれより小さく、剛体球の半径を 接触した C60 の距離から見積もった 0.5 nm と仮定すると体積分率は 0.8 であり、2 つの異なるサイズの粒子を充填する場合の許容値内 である。

3.1.7.2 結果と考察

図 3.1.7.1 に示した粘度曲線は(a) $\dot{\gamma} = 1.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 、(b) $2.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 、(c) $8.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 、(d) $2.0 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 、(e) $1.0 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 、(f) $1.0 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 、(g) $2.2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ に代表される特徴点 を持ち、シアシニング流体・ニュートン流体・シアシックニング流体の3種類すべての粘度変化 を含む構造を示した。(a)から(b)までおよび(d)から(e)までの区間は粘度が下がりシアシニング 流体領域であり、(b)から(c)および(f)から(g)の区間ではシアシックニング流体領域である。 (e)から(f)の区間は、傾きがゼロではないが、同じ密度の流体粒子のみからなる系も同様にゆる やかな粘度の下降が見られ平行線であったことから、シミュレーションに用いた型の大きさに 起因するもので、(e)から(f)の区間はニュートン流体であると考えられる。この粘度曲線は、 擬塑性流体・ニュートン流体・シアシックニング流体からなる粘度変化を2回繰り返す構造をも っていた。



図 3.1.7.1 104 個の流体粒子に浸された 2 つの剛体球の粘度曲線

プロット内の2 本の赤線はそれぞれ固体様構造および液体様構造に対応する。ここで固体 "様"としたのは、せん断により常に流れがあり、一般的な固体の定義にはあてはまらないから である。点(a)(c)(d)を結ぶ直線は傾き-1を示した。これは応力テンソルP_{xy}がせん断速度ÿに 依存せず、粘度の対数がせん断速度の対数に比例するようになるからである。一方点(b)(e)(f) を結ぶ直線は、緩やかな傾きを示し液体様であった。(a)-(b)のシアシニング流体領域および(b)-(c)のシアシックニング領域は、これらの線の間の転移として現れ、固液相転移の一形態を表し ていることがわかった。

個々の粘度変化の原因を解明するため、全体の粘度に対するさまざまな相互作用の寄与率を 計算した(図 3.1.7.2)。



図 3.1.7.2 粘度に対するファンデルワールス相互作用の割合。緑、青、赤は それぞれ流体粒子間、流体粒子と剛体球間、剛体球間のファンデルワールス相 互作用に対応する。

ビリアル項に由来する粘度は、流体粒子間のファンデルワールス相互作用(F/F)、流体粒子と剛体(R/F)、剛体間のファンデルワールス相互作用(R/R)の各成分に分割できる。

$$\eta = -\frac{\langle P_{yx} \rangle}{\dot{\gamma}} = -\frac{1}{\dot{\gamma}V} \langle \sum_{i} y^{i} f_{x}^{i} \rangle = -\frac{1}{\dot{\gamma}V} \langle \sum_{i} y^{i} \left(f_{x}^{i, R/R} + f_{x}^{i, R/F} + f_{x}^{i, F/F} \right) \rangle = \eta^{R/R} + \eta^{R/F} + \eta^{F/F}$$

$$(\vec{\mathfrak{R}} 3. 1. 7. 1)$$

構造(a)における主な相互作用は流体粒子流体粒子間および流体粒子剛体の間の相互作用であった(図 3.1.7.2)。これは2つの剛体分子が流体粒子によってよく分離されているためである。 構造(a)ではせん断流による大きな剛体の整列が不完全で、残りの流体粒子の運動を妨げ、系全 体が固体のような構造となる。(a)のせん断流内の粒子はクラスター化する傾向があり、速度勾 配方向およびせん断帯内に層状構造を形成していた。同じ層内の粒子間の相対距離は一定のま ま固体のような構造をとる一方で、各レイヤーが下のレイヤーの上を滑っていた。この固体状構 造(a)により速いせん断速度を適用すると、剛体球が整列し、流体粒子が自由に移動できる空間 が生まれ、系は液体状構造(b)となった。この解釈は、図 3.1.7.2 に示す粘度への寄与率と一致している。

レイノルズ数Re = $\rho LU/\eta = \rho L^2 \dot{\gamma}/\eta$ から、代表長さ L_{small} の粒子の代表せん断速度 $\dot{\gamma}_{small}$ でおき るダイナミクスは、代表長さ L_{large} の粒子の代表せん断速度 $\dot{\gamma}_{large} = (L_{large}/L_{small})^2 \dot{\gamma}_{small}$ と類似 する。したがって、より大きな球状剛体が特定のせん断速度で整列、凝集、拡散などの特徴的な 挙動を示す場合、より小さな流体粒子も同様に速いせん断速度で同じの挙動を示している。より 速いせん断速度が立体構造(b)に適用されると流体粒子が整列し始め、系がせん断速度(c)で再 び固化する。したがって、構造(a)、(b)、および(c)にわたる粘度変化の原因は、粒子サイズ の違いに起因する特徴的な運動、ここでは整列の開始せん断速度の違いである。大きな剛体のス ケールが小さな流体粒子のスケールの 3.7 (= 1.068 nm / 0.286 nm) 倍であると仮定し、大き な剛体の整列がせん断速度(b)で完了したとすると、小さい流体粒子はせん断速度(b)の 3.7 ²倍であるせん断速度(d)で終了すると考えられる。

(e)から(f)の粘度の平坦領域が長く続いた後、系の粘度は点(g)で10²倍程度まで急激に増加 した。この粘度上昇の主な原因は図 3.1.7.2 に示すように剛体球間の相互作用である。剛体球 は高いせん断速度で整列する傾向があるにもかかわらず、流体粒子によって引き起こされる摂 動によりわずかに速度勾配の方向へはみ出す。その後せん断により、もう一つの剛体球を追い越 すように強いられる。高せん断速度で形成されるせん断帯域幅は狭く、剛体球が反発相互作用を 感じることなく互いにすり抜けることは不可能である。その結果、図 3.1.7.3 に示すように、 一方の剛体が他方の剛体に衝突し隙間に割り込んでいた。この過程には剛体間の衝突と摩擦が 含まれている。一般に個々の剛体球はせん断によって回転するが、この過程では剛体球間の相互 作用表面は同じ原子で構成され変わらなかった。したがって、剛体球間に強い静摩擦が存在した と考えられる。



図 3.1.7.3 せん断速度 (g) $\dot{\gamma} = 2.2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ での構造スナップショット。 灰色の構造とオレンジ色の点はそれぞれ剛体球と流体粒子を示す。

図 3.1.7.4 は、剛体球の重心間の速度勾配方向(y)の距離の分布を示しており、y方向の重な りを表す。 $\Delta y=0$ は、両方の球状剛体が同じせん断バンドに属することを意味し、 $\Delta y=0.5$ nm は 速度勾配方向に最も分散した状態に相当する。(a)(b)および(c)では、最もよく現れた状態は $\Delta y=0$ であり、完全に整列した構造を示す。(a)では $\Delta y=0.2$ nm に2番目のピークがあり、(b) では減少していた。これは、せん断による系の整列が立体構造(a)では不完全であり、(b)で は達成され、結果として粘度曲線のせん断粘度低下が生じたことを示唆する。せ粘度増加後(c) では $\Delta y=0.2$ のピークは回復し、構造(a)の分布とよく似ていた。この類似性は、圧力テンソル P_{xy} が(a)と(c)で同じことを反映しており、その粘度は固体様状態を示している。(g)では Δy の 分布はほぼ均一であり、せん断による剛体球の大きな乱れを示している。図 3.1.7.3 に示すよ うにある剛体球は $\Delta y\sim0.5$ でもう一方の剛体球に割り込んでいった。



図 3.1.7.4 剛体球の重心間の速度勾配方向(y)の距離の分布と、特徴的な*Δy*= 0、0.2、0.5 nm についての構造。

ペクレ数はシアシックニング現象における臨界せん断速度を説明するための有用な指標である。剛体球と流体粒子は両方とも系の体積の半分を占めるため、溶質と溶媒、またはその逆の溶 媒と溶質のように捉えることができる。剛体球が直径~1 nm の代表長さをもつ溶質であるとす ると、(g) $\dot{\gamma} = 1 \times 10^{11} s^{-1}$ でのペクレ数は約 5 であった。逆に、流体粒子を代表長さ 0.57 nm の溶質と考えると、(b) $\dot{\gamma} = 6 \times 10^7 s^{-1}$ でのペクレ数は約 4 と近い値を得た。これらの値は溶質 の相対的なダイナミクスを捉えていると考えられ、シアシックニング流体を議論に重要である。

3.1.7.3 まとめ

非平衡分子動力学シミュレーションを実施し、一つの系で 2 つのシアシックニング現象を観察した。1つ目のシアシックニング現象は、固液相転移に似た剛体球の整列度の変化に由来した。 2つ目のシアシックニング現象は、剛体球間の衝突と摩擦から生じていた。いずれのシアシックニング現象もシアシニング流体領域と、それに続くニュートン流体領域の後に現れた。本研究をもとにさまざまなせん断速度における粘度を制御・調整した新しいサスペンションの設計の道が開けると考えられる。

- [1] 武田理香、他「ダイラタンシー性高分子水溶液の粘度上昇特性に関する研究」、神奈川県産 業技術センター研究報告 20,11-14 (2014)
- [2] Patrick A. Bonnaud, Hiroshi Ushiyama, Syogo Tejima and Jun-ichi Fujita J. Phys. Chem. B, 125, 6930-6944 (2021)
- [3] Jono, R., Tejima, S., Fujita, J-I., Microstructure of the Fluid Particles around the Rigid Body at the Shear-thickening State toward Understanding of the Fluid Mechanics, Sci. Rep., 11, 24204 (2021)
- [4] Fukushima, Takanori, et al. "Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes." Science 300.5628 (2003)
- [5] 福島孝典, 「単層カーボンナノチューブとイオン性液体からなる複合材料」, 日本複合材 料学会誌, 30, 1, 10-15 (2004)
- [6] Bermúdez, María-Dolores, et al. "Ionic liquids as advanced lubricant fluids." Molecules 14.8, 2888-2908 (2009)
- [7] Pei, Xiaowei, et al. "Polyelectrolyte grafted carbon nanotubes: Synthesis, reversible phase - transition behavior, and tribological properties as lubricant

additives." Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 46.21 7225-7237 (2008)

- [8] Tatsuya Yamada, Patrick A. Bonnaud, Syogo Tejima, Jun-ichi Fujita, Chem. Phys. Lett. 816 140387-140387 (2023)
- [9] L. Sun, G. Wang, C. Zhang, Q. Jin, and Y. Song, On the rheological properties of multi-walled carbon nano-polyvinylpyrrolidone/silicon-based shear thickening fluid, *Nanotechnology Reviews* 10, 1339 (2021)
- [10] S. Majumdara, R. Krishnaswamyb, and A. K. Sood, Discontinuous shear thickening in confined dilute carbon nanotube suspensions, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 108, 8996 (2011)
- [11] H. A. Barnes, Shear Thickening ("Dilatancy") in Suspensions of Nonaggregating Solid Particles Dispersed in Newtonian Liquids, J. Rheol. 33, 329(1989)
- [12] S. Cranford, H. Yao, C. Ortiz, and M. J. Buehler, A single degree of freedom 'lollipop' model for carbon nanotube bundle formation, *J. Mech. Phys. Solids* 58, 409 (2010)
- [13] H.-C. Tseng, J.-S. Wu, and R.-Y. Chang, Shear thinning and shear dilatancy of liquid n-hexadecane via equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics simulations: Temperature, pressure, and density effects, J. Chem. Phys. 129, 014502 (2008)
- [14] P. Liu, H. Yu, N. Ren, F. E. Lockwood, and Q. J. Wang, Pressure-Viscosity Coefficient of Hydrocarbon Base Oil through Molecular Dynamics Simulations, *Tribol. Lett.* 60, 34 (2015)
- [15] S. J. Marrink, H. J. Risselada, S. Yefimov, D. P. Tieleman, and A. H. de Vries, The MARTINI Force Field: Coarse Grained Model for Biomolecular Simulations, J. Phys. Chem. B 111, 7812 (2007)

3.2 メソシミュレーションによるダイラタント現象および粘弾性体破壊の解明と材料予測

3.2.1 散逸粒子動力学法による PEG 鎖の粘性への寄与考察

高濃度シリカ粒子からなる懸濁液など、ニュートン流体中に剛体球を浸漬した系はシアシックニング現象を起こす系として広く調べられており、我々もその現象解明に寄与してきた。一方で、低濃度シリカ粒子とポリエチレングリコールのような、長鎖状分子によるシアシックニング現象も実験的に報告されているがその発現メカニズムはいまだ想像の域を出ていない。我々が実施したイオン性高分子を対象にした分子シミュレーション(3.1.2節)では、十分な鎖の長さおよび計算時間を確保できず、速いせん断速度での議論にとどまり、高分子鎖に固有な現象の議論はできなかった、そこでこの高分子鎖が粘性変化に及ぼす影響を明らかにするため、散逸粒子動力学法(DPD: Dissipative Particle Dynamics)を用いたメソスケールシミュレーションを行った。散逸粒子分子動力学法は、粒子間の重なりを許すことで大域安定構造への構造変化を容易かつ短時間で実現する分子シミュレーション技法である。

3.2.1.1 解析手法

実験系を模して図 3.2.1.1 の様な構成の beads-spring モデルを用いた。 図 3.2.1.2 のよう に 1139 個の DPD 粒子(S) からなるシリカ粒子(7 個) と 1140 個の DPD 粒子(G) からなる PEG (全 4 分子)を 1 個の DPD 粒子(W) からなる水分子(全 87,402 個)中に配置した。 PEG とシリカ それぞれの DPD 粒子間結合には適当な bond ポテンシャルを適用し、また PEG に対しては変角ポ テンシャルも適用した。DPD 粒子間のソフトポテンシャルパラメータは表 3.2.1.1 の P1~3 のよ うに設定した。



図 3.2.1.1 (左) 1139 個の DPD 粒子 S からなるシリカ粒子 (中) 1140 個の DPD 粒子 G からなる PEG 鎖。(右) 1 個の DPD 粒子 W からなる水分子。



図 3.2.1.2(上) DPD 粒子の構成(下) DPD 粒子と化学組成の対応。

12 5. 2. 1	・1 ロ ヶ	P(C)円 V ·/	_ / / I·	~ / / / /		<u> </u>
	S/S	S/G	S/W	G/G	G/W	W/W
P1	35	25	25	25	26.3	25
P2	35	25	25	25	29.3	25
Р3	35	20	30	25	26.3	25

表 3.2.1.1 計算に用いたソフトポテンシャルパラメータ

それぞれのパラメータセットはモデル系に次のような特徴を与えるための設定であり、水/水 (W/W)相互作用を25としたときの相対的な大小関係だけが意味を持っている。基本的に異種粒 子間は親和的で、PEG/水の粒子対のみ若干排他的(26.3>25)である。P2はPEGどうしが絡み合 い易くなるようPEG/水の相互作用をより排他的(29.3>25)にした。P3はPEGがシリカに吸着し 易くなるようPEG/シリカの相互作用をより親和的(20<25)にした。

3.2.1.2 結果と考察

図 3.2.1.3 にシミュレーションのスナップショットを示した。構造最適化およびせん断速度 が小さいシミュレーション($\dot{\gamma}$ =0.001 τ^{-1})では、P1~3 それぞれのソフトポテンシャル設定をよく 反映した構造が形成された。すなわち P1 ではシリカ/PEG/水の 3 成分がよく混合し、P2 では PEG 同士が凝集する一方で、P3 では PEG がシリカのクラスターに絡まり水はこれらの成分と分離し た。一方、せん断速度が大きくなるにつれこれらの構造的特徴が失われ、P1~3 のどの系も一様 に、シリカクラスターと PEG のバンドルが水に分散された構造へと移行した。この構造は、せん 断速度上昇に伴って PEG が直線状に近づき、他の成分がこれに追随して形成されたことによる。 PEG が直線状になるのはせん断引っ張りによるエネルギー上昇を軽減しようとすることによる。 これらの結果から、DPD 計算の相互作用モデルによってある程度多様な構造を表現でき、せん断 速度に応じた構造変化が観測できることがわかった。



図 3.2.1.3 各ソフトポテンシャルパラメータにおける構造

図 3.2.1.4 にせん断速度に対する粘度の値を示した。低せん断速度領域では粘度がせん断速度 上昇に伴って減少し、高せん断速度領域では粘度が増加する傾向を示した。この粘度の増減は PEGの結合が引き伸ばされることによる結合伸縮エネルギーの増減とよく同期し、これまでに分 子シミュレーションによるイオン性高分子の結果と一致した。



図 3.2.1.4 パラメータセットごとの粘度のせん断速度依存性

続いて、シリカ粒子とポリエチレングリコールからなるいくつかの特徴的な局所構造をモデル 化し粘度を調べた(図 3.2.1.5)。



図 3.2.1.5 ①~③PEG 鎖とシリカ粒子からなる構造モデル④シリカ粒子のみの衝突のモデル。

まずシリカ粒子2つの間に PEG 鎖を配置しシリカ粒子と PEG 鎖の間に相互作用が有るとき① と無いとき②で粘度に違いが生じるかどうかを調べた。②(相互作用無し)は粘度は比粘度で常 に3以下の値を示したが、①(相互作用有り)はせん断流れを横断するように PEG 鎖が並ぶと比 粘度で5以上の値を示した。シミュレーションを続行するとシリカ粒子がせん断流に沿って整 列し粘度が小さくなり、②(相互作用無し)のときと同じ比粘度3以下に落ち着いた。一方③の ようにシリカ粒子を1つと PEG 鎖1本だけが相互作用している場合,瞬間的に比粘度が8以上 になる構造が現れた。この系についてもシミュレーションを続行すると比粘度は最終的に3以 下に落ち着いた。一方で④のように PEG 鎖が無くシリカ粒子が多く充填されており互いに衝突 するような系については比粘度が200を超えたことから、これまで分子動力学法やストークス ダイナミクス方が明らかにしてきたようにシリカ粒子の衝突に関わる粘度上昇が支配的で、散 逸粒子動力学法を用いた計算では鎖状分子の効果は小さいことがわかった。

3.2.1.3 まとめ

PEG 鎖の相互作用による粘度変化を期待した DPD 粒子の動力学シミュレーションを行った。しかし粘度への寄与はシリカ粒子間の衝突の効果が支配的で、PEG 鎖の絡み合いの効果は無視できるという結果を得た。一方で、DPD 粒子は互いに重なり合うことができるポテンシャルエネルギーを持つため、PEG 鎖の絡み合いの効果を過小評価している可能性がある。したがって散逸粒子分子動力学法と全原子分子動力学法の間の時間・空間スケールの動力学法によって高分子鎖の影響を調査するべきであると結論した。

3.2.2 ランジュバンダイナミクス法による PEG 鎖の粘性への寄与考察

3.2.1節で述べた散逸粒子動力学法では、粒子のすり抜けを許すポテンシャルを用いている。 そのため、鎖状分子の絡み合いによる粘度変化を過小評価する可能性があるので、粗視化ランジ ュバン動力学を用いてこの効果を再検証した。

3.2.2.1 解析手法

より実験の時間スケールに近づけるため、系をさらに大胆に粗視化し、溶媒を陽には扱わない モデルにすることで、一辺がサブマイクロメートルサイズのシミュレーションを可能にする粗 視化ランジュバンダイナミクス法プログラムを開発した。系は図 3.2.2.1 に示すような粒子か ら構成される。



図 3.2.2.1 1 億粒子の分子からなる PEG/シリカ水溶液を解析する動力学計 算手法

3.2.2.2 結果と考察

粒子間の吸着・斥力はモース型関数

$$U_{inter} = D(1 - e^{-b(r_{ij} - r_c)})^2 - D$$

(式 3.2.2.1)

を用いて記述した。パラメータDによって粒子間の吸着を制御可能である。各パラメータの設定値を表 3.2.2.1 に示す。

	シリカ/シリカ	シリカ/PEG	PEG/PEG
$D / \text{kcal mol}^{-1}$	0.3~0.4	最適化用パラメータ	0.2
b / Å ⁻¹	0.018	0.8	0.8
r_c / Å	120	6.9	6.9
カットオフ距離	120	12.0	12.0

表 3.2.2.1 計算に用いたソフトポテンシャルパラメータ。

ここで定義した粒子を用いて、シリカ粒子 400 個と分子量 500kの PEG 鎖 8 本からなる図 3.2.2.2 に示したような系を構築した。



図 3.2.2.2 シリカ粒子に PEG 鎖が絡まった分子構造

目標となる1億分子の系を扱うためにプログラムの実行時間の詳細時間測定・並列化効率などの高度なチューニングを実施した(図 3.2.2.3)。

- ■アルゴリズム(粒子検索など)の効率化、無駄の削除、
- ■省メモリ化、データへの高速化アクセス化
- Hybrid 並列化(MPI+0penMP)と大規模計算
- ■筑波大学計算科学研究センター スパコン Cygnus を活用

により高速化を実現し従来では到達できていないミリ秒レベルのせん断シミュレーションに対して、1000x1000x1000程度の分子を対象とした時間発展動力学シミュレータを実現した。



図 3.2.2.3 (左) 並列計算の高速化の結果(右) プログラム中の処理ルーチン毎の時間分析

その結果、シリカ粒子/PEG 間の吸着度合いを表すパラメータDを様々なケースで試して、粘性を計算した結果、シリカ粒子/PEG の絡み合いを増大させた系から、粘度の全体的な上昇を確認した。さらに PEG の絡み合いを実現するため、左右方向と上下方向のせん断を切り替えた長時間 シミュレーションを行った結果、図 3.2.2.4 に示したようにある時間領域では1桁程度粘度が 上昇することを見出した。



図 3.2.2.4 せん断を上下左右に切り替えたときの粘度の時間変化。

3.2.2.3 まとめ

大規模計算の結果、鎖状分子によって粘性が変わる可能性が示された一方で、大きな粘度変化や その起源を解析するには大規模なシミュレーションが求められることが、より積極的なスパコ ンの活用の検討が必要と結論した。

3.2.3 高分子粗視化鎖モデルによる低体積分率シリカ粒子と長鎖 PEG 鎖の系におけるシアシッ クニングの仕組みの探求

先行研究において、低体積分率(8~12vo1%)のシリカ粒子と長鎖 PEG(分子量 5×10⁵,重量分率 0.3~0.8 wt%)及び水の混合液では、せん断速度 10⁰~10²[1/s]付近で急激なシアシックニングが 得られており(図 3.2.3.1(A)(B)(C))、これはシリカ粒子間で PEG 分子が引き伸ばされることに よって生じると説明されている[1]。



図 3.2.3.1 (A)シリカ粒子の体積分率を変化させた場合の粘度曲線の測定値。 (B)長鎖 PEG の重量分率を変化させた場合の粘度曲線の測定値。(C)本 プロジェクトにおける筑波大グループの測定値。(A)、(B) は、文献[1]より引用した。

先行研究におけるシアシックニングの説明の概略は、図 3.2.3.2の様である。まず、静止状態で は、PEG分子はランダムコイル状態をとり、一つ、または、近接した少数個のシリカ粒子の表面 にまとわりつき、複合体を形成している。この複合体からは、PEG鎖の一部分がほつれたように 飛び出ている。そして、このほつれた部分は、熱運動しながら確率的に他の複合体中のシリカ粒 子表面に吸着(その速度定数 k_a)、及び、解離(その速度定数 k_d)を繰り返している。吸着部分が熱 運動で自然に解離する平均解離時間は、 $\tau_d = 1/k_d$ で表される。さらに、ほつれ部分が熱運動によって他の複合体に吸着できる距離の限界を d_{lim} とし、近接する平均粒子間距離を d_{ss} で表す。する と、 d_{lim} と d_{ss} が大体同じ大きさの場合、系のせん断に伴って、吸着状態にあるほつれ部分の引き 伸ばしが d_{lim} に達するまでの平均時間 τ_t は、せん断速度を $\dot{\gamma}$ として、おおよそ $\tau_t = 1/\dot{\gamma}$ [s] で表さ れる(d_{lim} 及び d_{ss} には依存しない)。低せん断速度領域では、 $\tau_d < \tau_t$ となり、別の複合体に吸着し ているほつれ部分は、限界距離を超えて引き延ばされる前に熱運動によって自発的に解離し、近 傍の別の複合体へ吸着する過程を繰り返す(図 3.2.3.2(A))。一方、高せん断速度領域では、 $\tau_t < \tau_d$ となり、ほつれ部分は自発的な解離の前に、 d_{lim} を超えて引き伸ばされ、粒子間に大きな引力 を及ぼす。この引力が、系の応力を増大させ、粘度の上昇として観察される(図 3.2.3.2(B))。



図 3.2.3.2 低いせん断速度において、PEG+シリカ粒子複合体から飛び出た PEG 鎖の一部分が、他のシリカ粒子表面に吸着する様子。(A)低せん断速度では、 ある PEG+シリカ粒子複合体の近傍を他のシリカ粒子が通過する時間 τ_t よりも、 吸着箇所が乖離する時間 τ_d の方が短いので、PEG 鎖の引き伸ばしが生じない。 (B)高せん断速度では、 τ_t が τ_d より短くなり、PEG 鎖の引き伸ばしが生じ、応力 を生み出す。

以上の説明から、計算機シミュレーションにより得られた結果を可視化し、シアシックニングの仕組みを解明するために役立つことが分かる。しかしながら、この長鎖 PEG+シリカ粒子+水の 複合系のシアシックニングを対象とした分子シミュレーションを行うことでことは困難である。 実際、少数個のシリカ粒子を含むだけでも系のサイズは一片 40nm を超え、また、実験で観察さ れるτ_dは秒のオーダーであり、分子シミュレーションを適用できる範囲ではない。

そこで本研究では粗視化シミュレーションを取り入れた。近接したシリカ粒子と1本の PEG 分子のみの状態に着目し、粗視化モデルの理論構築、シアシックニングのシミュレーションを実施し、PEG の引き伸ばしによる粘度上昇の理論的解析を行なった。

3.2.3.1 解析手法

本研究では、以下を想定し、シミュレーション系を構築した。

◆想定1:直径8nmのシリカ粒子懸濁液は、粒子間の引力によってシリカ粒子の多量体を形成する(3.2.4節、及び、実験パート)が、この多量体の形成はシミュレーションを複雑にする。そこ で本研究では簡単のため、直径8nmの単分散のシリカ粒子系を想定する。 ◆想定2: 低せん断速度状態で単分散であるシリカ粒子は、シアシックニング後も単分散を維持し、粒子間隔も変化しないと想定した。直径 8nm のシリカ粒子懸濁液系の SAXS スペクトルの 測定結果は、この想定と一致している(3.2.4節,実験パート)。

◆想定3:PEG で架橋された場合でも、シリカ粒子間の流れ方向の相対速度は変化しないと想定 する。2粒子のみが存在する場合では、2粒子間を PEG が架橋して引き伸ばしが生じた場合、二 つの粒子のy座標を揃える力が働き、結果として2粒子間の相対速度は消失し、PEG の引き伸ば しは解消し、系に与える応力も消失すると考えられる。実際には、粒子は多数存在し、それらの 粒子間に一様に架橋が生じ、系全体がネットワークを形成する(パーコレーションを生じる)た め、応力の消失は生じないと想定した。

◆想定4: PEG 分子は一つの粒子表面にまとわりついており、この PEG 鎖の一部分が粒子表面から飛び出てフラフラしている。さらに、飛び出た PRG 鎖の先端が、近傍の別のシリカ表面に到達することができ、一時的に吸着できると想定する。

以上の想定をふまえ、次のような粗視化モデルを考えた(図 3.2.3.3)。まず、x軸を流れ方向、 y軸を速度勾配方向とする一様なせん断流れを想定し、シミュレーション系は、z = 0の二次元面 のみを考慮する。系の原点 $r_{G} = (0,0,0)^{T}$ には、半径 $R_{S} = 4 \text{ nm}$ のシリカ粒子が固定されている(以 降、固定側粒子と呼ぶ)。また、z = 0かつy = Lの直線上には、間隔 $d_{ss} = 20 \text{ nm}$ でシリカ粒子 ($-\infty < i < \infty$)が並び、全て一様な速度 $v_{x} = d_{ss}$ ýで移動している(以降、移動側粒子と呼び、i番目 の粒子座標を r_{i} で表す)。また、固定側シリカ粒子には1本のPEG分子が吸着し、その1部分がほ つれて飛び出ているとする。その飛び出た部分の先端を、他の粒子表面に吸着できるPEG 鎖先端 部位として、半径 $R_{p} = 2 \text{ nm}$ の粒子(以降、先端粒子と呼び、その座標を r_{p} とする)で表し、シミュ レーション中に考慮する。この先端粒子は、ほつれて飛び出た PEG 鎖(以降、連結 PRG 鎖と呼ぶ) を介して、固定側粒子と繋がっていると想定する。



図 3.2.3.3 (A) 現実的な懸濁液中の PEG 分子とシリカ粒子の様子。(B)本研究 で用いる粗視化鎖モデル。

先端粒子に働く力Fpを次の式で表す。

$$F_{\rm p} = \left(\sum_{i=-\infty}^{\infty} F_{i,\rm p}\right) + F_{\rm G,p} + F_{\rm c,p}$$

(式 3.2.3.1)

ここで、 $F_{i,p} = F_{i,p}n_{i,p}$ はi番目の移動側粒子が先端粒子に及ぼす力であり、 $F_{G,p} = F_{G,p}n_{G,p}$ 、及び、 $F_{c,p} = -F_{c,p}n_{c,p}$ は、それぞれ、固定側粒子、及び、連結 PEG 鎖が先端粒子に及ぼす力である。ここ で、 $n_{i,p} = r_{i,p}/r_{i,p}$ 、 $n_{G,p} = r_{G,p}/r_{G,p}$ 、 $n_{c,p} = r_{c,p}/r_{c,p}$ 、また、 $r_{i,p} = r_p - r_i$ 、 $r_{G,p} = r_p - r_G$ 、 $r_{c,p} = r_p - r_G$ である。先端粒子、及び、シリカ粒子の間の立体斥力、及び、吸着の引力を表す $F_{i,p}$ 、及び、 $F_{G,p}$ 、 は、次式で表した。

$$F_{X,p} = \begin{cases} 1000 \text{ pN} & \text{for } r_{X,p} < R_{sp} \\ -E_{X,p}/0.6nm & \text{for } R_{sp} \le r_{X,p} < R_{sp} + d_{a} \\ 0 \text{ pN} & \text{for } R_{sp} + d_{a} < r_{X,p} \end{cases}$$

(式 3.2.3.2)

ここで、 $R_{sp} = R_s + R_p$ 、X = i or G、 $E_{i,p} = 10k_BT$ 、 $E_{G,p} = 14k_BT$ 、T = 300 [K]である。 d_a は、引力 が及ぶ範囲を表し、 $d_a = 0.6 [nm]$ を使用した。また、 $F_{c,p}$ として Worm-Like Chain モデルを用い、 次式で表した。

$$F_{\rm c,p} = \frac{k_{\rm B}T}{A} \left\{ \frac{1}{4} \left(1 - \frac{r_{\rm c,p}}{L} \right)^{-2} - \frac{1}{4} + \frac{r_{\rm c,p}}{L} \right\}$$

(式 3.2.3.3)

ここで、L = Nl、N = 2000、l = 0.4 nm、及び、A = 0.5 nm用いた。

系の時間発展は次式で計算した。固定側粒子の座標は常に原点に位置する。また、i番目の移 動側粒子の座標は、次式で表した。

$$r_i(t) = (id_{ss} + v_x t, L, 0)^{\mathrm{T}}$$
(式 3. 2. 3. 4)

先端粒子の座標は、ブラウン動力学法を用いて、以下のように時間発展を計算した。

$$r_{\rm p}(t + \Delta t) = r_{\rm p}(t) + \frac{D_{\rm p}\Delta t}{k_{\rm B}T}F_{\rm p} + \sqrt{2D_{\rm p}\Delta t} \cdot r_{\rm p}^{\rm B}$$

(式 3.2.3.5)

ここで、 $D_p = k_B T / (6\pi \eta_0 R_p)$ 、及び、 $\eta_0 = 0.1 [Pa \cdot s]$ を用いた。また、 $r_p^B = (x_p^B, y_p^B, 0)^T$ であり、 x_p^B 、及び、 y_p^B は、それぞれ、平均 0、標準偏差 1 の正規分布乱数である。系の応力は、PEG 鎖の引き 伸ばし由来成分のみを、近似的に次式で考慮した。

$$\sigma_{yx} = \frac{1}{V} d_{\rm ss} \big(F_{\rm c,p} \big)_x$$

(式 3.2.3.6)

ここで、 $(F_{c,p})_x$ は $F_{c,p}$ のx成分であり、 $V = d_{ss}^3$ を用いた。最終的に、絶対温度T = 300 [K]、時間刻 み $\Delta t = 0.01 d_a / 6 D_p$ を用い、様々なせん断速度 $\dot{\gamma}$ において粗視化モデルのシミュレーションを実行 した。そして、 σ_{yx} の時間平均値(σ_{yx})を求め、各 $\dot{\gamma}$ における系の平均粘度を $\eta = \langle \sigma_{yx} \rangle / \dot{\gamma}$ で評価した。

3.2.3.2 シミュレーション結果

粗視化モデルを用いたシミュレーションの結果として得られた粘度曲線には、先行研究と同様のシアシックニング、及び、それに引き続くシアシニングの発生が確認できた(図3.2.3.4(A))。せん断速度が小さい領域では、先端粒子は固定側粒子に吸着した状態が多く、稀に移動側粒子に吸着してもすぐに解離し、連結鎖がdssを大きく超えて引き延ばされる状況はほとんど見られなかった(図3.2.3.4(B))。せん断速度の増大とともに、連結鎖の引き伸ばしが生じる頻度が大きくなった。十分にせん断速度が大きい状態では、連結鎖が引き延ばされた状態が継続し、大きな粘度を示した(図3.2.3.4(C))。

このシアシックニングの過程を詳しく調べると、粘度の上昇には二つの要素、すなわち、(1) シリカ粒子間で PEG 鎖が引き伸ばされること、及び、(2)先端粒子が固定側粒子、及び、移動側 粒子のどれかに吸着している状態の割合、それぞれ、 p_f 、及び、 p_m の比 p_m/p_f の増大、である。 シミュレーション結果を詳しく解析することで、(2)の過程は、以下のような仕組みで生じてい ることがわかった。まず、近傍の移動側粒子に吸着した先端粒子は、自発的な解離時間 τ_d までの 間に、移動側粒子に引きつられて d_{ss} の何倍もの距離を移動し、その結果、連結鎖は引き延ばされる。その後、先端粒子は熱運動で移動側粒子から解離し、連結鎖の復元力により固定側粒子の方へ引き寄せられる。しかし、その移動途中に、熱運動により別の移動側粒子に再び吸着する。そして、移動側粒子と共に移動し、連結鎖は再び引き延ばされる。結果として、先端粒子は固定側粒子周辺に戻ることなく吸着解離を繰り返し、 p_m/p_f は増大し、連結鎖は引き延ばされたままとなるのである。

この要素(2)は、先行研究では注目されてこなかった。そこで本研究では、粗視化モデルのさらに簡略化して解析解を導き、*p*m/*p*fの増大がシアシックニングに与える影響を調べた。



図 3.2.3.4 (A)粗視化モデルを用いたせん断シミュレーションの結果として 得た粘度曲線。(B) 低せん断速度領域にてシアシックニングが生じていない 状態における系の様子。(C) 高せん断速度領域にてシアシックニングが生じ ている状態における系の様子。

3.2.3.3 解析的モデル

シアシックニングの仕組みをより詳しく理解するため、粗視化モデル系を、先端粒子の吸着状態の遷移グラフに置き換え、系の状態間遷移を解析した。まず、先端粒子が固定側粒子に吸着している状態をP₆で表す。また、先端粒子の x 座標が、 $d_{ss}(l-0.5) \leq x < d_{ss}(l+0.5)$ の範囲で移動側 粒子に吸着している状態をP_nで表す(ここで、n = (N+1)/2 + lである)。図 3.2.3.5(A)に、N=7の 場合を例として、系の状態を黒丸で表し、その状態間の遷移速度定数を示した。P₁~P₇は、先端 粒子の結合状態を表しているのであって、シリカ粒子そのものを表現しているのではない。P₆→ P_{(N+1)/2}遷移は、先端粒子が固定側粒子から解離し、最近傍の移動側粒子に吸着する過程に対応し、 その速度定数を k_a で表す。同様にして k_d は、P_{(N+1)/2}→P₆遷移の速度定数である。P_n→P_{n+1}遷移は、 先端粒子が移動側粒子に吸着したまま距離 d_{ss} だけ運ばれる過程に対応に対応し、その速度定数 を k_R で表す。P_{n+1}→P_n遷移は、先端粒子が移動側粒子から解離し、x軸の負の方向に存在する隣の 移動側粒子に再吸着する過程に対応し、その速度定数を k_L で表す。移動側粒子間での解離と再吸 着の過程を P_{n+1}→P_n遷移に押し込めることは、かなり荒いモデル化であるが、現象の本質を失う ことはない。



図 3.2.3.5 (A) 粗視化モデルの近似的な解析解を導くための状態遷移図。(B) 状態遷移図を用いて計算したシアシックニングを示す粘度曲線の、C 値依存 性。

系が状態 P_xにある確率を p_xとすると、以下の連立方程式が得られる。

$$\begin{cases} 0 = -k_R p_1 + k_L p_2 & \text{for } \text{ the } \mathbb{P}_1 \\ 0 = k_R p_{i-1} - k_L p_i - k_R p_i + k_L p_{i+1} & \text{for } \text{ the } \mathbb{P}_i \ (i \neq 1, j, \text{or } N) \\ 0 = k_R p_{N-1} - k_L p_N & \text{for } \text{ the } \mathbb{P}_N \\ 0 = k_R p_{j-1} - k_L p_j - k_R p_j + k_L p_{j+1} + k_a p_G - k_d p_j & \text{for } \text{ the } \mathbb{P}_j \\ 0 = k_d p_j - k_a p_G & \text{the } \mathbb{P}_G \end{cases}$$

(式 3.2.3.7)

ここで、j = (N+1)/2を用いた。さらに、 p_x の総和が1であるという条件を加えると、上記の連立方程式は解析的に解くことができ、 p_x は次式で表される。

$$p_1 = \left\{\frac{1-r^n}{1-r} + Cr^{j-1}\right\}^{-1}$$
(式 3. 2. 3. 8)

 $p_i = p_1 r^{i-1}$ (式 3. 2. 3. 9)

$$p_{\rm G} = p_1 C r^{J-1} \tag{$\pi 3.2.3.10$}$$

ここで、 $r = k_{\rm R}/k_{\rm L}$ 、及び、 $C = k_{\rm d}/k_{\rm a}$ である。さらに、系に働く応力を次式で与えた。

$$\sigma_{yx} = \sum_{n=1}^{N} \frac{1}{V} d_{ss} F_{nx} p_n$$

(式 3.2.3.11)

ここで、 $V = d_{ss}^{3}$ 、 $F_{nx} = F_{n}\cos\theta_{n}$ 、 $\cos\theta_{n} = x_{n}/d_{PEG}$ 、 $F_{n} = k'd_{PEG}$ 、 $d_{PEG} = \sqrt{d_{ss}^{2} + x_{n}^{2}}$ 、及び、 $x_{n} = d_{ss}(n-j)$ である。最終的に、N = 7、 $d_{ss} = 20$ [nm]、 $k_{d} = 1$ [s⁻¹]、 $k' = 10^{-6}$ [N/m]、 $k_{L} = 1$ [s⁻¹]、及び、 $k_{R} = k_{L} + \dot{\gamma}$ 、を用いて、様々な $C = k_{d}/k_{a}$ の値について粘度曲線を計算した。その結果、シ

アシックニングが顕著に生じる状況から、ほとんど生じない状況までの一連の粘度曲線が得ら れた(図 3.2.3.5(B))。

図 3.2.3.5(B)を解析した結果、シアシックニングに必要な条件が、以下のようにまとめられた。まず、低せん断速度領域においては、先端粒子が移動側粒子よりも固定側粒子によく吸着し、 PEG間の引き伸ばしがほとんど生じない状況が必要である。これにより、低せん断速度領域での 粘度は十分に小さくなる。もし、低せん断速度領域でPEG鎖が移動側粒子に吸着する状況が多い と、それによって系の粘度が大きくなってしまい、引き続くシアシックニングが明瞭に出現しな くなる。

次に、高せん断速度側において、PEG の引き伸ばしとそれに付随する移動側粒子間での解離と 再吸着の繰り返しが生じることが必要である。吸着が固定側粒子側に偏り、PEG が引き伸ばされ ている状態の割合が小さい場合、PEG の引き伸ばしによる大きな応力が生じても、粘度の時間平 均は小さなものとなってしまう。移動側粒子間で PEG の解離と再吸着が繰り返されると、固定側 粒子への吸着がほとんど生じなくなり、結果として粘度の時間平均が大きいものとなる。

3.2.3.4 まとめ

本研究では、長い PEG 鎖とシリカ粒子の懸濁液が生じるシアシックニングについて、非常に簡易的な粗視化モデルを用いた粘度曲線のシミュレーションを行った。実験と大きく違わないパラメータを用いて粘度曲線を計算したところ、シアシックニングが示された。さらに、その仕組みをより詳細に調べるため、粗視化モデル系の状態間遷移図を作成し、解析的に粘度曲線を計算した。その結果、パラメータC = k_d/k_aを変化させるだけで、シアシックニングが顕著に生じる状況から、ほとんど生じない状況までの一連の粘度曲線が得られた。

本研究の結果は、シアシックニングの仕組みに関して、先行研究で言及されているシリカ粒子 間の PEG 鎖の引き伸ばし以外に、以下の二つの点が重要であることを明らかにした。一つは、低 せん断速度側で、PRG 鎖が一つのシリカ粒子の周りにまとわりついて、単なるシリカ粒子の単分 散懸濁液の如く振る舞い、低い粘度を実現することである。もう一つは、高せん断速度側で、引 き伸ばされた PEG 鎖が移動側粒子間の間で解離吸着を繰り返し、単なるシリカ粒子の単分散懸 濁液の如く振る舞う状態を取らなくなることである。

本モデルの作成には大胆な仮定を含むが、再現された粘度曲線は、シアシックニングの仕組み の一端を良く捉えていることを示している。本研究で明らかとなった知見を粗視化シミュレー ションや分子シミュレーションの実行時に適用することによって、より詳細なモデルを用いた シアシックニングの解明が進むと考えられる。

3.2.4 ストークス動力学シミュレーションによる高体積分率のシリカ粒子懸濁液におけるシ アシックニングの仕組みの探求

高体積分率の球状シリカ粒子のエチレングリコールへの懸濁液は、せん断速度(ŷ)の増大に伴う見かけ粘度(η_{app})の増大を示すシアシックニング流体(STF)である。先行研究では、高強度の 繊維布にこの懸濁液を染み込ませた衝撃吸収材の開発が報告されている。本プロジェクトでも また、この懸濁液が示すシアシックニング現象を利用した耐衝撃材料開発が行われた。そのた め、含 STF素材開発の基礎的研究として、この懸濁液のシアシックニングの仕組みの解明は非常 に重要である。

本プロジェクトでは、住友電工、及び、筑波大学により、この懸濁液の粘度と X 線小角散乱 (SAXS) スペクトルの同時測定が行われ、シアシックニングの生起に伴うスペクトル変化が測定さ れた(図 3.2.4.1)。(A)シリカ粒子濃厚懸濁液を封じたレオメーターを回転させながら X 線ビー ムを照射することで、せん断流れのある状態での粘度と X 線小角散乱(SAXS) スペクトルの同時 測定を行うことができる。計測した SAXS スペクトルには、懸濁液内部のシリカ粒子の配置に対 応する情報が含まれている。(B)本研究で用いたシリカ粒子の粒径分布幅は十分に小さく、その ため整列した配置を取りやすい。この整列した配置の 2 次元 SAXS パターンには、整列した粒子 配置に対応した六方格子状のスポットが現れる。(C)粒子が乱雑に配置している場合、スポット は現れず、球状粒子自体が持つ SAXS パターン(粒子形状因子)が卓越する散乱が観察される。

このスペクトル変化は、シリカ粒子の配置の変化に対応して生じているため、スペクトルを解 析することで、シアシックニングの原因に迫ることができる。

実験で得られた SAXS スペクトルを解析する一つの手法として、シミュレーションを用いて懸 濁液中の粒子配置を再現し、その粒子配置から SAXS スペクトルを計算して実験結果と照合する という手法が考えられる。この懸濁液系で用いられるシリカ粒子の直径はおよそ 500nm 程度で あるため、溶媒を連続的な流体、シリカ粒子を剛体球と見なした巨視的な(マクロな)シミュレー ション手法が適する。マクロなシミュレーションでは、現象のモデル化にともなって様々な相互 作用や設定を、研究の遂行過程で追加することが多い。これらの必要性を考慮すると、汎用的な シミュレーションパッケージの利用は困難が多く、プログラムの自主開発が望まれる。

そこで本研究では、ストークス動力学(SD)法に基づいたせん断流れ下でのシリカ粒子分散液の シミュレーションプログラムの開発を行った。さらに、シミュレーション結果を用いて SAXS パ ターンを計算し、γη_{app}曲線と SAXS スペクトルの同時再現を行い、この懸濁液系のシアシック ニングの仕組みの解明を行った。

また、耐衝撃材開発の観点から、せん断速度を突然与えた場合の時系列変化を確認する必要が ある。実験では、レオメーターを静止した状態から突然回転させることで、せん断速度を急激に 変化させた SAXS スペクトルの測定が行われた。本研究では、このような実験におけるシアシッ クニングの生起の様子を調査するため、この実験に対応する SD シミュレーションを行い、SAXS スペクトルの時系列変化の計算も合わせて行った。

なお、Seto と Mari らの先行研究[2]において、この懸濁液のシアシックニングの仕組みを説 明する枠組みとして、粒子表面間の斥力、及び、接触摩擦力を取り入れたストークス動力学(SD) シミュレーションが提唱され、γ¬η_{app}曲線の再現を通してその妥当性が検証されている。本研究 では、これらの研究結果を参考にした。



図 3.2.4.1 シリカ粒子濃厚懸濁液の X 線小角散乱 (SAXS) スペクトル測定

3.2.4.1 解析手法

溶媒分子よりも溶質分子の大きさがはるかに大きい場合、溶媒を連続的な流体とみなすこと ができる。さらに、溶質分子を弾性体や剛体と近似し、粒子懸濁液の本質を損なわないような 様々な近似を導入することによって、分子シミュレーションでは実行困難な大規模系の長時間 シミュレーションを可能とするストークス動力学法が開発されてきた。ここではまず、ストーク ス動力学法の導出について概説した後、シリカ粒子懸濁液に特有な相互作用を導入してシアシ ックニングの再現シミュレーションを行う手順を説明する。

流体の粘度が高く、また、流速が遅い場合、流体の慣性運動は粘性の効果と比較してほとんど 無視できる。レイノルズ数 *Re* は、この状況を評価する良い無次元数である。図 3.2.4.2(A)に示 すように、直径 1µmの粒子が粘度 16mPa のエチレングリコールに懸濁されている系に 10³[1/s] のせん断速度が与えられている場合、*Re* は 6.9×10⁻⁵ << 1 となり、流体の慣性運動はほとんど 無視できることがわかる。この場合、非圧縮の流体の運動を表現するナビエーストークス方程式 に関して、図 3.2.4.2(C)に示すストークス近似が成り立つ。粒子側についても、*Re* と同様の無 次元数を考えることができ、これはストークス数 *St* と呼ばれる。直径 1µm で比重 2 の粒子が粘 度 16mPa のエチレングリコールに懸濁されている系に 10³[1/s]のせん断速度が与えられた場合、 *St* = 6.9×10⁻⁶ << 1 となり、粒子の慣性運動がほとんど無視できることがわかる(図 3.2.4.2(B))。この場合、粒子の慣性運動を考慮せず、粒子に働く流体力学的相互作用と外力の みを用いて、粒子の軌跡を計算することが可能となる。



図 3.2.4.2 非圧縮のナビエーストークス方程式のから、ストークス近似の方 程式を導出する過程。説明の簡単化のため、粒子の角速度、及び、粒子に働く トルクに関しては省略した。

図 3.2.4.3 に解説するように、ストークス近似の範囲では、系の境界表面 (別の言葉で言えば、 粒子表面と無限遠) での速度場を全て定めると、境界内部の速度場u(r)が一意に定まるという性 質がある。流体中の粒子表面について一般的に想定される粘着境界条件を想定することで、粒子 表面の速度場u(r)は粒子の速度vと角速度 ω の関数となる。また、粒子に働く力FとトルクTは、 その粒子表面の応力 $\sigma(r)$ の表面積分で表されるこの粒子表面の応力 $\sigma(r)$ は、速度場u(r)から計算 できる。その結果、v及び $\omega \rightarrow u(r) \rightarrow \sigma(r) \rightarrow F$ 及びTの順序だった関係を通して、粒子の速度 vと角速度 ω は、粒子に働く力FとトルクTの関数で表される。

しかしながら、v及び $\omega \rightarrow u(r) \rightarrow \sigma(r) \rightarrow F$ 及びTの計算を真正面から取り組むには、メッシュに区切った流体運動の直接計算等が必要であり、その計算量は大きい。そこで用いられるのが、ストークス近似の方程式の線形性、2粒子間の解析解、及び、力加算近似である。ストークス近似の方程式の線形性を考慮すると、粒子 1 及び粒子 2 の速度 $v_1 = (v_{1x}, v_{1y}, v_{1z})^T$ 及び $v_2 = (v_{2x}, v_{2y}, v_{2z})^T$ は、粒子 1 及び粒子 2 に働く力 $F_1 = (F_{1x}, F_{1y}, F_{1z})^T$ 及び $F_2 = (F_{2x}, F_{2y}, F_{2z})^T$ と線形の関係にある(図 3.2.5.3)。二つの粒子が球状である場合には、v及び $\omega \rightarrow u(r) \rightarrow \sigma(r) \rightarrow F$ 及びTの一連の過程が解析的に解かれている。その結果、 v_1 及び v_2 と F_1 及び F_2 をつなぐ係数行列(抵抗

テンソルと呼ばれる)の値は、粒子1及び粒子2の半径a₁及びa₂、並びに、粒子間の距離r₁₂から、 多項式を用いて容易に計算できる。さらに多粒子の場合は、2粒子間で計算した抵抗テンソルを 足し合わせて、多粒子系の抵抗テンソルの近似値を計算することができる。このような手法を用 いることで、メッシュに区切った流体運動の直接計算が不要となり、計算時間の圧倒的な短縮が 実現する。この利点のため、ストークス動力学法は、マクロシミュレーションで多用されている。



図 3.2.4.3 ストークス近似の方程式から、ストークス動力学法における時間 発展の方程式を導出する過程。

せん断流れを考慮した球状多粒子分散系(粒子数N)において、力とトルクの両者を考慮したス トークス動力学法の詳細は、以下の通りとなる。まず、i番目(*i* = 1,...,*N*)の粒子の半径を*a_i*、中 心の座標を*r_i*、速度を*v_i*、角速度を*ω_i*で表す。また*v_i*及び*ω_i*を並べた列ベクトルを、それぞれ、 *v* = {*v*₁,...,*v_N*}、*ω* = {*ω*₁,...,*ω_N*}で表す。i番目の粒子に働く流体力学的相互作用による力及びトル クを、*F*_{H,*i*}及び*T*_{H,*i*}とし、*F*_{H,*i*}及び*T*_{H,*i*}を並べた列ベクトルを、それぞれ、*F*_H = {*F*_{H,1},...,*F*_{H,N}} 及び *T*_H = {*T*_{H,1},...,*T*_{H,N}}で表す。また、i番目の粒子に働く流体力学的相互作用以外の力、及び、トルク の総和を*F*_{ext,*i*}及び*T*_{ext,*i*}とし、*F*_{ext,*i*}及び*T*_{ext,*i*}を並べた列ベクトルを、それぞれ、*F*_{ext} = {*F*_{ext,1},...,*F*_{ext,*i*}}及び*T*_{ext,*i*}とし、*F*_{ext,*i*}及び*T*_{ext,*i*}を並べた列ベクトルを、それぞれ、*F*_{ext} = {*T*_{ext,*i*},...,*F*_{ext,*i*}}及び*T*_{ext,*i*}とし、*F*_{ext,*i*}, な並べた列ベクトルを、それぞれ、*F*_{ext} = {*T*_{ext,*i*},...,*F*_{ext,*i*}}及び*T*_{ext} = {*T*_{ext,*i*},...,*T*_{ext,*N*}}で表す。ストークス動力学法では、各粒子に働く力*F*_{ext,*i*} 及びトルク*T*_{ext,*i*}によって生じる加速運動は、粒子に働く粘性抵抗によって瞬時に失われると想定 される。その結果として、粒子に働く粘性抵抗以外の力とトルクの総和*F*_{ext}及び*T*_{ext} と、粘性抵抗 力による力とトルクの総和*F*_H及び*T*_Hは、常に釣り合っていると想定される。

$$0 = \begin{pmatrix} F_{\text{ext}} \\ T_{\text{ext}} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} F_{\text{H}} \\ T_{\text{H}} \end{pmatrix}$$

(式 3.2.5.1)

粒子に働く粘性抵抗力 FH、TH は、粒子座標での背景速度 U、渦度 Ω、及び、変形速度テンソル E を用いて、次式で表される。

$$\binom{F_{\rm H}}{T_{\rm H}} = -\eta \begin{pmatrix} A & \tilde{B} \\ B & C \end{pmatrix} \binom{\nu - U}{\omega - \Omega} + \binom{G'}{H'} E$$

(式 3.2.5.2)

ここで、Aは、3×3行列 A_{ij} より構成される $N \times N$ 行列の抵抗テンソルである。 A_{ij} (ただし $i \neq j$)は、 背景流Uに対するj番目の粒子(その相対速度 $v_j - U(r_j)$)の速度によってi番目の粒子に与えられる 流体力学的な力との関係を表現する。 A_{ii} は、背景流Uに対するi番目の粒子の相対速度 $v_j - U(r_j)$ によって、 $i \neq j$ なる全ての粒子の存在によってi番目の粒子に与えられる流体力学的な力の関係 を表す。 \tilde{B} 、B、CもAと同様の抵抗テンソルである。G'、H'は、それぞれ、 3×3 行列 G'_i 、及び、 H'_i がN個並んだ列ベクトルであり、変形速度テンソルEによって各粒子に与えられる流体力学的 な力を表現する。各抵抗テンソルA、 \tilde{B} 、B、C、G'、H'の計算には、2粒子だけが存在する場合の 抵抗テンソルを足し合わせるという、二体加算近似を使用した。2粒子だけが存在する場合の抵 抗テンソルは、Setoらの論文に準拠した。本研究では、2粒子間の流体力学的相互作用は、近距 離のみの効果が扱われ、粒子間の距離が粒子直径の1.1倍より大きい時には打ち切られた。

現実のシリカ粒子懸濁液においては、粒子間には流体力学的相互作用以外の様々な相互作用 が働く。本研究では、(1)粒子表面間の接触摩擦力(図 3.2.4.4 (B))、(2)シリカ粒子の立体斥力 (この力は、(1)の一部分として扱われた)、及び、(3)粒子表面間の電気二重層斥力(図 3.2.5.4 (A))の相互作用を考慮した。i番目の粒子に働く粘性抵抗力以外の力の総和 *F*_{ext,i} 及び *T*_{ext,i} は、 具体的には次式で表された。

$$F_{\text{ext},i} = F_{\text{rep},i} + F_{\text{c},i} = \sum_{j(j\neq i)} F_{\text{rep},ij} + \sum_{j(j\neq i)} F_{\text{c},ij}$$

(式 3.2.5.3)

$$T_{\text{ext},i} = T_{\text{c},i} = \sum_{j(j \neq i)} T_{\text{c},ij}$$

(式 3.2.5.4)

ここで、 $F_{rep,ij}$ は、粒子iと粒子jの表面間斥力であり、次式で表した。

$$F_{\text{rep},ij} = \begin{cases} -F_{ER} \exp(r_{ij} - a_i - a_j) n_{ij} & \text{for } a_i + a_j \le r_{ij} \\ -F_{ER} n_{ij} & \text{for } r_{ij} < a_i + a_j \end{cases}$$
(式 3. 2. 5. 5)

ここで、 $n_{ij} = r_{ij}/|r_{ij}|$ 、 $r_{ij} = r_j - r_i$ 、および、 $r_{ij} = |r_{ij}|$ であり、 F_{ER} は、粒子表面が接触するときの斥力の最大値を表す。 $F_{c,ij}$ 、及び、 $T_{c,ij}$ は、それぞれ、接触摩擦によって粒子jが粒子iに及ぼす力とトルクを表す。 $F_{c,ij}$ は、粒子表面の法線方向 $F_{c,ij,nor}$ 、及び、接線方向 $F_{c,ij,tan}$ に分けて計算される。

$$F_{c,ij} = F_{c,ij,nor} + F_{c,ij,tan}$$
(式 3. 2. 5. 6)

$$F_{c,ij,nor} = k_n (r_{ij} - a_i - a_j) n_{ij} + \gamma_n U_{ij,n}$$
(式 3. 2. 5. 7)

$$F_{\mathrm{c},ij,\mathrm{tan}} = k_\mathrm{t}\xi_{ij}$$

(式 3.2.5.8)

(式 3.2.5.9)

ここで、 $U_{ij,n}$ は粒子間の相対速度の法線方向成分 γ_n はそのダンプ定数である。また k_n 及び k_t は、 それぞれ、法線方向、及び接線方向における粒子の接触ひずみを表現するバネ定数である。接触 摩擦力は、クーロンの摩擦の法則を考慮した。つまり、粒子間の接線方向の力の大きさは、法線 方向の力の大きさの摩擦係数 μ =1.0 倍を超えることはない。また、これを超える場合は、粒子 表面間は滑ると想定する。 ξ_{ij} は、粒子表面の一時的な凝着による弾性変形を表すベクトルであ り、参考文献 [2]に準拠して更新した。最終的に、(1)粒子間の力を計算し、(2)釣り合いの式か ら粒子の速度を計算し、(3) Δt での粒子の座標を更新し、(3) 粒子表面間の摩擦力とバネの伸び を更新するという手順を繰り返して系の時間発展を計算した。



図 3.2.4.4 (A)シリカ粒子表面間に与えた電気二重層赤緑のポテンシャル関 数。(B)接触摩擦の取り入れ。

3.2.4.2 シミュレーションの結果と考察

SD シミュレーションプログラムは、C 言語で実装した。検証のため、作成したプログラムを用いて体積分率とせん断速度を変化させたシミュレーションを行い、参考文献 [2]の結果(粘度曲線)が再現できることを確認した。作成したプログラムを用い、実験と同様のパラメータ(粒子 平均直径 560nm±28nmの球状シリカ粒子(2016 個)、粒子体積分率**φ**=53%、溶媒粘度 16.0mPa・s、及び、表面間最大静電斥力 0.1nN)を用いて SD シミュレーションを実行した。実行の結果として、等ステップ間隔で系の応力、及び、粒子座標を出力した。また、粒子座標から 2 次元の SAXS パターンを計算した。さらに、x 軸方向(流速の方向)に±20degの範囲で平均を取ることによって、1 次元の SAXS パターンを出力した。

ストークス動力学法を用いて、実験条件にできるだけ準拠した計算パラメータを用い、粒子系の初期構造をも実験手順に従って作成し、シリカ粒子懸濁液のせん断シミュレーションを行ったところ、確かにシアシックニングが観察された。そして、結果を用いて計算した SXAS スペクトルは、実験測定結果を十分に再現した。本研究のさらなる解析結果の詳細は、対応する実験結果と比較しながら 3.5.3 節に詳細に記載した。

3.2.4.3 まとめ

本研究で行ったストークス動力学シミュレーション手法には多数の近似が含まれているが、 それを用いた計算結果は、筑波大学の実験結果をほぼ忠実に再現した。そして、シリカ粒子の濃 厚懸濁液系においてシアシックニングが生じる原因は、粒子間の接触摩擦が存在すること、及 び、粒子体積分率が高いことにより粒子間接触が系全体に生じるパーコレーションの発生が重 要であることが示された。ストークス動力学シミュレーションの計算量は小さく、また、濃厚懸 濁液に関して実験結果の再現性が良いことから、今後、幅広い応用が期待できる。

3.2.5 シミュレーションによるまとめ

本プロジェクトでは、せん断速度の違いが粘性にどの様な影響を与えるか、懸濁液内の固体粒 子濃度、粒子間相互作用、粒子構造、粒子流れに着目して計算機シミュレーションを実施した。 計算結果から「ニュートン液体」、「シアシニング流体」、「シアシックニング流体」それぞれ の特徴が得られたので、図 3.2.5.1、図 3.2.5.2、図 3.2.5.3、にその概念図を示した。



図 3.2.5.1 ニュートン流体の溶媒、溶質の条件と粘度変化。



図 3.2.5.2 シアシニング流体の構造破壊/回復に伴う粘度変化。



図 3.2.5.3 シアシニング流体の粒子間の接触・衝突による粘度変化。

◆ニュートン液体:溶質の濃度は低く反発力が働くために溶媒中に凝縮することなく一様に分散していることが特徴(液体に溶けている微粒子を溶質、溶かしている液体を溶媒と呼ぶ)。
 ◆シアシニング液体:溶質の濃度は中程度で溶質同士が凝集しやすい特性を持つ。せん断流れを上げていくと、遅いせん断流れでは「せん断により凝集している溶質粒子の結合が壊れる、そしてまた、結合が回復して凝集する」を繰り返す。そのため、結合を壊すためにせん断応力が必要になり粘性率は比較的高い。一方、速いせん断流れでは、「凝集している溶質粒子の結合を破壊する速さがはやく立て続けに破壊するので、結合を回復して凝集する事ができない」。そのために結合を壊すせん断応力が必要ないので粘性率は低くなる。

◆シアシックニング:溶質の濃度は高く、溶質同士には反発力が働き凝集し難い特性を持つ。遅いせん断流れでは、溶質粒子は互いに衝突を避けて流れることができるので粘性率は一定もしくは減少する。しかし、せん断速度が増加してある臨界点に達すると、溶媒粒子は周りの溶媒粒子との衝突が避けられなくなり、接触や衝突による溶質粒子間摩擦が多発して、粘性率は急増する。

シアシニング流体・シアシックニング流体での臨界せん断速度で生じる粘性率の急激な変化は、 溶質粒子の濃度、粒子間力(引力か反発力か)を発生条件として、せん断流れに溶質粒子の凝縮 や分散を発生させることにより引き起こると結論づけることができる。すべての理論研究結果を 踏まえ、分子の振る舞いから粘度変化を考察すると、粒子の大きさ・形状によって定まる臨界せ ん断速度で全ての懸濁液は粘度変化を起こすと考えられる。



図 3.2.5.4 異なる起源をもつ粘性の階層構造

図 3.2.5.4 はその概念を示したものである。前項までに示した通り本研究では、粒子径によっ て異なるせん断速度で整列し始めることに対応した固液相転移(3.1.7節)、同径の粒子間で起き る衝突に続く表面静摩擦(3.1.7節)、大きさの異なる粒子間の衝突(3.1.3節)、による粘度上昇 を観測してきた。

2021 年の Sci. Rep. 誌[6]で報告したように、大きさの異なる粒子間の衝突よりも遅いせん断 速度で同径の粒子間の衝突を示す対分布関数が得られていることから、せん断速度が速くなる に従って、固液相転移、同径粒子衝突・摩擦、異径粒子衝突が起きることが分かった。これらの 臨界せん断速度はせん断の特徴を示す移流項(ÿa²)と分子の拡散係数Dの比であるペクレ数に よって統一的に議論できることを示した。 このせん断領域外での現象として、より速いせん断速度では分子の結合長および結合角に変 化を強いることによる粘度上昇を 2021 年および 2022 年の J. Phys. Chem. B 誌[7,8]で報告した (3.1.2 節)。

遅いせん断速度では懸濁液ではない単一粒子系でもイオン液体のような平面分子の場合には 粘度下降が起きることを 2023 年に Chem. Phys. Lett. 誌[9]で報告した(3.1.5 節)。

さらに遅いせん断領域では、ポリエチレングリコールのような鎖状分子の絡み合いによって 粘度上昇が起きることを粗視化鎖モデルで示した(3.2.2節)。

以上述べてきたように、我々は様々な空間・時間スケールでの粘度変化を記述可能なシミュレ ーションツールを整備した。

概念図 3.2.5.4 はそのデータベースに含まれる粘度上昇の起源と臨界せん断速度の関係を示したインターフェースでもある。すなわち粘度変化を起こしたいせん断速度をクエリとすると粘度変化の起源が得られ、この情報を下に材料設計をすることになる。さらに個々の起源に対応するシミュレーションからより詳細な粘度変化と条件検討が可能である。一例として分子サイズの違いによって衝突が引き起こされ粘度上昇に至る 2021 年の Sci. Rep. 誌[6]で用いた系を用いると、粒径・体積分率・温度などがパラメタとして与えることができ、例えば臨界せん断速度をより速い方向へシフトさせるためには、粒径を小さく(粒径に反比例)、体積分率を下げる、質量を軽くする(重さ1/n倍で臨界せん断速度 \sqrt{n} 倍)、温度を上げる(温度n倍で臨界せん断速度 \sqrt{n} 倍)にすれば良いことがわかる。

様々な条件のもとで臨界せん断速度を求めたデータベース登録一例を図 3.2.5.5 に示した。



図 3.2.5.5 2021 年の Sci. Rep. 誌で用いた系を用いて、体積分率・質量・温度を変えて様々な 臨界せん断速度でのシアシックニング現象をシミュレートした例

すなわち、我々は、シミュレーションツールにより、パラメータ、粒子間ポテンシャルを設定 すれば、どのような材料系、粘度の流体にしても、粘度変化の予測ができるようになった。つま り、粘度のソルバーを作りデータベースの機能を備えたシステムを作ることができた。

この様な結果から自然界には異なる起源をもつ粘性の階層構造が存在することは明らかとなった。本プロジェクトの結果を元に任意のせん断速度で望む粘度変化を起こす材料の設計が可 能になると考えられる。 用語

クエリ (https://www.idcf.jp/words/query.html) :

クエリ(query)とは、「問い合わせ(る)」、「訪ねる」などの意味を持つ英単語で、ITで はソフトウェアに対するデータの問い合わせや要求などを一定の形式で文字に表現することを 意味します。クエリを通じて、データの検索や更新、削除、抽出などの要求をデータベース(DBMS) に送信することができます。

参考文献

- [1] Kamibayashi, Masashi, Hironao Ogura, and Yasufumi Otsubo. J COLLOID INTERFACE SCI., 321.2 (2008): 294-301.
- [2] R. Mari et al., J. Rheol. 58(6), (2014).
- [3] Patrick A. Bonnaud, Hiroshi Ushiyama, Syogo Tejima and Jun-ichi Fujita J. Phys. Chem. B, 125, 6930-6944 (2021)
- [4] Patrick A. Bonnaud, Hiroshi Ushiyama, Syogo Tejima and Jun-ichi Fujita J. Phys. Chem. B, 126, 4899-4913 (2022)
- [5] Tatsuya Yamada, Patrick A. Bonnaud, Syogo Tejima, Jun-ichi Fujita, Chem. Phys. Lett. 816 140387-140387 (2023)
- [6] Jono, R., Tejima, S., Fujita, J-I., Microstructure of the Fluid Particles around the Rigid Body at the Shear-thickening State toward Understanding of the Fluid Mechanics, Sci. Rep., 11, 24204 (2021)
- [7] Patrick A. Bonnaud, Hiroshi Ushiyama, Syogo Tejima and Jun-ichi Fujita J. Phys. Chem. B, 125, 6930-6944 (2021)
- [8] Patrick A. Bonnaud, Hiroshi Ushiyama, Syogo Tejima and Jun-ichi Fujita J. Phys. Chem. B, 126, 4899-4913 (2022)
- [9] Tatsuya Yamada, Patrick A. Bonnaud, Syogo Tejima, Jun-ichi Fujita, Chem. Phys. Lett. 816 140387-140387 (2023)

3.3 その場高速現象観測技術の開発によるCNTの耐撃力構造変化過程・微視的 ダイラタント過程の解明

3.3.1 はじめに

高強度母材としての応用が期待されるCNTは、単線での破断強度が100 GPaに達するとされて いる。これを実用的な線材として用いるためには10 μm以上の直径となるように束ねる必要が ある。しかし、CNTを束ねていくと束としての破断強度が大幅に低下してしまうことが知られて いる。CNTを束ねるとCNT分子そのものの破断よりも先に、CNT間の接着が外れ、CNT同士が滑り、 CNT束としては延性破断を示すことが報告されている。しかし、CNT間の滑りメカニズムについて は詳細な理解が得られていない。また、シアシックニング流体の粘度向上は3.1節および3.2節の 計算で示されたように、階層的なせん断速度のスケールを持っており、高速なシアシックニング 応答メカニズムを明らかにする必要がある。

そこで、本項目では電子顕微鏡を用いたその場観察技術の開発により以下の3点に取り組んだ。 ①CNTの滑りメカニズムを明らかにすること、②高速時間分解TEMによる機械振動の時間分解観 察、③SEMを用いた超高速時間分解撮像を目指した。

3.3.1.1 CNTバンドルおよびCNTファイバーの強度特性

カーボンナノチューブ (CNT) は図3.3.1.1(a)に示すように、グラフェンを円筒に丸めたチュ ーブ状の物質である。層数が1のCNTを単層CNT (Single-walled carbon nanotube: SWCNT)、複 数のCNTが同軸上に入れ子になっているCNTを多層CNT (Multi-walled carbon nanotube: MWCNT) という。SWCNTの直径は0.6 ~ 3 nm程度であるのに対し[1,2]、MWCNTは層数によって2 nmから20 nm以上の直径を持つ[3]。また、CNTの長さは合成手法の違いなどにより数百nm ~数百 µm程度の 幅広い範囲に分布し[3]、特に長いものは1 cm以上の長さを有する、非常にアスペクト比が大きい物質として知られる[4]。図3.3.1.1 (b)にSWCNTを含むCNT試料の透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。なお、図3.3.1.1 (b)のSWCNT先端にはCNT合成中に形成されたアモルファスカーボンが付着している。

CNTは密度が1.3 g/cm³と非常に軽い性質を持つにも関わらず[5]、破断強度は最大で100 GPaを 超え、ヤング率は最大1 TPaと非常に優れた物性を有することで知られている[6]。SWCNTの密度 はアルミニウムの約1/2程度、引張強度は高強度線材であるデュポン社のケブラー繊維(Kevlar) や鋼(SUS304)と比べて20倍以上とはるかに大きい[7,8]。CNTは他のどの材料よりも優れた軽量 性や高強度性を有していることから、次世代の自動車や航空機の母材、宇宙エレベーターのケー ブル等への応用が期待されている。



図3.3.1.1 SWCNTの(a)結晶構造、(b)高分解TEM像

CNTを実用化するためには、多数のCNTを束ねて紡績し、CNTを繊維化する必要がある。紡績後のCNTファイバーは、CNT単線同士が束になって直径数十 nm程度のCNTバンドルを形成し、さらに、CNTバンドル同士が束になってCNTファイバーを形成するといった階層構造をとる[9]。この階層構造によって、CNT繊維はSWCNT単線に比べて破断強度が大きく劣化する問題点を抱えている。

CNTバンドルは内部のCNT本数が増えるほど、バンドル全体の破断強度が低下することが報告さ れている[4,10,11]。先行研究では、単線では100 GPaの破断強度を持つCNTが、紡績本数10本の バンドルにおいて60 GPaまで劣化している[4]。バンドルの強度低下の要因としては、内部のCNT に対して引張応力が均一に分散しないことが挙げられる。CNTはその合成過程において直径や長 さにばらつきが生じてしまい、バンドル内部のCNTの強度特性が一様でないため、バンドル化し た際の強度が弱くなる[2,12-14]。なぜなら、直径が大きくカイラル角がアームチェア型に近い CNTであるほど破断強度が弱い傾向を有するからである[15]。バンドル内のCNTの長さや直径が一 様でなく、初期歪みや強度特性にばらつきが生じた結果、強度の弱いCNTに引張応力が集中して しまう。また、実際に合成されるCNT内部には空欠陥やStone-Waals欠陥をはじめとする結晶欠陥 が混入している場合が多く、引張による応力が欠陥箇所へ集中する可能性が高い。以上より、CNT バンドルの強度低下は、一部の強度の低いCNTへの応力集中による直接的な破断が主な原因と考 えられる。現在の研究では、バンドルの強度を向上させるために、触媒やガスの種類、温度など の合成パラメータを調節することよって、CNTの直径や長さのばらつき、欠陥導入を抑制する手 法の開発が進められている。

一方で、CNTファイバーの破断強度はCNTバンドルの強度よりもさらに劣化し、直径数+µm程度のファイバーにおいて、最大で約4 GPa程度であると報告されている[7,11]。ファイバーの破断面を観察すると、CNTバンドル同士が滑るように解きほぐれて破断する[16]。すなわち、ファイバー内のCNTが直接破断する現象に比べ、CNTバンドル間で発生する滑り現象がファイバーの強度低下に大きく寄与していると考えられる(図3.3.1.2)。CNTバンドル間で滑りが起こる原因は、バンドル同士を接着する力がCNT自体の破断強度に比べて小さいためだと考えられる。通常、CNT間やCNTバンドル間にはたらく力はファンデルワールス(vdW)力であり、CNTファイバーの強度を向上させるためには、vdW力を最大化してバンドル間の滑りを抑制する必要がある。しかし
ながら、vdW力は分子間距離の6乗に反比例することから、vdW力の大小はファイバーを構成する バンドルの配向度や空隙率に大きな影響を受ける。このことから、高強度なCNTファイバーを作 製するためには、長尺なCNTを隙間なく高配向に整列させることが重要と考えらえる[17,18]。具 体的には、CNT合成後、強酸で残留触媒やアモルファスカーボンなどの不純物を除去し、紡績過 程で湿式延伸法によってCNTファイバー内の空隙を減らして配向度を上げる手法が取り入れられ ている。



図3.3.1.2 CNTファイバーの破断過程

3.3.1.2 透過型電子顕微鏡の概要

カーボンナノチューブの破断強度測定は、もっとも一般的な手法としては線材化しゲージ試 験を行うことである。しかし、本研究ではCNT分子1本1本の滑りメカニズムについて明らかにす ることを目指しており、ナノメートルスケールの物質であるCNTを観察しながら破断することは 容易ではない。電子顕微鏡は波長が光よりもはるかに短い電子線を用いることで原子分解能に 達する撮像を可能とする。特に透過型電子顕微鏡(TEM)は最も一般的な高分解能観察技術であ る。TEMは、電子線を薄膜試料に照射し、試料から透過散乱した電子線を磁界レンズによって拡 大・縮小し、試料中の構造を可視化する装置である。電子顕微鏡法は基本的に光学に基づいてお り、電子線の軌道を制御して集束させるために、磁界レンズを用いる。磁界レンズはコイル、ヨ ーク、ポールピースから構成されている。コイルに直流電流を流して磁界を作り、鉄製のヨーク 内に磁界を閉じ込め、ヨーク内の一部隙間(ポールピース)に磁界を局所的に集中させて回転対 称な磁界を形成する。なお、光学レンズとは異なり、磁界レンズの焦点距離はコイルの励磁電流 変化によって調節可能である。

図3.3.1.3に透過型電子顕微鏡の基本構造を示す。装置は上から、電子銃、コンデンサレンズ 系、対物レンズ、試料ホルダー、結像レンズ群、観察室(スクリーン)の順で構成される。電子 銃から発生した電子はウェーネルトと呼ばれる陰電極によってビーム径が絞られ、陽極電圧に よって加速される。加速された高エネルギー電子線はコンデンサレンズ系を通り試料へ照射さ れる。コンデンサレンズ (CL) には試料に入射する電子量を調節する役割があり、試料の明るさ やスポットサイズ、電子線入射角度を制御する機能を持つ。特にTEMの場合は試料に平行な電子 線を照射する必要があるため、下の対物レンズ前方磁界の前焦点面に、最後段のCLのクロスオー バーが一致するように電子線を調整する。対物レンズは試料を出射した電子を用いて結像する ための初段のレンズであり、分解能やコントラストなどの像質を決める非常に重要なレンズで ある。対物レンズの外観模式図を図3.3.1.4(a)に、ポールピース部分の拡大図を図3.3.1.4(b)に 示す。通常、ポールピースの間隔は2~4 mm程度であり、この間に試料ホルダーや対物絞りを挿 入する。また、ポールピース位置での磁界は2~3 Tほどの強度を持つため、試料ホルダーに用い る部品は非磁性の必要があり、磁性材料の観察時にも飛散しないような措置が重要となる。また、 対物レンズの性能指標として重要なのは球面収差係数や色収差係数であり、ポールピースの形 状によって決まる。TEMの分解能dは対物レンズの球面収差係数Csと電子の波長λによって式 (3.3.1.1)のように表される。

$$d = 0.65 \, C s^{\frac{1}{4}} \lambda^{\frac{3}{4}} \tag{\vec{x} 3.3.1.1}$$

結像系レンズ群は、観察試料の結像倍率の調整、さらに実像観察モードと電子線回折像の観察 モードの切り替えを行う。TEMの倍率は数100倍から100万倍程度と幅広く、磁界レンズ単体では 像が回転してしまうため、4段以上のレンズを組み合わせて回転を打ち消している。



図3.3.1.3 TEMの模式図



3.3.1.3 走査型電子顕微鏡の概要

走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy: SEM) は電子銃、加速電極、コンデンサレ ンズ、対物絞り、走査コイル、対物レンズ、二次電子検出器からなる電子光学装置である。SEM の電子光学系の概要を図3.3.1.5(a) に示す。電子銃から放出される一次電子線は電子源付近の加 速電極によって0.1 ~ 30 keVのエネルギーで加速される。この一次電子線を磁場によって形成 される対物レンズで試料表面に収束させ、図3.3.1.5(b) のように二次元的に走査し、各照射位置 における二次電子や反射電子の発生量を検出し画像化する。一次電子線が物質に照射されると、 図3.3.1.6のように試料内部の電子を励起しながら散乱する。放出エネルギーの分布を図3.3.1.7 に示す。試料表面を脱出した電子のうちエネルギーの小さいものは二次電子とよばれる。これは 一次電子が試料に侵入した際に非弾性散乱を受けた電子であり、1 ~ 50 eVのエネルギーを持 つ。二次電子のエネルギー分布のピークは2 ~ 5 eV程度で物質の仕事関数に依存し、表面状態 に敏感である。これは試料内部の非弾性散乱で発生した電子のうち、仕事関数よりも小さいエネ ルギーのものは表面を脱出できないためである。一方、一次電子のエネルギーが大きいほど、ピ ークの幅は小さくなる。これは、一次電子のエネルギーが大きいほど試料の深い層まで侵入する が、深い層で非弾性散乱によって生じた電子は表面に到達する前にエネルギーを失い、低エネル ギーの二次電子の比率が小さくなるためである。二次電子の脱出深さは数Åから数nmと非常に 浅い。また、試料の傾きによって一次電子が浅い領域を実効的に広く走行するため二次電子効率 が上昇し、試料表面の形状をよく反映したコントラストとなる。一次電子によって発生する電子 のうち、エネルギーの高い領域にピークを持つものは反射電子と呼ばれる。反射電子は一次電子 の弾性散乱によって生じ、深い層からも試料表面まで脱出できる。反射電子は原子番号が大きい ほど発生量が多くなるため、試料の組成がコントラストも反映される。

電子線の波長をλ、開口数をNAとしたときの電子顕微鏡の理想的な空間分解能δは式(3.3.1.2) で与えられる。

15 keVの電子線の波長はエネルギーE(eV)と波長 $\lambda(nm)$ の関係式(3.3.1.3)より(hはプランク定数、 m_e は電子質量)

10 pmとなる。よって理想的な空間分解能は0.05 nm程度で光学顕微鏡と比較して優れている。実際には磁場レンズの特性上、収差が大きいため2~3 nmが空間分解能の限界となる。



図3.3.1.5 走査型電子顕微鏡の模式図 (a) 走査型電子顕微鏡の構造 (b) 試料表面の走査



図3.3.1.6 電子線の試料内部での散乱の様子







3.3.1.4 ポンプ・プローブ法を用いた時間分解観察

光や電子を用いて高速な物理現象を計測し解析する時間分解観察技術は半導体デバイス動作 や化学反応メカニズム、微視的な機械運動メカニズムを理解するのに大いに役立つ。特に、近年 は高分解能観察が可能な電子顕微鏡技術に時間分解観察機能を付与し、ミクロな物理現象を高 速時間分解観察する技術開発が盛んになりつつある。時間分解観察技術には、可逆的現象と不可 逆現象によってその撮像システムに差異がある。本研究では可逆的な現象を対象としたポンプ・ プローブ法を用いた時間分解観察技術の開発を行った。

ポンプ-プローブ法は試料に変化を与えるポンプパルスと変化を観察するプローブパルスを用 いた時間分解測定の手法である。概念図を図3.3.1.8に示す。ポンプパルスとプローブパルスを τ秒間の時間差をつけて照射した場合、検出されるシグナルは試料が変化してからτ秒後の状 態を表す。ポンプパルスがプローブパルスの後に照射された場合(τ < 0)、この時間差を負の遅 延時間と呼び、検出シグナルは変化する前の定常状態のものとなる。ポンプパルスとプローブパ ルスが同時に照射される時(τ = 0)を時間原点と呼ぶ。測定されるシグナルはプローブパルス が試料に照射された間の平均となる。プローブパルスは有限の幅を持つため、分解できる時間幅 には限界がある。ポンプパルス、プローブパルスは実験系によって異なるが、本研究で開発した 電子顕微鏡ではポンプパルスはレーザーパルス、もしくは電気的な励起信号、そして、プローブ パルスには電子パルスを用いている。



図3.3.1.8 ポンプ・プローブ法の概念図

3.3.2 in-situ TEMホルダーの設計・製作

本研究では、独自に開発したin-situ TEMホルダーを用いて、TEM内でカーボンナノチューブ (CNT)間の滑りを観察した。この節では、in-situ TEMホルダーの機能について詳しく説明する。 製作したin-situ TEMホルダーの外観を図3.3.2.1に示す。このホルダーの先端部には、直径 0.5 mm以下のプローブを装着できるよう設計し、根本にあるピエゾ素子を駆動させることで、プ ローブの位置制御を行える。我々はCNT間の滑り過程で発生する応力を測定するために、ばね定 数が既知のタングステンプローブ(GBB社製、T4-10-10 mm, T4-35)を用いた。図3.3.2.2にWプ ローブの取り付け例を示す。Wプローブのばね定数は、Bruker製のAFMカンチレバー(SCANASYST-AIR、ばね定数:0.4 N/m)を用いて精密に校正し、T4-10-10 mmのばね定数を0.28 N/mと0.36 N/m、 T4-35のばね定数を0.35 N/mとして用いた。



図3.3.2.1 自作in-situ TEM ホルダー概観



図3.3.2.2 タングステンプローブ(T4-10-10 mm)の取り付け例

プローブ先端の位置制御機構に関しては、TEMホルダー内にピエゾ素子やマイクロメータを導入することで、プローブ先端を三軸方向に制御した。数nmの直径を持つCNTを操作するためには、 サブナノメートルの移動精度が必要であり、ピエゾ素子による微動制御を実現した。ピエゾ素子 は円筒型の構造を有し、その外側の4電極と内側のGND電極の間に最大±250 Vの電圧を印加する ことで逆圧電効果を利用し、変位を生成することでプローブを駆動する(図3.3.2.3)。xyzの各 方向への変位を制御するための電圧印加行列は、式(3.3.1)で表され、LabVIEWによるプログラム で制御を行った。なお、式(3.3.2.1)中のVはピエゾ4電極素子への印加電圧を示している。

$$\begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & 0 & a_{13} \\ 0 & a_{22} & a_{23} \\ -a_{31} & 0 & a_{33} \\ 0 & -a_{42} & a_{43} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$
 $\ensuremath{\mathbb{R}}$ $\ensuremath{\mathbb{R}}$ (3.3.2.1)

LabVIEW内で指定した電圧値はDAQ(Native Instruments社製: USB-9263)によって±10 Vの範 囲内で出力され、ピエゾアンプ(PiezoDrive社製: TD250)によって最大±250 Vまで増幅されて ピエゾ素子に印加される。ピエゾ素子の駆動可能範囲と精度を表3.3.2.1に示す。サブミリメー トルオーダーでの移動が必要な場合には、ホルダーのグリップ部分にあるマイクロメータを用 いた粗動調整が可能である。

なお、図 3.3.2.1のホルダーでは、式3.3.2.1における行列*A*を以下のように調節して使用した。



図3.3.2.3 円筒5曲ピエゾ素子

表 3.3.2.1 ピエゾ素子による駆動範囲、駆動精度

	駆動範囲	駆動精度
X軸、Y軸	78 µm	0.59 nm
Z軸	14 µm	0.11 nm

In-situ TEMホルダーにおけるWプローブの位置制御機構

In-situ TEMホルダーの寸法は、HF5000用の通電過熱ホルダーの外形寸法を元に設計した。Wプロ ーブ先端の位置制御には、円筒ピエゾ素子による微動機構とマイクロメータによる粗動機構の2 種類を採用した(図3.3.2.4)。

ピエゾ素子による微動制御については、前節で述べた通り、円筒の外側の4電極と内側のGND電 極間に最大数百Vの直流電圧を印加する必要がある。4電極への同時電圧印加は、図3.3.2.5に示 すピエゾ駆動制御系により実現した。まず、LabVIEWで作成したプログラムを使用して、ピエゾ 電極へ印加する電圧値を式(3.3.2.1)に従って設定した。設定した電圧値はDAQを通じて±10Vの 範囲で出力され、ピエゾドライバーで25倍に増幅後、短絡防止用の保護回路を経由してホルダー 内のピエゾ素子に印加される。LabVIEWプログラムは、図3.3.2.6に示すように、ピエゾ素子電極 に印加される電圧値を電圧印加行列で演算し出力する。さらに、Wプローブの先端駆動をゲーム パッド操作と連携させることで、TEM像を観察しながらWプローブを動かすことが可能である。ホ ルダー先端にあるピエゾ素子への電圧印加は、真空環境で使用可能なカプトン被覆電線を各電 極にはんだ付けし、図3.3.2.7に示すようにホルダー内のステンレスパイプを通じて大気側の端 子に接続することで行った。

TEM内部の試料室はすべてのin-situ TEM試験において1~4×10⁻⁵ Paの高真空環境を維持した。 TEMホルダーは大気側から直接TEM内部へ挿入するため、真空漏れに十分注意する必要がある。真 空漏れが起こる可能性がある箇所は、図3.3.2.7におけるステンレスパイプ内部と軸-ステンレス パイプ間の2か所である。ステンレスパイプ内部はカプトン被覆電線を通した後にエポキシ樹脂 (アラルダイト)を注入して真空封止を行い、軸-ステンレスパイプ間は2つの0リングをねじで 押さえつけて封止した。

マイクロメータによる粗動機構の原理を図3.3.2.8に示す。マイクロメータを操作すると、ス テンレスパイプがホルダー軸の中間部にある0リングを支点として傾き、これによりパイプ先端 のWプローブが動く。マイクロメータと対向する位置にピストンを配置することで、マイクロメ ータの押し引き動作に対応し、Wプローブを動かすことができる。図3.3.2.8に示す構成で、x、 y方向には最大で±0.3 mm、z方向には最大で4 mmの粗動が可能である。



図3.3.2.4 Wプローブ位置の制御機構



図3.3.2.5 ピエゾ駆動制御系の概要



図 3.3.2.6 in-situ TEMホルダー内のピエゾ素子制御用LabVIEWプログラムの 画面



図3.3.2.7 TEMホルダーの軸内部模式図



図3.3.2.8 マイクロメータによる粗動機構

₩プローブのばね定数校正

滑り応力測定に用いたWプローブ(図3.3.2.2)のばね定数校正は以下の手順で行った。まず、 光学顕微鏡下でWプローブを固定し、AFMカンチレバー(Bruker製SCANASYST-AIR、ばね定数:0.4 N/m)を3軸ゴニオステージに接続してWプローブと対向する位置に置いた(図3.3.2.9)。次に、 ゴニオステージを用いてカンチレバーを動かし、₩プローブの先端に接触させて押し込んだ(図 3.3.2.10)。この時のカンチレバーのたわみ量をa、Wプローブのたわみ量をbとし、フックの法 則より式(3.3.2.2)から₩プローブのばね定数kを以下のように求めた。

 $a \times 0.4 = bk$

 $k = \frac{0.4a}{h}$

(3.3.2.2)



図3.3.2.9 ばね定数計測のセットアップ



図3.3.2.10 カンチレバーをWプローブに押し込む様子。図中のaはカンチレバ ーのたわみ量、bはWプローブのたわみ量。

3.3.3 in-situ TEM ホルダーを用いた CNT の引張試験

3.3.3.1 CNTサンプルの準備と同定

In-situ TEMホルダーを用いた引張試験では名城ナノカーボン製のSWCNT(以下、名城CNT)を 用いた。TEM観察用サンプルは、フィルム状の名城CNTサンプルを2枚のガラス板ですりつぶし、

銅製のTEM用のCuメンブレン上に載せた。次に、Cuメンブレンを二等分にし、in-situ TEMホルダーにセットして引張試験を行った。Cuメンブレン端面からは図3.3.3.1に示すように伸長したCNT が多く観察できた。

使用した名城CNTのラマン分光特性(光源波長532 nm)を図3.3.3.2に示す。CNTのラマンスペクトルには、六員環の面内振動に由来する1590 cm⁻¹付近のGバンドと、欠陥に由来する1350 cm⁻¹付近のDバンドなどがある。GバンドとDバンドの強度比はCNT中の欠陥量を示す指標であり、G/D比と呼ばれている。図3.3.3.2より、名城CNTのG/D比は25.7であった。



図3.3.3.1 Cuメンブレン端面に付着したCNTのTEM像



図3.3.3.2 名城CNTのラマンスペクトル

3.3.3.2 in-situ CNTバンドルの引張破断試験

実験で用いたWプローブのばね定数は図3.3.3.3(a)に示すような相互たわみを用いた校正(「W プローブのばね定数校正」項を参照)により0.92 N/mと見積もられた。Wプローブをピエゾ駆動 TEMホルダーに設置し、Cuメンブレン上に固定されているCNTバンドルにアプローチしたのち、電 子線照射によるカーボンコンタミネーションによってCNTをWプローブに固定した。その後、Wプ ローブを一定の移動量で引き上げる際のCNTの歪み量(もしくは伸び量)およびWプローブのたわ み量をTEM画像から解析することで応力歪み曲線を得た。このとき、高速CCDカメラ(Gatan製、 Oneview)を用いることで1フレームあたり10ミリ秒という高速なフレームレート(100fps)で撮像を行った。



図3.3.3 CNTバンドルのin-situ引張破断試験の概要。(a) AFMカンチレバーを 用いたWプローブのばね定数校正。(b) TEM観察視野でのCNTバンドルの引張 破断試験の様子。(c) CNTのin-situ引張破断試験で得た応力歪み曲線

CNT破断前後のTEM観察像を図3.3.3.3(b)に示す。図に示したCNTバンドルの直径は7 nm、長さは269 nmであった。Wプローブを19.4 nm/sの移動速度で移動させ、移動量が330 nmになったときにCNTが破断した。撮像フレームごとのCNTバンドルのゆがみと、Wプローブのたわみ量から得た応力歪み曲線を図3.3.3.3(c)に示す。得られたプロットから本試験で用いたCNTバンドルは最大で24.8%歪み、引張破断強度として7.9 GPaを示した。このとき、図3.3.3.3(c)中の青丸で囲った領域①の応力歪み曲線においては連続的なCNTの延伸が確認されたのに対して、②の領域では瞬間的に大きくプローブ移動量が変位しており、CNTバンドル内部でCNT同士の滑りが生じたものと考えられる。このように、CNTバンドル破断過程がCNT単線間の滑りに大きく依存すると考えられる歪み量変化が観察された。そこで、「CNT間の滑り」に着目してより詳細な検討を行った。

3.3.3.3 in-situ CNT単線間の滑り破断試験

より詳細なCNTの滑りメカニズムを明らかにするために、任意のCNT間の接触状態をTEM試料室 内で作り出し引張試験を行った。図3.3.3.4にCNT滑り過程観察のセットアップを示す。はじめに Cuメンブレン端面のCNTにWプローブを接触させ、電子線によるカーボンコンタミネーションに よってCNTをWプローブ先端部に固定した(図3.3.3.4中のStep.1)。次に、Cuメンブレン上の別 のCNTにWプローブ先端のCNTを接触させ、数nmから数100 nm程度の接触長を持つ接触領域を形成 した(Step.2)。そして、プローブをTEM像面の上下方向に等速に移動させ、接触させたCNT間に 引張力を加えて滑りを発生させた(Step.3)。CNTサンプルはCNTが束になっており、かつアモル ファスカーボンなどの不純物を含んでいる。Step.1において、CNT束のうちの一本のCNTのみをW プローブに接着することでほとんど不純物を含まないCNT単線を引き抜くことが可能であった。 同様の手法で必要に応じてCuメンブレン側のCNTもアモルファスの少ないCNTサンプルを固定し た。なお、すべてのin-situ CNT引張試験は加速電圧80 kV、スクリーン電流2×10⁻¹² A以下、真 空度2×10⁻⁵ Pa以下の環境で行った。また、滑り過程はGatan OneViewカメラを使用して25 fps のフレームレートおよび2024 × 2024ピクセルの画質で撮影した。



図3.3.3.4 CNT間滑り観察実験手法。

CNT引張試験中のWプローブ先端の動きは画像解析ソフトウェアImageJのスポット追跡機能を 使用して追跡し、プローブ先端の高輝度点の座標情報を得た。CNTにかかる滑り応力はプローブ の引張方向とCNT接触軸方向の角度(θ)成分によるものであるため、プローブの引張力に対する 正弦成分(sin θ)を抽出し、滑り応力とした(図3.3.3.5)。同様にして、撮影した滑り試験中 のTEM画像から取得したプローブ先端の座標点から、CNT接触軸方向成分に対する移動量を計算 し「プローブ先端移動量」とした。また、後述の「プローブ根本移動量」についても同様の角度 補正を行ったものである。

CNT間に働く滑り応力の求め方についての概要図を図3.3.3.5(a)に示す。Wプローブの根本は実際の引張試験を行う観察倍率では観察できない。ただし、Wプローブはピエゾ駆動により一定速度で移動するため、Wプローブにたわみが発生していないCNT引張試験開始時のプローブ先端位置と、CNTが完全に滑り破断した後のプローブ先端位置を一次近似曲線で結んだ変位量を「プローブ根本移動量」とした。これにより、「プローブ根本移動量」と「プローブ先端移動量」の差分が、Wプローブのたわみ量となる(図3.3.3.5(b))。このWプローブのたわみ量と、Wプローブのたわみ量を転じたものをCNT間に働く「滑り応力」とした。以上の方法により、図3.3.3.5(c)に示すような滑り応力特性を得た。本項で示す滑り応力特性グラフの横軸に示す「プローブ移動量」はすべて、先述の「プローブ根本移動量」を意味する。なお、応力特性の垂直軸の変動範囲は取得する画像解像度に依存し、滑り応力測定精度は0.1 nN(1 nm)未満であった。



図3.3.3.5 滑り応力の求め方。(a)CNT引張試験の模式図と、角度関係。(b)プローブの先端及び根本の移動量の関係。(c)取得したCNT滑り応力特性の模式図。

3.3.3.4 CNT単線間の滑り破断計測

TEM像で観察する限り表面に不純物がほとんど付着していない状態の名城CNTを用いてCNT単線 間の滑り過程観察を行った。図3.3.3.6に代表的な名城CNT間の滑り過程を示す(名城CNT#1とす る)。まず、試験前の段階では図中赤点線で囲った領域で2本のCNT(それぞれのCNTの長さを黄色 線で可視化している)が初期接触長21.3 nmに渡って接触している。プローブを図中下方向に移 動させCNTを引っ張ることで滑りが発生し、試験後の赤点線枠で2本のCNTは分離していることが 確認できた。このとき、CNT間に働く滑り応力特性を図3.3.3.7(a)中の名城CNT#1に示す。プロー ブ移動量が23 nmに達するまでの間には、最大2.3 nNの固着状態を経て滑りが発生した。その後、 プローブ移動量が23 nmを超えてからは平均400 pN程度の小さな応力で滑る様子がみられ、その 後CNT同士の接触が分離し滑り応力が0となった。また、別バッチの名城CNT(名城CNT#2)を初 期接触長20 nmとなるように用意し滑り試験を行って得た滑り応力特性を図3.3.3.7(a)中の名城 CNT#2に示す。ここでは500 pN以上の応力を伴う固着と滑りが複数回繰り返される様子が観察さ れた。



図3.3.3.6 名城CNT単線間滑り過程。



図3.3.3.7 名城CNT単線同士の滑り特性。(a)代表的な名城CNT同士滑り応力特性、(b)接触しているCNTの平均直径に対する平均滑り応力。(a)内においてスティック領域を青点線で、スリップ領域を緑点線で示している。(b)の縦軸に示す平均滑り応力は(a)においてスティック・スリップ領域でない動摩擦力が働いている領域における応力の平均を示す。

次に、名城CNT#1で計測されたプローブ移動量23 nm以上の領域で観察された平均400 pNの低 摩擦力滑りの起因について検討する。この低摩擦力は、CNT同士を接触させた際に生じるファン デルワールス(vdW)相互作用に起因する動摩擦によるものと考えられ、複数の名城CNT同士の組 み合わせで同様の応力特性が発生した。このvdW相互作用による滑りメカニズムを検討するため、 CNTの滑り特性グラフから動摩擦領域の平均滑り応力を接触した二つの名城CNTの直径の平均に 対してプロットした結果を図3.3.3.7(b)に示す。二つのCNTの平均直径が大きいほど、動摩擦領 域での滑り応力が増加していることが明らかとなった。平均滑り応力が二つの接触する二つの CNT直径に依存するということは、直径の増大によってCNT界面の接触面積が大きくなり、vdW相 互作用領域が増加したためと考えられる。

以上から、名城CNT同士の滑り試験では固着と滑りという鋸状の滑り応力特性が観察された。 このような固着と滑りの繰り返し現象はスティック・スリップ現象(引張中に固着と滑りが複数 回繰り返される挙動)として原子スケールの摩擦を評価する際に表れることが報告されている [20,21]。しかしながら、原子凹凸と比べてスティック・スリップ周期が1 nm以上の長周期とな るような分子スケールでのスティック・スリップ報告例はない。本研究では我々の開発したinsitu TEMホルダーと高分解能TEMを用いてCNT同士の接触によるスティック・スリップ現象をと らえることに成功した。本研究を通してCNT同士の滑り過程でスティック・スリップ現象が生じ うることを世界で初めて実験的に観察することに成功した。EM内でCNTの滑り試験を行う際にも CNT同士がツイストして安定的な接着面を形成している様子が観察された。実験的にCNTのカイ ラリティが滑り特性に与える影響については電子線回折法からCNTのカイラリティを同定するこ とで可能となるが、試料損傷や電子線照射によるコンタミによって本来のCNT滑りが生じなくな ることが予想される。そのため本研究ではCNTのカイラリティに関する実験的な検討を行ってい ない。将来的には、より低加速な電子線を用いるなどしてサンプルに損傷を与えない手法でカイ ラリティを同定することで、カイラリティがCNT間の滑りに与える影響について実験的な検討が 期待される。

3.3.3.5 CNT単線間の滑り破断シミュレーション解析

理論的には、CNT 強度低下の原因として、CNT 糸内部においてファンデルワールス(vdW)力で付着した CNT が、摺動して外れるということが考えられる。シミュレーションで2本の CNT 間の摺動を扱う場合の概念図を図 3.3.3.8(A)(B)(C)に示した。(A)2本の CNT が凝着した状態。この時点では、カンチレバーにたわみは生じていない。(B)カンチレバーの根本が一定速度で移動していくと、カンチレバーのたわみが生じる。このたわみ量から、CNT に働く力の大きさが求まる。(C)カンチレバーを通して CNT に与えられる引っ張り力が、2本の CNT 間の凝着直力を超えると、突然の摺動が始まり、カンチレバーのたわみは解消され、CNT 間には新たな凝着状態が生じ、(A)の状態に戻る。(D)状態(A)→(B)→(C)を繰り返すこと(スティック・スリップ運動)で、カー距離曲線には鋸歯状のピークが現れる。(E)スティック・スリップ運動の MD シミュレーションを行う様子。MD シミュレーションでは、原子間に働く力の大きさから、実験では観察できない細かなところまでを計算機中に再現できる。(F) MD シミュレーションで得た力一距離曲線を実験結果と比較することで、シミュレーションの妥当性を検証できる。

付着している2本のCNTが摺動により外れる場合、CNT表面が清浄な場合においては、凝着力が400-1000pN程度の間欠的な運動(スティック&スリップ運動)が観察された(図3.3.3.8(D))。また、表面にアモルファス炭素が積もったような状態ではより大きな(数+ nN 程度)の凝着が観察された。CNT 間に凝着力が生まれる仕組みや条件をシミュレーションから解明することは、高強度CNT 繊維を製造する指針となる。CNT表面が清浄な場合に観察されるスティック・スリップ運動が、本当にCNT間で生じたものなのか、そして、その原因はどのような相互作用に由来するのかを解明することを目的とした。そのため、できるだけ実験条件に沿った全原子MDシミュレーションを行い(図3.3.3.8(E))、実験的に計測された力一距離曲線の再現(図3.3.3.8(F))を通して、実験的には測定困難なCNT間の滑り運動の詳細な仕組みの解明に取り組んだ。



図 3.3.3.8 2本の CNT 間の摺動を扱う場合の概念図

本研究の全般にわたり、原子力場には GAFF を使用し、そのため vdW 力は LJ ポテンシャルで 表した。CNT 中の原子電荷は端を除きほぼ 0 であり、また本研究の主眼が vdW 力に由来する凝 着力の調査であることから、計算には静電相互作用を含めなかった。全原子 MD シミュレーショ ンの実行には LAMMPS パッケージを使用した。

初期構造は次の手順で準備した。任意のカイラリティを持つ約 6600 原子よりなる長さ 35nm の CNT の分子構造を作成した。カイラリティ (n, m)=(12, 12) (アームチェア型)の場合、原子面 での直径は 15.7nm となる。作成した CNT 構造を、その軸が z 軸方向に並行、かつ、表面が接触 するように空間中に 2 本配置し、両 CNT の一方の端 1nm に含まれる原子の座標のみを固定して エネルギー最小化を行なった。

続いて、カンチレバーのプローブ先端の弾性変形を表現するために、移動側 CNT に自然長ゼロでバネ定数 k=0.35N/mのバネ、並びに、プローブ先端及び根本に相当する 2 つのダミー原子を接続した(図 3.3.3.9)。このバネは、スティック&スリップ運動の再現のためには必要不可欠である。なぜなら、プローブ先端の弾性変形に由来する z 軸方向のばね定数を k、力のピークの大きさを F_{max} として、CNT の間欠的な移動距離 Δz は、おおよそ $F_{max}=k\Delta z$ の関係から定まる物理量となるためである。バネとダミー原子の取り付け後、温度 300K での 10ps の平衡化 NVT シミュレーションを行い、最終構造を本番シミュレーションの初期構造として採用した。

本番シミュレーションでは、温度 300K、時間刻み 1fs を用いて系を時間発展させながら、プローブ根本を z 軸方向に一定速度 v で移動させ、プローブ先端が CNT に及ぼす z 軸方向の力 F_zをプローブ根本の z 軸方向への移動量の関数として、力一距離曲線を得た。



図 3.3.3.9 2本の CNT 間のスティック・スリップ運動を捉えた実験に関して、 全原子 MD シミュレーションを行うためのセットアップ。カンチレバーは2つ のダミー原子を繋ぐバネ定数 kのバネで表現された。2本の CNT のうち、青部 分の原子を空間中に固定し、赤部分の原子は、その x、y 座標を初期状態の座 標に拘束した。

付着した2本の CNT 間の摺動のシミュレーションを行ったところ、ジグザグ型の CNT 間、及 び、アームチェア型の CNT 間において、実験観察と同様のスティック・スリップ運動が観察され た。さらに2本の CNT 間のカイラリティの組み合わせを変化させたシミュレーションを行い、ス ティック・スリップ運動の発生には、CNT 間接触面においてグラフェンの傾き(カイラルアング ル)が概ね一致することが必要だとわかった。これらの結果から、表面が清浄な条件におけるス ティック時の CNT 間の凝着は、CNT を構成するグラフェン間の積層状態に由来する vdW エネルギ ーの極少状態によって生じていることが明らかとなった。

表面が清浄な CNT 間の摺動において、電子顕微鏡を用いて観察されたスティック・スリップ運動は、MD シミュレーション上でも確かに観察された。そのスティック状態を維持する相互作用は、CNT を構成するグラフェン層間が接触面で AB スタッキングを形成していることに由来していた。結果として、アモルファスカーボンのない CNT を束ねた時の強度は、AB スタッキング形成状態に依存するという知見を得た。

3.3.3.6 in-situ CNTアモルファス間の滑り破断試験

次に、CNT接触界面に不純物(アモルファスカーボンやフラーレン等)が局所的に付着している場合のCNT間にはたらく滑り応力を計測した。図3.3.3.10はCNT間にアモルファスカーボン(a-C)が付着した試料のTEM像と滑り応力特性であり、応力の最大値は5.9 nNに達した。CNT表面の不純物が滑り応力を増大させた要因としては、界面の不純物周辺におけるvdW相互作用領域が大きくなったことに加え、不純物がCNT表面の凹凸部分や他の不純物と固着を起こし、アンカー効果が生じたことなどが考えられる。また、観察時に照射される電子線のエネルギーによって、a-CとCNTの間で局所的に共有結合が架橋したことで応力が増大した可能性もある。

このようなCNT間に局所的な不純物が存在し、突起物として作用する際に強い滑り応力が示されることはMD計算からも示された(3.3.3.5節参照)。



図3.3.3.10 CNT表面にa-Cが付着した場合の滑り試験。(a)試験前のa-C付着CNT の状態。(b)滑り応力特性。

合成後のCNTおよびCNTバンドルの表面はほとんどの場合アモルファスカーボンをはじめとす る不純物で覆われている。先述のようにほとんど不純物の存在しないCNT単線や、局所的にのみ アモルファスが存在する場合は稀で、多くの場合図3.3.3.11に示すようにアモルファスカーボン でおおわれた状態のCNTが生成される。CNTを高強度線材として利用する際に紡績する過程で、こ れら不純物が線材強度に与える影響は無視できない。そこで、すでにアモルファスカーボンで表 面が覆われた状態のCNTバンドル(以下、a-Cバンドル)を使い、その滑り過程観察と応力測定を 行った。滑り観察に用いたa-Cバンドルは直径3~8 nm、接触長5~95 nmの範囲内における様々な サンプルを用いた。例として、図3.3.3.11に接触長44.6 nmと95 nmの名城CNTバンドル同士の接 触状態のTEM像を示す。また、図3.3.3.12に図3.3.3.11(a)に示したa-Cバンドル同の滑り過程の 様子を示す。a-Cバンドル間の滑りははじめに、図3.3.3.12(a)に示す通りa-Cバンドル同士が接 触し、互いに強く凝着する様子が観察された。そして、引張を加えることで図3.3.3.12(b)から (c)にかけて大きな滑りが生じ、(d)のようにa-Cバンドル同士が瞬間的に離れる様子が観察され た。このとき、先述のスティック・スリップ現象は現れていなかった。つまり、初期状態の凝着 が比較的安定であり、一度a-Cバンドル間にすべりが発生したら再び凝着することなく二つのa-Cバンドルは分離された。

このときa-Cバンドル間に働いた滑り応力特性を図3.3.3.13(a)に示す。a-Cバンドル同士の接触長が45 nmおよび95 nmのとき、最大滑り応力はそれぞれ15 nNと30 nNであり、おおよそ接触長に依存する値を示した。同様の試験を様々なバンドル接触長で行い、最大滑る応力のa-Cバンドル接触長依存性を図3.3.3.13(b)に示す。この結果から、a-CでCNTバンドルが覆われている場合には接触長に依存して最大滑り応力が大きくなることが明らかとなった。これは、a-Cがほとんど存在しない場合はCNT間に作用するvdW相互作用領域が一次元的で限られているのに対して、a-CにCNTバンドル間が覆われている場合はvdW相互作用領域が二次元的な広がりを持ち広い範囲でCNTバンドル間を凝着させるためと考えられる。また、先述のa-Cによるアンカー効果や電子線照射による共有結合励起頻度が増加したことで滑り応力が増大した可能性も考えられる。



図3.3.3.11 a-Cで覆われた名城CNTバンドル同士の滑り試験の代表的な例。 (a)接触長44.6 nm、(b)接触長95 nm



図3.3.3.12 a-Cバンドルの滑り過程のTEM像。(a)初期状態、(b)滑り直前、(c) 滑りが発生し、プローブのたわみが復元する様子、(d)a-Cバンドル滑り発生直 後(図中のたわみ量から滑り応力を算出した)。



図3.3.3.13 名城CNTa-Cバンドルの滑り応力特性。(a)a-Cバンドル同士の接触 長が45 nm, 95 nmの滑り応力特性。(b)名城CNTバンドル同士滑り試験におけ る最大滑り応力のバンドル接触長依存性

本研究における滑り過程観察は全てTEMを用いて行っており、滑り過程中のCNT界面には80 kV のエネルギーを持つ電子が常に衝突している。CNT試料に電子線が照射されることで引き起こさ れる現象としては大きく2つあり、①アモルファスカーボンの堆積、②CNT試料の損傷である。① のa-C堆積は、電子線カラム内に浮遊する炭化水素が電子線エネルギーによって解離し、炭素が a-Cとして試料に堆積する現象である。②について、TEMのように数+ kV以上の高エネルギー電 子線が照射されると、炭素間のsp²結合が励起し、CNTが変形損傷を起こすことが知られている。 また、電子線の加速電圧が80 kV以上の場合、六員環中の炭素を弾き飛ばすノックオン損傷を引 き起こすとされている。本実験系における電子線観察の影響としては、CNT滑り界面におけるア モルファスの堆積や、CNT-CNT間やa-C間の共有結合の架橋による滑り応力増大などが考えられ る。以上のことから、特にa-Cバンドル間の滑り応力が電子線照射量によってどのように変化す るかを検討した。

滑り応力と電子線照射量の関係を測定するために、図3.3.3.14のような直径3 nm程度のa-Cバンドルを用い、接触長が50 nm付近(47 nm ~ 55 nm)の状態を繰り返し再現して滑り応力計測行った。基板側とプローブ側のバンドルの接触を確認してから、任意の電子線照射時間を設けた後、Wプローブを18 nm/sで動かして滑りを発生させた。電子線照射時間は最小1.2 秒から最大183 秒の間行い滑り応力を計測した。なお、滑り応力測定は、加速電圧80 kV、コンデンサ集束(CL)絞り2の条件下で行い、観察倍率は50 k、60 k、80 k倍の3パターンでデータを取得した。

また、電子線照射時間とスクリーンの吸収電流密度から、バンドル界面に照射される電子の個数を求めた。1秒間にバンドル界面に照射される電子数の計算式を式(3.3.3.1)に、スクリーン電流と照射領域の関係の模式図を図3.3.3.15に示す。なお、バンドル界面の面積は3×50 nm²と仮定し、各倍率でのTEM像の横の長さLから、電子線が真円と仮定した場合の電子線照射面積を算出した。また、計測されたスクリーン吸収電流密度 *j*とのスクリーン(半径5 cm)の面積との積から吸収電流(1秒あたりの電荷量)を求めた。表3.3.3.1に各倍率での観察時におけるスクリーン 電流密度とバンドル界面の単位時間電子数の算出結果を示す。

$$n = \frac{1}{1.602 \times 10^{-19}} \times \left(\frac{(3 \times 10^{-9}) \times (50 \times 10^{-9})}{\pi \times \left(\frac{\sqrt{2}L}{2}\right)^2} \times (j \times \pi \times 5^2) \right)$$
 (*x*C3.3.3.1)

※ L: 各倍率におけるTEM像の横の長さ、j: スクリーン吸収電流密度



図3.3.3.14 a-Cバンドルへの電子線照射



図3.3.3.15 電子線照射領域の模式図

表3.3.3.1 各倍率におけるスクリーン電流密度とバンドル界面に当たる電子 量の算出結果。

観察対象	観察倍率	TEM像の 横の長さ <i>L</i> (nm)	観察時の スクリーン電流密度 <i>j</i> (× 10 ⁻¹² A/cm ²)	バンドル界面の 電子量 <i>n</i> (個/秒)
NCNT	× 50 k	583.71	1.6	86992
名城CNT	×60 k	775.5	1.5	116769
	× 80 k	927.94	1.8	247330

図3.3.3.16に名城CNTかららなるa-Cバンドルの電子線照射時間に対する最大滑り応力のプロットを示す。図3.3.3.16のプロットにおけるy切片の値は、電子線照射に関係のないa-C固有の滑り応力と考えられる。また、図3.3.3.16内の近似直線の傾きは正であったことから、電子線照射時間が長いほど滑り応力が増大する傾向があることが分かる。この要因としては、2本のCNT表面のa-C界面で共有結合の励起と組み換えが起こり、C-C結合が2本のバンドルを架橋するように形成した可能性が考えられる。



図3.3.3.16 電子線照射時間と滑り応力の関係。

3.3.3.7 CNT アモルファス間の滑り破断シミュレーション解析

電子顕微鏡での CNT 間の摺動の実験では非常に大きな力がかかる場合も観測されている。 電子顕微鏡での CNT を中心としたカーボン材料の観察ではアモルファスカーボン (a-C)の堆積 が観測されている場合、CNT 間の摺動の実験では非常に大きな力がかかる場合も観測されている ことが分かった。ここでは、a-C の影響の CNT 間の摺動に与えるについて反応力場を用いた古典 分子動力学シミュレーションで調べた。

まずは a-C が堆積した CNT の構造の作成について検討した。計算には LAMMPS コードを用い、 炭素原子の反応力場である AIREBO [22.23] を使用した。一般に、a-C の構造作成は融点以上の 高温での MD を行う必要があるが、CNT に堆積した a-C を作成するに当たってはグラファイトの 融点(およそ 4200°C)を超えた温度での MD を行うと CNT が溶けてしまうため注意が必要である。 図 3.1.11.5 (a) は長さが 111 Å の(12,12) の CNT に 3000 原子の a-C が堆積した構造の作成した 結果である。(i) そのまま高温で MD を行った結果。(ii) まず、CNT と a-C の間の相互作用を LJ (ただし ϵ を 10 倍にした) だけにして MD を行い、その後 a-C と CNT の炭素間での結合も可能 にして MD を行った結果である。a-C の炭素は CNT の表面から 4~6Å の範囲に配置した。

図 3.3.3.17 (b)はその配位数の統計を取ったものである。方法(i)ではチェーン状の2配位の 炭素がより形成されていることがわかる。一方で、方法(ii)では CNT の周りでより平坦な3配位 の構造を作成することができている。一般に電子顕微鏡で観察される CNT では a-C は全体的に 均一についたような形状をしている点も、方法(ii)で作成された a-C のモデルを用いるのが妥 当であると考えた。



図 3.3.3.17 (a) 作成した a-C が堆積した CNT の構造の例。灰色で示した長さ が 111 Åの(12,12)チューブに茶色で示した a-C として 3000 原子を導入した。 (i)そのまま高温で MD を行った結果。(ii)まず、CNT と a-C の間の相互作用を LJ だけにして MD を行い、その後 a-C と CNT の炭素間での結合も可能にして MD を行った結果。(b) 作成した a-C が堆積した CNT の構造での炭素の配位数の 分布。

このように作成した部分的にアモルファスカーボンがまとわりついた CNT の構造を用いて、 図 3.3.3.18 (a)のような綺麗な CNT と結合した構造を作成した。引っ張りの計算には、カイラ リティーが(12,12)の単層 CNT を用いた。このアモルファスカーボンを介して結合した 2本の CNT の一方を一定の速度で引っ張ることにより、CNT が滑る際の力を計算した。ここでは 0.015nm/ps で引っ張った。 図 3.3.3.18(b)(i)に示す構造の引っ張りのシミュレーションを行ったところ、初期構造として a-C と引っ張る CNT の間に共有結合が 17 本形成されている。この場合では図 3.3.3.18 (b)(iii)のように a-C と CNT が剥がれるようにして引き剥がされた。この時の力の関係を示したのが図 3.3.3.18(c)で、力が最大の時のスナップショットが図 3.3.3.18(b)(ii)である。a-C の長さを変え、より初期構造の共有結合の本数が多く 35 本ある図 3.3.3.18(d)(i)の場合では、図 3.3.3.18(d)(ii)のように引っ張る方の CNT が破断した。この時の力の関係を示したのが図 3.3.3.18(e)で、力が最大の時のスナップショットが図 3.3.3.18(d)(ii)である。

このような計算アモルファスカーボンの幅、厚みなどを変えた計算を行い、図 3.3.3.19 にア モルファスカーボンと引っ張る CNT の間の結合の数と力の依存をまとめた。共有結合の数が増 えるに従い最大の力が増加するが、20を超えたあたりから増加せずに 40nN という一定の値に 近づいていく。この時、a-C や欠陥などを含まない清浄な1本の(12,12)の CNT が破断する力が 63nN 程度であり、応力集中によりそれより低い力で破断することがわかった。

CNT 間の摺動の実験におけるアモルファスカーボン堆積の影響について反応力場を用いた古 典分子動力学シミュレーションで調べた。a-C のまとわりついた CNT の構造のモデリングを行 い、作成方法の依存を調べた。その結果、安定な3配位のCが多く、電子顕微鏡の実験で観察さ れるような平坦で一様に a-C が堆積したモデルを用いて、CNT 間の摺動に及ぼす影響を調べた。 CNT についた a-C と引き抜く方の CNT との間の共有結合の数を引き剥がす際の最大の力の関係を 調べた。共有結合の数が増えるにつれて2本の CNT を引き剥がすに必要な力は増えるが、共有結 合が 20 程度まで増えると CNT 自体が破断するため1本の CNT の強度より低い値で破断すること がわかった。



図 3.3.3.18 (a) 作成した a-C をまとった CNT と、引っ張りの計算のための CNT を接合させた構造。CNT に属する C 原子を灰色で、a-C に属する C 原子を茶色 で示した。一定の速度で CNT を引っ張ることで引き剥がしに必要な力の計算 を行った。(b) 得られた CNT の変位と力の関係。図中 1,2,3 の構造は初期構造、 力が最大の構造、最終構造。



図 3.3.3.19 a-C と引っ張る CNT の間の共有結合の数と引き剥がしに必要な力の関係。

3.3.3.8 CNT間滑りメカニズムのまとめ

3.3.3節での滑り過程観察実験の結果を踏まえて、CNTの表面状態の違いによる3種類の滑り過程のメカニズムについて提案する。図3.3.3.20に滑りメカニズムの模式図を示す。まず、図3.3.3.20(a)のような表面不純物が極めて少ない場合の滑り過程では、500 pN以下のvdW力による定常的な滑り応力がはたらくほか、最大で数 nN程度の応力を伴うスティック・スリップ挙動が観察される。スティック・スリップ挙動で発生する応力は、CNTの接触界面における六員環構造の重なりによって凝着(スティック)が生まれ、ばねによって凝着力を超える引張力が加わると滑りを起こす。次に、図3.3.3.20(b)のようにCNT表面にアモルファスカーボンのような不純物が付着している場合の滑り過程では、図3.3.3.20(a)に比べてより大きな滑り応力が発生する。応力が増大する要因としては、不純物周辺でvdW引力が増大することに加え、CNT表面の凹凸とa-Cの間で引っ掛かりが生まれ、アンカー効果がはたらくことによって応力が増大すると考えられる。さらに、図3.3.3.20(c)のようにCNT表面がa-Cで覆われた場合、図3.3.3.20(a)や(b)に比べてさらに滑り応力が増大する。a-Cの付着がさらに増えることによって、(b)のようなvdW作用領域の拡大やアンカー効果の影響がさらに増えることに加えて、観察時に照射される電子線のエネルギーによってCNT界面に共有結合が架橋し、その切断時により大きな力が必要になるからだと考えられる。

従来のCNTファイバーの作製手順では、合成したCNTのアニーリングを行い、CNT表面のa-Cを除 去する処理が含まれることが多い。しかし、CNT表面がa-Cで覆われている場合の滑り応力は、不 純物のないCNTに比べて大きく増加することが本実験より明らかとなった。ただし、CNT表面を覆 うa-Cの厚みが大きすぎると、引張力によってa-C自体の塑性変形が起きやすくなり、滑り応力が 再度小さくなる可能性が考えられる。よって、本研究で用いたa-Cバンドルのように、内部のCNT を覆うa-Cの厚さが数 nm以下程度であれば、CNT間の滑り応力のみを増大させてファイバーを高 強度化できると期待される。



図3.3.3.20 CNT間の滑りメカニズム。

次に、バンドル内で滑りが発生せず、CNT自体が直接破断するためには、どの程度の接触長が 必要なのかについて考える。図3.3.3.21より、CNT表面はa-Cで覆われた場合に滑り応力が最大化 すると考えられるため、a-Cで覆われたCNT同士の接触状態を仮定する。そして、図3.3.3.13(b) に示すa-Cバンドルの接触長-滑り応力プロットの傾きから、バンドル内部のCNTが直接破断する ために必要な接触長(以下、臨界接触長)の算出を行う。

簡略化のために、外径1.5 nmの2本のCNTが厚み0.5 nmのa-Cで覆われた状態で互いに接触した 系を考える。CNTの断面は図3.3.3.22のようになり、1本のCNTの断面積は4.4×10⁻¹⁸ nm²となる。 CNTの破断強度が100 GPaと仮定すると、1本のCNTを破断するために必要な応力は、CNTの破断強 度と断面積の積から440 nNと求まる。すなわち、CNT2本を破断するためには、880 nNの応力が必 要となる。そして図3.3.3.13(b)のプロットの傾きから、CNT2本の破断応力880 nNに対応する接 触長Lは式(3.3.3.2)のように算出される。

$$L = \frac{880 \times 10^{-9}}{0.33} = 2.7 \times 10^{-6} \quad \text{(m)} \qquad \qquad \vec{x}(3.3.3.2)$$

よって、2本のCNT間の臨界接触長は2.7 µmであり、2.7 µmにわたる完璧な接触があるとCNT同 士で滑りは発生しないと推測できる。ただし、実際のCNTは破断強度が100 GPaに満たないことが 多いことや、CNT本数が3本以上に増えると、a-C同士の接触面積が大きく増えるため、臨界接触 長は2.7 µmより短くなると考えられる。



破断強度: 100 GPa

図3.3.3.21 CNTバンドルの臨界接触長。



図3.3.3.22 a-C CNTの断面積の模式図。

本研究ではCNTバンドルへの電子線照射によってバンドル内CNTの滑り応力が向上することを 示した。これはCNT間に共有結合が形成したからと考えられる。そのため、実際の応用ではCNT間 の滑りを抑制するために化学的・物理的手法を用いてCNT間に共有結合を形成することが期待さ れる。分子間力に比べ得てはるかに強い結合力を持つ共有結合によってCNT間を結びつけること で、CNTを束ねたバンドルやファイバーであっても10 GPaを超える引張強度を実現可能であると 予想される。ただし、CNT分子内の炭素はsp²混成軌道から成る強固な結合であるのに対して、CNT 分子内の炭素がその他のCNTやアモルファスカーボンなどと共有結合を結ぶとsp³軌道へ電子軌 道が変化することになり、CNT分子そのものの強度は低下してしまう。しかし、理論的計算から は、sp³軌道を含むCNT分子であっても10 GPaを超える強度を実現できるとされる。ただし、100 GPaに達する破断強度実現のためにはCNT間の共有結合に頼らない分子間力を最大化させる配向・ 凝着状況の最適化が必要であると予想される。

3.3.4 透過型電子顕微鏡を用いた高速時間分解観察

3.3.4.1 技術的背景と原理

本研究で着目したシアシックニング現象は3.1節および3.2節で示したように様々なせん断速 度(時間スケール)で異なるスケールの非ニュートン流体挙動を示す。3.8節に示す衝突試験で は1500 m/sで飛翔する物体を1 mm厚のシアシックニング流体で衝撃を吸収するためには1マイク ロ秒以下の時間スケールでシアシックニング現象が発現する必要がある。そこで、本節ではTEM を用いて高速な機械振動を時間分解観察する手法開発を行った。

まず、TEMの電子線をパルス化し3.3.1節で述べたポンプ・プローブ法による観察を可能にする ために電子線光学系内に電子線ブランキング用のブランカーを設置した。図3.3.4.1に示すTEM電 子光学系内の上部電子銃直下にブランキング電極を設置することで、任意のタイミングで電子 線の照射有無を切り替えることが可能となる。



図3.3.4.1 TEMの電子光学系と、電気ブランカー導入位置

3.3.4.2 実験系

本研究で導入した超高解像の透過電子顕微鏡(Hitachi HF-5000)は、タングステンの先鋭化 チップを搭載した電界放射型電子顕微鏡である。我々は電気的ブランカーを電子銃直下に設置 することによる電子線パルス化を試みた。そのために、図3.3.4.2に示すようにHF5000鏡体内に 自作のブランカー設置用フランジを導入した。このかさ上げフランジに図3.3.4.3(a)に示すよう な電子線ブランキング用の電気ブランカーを設置し、外部から周期的な電気信号をブランカー に加えることで、電子線を偏向させた。これにより、試料観察領域に照射される電子線をパルス 化することに成功した。ブランカーに電圧を5 V加えることによる電子線シフト量は試料面に おいておよそ2 µmであり(図3.3.4.3(b))、50 nm以下のシリカ粒子などを含む非ニュートン流体 の時間分解観察には十分な偏向量を獲得できた。



図3.3.4.2 (a)かさ上げフランジの導入位置、(b)実際にかさ上げフランジを導入した後のHF5000鏡体、(c)導入したかさ上げフランジ模式図、(d)実際に導入したかさ上げフランジ。



図3.3.4.3 (a)かさ上げフランジ内に導入した電気的ブランカー模式図、(b)ブ ランカーに5 V加えた際の実際の電子線シフト量。

3.3.4.3 機械振動の高速時間分解観察

時間分解観察を実証するために共振周波数1 MHzの長辺水晶振動子(LER)の振動を時間分解観 察した。まず、LERを3.3.2節で作製したin-situ TEMホルダー先端に取り付け、ファンクション ジェネレーターを用いて1 MHzの正弦波信号をポンプ信号として送った。DG645型デジタル遅延 パルス発生器を用いて、LER励振信号と同期したタイミングで5Vの電圧を瞬間的に加えることで 電子線パルスを形成させ、プローブパルスとした(図3.3.4.4(a))。これにより、およそ40 ns程 度のパルス幅を持つ電子線を作ることができた。ブランカーに電圧を加えずにLERを観察すると 図3.3.4.4(b)のように、振動が残像のように現れた画像が得られた。これに対して、電子線ブラ ンキング法を用いたポンプ・プローブ法による観察では図3.3.4.4(b)の時間分解観察像のように LERの機械振動のある任意の瞬間を撮像することに成功した。ポンプ信号とパルス信号の同期タ イミング(遅延時間)を調整することで振動位相に対応した画像を取得することが可能となった。

シアシックニング現象は、シアシックニング流体にある一定のせん断応力が掛かった時に発 現するものであり、これをTEMの中で実施した場合には、せん断応力による試料の振動が発生し てしまい、通常のTEM画像の取得は困難である。しかし、せん断応力による試料の構造変化、つ まりランダムな分子配列から規則性のあるオーダー配列への構造変化は、TEM電子波回折モード における電子波回折像の変化として捕らえることが可能である。将来的にはSiNメンブレン膜に 対してせん断力を加えることができるようにホルダーを改造し、シアシックニング流体にせん 断力を加えながら高時空間分解能および電子線回折像を取得することでシアシックニング現象 のミクロな現象を解明していくことを期待する。



図3.3.4.4 (a) LER振動子への励起信号とブランカーへ加えた電子線パルス化 信号、(b) 1MHzで振動するLERの通常観察像と、ブランカーを用いた時間分解 観察像例

3.3.5 走査型電子顕微鏡を用いた超高速時間分解観察

3.3.5.1 技術的背景と計測原理

3.1節および3.2節で理論化学的にシアシックニング現象がピコ秒スケールの領域でも発現す る可能性が示唆された。3.3.4節に記した電気的ブランキング法では電気信号を送るケーブル由 来の寄生容量や電気的なノイズによってナノ秒以下の時間スケール観察が困難である。そのた め、ピコ秒以下の時間分解観察では一般的に、フェムト秒単位の超短パルスレーザーを用いた手 法が用いられている。本研究では、この超短パルスレーザーと走査型電子顕微鏡を組み合わせた 超高速時間分解観察技術の開発を行った。 本項目ではレーザー励起による光電効果を用いた電子放出によりパルス電子線を発生させた。 一般的な電子顕微鏡で使われている電子銃は大きく分けて熱電子銃、電界放出型電子銃、ショッ トキー電子銃の3種類に分類される。熱電子銃は電子銃チップを通電加熱して、電子のフェルミ 分布が仕事関数まで広がり、熱電子を真空中に放出する。電界放出型電子銃はチップ先端に強電 場を印加して、トンネル電流を生じさせる電子銃である。曲率半径が100 nm程度と非常に先鋭な チップに3 kVの高電圧を数mmまで近づけて印加する。これにより、チップ先端では強電場が集中 し電子が真空に放出され、表面上に鏡映電子が生じる。印加した強電場と鏡映電子のポテンシャ ルによって真空ポテンシャルが曲線となり、ポテンシャル障壁が薄くなる。これをショットキー 効果と呼ぶ。外部電場が強いほどポテンシャル障壁は薄くなり、トンネル電流が流れる確率が高 くなる。ショットキー型電子銃は電界放出と熱励起電子の両方を用いた電子銃である。ショット キー効果によってポテンシャル障壁が薄くなることに加えて、真空準位も下がる。そのため、熱 電子銃よりも小さい熱エネルギーで熱電子が放出される。

時間分解観察には一次電子線をパルス化する必要がある。上で挙げた3種類の電子銃を用い てパルス化するには3.3.4節で用いたビームブランキング法がある。偏光器に相当するブランカ 一電極を電子線光軸上でスイッチすることで、電子線は周期的に遮断されパルスとなる。しかし、 この手法はパルス幅が短くなるほどパルス内の電子数も比例して少なくなり、十分な輝度を持 つピコ秒電子パルスを発生させるのは難しい。そこで、レーザー励起型電子銃が時間分解電子顕 微鏡開発において広く研究されてきた。レーザー励起型電子銃の模式図を図3.3.5.1に示す。超 短パルスレーザーを電子銃チップに照射して得られる光電効果で電子パルスを発生させる。図 3.3.5.2にエミッション原理のエネルギー図を示す。エミッタチップ材料であるタングステンの 仕事関数は4.5 eVであるため、それより高い光子エネルギーを持つレーザーを照射する。報告さ れている関連研究の多くは近赤外パルス光源を基本波として使用しており、非線形光学効果を 用いて波長変換を行っている。光電効果はアト秒スケールであるため、フェムト秒パルスレーザ ーによって励起された電子線パルスはフェムト秒の時間幅を保つはずである。しかし、実際に開 発されてきた時間分解電子顕微鏡の時間分解能はナノ秒からピコ秒スケールであった。時間分 解能がフェムト秒に到達しない主な原因として空間電荷効果が考えられている。電子パルスが 電子銃で発生してから試料表面に到達するまでに電子同士がクーロン相互作用によって反発し あい、パルスが広がり、電子線の時間分解能を律速してしまう。



図3.3.5.1 レーザー電子励起の模式図



図3.3.5.2 エミッタ内電子のエネルギー図

3.3.5.2 構築した光学系

本研究で構築した超高速時間分解走査型電子顕微鏡(SUEM)の光学系を図 3.3.5.3 に示す。使用した SEM(JEOL, JSM-7200F)は ZrO/W エミッタを搭載しており、市販の状態ではエミッタの仕事関数は 2.8 eV である。我々は、紫外レーザーを長時間照射し表面の ZrO 層を蒸発させ、エミッタチップ芯の W が露出して用いた。そのため、エミッタの仕事関数は 4.5eV となっている。光源には光再生増幅器(Pharos, PH2-SP-10 W-1 mJ-200 kHz, Light Conversion)を用いた。レーザー発振器およびレーザー増幅器の増幅媒質は共に Yb:KGW 結晶であり、中心波長 1030 nm、パルス幅 190 fs、平均パワー < 10 W、 繰返し周波数 < 200 kHz の光パルスを出力する。この基本波を光源直後に設置したビームスプリッタによって 2 つの光路に分離した。

片方の光路は SEM 鏡体内のエミッタチップまで導かれ、パルス電子励起源となる。この光路に 2 つの BBO 結晶を設置することで紫外波長変換を行った。1 つ目の BBO 結晶において基本波の SHG により中心波長 515 nm (光子エネルギー 2.4 eV)の光パルス (以下、2 ω)を発生させ、もうー つの BBO 結晶を直後に設置することで 2 ω パルスの SHG により中心波長 257 nm (光子エネルギ – 4.8 eV)の紫外パルス(以下、4 ω)を発生させる。発生させた 4 ω はプリズムを通って 1 ω , 2 ω と空間的に分離され、焦点距離f = 350 nm のレンズで集光されながら石英の窓を透過して SEM の鏡体に入射する。そして 4 ω 光はミラーで 1 度だけ反射されエミッタ先端に集光される。 SEM 鏡体内の詳細な光学系は次節で説明する。

もう一方の光路は試料室内まで導かれ、試料を励起するポンプ光の役割を持つ。ポンプ光路上 には図 3.3.5.3 内の中央部に記した遅延回路ステージが構築されている。このステージ上のミ ラー位置を変化させることでポンプ光とプローブ光の遅延時間を最大 8 ns まで変化させること ができる。遅延ステージを通過した光は BBO 結晶を透過して 2ω に変換され、焦点距離 750 mm のレンズと石英窓を透過して試料に照射される。



図3.3.5.3 時間分解SEMの光学系模式図。

本研究ではパルスレーザーを電子銃チップに照射するために電子銃室直下にミラーを設置した。SEM 鏡体内の模式図を図 3.3.5.4 に示す。電子銃室に近い場所からレーザーを入射することで、レーザーが対物絞りやレンズなどで遮られず、焦点距離の短いレンズを使用できる。レンズを透過した波長 λ のレーザーのスポットサイズ w_f は $w_f = \lambda f / \pi w_0$ と計算でき、レンズの焦点距離

fが短くなるほどスポットサイズが小さくなる。ここでwotレンズ透過前のレーザー径である。 チップ先端が数十 nm の曲率半径を持つのに対して、レーザースポットサイズは 20 µm 程度の大 きさを持つ。そのため、チップ先端でのレーザーの強度が上がるほどパルス内の電子数も多くな り、SEM 像の結像に十分な電流値を得られる。これによりレーザー励起電子のみで SEM 像に十分 な電流 (100 pA)が得られ、電子銃チップを加熱する必要がなくなった。そのため、熱電子の影 響を受けない観察が可能となった。ミラーには内径¢1 nm の穴を開けており、生成した電子パル スはその穴を通って試料室に到達する。もともと絞りが設置されていたポートを取り外し、石英 ガラスのビューポートを設置した。ミラーの基板材料である石英が電子ビームによってチャージ アップするのを防ぐために、スパッタリングによって基板側面に金を製膜し、導通性を持つ銀ペ ーストを用いてアルミニウムのジグに接着した。ビューポート付近の光学系を図3.3.5.4に示す。 レーザーのパス合わせのために、光路と平行になるようにカメラを設置した。ビューポート前の 反射板にはハーモニックセパレータを用いており、波長 257 nm 以外の光を透過する。電子銃付 近は暗いためチップ本体は見られないが、電子ビームが通過する穴を見ることはできる。そのた め、カメラを見ながらおおよそのパス合わせを行い、SEM 像の明度やステージ吸収電流確認しな がらそれらが最大となるように微調整を行った。



図 3.3.5.4 SEM 鏡体内の模式図



図 3.3.5.5 レーザーアライメント用ブレッドボードと光学素子の配置。

3.3.5.3 超高速時間分解SEMの性能評価

開発したSUEMの性能を評価するために電子パルスのエネルギー分散測定と空間分解能測定を 行った。まず、光電効果励起用のレーザーが電子銃に照射されている時とされていないときの SEM像を図3.3.5.6に示す。電子銃へ励起レーザーを照射し、発生したパルス電子線を用いてSEM 像を取得(上段)し、撮像途中でレーザーを遮断した(下段)。このとき、レーザーによって電子線 が発生しているときは試料形状に応じたSEM像を取得可能であるが、レーザーが照射されていな い際には二次電子像が暗くなっていた。このことから、レーザー励起型電子銃による二次電子信 号が取得されており、ショットキー効果による電子線はほとんどないことがわかった。そして、 パルス電子線のエネルギー分散測定の実験系の模式図を図3.3.5.7に示す。加速電圧を1 keVに 設定し、試料ステージに電圧を印加しながら吸収電流を測定した。1 keV電子線に対して1 kV付 近でステージ電圧を振ることで、エネルギー幅に応じて吸収電流が変化する。エネルギー幅が小

さいほど電流効果が急峻になる。測定結果を図3.3.5.8に示す。赤点が測定結果であり、青線が シグモイド関数を用いてフィッティングした結果である。フィッティング結果よりエネルギー 分散は23.2±10.1 eVとなった。空間分解能測定では図3.3.5.9の金粒子のSEM像の形状から算出 した。この画像は14枚のSEM像から積算しており、図中の赤線に沿ったラインプロファイルを図 3.3.5.10に示す。Si 基板と金粒子の境界をシグモイド関数でフィッティングした結果、495±23.1 nmとなった。本研究で使用したSEMは市販の状態ではエネルギー分散が0.4~1 eV、空間分解能が 3.0 nmである。SUEM化に空間電荷効果が顕著に表れたことがそれぞれの性能が低下したと考え られる。照射電流を300 nA、加速電圧を15 kVとした際の通常のSEM(ショットキー電子銃による 連続電子線)を考える。1秒間に流れる電子数は1.9×10¹²個であり、速度は7.1×10⁷ m/sとなる。 このとき、電子同士の距離は平均して38 µmとなる。一方で、照射電流100 pA、加速電圧15 kV、 繰り返し周波数100 kHz、パルス幅200 fsでSUEMの電子線について考える。1パルス当たりに含 まれる電子数は6250個であり、電子パルス発生直後のパルスの広がりは14 µmとなる。このパル ス内に電子がまとまっているので、電子同士の距離は平均して2.3 nmとなる。このように光電効 果を用いて電子をパルス化すると電子同士の距離が近くなるため、クーロン反発が大きくなる。 図3.3.5.11に空間電荷効果のシミュレーション結果を示す。横軸は電子銃からの距離を示してお り、赤線が電子パルスの時間幅、青線が空間幅を表している。空間幅はレンズによって大きく広 がらないのに対して、時間幅は電子の走行距離に応じて徐々に広がっている。このことから、空 間電荷効果には空間分解能とエネルギー分散だけでなく時間分解能にも影響を及ぼすと考えら れる。



図3.3.5.6 電子銃へのレーザー照射有無によるSEM像。





図3.3.5.8 レーザー励起電子パルスのエネルギー分散。



図3.3.5.9 金粒子のレーザー励起SEM像。



図3.3.5.10 金粒子のラインプロファイル



図3.3.5.11 空間電荷効果のシミュレーション結果

3.3.5.4 GaAsを用いた光スイッチングの時間分解観察

開発したSUEMを用いて、高速な光スイッチングに伴う電極表面電位の時間分解観察を行った。 それに先立ち、電極電位とSEM像との関連性について調べた。まず、撮影したSEM像から得られる 明度情報を電位情報に変換するために図3.3.5.12のようなAuパターン電極を作製した。基板には GaAs基板を用いており、図3.3.5.13に示すようにフォトリソグラフィを用いてパターン電極を作 製した。定常状態では左右の電極間は絶縁しており2.96 nFの静電容量を持っていた。左の電極 をカソード、右の電極をアノードとし、アノード側を接地した。電位が低い場所では二次電子検 出器との間の電界が強くなるため、SEM像では明るく見える。図3.3.5.14にカソードに0~-20 V の電圧を印加したSEM像を示す。電位が低くなるごとにカソードが明るくなった。印加電圧に対 するカソードの明るさをプロットした結果を図3.3.5.15に示す。カソードの明るさは印加電圧に 対して線形対応しており、フィッティング結果からbrightness = 0.17×V + 1.0で近似できる。 この近似関数を用いてSEM像の明るさからデバイスの局所電位を算出可能となった。


図3.3.5.12 光伝導アンテナの光学顕微鏡像。



図3.3.5.13 フォトリソグラフィの概念図。



図3.3.5.14 各印加電圧におけるレーザー励起SEM像。



図3.3.5.15 SEM像明度の印加電圧依存性。

作製したGaAsデバイスへバイアス電圧を加え、電極へGaAs励起用のパルスレーザーを照射した際の瞬間的なスイッチング時のカソード電位変化を観察した。時間分解観察の概略図を図3.3.5.16に示す。GaAsデバイスのカソードには-20 Vの電圧を印加しており、デバイス全体を覆うように2.4 eVのポンプレーザーを照射した。プローブレーザーの強度を40 mWに調整したところ、1パルス当たりの生成電子数は6000個程度であった。図3.3.5.17に示すようにGaAsにポンプレーザーを照射すると価電子帯の電子が励起して伝導帯に遷移する。Au-GaAs界面でのキャリアの授受が可能となり、デバイス両端の電位差が解消される。ポンプレーザー照射前後のSEM像を図3.3.5.18に示す。ポンプレーザー照射前(図3.3.5.18上段)ではGaAsが励起していないためデバイス両端の電位差が解消されておらず、カソードとアノードで明度の差が表れた。一方で、ポンプレーザー照射後(図3.3.5.18下段)では電位差が解消され明度に差がなくなった。このようなGaAsの電位変化の時間分解SEM観察結果を図3.3.5.19に示す。遅延時間 τ = -75~625 psの間を5 ps間隔で時間分解SEM観察結果を図3.3.5.19に示す。遅延時間 τ = -75~625 psの間を5 ps間隔で時間分解SEM観察結果を図3.3.5.19に示す。運延時間 τ = -75~625 psの間を5 ps間隔で時間分解SEM観察結果を図3.3.5.19に示す。運延時間 τ = -75~625 psの間を5 ps間隔で時間分解SEM観察結果を図3.3.5.19に示す。近日では高い山と低い山が交互に並んでいた。一方で電位差が解消したときは山の高さに差が見られなかった。

約7時間に及ぶ撮影中に試料上のコンタミや電子銃チップの電子変換効率の低下などが生じ、 図3.3.5.20に示すようにSEM像全体の明るさが徐々に変化してしまった。これを補正するために、 ラインプロファイルの高速フーリエ変換 (Fast Fourier Transform : FFT)からカソードの周波 数成分とカソードとアノードを合わせた周波数成分の比をとり、カソードの明るさと定義した。 図3.3.5.21の赤線はカソードの明るさから電位情報に変換した結果である。黒い破線の右側の変 化はGaAsが基底状態に戻り、コンデンサの充電のような回路定数に依存した変化となっている。 一方で黒い破線の左側の変化はGaAs励起に電位解消を示している。青い破線はシグモイド関数 でフィッティングした結果であり、変化の時間幅は43 psであると見積もられる。しかし、GaAs の励起は数ps程度と非常に速い反応であることが報告されており[24]、本実験結果は一桁程度 遅い。この原因は次のように考えられる。レーザー励起によって生成された電子パルスは、最初 はガウシアン分布をしている。しかし、パルス内の電子密度が高く、電子の落射距離約60 cmを 飛行する間に電子パルス幅が1.3 mmと大幅に広がる。この電子パルスの広がりがSUEMの時間分 解能として現れたと考えられる。ここで、プローブレーザーの強度を変えて同様の観察を行った 結果を図3.3.5.22(a)に示す。ここで青の実線は矩形波とシグモイド関数の畳み込みでフィッテ ィングした結果である。フィッティング関数の矩形波成分は空間電荷効果によるSUEMの時間分 解能に依存しており、シグモイド関数の成分はGaAsの励起に依存している。図3.3.5.22(b)に それぞれのフィッティングの結果を示す。電子パルスの幅はレーザー強度40 mW, 80 mW, 160 mW と大きくなるにつれて42.0 ps, 107 ps, 143 psと広がっていた。一方でGaAsの励起時間はレー ザー強度によらずほぼ一定に16 psとなった。



図3.3.5.16 時間分解観察の模式図。



図3.3.5.17 GaAs内電子のレーザー励起の模式図。



図3.3.5.18 時間原点前後のGaAsデバイス。



図3.3.5.19 撮影した時間分解SEM像(τ = -50, 50 ps)と上段図の赤線に対応 するラインプロファイル。



図3.3.5.20 各遅延時間に対する基板上の明度変化。



図3.3.5.21 GaAsデバイスのカソード電圧の時間依存性。



図3.3.5.22 時間分解能のパワー依存性 (a)40,80,160 mWにおける励起時間幅の広がり (b)各パワーにおける電子パルス幅と励起時間・

3.3.5.5 SEMを用いた超高速時間分解観察まとめ

本実施項目では超高速な物理現象可視化に向けた、走査型電子顕微鏡(JSM-7200F, JEOL)とフ エムト秒レーザーを組み合わせたポンプ-プローブ法による超高速走査型電子顕微鏡(SUEM)の開 発を行った。GaAs基板上に作製した電極を用いた光スイッチング過程を42 psの時間分解で画像 化することに成功した。本成果により、物質表面におけるサブナノ秒時間スケールの物理現象を サブマイクロメートルの空間スケールで観察することが可能となった。この手法により、高速な 物理現象の動的ダイナミクスについて直接的かつ包括的な理解を深めることが期待される。

参考文献

- [1] T. Saito, S. Ohshima, T. Okazaki, S. Ohmori, M. Yumura, S. Iijima, Selective Diameter Control of Single-Walled Carbon Nanotubes in the Gas-Phase Synthesis, J. Nanosci. Nanotechnol. 2008, 8, 6153
- [2] Q. F. Liu, W. C. Ren, Z. G. Chen, D. W. Wang, B. L. Liu, B. Yu, F. Li, H. T. Cong, H. M. Cheng, Diameter-selective growth of single-walled carbon nanotubes with high quality by floating catalyst method. ACS Nano 2008, 2, 1722.
- [3] J. S. Bulmer, A. W. N. Sloan, M. Glerum, J. Carpena-Núñez, R. Waelder, J. Humes, A. M. Boies, M. Pasquali, R. Rao, B. Maruyama, Forecasting carbon nanotube diameter in floating catalyst chemical vapor deposition, *Carbon* 2023, 201, 719.
- [4] Y. X. Bai, R. F. Zhang, X. Ye, Z. X. Zhu, H. H. Xie, B. Y. Shen, D. L. Cai, B. F. Liu, C. X. Zhang, Z. Jia, S. L. Zhang, X. D. Li, F. Wei, Carbon nanotube bundles with tensile strength over 80 GPa. *Nat. Nanotech.*, 2018, 13, 589.
- [5] J. T. Di, X. H. Zhang, Z. Z. Yong, Y. Y. Zhang, D. Li, R. Li, Q. W. Li, Carbon-Nanotube Fibers for Wearable Devices and Smart Textiles. *Adv. Mater.* 2016, 28, 10529.
- [6] B. Peng, M. Locascio, P. Zapol, S. Y. Li, S. L. Mielke, G. C. Schatz, H. D. Espinosa, Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements. *Nat. Nanotech* 2008, 3, 626.
- [7] J. L. Gao, N. Kedir, W. N. Chen, Characterization of failure of single carbon nanotube fibers under extreme transverse loading. *Mater. Des.* 2022, 215, 110482.
- [8] T. Zhou, Y. T. Niu, Z. Li, H. F. Li, Z. Z. Yong, K. J. Wu, Y. Y. Zhang, Q. W. Li, The synergetic relationship between the length and orientation of carbon nanotubes in direct spinning of high-strength carbon nanotube fibers. *Mater. Des* 2021, 203, 109557.

- [9] H. Cho, H. Lee, E. Oh, S. H. Lee, J. Park, H. J. Park, S. B. Yoon, C. H. Lee, G. H. Kwak, W. J. Lee, J. Kim, J. E. Kim, K. H. Lee, Hierarchical structure of carbon nanotube fibers, and the change of structure during densification by wet stretching. *Carbon* 2018, 136, 409.
- [10]T. Fujimori, K. Matsuo, H. Masuda, Y. Kikuchi, J. Otsuka, D. Tanioka, T. Hikata, S. Okubo, Y. Ito, J. Fujita, Fabrication of high-strength carbon nanotube bundles using iron oxides co-assisted chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett* 2019, 115, 023106.
- [11]E. L. Gao, W. B. Lu, Z. P. Xu, Strength loss of carbon nanotube fibers explained in a three-level hierarchical model. *Carbon* 2018, 138, 134.
- [12]T. K. Zhao, X. Zhao, J. Yan, L. Du, T. H. Li, Diameter-controlled synthesis of single-walled carbon nanotubes. *Advanced Materials Research*, vol. 652-654, Trans Tech Publications, Ltd., 25 Jan. 2013, pp. 151-154.
- [13]M. Picher, E. Anglaret, R. Arenal, V. Jourdain, Processes Controlling the Diameter Distribution of Single-Walled Carbon Nanotubes during Catalytic Chemical Vapor Deposition. ACS Nano 2011, 5 (3), 2118.
- [14]H. Navas, M. Picher, A. Andrieux-Ledier, F. Fossard, T. Michel, A. Kozawa, T. Maruyama, E. Anglaret, A. Loiseau, V. Jourdain, Unveiling the Evolutions of Nanotube Diameter Distribution during the Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes. ACS Nano 2017, 11, 3081.
- [15]A. Takakura, K. Beppu, T. Nishihara, A. Fukui, T. Kozeki, T. Namazu, Y. Miyauchi,
 K. Itami, Strength of carbon nanotubes depends on their chemical structures. *Nat. Coomun* 2019, 10, 3040.
- [16]K. Wang, M. Li, Y. N. Liu, Y. Z. Gu, Q. W. Li, Z. G. Zhang, Effect of acidification conditions on the properties of carbon nanotube fibers. *Appl. Surf. Sci.* 2014, 292, 469.
- [17]J. Lee, D. M. Lee, Y. Jung, J. Park, H. S. Lee, Y. K. Kim, C. R. Park, H. S. Jeong, S. M. Kim, Direct spinning and densification method for high-performance carbon nanotube fibers. *Nat. Commun* 2019, 10, 2962.
- [18]T. Fujimori, D. Yamashita, Y. Kishibe, M. Sakai, H. Inoue, T. Onoki, J. Otsuka, D. Tanioka, T. Hikata, S. Okubo, K. Akada, J. I. Fujita, One step fabrication of aligned carbon nanotubes using gas rectifier, *Sci. Rep.* 2022, 12, 1285.
- [19] J. H. Zhao, J. W. Jiang, Y. Jia, W. L. Guo, T. Rabczuk, A theoretical analysis of cohesive energy between carbon nanotubes, graphene and substrates. *Carbon* 2013, 57, 108.
- [20]X. Wang, Z. Y. Liu, Y. He, S. S. Tan, G. F. Wang, S. X. Mao, Atomic-scale friction between single-asperity contacts unveiled through in situ transmission electron microscopy. *Nat. Nanotech* 2022, 17, 737.
- [21]S. Zhang, Q. Z. Yao, L. X. Chen, C. X. Jiang, T. B. Ma, H. M. Wang, X. Q. Feng, Q. Y. Li, Dual-Scale Stick-Slip Friction on Graphene/h-BN Moire Superlattice Structure. *Phy. Rev. Lett.* 2022, 128, 226101.
- [22] S.J. Stuart, A.B. Tutein, J.A. Harrison, J. Chem. Phys., 2000, 112, 6472-6486
- [23] D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni, S. B. Sinnott, J. Phys.: Condens. Matter, 2002, 14, 783-802.
- [24]A. Amo, M. D. Martín, L. Viña, A. I. Toropov, K. S. Zhuravlev, Interplay of exciton and electron-hole plasma recombination on the photoluminescence dynamics in bulk GaAs, *Phys. Rev. B* 2006, 73, 035205.

3.4 その場液中 AFM によるナノ 3 次元レオロジー計測技術開発と局所粘弾性特性の解明 (担当:筑波大学)

3.4.1 研究背景

シアシックニング流体中ではAスケールの溶媒分子の中に、nm~µmスケールの粒子が分散している。懸濁液中でシアシックニングが発生するとき、特定の領域で粒子間の接触と摩擦が発生し、雪崩のようにシアシックニングが懸濁液全体に伝搬していく。この時、液体内部の応力は一様でなく、シアシックニング状態を支えるフォースチェーンとその間隙の間で異なる圧力状態にある。しかし従来のレオロジー計測手法はバルクサンプルの平均的な物性しか評価できず、局所的な圧力変化は捉えられていない。従って本研究ではAFMを用いた粘弾性測定によって、チップ先端の局所領域の懸濁液を測定し、サブµmの顕微粘弾性測定を実現する。

液体サンプル対して一般的に使われる液中AFMでは、カンチレバーを液体に浸す必要がある。 この方法ではmmサイズのカンチレバー全体で粘度変化の影響を受けてしまい、顕微測定ができ ない。さらにシアシックニング流体はサブμmの粒子分散液であるため白濁しており、変位検出 用レーザーを透過しない問題もある。これらの問題を解決するため、本研究では液体の外部から カンチレバーを接触させる手法を開発した。この方法により、世界初の液体の顕微粘弾性測定を 実現した。



図3.4.1 グラフェン封止技術を利用したシアシックニング流体の顕微粘弾性AFM計測の概要

3.4.2 計測手法

3.4.2.1 VE-AFMの原理

VE-AFMの測定原理を説明する。サンプルステージのピエゾアクチュエータを振幅 A₀、周波数 $\omega = 2\pi f$ で加振する。カンチレバーの振動振幅(ロックイン検波)をA_r とし、位相遅れを ϕ r とする。理想的な弾性応答はA_r =A₀、 ϕ r = 0 であるが、基板の場合でもピエゾアクチュエ ータ自身の特性・システムとしての共振・サンプル固定エポキシ樹脂の影響のために限られた範 囲でしか理想的とみなせない。また実際の測定では A₀(数 nm 程度)は直接測定できない。カ ンチレバーの応答としてのA_r のみが測定にかかる。ロックイン検波はピエゾアクチュエータに 入力する正弦波の同期信号を参照信号として行われるので、A_rの絶対値の校正は別の方法(静的 フォースカーブの校正結果) に頼る必要がある。

サンプルを実際の試料に置き換えたときのそれぞれの値をAs と ϕ s とする。参照試料である 基板上でも理想的な応答からずれてくるので、試料の変形量 δ を

 $\delta \equiv \delta_r - \delta_s = A_r \cos(\omega t + \phi_r) - A_s \cos(w t + \phi_s)$ $\equiv A \cos(\omega t + \phi)$ と定義し、A を試料変形の振動振幅、 ϕ を位相遅れと定義する。すると

$$A = \sqrt{(A_r \cos \phi_r - A_s \cos \phi_s)^2 + (A_r \sin \phi_r - A_s \sin \phi_s)^2}$$

$$= \sqrt{A_r^2 + A_s^2 - 2A_r A_s \cos(\phi_s - \phi_r)}$$
$$\tan \phi = \frac{A_r \sin \phi_r - A_s \sin \phi_s}{A_r \cos \phi_r - A_s \cos \phi_s}$$

を得る[Nakajima 2010]。



図3.4.2.1 VE-AFMによる粘弾性計測の概要図。振幅が大きいほど高い剛性を 意味する。

3.4.2.2 AFM装置

本研究のためにHitachi5200S型多機能AFM装置を導入した。装置の外観を図3.4.2.2(a)(b)に、 また撮影画像例としてマイカ表面の原子像を3.4.2.2(c)に、液中でのPt膜表面像を(d)に示す。 この装置は、通常のコンタクト型およびタッピング型の探針操作を行うAFM装置であるが、特に 10MHzに達する高周波による探針振動を実現するために、赤外レーザーパルスによる熱励起振動 機構をもったAFM装置となっている。

赤外(IR)レーザーパルスによる熱励起振動の大きな特徴は、レーザーパルスで励振されたAFM 探針の共鳴振動が極めてクリーンであり、余計な寄生振動の発生が少ない点である。一般的な探 針根本でのピエゾ励振では、共鳴振動の周囲に複数の寄生振動を発生させ、探針のQ値を劣化さ せてしまう。しかし、図3.4.2.3に示すように、赤外レーザーパルスによる探針の励振スペクト ルには、ほとんど寄生共鳴が現れない。これはピエゾ励振では、先端にAFM探針の付いたチップ の根元で励振させるために、チップ全体の振動が探針先端の振動に強く影響してしまうのに対 して、レーザーパルス励振では探針の根元近傍での局所的な励振を起こすためであると考えら れる。



図3.4.2.2 IR励振型高速AFM装置

下図に赤外レーザー励振によるAFMカンチレバーの共振スペクトルを示す。カタログスペック 5MHzのカンチレバーの中から特に共振周波数の高い物を探すだけで、7.5MHzで共振するカンチレ バーが得られ、シャープな共振ピークを確認した。



図3.4.2.3 赤外レーザーパルス励振によるAFM探針の複素共鳴スペクトルと、 探針先端の光学顕微鏡写真。

3.4.3 実験結果

3.4.3.1 顕微粘弾性測定(レジストパターン)

下図にSi/Si02 基板上にパターンニングしたフォトレジスト(AZ5214E)の顕微粘弾性測定結果を示す。膜試料における粘弾性マップでは、67kHzのAFMカンチレバーの振動とともにレジスト 膜には3kHzの振動を与えている。つまり、膜表面での粘弾性特性によって針の複素振動(振幅と 位相)が変化し、サイン(弾性)成分とコサイン(粘性)成分振幅の平方和を画像化したもので ある。試料の複素弾性率 E^* は、 $E^* = k_c H \frac{z_1^* - z_2^*}{z_2^*}$ で与えられ、 k_c はカンチレバーのバネ定数、Hは 試料の形状因子、 $z_1^* \ge z_2^*$ はそれぞれカンチレバーの複素振動と試料の複素振動である。このVE-AFMイメージは、試料の弾性変形の影響を受けたバネ振動のサイン成分(弾性成分)とコサイン

成分(粘性成分)のベクトル和を示したものである。つまり、 $\frac{z_1^*-z_2^*}{z_2^*}$ に比例した試料の粘弾性特性分布を表した画像(図3.4.3.1)となっており、振幅像で色の明るい領域での粘弾性が高い、つまり硬い事を意味している。具体的な粘弾性係数は、レジスト膜試料のフォースカーブ特性から試料の弾性係数を求め、形状因子を考慮して導出する必要がある。



図3.4.3.1 Si/SiO2基板上に成膜したフォトレジストパターンのVE-AFM振幅 像とそのラインプロファイル、および形状像。

3.4.3.2 顕微粘弾性測定 (graphene/ER流体)

上述の測定で、Si/Si02基板上に成膜したフォトレジストパターンを使って、~100 nmの空間 分解能で粘弾性AFM(VE-AFM)振幅像が得られた。このサンプルは固体であったので、カンチレバ ーの接触で表面硬さを測るVE-AFMでも問題無く測定できた。しかし本プロジェクトの主題である 液体については、カンチレバーを接触させると探針に液体が付着して測定が不可能になる。そこ で液体の上にグラフェンの原子層保護被膜を成膜し、膜越しに探針接触させる事で液体のVE-AFM 測定を行った。

グラフェン被覆サンプルは水中で作成する。このままではグラフェン内に封止された液体が、 サンプルか水か判別がつかないので、Raman活性を持つ液晶分子である、4-Cyano-4′pentylbiphenyl (5CB)をサンプルとして利用する。

このサンプル自体もシアシニング特性を持つ非ニュートン流体である。さらに外部電場によって分子が整列して粘度が増大する、electrorheology(ER)特性を持つ。これは電場誘起によるシアシックニングと見なすことができ、振動ノイズを与えずに可逆的に粘度変化するので、振動に敏感なVE-AFMにとって最適な標準サンプルとなる。

VE-AFMによる液体の粘弾性測定という課題に取り組むため、本手法によって「サンプルの封止」 と「微小領域の粘度変化」を実証し、技術の確立に取り組む。



図3.4.3.2 グラフェン保護膜で封止したER流体のVE-AFM測定方法の概要。

作製手順を図3.4.3.3に示す。Cuフォイル上にCVDグラフェンを成長させて、裏面のグラフェン を除去する。グラフェン/Cu膜を10 mol/LのFe(NO₃)。溶液に浮かべてCu箔をエッチングすると、 溶液上に浮いた状態でグラフェン膜が得られる。溶液を純水置換して、水上のグラフェンを得る。 あらかじめ5CBを塗布したSiO₂ 基板で水中からグラフェン膜をすくい、グラフェン封止した5CB 液滴を得た。



図3.4.3.3 グラフェン被覆ER流体の作製手順。

得られたグラフェン/5CB液滴の光学顕微鏡像を図3.4.3.4に示す。画面全体にグラフェンが成 膜され、一部破れた場所から下地のSiO₂ 基板が露出している。中心部分を拡大すると膜厚変化 による構造色を示す~10µm程度の領域があり、 液滴の封止を表す。液滴から得られたRamanス ペクトルはグラフェン由来のDピーク(~1350 cm⁻¹)、Gピーク(~1570 cm⁻¹)と共に、5CBに由 来する1190, 1290, 1610 cm⁻¹ 付近にピークを持つ。この結果は水ではなく5CBが確かにグラフェン ン封止されている事実を裏付ける。



図3.4.3.4 SiO2/5CB/Graphene サンプルの光学像とRamanスペクトル。5CB液 滴がグラフェンに封止されていることを実証する。

図3.4.3.5に5CB液滴のAFM形状像とVE-AFM振幅像を示す。5CB液滴のAFM形状像は、液滴が300~400nmの厚みで封止されていることを示す。5CB液滴に電場を印加する目的で、AFMカンチレバーに0~40Vの電圧を印加した。形状像は電圧印加前後で目立った変化が見られなかった一方、振幅像では電圧増加に応じて振幅が増大し、粘度の増加を示した。液滴周辺のグラフェン上では振幅は変化しなかったので、5CBのみが電場に応答して粘度増加したことを示す。この結果はグラフェン膜で液体サンプルを封止し、膜越しでのVE-AFM測定の成功を意味する。本研究で世界初の液体に対する顕微粘弾性測定手法を確立した。



図3.4.3.5 5CB液滴のAFM形状像とVE-AFM振幅像。電圧印加による振幅の低減を示す。

3.4.3.3 顕微粘弾性測定 (graphene/シリカ懸濁液)

図3.4.3.6では、実際のシアシックニング流体であるシリカ懸濁液の上にグラフェンの原子層 保護被膜を成膜し、膜越しに探針接触させる事で液体のVE-AFM測定を行った。

サンプルには粒径100 nmのシリカ球状粒子(KEP10)65 wt%をPEG200溶媒に分散させた濃厚懸 濁液を使用した。この懸濁液をシリコン基板上に極微量滴下し、上から熱剥離グラフェンを被せ て100 ℃で1 min加熱することで液体上にグラフェン被覆膜を転写した。光学顕微鏡からまだら に成膜したグラフェンの下にシアシックニング流体を閉じ込めた領域が確認できる。AFM像でこ の領域を測定すると、シリカ粒子の上をグラフェンが覆い、なだらかな凹凸領域が確認できる。



図3.4.3.6 (左) グラフェン保護膜で被覆したシアシックニング流体のVE-AFM 測定方法の概要。(中央)シリコン基板表面に滴下したシアシックニングサン プルに熱剥離グラフェンを成膜した光学顕微鏡像。(右) グラフェン/シアシ ックニング流体のAFM形状像。

図3.4.3.7(左)にシリコン基板上に成膜した熱剥離グラフェン層のAFMとVE-AFM振幅像を示す。 振幅が大きいほどスチフネスが高いことを意味しており、グラフェンと基盤とのスチフネスの 差異を十分に検出している。本研究ではカンチレバーから伝わる振動によるシアシックニング の制御を目論んでいる。共振周波数の異なる3種類のカンチレバーを使用して測定し、カンチレ バーを変えても基盤とグラフェンの振幅差がほぼ一定である事を確かめた。

図3.4.3.7(右)にグラフェン被覆シアシックニング流体のVE-AFM像を示す。粒子の凹凸に応じた振幅の変化が検出され、粒子の間隙でスチフネスが低かった。粒子間の空間にはPEG溶液が存在しており、溶液部分の剛性の低さを反映している。



図3.4.3.7 (左)シリコン基板上に成膜した熱剥離グラフェン層のAFMとVE-AFM振幅像。共振周波数の異なる3種類のカンチレバーを使用して測定。(右) グラフェン被覆シアシックニング粒子のVE-AFM像。

3.4.4 まとめ

本研究において、VE-AFMを用いたシアシックニング流体の顕微粘弾性測定に取り組んだ。レジ ストパターンを利用した粘弾性測定の評価は、空間分解能100 nmの剛性変化を検出した。液体粘 弾性測定のために、グラフェン膜による封止技術の開発を行った。ER流体を利用することで、 Raman測定によるサンプル封入の確認に成功し、電場印加による粘度の増大を計測した。この技 術はシアシックニング流体に対しても有効であり、シリカ粒子とその間隙に存在する溶媒の粘 弾性測定を実現した。

3.5 **撃力に依存した高速分子配列変化の放射光観測技術の開発と変位量の同定** (担当:筑波大学、住友電気工業株式会社、高度情報科学技術研究機構)

3.5.1 研究背景



図3.5.1.1 放射光を利用した高速せん断、高速時間分解でのシアシックニン グ流体物性計測の概要

コロイド懸濁液中のシアシックニング流体(STF)は、しばしばシアシックニング流体と呼ばれ、臨界値以上のせん断速度を受けると粘度が著しく上昇することを特徴とする非ニュートン 流体である。衝撃吸収、身体保護など、幅広い応用が期待されており[1,2]、これらの研究にお いて、衝撃吸収材料のshear thickening特性はレオメーターで確認される。しかし、衝撃吸収プ ロセスは、ms~µsの時間スケールで発生する高速現象である一方、レオロジカルな評価は数秒 ~数十秒の時間を要する(図3.5.1.1)。この時間スケールの大きく異なる、衝撃応答とレオメ トリを同等に扱う妥当性は十分検討されていない。この高速現象の評価が進んでいない理由は、 測定の難しさにある。

様々なSTF系におけるせん断増粘メカニズムの起源を解釈するために、これまでに多くのアプ ローチがなされてきた。Chengら[3] は、せん断されたSTFの内部構造変化を特徴付けるために、 機械的な試験法と高速共焦点顕微鏡を組み合わせた。光学的な測定は、透明サンプル、粒子と溶 媒の屈折率差、sub-µm 以上の粒子サイズという条件を必要とするので、サンプルの制約が大き い。 可視光よりも波長が短いX線や中性子は、より小さな粒子の観察を可能にし、小角散乱による 構造解析が多数報告されている。小角散乱は微弱な散乱強度を持ち、スペクトルを得るため数分 間の露光を必要とする。この長い露光時間が、急激な構造変化の観察の妨げとなる。

Borronら[4]はストロボ法による繰り返し測定で強度不足を補い、往復せん断の時間分解測定 を実現した。しかし一度きりの衝撃プロセスにおいて、繰り返しの方法は適用できない。

これらの散乱法とは対照的に、高輝度放射光を使ったX線小角散乱法(SAXS)は、露光時間を 短縮し、時間分解測定を可能にする。本研究では、X線透過セルをレオメーターのクーエットセ ルとして使用し、レオロジー測定とSAXSの同時測定、すなわちRheo-SAXSを実施した。

衝撃吸収プロセスを解明するためには、時間分解能に加えて、高速の衝撃せん断も再現する必要がある。本研究ではピエゾアクチュエータを利用することで、従来のレオメーターよりも1,000 倍速い10⁶ s⁻¹ の高せん断速度を印加する高速せん断セルを開発した。このセルと高速時間分解 測定手法を組み合わせて、高速せん断の高速時間分解測定を実現し、衝撃吸収プロセスのシアシ ックニング現象を明らかにした。

得られた実験結果は、理論的視点からも検証された。STの現象理解のために、これまで多くの モデルが提案されている。その中でも成功している摩擦を取り入れたSDモデルを用いて、高速現 象の再現と、内部の粒子構造の検証を行った。

本項ではまず手法としての放射光を利用した観測技術の開発と、高速せん断セルの開発について解説し、2種類のシアシックニング流体(濃厚系・shake gel)についてそれぞれ実験結果とシミュレーション結果を説明する。

3.5.2 放射光測定技術の開発

3.5.2.1 時間分解rheo-SAXS/USAXS技術の開発

シアシックニング現象は、せん断応力を加えた動的なプロセスで起こる現象であり、せん断応 力が無くなると元に戻るので、応力印加と構造計測を同時に行う必要がある。そこで我々はX線 透過溶液セルを使った粘度と小角X線散乱の同時測定手法(Rheo-SAXS測定)を確立させた(図 3.5.2.1)。本手法でシアシックニング現象の要因と言われるコロイド粒子・高分子鎖の凝集プ ロセス解明を目的とした、放射光を用いたリアルタイム構造観察に取り組み、現象を担うコロイ ド粒子の凝集化プロセスを解明した。Rheo-SAXSをmsecの時間分解で測定し、シアシックニング 現象が発生する際のポリマー凝集の時間発展を解明した。さらに多角的な測定で現象を理解す るために、数百nmまでのより大きな構造を測定できる極小角X線散乱測定(USAXS)と、元素選択 的な測定を可能にする小角中性子散乱(SANS)も利用し、広範囲の構造変化を解明した。



図3.5.2.1 SPring-8におけるrheo-SAXS測定セットアップ

SPring-8 BL40XUビームラインのフォトンフラックスは~ 10¹⁵ photon/sであり、同施設でも最 も高いフォトン数を持つ。この高強度X線と高速カメラを利用して、極短時間の構造変化の測定 が可能であり、msecでの時間分解測定を行った。令和2年度から引き続き、ポリカーボネート製 の測定セルを取り付けたレオメーター(ONRH-1,大菜技研)を利用し、シアシックニング現象発現中の溶液におけるリアルタイムSAXSを計測した(図3.5.2.2)。

ガルバノシャッターの開閉は入射光を切り出し、露光時間の制御によるビームダメージの低減を実現する。このシャッターはレオメーターの回転と露光開始の時間合わせの意味も持つ。コンピュータ、またはトリガーコントローラーで管理する同期システムはシャッター、カメラ、レオメーター、検出器のタイミングを1msの精度で制御した。

特に高速シャッターの利用が技術として重要である。シャッター開閉によりストロボ撮影を することで、検出器の性能に頼らず10 msec以下の時間分解での測定を実現した。これによって SAXSだけでなくUSAXSの時間分解測定も可能となった。



図3.5.2.2 レオメーターを使った高速時間分解rheo-SAXSシステム。

3.5.2.2 高速せん断セルの開発

従来のレオメーターによるシアシックニングの評価は、長時間(>1 sec)をかけた低せん断速 度(<10³ s⁻¹)に限られる。一方、1000 m/sの弾丸が衝突するときは、短時間(μ s)で高せん断速 度(>10⁶ s⁻¹)が印加され、両者を同じメカニズムで議論できる保証はない。この衝撃応答現象を 明らかにするため、提案者は高速時間分解でのシアシックニング現象解明に取り組んだ(図 3.5.2.3, 3.5.2.4)。



図3.5.2.3 ピエゾ駆動による、高速せん断セル。



図3.5.2.4 作製した高速せん断セルの写真と図面、液体封止するSiNメンブレンと実際の透過光学像。

3.5.3 実験結果とシミュレーション解析

3.5.3.1 濃厚系シリカ懸濁液の測定結果

3.5.3.1.1 高速時間分解SAXS/USAXSによる衝撃応答プロセスの実験的解明

粒径サイズの揃った高濃度シリカ粒子懸濁液は、shear thickening現象メカニズムの基礎的な 理解を与える。Sub- μ mの球状シリカ粒子とethylene glycolからなるコロイド粒子は粒子表面 の静電気力で互いに反発し、結晶格子構造を形成する。せん断に応じて格子構造は変形し、臨界 せん断速度以上になるとshear meltingを起こして構造がdisorderし、shear thickeningを引き 起こす(図3.5.3.1)。この時のせん断速度は移流と拡散との比であるペクレ数、

$Pe \equiv 6\pi\eta_0 a^3 \dot{\gamma}_c / k_B T$

によって表される。Peがある値より大きくなったとき、つまり移流が拡散を大きく上回ったとき、 静電反発力を上回るせん断応力が粒子同士を接触させる。この時rheology現象はtribology現象 へと相転移する。粒子間に発生した摩擦は、粒子の格子構造を崩して固体的性質を与える。

コロイド結晶を初期状態とすることで、結晶欠陥や結晶粒界の影響を排除した物性計測を可 能にする。もっとも結晶性の高いコロイド結晶は固体物理における単結晶と同等の物性情報を 与える。せん断速度に応じたコロイド結晶のshear meltingの様子を観察することで、高速応答 のプロセスを明らかにする。



図3.5.3.1 (左)本研究の狙い。(右)シリカ粒子のせん断誘起コロイド結晶の形成とshear meltingに伴うシアシックニングの発生の模式図。

100 nm以上の大規模構造を測定するため、SPring-8 BL40XUのSAXS測定に加え、より低q値まで 測定可能なBL19B2、BL20XUでUSAXS測定を行った。ビームラインスタッフの協力の下、シャッタ ーシステムの構築と検出器制御の改造により、USAXSで10 msecの時間分解測定を実現した。粒径 500 nmのシリカ粒子をエチレングリコール(EG)に分散させた濃厚懸濁液に対して、Rheo-USAXS を測定した。図3.5.3.2 (b-c)にシリカ粒子のSEM像、シリカコロイドからのSAXSスペクトル、 レオメーターにセットされたシリカ懸濁液の写真を示す。シリカコロイドは静電反発力により 分散し、適切なせん断の元で規則的に整列して6回対称の最密充填層を作る。この時可視光に対 して鮮やかな構造色を見せる。



図3.5.3.2 (a) ガルバノシャッター、レオメーター、検出器、高速カメラを利 用した時間分解Rheo-SAXSシステムの概要。(b) 500 nm径シリカ粒子のSEM像、 (c) シリカコロイドからのSAXSスペクトル。(d) レオメーターにセットされ たシリカ懸濁液の写真、せん断で整列したコロイドは鮮やかな構造色を示す。

せん断速度を低速から徐々に上げていくと、せん断速度100 s⁻¹まで粘度が低下するシアシニ ングを示す。粘度と同時測定したRheo-USAXSは、デバイ・シェラーリングを示す多結晶のシリカ コロイドが、鋭いブラッグピークを持つ六方最密充填(hcp)層に整列する様子を明らかにする。 ブラッグピーク強度はせん断速度 10 s⁻¹で最大となり、それ以降徐々にデバイ・シェラーリン グの強度が増していく。せん断速度が180 s⁻¹を越えると粘度が増加に転じ、560 s⁻¹でシアシッ クニングに相転移した懸濁液は粘度を急増させ、トルクの限界を超えレオメーターは回転を止 める。 一方せん断速度10 s⁻¹で整列した懸濁液にせん断速度1000 s⁻¹のトルクを急激に印加すると、 整列状態から2秒以内に急速に結晶融解する。このとき100 msecの時間分解Rheo-USAXSでは外側 のピークほど急激に強度が減少することを明らかにし、段階的に多結晶化した際と異なる変遷 を示した。

100 msec 時間分解のRheo-USAXS測定は、高速せん断による構造転移が100 msec以下で発生す ることを明らかにした。この変化をさらに詳細に調べるため、SPring-8のBL40XU SAXSビームラ インを利用してより高速の時間分解測定を行った。このビームラインはイメージインテンシフ ァイヤと高速カメラの使用によって1 msec以下の測定を可能にする。得られたRheo-SAXSの結果 が図3.5.3.3である。SAXSではUSAXSより外側のスペクトルしか見えないので、せん断開始から500 msecで測定範囲内のブラッグピークが全て消滅している。1 msecの時間分解測定は、さらに高速 な時間スケールでの440ピーク消滅を示し、衝撃せん断による構造変化が µ secの時間で進行す ることを明らかにした。



図3.5.3.3 速度(v)-渦度($\nabla \times v$)面で捉えた半径方向の2次元USAXS/SAXSパタ ーン。(a) 0.1~560s-1の定常せん断速度におけるRheo-USAXSスペクトル。(b) 衝撃せん断下での100ms分解能の時間分解USAXSスペクトルと(c)1ms分解能の SAXSスペクトル。時間分解スペクトル(b, c)では、レオメーターは10 s-1の定 常せん断速度でアライメント後、0 msから開始した。(b, c)の赤矢印は4 $\overline{4}0$ ピー クを示す。

Bragg peakの異方的な減少は、shear meltingの異方性の指標となる。図 3.5.3.4 (b, c)に、 velocity 方向を0°として反時計回りに設定される、 azimuth angleに対してプロットしたス ペクトル強度を示す。1st ringに含まれる**111**ピークと、応答の早い **440**ピークのコロイド結晶 を特徴付ける2つのピークの強度比の時間発展に注目した(図3.5.3.4 (e))。the steady shear はこの2つのピーク強度をほぼ同じ比率で減少させた。これは回転対称性とv方向結晶性の低下 が同時に起きたことを改めて示す。一方impact shearは**440**ピークの急減に続いて、11⁻¹ピ ーク減少を始めた。これは $\nabla \times v$ 方向結晶性の優先的低下を意味し、v方向に連なるクラスターの 形成を示唆した。



図3.5.3.4 (a) ブラッグピークに対し、ミラー指数を割り当てたもの。定常 USAXS (b) と時間分解USAXS (c) の強度プロファイルを方位角の関数としてプ ロットした。積分されたQ範囲は (a) の白い点線部分で表されている。(d) カ メラによってモニターされたせん断ひずみ (黒線) と評価された有効せん断速 度 (赤線)。(e) 定常 (黒) および衝撃 (赤) せん断下におけるUSAXSの11⁻¹ に 対する44⁻⁰のピーク強度。

レオメーターはせん断速度が最大でも10³ s⁻¹ 程度であるため、粒子構造の変化もサブミリ秒 程度でしか発生しない。より弾丸衝突プロセスに近い状況を再現するため、高速セルを使った10⁶ s⁻¹の衝撃印加を行った。その際のSAXS測定結果を図3.5.3.5に示す。レオメーターよりも強い せん断応力がかかるため、衝撃印加から20マイクロ秒以下の極短時間で構造が変化した。さらに 興味深いことに、pre-shearによる整列方向と衝撃印加方向が異なるため、100マイクロ秒の短時 間で粒子の配向方向が回転した。



図3.5.3.5 高速せん断セルを使った衝撃印加プロセスのマイクロ秒時間分解 SAXS。

これらの結果は弾丸衝突のような10⁶ s⁻¹ の高速せん断、μ秒の短時間でも、シアシックニン グ現象が発生することを実証する。この事実は衝撃吸収プロセスを理解する上で、高速現象に対 応した高速レオロジー計測の必要性を明らかにする。

3.5.3.1.2 SDシミュレーションによるシアシックニングの解明

クラスター形成の推測を裏付けるためにSDシミュレーションにより、粒子の運動を評価した。 Movie 5にMari, Setoらの報告を基にした、SDの粒子の挙動シミュレーションを示す。整列した 粒子に、せん断速度1200 s⁻¹の衝撃せん断を加えた。ピンクの粒子は最密充填層を表す。vと $\nabla \times$ v 平面内の粒子構造の乱れは、せん断に伴う粒子の結晶性低下を表す。せん断初期の粒子の動き はv方向へ粒子の整列を見せ(図3.5.3.6(a))、これはtwo-body distributionにおけるv方向の輝 点の安定性からも確認出来る(図3.5.3.6(b))。

クラスタリングの形成は、相関のzigzagとsliding移動の違いに起因する。このzig-zag to slidingの挙動についても、SD シミュレーションから再現を試みた。シミュレーションはlayer 化初期に渦度方向へ振動する層を表しており、zig-zag motionと、その後に続くsliding運動を 支持する。従って111のピーク強度減少が示すslidingをシミュレーションからも再現できた。一方、impact shearのシミュレーションは、始めからsliding modeの発生を示し、ピーク解析の結 果を裏付けた。

zig-zagとslidingの違いはSAXSのストリークからも識別出来る図3.5.3.6[Molino 1998]。 zig-zag の時radial方向にシャープなBragg peakを示すがtangent方向には∇v方向にストリー クが現れる。一方slidingの時radial方向では∇v方向にストリークが現れ、tangent方向にシャ ープなBragg peakが現れる。これらも実験とsimulationの両方で確認出来た。



図3.5.3.6 (a) 速度(v)-渦度(∇×v)平面上のシミュレーション粒子配置。(b) (a)のシミュレーション粒子配置に対応する2次元の二体分布関数。半径方向 (c-1, c-2)および接線方向(c-3, c-4)におけるジグザグ経路およびスライデ ィングレイヤーの計算散乱パターン。(c-1),(c-3)は0 ms、(c-2),(c-4)は600 ms衝撃せん断から経過したスペクトル。

実験では、シアシックニングに伴うシリカ粒子の配列の変化を明瞭に観察するため、最初に懸 濁液に小さなせん断速度を長時間与え、粒子を整列化させた。そこで本研究でも、初期構造準備 として、粒子をランダムに配置した系に、実験と同様に一定のせん断速度(10~100 s⁻¹)を与え た。すると、粒子は内部に六方格子状配置を伴う秩序だった積層構造に整列した。この時、一つ の層を含む平面は、X線の照射方向とほとんど垂直な向きとなった。そして、この構造のSAXSパ ターンには、実験と同様のスポットが現れた。

この状態を初期構造として、様々な一定のせん断速度でのSDシミュレーションを行った。その 結果、ŷ=300s-1付近で、大きなシアシックニングが観察された。1次元SAXSスペクトルは、シア シックニングとともに大きく形状を変えた。この結果は、実験結果とよく一致していた(図 3.5.3.7)。整列した状態を初期構造とした場合、懸濁液のせん断流れが、積層構造の層間滑りと して実現されるため、2次元パターンにはシアシックニングの直前までスポットが現れ続けた。 このピーク位置は、実験結果と十分に一致し、また強度実験結果をおおよそ再現していた(図 3.5.3.8)。 さらに、静電斥力の到達範囲を小さくしたシミュレーションでは、層状構造は維持されるが、 層内部の六方格子状配置は崩れる様子が観察された。接触摩擦を取り除いたシミュレーション 結果では、臨界せん断速度付近でわずかに粘度が上昇したものの、層状構造は維持され、粘度上 昇は1倍程度にとどまった。これらの結果から、シリカ粒子懸濁液系のシアシックニングには、 接触摩擦の存在が不可欠であること、実験で用いたシリカ粒子系は、内部に六方格子状配置を伴 う秩序だった積層構造に整列していること、シリカ粒子表面の帯電に由来する粒子間斥力の到 達範囲は十分に大きいことが確かめられた。

次に、整列した粒子配置を初期構造として、系に大きなせん断速度(2000 s⁻¹)を急激に与える シミュレーション行った。この、結果時間経過(~20ms)とともに積層構造は崩れ、系の粘度は上 昇した。粘度の上昇に伴って、SAXSスペクトルはスポットの出現状態から円環状態へと、時間が 経つにつれて連続的に変化した。このことは、粒子配置が秩序のある構造からほとんど無秩序な 状態へと変化したことを表しており、その時系列変化は、実験結果とよく一致した(図3.5.3.8)。 この結果から、せん断速度に急激な変化があり、定常状態でない条件においても、本計算手法は、 シリカ粒子の配置の変化を正しく再現していることが確かめられた。



図3.5.3.7 実験結果とシミュレーション結果の間での粘度曲線の再現。



図3.5.3.8(A) 濃厚シリカ粒子懸濁液に様々な定常せん断速度を与えた場合に 計測された粒子構造因子(上部:実験結果)(下部:シミュレーション結果)。 (B)初期状態で層状構造に整列したシリカ粒子懸濁液に、急激にせん断速度を 与えた場合の、粒子構造因子の時系列変化の計測結果(上部:実験結果)(下 部:シミュレーション結果)。

SDミュレーション手法[5]には多数の近似が含まれているが、それを用いた計算結果は、実験 結果をほぼ忠実に再現した。SD手法の計算量は小さく、また、濃厚懸濁液に関して実験結果の再 現性が良いことから、今後、幅広い応用が期待できる。

本研究の結果、高体積分率のシリカ粒子懸濁液のシアシックニングの仕組みは以下のように 説明できる(図3.5.3.9)。まず、シリカ粒子はEG溶媒中で表面が負に帯電しており、表面には電 気二重層斥力が働いている。そのため、弱いせん断速度では、せん断流れによって粒子が互いに 押し付けられる力は、斥力に打ち勝つことができず、粒子表面間では流体が潤滑剤のように働き、 系全体の粘土は、低い状態となる。せん断速度が上昇して、せん断流れによって粒子が互いに押 し付けられる力が斥力に打ち勝つと、粒子表面が接触し、一時的な凝着が生じる。この凝着によ って粒子はせん断流れ中での運動に変化が生じる。粒子濃度が高い場合、粒子が周りの多数の粒 子と凝着する状況が系全体で生じる。この状態でさらにせん断を続けていくと、粒子間の剛体斥 力を避けるため系は膨張しようとする。この時、系の膨張が制限されると、その結果として粒子 間に大きな圧力が生じる。この圧力は、粒子間の最大凝着力を増大させる。その結果、せん断の 継続によって生じる粒子表面での摩擦によるエネルギーの散逸が大きくなり、この現象が系全 体の見かけ粘度の上昇として観察される。

また、本研究のもう一つの特徴である、均一な粒径の粒子系で生じる特徴は以下の通りである。 様々な一定速度でのシミュレーションの結果は、臨界せん断速度以下では粒子間の表面接触は、 電気二重層斥力によって妨げられ、その結果、層状構造を維持したまま層間が滑ることでせん断 流れが生じていることがわかった。また、大きなせん断速度を突然与えた場合では、せん断流れ が粒子に及ぼす力が、粒子表面間の電気二重層斥力に勝り、表面間接触と接触摩擦力が発生し、 また体積分率が高いことからその表面間の一時的凝着が粒子の層状構造を乱し、その乱れが系 全体に生じることでシアシックニング状態へと至る様子が観察された。

シリカ粒子直径の分布幅が狭い時、低せん断速度での粒子の配列化が生じるという事実は、シ リカ粒子径のシアシックニング実験の解釈に関して重要な知見である。また、この配列の変化が シアシックニングの原因だというHoffmannのアイデアはすでに否定されているものの、シアシッ クニングに伴う層状構造の崩壊は、シアシックニングにおける臨界せん断速度や粘度の上昇量 に影響をあたえるという結果が確認できた。



図3.5.3.9シアシックニング発生のメカニズムの解説。

3.5.3.2 希薄系Shake gel

3.5.3.2.1 小角中性子散乱(SANS)、SAXSスペクトルによるゲル化構造の実験的解明

500 nmの大サイズ粒子とエチレングリコールの低分子量溶媒からなる濃厚系シアシックニング 流体だけでなく、9 nmの小粒径シリカと500 kDaの長鎖PEOからなるshake gelも衝撃よってゲル 化する特性を持つ(図3.5.3.10)。濃厚系においては粒子間の接触摩擦がシアシックニングの起 源とされるが、Shake gelにおいてはポリマーネットワークの組み替えが粘度増大に寄与すると 推測される。このshake gelの構造変化を明らかにするために、定常せん断下でのSAXS、USAXSに 加えて小角中性子散乱(SANS)測定を行った。



図3.5.3.10(左) shake gelの画像。衝撃によって半透明の液体が白濁・ゲル化 する。(a)9 nm小粒径シリカのTEM像。(b) shake gel懸濁液の流動曲線。

レオメーターを利用した粘度測定では、臨界せん断速度10 s⁻¹ を越えると粘度の増加が起こり、白濁に伴うゲル化が確認された。図3.5.3.11 (a, b)のUSAXSにおいて、粘度増加に伴い0.01 nm⁻¹ 付近での強度の増加が見られた。このQ値に対応する長さは約600 nmであり、大規模なfloc 構造の形成を表す。

図3.5.3.11 (c, d)のSAXSスペクトルは、0.31 nm⁻¹付近 にピークを示し、約20 nm 間隔でクラ スター構造をとりながら粒子が分散していることを明らかにした。粘度増大後のせん断速度18、 32 s⁻¹ においてはこのピークにhigh-Q方向へのわずかなシフトが見られた。せん断方向に対し て間隔が減少しているので、この方向に圧縮されたと理解できる。この結果はせん断応力の印加 により一部のクラスターが凝集して粘度の増加が起こったことを示唆する。

以上の議論がシリカ粒子の挙動である事を確かめるため、J-PARC BL15 TAIKANを利用してSANS 測定を行った。コントラスト法による元素選択的なSANSスペクトルから、0.3 nm⁻¹のピークがシ リカクラスターに、0.1 nm⁻¹以下で立ち上がるピークがポリマー凝集体に吸着したシリカに由来 するものであると確認した。



図3.5.3.11 シリカコロイドshake gelのRheo-USAXS(a, b)、Rheo-SAXS(c, d) 強度プロファイル。(e, f)SAXSピークの拡大図。

以上の実験結果を踏まえて、RISTのシミュレーションと比較して構造を明らかにした。はじめ 一様に分散していたシリカ粒子がせん断によって凝集し、図3.5.3.12に示すように600×400 nm の流れに平行な楕円形凝集体を形成することが明らかになった。この成果は投稿論文としてま とめた[6]。



図3.5.3.12 (a)シミュレーションによるシリカ凝集構造の模式図。(b)計算したSAXS 2Dスペクトルと(c)速度、渦度方向の強度プロファイル。(d)予想されるシリカクラスター間の圧縮。

shake gelゲル化メカニズムのさらなる解明のために、時間分解Rheo-SAXSでゲル化過程を観察した。懸濁液に1000 s⁻¹のせん断を数秒間印加すると、溶液の白濁が発生した。これはST発生に伴いシリカ粒子がクラスター化して、実効的なの粒径が増大したことに起因する。図3.5.3.13 にこの時の2次元 SAXSスペクトルの時間発展と、Vorticity方向の角度成分を積分したプロファ イルを示す。

まず、せん断開始直後0秒後と、構造変化が緩和した10秒後のスペクトルを比較する。Q = 0.08 nm⁻¹ 付近を中心にブロードに分布していたスペクトルが、十分なせん断の後、リング状の0.16 nm⁻¹ のピークに変化した。この時0.05 nm⁻¹ 以下でも急激な立ち上がりを示している。リング構

造はクラスター化による粒子間隔の増加を、低Qの強度増加はflocの形成を表し、それぞれ白濁 化とゲル化に対応する変化である。



図3.5.3.13 Shake gelのゲル化前後におけるSAXSスペクトルの変化。

ゲル化する直前、せん断開始8秒後のスペクトルでは、短時間だけ縦方向のストリークが観測 された(図3.5.3.14)。渦度方向に現れたストリークは、実空間で速度方向に直線的な構造が出 来ていることを意味する。ゲル化に先行してポリマーが流れ方向に筋状のネットワーク構造を 作ったと推測出来る。このようなストリーク構造は状態が緩和した10秒後以降では見られず、ゲ ル化する過渡状態でのみ見られる構造であった。



図3.5.3.14 SAXSによるshake gelのゲル化に伴う白濁化とストリークの出現。

このストリークはポリマーネットワークが引き延ばされたパーコレーションの発生を示して おり、引き延ばしによるポリマー結晶性の低下がWAXSからも確認された。このポリマーネットワ ークの組み替えは、3.2.3 粗視化モデルでも再現される。

この成果は今まで見過ごされてきた1秒以下の短時間で起きている現象を見出したものであり、 ポリマー凝集メカニズム解明のための時間分解測定の重要性を示す。

3.5.3.2.2 モンテカルロシミュレーションによるSAXSスペクトル解析

モンテカルロシミュレーションを用いてSAXSスペクトルからシリカ配置を求めシアシックニン グ現象について考察した。SAXSスペクトルは、図3.5.3.15に示すように、シリカ粒子の分布を反 映する。図3.5.3.15 ではシリカ粒子の粒径分布と配置によってSAXSスペクトルが変化する様子 の模式図である。横軸を散乱ベクトル長Q、縦軸を散乱強度Iとし、両対数グラフで表した。(A)シ リカ粒子の粒径がほとんど均一な場合では、粒径をaとする時、おおよそQ=1/aよりも大きな部分 に周期的なピークが出現する。粒径の分布が大きい場合、散乱強度の周期的な増減は不明瞭にな り、Qの増大とともに消失する。(B)粒径が大きい場合は、散乱強度の減少の開始点がQの小さい方 向へ移動する。(C)シリカ粒子が複合体を形成している場合、散乱強度減少の開始がなだらかにな る。(D)シリカ粒子表面が帯電しており、粒子間に静電斥力(電気二重層斥力とも表現される) が 働いている場合には、シリカ粒子間距離dが均一に保たれ、Q = 2π/dの付近に散乱強度のピーク が出現する。

また、系のシリカ粒子の分布が定まれば、図3.5.3.16に示すように、その系のSAXSスペクトルが 計算できる。本研究では、実験で用いられた分散液と同様の、直径8nm程度を中心とした粒径分 布を持つシリカ粒子が、ボックス中に体積分率8%程度で分散している系を計算の対象とした。そ して、粒子間には、わずかな電気二重層斥力を与えるようなポテンシャルを与え、PEG分子の存在 もまた、ポテンシャル関数として計算に取り込んだ。最終的に、実験で得られたSAXSスペクトル と、モンテカルロ(MC)シミュレーションで計算したシリカ粒子の配置から算出されたSAXSスペク トルが十分に一致するまで、以下に説明する手順(1)、(2)、(3)を繰り返して試行した。

- (1)シリカ粒子をランダムにシミュレーションボックス内に配置した後、MCシミュレーションを 用いて、熱平衡となるようなボックス内のシリカ粒子の分布を計算する。
- (2)シミュレーション系の SAXS パターンを数値的に計算する。
- (3) SAXS パターンの計算結果を実験測定結果と比較して、ポテンシャル関数中のパラメータを調節する。

この操作を繰り返して実行した結果、実験で得られた散乱パターンが、物理化学的に妥当なパラ メータ範囲で再現されるような構造が求められた。



図 3.5.3.15 モンテカルロシミュレーションを用いて SAXS スペクトル変化



よって、次式を得る。

$$F_{\text{sys}}(\Delta \mathbf{k}) = F_{\text{sph}}(\Delta \mathbf{k}) \cdot \sum_{i=1}^{N} \exp(-i\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i)$$

$$F_{\rm sph}(\Delta \boldsymbol{k}) = A \sum_{j=1}^{n} \rho_j \exp(-i\Delta \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}_j)$$

は、一つの球状粒子が作る散乱振幅 である。

$$\ddagger \mathcal{E}, \quad \sum_{i=1}^{N} \exp(-i\Delta \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{R}_{i})$$

は、粒子の中心位置に存在するような 散乱能1.0の質点の集合が作る散乱振 幅に比例する量である。

> 最終的に、系の散乱強度は、 $I_{svs}(\Delta k) = F_{svs}(\Delta k)F_{svs}^{*}(\Delta k)$

図 3.5.3.16 球状シリカ粒子の配置から、系の散乱スペクトルを数値的に計 算する手順。

その結果、実験と同様のQにおいて、実験と同様の強度ピークを持ち、ピークよりもQの大きい 側で実験と同様に強度が一様に減衰する散乱強度を得ることができた。この結果から分かった ことは、実験で用いた直径8nmのシリカ粒子の粒径分布は、かなり大きいと考えられた。また、 粒子間への斥力の導入することで、初めて散乱強度の小さなピークを再現できた。つまり、実験 では、粒子間距離に若干の秩序が生じていることを意味する。しかし、このピーク位置は、シリ カ粒子が単分散しているという想定では、完全に一致させることができなかった。大きな粒径分 布は、TEM像でも確認できる一方で、直径30nmの粒子系のSAXSパターンの計算では、多量体の形 成や、粒子間の斥力を考慮しなくてもSAXSスペクトルが再現できたことから、8nm系での実験結 果の解釈にはまず、粒子の凝集が示唆された。そこで、シリカ粒子に会合状態を想定したところ、 実験結果の再現はうまく行われるようになった(図3.5.3.17)。計算結果として、単量体と4量体 の混合状態、または、シリカ粒子3量体において、Q=0.4[1/nm]より大きな部分で実験的に観察 された単調な散乱強度の減少が再現された。そのため、この散乱強度のピーク位置は、シリカ粒 子間に弱い斥力と弱い引力が働いている場合に生じるものだと考えられた。さらに、この部分の SAXSスペクトルは、シアシックニング発生の前後でほとんど変化しないことが実験でわかって いることから、この粒子間の会合と、会合粒子間の距離もまた、シアシックニングによってほと んど変化しないと考えられる。



図3.5.3.17(A)実験結果とシミュレーション結果(橙色)のSAXSスペクトルの 比較。(B)シミュレーション結果。PEG粒子の存在によってシリカ粒子の分布 に濃淡ができる効果を考慮したシリカとPEG分子の配置のスナップショット。

実験ではさらに、ピークよりもQの小さい側での散乱強度が、シアシックニングの発生ととも に増大する様子が捉えられた。実験では、シリカ粒子の凝集構造と表面間静電斥力に由来するピ ークは、シアシックニングの生起によってほとんど変化しないことが示されている。また、ピー クよりもQの小さい側での強度の増大は小さいものであることから、シリカ粒子は会合体と静電 斥力による秩序構造を維持しながら、局所的に密度の濃淡を作って分布しており、その濃淡のサ イズが、強度の変化として現れているのではないかと考えられた。

そこで、ランダムコイル状態で固有の大きさを持つPEGマクロ分子の中心部において、シリカ 粒子の密度が低下している構造を作成し、スペクトルを計算すると、確かに実験的に観察された Q=0.08[1/nm]付近の小さな散乱強度のピークが再現できることがわかった。 また、より大きな 領域を観察できる小角散乱スペクトルの再現を目指した。その結果、600nm程度の大規模な構造 が生じていることが示唆された。しかしながら、大規模な構造内部にシリカ粒子が存在し、外部 には存在しない状態を作成した結果、強度の増大は著しいものとなった(図3.5.3.18)。おそらく 実際には、600nm程度の範囲で、わずかなシリカ粒子の濃淡が生じていると考えられる。



図3.5.3.18 (A)600nm程度の大規模な範囲で粒子が凝集している想定のもと で計算したSAXSスペクトル、(B)600nm程度の大規模な範囲で粒子が凝集してい る様子。(C)シアシックニング時に散乱強度が上昇する様子を示した実験結果、 (D)散乱強度の上昇度合いから予想される、実験中での600nm程度の大規模な範 囲での粒子の凝集の様子。

MCシミュレーションとSAXSスペクトル計算の結果、実験結果のSAXSスペクトルを概ね再現する ことができた。その結果として、(1) 直径8nmのシリカ粒子自体にはかなり大きな粒径分布があ ること(そして30nmのシリカはほとんど均一な粒径を持つこと、)、(2) シリカ粒子間には表面近 傍で働く引力が存在し、3~4量体を形成していること、(3) シリカ粒子間には表面の帯電に由 来する斥力が働いており、会合粒子間の距離があまり接近しすぎないよう保たれていることが 分かった。この粒子間の会合と、会合粒子間の距離もまた、シアシックニングによってほとんど 変化しないことが分かった。

これらの結果として、シアシックニングには、シリカ粒子の配置変化はほとんど関与しておら ず、この系のシアシックにングは、PEG鎖がシリカ粒子間で引き延ばされることに由来するとい うKamibayashiらの主張が、構造面からも裏付けられた。また、シリカ粒子の代わりに、水中で 帯電した油滴を用いて実験した先行研究においても、この粒子間の会合と、会合粒子間の距離も また、シアシックニングによってほとんど変化しないことが報告されており、本研究の結果と良 い一致を示している。

加えて、シアシックニングによって、Qの小さな部分で散乱強度の増大が生じるという現象が、 直径600nm前後のわずかなシリカ粒子の濃淡によって生じていることが分かった。すでに先行研 究では、水中で帯電した油滴を用いて実験で、シアシックニングとパーコレーションの関係が言 及されている。本研究で観察されたこの現象もまた、せん断速度の増大によってシリカ粒子間で 引き延ばされたPEGが増え、これによるシリカ粒子の連結の範囲が増大する現象を示しているか もしれない。

3.5.4 まとめ

本研究では放射光を使った先端計測を利用してシアシックニング流体の衝撃応答プロセスを 明らかにした。

ST流体の構造変化を調査するために時間分解rheo-USAXS/SAXS測定法を開発した。シアシック ニング発生時、USAXS/SAXSスペクトルは、ブラッグピークからデバイーシェラー環への変化を示 し、これはコロイダル結晶がせん断によって溶融する様子を表している。秩序だったコロイダル 結晶に対する衝撃せん断は、1ms未満で急速にせん断溶融を起こした。ブラッグピークの分析か ら、安定プロセスと衝撃プロセスではピーク消滅に差異を見出し、せん断溶融のメカニズムに本 質的な違いがあることが明らかになった。せん断開始直後の滑り層によって、粒子がクラスター を形成する衝撃せん断が引き起こされた。このクラスタリングとHCP層の挙動は、ストリーク観 測とSD計算によっても裏付けられた。

シミュレーションの精度向上のためにも、詳細な実験データの取得は不可欠である。計算モデルの最適化にあたって、斥力のデバイ長などはSAXSの実験結果をもとに調整された。得られたスペクトルは実験結果をよく再現し、実験一計算の相互のフィードバックによるシアシックニングプロセスの理解が実現した。

一方、希薄な小サイズ粒子と長鎖PEO分子からなるシアシックニング流体である、shake gelに ついても、同様にSAXSとシミュレーションの双方からメカニズムの解明を行った。衝撃の印加に よってポリマーネットワークが広がり、サブμmの異方的な凝集体を形成することが実験から明 らかになった。SAXSスペクトルのシミュレーションとの比較から、400 × 600 nmの回転楕円体 形状の密度の高い凝集構造が形成され、流れ方向に整列していることを明らかにした。この凝集 体はせん断に伴うポリマーネットワークの付け替えが原因であり、この挙動もシンプルな粗視 化モデルから再現できた。

これらの実験的および理論的な結果は、衝撃プロセスに特有の現象を解明するものであり、高 速レオロジーを理解する上での高速時間分解測定の重要性を示している。

- [1] N. J. Wagner and J. F. Brady, Phys. Today 62, 27 (2009)
- [2] E. Brown and H. M. Jaeger, Rep. Prog. Phys. 77, 046602 (2014)
- [3] X. Cheng, et al., Science 333, 1276 (2011)
- [4] C. R. López-Barrón, et al., Phys. Rev. Lett. 108, 258301 (2012)
- [5] R. Mari et al., J. Rheol. 58(6), (2014)

[6] K. Akada et al., Colloids and Surfaces A, 658, 5, 130727 (2023)

3.6 高配向高品位CNT合成の基礎技術の確立

本項目では高配向高品位CNT合成技術の確立に向けて、浮遊触媒化学気相成長法によるCNT成 長メカニズムの解明と、合成条件最適化を試みた。

3.6.1 はじめに

カーボンナノチューブ(CNT)は、炭素の六員環構造が二次元に敷き詰められたグラフェンシートを丸めて中空のチューブ構造にしたものである(図3.6.1.1(a))。単線のCNTは密度が1.3 g/cm³程度でアルミニウムの半分程度の軽さであるにもかかわらず、破断強度は最大100 GPaにも達し、鋼の約20倍の強度を持つ[1-6]。このことから宇宙エレベーター(図3.6.1.1(b))をはじめとする様々な建材への応用が期待されている。CNTは1991年にフラーレン合成中のアーク放電の煤の中で初めて発見[7]されて以降様々な合成手法が検討されてきた。現在、CNT合成手法の多くは基板上に担持した金属触媒からCNTを成長させる基板法が用いられている。この手法はCNT成長モデルによってTop-growthモデル[8]やカイトモデル(FeiWei)[9]などが報告されており、数十m以上の長尺かつ高品質なCNTの合成に部分的に成功している。しかし、将来的に工業応用するためには大量合成が必須であり、連続的にCNTを生産し続ける合成手法が求められている。

CNTを連続的に合成する手法として基板に触媒を担持させず、炭素源とともに合成炉に導入す る気相法がある。例えば日本の産総研および名城ナノカーボン社の改良直墳熱分解合成法(eDIPS 法)[10-14]は縦型の電気炉を用いて反応炉管の上部から金属触媒と炭化水素をキャリアガスの 水素とともに供給することで、CNTを合成することができる。また、ケンブリッジ大などが取り 組むダイレクトスピニング法は、縦型反応炉管の上部からフェロセンや炭素源を導入し、炉管内 部で発生するスモークからCNT採取する手法を行っている。よく似た手法として米国Nanocomp社 は、連続CVD合成を横型反応炉で実現している。CNTの合成反応自体はeDIPS法と類似したもので あるが、炉管の直径が数cmと比較的細く、さらにキャリアガス(水素)の流量が~数L/min.と多い。 そのため触媒粒子やCNTが炉管内を高速で飛翔し、成長反応の時間は数秒程度と高速で行われる。 反応炉管内部ではCNTを多量に含むスモークが発生し、反応炉管終端からスモークから直接、綿 あめをつかむようにCNT繊維を引っ張り、紡績することが可能である。CNT合成を継続することで CNT繊維を連続的に紡績することに成功している。このような気相法によるCNT合成は、連続的な 炭素源および触媒の投入によって連続的かつ大量にCNTを合成することが可能という利点がある。

本研究室では先行研究で得られた気相成長の利点を生かし、高速ガス流によって生じるせん 断応力を用いることで高速かつ連続的な浮遊触媒気相成長 (FCCVD) 法によるCNT合成に取り組ん できた。FCCVD法によるCNT合成は一般的に直径数 cmの石英管を使用し、原料として金属触媒と 炭化水素を用いる。合成におけるキャリアガスとしては一般に水素やアルゴン (Ar) が数L/min. の流量で流される。このキャリアガス中に触媒を含む原料を流して反応炉内の高温領域に浮遊 させる。高温領域に原料が達すると、触媒原料から分解された触媒微粒子が周囲の炭素を取り込 みながら、ガス層流のせん断応力によって分裂する。分裂された触媒微粒子間にCNTが成長し、 さらにCNTは触媒粒子間の速度差による引張応力を受けながら伸長する。この一連の反応は炉管 サイズとキャリアガスの流量にもよるが、数秒程度と高速で行われる。炉管の下流部で飛翔しな がら成長するCNTを連続的に回収することが可能であり、工業化に向け期待されている。しかし 原料の種類・濃度・投入位置、キャリアガスの種類や流量、炉管の反応温度等、様々なパラメー タがCNTの品質や生成に機微な影響を与えるため、具体的な高品質CNTの連続合成手法の指針が 得られていない。

そこで、本研究ではその場観察法を組み合わせたCNTの成長様式解明を通して、高品質なCNTの 連続合成の核となる設計指針を得ることを目的に本項目を実施した。



図3.6.1.1 (a) カーボンナノチューブのイメージ図、(b) 宇宙エレベーター構 想図(参考文献[15]の大林組HPより引用)。

3.6.2 実験原理

・ラマン分光法

単一の振動数viをもつレーザー光を物質に照射し、散乱されてくる光を分光器通して観測する と、入射光の振動数vi以外にも、vi±vi, vi±v2 といった異なる振動数を含むスペクト ルが得ら れる。このうち入射光と同じ振動数viを与える光散乱をレイリー散乱、vi±vr(vr>0) を与える光 散乱をラマン散乱と呼ぶ。ラマン散乱光のうちvi-vrの振動数を持つ成分をストークス散乱、vi+vr の成分をアンチストークス散乱と呼んで区別する(図3.6.2.1)。ラマン散乱による振動数の差は、 ラマンシフトと呼ばれ一般的に波長(波数)を用いて表記される。ラマンシフトは入射光と物質 との相互作用によって生じるものであり、物質が持つ分子振動エネルギーに相当している。ラマ ンスペクトル全体からは、分子構造の情報や結晶構造の違いが、ピーク位置からは物質固有の化 学結合の情報が、ピークの半値幅からは結晶性の違いなど、物質固有の様々な情報を取得するこ とが可能である。ラマン散乱が起こる前の状態における物質のエネルギーをEa、ラマン散乱後の 状態における物質のエネルギーをEbとおくと、準位 Ea から Eb に変化する際のエネルギーの 変化は、エネルギー保存則によりレーザー光のエネルギーの変化に等しいので、レーザー光のエ ネルギーの式

E = hv

より、レーザー光のエネルギー変化がhvgと表されるので、Ea>Ebのとき

$E_a - E_b = h\nu_R$

という関係式が成り立つ。この場合レーザー光のエネルギーが $h\nu_R$ だけ失われた事になるので、 散乱光の振動数は ν_i - ν_R となり、ストークス散乱に相当する。これに対して、 $E_b > E_a$ のとき、

$E_b - E_a = h\nu_R$

という関係式が成り立ち、これはアンチストークス散乱に相当する。

ラマン分光法においては目的に合わせて様々なレーザー波長が使用されるため、これに対応 して分光する波長領域が異なる。例えば、514.5 nmのArレーザーで励起する場合は、ストークス 散乱のスペクトルは514.5 nm~648 nmの範囲で観測される。一方、1064 nmのYAGレーザーで励起 した場合は1064 nmより長い近赤外領域にスペクトルが観測される。励起レーザー波長選択の目 的としては蛍光干渉の回避、共鳴ラマンによる高感度測定、試料への侵入長コントロールなどが 挙げられる。



図3.6.2.1 ラマン散乱光とレイリー散乱光の模式図。

・カーボンナノチューブのラマン散乱

CNTの典型的なラマンスペクトルを図3.6.2.2に示す。CNTのラマンスペクトルには大きく3つの特徴的なピークがある。まず一つ目には、1590 cm⁻¹ 付近の G-band(graphite band) と呼ばれる高波数の振動モードである。これは、グラファイト(結晶質炭素)に特徴的なフォノン分散に由来するピークであり、グラファイト、グラフェン、アモルファスカーボン、カーボンナノチューブなどに対して現れる。これは、カーボンナノチューブが規則正しい炭素六員環構造を持っていることに対応する。CNTの特徴として、G-bandピークの低周波数側に位置する1560 cm⁻¹付近にグラファイトでは現れないピークが存在する。これは、CNTが円筒構造を持つことから生じたコーン異常によるピークである。よって、1590 cm⁻¹付近の大きなピークと1560 cm⁻¹付近のピークを同時に確認できた場合は、CNTが生成されている可能性が非常に高いといえる。

次に、1350 cm⁻¹ 付近のD-band(defect band) と呼ばれる振動モードである。これは、グラフ アイト面内の乱れおよび欠陥スペクトルに起因する。欠陥由来であるため、結晶性の低いアモル ファスやナノ粒子において強い強度で観測される。D-band のピーク強度が大きいということは、 アモルファスカーボンや格子欠陥を多く持ったCNTが存在していることを意味する。そのため、 ナノチューブの結晶性を表す指標として、ナノチューブ固有のラマンバンドであるG-bandピーク と欠陥由来のD-bandピークの比(G/D比)が用いられる。G/D 比がいくつなら高結晶性という定量 性はないが、顕微鏡などによる観察より客観性が高く良い評価法であるといえる。

そして、200 cm⁻¹付近の低波数域に観測される Radial breathing mode (RBM) と呼ばれるナノ チューブ固有の全対称モードで、ナノチューブの直径方向に伸縮する振動に対応している。この 振動数は直径の逆数に比例するため、簡単な関係式でナノチューブの直径を見積もることがで きる。これまでに、いくつかの経験則を交えたRBM振動数と直径の変換式が提案されているが本 研究の一部ではラマンシフト ω_R (cm⁻¹)と直径 d (nm)に関する

$$d(nm) = \frac{248}{\omega_R(cm^{-1})}$$
 (式3.6.2.1)

という関係式[16]を用いてCNTの直径を見積もった。RBMのピークは共鳴ラマンの散乱現象である ので、励起光の波長によって現れるピークは変化する。励起光のエネルギーとその時現れるRBM の波数との関係を表すものとして片浦プロット[17]がある。片浦プロットを図3.6.2.3に示す。 横軸に RBM のピークの波数、縦軸に励起光のエネルギーをとったもので、一つのプロットが一 つのカイラリティに対応している。図中の緑線は532 nm の波長の励起レーザーに、赤線は 633 nm の波長の励起レーザーにそれぞれ対応している。片浦プロットを用いることで、どのような CNTが励起されて共鳴ラマン散乱を起こしているのかを知ることができる。また、同じサンプル に対して励起光として波長の異なるレーザーを用いれば、異なるカイラリティのCNTが励起されるので、より正確なカイラリティ分布を見積もることができる。



図3.6.2.3 片浦プロット(参考文献)[17]より引用)

・¹³C同位体CNTのラマンスペクトル

ラマン分光法で計測されるアンチストークス散乱光の振動モードは対象となる試料分子の換算質量に対応しているため、分子の質量数に依存して変化する[18]。つまり、試料を構成する原子の質量数はラマンスペクトルに平方根に比例することになる。ここで質量数が13もしくは12となる炭素同位体(それぞれ¹³C、¹²C)からなるCNTによって得られるラマン散乱光の振動数(ω_{13C} および ω_{12C})は炭素質量がそれぞれ m_{13C} および m_{12C} としたとき、次の式に沿う。

$$\omega_{13C} = \omega_{12C} \times \sqrt{\frac{m_{12C}}{m_{13C}}}$$

ここでCNTの六員環構造に起因するスペクトルとしてG-bandピークを考えると通常¹²Cでできた CNTのG-bandピークは1590 cm⁻¹付近ピークを持つ。¹³Cは天然に存在する安定同位体であるが、そ の原子質量が約8%異なる。CNTを構成する炭素がすべて¹³Cに置き換わったとすると、このG-band のスペクトルは質量数に対応するため、 $\sqrt{12/13}$ 倍された値つまり1527 cm⁻¹付近にG-bandピーク

を持つことになる。そのため、¹³C-CNTのラマンスペクトルに現れるG-bandピークは¹³C-CNTに対し て70 cm⁻¹の大きなシフトが観察される。同様にRBMについて考える。¹²CでできたCNTのRBMが200 cm⁻¹のピークを持つと仮定する。RBMのスペクトルはG-bandピークのスペクトル同様質量数に対応

するため $\sqrt{12/13}$ 倍された値つまり192 cm⁻¹にRBMを持つことになる。

このようにラマンマッピングを用いてCNTの特定の領域が¹²Cでできているのか¹³Cの同位体で できているのかを判断する手法がisotope labelとして知られており、時間や温度に依存したCNT の成長と追跡する手法の一つとして知られている[19-20]。

3.6.3 鉄箔を原料とした基板法におけるCNT成長機構

3.6.3.1 研究背景

本研究に先駆けて実施していた予備検討において、高速層流中でのCNT連続合成と、反応炉管 末端に設置したセラミックスハニカムからのCNT自己集合によるバンドル化とCNT繊維の連続回 収が部分的に実証されていた。特に、鉄箔を原料とし、反応炉管内へのメタンフラッシュによる 鉄微粒子悲惨プロセスにより極めて長尺で高品質なCNTが合成可能である。そこで、本節では反 応炉管内の鉄箔位置と生成CNTの飛散距離と品質との関係性を明らかにすることで、鉄箔を原料 としたCNT成長機構解明を試みた。

3.6.3.2 実験手法·結果

基板上に堆積したアモルファスカーボンによる影響を避けるため、幅1 mm、深さ0.3 mmのスリ ットを作成した基板にCNTを合成し、そのスリット間を架橋したCNTのラマンマッピングを測定 した。測定条件は、レーザーパワー10%、照射時間0.5秒、1箇所の測定箇所のサイズ0.5 µm× 0.5 µmで行っている。CNTはnmスケールの物質であるため、直接観察を行うことは難しい。本測 定では、CNTを光学顕微鏡下で可視化するためシフトワックスを溶かしたエタノールミスト噴霧 をし、シフトワックスの粒子(直径数µm程度)を用いたCNT修飾を行い、光学顕微鏡での観察を 可能にした状態でラマンスペクトル測定を行った。典型的なCNTラマンマッピング像とスペクト ルを図3.6.3.1に示す。合成したCNTで、161 cm⁻¹、177cm⁻¹付近にRBMスペクトルが測定され、CNT は直径約1.5nmと1.4nmのバンドルであると推定される。



図3.6.3.1 典型的な(a)架橋CNTのラマンマップと(b)そのラマンスペクトル。
鉄箔を触媒原料とした基板法で合成したCNTは、極めて長尺で高品位のCNTが得られるが、同時 に、図3.6.3.2に示すような特徴的なヘアピン構造を持つ。ここではCNTの存在を可視化するため に、アモルファス炭素のパイロリシス修飾を施し、光学顕微鏡下でもCNTの形状がわかるように 調整した。このようなヘアピン構造は、層流中でCNTの両端に鉄微粒子が存在するダンベル構造 を取りながら成長したCNTが基板に付着することで形成したと考えられる。



図3.6.3.2 Si酸化膜基板の上に見られる典型的ヘアピン構造。

基板法を用いたCNT合成手法の特徴は、成長初期に高速の層流を導入することである。この初 期の高速層流は、反応炉菅内を毎秒10 cm以上の速度で原料ガス(メタンやエタノール)が流れ る。しかし、まだこの流速でのレイノルズ数(Re)は数百程度であり、粘性層流領域でのガスフロ ーである。この初期の高速ガス流(ガスパルス)によって、鉄箔表面で形成された酸化鉄層はメ タンやエタノールによる還元と浸炭によって炭素過飽和の浸炭鉄(セメンタイト)微粒子が形成 され飛散すると考えている。この浸炭鉄微粒子が飛散中に分裂すると、高温の鉄炭素固溶体はあ たかも水飴のように伸びて、CNTで架橋されたダンベル状構造体が形成される。このダンベル状 構造体が基板に付着すると、図3.6.3.2のような、ヘアピン構造が形成されると想定された。

そこで、このヘアピン構造の基部間隔と、基部の回転角を飛翔距離の関数としてプロットする と、図3.6.3.3となる。飛翔距離に対して基部間隔が増加する強い一次相関がみられるが、その 回転角は、ランダムである。つまり、酸化鉄微粒子の浸炭・分裂に伴い形成されたダンベル構造 のCNTがガス層流中を飛翔している間に、ダンベルは成長しながら複雑に回転し、基部間隔が広 がることが示唆される。このダンベル構造CNTの両端がほぼ同時に基板に着地後、基部を固定点 としてせん断応力を受けながらヘアピン構造CNTに成長すると考えている。ここで示したヘアピ ン構造では、パイロ修飾に埋もれてしまったためにヘアピン基部の様子はSEMを用いたエネルギ ー分散X線分光法(EDS)では精度よく観測できないが、パイロ修飾を実施しないAs-grownのヘア ピンCNTの直接観察からは、20~50nm程度の微粒子の存在が確認することが、次に述べるEDS分析 から判明した。



図3.6.3.3 基板法におけるヘアピン状CNTの分布状況

本合成で合成した典型的なCNTのSEM像及びEDS元素マッピング像を図3.6.3.4から図3.6.3.6に 示す。EDS元素マッピングでは印加電圧10 keV、パルススループリット60 kcpc、の条件下でEDS 元素マッピング像を取得した。図3.6.3.4(a)のSEM像では基板上に偶然存在していた鉄粒子上に 引っかかっていたCNTを撮影したものであり、鉄のスペクトルマップ像(c)から直径は30 nm程度 のCNT先端に直径50 nm程度のサイズの鉄微粒子が存在していることがわかる。もちろん、酸素と SiのEDSマップでは、基板上のCNTと先端鉄によって基板からの酸素とシリコンの特性Xが遮られ、 CNTの影として現れる。同様にしてSEMで確認された幾つかのCNTについてのEDS元素マッピング像 を図3.6.3.5および図3.6.3.6に示す。このようなCNTとその先端に存在する鉄微粒子について、 データを収集し、CNTの直径と鉄微粒子のサイズとの相関をまとめた結果が図3.6.3.7となる。図 3.6.3.7に示すCNT直径は鉄微粒子サイズの0.84倍程度という一次相関が存在しているように見 える。



図 3.6.3.4 CNTのSEM像及びEDS元素マッピング像



図3.6.3.5 CNTのSEM像及びEDS元素マッピング像。



図3.6.3.6 CNTのSEM像及びEDS元素マッピング像。



図3.6.3.7 本合成で成長したCNT直径及び先端の鉄微粒子サイズの関係。

3.6.3.3 結論

以上より、鉄箔を用いたCNT合成では100 µmを超えるような長尺CNTが合成できることが明らかになった。SEM-EDSを用いた元素マッピングよりCNTの先端部には触媒核として鉄微粒子が反応炉管内を飛翔中にキャリアガスのせん断力によって分裂し、過飽和炭素が析出することでバンドル状にCNTが成長していくことが示唆された。合成したCNT先端に存在する鉄微粒子直径はおよそ20~60 nmであり、CNTの直径はおよそ20~50 nmであった。このことから本手法で合成されるCNTは長尺ではあるものの非常に太い。CNTの直径が1-2 nmのとき破断強度が最大化することが報告されており、さらなる高強度化に向けてより細径化が求められる。

3.6.4 炭素同位体エタノールを用いたFCCVD法におけるCNT成長のトレース

前節の鉄箔を用いたCNT合成系と比べ、フェロセンを触媒とし、エタノールを炭素源として用 いる合成系では合成されるCNT直径が5 nm以下となることが予備検討段階で判明していた。そこ で、高品位かつ安定したCNTの連続製造のための基礎データ取得を目的として、¹²C/¹³C炭素同位 体ラベリングによるCNT成長追跡を実施した。特に、反応管内部での触媒原料(フェロセン)の 分解と浸炭過程、分裂、CNT成長への変化過程を詳細に調べた。本研究におけるCNT連続合成技術 では、フェロセンを溶解したエタノールを反応炉内に噴霧して、CNT成長触媒となる侵炭鉄微粒 子を形成する。約1000~1200℃の反応温度において、水素キャリアガス中に触媒原料を噴霧する ことで、生成された浸炭鉄微粒子は高速の水素キャリアガス流(約20cm/秒)の中を飛翔しなが らCNTが成長していく。炉管の反応領域の長さはせいぜい20 cm程度であるから、約1 秒間の飛翔 中にCNTが成長することになる。

そこで、初期侵炭鉄触媒形成に対して¹³Cエタノールにフェロセンを混合し、¹³CによるCNT成長 が炉管内飛翔中の初期成長CNTとなるように設定した。この初期成長CNTは炉管内を飛翔中に成 長するが、その後、炉管内に設置したシリコン酸化膜基板に付着する。CNTの一端は付着するが、 もう片方のCNT端は、炉管のキャリアガス層流中に浮遊し、さらなる原料供給に対応しCNTの長尺 成長が起こる。いわゆるKite-Growthモードである。そこで、初期の¹³Cエタノール・フェロセン の噴霧に引き続き、¹²Cエタノールと¹³Cエタノールを所定の間隔で交互に導入することで、Kite-GrowthモードにおけるCNTの成長追跡が可能となる。今回は、¹³Cと¹²C炭素同位体を用いたラベリ ングの繰り返し行うことで、浸炭鉄微粒子内での炭素輸送に着目して調査研究を実施した。

反応炉管内でのKite-Growthモード成長では、炉管中央の約980℃の領域にSi酸化膜基板を設置 し、内径2cmの炉管に水素キャリアガスを1L/min.で流しながら、CNTを成長させた。CNT成長では、 超音波噴霧器を用いて¹³Cエタノール・フェロセン溶液(0.1wt%)を100ミリ秒噴射させると、約 0.4 µLが導入され、CNTの初期成長核が合成される。その後、図3.6.4.1(a)に示すように、休止 時間を置きながら¹²Cエタノールを30秒間、¹³Cエタノールを30秒間、再び¹²Cエタノールを60秒間 の導入を行い、CNTを成長させた。合成後の基板上で計測した典型的なCNTのGバンドのラマンシ フトの変化を図3.6.4.1(b)に、また対応するCNTのラマンマッピング像を図3.6.4.1(c)に示す。

図3.6.4.1(c)の左端に存在する青色の¹³C-CNTの領域(1540cm⁻¹)が初期成長領域である。その後 に投入した同位体に対応して図3.6.4.1(b)のようにGピークが交互にシフトしている。この場合、 図から、CNTの成長速度¹²Cおよび¹³Cエタノールともに1分間(240 µL)の供給に対してCNTの成長速 度は2.5 µm/min.程度であり、¹³C-CNTのピークから¹²C-CNTのピーク(1590cm⁻¹)への遷移幅は0.5 µm程度以下と見積もられる。さらに、この同位体変遷を0.1 µmステップで詳細に調べた結果を図 3.6.4.1(d)に、同様に、各計測位置(Position)に対応したGバンド近傍のラマンスペクトルの 形を図3.6.4.1(e)に示す。50倍の対物レンズを用いた顕微ラマンシステムでは、532 nmのラマン 励起レーザーのスポットはおおよそ500 nm程度である。

この遷移領域内にはピュアな¹²C-CNTと¹³C-CNTが存在し、それぞれのCNTのGバンドが分離して 観測される。もし、¹²Cから¹³C-CNTへの遷移が緩やかであれば、¹²C/¹³Cの混合に対応する中間的な ラマンシフトを示すはずである。しかし、そのような中間領域はほとんど観測されず、急峻な遷 移が観測された。基板上で観測されたCNTのラマンマップから、¹²Cならびに¹³CともにCNTの成長 速度は毎分2.5 µm程度と見積もった。さらに、同位体原料の切り替えの伴うラマンシフトの遷移 領域はおおよそ毎分0.1 µm程度であると推定され、この同位体遷移は2.5秒で完了しているよう に見える。

ここで、図3.6.4.2(a)に示すように、反応炉管内で採取されたCNTの端面の高分解TEM像から、 触媒鉄微粒子のサイズはCNTの直径に対して比較的大きく、そのサイズの分布は8nm領域に多く 観測される。そこで、図3.6.4.2(b)のような炭素同位体変遷を示すCNTの基部にある侵炭鉄微粒 子のサイズを直径8 nmと仮定する。反応炉管内での原料ガス(エタノール)の密度は一定とする と、エタノールが分解して侵炭鉄微粒子に衝突する炭素数は毎秒3.2×10⁷個であり、遷移幅100 nmで直径1.2 nmのCNTを構成する炭素原子の数は4.7×10³個である。つまり供給している炭素原 子に対して、エタノールが浸炭鉄微粒子内へ取り込まれる確率は0.014%程度であると想定され る(図3.6.4.2(b))。



図3.6.4.1 ¹³C/¹²CラベリングによるCNT成長追跡。



図3.6.4.2 CNTの¹²C-¹³C遷移領域と炭素移動量。

カイラリティ変化に関して

高品位かつ安定したカーボンナノチューブ(CNT)の連続製造のための基礎データ取得を目的 として、¹²C/¹³C炭素同位体ラベリングによるCNT成長追跡を実施した。特に、成長したCNTに関し て反応管内部での触媒原料(フェロセン)の分解と浸炭過程、分裂、CNT成長への変化過程を詳 細に調べた。

本研究におけるCNT連続合成技術では、フェロセンを溶解したエタノールを反応炉内に噴霧し て、CNT成長触媒となる侵炭鉄微粒子を形成する。約1000~1200 ℃の反応温度において、水素キ ャリアガス中に触媒原料を噴霧することで、生成された浸炭鉄微粒子は高速の水素キャリアガ ス流(約20 cm/秒)の中を飛翔しながらCNTが成長していくと考えられる。このCNTの高速な成長 メカニズムを明らかにするために、¹³Cエタノールを用いた同位体ラベリング手法を用いたCNTの 成長様式の追跡を行った。¹³Cエタノールにフェロセンを混合した溶液をCNT初期成長原料として、 CVD合成炉の高温領域に投入した。これによりCNTは炉管内を飛翔中に成長するが、その後、炉管 内に設置したシリコン酸化膜基板に付着する。CNTの一端は付着するが、もう片方のCNT端は、炉 管のキャリアガス層流中に浮遊し、さらなる原料供給に対応しCNTの長尺成長が起こる。そこで、 初期の¹³Cエタノール・フェロセンの噴霧に引き続き、¹²Cエタノールと¹³Cエタノールを所定の間 隔で交互に導入することで、Kite-GrowthモードにおけるCNTの成長追跡を行った。

我々は炭素同位体によるラベリング手法を用いてCNTの気相成長と基板成長時の成長様式の違いについて着目してきた。しかし、これらは最大でも数十µm程度の長さのCNTに限った観察であった。しかし、高強度CNT線材を作製するためには高い配向度を持ったCNT繊維を作る必要があり、そのためにはなるべく長尺なCNTが有利であることから、300 µm以上に成長した長尺なCNTに関してラマン分析を行った。長尺CNTを選択的にラマン分析するために、300 µmのスリット加工を施した熱酸化シリコン基板をCNT合成時にサンプル捕集基板として炉管内に設置した。これによって、図3.6.4.3(a)に示すように300 µm以上に成長したCNTのみがこのスリット上に架橋する。ここに、四塩化チタン溶液を吹きかけることで、CNTに酸化チタンビーズが凝集し、光顕上でCNTの観察が可能となる。このスリット領域上に架橋したCNTとその前後の基板領域に対してラマンマッピングを行い、一本の長尺CNT内でどのように¹³C/¹²C成長領域が分布しているのかを解析した結果を図3.6.4.3(b)に示す。



図3.6.4.3 (a) TiO₂修飾法を用いた長尺CNTの可視化手法、(b)炭素同位体ラベ リング手法を用いた気相-基板成長時のCNT成長速度の同定

図3.6.4.3(b)上段の左端に存在する青色の¹³C-CNTの領域(1540cm⁻¹)が初期成長領域(フロー成 長)である。その後に投入した炭素同位体原料に対応してG-bandのラマンシフト交互にシフトし ている。この場合、図から、CNTの初期成長の気相成長によっておよそ120 µm成長していること がわかる。原料としては¹³Cエタノール・フェロセン溶液5 µLを100 ミリ秒で投入しており、これ は980℃の炉管内をおよそ1秒で通過する。そのため、分析したCNTの気相領域での成長速度は少 なくとも120 µm/sの成長速度を持つことが明らかとなった。また、初期成長後に3分間の炭素供 給停止期間を置き、¹²Cおよび¹³Cエタノールを30秒(120 µL)ずつ交互に入れた際の成長速度は5 µm/s程度であった。これらの結果から、本研究における浮遊触媒CVD法によるCNT合成は触媒鉄微 粒子が電気炉管内を飛翔する間に非常に高速に長尺化することが明らかとなった。

CNT端面の高分解能TEM像からは、触媒鉄微粒子のサイズがCNT直径に対して比較的大きく、そ のサイズがおよそ5 nm程度であることが観察されている。そこで、反応炉管内での原料ガス(エ タノール)の密度を一定とすると、エタノールが分解して浸炭鉄微粒子に衝突する炭素数は毎秒 1.3×10⁸個と算出される。¹³Cエタノール投入によって成長したCNTの長さは120 µmであり、この 時の直径を1 nmと仮定すると、鉄微粒子に衝突した炭素のうちおよそ40%がCNT成長に消費され たものと考えられる。これに対して、基板成長時においても同様の条件下で30秒のエタノールを 投入した際の浸炭鉄微粒子への衝突炭素原子数はおよそ4.5×10¹⁰個であると見積もられた。こ のとき、成長したCNT長さは150 µmであったことから、CNT成長に消費された炭素はおよそ1.6%程 度であった。これらの推定から、フロー中にCNTが成長する初期成長時には高い炭素利用効率で、 CNTが成長することが明らかとなった。これは、触媒となるフェロセン由来の鉄微粒子の周りに 高密度に炭素源が存在する環境であるため、炭素吸収表面積が大きく、炭素の取り込みと掃き出 しがより高速に行われたものと考えられる。これに対して、基板成長時には鉄微粒子が形成され たところに対して炭素源が供給されるため、炭素の取り込みが遅くなり、成長速度が遅くなった のではないかと考えられる。

また、本研究中で合成した1本のCNTの中で直径が変化するデータも偶然観察された。CNTの直 径が変化したということは、欠陥が導入されたということであり、CNTの強度低下の要因になる。 また、CNT同士の直径が不揃いだと、CNTを繊維化した際の配向度も低下してしまうため、これを 抑制することが不可欠である。そのため、本研究室で用いているCNT合成手法におけるCNT成長中 の直径変化の詳細について検討を行った。

本実験では0.1 µLの0.01wt%フェロセン-¹³Cエタノールを100 msで投入し、1分間の成長待機時間を置いた後、2分間の¹²Cエタノールを投入し成長させたCNTに対してラマンマッピング像を取得した。図3.6.4.4に代表的な初期成長領域、同位体遷移領域、再成長領域におけるRBMとG-bandのラマンシフトを示す。初期成長領域は¹³C由来のCNT、同位体遷移領域では¹³Cと¹²Cが混合して生成したCNT、再成長領域では¹²CからならCNTを示している。CNTのG⁻ピークは1525 cm⁻¹から1580 cm⁻¹へと単調変化しており、炭素同位体の質量変化に応じたラマンシフト変化量を示した。



図3.6.4.4 各成長領域における代表的なラマンスペクトル

次に、図3.6.4.5に同位体ラベリング測定したCNTのラマンマッピングとG-bandピーク位置、RBM ピーク位置、そして同位体質量効果を補正したRBMピーク、および直径の変遷を示す。ここで、 グラフにおけるPositionの原点は、電気炉内での上流側におけるRamanマッピング開始位置(図 3.6.4.5(a)の左端)である。マッピング像図3.6.4.5(a)はCNTのG-bandピークのラマンシフトを マッピングしたものであり、上流領域では青色で示してある¹³C-CNT領域(1525 cm⁻¹)から下流に 向かって赤色の¹²C-CNT領域(1580 cm⁻¹)へとピーク位置がシフトする様子が観察できた。このこ とから、合成されたCNTは成長初期段階において¹³C-CNTが成長し、再成長時のエタノール供給に よって下流側に向かって¹²C-CNTが成長していたことになる。つまり、CNTが基板に付着した後の 基板成長モードでは、¹²Cエタノール供給に伴いながらCNTは下流方向に向かって先端成長(トッ プグロース)したと考えられる。

これらの成長モードの変遷に伴う、Ramanデータを詳細に検討した。まず、図3.6.4.5(b)にお けるG-bandピーク変化に関しては、G'ピークとG⁺ピーク位置をCNTの長さ方向(下流側方向)にプ ロットした。G'bandピークは、400 µm位置から成長モードの切り替えに伴って急激にピーク位置 がシフトし、650 µm位置でおおよそ変遷が終了してプラトーなラマンシフトを示すようになっ た。このとき、上流から下流側に向かってG⁻ピークは1525 cm⁻¹から1580 cm⁻¹へ、また、G⁺ピーク は1549 cm⁻¹から1606 cm⁻¹へとどちらも連続的に変化していた。この連続的なG⁻bandピークの変 化は初期に成長した¹³C-CNTが再成長によって¹²C-CNTへと置き換わったことによるものであり、 触媒鉄微粒子への¹²C供給による¹³C: ¹²Cの組成比変化がG-bandピークのシフトに対応している。 以上のピークシフトの様子から、0-400 µmの領域が初期成長領域、400-650 µm 領域が成長遷 移領域、650 µm以降を再成長領域とした。成長遷移領域は鉄微粒子中の¹³Cが¹²Cに置換されなが らCNTが成長した領域である。

次に図3.6.4.5(c)のRBMプロットは、ラマン測定によって得られたRBMピークに対してガウシア ンフィッティングを行って得たピーク位置とその半値幅をエラーバーとしてプロットしたもの である。得られたRBMピーク位置の変化は遷移領域終了後まではG-bandピークの変化と類似した 変化を示すが、その後の¹²C成長領域の初期にシフト量が低下している。直接にRamanで観測され るRBMピーク位置は、質量同位体効果の影響を受けるために、このままでは周波数シフト量から 直径の変化を同定することはできない。そこで、各プロット点におけるG-bandピーク位置からそ のプロット点における平均的な炭素質量を算出し、質量比によるラマンシフトを補正して¹²C-CNTとした場合のピーク位置に変換した。¹³C-CNT領域での質量補正RBMピーク位置147.8 cm⁻¹は同 位体変遷途中ではほとんど変化しない。ところが、¹²Cへの置き換わり終了後の約650 µmからRBM ピーク位置がステップ状に変化し、144.6 cm⁻¹に減少する様子が観察された。今回G⁺ピークより もG⁻ピークの方が強度の高い安定的なピークが得られたため、組成比の計算にはG⁻ピークの位 置を基準に用いた。質量補正RBMの結果から、¹³Cから¹²Cへの変遷時では、RBM位置は変わらず、¹²C への置換が終わったところからRBMピーク位置が低下していることがわかった。 図3.6.4.5(d)では、この質量補正RBMをもとに248/RBM (nm)の変換式を用いてCNTの直径分布を プロットした。G-bandピークの初期成長領域に対応するCNTの直径は1.68 nmであったのに対し て、変遷領域でも直径は変化していなかった。変遷が終わった直後からCNTの直径が突然大きく なり、1.71 nmとなることが観察された。これらの結果から、CNTに含まれる同位体炭素量はなめ らかに遷移しG-bandピークの連続的な遷移が生じたものの、CNTの直径は同位体炭素の置き換え が終わった直後に段階的に突然変化したことがわかる。本手法によるCNT成長は、気相成長モー ドでのCNT成長速度が120 µm/s、基板成長モードの成長速度が5 µm/sであり、異なる成長モード において成長速度の差が大きいことがわかっている。このことから、因果関係は明らかでないが カイラリティの変化と成長速度の変化が対応していることが考えられる。また、成長時にCNT周 辺に残存する鉄微粒子が、高温領域にさらされされている間にCNT表面を移動していき、凝集し たことでCNT成長核が大きくなったことでCNT直径が増加した可能性も考えられる。



図3.6.4.5 (a) CNTのG-band ラマンシフトに対応したマッピング像、(b) G-band ピークの変遷、(c) RBM ピークと、同位体効果を補正した質量補正RBM ピークの 変遷、(d) 換算した CNTの直径変遷

3.6.5 反応炉管外において採取したCNTの解析

3.6.5.1 研究背景

本研究で用いたFCCVD法は原料である触媒鉄微粒子が高温炉管内を飛翔中にCNTが成長する。前 節までのCNT評価は高温電気炉管内にシリコン基板を設置し、合成後に評価を行った。同位体炭 素を用いた分析から触媒が浮遊中に高速にCNTが成長し、その後基板に付着してからの成長は相 対的に10分の1程度に遅くなることが明らかとなった。しかし、高温電気炉管内は合成中常に 1000℃近くのCNT成長適正温度であるため、厳密にCNTの成長長さを飛翔成長分と基板成長分に分 離することができていなかった。また、反応炉管内に設置した基板に付着するCNTは連続的に採 取できるものではないため高品質CNTの大量合成を目標とする本研究においては、炉管下流部に 飛翔して排出されたCNTの評価がより重要である。

以上の背景から、本節ではまず¹³C同位体エタノールを用いて高温電気炉内外の位置において CNTの基板成長が生じる領域と飛翔中の成長のみによる領域の分離を試みた。その後、原料が反 応炉管内を飛翔中にのみ成長した(基板付着後の成長がない)CNTについて長さや品質を評価し た。これらを通して、連続的に合成可能なCNTの長さや品質がどの程度なのか定量的に明らかに する。また、CNTが成長する高温反応炉管長、炭素分圧、触媒濃度などがCNTの長さや品質に与え る影響を明らかにし、連続かつ高品質CNT合成パラメータの指針を得ることを目的とした。

3.6.5.2 飛翔中に成長したCNTの採取領域の探索

3.6.4節と同様のCNT合成系を用いた。30 cmの電気炉を用い、電気炉上流側の端から石英管内 部に50 mm間隔でシリコン基板を電気炉下流側15cmまで設置し、フェロセンエタノール系を用い たCNT合成を行った。キャリアガスは水素を1SLMで流し、合成温度は900℃~1200℃とした。¹³C同 位体エタノールを溶媒として、触媒としてフェロセン1 wt%、助触媒としてチオフェンを1 wt%と なるように調整した溶液をCNT初期成長用原料用いた。基板成長用原料としてはフェロセン、チ オフェンを含まない¹²Cエタノールを用いた。

まず、¹³C同位体エタノールを含む触媒原料を、超音波振動子を用いて100 ms間ミスト噴射して 反応炉管に供給した。原料供給を停止した後、残留原料が反応領域を完全に通過するまで3分待 機し、その後1分間¹²Cエタノールを炭素源として超音波振動子を用いて反応炉管内に供給した。 CNT合成後、反応炉管温度を常温(25℃)に下げたのち、各シリコン基板に対してラマンマッピ ングを行った。ラマンマッピングで得られたラマンスペクトルを炉管内の基板設置位置ごとに

図3.6.5.1に各炉管位置における¹³C由来のG-band頻度と¹²C由来のG-band頻度を示す。合成温度 に関わらず、¹³C由来のG-bandが電気炉外位置である300 mmから450 mmの領域まで現れているこ とが分かった。これに対して¹²C由来のG-bandは300 mm以下である電気炉内では観測されていた が、炉管外50 mmの位置(グラフ上の350 mm位置)からはほとんど検出されなかった。このこと から、基板成長は炉管外5 cm位置より下流では生じないことが明らかとなった。つまり炉管外5 cmよりも遠方でCNTを採取すれば反応炉内を"飛翔中にのみ成長した"CNTを分析できる。以降で は、反応電気炉の下流端から15 cm位置にシリコン基板を置いて採取したCNTについて解析を行 っていった。



図3.6.5.1 炉管内外のCNT成長切り分け。

3.6.5.3 CNT成長に影響するパラメータの探索

合成原料が高温電気炉内を飛翔する際に成長したCNTの長さについて、高温電気炉の長さ、反応温度、炭素ガス分圧依存性を調べた。図3.6.5.2上部の炉外採集領域で得たCNTについてSEM像を取得し、画像解析ソフトImageJでCNTのそれぞれの長さを計測し、ヒストグラムを取得した。 また、触媒の成長速度効率を示す指標である触媒活性確率[21]を算出しそれぞれの合成パラメータがCNT長に与える影響について検討した。触媒活性確率(α)はCNTの長さ分布がSculz-Flory (SF)分布に従うときに以下の式で表される。

$$P_{L} = \alpha^{L-1}(1-\alpha)$$

なお、 P_L はCNT長さ(L)の比率を百分率で表したものである。この α はCNT成長中に触媒が活性を維持するかどうかの確率を示す。ここで α を、CNTが単位長さ成長するのに十分な活性を触媒粒子が維持する確率と定義した。つまり、 α が大きな値を示すほどCNTの長尺成長が見込まれることを意味する。

まず、30 cm長の電気炉を1台(1 zone; 30 cm)、2台(2 zone; 60 cm)、3台(3 zone; 90 cm)つ なげFCCVD法によるCNTを1000℃合成した。図3.6.5.2中にそれぞれの条件で合成したCNTのSEM像 の代表例を示す。それぞれのSEM像からCNT長さを取得しヒストグラムとした。このとき、 α は1 zone、2 zone、3 zoneのそれぞれに対して、0.66、0.68、0.59であった。1 zoneから2 zoneに反 応領域を拡張してもCNT長さには大きく影響しないことが分かった。また、3 zoneにすると、 α が 低下したことから反応炉の長尺化はCNTを長く合成することには不利な可能性が示唆された。



図3.6.5.2 炉管外で採取したCNTのSEM像と長さ分布。

同様の実験を900℃、1100℃、1200℃の合成温度についても実施し、取得したαを図3.6.6.3に 示す。全体として電気炉のゾーン数の変化によるα値の変化はそれぞれの温度帯で見られなかっ た。1 zoneでの1200℃合成時のみ1100℃からα値が大きく低下していた。α値の温度依存性とし ては900℃では温度が低くCNTの成長活性がほとんど現れていなかった。1000℃からα値は0.5を 超え、十分にCNTが成長していることがわかった。2 zone、3 zoneについては合成温度を1100℃、 1200℃に上げてもα値はほぼ横ばいの値を示しており、ゾーン数増加によるCNT成長長さへの影 響はわずかであることが明らかとなった。これは、フェロセンが高温電気炉領域で分解し、CNT 成長核となる触媒微粒子を形成する際に取り込んだ過飽和炭素量が制限されていたためと考え られる。つまり、触媒微粒子に初期に取り込まれた過飽和炭素は1 zone分の電気炉を飛翔中に十 分にCNT成長され消費されてしまうため、より長い電気炉を用いてもCNT成長に利用できる炭素 が触媒粒子に残っておらず、CNTが長くならないと考えた。



図3.6.5.3 触媒活性確率 α の電気炉ゾーン数および合成温度依存性。

そこで、我々は反応初期の鉄微粒子形成過程で微粒子が取り込める炭素量を増やすために、炭素分圧を変えてα値の算出を行った。ミスト原料の投入時間は100 msに固定し、0.3 μLの1wt%フェロセン溶液(従来の炭素分圧)、3 μLの0.1 wt%フェロセン溶液、30 μLの0.01 wt%フェロセン溶液(従来の炭素分圧)、3 μLの0.1 wt%フェロセン溶液、30 μLの0.01 wt%フェロセン溶液、そしてキャリアガス中にミスト状エタノールを2.7 mL/s(100 ms あたり270 μLに相当)流している状態での30 μLの0.01 wt%フェロセン溶液を原料として投入することで、CNT成長用の鉄微粒子周辺の炭素分圧比をおよそ1000倍変化させた。それぞれの炭素分圧において合成したCNTのSEM像とCNTの長さ頻度分布を図3.6.5.4に示す。まず、炭素分圧が増加することで長尺なCNTがより多く生成していることがSEM像から定性的に確認できた。長さ分布からも炭素分圧が大きいほど、長尺化したCNTの頻度が増加していることが明らかとなった。図3.6.5.5に示す、炭素分圧比ごとのα値からも炭素分圧が高くなるほどより長いCNTが成長していることが確認できた。以上の検討はCNTの長さにのみ着目しており、CNTの品質についての評価は不十分であるが、より炭素分圧が高いほどより長尺なCNTが生成しやすくなるという指針が得られた。この知見を活かし、加圧式の反応炉を用いることでFCCVD法を用いた長尺なCNT合成が可能になると考えられる。



図3.6.5.4 CNT長さの炭素分圧依存性。



図3.6.5.5 炭素分圧比による触媒活性確率。

3.6.6 その場観察法を用いた高品位CNT合成メカニズムの解明

3.6.6.1 研究背景

FCCVD法によるCNT合成は、原料の種類や投入位置、キャリアガスの種類や流量、反応温度等、 様々な条件がCNTの品質や量に影響することが報告[9,21,22]されている。これらの合成パラメー タを最適化することで、より高強度なCNT集合繊維を合成する原料とすることが期待される。そ のため、FCCVD法によって高品質かつ大量のCNTを合成するには、合成条件によってどのような CNTが生成されるかを知る必要がある。FCCVD法によって成長したCNTは、高速に反応炉管内を飛 翔し、原料触媒の量の変化や残留原料の混入等によって時間とともに品質や量が変化する。既存 の計測手法は前節までのように反応炉管内に設置したサンプル採取用の基板や反応炉管側壁に 生成したサンプルを採取して各種分析・同定を行うものであった。これらの手法は一連の合成反 応によって生成されたすべてのCNTが観察されてしまうため、合成パラメータの機微な変化によ るCNT品質を詳細に評価することが困難である。そこで本項では、FCCVD法によって合成され飛翔 しているCNTをリアルタイムでラマン分光、可視化することで原料投入から終了後までの飛翔CNT の品質と飛翔形態をリアルタイムで評価する装置開発を行う。それにより時間変化でCNTの品質、 量、長さなどを追え、長尺かつ高品質なCNT合成条件の解明を期待できる。さらには、大量合成 を目指すうえで、生成されているCNTのリアルタイムモニタリングとフィードバック制御は非常 に重要な要素であり、学術的・産業的に価値のあるものと期待される。

3.6.6.2 実験手法

合成系

本研究で用いた合成装置の模式図を図3.6.6.1に、実物の写真を図3.6.6.2に示す。炉管は内径 22 mm、全長75cmのガラス管で、上流(図3.6.6.1内の右側)からキャリアガス、原料、および触 媒を投入した。炉管下流側は排気管に接続した。合成中はキャリアガスとして水素を1 SLM常時 流した。このとき、キャリアガスは常温で44 mm/sの流速で炉管内を流れる。反応炉管を加熱す る電気炉は全長30 cmのものを使用し、電気炉の中央に設置した熱電対により温度測定し1000 ℃ の状態で合成を行った。

CNT合成用原料としてはエタノールを溶媒として使用し、フェロセンを、1wt%と0.1wt%のとな るように調整し、それぞれのフェロセン濃度と同じ重量濃度でチオフェンを混合したフェロセ ン・チオフェン混合溶液を用いた。以下では単純のため1%フェロセン溶液、もしくは0.1%フェロ セン溶液と記す。エタノールは炭素源、フェロセンは成長核となる触媒、チオフェンは助触媒の 役割を果たす。この溶液をメッシュ状のプレートに取り付けた超音波振動子により、ミスト状 (霧状)にして炉管に導入した。投入したミスト原料は、電気炉内を飛翔中にCNTに成長し、電 気炉の端から20 cm離れた図3.6.6.1中の観察領域まで飛翔した後にさらに下流側に接続した排 気管で回収される。

図3.6.6.1に示す観察領域に後述のレーザー導入系およびラマン分光系とズームレンズ撮影光 学系を組み込み、キャリアガス中を飛翔するCNTを分光・観察した。



図3.6.6.1 本研究で用いたCNT合成系の概要。



図3.6.6.2 CNT合成装置概観。

その場観察装置

図3.6.6.1の観察領域にレーザー導入系を組み込んだ。図3.6.6.3、図3.6.6.4に導入系の模式 図と実際の写真を示す。まず、反応炉管として用いた石英管の下流部と排気口の間にNW25で六方 管を接続した。図3.6.6.4に示すように六方管上部からレーザーを照射し、そこからの散乱光を 分光器とカメラで捉えた。六方管下部には、レーザー吸収用のビームトラップを設置し、反射光 の六方管再侵入を抑制した。

レーザーにはCNTのラマン分光で広く用いられている532 nm波長をもつCivilLaser社の LSR532H-5W-FCを用いた。飛翔する微小物体からのストークス散乱光を検出する必要があるため、 励起光強度を5Wとした。ファイバー出力されるレーザーは発散系であるため、コリメーター (f=7.86 mm)と片面凸レンズ(f=11 mm)で集光することで、観察領域(片面凸レンズの先端から約 15mm)となる焦点位置で直径約1 mmまでスポットサイズを絞った。

次に飛翔CNTのその場観察のために、先の六方管にレーザー照射方向と直交する向きにズーム 光学系を組み込んだ。図3.6.6.5に示すように20倍対物レンズと0.7~4.5倍のズームレンズ鏡筒 を組み合わせ、高感度カメラ(アルゴ社製DFK33UX174)を接続した。レーザー装置をmodulationモ ードで使用し、Signal Generatorを用いて繰り返し周波数3 kHz、duty比3%に設定することでパ ルス幅10 µsのレーザーを照射した。カメラの設定はフレームレート25 fps、露光時間1/25秒で 撮影した。なおカメラセンサーは1920×1080のフルHD規格であり、最大倍率にした際は1 pixel の長さが0.63µmであり、空間分解能はおよそ1 µmであった。

六方管のズーム光学系と対向する位置にはラマン分光装置を接続した。図3.6.6.6に示すよう にラマン分光系は六方管内部にf=10 mmとなる凸レンズを組み込み、飛翔物体からの散乱光を集 光した。散乱光強度を稼ぐために照射レーザーは連続発振モードを用いた。励起光に由来する光 は550 nmのロングパスフィルターを2枚用いて除去し、合成炉の輻射熱由来の赤外光を除去する ために670nmのショートパスフィルターを検出用ファイバー前に設置した。分光器は浜松ホトニ クス社のC14631-03を使用し露光時間は5000 msとした。出力される波長のサンプリング間隔は 0.74nmである、ラマンシフトにして22cm⁻¹間隔であった。得られた波長スペクトルは、532 nmを 励起光として用いた際のラマンシフトに以下の式を用いて変換した。

Raman shift (cm⁻¹) =
$$\frac{1}{532[nm] \times 10^{-7}[1/nm]} - \frac{1}{wavelength [nm] \times 10^{-7}[1/nm]}$$



高速高感度カメラ

図3.6.6.3 飛翔CNTのIn-situラマン分光装置と飛翔形態可視化装置の模式図。



図3.6.6.4 飛翔CNTの可視化用ズームレンズ系とIn-situラマン分光装置。



図3.6.6.5 飛翔CNT可視化装置の光学系。



図3.6.6.6 In-situラマン分光装置の光学系。

3.6.6.3 飛翔体可視化像とその解析 飛翔体可視化画像

1 wt%フェロセン溶液を原料としてFCCVD法を用いて1000 ℃で合成した際に生成された飛翔体 CNTを可視化した (図3.6.6.7)。原料投入位置から観察領域までの80 cmをキャリアガスが通過 するのに要する時間はおよそ5秒ほどである。原料投入を開始した直後(t=0 s)は、観察領域には 飛翔CNTが到達しておらず図3.6.6.7 (a)のような暗い画像が得られた。原料投入を開始して約5 秒後(t=5 s)には観察領域に飛翔CNTが到達し、図3.6.6.7 (b)に示すような明領域が現れ始めた。 このとき、飛翔CNTは水平左方向に飛翔していた。そこから図3.6.6.7 (c)、(d)で左斜め下方向 に飛翔方向が変わり、(e)ではほぼ垂直真下方向に飛翔し、(f)で再度斜め下方向に方向転換した 後、最終的に(g)の左斜め上方向への飛翔方向となった。その後は原料投入終了とともに暗くな り、(h)のように飛翔CNTが点状で区別できるぐらいの量で飛翔していた。この一連の結果から、 初めに原料成分が到達した際には観察領域でキャリアガスが乱れながら飛翔していることが分 かった。乱れた原因は次のように考えられる。原料が電気炉に到達するまではキャリアガスによ って層流で流れていたが、電気炉に到達し原料が液体から気体に変化する際に、体積膨張などが 原因で流れが乱れてしまい、観察領域まで乱れたまま流されたと推測できる。ただし、観察領域 がより下流側後方であれば、ガス流が層流になると予想される。



図3.6.6.7 飛翔CNTの飛翔方向の変化。(a)原料投入前、(b)~(h)原料投入中の飛翔CNT。図中右上に記載されているのは原料投入直後からの経過時間。

CNT長さ分布の評価

次に、飛翔体の形態について分析した。ミスト状原料を投入した際に表れる図3.6.6.7(b)-(g)の画像では、視野内に飛翔体の量が多く詳細な分析が困難である。そこで、図3.6.6.7(b)で見られた点状に分離可能な飛翔体について詳しく分析した。本可視化実験において得られた点状の飛翔体像の一例を図3.6.6.8に示す。点状の粒子が矢印で示した流れ方向に沿って飛翔していることが分かる。粒子間の距離(21 µm)と照射したレーザーパルス間隔(3 kHz)より飛翔速度は63 mm/sと計算された。また、パルス幅10 µsと飛翔速度63 mm/sから、1パルス分の発光中に粒子は0.63 µm動いていることになる。つまり、画像内の1つの粒子に着目したとき、点状に見えている粒子は、実際には0.63 µm動いた(間延びした)軌跡を見ていることになる。本実験で用いたズーム光学系の空間分解能はおよそ1 µmであり、レーザーパルス照射中の飛翔体の移動量(ドリフト)はほとんど無視できる。

図3.6.6.8に輝点として現れている箇所は、CNT成長触媒である鉄粒子だと推測することができる。本手法で合成したCNTの核となる鉄微粒子は透過電子顕微鏡(TEM)像から直径が2 nm~20 nm 程度であり、CNTのエッジには常に鉄微粒子が存在していた。この鉄微粒子にレーザーパルスが 照射されることで生じるレイリー散乱によって画像中に輝点が生じる。このとき、鉄微粒子の輝 点を中心とするエアリーディスクが観察され、その中心部の直径は数µm程度となっており、それ を取り囲むようにリング状に回折光が確認された。

1 wt%フェロセンを原料として合成したときの可視化の画像から、CNTの長さ分布を評価した。 前述の通り、点状に強く発光しているものは鉄微粒子と推測される。そのため、図3.6.6.9に示 す飛翔体可視化画像上の点状の輝点(微粒子)を繋ぐようにCNTが伸びていると仮定した。実際 には不活性な鉄微粒子(CNTが成長していないもの)や、CNTがちぎれている場合があり、CNT長さ を評価できない輝点も多数存在する。そこで2つ以上の輝点が一体となって飛翔しているものを 抽出し、それらの点の中心の間隔をCNTの長さとした。

実際にCNTの長さを計測した画像を図3.6.6.9(a)-(b)に示す。まず、隣接している輝点間距離 を求めたところ、図3.6.6.9(a)では1 µmで、(b)では8 µmであった。どちらも鉄微粒子に起因す るエアリーディスクがほぼ平行に飛翔している様子が観察された。このとき、2つの粒子がその 中心を基準に回転している様子を確認した。その様子を簡易化するため粒子に由来するエアリ ーディスクとその回転に関する模式図を図3.6.6.9(c)に示す。もし、鉄微粒子同士がCNTによって接続されていないとしたら二つの粒子は平行に進行するはずである。しかし、回転している様子がとらえられたということは、鉄微粒子間を結ぶCNTが存在していると考えられる。また、この時図3.6.6.9(b)の右側の2つの粒子の明るさはおおよそ均等であるのに対して、左側に見える2つの粒子は左の粒子の方が明るく光っており、奥行き方向に回転している可能性がある。このように①複数の鉄微粒子に起因するエアリーディスクが観察され、②それらのエアリーディスクが結びついたように回転することが確認されるものについて、CNT長さとしてその分布を求めた。CNTの長さの集計をとった結果が図3.6.6.10である。2 µm~2.5 µmのものが一番多く、10 µm 近くの長いCNTが飛んでいることが観察できた。

以上の結果は30 cmの高温電気炉内を原料ガスが1秒で通過する際に10 µmのCNTが成長したこと を示すものであり、アスペクト比がおよそ10000程度のとなるCNTを連続的に合成かつ回収するこ とが可能であることがわかった。



図3.6.6.8 FCCVD法によるCNT合成中の飛翔体撮像例。



図3.6.6.9 可視化像からの飛翔体解析手法。



図3.6.6.10 可視化像から推測されるCNT長さ分布。

3.6.6.4 その場ラマン分光法を用いた飛翔CNTの評価

今回組み立てたその場ラマン分光装置でラマン分光性能を検証した。まずは、CNT合成後の炉 管内に付着した煤状のCNT(図3.6.6.11)をサンプルとして、Renishaw社のラマン分光装置 (inVia[™]コンフォーカルラマンマイクロスコープ)と我々が開発したその場ラマン分光装置で測 定しラマンスペクトルを比較した。図3.6.6.12の赤のグラフがIn-situラマン分光装置での結果、 黒がRenishaw社のラマン分光装置での結果である。どちらも1600 cm⁻¹付近のG-Bandと2700 cm⁻¹ 付近の2D-Band位置でピークが現れた。この事前検証を踏まえたうえで、飛翔CNTのIn-situラマ ン分光測定した結果が図3.6.6.12の緑と青のグラフである。緑は1 wt%フェロセン、青はフェロ セン0.1 wt%、チオフェン0.1 wt%のエタノール溶液(以下「0.1 wt%フェロセン」とする)で合成 した結果である。G-Band、D-Band、2D-Bandの位置で明瞭なピークが現れていた。このことから 我々の開発したその場ラマン分光装置はCNT特有のD-bandおよびG-bandを計測可能であることが わかった。



図3.6.6.11 炉管に張り付いた煤状のCNT。



図3.6.6.12 In-Situラマン分光装置によるCNTの測定結果。
 緑:1wt%フェロセンエタノール原料で合成された飛翔CNTのIn-situラマン分光
 青:0.1wt%フェロセンエタノール原料で合成された飛翔CNTのIn-situラマン分光
 赤:煤のCNTのIn-situラマン分光
 黒:煤のCNTのRENISHAW社製ラマン装置によるラマン分光

フェロセン濃度を変えた時にCNTの品質がどう変化するかを調べるために、1 wt%フェロセン と0.1 wt%フェロセンでそれぞれ合成し、In-situラマン分光を行った。励起光の532 nmレーザー は5 Wで出力し、露光時間5秒でラマンスペクトルを連続的に取得した。フェロセン1 wt%を原料 として用いた結果が図3.6.6.13である。t=0 sから原料投入なしでレーザー照射した状態でラマ ンスペクトルの取得を始め、t=55 sからt=235 sまでの3分間ミスト原料を投入した。図 3.6.6.13(a)は原料投入5秒前から原料投入終了後、飛翔CNTが飛んでこなくなるまでの分光デー タで、図3.6.6.13中(b)のグラフは図3.6.6.13(a)のデータにベースラインを引き、D-Band(1350 cm⁻¹)、G-Band(1595 cm⁻¹)、2D-Band(2665 cm⁻¹)、G/D比の推移を導出したデータである。原料投 入5秒後(t=60 s)からG-Bandが強く立ち上がった。G-Bandは飛翔CNTの量に対応しており、飛翔量 が多いとピークが強くなる。さらに時間が経過するとG-Bandピークが徐々に弱くなり、原料投入 前の強度に落ち着いている。 原料投入を終了してもG-Bandがピークを持つのは、 原料投入の際に ミスト噴射された液状原料(以下「ミスト原料」とする)が、図3.6.6.14の赤線で囲まれた領域の ように、炉管の底に溜まることで、原料投入終了後に熱で気化されCNTの合成を続けているから であると推測される。CNTの欠陥に由来するD-Bandについては、t=60 sからG-Bandとともにたち あがり、t=240 sまではGバンドよりも大きなピーク強度を示していた。その後、原料のミスト噴 射を終えると、Dバンドピークはほとんど消滅した。t=280 s以降ではD-Bandピークはほとんど観 察されなかったもののG-Bandピークはt=500 sまで明瞭に現れていた。CNT合成中のG/D比はミス ト原料で生成されたt=60 s~240 sの間は1未満であり、ミスト供給を止めた後は最大で19に達 するまでに向上した。このことから、原料のミスト供給中(液状)は欠陥の多いCNTが生成され、 炉管内の残留原料が気体として供給されている間は欠陥の少ない高品質なCNTが生成されたと考 えられる。

次に0.1 wt%フェロセンを原料に用いた場合の結果を図3.6.6.13(d)-(d)に示す。この時t=65 s からt=195 sの130秒間ミスト原料を投入し続けた。生成物が観察領域に到達するt=70 sからG-Bandピークが強く現れた。原料のミスト投入終了後も1 wt%フェロセンのときと同じく気化原 料由来の飛翔CNTが飛来して、G-Bandピークが現れたものだと考えられる。D-Bandについては、 t=70sからG-Bandとともに立ち上がりを見せるものの、G-Bandピークに比べかなり強度は弱く、 原料のミスト噴射を終えた後は徐々に強度が落ちていって消滅した。t=700 s以降、D-Bandピー クはほとんど観察されないもののG-Bandピークはt=400 sから800 sにかけて強度が上がり続け ていた。G/D比はミスト原料で生成されたt=70 s~200 sの間は5未満であり、ミスト供給を止め た後は最大60に達するまで大幅に向上していた。このことから、1 wt%フェロセンのときと同じ く、原料のミスト供給中(液状)は欠陥の多いCNTが生成され、炉管内の残留原料が気体として 供給されている間は欠陥の少ない高品質なCNTが生成されていたと考えられる。

以上の結果を踏まえ、0.1 wt%フェロセンと1 wt%フェロセンの結果を比較すると、0.1 wt%フ ェロセンが全体的に高品質であることが明らかになった。このことから、ミスト原料投入終了後 にG/D比が大幅に増加したことについては以下のように考えることができる。ミスト原料投入終 了後に炉管内に残留したフェロセンエタノールは蒸気圧によって気化し高温域に供給される。 図3.6.6.13(b)、(d)中でCNT合成後にG-Bandが消失した後、つまりCNTの生成が止まった後にも炉 管内にはフェロセン由来の黄色い付着物(フェロセンエタノール)が大量に残留していた。この ことから、残留フェロセンエタノールが蒸気圧で気化する際にはエタノールが優先的に気化す る。つまり、ミスト原料投入時に供給されるフェロセンエタノールは、ほぼ原料調合時のエタノ ール・フェロセン濃度比(1 wt%、0.1 wt%)を保っているのに対し、残留フェロセンエタノール に由来する気化原料は相対的により低いフェロセン濃度となっていると考えられる。これらの ことから、低濃度フェロセンの残留原料が継続的に供給され続けた結果、ミスト原料投入終了後 に高品質CNTが生成されたと推測される。

このような、低濃度フェロセン原料での高品質CNT成長については、フェロセン濃度による鉄 微粒子の凝集サイズの違いが考えられる。CNT先端の鉄微粒子が大きいほどCNTが曲がりやすく、 さらにアモルファスカーボンの付着も多くなることで多く欠陥が導入されたものと予想される。 0.1 wt%フェロセンに比べ1 wt%フェロセンの場合は合成時の炉管内鉄微粒子の密度が高いため、 より凝集しやすく大きな鉄微粒子を形成しやすくなる。それにより、より直径が大きく曲がりや すいCNTやアモルファスを表面に多く持つCNTが成長しやすくなった結果、生成されるCNTの品質 が低下したものと考えられる。ただし、フェロセン濃度を低くすることで、成長核となる鉄微粒 子が少なくなるため、CNTの総合成量は減少してしまうと推測される。



図3.6.6.13 飛翔体のその場ラマン分光スペクトル、G-band、D-band、および G/D比の継時変化。



図3.6.6.14 ミスト原料投入後に炉管内に残留していたフェロセンエタノール。

3.6.6.5 透過型電子顕微鏡観察を用いたCNT及び成長触媒の観察

その場ラマン分光法によって1 wt%フェロセンよりも0.1 wt%フェロセンを原料として用いた 際に高品質なCNTが成長していることが示された。濃度がCNT成長に与えるメカニズムを検討す るために1 wt%および0.1 wt%フェロセンで合成したCNTをTEM観察用銅メッシュ上に採取した。 それぞれのサンプルについてTEM観察を通して鉄微粒子直径及びCNT直径分布を計測した。

図3.6.6.15に観察された鉄微粒子の代表的なTEM像を示す。また、図3.6.6.16に鉄微粒子の直径分布を示す。鉄微粒子の直径は画像解析ソフトウェアImageJを用いて計測した。0.1 wt%フェロセンを原料とした場合と比べて1 wt%フェロセンを原料とした場合には10 nm以上の直径を持つ鉄微粒子の頻度が高かった。このことから、フェロセン濃度が高い原料を用いた場合、高温反応炉管内でより大きな微粒子として鉄が凝集していくことが明らかとなった。つまり、低濃度フ

ェロセン原料を用いることで、鉄微粒子の凝集が抑制されより小さな触媒核(~5 nm)の割合を 増やすことが可能であることが明らかとなった。



(a) 0.1 wt%フェロセン合成サンプル

(b) 1 wt%フェロセン合成サンプル



図3.6.6.15 鉄微粒のTEM像。



図3.6.6.16 鉄微粒子直径分布。

次に、異なるフェロセン濃度で合成したCNTのTEM像とCNTの直径分布を図3.6.6.17と図 3.6.6.18にそれぞれ示す。まず、TEM像から0.1 wt%フェロセンで合成したCNTは直線的かつ細径 のものが定性的に多く観察された。これに対して1 wt%フェロセンで合成したCNTは図3.6.6.17 内赤矢印で示したように、バンブーライクな大きな直径を持つCNTが多数生成されていた。この ようなCNTは表面にアモルファスカーボンを含み、かつ格子歪みの大きな構造を持つため欠陥が 多く含まれている。これは1 wt%フェロセンでCNTを合成した際に0.1 wt%の時と比べてラマン分 光によるD-band強度が増加していることと整合する。また、CNTの直径分布からは0.1 wt%フェロ センで合成したCNTは多くが1~2 nmの直径であり、3 nm以上の直径を持つCNTは生成頻度が大幅 に減少していく傾向が得られた。これに対して、1 wt%フェロセンで合成したCNTは1 nmから6 nm まで幅広い直径分布をおよそ均一に持っていた。なお、図3.6.6.18のCNT直径分布は図3.6.6.17 の矢印で示したようなバンブーライクなCNTは除外している。これらのバンブーライクなCNTも 含めると直径10nm以上のCNTも多数存在していたことになる。以上の結果から0.1 wt%フェロセンを用いた際に1 wt%フェロセンの場合と比べてCNT直径が細くなることが明らかとなった。

これらの実験的結果から低濃度フェロセンを用いたCNT合成では反応炉管内での鉄微粒子の凝 集が抑制されたことで、CNTの成長核となる鉄微粒子サイズが制限され、1-2 nm程度の高品質な CNT合成が優位に進むことが示唆された。これに対して高濃度フェロセン系では微粒子が肥大化 しやすく太径のCNTが成長しやすい。このとき、鉄微粒子直径が10nmを超えるようなケースでは 多くの場合バンブーライクなCNTが成長しており、欠陥の多いCNTが生成してしまうことが示唆 された。



(a) 0.1 wt%フェロセン合成サンプル

(b) 1 wt%フェロセン合成サンプル



図3.6.6.17 合成触媒濃度の異なるCNTのTEM観察例



167

3.6.6.6 結論

本項目ではFCCVD法によって反応炉内で原料飛翔中に成長したCNTを炉管下流部でその場可視 化及びその場ラマン分光する手法を開発し、原料濃度がCNT品質に強く影響することを明らかに した。特に、1 wt%フェロセン系と比べて0.1 wt%フェロセン系ではG/D比が19から60にまで向上 していた。また0.1 wt%フェロセン系であっても1 wt%フェロセン系と同程度のG-band強度が計 測された。これは、1 wt%フェロセン系では不純物が多く、生成されたCNTも欠陥の多いものであ るのに対して、0.1 wt%フェロセン系では不純物が少なく、生成されたCNTも欠陥が少なく高品質 なものが多かったためと考えられる。このことから、触媒濃度を減らして全体としての生成物絶 対量は低下したとしても、高品質なCNTの絶対量は0.1 wt%であっても1 wt%と同等であると考え られる。TEM観察からは、1 wt%フェロセン系で合成した場合は10 nmを超える太い直径のCNTやバ ンブーライクなCNTが多数観測されたのに対して0.1 wt%フェロセン系で合成した場合は5 nm以 下の直径を持つCNTが多数を占めていた。さらに、鉄微粒子径分布は0.1 wt%フェロセン系のとき 5 nm以上の鉄微粒子凝集が抑制されていることが示唆された。ミスト原料投入後には、炉管内に 残留した液体原料から気化したエタノールによってCNTが成長していることが明らかとなった。 このときG/D比はミスト原料を投入しているときと比べて高く、高品質なCNTが合成可能である ことが分かった。残留液体原料が気化したあと、炉管内には褐色の固形フェロセンが残留してい たことから気化原料の実効的なフェロセン濃度は0.1 wt%よりもより低いものとなっていると考 えられ、低濃度であるほど高品質なCNTが成長したと考えられる。

以上の結果は従来の基板採取型のサンプル分析では明らかにすることが困難な知見であり、 飛翔体をその場観察することで初めて得られた有意義な情報である。

3.6.7 MDシミュレーションによるせん断応力下でのCNT成長過程解明

FCCVD 法の特徴である CNT 合成中に触媒微粒子がガス流に流されて動いている様子を物理モデ ル化して、CNT 成長過程を原子レベルで明らかにするために MD シミュレーションを実施した。 CNT 成長過程の MD シミュレーションはこれまでもなされているが、そのほとんどは触媒から の炭素の自然析出によるものである[23, 24]。一方、FCCVD 法で生成された CNT においては、2 つの触媒微粒子間を CNT がつないだダンベル状の構造が観測されており、その成長過程では、ガ ス流によって CNT 両端の触媒微粒子間に速度差が生じると CNT は引っ張り歪みを感じることに なる。本研究ではこの引っ張り歪みに着目し、既存の自然析出モデルとは異なり、この引っ張り 歪みを解消するために CNT 成長が進むことで FCCVD において基板上 CVD に比較して速い成長ス ピードが実現されるのではないかと考え、この効果を取り入れた分子動力学シミュレーション を行った。

3.6.7.1 手法

シミュレーション概要を図 3.6.7.1 に示す。鉄微粒子と CNT の接合部に注目し、セメンタイト 表面上の CNT としたモデル化を行った。引っ張り歪み導入のため、セメンタイトの下部を固定 し、CNT の上部は一定速度で引き上げた。引上げ速度は本研究の実験における成長速度より速い ものの Motta らにより報告のある 1 mm/s を用いた[25]。シミュレーション中の温度は、開始時 点での実験で使用されていた 1000 C (= 1273 K)を中心に 1073 K、1273 K、1473 K の 3 温度 で成長の仕方の比較を行った。CNT のカイラリティによる成長の違いを調べるため、armchair (5,5)、chiral (6,4)、zigzag (9,0)の 3 種類の CNT を用いた。セメンタイトと CNT を同時に取 り扱うため、周辺の原子分布によって種々の構造を取ることができるボンドオーダー型のポテ ンシャル[26]を用いた。



3.6.7.2 結果と考察

まず最初にセメンタイト内の炭素拡散について調査を行った。セメンタイトのみで上記3温度に 加熱した時の炭素のz座標変化を図3.6.7.2に示す。1073 Kと1273 K/1473 Kでは明らかに炭素の 動きが異なっており、1073 Kでの炭素は概ね初期配置を保ち表面近傍のみでz方向への移動が見 られるが、1273 K/1473 Kではセメンタイト下部の固定された部分を除く全体を炭素が拡散して いる。この違いは、セメンタイトの融点が1073 Kと1273 Kの間にあり、1273 K/1473 Kではセメ ンタイトが溶けているためである。セメンタイト中の炭素の平均速度は1073 Kで5.4 mm/s、1273 Kで126 mm/s、1473 Kで143 mm/sであり、CNT引き上げに用いる1 mm/sを超える速度であった。



図3.6.7.2 (a) 1073 K、(b) 1273 K、(c) 1473 Kでのセメンタイト内炭素原 子のz座標変化。

加熱したセメンタイトの上にCNTを配置し、上部を1 mm/sで引き上げる成長シミュレーション を行った結果を図3.6.7.3、図3.6.7.4、図3.6.7.5に示す。上記セメンタイト内炭素拡散と同様 に温度の影響が大きく、1073 KではCNTがセメンタイト表面から離れ、六員環も増えず成長しな い結果となった(図3.6.7.3)。セメンタイト内の炭素の平均速度はCNTの引き上げ速度を超えて いたものの、z方向の移動は表面近傍のみであり、セメンタイト内部から表面への炭素拡散が起 こらないため、結局引き上げ速度に追いつくことはなかった。そのため、カイラリティによらず 六員環数もほぼ変化はなかった。一方でarchair、chiral CNTで五員環が増加しており、これは CNT端で炭素が足りず、ダングリングボンドを解消するために形成されたものと考えられる。

1073 Kとは異なり、1273 Kでは500 nsのシミュレーション後もCNTがセメンタイト表面から離れることはなかった(図3.6.7.4)。六員環数はカイラリティによらず増加しており、いずれもCNTが成長している。また、五員環、七員環といった欠陥が安定して形成されることもなかった。 1273 Kではセメンタイトが溶けてセメンタイト内部から炭素が供給されるため、1 mm/sの引き 上げ速度にも関わらずCNTが成長することができたと考えられる。六員環の増加はカイラリティ によって異なり、chiral CNTではシミュレーション中増加し続けたのに対し、armchair、zigzag CNTではシミュレーション時間の半分程度でグラフが平坦になってしまい、増加量もchiral CNT の半分程度にとどまった。

1473 KにおいてもCNTはセメンタイト表面から離れず、六員環が増加した。1473 Kではセメン タイトが1273 Kより流動的であり、シミュレーション初期にCNTが一旦セメンタイトに飲み込ま れ、再構成される様子が観察できた。これは図3.6.7.3.5(d, e, f)にも表れており、六員環数が一 度減少した後徐々に回復し、増加に転じている。図3.6.7.5(d)のとおり、このCNT再構成の際に 欠陥が形成される場合があった。1 mm/sという高速なCNT成長のためには融点以上の温度が必要 となるが、温度が高すぎると欠陥が入る可能性が高まる。

1273 Kの結果で見られたカイラリティによる六員環数増加の違いを調べるため、シミュレーション中のchiral CNTの成長過程を詳細に観察した結果を図3.6.7.6に示す。新しい六員環が端に沿ってななめ方向に形成されており、これは明らかにカイラル成長と呼ばれる成長方法である。参考文献[27]で報告されている通り、near-armchairである(6,4) CNTではこのカイラル成長が起こるために、armchair、zigzag CNTよりも成長しやすいという結果が本シミュレーショでも表れている。純粋なarmchair、zigzag端を持ったCNTではまとまった数の炭素が端に付かなければCNTが真っすぐ伸びないのに対し、chiral CNTでは一時に必要な炭素原子はセメンタイトから最も離れた端の凹部に六員環を構成するための2~3個のみであり、これが連続的に起こり斜めに六員環が構成されていくことでCNTが安定して成長することができる。



図3.6.7.3 1073 Kでの(a,d) armchair (5,5)、(b,e) chiral (6,4)、(c,f) zigzag (9,0) CNTの、(a,b,c) 500 ns後の構造、および(d,e,f) 六員環、五員環、七員環数。



図3.6.7.4 1273 Kでの(a,d) armchair (5,5)、(b,e) chiral (6,4)、(c,f) zigzag (9,0) CNTの、(a,b,c) 500 ns後の構造、および(d,e,f) 六員環、五員環、七員環数。



環、七員環数。



図3.6.7.6 1273 KでのChiral (6,4) CNTの初期成長ステップ。黒、灰色、 赤、オレンジの丸は通常炭素原子、引き上げ部炭素原子、CNTの端、端と結合 した炭素原子を表す。

3.6.7.3 結論

以上のシミュレーションから、FCCVD中のダンベル状のCNT+触媒微粒子複合体において、触媒 微粒子間の速度差からCNTに引っ張り歪みがかかることで、CNTが高速で成長する過程が観察で きた。成長速度は温度とCNTのカイラリティに強く依存しており、本シミュレーションで扱った 1 mm/sやそれに近い速度でのCNT高速成長のためには融点以上の温度に加え、カイラル成長する near-armchair CNTである必要があることが明らかになった。本研究の成果は論文として発表し た[28]。

3.6.8 CNT の FCCVD 成長における炭素源気体分子の分解の第一原理解析

高品質な CNT 繊維をより高速に合成するには合成プロセスの最適化が欠かせない。上で報告 した古典 MD による CNT 成長のシミュレーションにおいて、実験より速いスピードで CNT を引っ 張っても C 原子の取り込みが観測されていることから、CNT の成長を律速させる反応は他の反応 であると考えられる。ここでは、FC-CVD による CNT 合成の成長速度を決定するいくつかの反応 のうち、炭素源となる気体分子の分解のエネルギーを第一原理計算により調べた。

密度汎関数理論に基づく第一原理計算とは

多電子系の基底状態を与える Kohn-Sham 方程式という実効的な1電子のシュレーディンガー 方程式を解き、原子構造・結晶構造・電子状態・化学反応・磁性など様々な物性を記述する、実 験的なパラメータに依らない計算手法である。汎関数とは関数が引数となる関数の事で、"多電 子系のポテンシャルが基底状態の電子密度の汎関数で与えられる"という密度汎関数理論から 次式の Kohn-Sham 方程式が導かれる。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v(\boldsymbol{r}) + \int d\boldsymbol{r}' \frac{e^2 n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} + V_{\rm XC}(\boldsymbol{r})\right] \psi_i(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\boldsymbol{r})$$
(式 3. 6. 8. 1)

ここで、左辺の括弧内は運動エネルギー、外部ポテンシャル、ハートリー項、交換相関項、 $\psi_i(r)$ 、 ϵ_i は実効的な1電子の波動関数とそのエネルギー固有値となる。 $n(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2$ が電荷 密度を与えるため、Kohn-Sham 方程式を再帰的に解くことにより電子状態が決定される。得られ たエネルギー固有値や波動関数を用いて、原子間に働く力、原子配置の全エネルギー、応力など を求めることができる。これらを最小化するようにして安定構造やその時の全エネルギー、また 全エネルギーの比較により化学反応の反応エネルギーなどが議論できる。

結晶や表面などの計算に広く用いられる平面波基底の計算コードでは、計算コストを落とす ために、計算結果に大きな影響を与えない内殻電子については顕に扱わない擬ポテンシャル法 が用いられるのが一般的である。Kohn-Sham 方程式の交換相関項が厳密であると厳密な多電子系 の基底状態を与えるが、一般に交換相関項は不明なため電子気体のシミュレーション結果を当 てはめた局所密度近似(local density approximation, LDA)や電子密度の勾配まで考慮した 一般化勾配近似(generalized gradient approximation, GGA)などが用いられる。これらはフ ァンデルワールス(vdW)力などの相互作用をうまく記述できないため、それらを半経験的なパラ メータで補正する方法や非局所相関項により vdW 力を記述する交換相関項の開発などが行われ ている。

3.6.8.1 解析手法

Phase/0 コード[29]を用い、vdW 補正を考慮するため PBE-D3 で行った。触媒粒子のモデルとしては bcc-Fe と Fe3C の表面を用い、それぞれ表面エネルギーの低い Fe (110) とセメンタイト Fe₃C (001) 表面のスラブモデルで表した。それぞれ、表面ユニットセルの面積が 11.60x10.94 Å², 10.02x13.28 Å² で、スラブは bcc-Fe (110) は5 原子層、セメンタイト Fe₃C は c 軸方向の 2 倍の厚みとした。

3.6.8.2 結果と考察

まずは簡単のためにメタンの分解から考える。CH₃, CH₂, CH, Cと水素原子が1つずつ解離する反応を調べる。CHn の吸着エネルギーを

$$E_{\text{ads}} = E(\text{CH}_n/\text{surf.}) - E(\text{surf.}) - \mu_{\text{CH}_4} - (4-n)\mu_{\text{H}}$$

(式 3.6.8.2)

と定義する。水素は水素分子として脱離すると考えて $\mu_{\rm H} = \frac{1}{2} E({\rm H}_2)$ とする。

メタンは表面に vdW 力による吸着をするが、水素が取れた CH₃, CH₂, CH, C は化学結合を作っ て強く吸着する。取れた水素が気体分子となるとすると、吸着エネルギーは水素が取れるごとに 上昇し、不安定になることがわかった。これらの結果は 0K での計算結果であり有限温度の効果 を考慮するために、気体分子のエントロピー効果を含めるために、

$$\Delta \mu = H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0) - TS^{\circ}(T) + k_B T \log \frac{p}{(1 \text{ bar})}$$

(式 3.6.8.3)

という形の NIST-JANAF の Thermochemical Table [30]から気体分子の熱力学的な効果で補正することにする。実験での温度の T=1000K では水素の取れる反応が発熱反応になることがわかったが、一方でメタンの吸着が 3eV 程度の吸熱の反応になることがわかった。先行研究からその他のプロセスのエネルギー・バリアの値を調べると、C 原子の拡散は Fe₃C で 2eV 程度 [31]、Fe で 1eV 程度 [32]、CNT 端への C の取り込みは 2eV 程度 [33]となっている。以上から、メタンの吸着が律速していると考えられる。



図 3.6.8.1 (a) セメンタイト Fe₃C での CH₄, C の吸着構造。(b) bcc-Fe での CH₄, C の吸着構造。(c) 脱水素化に伴う吸着エネルギーの変化(1000 K の場 合は水素とメタンの分圧として 1Pa を仮定した)。

さらに、一般化して分子の吸着と炭素モノマーの吸着エネルギーを求め、そこから不要な酸素 原子、水素原子はH20,H2として脱離する、と仮定して反応エネルギーを求めた。メタン同様に OKでは吸熱反応だが、離脱した水素分子の自由エネルギーの影響で発熱となる。

$$C_n H_m O_l^{(g)} \rightarrow nC(*) + \left(\frac{m}{2} - l\right) H_2^{(g)} + l H_2 O^{(g)}$$

(式 3.6.8.4)

炭素1原子あたりの分解前の吸着エネルギーは

$$E_{\rm ads} = \frac{1}{n} (E_{\rm mol(*)} - \mu_{\rm mol} - E_{(*)})$$

(式 3.6.8.5)

分解後の吸着エネルギーは

$$E_{\text{ads}} = E_{\mathcal{C}(*)} - E_{(*)} - \frac{1}{n}\mu_{\text{mol}} + \left(\frac{m}{2n} - \frac{l}{n}\right)\mu_{\mathcal{H}_{2}^{(g)}} + \frac{l}{n}\mu_{\mathcal{H}_{2}\mathcal{O}^{(g)}}$$
(式 3. 6. 8. 6)

となる。ここで、 $E_{mol(*)}$, $E_{C(*)}$, $E_{(*)}$ はそれぞれ、炭素源分子が吸着した表面、C 原子が吸着した 表面、清浄表面の全エネルギーを表す。また、 μ は気体分子の化学ポテンシャルで第一原理計 算の全エネルギーに $\Delta \mu$ で補正を加えたものである。

反応前の吸着エネルギーと反応前後での吸着エネルギーの差より計算した反応エネルギーを 表にまとめる。アセチレン、エチレンは分子自体の吸着が強い一方で、炭素原子あたりの水素の 数が少ないので分解の反応が起こりにくくなっている。脱水素化反応が自由エネルギー的に得 ではないことに起因する。一方、エタノールでは反応前の吸着エネルギーがアセチレン、エチレ ンより大きく吸着は弱くなっているが、分解の発熱量も大きいことがわかった。広く実験に使わ れる理由であると考えられる。

	CH ₄	C_2H_2	C_2H_4	C ₂ H ₅ OH
Fe(110), OK	-0.157	-1.916	-0.743	-0. 414
Fe ₃ C(001), OK	-0.207	-1.790	-1.029	-0.623
Fe(110), 1000K	2.901	-0.290	0.993	1.704
Fe ₃ C(001), 1000K	2.851	-0.164	0.707	1.496

表 3.6.8.1 分子の分解前の吸着エネルギー

表 3.6.8.2 分子の分解の反応エネルギー

	CH_4	C_2H_2	C_2H_4	C ₂ H ₅ OH
Fe(110), OK	1.431	0.691	0.710	0.751
Fe ₃ C(001), OK	1.764	1.432	1.863	1.225
Fe(110), 1000K	-3.394	-0.516	-1.703	-5.288
Fe ₃ C(001), 1000K	-3.061	0.226	-0.628	-2.854

3.6.8.3 結論

FCCVD の CNT 成長の成長速度の律速プロセスを調べるために、炭素源気体分子の分解について 密度汎関数方に基づく第一原理計算により調べた。炭素源の分子の分解反応は 0K では吸熱であ るが、気体分子のエントロピー効果を入れると成長温度で発熱となることがわかった。また、メ タンの場合は分子の吸着が律速になっていると考えられる。他の炭素源の気体分子においては、 炭素原子あたりの水素の割合が減ると吸着が強くなるが、分解反応の反応エネルギーが減る。エ タノールはその間の性質があり利点になっていると考えられる。

3.6.9 まとめ

本実施項目ではFCCVD法を用いた長尺かつ高品質なCNTを連続的に行うための合成条件の探索 とその場評価機構の開発を行った。触媒となるフェロセンが高温反応領域に侵入しながら分解 し、CNT成長核となる炭素過飽和鉄微粒子を形成する。このとき、鉄微粒子が凝集する際に取り 組む炭素量を増やし、より過飽和な鉄微粒子を形成することがCNTの長尺化には有利であること が明らかとなった。また、原料に含まれる触媒濃度を低くすることが欠陥の少ない細径のCNTを 合成するのに有利であることも明らかとなった。反応温度については実験と理論計算からおお よそ1000℃の合成が長尺化と高品質化に有利であることが示された。なお、1100℃以上や900℃ 以下では欠陥が多く含まれる、もしくは短尺なCNTが成長しやすくなる。また、開発した飛翔CNT のその場観察手法により、CNT合成中にリアルタイムにCNTの品質を評価することが可能となっ た。これらの成果を用いて、より効率的な長尺・高品質CNTの成長条件の探索が行うだけでなく、 CNTを大規模生産する際のリアルタイムフィードバックを可能にすることが期待される。

参考文献

- [1] Z. K. Li, T. Fujimori, S. Jeong, H. Inoue, M. Sakai, K. Akada, Y. Ito, J. Fujita, Direct synthesis of nitrogen-doped narrow-diameter carbon nanotubes through floating-catalyst chemical vapor deposition with high hydrogen flow rate, *Appl. Phys. Express* 2023, 16, 095001.
- [2] Y. X. Bai, R. F. Zhang, X. Ye, Z. X. Zhu, H. H. Xie, B. Y. Shen, D. L. Cai, B. F. Liu, C. X. Zhang, Z. Jia, S. L. Zhang, X. D. Li, F. Wei, Carbon nanotube bundles with tensile strength over 80 GPa. *Nat. Nanotech* 2018, 13, 589.
- [3] A. Takakura, K. Beppu, T. Nishihara, A. Fukui, T. Kozeki, T. Namazu, Y. Miyauchi,
 K. Itami, Strength of carbon nanotubes depends on their chemical structures. *Nat. Commun* 2019, 10, 3040.
- [4] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, Carbon nanotubes the route toward applications. *Science* 2002, 297, 787.
- Y. Ishikawa, Y. Fuchita, T. Hitomi, Y. Inoue, M. Karita, K. Hayashi, T. Nakano, N. Baba, Survivability of carbon nanotubes in space. *Acta Astronaut.* 2019, 165, 129.
- [6] A. R. Hopkins, A. C. Labatete-Goeppinger, H. Kim, H. A. Katzman Space survivability of carbon nanotube yarn material in low Earth orbit. *Carbon* 2016, 107, 77.
- [7] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 1991, 354, 56-58.
- [8] R. T. K. Baker, Catalytic growth of carbon filaments, Carbon 1989, 27, 315.
- [9] R. F. Zhang, Y. Y. Zhang, Q. Zhang, H. H. Xie, W. Z. Qian, F. Wei, Growth of Half-Meter Long Carbon Nanotubes Based on Schulz-Flory Distribution, ACS Nano 2013, 7, 6156.
- [10] S. Ohmori, T. Saito, B. Shukla, M. Yumura, S. Iijima, Fractionation of Single Wall Carbon Nanotubes by Length Using Cross Flow Filtration Method. ACS Nano 2010, 4, 3606.
- [11] T. Saito, S. Ohshima, T. Okazaki, S. Ohmori, M. Yumura, S. Iijima, Selective Diameter Control of Single-Walled Carbon Nanotubes in the Gas-Phase Synthesis, J. Nanosci. Nanotechnol. 2008, 8, 6153
- [12] B. Shukla, T. Saito, M. Yumura, S. Iijima, An efficient carbon precursor for gas phase growth of SWCNTs. *Chem. Commun.*, 2009, 3422-3424.
- [13] B. Skukla, T. Saito, S. Ohmori, M. Koshi, M. Yumura, S. Iijima, Interdependency of Gas Phase Intermediates and Chemical Vapor Deposition Growth of Single Wall Carbon Nanotubes. *Chem. Mater.* 2010, 22, 6035.
- [14] T. Saito, S. Ohmori, B. Shukla, M. Yumura, S. Iijima, A Novel Method for Characterizing the Diameter of Single-Wall Carbon Nanotubes by Optical Absorption Spectra., Appl. Phys. Express 2009, 2, 095006.
- [15] Obayashi group,

https://www.obayashi.co.jp/kikan_obayashi/detail/kikan_53_idea.html, 2012.

[16] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes. *Science* 2002, 298, 2361.

- [17] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synth. Met.* 1999, 103, 2555.
- [18] L L. Liu, S. S. Fan, Isotope Labeling of Carbon Nanotubes and Formation of ¹²C-¹³C Nanotube Junctions, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 11502.
- [19] K. Otsuka, R. Ishimaru, A. Kobayashi, T. Inoue, R. Xiang, S. Chiashi, Y. K. Kato, S. Maruyama, Universal Map of Gas-Dependent Kinetic Selectivity in Carbon Nanotube Growth, ACS Nano 2022, 16, 5627.
- [20] Y. Miyauchi, S. Maruyama, Identification of an excitonic phonon sideband by photoluminescence spectroscopy of single-walled carbon-13 nanotubes. *Phys. Rev. B* 2006, 74, 035415.
- [21] P. X. Hou, F. Zhang, L. L. Zhang, C. Liu, H. M. Cheng, Synthesis of Carbon Nanotubes by Floating Catalyst Chemical Vapor Deposition and Their Applications, *Adv. Funct. Mater.* 2022, 32, 2108541.
- [22] Q. Zhang, N. Wei, P. Laiho, E. I. Kauppinen, Recent Developments in Single-Walled Carbon Nanotube Thin Films Fabricated by Dry Floating Catalyst Chemical Vapor Deposition, *Top Curr Chem (Z)*, 2017, 375:90.
- [23] S. Irle, Y. Ohta, Y. Okamoto, A. J. Page, and K. Morokuma, Milestones in Molecular Dynamics Simulations of Single-Walled Carbon Nanotube Formation: A Brief Critical Review, *Nano Res.* 2009, 2, 755:767.
- [24] K. Raji and C. B. Sobhan, Simulation and modeling of carbon nanotube synthesis: current trends and investigations, *Nanotechnol. Rev.* 2013, 2, 73:105
- [25] M. S. Motta, A. Moisala, I. A. Kinloch, and A. H. Windle, The Role of Sulphur in the Synthesis of Carbon Nanotubes by Chemical Vapour Deposition at High Temperatures, J. Nanosci. Nanotechnol. 2008 8, 2442:2449
- [26] K. O. E. Henriksson and K. Nordlund, Simulations of cementite: An analytical potential for the Fe-C system, Phys. Rev. B 2009, 79, 144107
- [27] V. I. Artyukhov, E. S. Penev, and B. I. Yakobson, Why nanotubes grow chiral, Nat. Commun. 2014, 5, 4892
- [28] Yamanaka, R. Jono, S. Tejima, and J. Fujita, Scientific Reports 2024, 14,5625
- [29] <u>https://azuma.nims.go.jp/cms1</u>
- [30] https://janaf.nist.gov/
- [31] O. Buggenhoudt, T. Schuler, C.-C. Fu, and J.-L. Bechade, Phys. Rev. Mater. 2021, 5, 063401.
- [32] D. E. Jiang and E. A. Carter, *Phys. Rev. B* 2003, 67, 214103.
- [33] Q. Yuan, H. Hu, and F. Ding, Phys. Rev. Lett. 2011, 107, 156101.

3.7 高配向高品位CNTの安定大量合成技術の開発(担当:住友電気工業株式会社)

3.7.1 筑波大学集中研における浮遊触媒(FCCVD)法によるCNT合成挙動

筑波大学一住友電工で共同開発を進めてきた高速層流成長法は、高配向・高品位CNT繊維がワ ンステップで合成可能である。高速層流成長法は、プロセスガスの高速層流により発生するせん 断応力を利用して、気相成長中のCNTを集合繊維化させる手法である。本手法は、多数のチャネ ルを有するガス整流器(ハニカム・フィルター、材質:アルミナ)を反応炉内の後段に設置し、 浮遊CNTを含むプロセスガスをハニカム・フィルターに通じることでCNT繊維が形成されること を特徴とする(図3.7.1.1)。本研究では、これまで見出してきたハニカム・フィルターを用い た高速層流成長法を深化させるため、CNT集合繊維化を指向したハニカム・フィルターのチャネ ル構造を探索し、それらの三次元モデルを構築するとともに、流体シミュレーションによるチャ ネル内部及びCNTが集合化するハニカム・フィルター後段におけるガスフローを可視化すること から着手した。ストレート・チャネル型ハニカム・フィルターが有効であることが明らかとなり、 ストレート・チャネル型ハニカム・フィルターを用いたCNT合成条件の最適化、CNT繊維のキャラ クタリゼーション及び流体シミュレーションを活用した集合繊維化の原理解明を進めた。本研 究成果はScientific Reports誌に受理され、同紙Engineering部門のTop100論文(2022年)に選 出された(参考文献1)。また同時に、CNT繊維の高強度化には後処理技術の開発が重要であるこ とがわかってきた。特に、超酸を用いたCNT繊維の温式延伸処理により、バッチ式であるが、本 研究の目標値の一つである破断強度11 GPa(ゲージ長:1 mm)を実証できた点は大きい。しかし ながら、ハニカム・フィルターを用いたCNT繊維の合成法には、チャネルの目詰まり等、CNT繊維 の連続製造を実現する上での課題が挙がってきた。そこで、高速層流成長法のコンセプトを基礎 としてCNTの連続合成を可能とするFloating-catalyst chemical vapor deposition (FC-CVD)に よる合成技術を開発した(特許出願2件)。本技術は、住友電工に導入した連続CNT製造装置の 開発へと展開した。これにより、①CNTの安定大量合成プロセスと②後処理プロセス(精製、紡 糸)と開発要素を分離することで研究を加速し、初志目標を達成した(CNT繊維1000 m/day製造 を達成)。



図3.7.1.1 ハニカム・フィルター (ストレート・チャネル)を用いた高速層流 成長法。

図3.7.1.2(a)、(b)は、それぞれストレート・チャネル型及びスパイラル・チャネル型ハニカム・フィルターのモデル構造をしめす。実際のハニカム・フィルターを再現するため、チャネルの断面形状は四角形とし、サイズ(一辺の長さ)は 2 mm、壁面厚みは 1 mmとした。スパイラル・チャネル型ハニカム・フィルターは、ガス入口と出口の両端間におけるねじれ角が約90°である。このように、らせん状にねじれたチャネル形状とすることで、ハニカム・フィルター出口から排出されるガスが下流部分にらせん状の渦を形成し、CNT繊維が撚り線として回収できるとの予想のもとで検討した(図3.7.1.2(c))。

図3.7.1.2 (d)はストレート・チャネル型、図3.7.1.2(e)はスパイラル・チャネル型(ねじれ角:90°)ハニカム・フィルターモデルの流体解析結果をしめす。流体シミュレーションは OpenFOAMソフトウェア(version2012)を用い、圧縮性流体を仮定した定常状態モデルを採用して計算した。流体は実ガスを想定して純水素を用いた(初期平均流速:0.1 m/sec、300 K)。


図3.7.1.2 (a) ストレート・チャネル型、(b) スパイラル・チャネル型ハニカム・ フィルター(ねじれ角:90°)のモデル構造。(c) スパイラル・チャネル構造 から予想されるガス流れとCNT撚り線の形成。(d) ストレート・チャネル構造及 び(e) スパイラル・チャネル構造の流体解析結果。上流(左)から下流(右) に向かう流線及び流速分布(等高線図)をしめす。

反応管内及びハニカム・フィルターのチャネル内における流体の速度分布を可視化するため、 ガスの流れおよび流速は流線、等高線でしめす。ストレート・チャネル、スパイラル・チャネル いずれにおいても、水素ガスは反応管径(Φ50mm)から小径のチャネル(孔径:2mm)へ導入さ れるため、その流速は急激に加速されることがわかる。また、チャネル内において、乱流の形成 は確認されず層流を保持することが確認できた。後述するように、チャネル内において加速され た水素ガスが及ぼすせん断応力がCNT集合繊維化のキー・パラメータとなる。いずれのチャネル においても、水素ガスが各チャネルを通過した後、再度大きい反応管径の反応管へと拡散するた め流速は低下することは共通である。

ストレート・チャネルにおいて、各チャネル内における水素ガスの速度ベクトルの向きとチャ ネル通過後の速度ベクトルの向きは一致する。ガス流れの直進性は高く、ハニカム・フィルター から離れるとともに低流速層流へと戻る。これに対しスパイラル・チャネルでは、水素ガスがチ ャネルを通過直後、各チャネルにおける速度ベクトルの向きは一致せず、ハニカム・フィルター の下流領域でらせん流を形成すると想定していた(図3.7.1.2(c))。しかしながら、スパイラ ル・チャネルではチャネル通過直後においても流線のねじれは僅かであることがわかった。ねじ れ角を30°とした場合においても同様の傾向が得られており、ハニカム・フィルターの出口端か らの距離が10 mmではらせん流様の速度ベクトルが確認できるが、さらに下流領域では反応管形 状から予想される直線流と区別できなくなる(図3.7.1.3)。水素ガスの初期平均流速は実条件 に近い条件でのシミュレーションであるが、この速度領域ではスパイラル・チャネル通過後に期 待されるガス流れの直進性は失われ、長距離でらせん流を維持できないことがわかった。したが って、ハニカム・フィルターからの距離が離れるに従って水素ガスの流れはストレート・チャネ ルで得られたシミュレーションと大きく変わらない結果となる。初期平均流速を大幅に増加す ることで、より長距離までらせん流を保持することは原理的に可能である。しかしながら、ラボ スケールの反応炉サイズ(加熱長:1m程度)及び水素ガスの消費量増大を考慮すると、現実的な 解ではないと判断された。そこで次の開発ステップとして、ストレート・チャネル型ハニカム・ フィルターに注力し、高速層流成長法の原理解明を進めた。



図3.7.1.3 (a) スパイラル・チャネルのモデル(ねじれ角:30°)。(b)反応 管及びスパイラル・チャネル型ハニカム・フィルターを含む計算系全体の速度 ベクトル分布。(c)反応管断面の速度ベクトル分布。ハニカム・フィルター出 口からの距離:10 mm(左)、50 mm(中央),100 mm(右)。

図3.7.1.4は、筑波大学集中研で開発したCNT合成装置の概略図をしめす。本装置は反応炉2台 を直列に設置し、加熱全長は約90 cmである。キャリアガスは水素、炭素源はエチレンを用いた。 4 wt%フェロセン及び2 wt%チオフェンをトルエンに溶解し、触媒原液とする。フェロセンは触媒 源であり、チオフェンは補助触媒として添加する。この触媒原液は、水素及びエチレンと伴に反 応炉上流に設置したスプレーノズルを通じて、反応炉内に導入される(触媒原液の供給速度:200 $\mu L/min$)。



図3.7.1.4 筑波大学集中研で開発したCNT合成装置。

フェロセンの熱分解(400-500℃)による鉄クラスターの形成、その後に続くチオフェンの熱分 解(800-900℃)と鉄クラスター表面におけるFe-Sの形成を経て、触媒ナノ粒子を成長起点とし たCNT成長が開始すると考えられている。本研究で最適化した原料の投入速度及び成分比を表 3.7.1.1にまとめた。さらに、反応炉後段にストレート・チャネル型ハニカム・フィルターを設 置することで、CNT集合繊維が合成される。以後、ストレート・チャネル型ハニカム・フィルタ ーはハニカム・フィルターと表記する。本研究では、孔径1.6×1.6mmの四角孔を有するハニカム・ フィルターを用いた(セル数:100 cpsi、外寸法:45mm、長さ:50mm、材質:アルミナ)。

Molar flow rate			Atomic ratio		
Fe (mol min ⁻¹)	C (mol min ⁻¹)	S (mol min ⁻¹)	Fe:C	S:C	Fe:S
1.9×10 ⁻⁵	1.1×10 ⁻²	2.1×10^{-5}	0.0017	0.0019	0.90

表3.7.1.1 最適化したCNT合成原料の供給量と成分比

図3.7.1.5は、反応炉出口近傍における反応管中心の温度プロファイルをしめす(炉内温度: 1473 K)。ハニカム・フィルターの設置位置を検討した結果、ハニカム・フィルターは反応炉の 加熱ゾーン終端から炉出口にかけて温度が減少する位置に設置することで、効率的に浮遊CNTが 集合繊維化することを突き止めた。炉内温度を変えてCNT合成を行う際には、上述した炉出口近 傍における温度プロファイルを予め計測しておく必要がある。ここでは、合成温度が1473~1673 Kの範囲において、CNT繊維の合成収率及びラマン分析による結晶化度を判定基準としてスクリ ーニングを進めた。尚、合成温度1473 K未満ではCNT繊維の生成速度が著しく低下することが判 明したため、本研究では検討しなかった。また、ハニカム・フィルターを反応炉後段に設置する ことで、炉出口における自然放熱が抑制されることがわかる。本研究で用いた反応炉は電気管状 炉であるため、加熱ゾーン両端の温度低下は避けられない。ハニカム・フィルターは、加熱ゾー ン端における温度低下を抑制する副次的な効果もあることがわかった。



Distance from center (cm)

図3.7.1.5 反応炉出口近傍における温度プロファイル(炉内温度:1473 K)。 ハニカム・フィルターは、反応炉の加熱ゾーン終端から炉口にかけて温度が急 激に減少する位置に設置する(図中の赤枠でしめす位置)。

図3.7.1.6(a)はハニカム・フィルターを用いて合成したCNT繊維、図3.7.1.6(b)はCNT繊維の成 長中の様子をしめす。ここでは、合成中におけるCNT繊維の伸長の様子を視認するため、石英製 炉心管を用いた(合成温度:1200℃)。多数のCNT繊維がハニカム・フィルターの各チャネル端 を起点として、ガスフローの方向に沿って伸長成長する様子が確認できる。



図3.7.1.6 (a) ストレート・チャネル型ハニカム・フィルターから伸長成長したCNT繊維の写真(合成後に撮影)。(b) CNT繊維を合成中の写真。矢印は、伸長中の長尺CNT繊維。

図3.7.1.7(a)は、ハニカム・フィルターを用いて合成したCNT繊維のラマンスペクトルをしめ す(合成温度:1473,1573,1673 K)。CNTに特徴的なフォノンモードが観測されており、それ ぞれRadial Breathing Mode (RBM, 170 cm⁻¹)、G+バンド(~1590 cm⁻¹)、G-バンド(1570 cm⁻¹)、2Dバンド(~2670 cm⁻¹)に対応できる。RBM振動数, ω_{RBM} とCNT直径, d_{CNT} との関係式はよく知 られており、バンドル化したCNTでよく用いられる関係式 $d_{CNT} = 248/\omega_{RBM}$ を用いると、 $d_{CNT}=1.5$ nmのCNTが形成していることがわかる。また、1340cm⁻¹にみられるラマンピークは、Dバンドにア サインすることができる。Dバンドは、CNT格子中における欠陥(点欠陥、エッジ等)やアモルフ オス・カーボン等の不純物炭素の存在により誘起されるフォノンモードであり、G+バンドとの強 度比(I_{6+}/I_{b})はCNTサンプルの結晶化度に関する指標を与える。図3.7.1.7(b)はCNT繊維の I_{6+}/I_{b} と合成温度の関係をしめす。いずれの合成温度においても、 I_{6+}/I_{b} は40以上であり、高結晶化度のCNTが合成されていることを示唆する結果である。合成温度の増加とともに I_{6+}/I_{b} は増加傾向にあるが、エラーバーを考慮すると概ね一定とみなすことができる。図3.7.1.7(c)は、全回収したサンプルの合成速度(mg min⁻¹)と合成温度の関係をしめす。ここで、全回収サンプルの合成速度とは、同一実験において回収した全サンプルの重量(CNT繊維、反応管の壁面に付着したCNT、触媒粒子及びその他の微量成分を含む)を合成時間で除した値として計算した。全サンプルの合成速度は合成温度の増加とともに増加する。触媒源の導入量は固定であること、またラマン分析から不純物炭素の形成が著しく増大したとは考え難い。このことから、合成温度の増加により、CNT生成効率が向上したと結論できる。合成温度1673 Kにおける炭素の変換効率(合成後の炭素量(mol)/前駆体の全炭素量(mol)×100%)は4.3%であることがわかった。なお、CNTサンプルに含まれる触媒残留量は熱重量分析(TGA)より評価でき、全サンプル重量の43 wt%である(図3.7.1.8)。したがって、合成後の炭素量は57 wt%となる。



図3.7.1.7 (a) ハニカム・フィルターを用いて合成したCNT繊維のラマンスペクトル(励起波長:532 nm)。合成温度:1473,1573,1673 K。(b) *I*_{G+}/*I*_D比の合成温度依存性。(c)全回収サンプル(残留触媒を含む)の合成速度と合成温度の関係。



図3.7.1.8 CNTサンプル(合成温度:1673 K)のTGA曲線。測定条件;雰囲気ガスN₂:0₂=8:2(200 mL/min)、昇温速度3 K/min。T=650 Kにおける重量増加は残留触媒である鉄の酸化、T=700~1100 Kにおける重量減少は炭素成分の燃焼に起因する。T=1200 Kおける残留量が全サンプルに含まれる触媒残留量に相当する。

図3.7.1.9(a, c)は、ハニカム・フィルターを使用せずに合成したCNTのSEM写真をしめす。この場合、CNTは蜘蛛の巣様の集合体として回収される(as-grown CNTと表記)。CNTバンドルがランダム配向している様子が観察される。SEM写真をフーリエ変換(FFT)することで得られるFFT像は同心円状であり(図3.7.1.9(c))、配向性が低いことがわかる。一方、ハニカム・フィルターを使用して合成したCNT繊維は(以後、as-grown CNT繊維と表記)、その繊維表面において繊維軸方向にCNTバンドルが配向している(図3.7.1.9(b, d)。局所的に配向の乱れが観察されるが、FFT像ではストリークが観察されており(図3.7.1.9(d))、平均的には繊維軸に沿って配向しているといえる。このことは、FFT像から求めたパワースペクトルからも明らかである(図3.7.1.9(e))。ハニカム・フィルターを使用した場合、パワースペクトルは明瞭のピークをしめし、CNTバンドルが高配向・集合化してas-grown CNT繊維を形成していることがわかる。

このように、ハニカム・フィルターを用いることで高配向・高品位CNT繊維がワンステップで 合成可能であることを実証した。ここで、高配向・集合化の発現メカニズムを明らかにするため、 ハニカム・フィルター近傍における流体シミュレーションを実施した。モデル流体は実ガスと合 わせるため水素ガスを用いた。同様に反応管径及びハニカム・フィルターの孔径・形状も実構造 を再現する構造とした。図3.7.1.10(a)は、流体シミュレーションにより得られたハニカム・フ ィルター近傍における水素ガスの流線(上図)及び温度プロファイル(下図)をしめす。水素ガ スは、図中の左から右に向かって流れる。z方向における速度分布は等高線図として表示した。 また、温度プロファイルは、実条件(図3.7.1.5)を再現するように設定した。



図3.7.1.9 (a, c) ハニカム・フィルター未使用で合成したas-grown CNTのSEM 写真 (b, d) ハニカム・フィルターを使用して合成したas-grown CNT繊維のSEM 写真。スケールバー (a, b):1 μ m、スケールバー (c, d):500 nm。(c)、(d) の挿入図は、各SEM写真のFFT像。(e) FFT解析から求めたパワースペクトル。

図3.7.1.10(b)は、図3.7.1.10(a) にしめす位置i-vにおけるz方向の速度分布である。横軸は 反応管の中心がx=0 cmとなるようにプロットした。ハニカム・フィルターの上流側(位置i)で は、 Φ 4.5 cmの反応管端が流速ゼロ、中心流速が約100 cm s⁻¹の放物線状の速度分布をしめし、 層流である。ハニカム・フィルター内(位置iii)では、各チャネル内の最大流速は約2倍に加速 され、また、放物線状の速度分布をしめすことから、層流を保持していることがわかる。ここで、 水素ガスが及ぼすせん断応力, τは下式で表すことができる:

$\tau = \mu(T)du(T)/dx$

μ(T)は温度Tおける水素ガスの粘性係数、du(T)/dxは速度勾配であり図3.7.1.10(b)にしめす 速度分布の微分係数である。ハニカム・フィルターのチャネル内部では、壁面におけるせん断応 力が、チャネル外と比較して約10倍に増大することが流体シミュレーションから明らかとなっ た(図3.7.1.10(c))。ハニカム・フィルターのチャネル内では空間が制約されているため、気 相中の浮遊CNTが自己集合化しやすい。さらに、チャネル内部では強いせん断応力が働くことで、 CNTが配向集合化して繊維形状を形成すると考えられる(図3.7.1.11)。



図3.7.1.10(a)ハニカム・フィルター近傍における水素ガスの流線(上図)と 温度プロファイル(下図)。水素ガスは図中の左から右に向かって流れる。流 速は等高線図でしめす。(b)位置i-vにおけるz方向の速度分布と(c)せん断応 力プロファイル。



図3.7.1.11 ハニカム・フィルター用いたCNT繊維の配向集合化モデル。 τ tube: 反応管内におけるせん断応力、 τ pore:ハニカム・フィルターのチャネル内部に おけるせん断応力、Re (tune-IN):ハニカム・フィルター上流領域における反 応管内のレイノルズ数、Re (pore):チャネル内部におけるレイノルズ数、 Re(tube-OUT):ハニカム・フィルター下流領域における反応管内のレイノルズ 数。

図3.7.1.12はas-grown CNT繊維の断面SEM写真をしめす。多くの空隙が観察される。繊維内部 の空隙は、長手方向の表面観察においても確認されている(図3.7.1.9(b))。ハニカム・フィル ターを用いた高速層流成長法は、CNTバンドルが繊維軸方向に自己配向集合できる利点がある一 方で、繊維の高密度化が困難であることを示唆する結果である。CNT繊維はCNTバンドルの集合体 であり、その引張強度はCNTバンドル間に働くvan der Waals力が担うと考えられる。したがっ て、いかにCNTバンドルを高密度にパッキングするかが高強度繊維の開発には重要なパラメータ であり、CNT繊維内部にみられる空隙は除去する必要がある。そこで本研究では、超酸として知 られるクロロスルホン酸(CSA)がCNTの良分散剤であることに着目し、湿式延伸による空隙除去 を試みた。



図3.7.1.12 as-grown CNT繊維の断面SEM写真。スケールバー:1 μm。

図3.7.1.13(a)は、本研究で実施したバッチ式湿式延伸プロセスの手順をしめす。はじめにasgrown CNT繊維をCSAに浸漬させ、ゆるやかにCNTバンドルを解した後、CSA中でCNT繊維に張力を かけながら延伸する。CSAは大気中の水蒸気と反応して容易に分解するため(HSO₃C1+H2O→ HC1+H₂SO₄)、アルゴンガスをパージしたグローブボックス内で行った。その後、CNT繊維をCSAの 良溶媒であるクロロホルムに浸漬させ、CSAを除去する。この作業を合計10回行った後、真空乾 燥後に湿式延伸処理したCNT繊維を得た(以後、CSA-CNT繊維と表記)。湿式延伸処理により、CNT 繊維は、処理前の長さと比較して約270%伸長させることが可能である(図3.7.1.13(b, c)。



図3.7.1.13 (a) バッチ式湿式延伸プロセス。(b) 湿式延伸前、(c) 湿式延伸後の CNT繊維。

図3.7.1.14(a,b)は、CSA-CNT繊維のSEM写真をしめす。as-grown CNT繊維と比較すると(図 3.7.1.9(b,d))、大幅に空隙が減少していることが観察された。また、空隙の減少に伴う高密度 化は断面SEM写真からも確認できる(図3.7.1.14(c))。断面SEM像から評価される空隙率は、asgrown CNT繊維が16%であり、CSA-CNT繊維では0.3%にまで減少することが明らかとなった(空隙 率は、ImageJソフトウェアを用いて解析)。

CNT繊維表面の配向度は、偏光ラマン分析から見積もることが可能である。これには、CNTが長 手方向に対して強い光学的異方性しめすことを利用する。具体的には、CNT繊維の繊維軸に対し て平行入射/平行散乱(WW配置)及び繊維軸に対して垂直入射/垂直散乱(HH配置)で得られるラ マンシグナルの強度比(I_{W}/I_{HH})が繊維の表面配向度に対応できる。ここではG+バンド(~1590 cm⁻¹)の I_{W}/I_{HH} から表面配向度を評価した。図3.7.1.15(a)はas-grown CNT繊維とCSA-CNT繊維の 偏光ラマンスペクトルをしめす。比較のため、ハニカム・フィルターを使用せずに合成したasgrown CNTの偏光ラマンスペクトルを併せてしめす。SEM観察よりランダム配向が観察されたasgrown CNT(図3.7.1.9(a, c))と比較して、as-grown CNT繊維は明らかにG+バンドの I_{HH} が減少し ており(I_{W}/I_{HH} が増加)、ハニカム・フィルターを使用することで高配向CNT 繊維が合成される ことが偏光ラマン分析からも確認できる。また、湿式延伸処理することで、 I_{W}/I_{HH} は微増し表面 配向度が向上することもわかった。この傾向は、 I_{W}/I_{HH} とSEM写真のFFT解析から評価した Chebyshev配向度(参考文献2)の関係に正の相関がみられることからも明らかである(図 3.7.1.15(b))。



図3.7.1.14 (a, b) CSA-CNT繊維のSEM写真。スケールバー (a):1 μ m、スケールバー (b):500 nm。(b)挿入図はFFT像。ストリークが観測されることから、繊維軸に沿ってCNTバンドルが配向していることがわかる。(c) CSA-CNT繊維の断面SEM写真。スケールバー:1 μ m。



図3.7.1.15 (a) as-grown CNT (ハニカム・フィルター未使用で合成、ランダ ム配向)、as-grown CNT繊維、CSA-CNT繊維の偏光ラマンスペクトル (励起波 長:532 nm)。

図3.7.1.16(a)は、CSA-CNT繊維の応力-ひずみ曲線をしめす。引張強度は最大11 GPaが得られ ており、本研究の目標値である10 GPaを達成することができた。しかしながら、データのばらつ きは大きく、引張強度1 GPa前後の試料も確認されている。このことはゲージ長を長くすると確 率的に脆弱部位の割合が増加し、引張強度は低下することになる。ナノからマクロスケールにお ける脆弱部位・構造を同定し、強度低下を及ぼす原因究明が課題である。CSA-CNT繊維と既存の 工業材料の機械特性(引張強度、ヤング率、破断伸び)を比較すると(図3.7.1.16(b))、CSA-CNT繊維の低強度品は既存の金属材料より高い引張強度を有し、中強度品においては航空宇宙分 野で構造材料として利用されているマルエージング鋼と同程度である。また、CNT繊維の特徴と して炭素繊維や他の高強度化学繊維(図中、緑色のプロット)よりも破断伸びが高い傾向である ことが明らかとなった。



図3.7.1.16 (a) CSA-CNT繊維の応力-ひずみ曲線。挿入図: CSA-CNT繊維の代表 的な破断面のSEM写真(上図)と引張試験に用いた試験片の概略図(下図)。 ゲージ長:1 mm。(b) CSA-CNT繊維の引張強度とヤング率、破断伸びとの関係 及び工業材料との比較。CF: 炭素繊維、PBO: ポリパラフェニレン・ベンゾビ ス・オキサゾール繊維、PE:高強度ポリエチレン繊維、CNF: セルロースナノフ ァイバー。

これまでCNT繊維の静的な機械特性に関する研究例は数多く報告されているが、動的な疲労特 性に関する報告例は極めて少ない。材料の使用限界を見極めるためには、疲労特性に関する情報 も重要である。そこで本研究ではCNT繊維のサイクル疲労特性を明らかにするため、疲労試験を 実施した。具体的には、ゲージ長10mmのCNT繊維に対して変位0.1mm(ひずみ1%)となるよう繰り返 し張力を付加しながら荷重を測定した。サイクル数は100回、試験速度は0.5 mm min⁻¹とした。図 3.7.1.17(a)はas-grown CNT繊維、図3.7.1.17(b)はCSA-CNT繊維の荷重-ひずみ曲線をしめす。Asgrown CNT繊維、CSA-CNT繊維いずれも、各サイクルにおける荷重-ひずみ曲線はヒステリシスを しめし、ヒステリシス・ループの面積はサイクル数とともに減少する。 また、引張時の最大荷 重もサイクル数とともに減少することがわかる。荷重の変化率に着目すると、as-grown CNT繊維 はCSA-CNT繊維よりも減少量は緩やかであり(図3.7.1.17(c))、100サイクル後の荷重変化率は 約12%であった。as-grown CNT繊維は繊維内部に空隙が多く、CNTバンドル間の接触面積は低い。 ミクロ構造が疎であるため、疲労試験前における引張強度は低く、また繰り返し変位を付加した 際の荷重変化が生じにくいことが一因と考えられる。一方、CSA-CNT繊維は100サイクル後に約 30%の荷重変化が生じている。湿式延伸処理により密度は向上したものの、SEMでは観察困難なナ ノスケールにおけるCNTバンドル間の不整配向やゆるみが残留していると考えられる。



図3.7.1.17 (a) as-grown CNT繊維、(b) CSA-CNT繊維の荷重-ひずみ曲線(サイクル回数:100回、ゲージ長:10 mm、繰り返し変位:0.1 mm)。(c)荷重変化率とサイクル数の関係。挿入図:サイクル疲労試験前後におけるCNT繊維の構造変化モデル。

図3.7.1.18(a)は、サイクル疲労試験後のas-grown CNT繊維及びCSA-CNT繊維の比強度-ひずみ 曲線をしめす。疲労試験前後でCNT繊維の断面形状(径)が変化する可能性を考慮し、縦軸は試 料の断面積に依存しない比強度(単位:Ntex⁻¹, tex:gkm⁻¹)とした。as-grown CNT繊維では、 比強度が0.62 Ntex⁻¹から1.5 Ntex⁻¹と大幅に増加した。CSA-CNT繊維においても同様の傾向が みられ、比強度は2.1 Ntex⁻¹から2.8 Ntex⁻¹に増加する。これはCNT繊維に繰り返し変位(1%) を与えることで、バンドル構造の再配列・再配向が起こり、試験前に残留していた不整配向やバ ンドルのゆるみが解消されたことが比強度の増加に寄与したと考えることができる。(図 3.7.1.18(b))。しかしながら、張力印加中あるいは破断時におけるCNT繊維のミクロ構造変化に ついては予測の域を出ない。引張試験中におけるin-situナノ構造分析が重要となり、材料設計 に展開するためには、今後さらなる研究開発が必要である。



図3.7.1.18(a) サイクル疲労試験前後におけるas-grown CNT繊維及びCSA-CNT 繊維の比強度-ひずみ曲線。(b) サイクル疲労試験中におけるCNT繊維の構造変 化モデル。

本研究により、ハニカム・フィルターを用いることでCNT繊維がワンステップで合成できるこ と、また流体シミュレーションを駆使してCNTの自己集合・繊維化メカニズムについて明らかに することができた。本研究の開始当初から追及してきた気相中でのCNT集合配向化技術は、高配 向CNT繊維が簡便に合成できる利点がある。一方で、繊維内部に多数の空隙が確認され、実用線 材として利用するには後処理プロセスが必須であることが判明した。また、長時間運転によりハ ニカム・フィルターのチャネル内部にCNT塊が蓄積し、目詰まりが発生することもわかった。本 研究の目標であるCNTクロスの作製に向けて、CNT繊維の作製方法について再検討した。その結果、 CNTの連続合成を可能とするFC-CVD法の開発へと軌道修正した。FC-CVD法は気相中でCNTを成長さ せる手法であり、ハニカム・フィルターを使用しないこと以外、本研究手法と合成原理は共通し ており、既存のCNT合成炉で対応可能である。従来のFC-CVD法は、キャリアガスの供給流量を低 く設定するのが一般的である(例: 1~3 SLM、Φ50 mm反応管使用時)。これまでの我々の研究 により、キャリアガスである純水素の供給流量を10 SLM (Φ45 mm反応管使用時、レイノルズ数 は約30であり層流)とすることで、高純度CNTが合成可能であることがわかっている。この高速 層流条件を活用することでCNTの大量合成を実現し、後処理工程として精製及び湿式紡糸プロセ スを新規開発する方針に変更した。

高速層流FC-CVD法によるCNTの連続合成手法を確立するため、筑波大学集中研ではCNTの効率的 な回収方法の検討から着手した。図3.7.1.19(a)は本CNT合成装置の概略図、図3.7.1.19(b)は実 物写真をしめす。図3.7.1.4にしめすCNT合成炉との主な変更点は、反応炉後段にCNT回収チャ ンバーを設置したことが挙げられる。また、ここではハニカム・フィルターを用いていないため、 浮遊CNTはャリアガスと伴に"CNT socks"と呼ばれる凝集構造体を形成する。本装置の運転中 においても、CNT socksの片端が反応炉下流端の低温領域に付着することがあり、目詰まりが発 生する。この課題を解決するため、下記の装置改良を行った(特許出願2件)。



図3.7.1.19 (a) 筑波大学集中研で開発した、高速層流FC-CVD法によるCNT合成 装置の概略図と(b) その写真。(c) CNT付着領域で観察されるCNT目詰まりの様子。



図3.7.1.20 (a) CNT回収チャンバーの内部写真。(b) 集合流発生器及びバックブロー装置の写真。(c) 集合流発生器とバックブロー装置の断面構造。

- 1. 排気ダクトと接続した多孔ボビンを使用し、CNTを吸引する(図3.7.1.20(a))
- 2. 反応炉後段に集合流発生器を設置する(図3.7.1.20(b,c))。 スリット孔からArガスを高速フローすることで吸引力が発生し、CNTを含むプロセスガスが 反応炉から排出されやすくなる(羽無し扇風機の原理)
- 3. 反応炉後段にバックブロー装置を設置する(図3.7.1.20(b,c)) プロセスガスと逆方向にArガスをブローして壁面に付着したCNTを剥離する。

上記の装置改良を行うことで、図3.7.1.21 (a)にしめすように、反応炉後段における目詰まり を解消することができた。また、多孔(メッシュ)・ボビンを採用することで、CNTが選択的に ボビンに付着することがわかった(図3.7.1.21(b,c))。これにより連続操炉が可能となり、CNT の連続回収が可能となった(筑波大学集中研では、連続操炉1hまで確認済)。上記3点の改良点 の中でも、CNT付着の抑制はバックブロー装置による効果が大きい。これら筑波大学集中研での 検討結果は、住友電工社の設備設計グループに展開して装置設計に反映させ、住友電工・大阪製 作所内に連続CNT製造装置を立ち上げた(詳細は次節参照)。



図3.7.1.21 (a) 連続操炉後の反応管内部の様子(目詰まり防止機構設置後)。 (b)連続合成中の様子。(c) 巻取回収したCNT。挿入図:合成実験後、ボビン から剥離している様子。回収CNTは繊維形状をしめす。

参考文献:

- T. Fujimori, D. Yamashita, Y. Kishibe, M. Sakai, H. Inoue, T. Onoki, J. Otsuka, D. Tanioke, T. Hikata, S. Okubo, K. Akada, J. Fujita, One step fabrication of aligned carbon nanotubes using gas rectifier, *Sci. Rep.* 12, 1285 (2022).
- [2] A. Kaniyoor, T. S. Gspann, J. E. Mizen, J. A. Elliott, Quantifying alignment in carbon nanotube yarns and similar two-dimensional aniotropic systems, *J. Appl. Polym. Sci.* 138, 50939 (2021).

3.7.2 住友電工・大阪製作所における大型CNT合成装置の開発

ハニカム流路を用いるCNT合成技術をベースとした合成炉のスケールアップによる大量合成技術(図3.7.2.1)を開発した。まず、ハニカム構造を用いた反応管内のプロセスガス流を数値シ ミュレーションによって可視化した。目的は、炉心管内の位置により、温度が大きく変わること で膨張・凝集をすることで、ガス流れへの影響を可視化すること、さらには任意形状のハニカム によって整えられたガス流の整流効果がどの程度まで維持されるかを調査し、ハニカム設計へ フィードバックするためである。ハニカム流路を集合化する事により集合流を生成させると、ハ ニカム後方までその効果が維持されることが確認された。これにより、3Dプリンター製集合流 ハニカム流路の導入によって、CNT線維の集合化が高まる結果が得られた(図3.7.2.2)。

本CNT線材製造法は、プロセスガス流の整流によりプロセスガス中を漂うCNTが線材化するが、 ガス整流のための最重要部品であるセラミックス製ハニカムについて、その整流効果をさらに 高めるべく、3Dプリンターを用いて任意形状のハニカム製造を試みた。特に集合流を形成させ たハニカム構造体により、CNT集合度を高めた線材の開発を想定しての試みである。これを実現 するために、任意の集合角度、ならびに旋回流角度を設定することを可能にする立体位置決め3 D-CADファイル(stlファイル)を生成するプログラミングソフトを独自開発した。これによ り、集合流を生成するテーパ形状とらせん流を生成するらせん形状を組み合わせた任意形状の ハニカムを製造することが可能になった(図3.7.2.3)

CNT合成をより効率よく生成させるためには、合成温度を1400℃以上のより高温に耐える部材 である必要があるため、アルミナセラミックスを採用することとなったが、3Dプリンターによ るアルミナ製ハニカムは、従来使用してきた押出成形コージェライト製ハニカムと比較して、よ り精密な寸法精度が要求されるため、特に焼結時の割れ等不具合発生が頻発した。寸法限界を見 極め、焼結プロファイルをはじめとした製造条件の最適化を進めることで、Φ100mm炉心管にも 対応可能な大型ハニカムの製造に成功した。これによって、住友電工・大阪製作所内のスケール アップ、ならびに長時間連続操炉を想定した大型CNT合成炉においても、3Dプリンター作製の ハニカム適用が可能となった(図3.7.2.4)。



図3.7.2.1 ハニカム構造流路を用いた大量合成技術の概念図



図3.7.2.2 ハニカム流路が直線形状と集合形状の場合の流れシミュレーション



図3.7.2.3 テーパ形状とらせん形状を組み合わせた任意形状のハニカム (3D-CAD図)



図3.7.2.4 3Dプリンター製の直径88mmアルミナハニカム(左)及び 3D-CAD図(右)

筑波大学集中研での成果を基に、住友電工・大阪製作所内に反応管長を長くするとともに(Φ 50~100 mm×2 m)、従来法よりも高温でのCNT合成を実施する(T=1200~1400℃)連続大量合成 に向けた大型CNT製造装置(パイロットプラント)を2021年3月に導入した(図3.7.2.5)。本装 置は水素をキャリアガスとしているため、住友電工の社内水素ガス対応基準に準じているか審 査を実施したが、基準を満たすことができなかった。そのためCNT回収部チャンバーを再設計・ 再作製すると共に各種警報器の作動確認等、安全対策の効果を再確認した上で社内審査に合格 し、2021年10月に本格稼働となった。

その後、熱処理炉での合成実験実績が蓄積されたが、CNTの回収チャンバーでの歩留まり量の低さが問題視された。この問題を解決するため、2022年2月に筑波大学集中研のバックフロー機構の導入、および炉心管-チャンバー間の距離を短縮する改造工事を実施した。これにより大阪製作所のパイロットプラントにおいても100m/dayのCNT合成量を達成した。筑波大学集中研で開発された装置内の炉心管端部に補助ガス気流を導入するバックフロー機構も導入され、計算機によるガス流れシミュレーションにより、ガスフロー条件最適化を事前に実施することで開発期間の短縮がなされ(図3.7.2.6)、想定よりも早期に2023年2月にCNT線材1km/dayに相当するCNT合成量(20g/d達成→ Φ 20µmで1km相当)を達成した(図3.7.2.7)。1400℃合成時の使用ガスフロー条件の例を表3.7.2.1にまとめる。

上記の触媒、ガス原料等の供給条件と熱処理条件等の最適化により、月間での合成量、合成速度が向上し、安定したCNT合成量を確保できるようになった。そこで、後工程で用いるCNT集合線材化および耐衝撃材開発用の試作品開発に向けたCNT供給体制を確立することができた。

大阪パイロットプラントでのCNT大量合成は、1400℃もの高温で長時間装置を稼働させる必要 がある。当初は2時間程度の操炉でもアルミナ製炉心管は10mm以上の変形が認められた。この炉 心管のクリープ変形は操炉の安全性、ひいてはCNT生産性へ影響を及ぼすことが懸念された。こ の問題を解決するに際しては、装置部材の直線配置を保証するレール上において、炉心管の両サ イドを固定する2つフランジのうち、片側を固定しない措置をとった。これより、クリープ変形 を大幅に抑制することに成功し、長時間操炉への懸念点が解消された。



図3.7.2.5 大阪製作所設置のパイロットプラント(2021年3月)



 パッシンロー ボビン (ステール・ワール)

 パッシンロー ボビン (ステール・ワール)

 ガス (N2) ボビン +焼結フィルタ)

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

 ・

<

図3.7.2.6 大阪製作所CNT合成装置の最終構成と概略図(2024年1月)



※30L/minの結果

図3.7.2.7 バックフロー機構を考慮したガス流れシミュレーションの一例

・合成前			
	流量		
窒素パージ	20 L/min		
BFガス流量	30 L/min		
水素キャリア	10 L/min		
・合成中			
水素ノズル	40 L/min		
水素キャリア	4 L/min		
窒素ノズル	0 L/min		
窒素パージ	0 L/min		
メタン	0 L/min		
エチレン	0.2 L/min		
・合成後			
水素キャリア	10 L/min		

表3.7.2.1 大阪製作所でのCNT製造のガスフロー条件の一例

大阪製作所でのCNT製造の触媒条件の一例

・触媒原料調合量		
トルエン	152.6 g	
フェロセン	7 g	
チオフェン	1.6 g	
噴霧レート	0.2 ml/min	

3.7.3 高配向高品位CNTの安定大量合成技術の開発

高配向高品位のCNT線材を安定的に大量合成するための技術を開発する。実施項目⑥で得られ たハニカムを用いるCNT合成の基礎技術をベースとして、合成炉のスケールアップによる大量合 成技術を確立する。具体的には、均熱領域・反応器サイズを拡張した高温合成炉を開発し、原料 ガス(炭化水素、還元ガス、触媒促進剤)の混合比・導入量と反応温度を最適化することで、原 料炭化水素の分解効率、触媒能及びCNT変換効率を向上する。これらのパラメータ最適化は、筑 波大学内に設置した集中研(以下、集中研)で実施する。特に、連続合成で重要となる反応速度 の向上を目的として、反応管長を長くするとともに(Φ50mm×2m)、従来法よりも高温でのCNT 合成を実施する(T=1200~1400℃)。ここで得られた合成CNTの品質、不純物の定性・定量化、 収率の関係を抽出し、スケールアップのための基礎データを取得するとともに、CNT線材の長手 方向の品質分布(破断強度分布、結晶性、線維の太さ、配向度)を評価してサンプルの均一化を 図る。同時に、高配向CNT線材の連続回収を実現するため、合成CNTの平行集合化、撚角の低減化 のための巻き取り機構を開発する。これにより、本年度は1m/dayの線材化とともに、引張り強度 10GPa以上を連続的に合成できるCNT集合線化技術を開発する事を目標とする。

3.7.3.1 CNT回収機構、精製工程、ガス流れ解析

(1) CNT繊維連続回収方法の検討(回収機構設計、ガス流れ解析)

現時点で主に研究されているCNT紡糸技術として、粉末状のCNTを強酸に分散させた後ノズルから押し出して線材化させる湿式法[1]、基板上に垂直配向成長させたCNTを基板に対して水平方

向に引き出し線材化する基板法[2]、ガス流に乗せて触媒を流しながらCNTを成長させ炉管出口 でそのまま紡糸する浮遊触媒法[3]の3種類の手法がある。論文や特許などの公開情報を基にし たCNT線材製造技術の比較を表3.7.3.1に示す。当社の開発するハニカム法[4]は浮遊触媒法の改 良版という立ち位置にあり、炉管出口付近にハニカムシリンダーを設置することで高速層流を 作り出し、成長したCNTを配向性良く並べた線材を得ることができる。強度に注目するとハニカ ム法が突出して高い値を示しており、炭素繊維(T1000G)の6 GPaを超える7 GPaを持つことが確 認されている。浮遊触媒法が持つ結晶性の高さや単一CNT長の長さに加え、高速層流によって実 現されるCNTバンドルの高配向化によって、高い機械強度が得られたと考えられる。

	強酸湿式 (DexMat)	基板式 (TPR,日立造船)	浮遊触媒式 (Nanocomp)	ハニカム式 (当社)
制心生 》土	CNT分散液吐出	基板上整列CNT を引き出し	無配向CNT集団 を束ねる	ガス流配向CNT を紡糸
表垣広		TPR @ナノテク展2020		
結晶性	0	×	0	Ø
単一CNT長	× (~数十µm)	∆ (200µm)	〇 (数mm)	◎ (数cm)
配向性	0	Ø	×	0
純度	Δ	٥	\bigtriangleup	△ (後処理で解決)
破断強度	3 GPa	1 GPa	3 GPa	7 GPa (後処理: 14 GPa)
連続生産性	0	× (バッチ式)	0	0

表3.7.3.1 CNT線材製造技術の比較

そのような優れた機械特性が得られるハニカム法であるが、現状長尺な線材を連続的に回収 することが困難であること、および径の揃った線材が得られていないという大きな課題が残存 している。この課題は、ハニカム法のベース技術である浮遊触媒式CVD法(FC-CVD)にも共通す る課題であり、炉心管や下流部のガス配管が長時間CNT詰まりを起こすことなく、連続的にCNT回 収可能な技術開発が求められる。

(1-1) ベルト上CNT回収機構の開発

上記課題に対するアプローチとして、「ベルト上CNT回収機構」を考案・検証したので、本節 にてその結果を示す。手法イメージは図3.7.3.1の通り。反応炉下流側の狭路部に回収ベルトを 設置し、高速ガス流中を流れるCNTをベルト上に堆積させる。堆積したCNT繊維をベルトでさらに 下流側に運び、回収部で剥離、後処理(コーミングなど)、撚り掛け、ボビン回収することで、 高配向・均径なCNT線材を得られる可能性がある。



図3.7.3.1 ベルト上CNT回収機構の概念図

【本手法のポイント】

- ① 一定速度で連続回転するベルト上にCNT繊維を堆積させることにより、合成中の触媒供給やガス流速のムラによるCNT生成量のバラツキを緩和し、得られるCNT繊維量の安定化が図れること(ハニカム合成法[4]および浮遊触媒式合成法[5]の潜在的な課題解決)
- ② セラミック狭路で流路を絞りガス流速を高速化させることにより、配向したCNT繊維をベルト状に堆積させられること(ハニカム合成法[4]の原理を応用)
- ③ 空冷あるいは水冷によりベルトを冷却することで、温度勾配により効果的にCNTをベルト上 に捕捉できること(参考文献[6,7]等で利用されているThermophoresis (TP)現象を活用)
- ④ ハニカム式合成において、連続繊維として捕捉されず下流部に流れる、もしくはヒータ出口 付近にて管壁に付着し回収できないCNTが多量に存在していた点を解決できること(ハニカ ム合成法[4]の収率改善)
- ⑤ ベルト上に堆積させたCNT繊維は容易に剥離させられることを実証済み

具体的な選定部品や選定理由、懸念項目などの設計詳細について、以下で詳説する。

▶ 狭路治具

本構成品は、これまでハニカム合成で得られている「狭路中の高速ガス層流によってCNTが配 向繊維化する」という現象を利用するための部品である(図3.7.3.2)。上流側の高温部で十分 な長さに成長したCNTを、セラミック狭路治具によってガス流路を狭めることで高速なガス流れ を引き起こし、高配向なCNT繊維堆積を可能とする。

【材質】合成温度1200℃以下までであれば加工の容易なコージライトを、1200℃以上であればア ルミナを使用することを想定。部材設置場所の温度に対する耐熱性があれば、金属、セラミック ス、カーボン材料などから選定可能。

【設置位置】ヒータ出口よりも上流側数cm~下流側20 cm程度(温度が下がり始める箇所~下がりきる箇所まで)にわたって配置されることが望ましいが、特に限定されるものではなく、例えば反応管全長にわたるようなセラミックス治具配置としてもよい。

【狭路サイズ】反応管やベルトのサイズによって自由に決定されるが、例えばφ50 mmの石英管の場合10×30 mm程度の貫通穴を想定。ガス流速が高速になるように、必要最小限の狭路サイズとすることが望ましい。

【ガス流速】CNTを高配向にベルト上堆積させるため、導入ガス量を多く、狭路サイズを狭くして、なるべく高速なガス流を生成することが望ましい。また、過去の文献にて、ガス流量が大きくなるほど、管壁にCNTが貼り付きやすい(流速ゼロの管壁部との流速差が大きくなり、CNT集合体が管壁に集まってしまう)ことが示されている[8]。この現象を考えると、ベルト上にCNTを収率高く堆積させるためにも、高速なガス流が重要となる。具体的には、φ50 mm程度の炉心管に対して5~10 L/min程度のガス流を想定。



図3.7.3.2 ベルト上CNT回収機構の全体像

▶ 回収ベルト

本構成品は、ガス流に乗って下流側へ流れてくるCNTを堆積させるための部品である(図3.7.3.3)。 このベルトを一定速度で回転させることで、均一量のCNT配向繊維を得ることができる。

【材質】水素脆化への耐性のあるSUS316Lを想定。設置箇所の温度、雰囲気条件により自由に選 定でき、柔軟性のある金属、セラミック繊維、ガラス繊維、炭素繊維なども使用可能。

【長さ】現状は円周600 mm程度を想定。反応管長やセラミック狭路等のサイズにより自由に設定可能。

【幅】現状は15 mm程度を想定。反応管径や狭路治具サイズ等により自由に設定可能



図3.7.3.3 SUSベルトの一例(株式会社 ディムコより)

▶ ベルト回転機構

本構成品は、回収ベルトを回転動作させるための部品である。

【モータ種】特に限定されない。水素雰囲気や粉塵量、高温など、使用環境に合わせて適切なモ ータを選定する。

【回転導入】CNT繊維が付着し電気部品がショートすることによる部品故障や水素爆発を防ぐために、磁気結合型あるいはベローズ式の回転導入機の利用が望ましい。現状は、アリオス(株)製の磁気結合型回転導入機RFT 3425Bの導入を検討。

【回転速度】0.25~25 mm/s 程度での使用を想定。CNT生成量や、所望のCNT線材径によって自由 に設定可。

▶ ベルト支持骨格

本構成品は、回収ベルトを適切な位置に設置するための骨格となる部品である(図3.7.3.4)。 この支持骨格自体を冷却することで温度勾配が発生し、冷却されたベルト上に効果的にCNTを堆 積させられる可能性がある。

【材質】水素脆化に強いとされるSUS316Lを想定。耐熱性などの特性が使用環境を満たせば、金属、セラミックス、カーボン材料などから選定可能。

【形状】SUS管を折り曲げて作製する図3.7.3.4のような形状を想定。冷却が不要であれば、管でなく丸棒や板などで作製しても良い。

【冷却方法】SUS管で作製した支持骨格に冷却ガス、液体を流すことで冷却。水素脆化によりSUS 管が破損する危険性を考慮し、窒素もしくはアルゴンガス流で冷却する。



図3.7.3.4 ベルト支持骨格

➢ 回収繊維 後処理機構

本構成品は、回収ベルトから剥離させたCNT繊維を後処理し、回収するための機構。

【コーミング】ブレード上にCNT繊維を滑らせることによって、CNT繊維をさらに高配向化させる [9]。

【巻き取り部】回収した繊維を糸状にして回収する。機械的に撚りを掛けたのちにボビンに巻き 取る、もしくは液体浸漬(エタノール、アセトン、水、トルエンなど)やダイスを通すことによ って無撚糸状態で回収する。あるいは、それらの複合的な処理(撚り掛け、液体浸漬、ダイス処 理)を施したのち、ボビン回収しても良い。

上記構成を組み上げ、検証した結果を以下に示す。まず初期検証として、簡易的に図3.7.3.5 (a)のようにセラミック円柱を直方体形状に貫通させた治具の狭路中にSUS板1枚を静置し、合成 プロセス後にSUS基板上に堆積したCNT膜の特性を評価した。合成されたCNT膜は上流部が厚く、 下流部が薄く堆積している様子が観察され、この膜はSUS基板上から容易に剥離させられること を確認した(図3.7.3.5 (b))。想定外の結果として、長尺なセラミック狭路治具内で大部分の CNTが堆積し、下流部に設置しているCNT捕集フィルタまで流れるCNT量が大幅に減少しているこ とを確認した。本結果より、ベルトコンベアの設置方法を工夫することで、合成されたCNTを効 率的に回収可能となる可能性が示唆された。



図3.7.3.5 SUS基板上CNT膜合成 (a)使用した狭路治具、(b)CNT膜剥離の様子

図3.7.3.6 (a)に、CNT膜配向性の位置依存性を示す。ヒータ端に近い高温部ほど配向性が向上 した。高温では水素ガスが熱膨張し流速が速くなるため、CNTが配向性良く堆積したと考えられ る。流速が配向性に影響を与えるという本考察を基に、排気速度を変化させて合成した。排気速 度:弱(青色)から強(赤色)に変化させることで、狙い通り配向性が向上する結果を得た。こ こで、排気速度の変化に関わらずG/D比:40~80の高い値が維持され、本手法が従来の高結晶性 CNT成長に対して負の影響は与えないことを確認している。



図3.7.3.6 SUS基板上CNT膜の配向性 (a)位置・排気速度依存性、(b)他手法 との比較

これまでに当プロジェクトで開発した手法で得られたCNT繊維の配向性(G⁺_p/G⁺_v)を図3.7.3.6 (b)にまとめる。基板に堆積させたCNT繊維は、ハニカムを用いた際に得られる線材には及ばない ものの、連続合成・回収の実績がある「通常合成」、「バックフロー&集線手法」と比較すると 高配向な繊維となっていることがわかる。

さらに、CNT繊維ベルト回収機構から、最終形態である線材の形で巻き取り動作させるテスト も実施した。つくば2号炉にてベルト上にCNTを合成、堆積させ、その後CNT膜をベルト上から剥 離させた後、ダイスを通して巻き取る(図3.7.3.7)。10 cm程度の線材を回収することができた が、巻き取り途中で線材が破断したため連続的な長尺線材回収とはならなかった。原因としては、 CNTバンドルの配向性および凝集が不十分、あるいは各箇所でのCNT堆積量が不均一であること による強度不足などが考えられる。



図3.7.3.7 CNT繊維ベルト回収機構 線材巻き取りの様子

(1-2) 回転メッシュフィルタによるCNTの連続回収

前節にて試行したベルトコンベアを用いた乾式紡糸にて、回収膜の不均一性や低配向性、低密 度などによる問題で糸としての連続回収が困難であるという結論に至った。そこで、本節では、 湿式紡糸でのCNT糸製造を狙い、FC-CVD(ハニカム無し)で得られる綿状のCNTを連続的に回収す るための回収機構の開発に取り組んだ。

設計・試作した回転メッシュフィルタを図3.7.3.8に示す。SUSメッシュフィルタをチェーンベルト上に設置、回転させることで、生成されたCNTをメッシュフィルタに付着させる。裏面に設置しているブラシによってCNTをこそぎ落とすことで、常にクリーンな面でCNTを捕捉し続けることを目指す。試運転の結果、CNTが連続的にメッシュに付着、回収できることを確認した。ただし、本手法を用いてもCNTの完全回収は達成されていない。合成条件調整によりCNT収量を増やし、炉心管出口でCNTが十分にバンドル化、凝集した状態を作ることで、さらに効率的にCNTが回収可能になると予測される。



図3.7.3.8 回転メッシュフィルタの外観写真と試運転結果

(1-3) CFDシミュレーションを活用したボビンカバー効果検証

従来のボビン式CNT繊維回収法、および前節回転メッシュフィルタ回収法にて、CNTがチャンバー上部に逃げるように流れ、上手く回収できない問題が確認された。この課題の解決を目指し、 回収ボビンの周辺をカバーで覆うことで水素ガス≒CNT流れをボビン外周に集中させ、効果的に ボビンへCNTを付着・回収させる手法を検討した。

図3.7.3.9にCFDシミュレーションの結果を示す。通常のボビンのみの場合、比重の軽い水素や CNTはボビン上部に向かって流れる様子が確認された。一方、ボビン周囲をガスを通さないカバ ーで覆うことで、ボビンにガス流れが集中し、CNT繊維がボビンに回収されやすくなる可能性が 示された。

この結果を基に、SEI大阪製作所にて本システムの検証を行った。通常使用しているボビンの 周りに丸めたカーボンシートをカバーとして設置し、CNT回収率の変化を確認した。対策前はボ ビン回収率44%程度であったが、カバー設置により33%程度へと、期待に反しCNTのボビン回収率 が減少する結果が得られた。従来の回収方法では、ボビンに直接接触するCNTに加え、チャンバ ー内に蜘蛛の巣のように貼り付いているCNT繊維もボビンの回転によって回収されていたが、ボ ビン周囲へのカバー設置によりこの蜘蛛の巣状のCNT繊維を回収できなくなったことが要因だと 考えられる。効果的なCNT繊維回収のためには、実験と計算を活用したさらなる検証が必要とな る。



図3.7.3.9 CNT回収ボビン周辺のガス流れ解析(ボビン周囲カバーの効果検証)

(2) 綿状CNT精製工程の最適化

本節では、CNT合成炉から回収された綿状CNTの精製工程最適化について詳述する。一般的に、 FC-CVDにて得られる綿状CNTの中には、5~60wt%の鉄触媒が残留・混入する。残留触媒量は、合 成条件によって調整可能であるが(例:図3.7.3.10)、原理的に残留触媒量をゼロにすることは 難しい。この残留触媒は、CNT間の接触を妨げて密度・配向性を悪化させるためCNT線材の強度・ 導電性を損なうほか、例えば湿式紡糸時のCNT分散状態にも悪影響を及ぼし得る。したがって、 残留触媒を完全に除去するため、CNT合成後の精製処理が必須となる。



図3.7.3.10 スプレーノズル温度と合成レートの関係、およびTGA測定結果

(2-1) CNTの空気酸化および塩酸処理

精製処理の初期検証方法とその結果について説明する。まず、空気中で400℃、2時間加熱する ことで、CNT表面および鉄表面に付着しているアモルファスカーボンやカーボンシェルを取り除 く。その後、塩酸(5 mol/L、80℃)に24時間CNTを浸漬させた後、150℃で真空乾燥することで、 処理後のサンプルを得た。処理前後の熱重量測定結果を図3.7.3.11に示す。処理前では重量比 45%程度の鉄が残留していたところ、処理後には22%まで減少することを確認した。



図3.7.3.11 鉄触媒除去処理の流れと残留鉄割合の変化

さらに効率的な触媒除去方法の開発を目指し、空気酸化温度や塩酸濃度などの最適化を進めた(図3.7.3.12)。塩酸処理の条件を固定し、空気酸化温度を変化させた際のTGA曲線を図3.7.3.13に示す。Pristineサンプルでは40wt%もの鉄が残留していたが、400℃以上の空気酸化により効果的に残留鉄が除去され、440℃空気酸化→塩酸処理を施したサンプルについては触媒残留量0.5wt%というほぼ完全と言える触媒除去を達成することができた。低温での空気酸化処理の場合、カーボンシェルによるコーティングにより塩酸に触れない鉄が残り、完全な触媒除去が難しい。空気酸化温度を一定以上高温にし、カーボンシェルを完全に除去しておくことで塩酸と鉄が接触でき、それにより効果的に残留触媒が除去されたと考えられる。本検証により、CNTを空気雰囲気下で加熱する酸化処理工程が、触媒鉄の除去効果に大きな影響を及ぼし得ることを突き止めた。



図3.7.3.12 CSA紡糸の全体像~合成・前処理・紡糸工程~



図3.7.3.13 空気酸化温度とTGA曲線の関係

ただし、過度な高温での酸化処理はCNTへの欠陥導入をもたらすため注意が必要である(図 3.7.3.14)。CNT構造、あるいは加熱処理装置の温度分布等に合わせて酸化処理条件(到達温度、 昇温速度、ガス流量)を見定め、最適化することが重要となる。



図3.7.3.14 空気酸化温度とラマンスペクトル、およびI₀/I₀の関係

(2-2) 精製CNTを用いた湿式紡糸CNT糸の試作(シリンジポンプ式)

前節でCNT精製処理の最適化を完了した。本節では、精製したCNTを用いてクロロスルホン酸 (CSA)湿式紡糸を試行した結果を示す。湿式紡糸手法の全体像は図3.7.3.15の通り。まず、SEI 大阪製作所で作製したCNTを前処理(空気酸化、塩酸処理)することによって、残留している鉄 触媒を除去。その後、CSA中で3日間分散処理したCNT-CSA溶液を、シリンジを使用してアセトン 凝固浴に押し出す。アセトン凝固浴中で成形された線材を後段に設置している巻取ボビンで巻 き取り、最後に必要長を巻き返すことで所望の線材を得た。



図3.7.3.15 CNT湿式紡糸の様子

CNT線材の強度および導電率を図3.7.3.16に、引張試験時のSSカーブを図3.7.3.17に示す。最大引張破断応力は6.5 GPa、最大導電率は5.6×10⁶ S/mであり、ともにこれまでつくばで得られた湿式紡糸CNT線材の中でのチャンピオンデータとなった。ただし、現状は線径が ϕ 10 μ m以下と非常に細線であることに加え、図3.7.3.16で示す断面形状が非円形かつ不均一であるという課題が残存しており、強度と線径、断面形状を同時に改善させる作製条件を探る必要がある。



図3.7.3.16 湿式紡糸CNT線材の特性(線径、強度、導電率)



図3.7.3.17 湿式紡糸CNT線材のSSカーブ

(3) CNT糸後処理手法の新規開発

ここまでで、大量合成CNTの連続回収、精製処理、湿式紡糸のプロセスを全て検証し、最高強度6.5 GPa@ ϕ 7 μ mの高強度CNT線材を得た。ここで比較のため、市販されているCNT糸の特性を図3.7.3.18にまとめる。特にDexMat社のCNT糸(湿式紡糸)は、CNT糸の強度に対して重要度の高い構造[10]と報告されている配向性、密度、結晶性が全て非常に高いレベルで達成されている。この線材が持つ約2 GPaという強度を超えるにはどのような手法を開発する必要があるかという疑問から考えた、CNT糸作製後の後処理方法の検討結果について本節で詳説する。

	Nanocomp	کې DexMat
強度 [GPa]	~1.0	~2.0
結晶性 G+/D	4.8	~100
配向性 G+ _p /G+ _v	4.0	16.5
密度 [g/cm ³]	~1.0	1.5



図3.7.3.18 市販CNT糸の特性比較(左表)とCNT糸特性を決める重要ファクター (右図、参考文献[10]より引用)

本研究では、CNT糸への加熱処理および電子線照射処理に着目した。2022年に、湿式紡糸法に より作製されたCNT糸をアルゴン雰囲気化で1400~2700℃の高温により処理することで、CNT間の 結合が形成され、最適温度1700℃の加熱処理後に7 GPa (Pristine: ~3 GPa)という高強度CNT 糸が得られたと報告されている[11]。また、電子線照射処理もCNT構造を変化させ得る方法とし て知られており、TEMの超高真空化でCNT単線を通電加熱しながら電子線照射することで、1本の CNTの切断、および再結合を促したり[12]、電子線照射処理によってCNT径が小径化する現象[13] も観察されている(図3.7.3.19)。

CNTバンドル中で起こり得るこれらの構造変化を、バルクCNT糸においても応用すべく、CNT糸 への通電加熱および電子線照射の同時処理手法を検討した。本手法によりCNT間接合やCNT界面 に存在するアモルファスカーボンやカーボンシェルとの相互作用強化といった現象を誘起する ことができれば、参考文献[10]では考慮されていないCNT間滑り(現状のCNT糸の破断要因と言わ れている)を抑制し、さらなるCNT糸高強度化が期待できる。



図 3.7.3.19 加熱処理による CNT 間結合(参考文献[11]より引用)と 電子線照射によるCNT構造変化(参考文献[12]より引用)

図3.7.3.20に通電加熱+電子線照射処理の実験方法概念図を示す。本実験では、後処理による 効果のみを観察するため、品質の安定しているDexMat社製CNT糸(Galvorn CNT-HS Fiber 50 microns)を購入し、全ての処理条件において同一バッチの線材を使用した。まず、電子線を吸 収し反射を抑制するベークライト基板上に電極間距離50 mmとなるように銅テープを貼り、その 電極間を架橋するようにCNT糸を静置し銀ペーストで固定する。銅テープには電線も接続されて おり、この電線を通して既定の電圧を印加する。この試験治具を電子線照射テーブルに設置し、 窒素フロー中で通電加熱処理と電子線処理を同時に施す。

電子線照射条件を以下に示す。なお、事前に5 cm長のCNT線材を不活性ガスフロー中で通電加熱処理し、チノー製の2色赤外線放射温度計 IR-CZHを用いて電圧-温度の関係を取得することで、 電子線照射時の電圧値を定める(図3.7.3.21)。

【電子線照射 試験条件】

- •使用装置:電子線照射装置 EPS-750
- ・加速電圧:400 kV、照射線量:10~400 kGy
- ・雰囲気:N₂フロー 50 L/min
- ・通電加熱:無(室温)、1000℃、1200℃、1400℃



図3.7.3.20 通電加熱・電子線照射同時処理手法の実験条件



図3.7.3.21 炭素繊維(T800)を用いた通電加熱試運転

図3.7.3.22に通電加熱+電子線照射処理を施したCNT糸の強度を示す。電子線照射無しで通電 加熱処理のみの場合、1200℃処理で高強度化するものの、さらに高温での処理では低強度化を招 く。一方、200 kGyの電子線照射とともに通電加熱すると、室温~1600℃の温度帯において、高 温で処理するほど高強度化が進む様子が確認された。またさらなる処理条件最適化(750 kGy、 1200℃)により、pristine糸と比較し約2倍の高強度化に成功した。



図3.7.3.22 通電加熱+電子線照射処理によるCNT糸高強度化

高強度化のメカニズムを解明するため、ラマン分光法を用いた構造解析を実施した。図 3.7.3.23に通電条件および電子線照射条件の異なるCNT糸のラマンスペクトルを示す。加熱のみ の場合、高温(1400℃)での処理により1850 cm⁻¹付近に新たなピークが確認された。このピーク は一次元炭素鎖(Linear carbon chain: LCC、カルビン)の存在下で現れることが報告されてい る(図3.7.3.24、[14])。さらに、多層CNT[15]や二層CNT[16]を高温で加熱処理することでCNT 内包LCCが再現良く得られており、本実験においてもCNT加熱処理によるLCC生成が引き起こされ たものと考えられる。



図3.7.3.23 通電加熱+電子線照射処理によるラマンスペクトルの変化 (1000-2000 cm⁻¹)



図3.7.3.24 CNT内包LCCとそのラマンスペクトル

図3.7.3.25に処理前後の2Dバンドを示す。電子線照射の有無に関わらず、処理温度上昇に伴っ て2Dバンドが低波数側へシフトしていることが確認される。この変化を詳細に解析するため、 CNTとグラフェンの複合材料のラマン分析をした参考文献[17]を参考に、グラフェン由来の2Dピ ークとCNT由来の2Dピークをフィッティングにより分離し(図3.7.3.26(a))、グラフェン由来 の2Dピークと全体の2Dのピークの面積比、2D-Graphene/2Dを求めた。図3.7.3.26より、高温処理 によりグラフェン由来の2Dピーク強度が向上する傾向が見て取れる。電子線照射を施したCNTに 関しては、通電加熱時のみと同様、2D-Graphene/2Dが向上するものの、その変化量が抑制されて いることが分かった。


図3.7.3.25 通電加熱+電子線照射処理によるラマンスペクトルの変化 (2200-3000 cm⁻¹)



図3.7.3.26 (a) 加熱前後の 2Dバンドフィッティング、(b) 2D-Graphene/2D の変化

現時点で得られている結果を踏まえて高強度化のメカニズムを推測する。まず、CNTバンドルの界面には、合成時および合成後の後処理によって付着するコンタミネーション、アモルファスカーボンが存在していると考えられる。この非晶質カーボンが加熱処理を施されることにより、 昇華および再結晶化が起こり、CNTチューブ内外へナノカーボン物質が形成されると予測する。 CNT糸の加熱処理は、LCC[15,16]のみならず、グラフェンフレークも生成され得るとの報告もあり[18-20]、これらの現象が起こっている可能性は十分に考えられる。

さらに、電子線照射の効果については、生成されるナノカーボン(LCC、グラフェン)を抑制 する効果が確認されたことから、非晶質カーボンが除去されクリーンな界面が得られた、あるい はCNT間のクロスリンクを誘起するなどして、CNTのファンデルワールス力が強化されたことが 推察される。ただし、これらの考察を確かめるためにはさらなる追加実験が必要であり、本テー マについては今後の研究課題として引き続き検討する。

参考文献

- N. Behabtu, et al., Strong, Light, Multifunctional Fibers of Carbon Nanotubes with Ultrahigh Conductivity, Science 339 (6116), 182-186 (2013).
- [2] K. Jiang, Q. Li, and S. Fan, Spinning continuous carbon nanotube yarns, Nature 419, 801 (2002).
- [3] J. N. Wang, *et al.*, High-strength carbon nanotube fibre-like ribbon with high ductility and high electrical conductivity, *Nat. Commun.* **5**, 3848 (2014).

- [4] 特願2019-030645、「カーボンナノチューブ集合線、カーボンナノチューブ集合線バンドル 及びカーボンナノチューブ構造体」
- [5] H. W. Zhu, *et al.*, Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands, *Science* **296**, 884-886 (2002).
- [6] A. A. Puretzky, *et al.*, Dynamics of single-wall carbon nanotube synthesis by laser vaporization, *Appl. Phys. A* **70**, 153–160 (2000).
- [7] D. Conroy, et al., Carbon nanotube reactor: Ferrocene decomposition, iron particle growth, nanotube aggregation and scale-up, Chem. Eng. Sci. 65, 2965-2977 (2010).
- [8] Q. Zhang, et al., Transparent and Freestanding Single-Walled Carbon Nanotube Films Synthesized Directly and Continuously via a Blown Aerosol Technique, Adv. Mater. 32 (49), 2004277 (2020).
- [9] L. Zhang, *et al.*, Microcombing enables high-performance carbon nanotube composites, *Compos. Sci. Technol.* **123**, 92-98 (2016).
- [10]T. Watanabe et al., Comprehensive Characterization of Structural, Electrical, and Mechanical Properties of Carbon Nanotube Yarns Produced by Various Spinning Methods, Nanomaterials 12, 593 (2022).
- [11]D. Lee, *et al.*, Ultrahigh strength, modulus, and conductivity of graphitic fibers by macromolecular coalescence, *Sci. Adv.* **8** (16), eabn0939 (2022).
- [12]C. Jiang, K. Suenaga, and S. Iijima, Plumbing carbon nanotubes, Nature Nanotech. 3, 17-21 (2008).
- [13]Y. Cheng, et al., Top-down fabrication of small carbon nanotubes, Nanoscale Horiz. 4, 1310-1317 (2019).
- [14]L. Shi, *et al.*, Electronic band gaps of confined linear carbon chains ranging from polyyne to carbine, *arXiv*, 1705.02259v2 (2017).
- [15]X. Zhao, et al., Carbon Nanowire Made of a Long Linear Carbon Chain Inserted Inside a Multiwalled Carbon Nanotube, Phys. Rev. Lett. 90, 187401 (2003).
- [16]L. Shi, et al., Confined linear carbon chains as a route to bulk carbine, Nat. Mater. 15, 634 (2016).
- [17]X. Gan, et al., Efficient photovoltaic conversion of graphene-carbon nanotube hybrid films grown from solid precursors, 2D Mater. 2, 034003 (2015).
- [18]M. Hada, et al., One-Minute Joule Annealing Enhances the Thermoelectric Properties of Carbon Nanotube Yarns via the Formation of Graphene at the Interface, ACS Appl. Energy Mater. 2 (10), 7700-7708 (2019).
- [19]M. Hada, et al., Phonon transport probed at carbon nanotube yarn/sheet boundaries by ultrafast structural dynamics, Carbon 170, 165-173 (2020).
- [20]特開2022-159032、「カーボンナノチューブからなる紡績糸の製造方法及びカーボンナノチ ューブからなる紡績糸」

3.7.4 筑波大学集中研におけるクロロスルホン酸CNT紡糸技術の開発

本研究では、超酸であるクロロスルホン酸(CSA)がCNTの良分散剤であることに着目し、湿式 紡糸装置の開発及び安定製造が可能な紡糸条件を探索した。CSAは大気中の水分と激しく反応し て容易に分解する(HSO₃C1+H₂O→HC1+H₂SO₄)。CSAの分解物である塩酸と硫酸はCNTの分散能が低 いため、大気非暴露の環境で取り扱うことが望ましい。また、CSAは多くの金属を腐食するため、 使用できる部材はCSA耐性の高いガラスやPTFE等のテフロン系に制限される。これらを踏まえて、 湿式紡糸装置の設計方針とし、閉鎖フロー系かつ接液部の部材はPTFEで構成した。

図3.7.4.1(a)は、本研究で開発した流通式湿式紡糸装置の概略図をしめす(特許出願1件)。 予め調製したCNTスラリー(分散剤:CSA)は、チューブポンプを用いてPTFE製チューブ(Φ_{ID}: 170~500 µm)内に流通させる。送液チューブ管内における流速分布は放物線状で近似でき、管 壁面でせん断応力が最大となる(図3.7.4.1(b))。CNTは流速に依存したせん断応力を受けて(図 3.7.4.1(c))、送液方向に配向すると考えられる。これは、ハニカム・フィルター内におけるCNT の自己集合配向化現象と同様のメカニズムであるが、流体が高粘性の液体である点が異なる。こ の後、CNTスラリーと凝固液が混合することで、CSAは凝固液に溶解してCNTから除去されるとと もに、CNTが自己集合化し繊維形状を形成する(図3.7.4.1(d))。CNTスラリーと凝固液の混合部は、 CNTスラリーと凝固液の流れが同軸方向となるco-flow方式を採用した(図3.7.4.1(a))。廃液は CNT繊維と分離回収し、CNT繊維はボビンを用いて巻き取る。湿式紡糸法では、凝固液の選定が重 要である。凝固液は、CSAは可溶化あるいは分解するがCNTに対しては貧溶媒である必要がある。 本研究では、クロロホルムとアセトンを検討したが、クロロホルムはCSAの溶解が遅いため、連 続紡糸が困難であり、流通式湿式紡糸には不向きであることがわかった。よって、凝固液はアセ トンを使用した。CNTスラリーの濃度(粘度)、CNTスラリー及びアセトンの供給速度、管内径、 配向化プロセスの保持時間、巻取速度が本装置の主要な紡糸パラメータである。



図3.7.4.1(a)本研究で開発した流通式湿式紡糸装置の概略図。(b)円管内を流れる流体の流速分布。(c) Φ_{ID} 0.17 mmチューブ内におけるせん断応力と流速の関係。(d)本装置を用いたCNT配向・繊維化プロセス。

CNTスラリーの作製手順を以下にしめす。

1. CNTの空気酸化処理による不純物炭素の除去

CNT試料を管状炉内に設置し、乾燥空気流通下(100 mL/min)、420℃で1時間処理する。目的温度に加熱する際、昇温速度は1℃/minとする。これにより、CNT試料に含まれる不純物炭素(アモルフォス・カーボン、カーボンシェル)が除去される。

- 塩酸処理による鉄触媒の除去 空気酸化処理したCNTを35 vol%塩酸に加え、80℃で4時間、マグネチック・スターラーを用 いて攪拌する。これにより、触媒として用いた鉄ナノ粒子が溶解除去される。
- 3. CNTスラリーの作製

塩酸処理したCNT試料をCSAに加えた後、大気に触れないよう栓をして1~3日間攪拌する。これにより、CNTスラリーが得られる。

上記の精製プロセス(1、2)の詳細については、前節(3.7.3)にて検証結果をしめした通り である。本格的な長尺繊維の連続製造に先立ち、本研究で開発した流通式湿式紡糸装置の性能確 認のため、市販のCNTを用いて紡糸条件を調べた。ここでは、HiPco法(NanoIntegris社)、CoMoCAT 法(Sigma-Aldrich社)、e-DIPS法(名城ナノカーボン社)で合成したCNTを購入し試験した。上 記3種のCNTのスラリーを作製した後、凝固液であるアセトンを添加して、簡易的にCNTの凝集状 態を確認したところ、e-DIPS法CNTはアセトン中で凝固しやすいことが確認された。一方、HiPco 法CNTとCoMoCAT法CNTは凝固が不十分であり湿式紡糸には不向きであることが判明した。CNTのナ ノ構造(長さ、層数、直径分布、格子欠陥等)や不純物の存在が凝集のしやすさに影響すると考 えられる。CNTの構造パラメータとCSA中における分散性や凝固液添加による凝集性との関係は 未だ明らかではなく、今後の検討事項である。以上の理由により、e-DIPS法CNTを用いて紡糸条 件を探索した。

先述の通り、本装置の主要な紡糸パラメータはCNTスラリーの濃度(粘度)、CNTスラリー及び アセトンの供給速度、管内径、配向化プロセスの保持時間(チューブ長に対応)、巻取速度であ る。CNTスラリー濃度は0.1 wt%及び0.2 wt%を用いた。e-DIPS法CNTは、CSA中における濃度が0.2 wt%を超えると塊状となり、流動性が失われることが確認された。図3.7.4.2は、0.1 wt% CNTス ラリーの光学顕微鏡像及び偏光顕微鏡像をしめす。偏光顕微鏡像はクロスニコルで観察した。複 屈折特性が観察され、CSA中に分散したCNTバンドルが液晶状態を形成していることがわかる。こ のように、CSAを用いたCNTの湿式紡糸法は液晶紡糸に分類でき、濃硫酸を溶媒として用いるアラ ミド繊維の紡糸プロセスと類似点が多いといえる。



図3.7.4.2 (a) 0.1 wt% CNTスラリーの光学顕微鏡像と(b) 偏光顕微鏡像。

チューブ内径は $\Phi_{ID}170 \mu m$ 、アセトンの供給速度は2~10 cm³ min⁻¹、ボビンの巻取速度は1 m min⁻¹で作製した。CNT繊維の断面SEM像は、収束イオンビーム (FIB) 装置を用いてCNT繊維を切り出した後に観察した。0.1 wt%CNTスラリーを用いた際、CNTスラリーの供給速度を速くすることで、CNT繊維表面におけるCNTバンドルが繊維軸に沿って配向していくことが観察された。また、CNTスラリーの供給速度0.5 cm³ min⁻¹では、バンドル間の空隙が減少しており、高密度化していることも確認できる。流路チューブの管壁近傍におけるせん断応力は、CNTスラリーの供給速度の増加とともに大きくなる。上述のCNT繊維が配向化・高密度化する現象は、CNTがフロー中に受けるせん断応力の効果として説明できる。CNT繊維の断面は、CNTスラリーの供給速度が低いときに細長い断面形状をしており、リボン状の繊維となることがわかる。一方、CNTスラリーの供給速度を高くすると、CNTバンドルがより等方的に集合化する様子も観察される。一方、0.2 wt%CNT

スラリーを用いた場合、CNTスラリー供給速度の増加に伴う、明確な表面・断面構造の変化は観察されなかった。CNT繊維の表面におけるバンドル配向は認められるものの、断面SEM像からも観察できるように、バンドル間には多くの空隙が残っている。このことは、0.2 wt% CNTスラリーの粘度が0.1 wt% CNTスラリーの粘度よりも高く、送液ポンプ(チューブポンプを使用)の設定値と実際の供給速度が異なる可能性が示唆する。図3.7.4.4は、CNTスラリー供給速度の実測値と送液ポンプの設定値(回転数)から予測される理論値の関係をしめす。0.1 wt% CNTスラリーでは、送液ポンプの設定値は実測値とほぼ一致する。これに対して、0.2 wt% CNTスラリーでは供給速度の理論値が0.1 m s⁻¹を超えると実測値からのずれが大きくなり、送液ポンプの設定回転数を大きくしても実供給速度はあまり変わらないことが判明した。以後にしめすデータは、図3.7.4.4で明らかとなった関係を用いて供給速度の補正を行った。CNT繊維に引張張力を付加した場合、主として繊維表面のCNT(バンドル)が強度保持に寄与していることを示唆された。今後、CNT繊維の強度と繊維径の関係は明らかにする必要がある。



図3.7.4.4 CNTスラリー供給速度の理論値と実測値の比較。

最後に、配向化プロセスの保持時間がCNT繊維の表面配向度及び強度に及ぼす影響ついて検討した。先述したように、配向化プロセスとは、凝固液と混合前におけるCNTスラリーが Φ_{ID} 170 μ mの流路の流通する時間である(図3.7.4.1(a))。ここで、保持時間は、CNTスラリーが送液されるPTFEチューブのチューブ長と言い換えることができる。図3.7.4.8は、配向化プロセスのチューブ長1、2、4、6 mとして紡糸したCNT繊維の表面及び断面SEM像をしめす。紡糸条件は、送液チューブの内径 Φ_{ID} 170 μ m、CNTスラリー濃度0.1 wt%、CNTスラリーの供給速度0.15 cm³ min⁻¹、凝固液であるアセトンの供給速度10 cm³ min⁻¹、ボビンの巻取速度3.3 m min⁻¹である。配向プロセスにおけるチューブ長1 mにおいて、繊維表面においてCNTバンドルが高配向していることが観察される(図3.7.4.8(a))。チューブ長2 mでは、高密度化が進行してバンドル間の隙間が減少する(図3.7.4.8(b))。このことは、断面SEM像からも確認できる。また、チューブ長4 m及び6 mの場合、チューブ長2 mで観察された繊維の表面構造と大きな違いはみられなかった(図3.7.4.8(c,d))。CNTスラリーの送液プロセスにおける保持時間(チューブ長)がCNT繊維の表面配向度の向上及び高密度化に有効な紡糸パラメータであることが見出された。



図3.7.4.8 配向化プロセスのチューブ長を変えて紡糸したCNT繊維の表面SEM 像(左列、中央列)と断面SEM像(右列)。チューブ長:(a)1 m、(b)2 m、 (c)4 m、(d)6 m。

図3.7.4.9 (a)は、チューブ長を変えて紡糸したCNT繊維の応力-ひずみ曲線をしめす。チューブ長を長くすることで、引張強度が向上することがわかる。チューブ長6 mを用いて紡糸したCNT 繊維では、引張強度のばらつきがあるものの、1.5~2 GPa程度の引張強度が得られている。図 3.7.4.9 (b)は、引張強度に対するワイブルプロットをしめす(縦軸:累積確率、横軸:引張強 度の自然対数)。ワイブル解析における形状パラメータ(ワイブル係数):mは、ワイブルプロッ トにおける傾きから評価される。例えば、軽量高強度繊維として知られる炭素繊維の場合、ワイ ブル係数:mは概ね5である。チューブ長1 m及び2 mで紡糸したCNT繊維のワイブル係数:mは6で あり、工業材料である炭素繊維と同レベルである。さらにチューブ長を長くするとワイブル係 数:mは減少することから、CNT繊維の強度分布が広くなり、引張強度のばらつきが多くなる。こ れは、チューブ長が長くなることで圧力損失が発生して試料が不均一になったためと考えられ る。解決策として、大きい内径のチューブを使用すること、高い排出能力をもつポンプの選定等 が考えられる。チューブ内径は Φ_{ID} 330、500 μ mについても検討を進めているところである。



図3.7.4.9 (a) チューブ長を変えて紡糸したCNT繊維の応力-ひずみ曲線。 (b) 引張強度のワイブルプロット。m:ワイブル係数。

流通式湿式紡糸装置で作製したCNT繊維は直径約10~20 μ m(断面積から求めた換算値)であ り、紡糸条件を精査したが、さらなる太径化が困難であることがわかってきた(プロジェクト目 標値: Φ 100 μ m)。そこで本研究では、マルチノズルを用いた湿式紡糸法に着目し、太径CNT繊 維の作製条件について検討した。具体的には、複数のポアを有するマルチノズルから半凝固状態 の細径CNT繊維を射出させ、凝固液中で集合させることで、単一繊維として回収する紡糸手法で ある(図3.7.4.10(a))。ここでは、自作のマルチノズルを使用した(材質:PTFE、形状:円形 孔、孔径: Φ 100 μ m、孔数: 24個)。図3.7.4.10(b)は、マルチノズル式湿式紡糸装置を用いて CNT繊維を紡糸中の写真である。マルチノズルのポアから多数の細径CNT繊維がアセトン浴中に 射出され(図3.7.4.10(b)挿入図)、アセトン浴中で集合化した後、ボビン(図中左)で巻取回 収可能である。回収したCNT繊維は、SEM観察から直径≦100 μ mであり(図3.7.4.11(a))、マル チノズルを使用することで太径CNT繊維が紡糸可能であることがわかった。比強度は1.4±0.11 N tex⁻¹であり(図3.7.4.11(b))、市販CNT繊維(Dexmat社)の高強度品(1.1±0.1 N tex⁻¹) Φ 30 μ m [参考文献1])を凌駕する結果が得られた。また化学繊維の中では高い破断伸びをしめし(破 断伸び: 3~5%)、CNT繊維としては強度データのばらつきが小さいことが見い出された。



図3.7.4.10 (a)開発したマルチノズル式湿式紡糸装置の概略図。(b)マルチノズルを用いてCNT繊維を紡糸・巻取回収している様子。挿入図:マルチノズルのポアから多数の細径CNT繊維が射出している様子。



図3.7.4.11 (a) マルチノズル式湿式紡糸装置で紡糸したCNT繊維のSEM像と(b)比強度--ひずみ曲線。

本研究では、流通式湿式紡糸装置を開発し、主要な紡糸パラメータであるCNTスラリー濃度、 CNTスラリー及びアセトンの供給速度、管内径、配向化プロセスの保持時間(チューブ長)、巻 取速度の最適化を進めた。連続紡糸により引張強度1.5~2 GPまで実証することができた。住友 電工社で製造したCNTを用いた長時間連続紡糸にも成功しており、約Φ10μm×1 kmのCNT繊維の 作製を実証した(図3.7.4.12)。これにより、プロジェクト目標値1 km/dayを達成した。マルチ ノズル式湿式紡糸装置を開発し、Φ100μmを有する太径CNT繊維の連続紡糸が可能となった。一 方、連続紡糸したCNT繊維は競合材料である炭素繊維の機械特性には至っていない。本研究によ り、短尺CNT繊維ではあるが、湿式延伸処理により引張強度11 GPaを見出しており、軽量高強度 材料としてのポテンシャルは疑いがない。今後は、CNT繊維のナノからマクロに至る階層構造を 精密制御し、合成から紡糸まで一貫した技術開発を展開することが重要である。



図3.7.4.12 流通式湿式紡糸装置で紡糸中のCNT繊維(CNT:住友電工社にて製造(詳細は前節3.7.2を参照)。4時間の連続紡糸により、1 km長のCNT繊維回収を達成した。

参考文献

[1] https://dexmat.com

3.7.5 CNT線用CSA処理工程の開発

高強度CNT線材を得るために、CNT中の不純物(不定形炭素や触媒金属成分)の除去と同時にCNT 単繊維の配向性を向上させることを目的として、電気炉で成長したCNT粉体をクロロスルホン酸 (HSO₃C1:CSAと呼ぶ)への分散を行い、スラリー化した後に紡糸する手法を進めている。この製 造工程開発を進めるため、安全に実験を行える設備を導入した。

このCSAは、大気中の水分と激しく反応、加水分解により塩酸と硫酸に分解し、大量の塩酸ガスを発生する。このため本薬剤は、露点管理された乾燥空気中でのハンドリングが必要となるため、乾燥雰囲気グローブボックスを作成した。

1) グローブボックスの導入と実験室インフラ整備

大阪製作所・研究3号館の3F実験室内にCSA取扱い用設備の整備を行った。取り扱い雰囲気の露点は-40℃とし、これは、25℃での相対湿度0.6%、水分量0.12g/m3 に相当する。この露点に達したところで作業を開始するように設計を行った。

乾燥空気発生装置は、日立産機システム社製HDK-5EB型:供給量400L/minを用いた。

エア源は工場エア配管から導入し、ポンプで必要な圧力まで昇圧して導入した。また、グローブ ボックスまでの配管の途中には乾燥剤を封入したドライフィルターを設置している。完成した グローブボックス周辺の状況を図3.7.5.1に示す。



図3.7.5.1 完成したCSA取り扱い実験設備群

グローブボックスはガス置換式となっており、上部の排気ポートから常時排気をしている。露 点センサにより、作業部の湿度を監視しており、-40℃以下とならないと、品物の出し入れ口 にはロックがかかる。また、外気が直接入らないように、エアロック式となっており、一旦前室 に品物を入れて十分に乾燥してから作業領域へ搬入する(図3.7.5.1)。

排気は湿式スクラバー(ヤマト科学CRW3-12)を通して外気へ排出される構造である。スクラ バー出口、実験室内、グローブボックス作業部にそれぞれHC1ガスセンサーを配置しており、室 内センサでHC1が検知された場合は重大故障として警報を発報、3Fの人員は全員外部へ避難す る。また、排気口部で検知された場合も重故障として発報され、発生源の封止や除去対策を行う。 作業部のセンサでは作業エリアのHC1濃度モニタとして使用、品物の出し入れを制限する。

排気ラインは、スクラバー出口より窓を通して建屋外壁を登り、屋上の排気ファンまでφ250 の塩ビ排気管で接続されており、常時排気を行っている。

本乾燥雰囲気グローブボックス内に設置される、プロジェクト開始時に構想していたCNT線材の紡糸工程の概略図を図3.7.5.3に示す。



図3.7.5.3 プロジェクト開始時のCNT線材の紡糸工程構想図

2) CSAハンドリング時の安全確保

また、CSAは大気中の水分と反応するだけでなく、ゴム類も激しく腐食するため、グローブボ ックスの手袋の上に更に二重にゴム手袋をするなど、その安全な使用を目指した工夫を行った。 CSAをハンドリングする際に最も危険が予想される、手袋の溶解について、実験を行った。

ゴム手袋は、当初ネオプレンゴム手袋を使用していたが、CSAの付着により黒化・溶解し、速 やかに穴が空くことが確認されたため、作業時はグローブボックスの手袋の上に更には二重手 袋にして、表面の手袋が黒化した場合にはすぐに新品に取り替えるルールとしていた。

また、ネオプレンよりもCSAの耐久性が高く、十分な柔軟性がある材質として、軟質塩化ビニル(以下PVCと呼ぶ)の手袋についても耐久性のテストを行った。

これら2種の手袋のCSA耐性を確認するため、グローブボックス内にて、露点-40℃を確認後、 それぞれの手袋に対し、CSA原液をガラス棒にて数カ所に付着させて時間毎の目視変化を確認した。

図3.7.5.4にネオプレンゴム手袋のCSA耐久テスト結果を示す。クロロスルホン酸を塗布した部 位は瞬時に黒色に変色、塗布量が多い部分は黒色に膨れ上がり、5分以内で穴が空いた。塗布し た部位の外側グローブは反応/変化しているが、二重にしている場合、内側グローブには反応/変 化した痕跡は無かった。経過観察では10分以降の大きな変化(反応)は見受けられなかった。

図3.7.5.5にPVC手袋のCSA耐久テスト結果を示す。クロロスルホン酸を塗布した部位はしばら くして薄い黄色に変色。5分後には薄黄色から茶色へ変化。茶色の変色以降は大きな変色は見受 けられず。全体を通して20分程度では、膨張や穴あきなどは見受けられなかった。塗布した液体 自体も変色している様に見えた。塗布部をウエスで触ると液体のままであった。このように、PVC 手袋はネオプレンゴムのように穴が空かず、耐久性が認められた。これらの結果から、CSAの取 り扱い時は、PVC手袋の上にネオプレンゴムを重ねて使用することとし、ネオプレンゴムが黒化・ 溶解した場合はこれらの二重手袋を両方交換することで、より高い安全性を確保することとし た。



CSA自体はそのままの液体状態を保っている? 液体自体が変色している様に見える

図3.7.5.4 ネオプレンゴム手袋のCSA耐久テスト結果



全ての内側グローブには変色/変化などは見受けられなかった。

図3.7.5.5 軟質塩化ビニル(PVC)手袋のCSA耐久テスト結果

3) グローブボックスの露点到達能力テスト

CSAによるグローブボックス内での作業に先立ち、作業領域の露点到達能力のテストを行った。 大気開放されていたボックスを密封し、排気ダクトへのバルブを最小まで絞った上で、ドライエ アを200sccmの流量で導入し、露点表示の時間変化を測定した。結果を図3.7.5.6に示す。25分で 目標露点-40℃まで到達した。また、1時間以上では、-48℃まで到達しほぼ一定を保っている。



図3.7.5.6 グローブボックスへの乾燥空気導入による露点の確認実験結果

4) CSAのハンドリングテスト

ハンドリング時は、露点計と3カ所のHC1濃度計を確認しながら作業を進める。社内の安全確 認のため、ペトリ皿を用いた線材のCSA処理→クロロホルム洗浄の工程につき、模擬作業を行っ た。グローブボックス内へCSA薬品瓶と洗浄用のクロロホルムを搬入し、内部の露点が-40℃以下 となるまで、乾燥空気を導入した。露点表示が-40℃となったところで、CSAを開封、ビーカーに 30ml入れ、まず市販のCNT線材を投入し、10秒程度洗浄した後、クロロホルムの30mlのビーカー にてCSAの洗浄を行った。その後、ガラス皿に線材を保管した。ここまでの工程では残留の水分 との反応と思われるHC1発煙も少し見られ、グローブボックス内のHC1濃度は一時100ppm程度まで 上昇したがすぐに低下し、スクラバー出口での濃度は常時0ppmで安全性は保たれている。

その後、使用したCSA薬液等の廃却について、廃溶液は廃却専用のガラス容器に入れ、またCSA の付着したウエス等については廃却専用のポリ袋に入れて、ボックス内で業者引き取りまで保 管した。これらの廃液と廃却物は産業廃棄物専門業者に引き取ってもらい、焼却処分を行った。

当面の実験レベルでのCSA使用量であれば、実験後ボックス内の乾燥雰囲気で保管し、業者引き取りにより処理を行うことが可能である。しかし、生産レベルで処理量が増加した場合には、 専用の保管設備や社内での処理設備の開発が必要である。CSAの廃棄処理は、大量の水槽の底部 から少量ずつ注入し、塩酸+硫酸の酸性溶液とした後にアルカリにより中和する方法が一般的 であり、このような設備の開発も今後必要となってくる。

3.7.6 現状のCNTスラリー最適化、CNT紡糸

クロロスルホン酸(CSA)を用いた湿式紡糸によるカーボンナノチューブ(CNT)線材化手法の開発状況においては一定の強度(短区間 10GPa)、連続紡糸(累計1 km)を達成しているものではあるが線材外径が不均一な形状であり、線材の全区間において高強度な状態を安定的に紡糸する難易度が非常に高いためCNT紡糸における条件最適化の指針を定め、より高品質なCNT線材の開発に着手した。

(1) CNTスラリー、合成CNTの改善指針

湿式紡糸法においてCNTの分散状態は出来上がる線材の性能を大きく左右する。例えば、CNTが CSA中でネマティック液晶相を示す場合には紡糸の過程においてCNTが適切に配向、稠密化制御 ができるようになり線材の空隙率低下、外径均一化、強度や導電性能の向上が期待できる[1]。 このような液晶相をとるためには分散している物質のアスペクト比や液中の濃度が高いことが 重要であると報告されており、CNTにおけるアスペクト比とはすなわち全長(L)と直径(d)の 比(L/d)であるため、原料となるCNTの長さや直径分布を制御する必要がある。濃度については 原料CNTの製法に左右される特性(直径、層数、長さ、バンドルサイズetc)で最大値が変動する が、上記のアスペクト比と齟齬なく改善を図るならばCNT層数は単層や二層といった少層数CNT を目指すことが好ましく、線材化後の密度、機械特性の面からも層数が少ない方が期待される特 性値が高まる傾向にある。以上の知見から紡糸の原材料CNTの改善指針としては長尺CNT長、小直 径化、少層数化を目的として合成条件の最適化を進めた。

(1-1)住友電気工業社(SEI)製CNTの直径・層数分布

SEI社内では、線材原料となるCNTの合成効率・収量を最大化することを目的にさまざまな合成 条件の最適化を実施してきた。なかでも合成炉の加熱温度に勾配を持たせることで金属触媒の 角形成を促し、CNTの合成効率を向上させる手法(温度勾配法)ならびに助触媒として作用する 硫黄の比率を主触媒である鉄より過剰に供給する手法を組み合わせることでCNT合成効率を従来 の5倍に高めることに成功している。ここで得られたCNTをラマン分光法、透過電子顕微鏡観察で 観察した結果を図3.7.6.1に示す。ラマン散乱スペクトルからは励起光源の波長に依存するもの の、一般的にCNTの結晶性や直径分布の一部について情報を得ることができ試料の素性を知る有 力な手掛かりとなる。特にラマンシフト(ω cm⁻¹)が0から400 cm⁻¹ 程度までにかけての領域は ラジアルブリージングモードと呼ばれCNTの直径断面内の振動モードと対応しており、直径(dcm nm) と $d_{CNT} = 248/\omega_{RBM}$ という関係式で近似できる。そのため、この領域のピークの有無だけ で大まかに直径 0.6 - 5 nmまでのCNTが含まれるか否かを判断できる。今回の場合、鉄:硫黄比 率 1 対 1 かつ電気炉温度を1400 ℃一定としていた試料では比較的小直径のCNTが合成されて いる一方で、鉄:硫黄比率 1 対 4 かつ電気炉温度を950-1400 ℃まで勾配させた条件ではピ ークが消失しており、小直径CNTが減少している様子がうかがえる(図3.7.6.1(a))。透過電子顕 微鏡観察(図3.7.6.1(b))においても観察されるCNTの直径は太く、分布を実測してみると平均直 径が7.5 nm程度と見積もられた(図3.7.6.2)。層数も二 ~ 多層の物が大半を占める上にCNT以 外にもグラファイト状の炭素塊などが含まれており、従来加熱法の結果やSEI社内装置での合成 前の検証実験と比べても変化していた。これらのCNTでのCSA分散や湿式紡糸においては分散濃 度を0.5 wt% 以上の高濃度化や紡糸安定化が困難であり、線材強度も 1 GPa 以下程度まで低下 する傾向にあった。よって収量の大幅な向上と引き換えに線材化適正を損なってしまった形と なった。そのため、CNTの直径、層数制御の鍵となる条件の探索を進めた。



図3.7.6.1 (a) 温度勾配法CNT (Fe:S=1:4) のラマン散乱スペクトル (λ_{ex} =532 nm) と(b, c) 電子顕微鏡 (TEM) 観察像 (スケールバー = 30 nm)



図3.7.6.2 温度勾配法CNTの直径分布

(2) CNT湿式紡糸の改善指針

現在SEIが研究しているCSA湿式連続紡糸においては凝固浴を使用した方式(図3.7.3.15)と二 重になるように配管したチューブ内を送液するチューブ式(図3.7.4.1)の二通りが存在する。 今回は1 kmの長尺紡糸に用いられたチューブ方式の湿式紡糸における改善指針について検討を 進めていく。原料CNTの特性と分散させたスラリー状態での濃度等が線材化の適正や線材として 加工された後の特性に大きく影響することは前項(1)で述べたが、紡糸する際の種々条件によっても線材の出来や特性は大きく変化する。特に紡糸条件としては延伸比(D_R)とスラリー射出するノズル径(D)が非常に大きな要因となる。

(2-1)延伸比(D_R)の向上

延伸比 (D_R : drawing ratio) とは湿式紡糸において原料の送液速度(v_0)と凝固線材の巻取り 速度(v_2)の比 (v_2/v_0)のことを指す(図3.7.6.5)。ナイロンやポリエステルに代表されるような 化学繊維系の湿式紡糸においても延伸工程は重要な役割を果たし、直径・形状・空隙率・配向度 といった特性の制御に関係している。CNTのような液晶的なふるまいをする材料の湿式紡糸に関 しても高延伸比が集合化した線材内部の空隙除去や各CNTの配向を直線方向に誘導する効果を発 揮し、線材特性が向上することが報告されている[1]。これらの先行研究によると無延伸条件(D_R <1)で紡糸されたCNT線材は 10 ~ 30 %という高い空隙率と 40 %を下回る円形度を示し非常 に不均一になり易い一方で、延伸条件($D_R > 1$)で紡糸した場合には空隙率の減衰と円形度の向 上が確認された。最終的には延伸比が4倍以上($D_R > 4$)となる条件で紡糸された線材では空隙 率も円形度も最大限改善されており、機械強度に関しても延伸比4($D_R = 4$)を境に最大化して いた。したがって、SEI製CNTを用いた紡糸においても延伸比4以上での紡糸を目安として条件検 討をおこなった。

硫黄過剰条件で合成されたCNT試料はCSA分散の濃度向上を試みても流動性が 0.5 wt% 濃度以上に上げることが困難であるうえ、その濃度では紡糸用のチューブでの送液も不安定であることから濃度 0.2 wt% までで検証を行った。一方で、低硫黄条件で合成されたCNTは分散性に優れており 0.7 wt% 濃度までの分散液で検討を実施した。湿式紡糸において巻取りによってCNT糸が破断することなく巻取り続けることができる限界の延伸比 *D*^R を送液速度(*v*₀)と巻取り速度(*v*₂)の比から算出した。大直径、多層化傾向のある硫黄過剰条件CNTでは分散液中での濃度を上げることが難しいこともあり延伸比はおおむね1未満になることが多い。これは線材が凝集する工程において全く張力が掛かっていない状態とみなせ、CSAや凝固液の水分を含んだ状態で巻き取りされる上、線材内でのCNTの配向もあまり向上しない。そのため、紡糸に続く洗浄、乾燥の工程において溶媒の置き換えや加熱によって収縮し破断してしまう。小直径傾向にある低硫黄条件CNTでも一定の濃度まで(0.5wt%)は高延伸比での紡糸が困難であったが、濃度0.7 wt%にすることで延伸比2を超える張力で線材巻取りが可能となっておりCNT生産条件の変更による分散濃度の向上、そして線材CNTの特性向上が期待されており評価をすすめている。



図3.7.6.5 紡糸時の延伸比

(2-2) 紡糸ノズル径とCNT糸の直径の関係、線材化CNTの評価の進捗

CNT線材化の工程においてCNTの体積分率 ϕ (vol%) やノズル径D、延伸比 D_R などの要素が判明 していればCNT糸の断面積 A_{fiber} とそこから導出される CNT糸直径 d_{fiber} は次式のようにあらわす ことができる[1]。

$$A_{fiber} = \left(\frac{D}{2}\right)^2 \pi \frac{\varphi}{D_R}$$

$$d_{fiber} = 2 \left(\frac{A_{fiber}}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$$

CNTの密度は製法や直径・層数・長さ分布により変動する。単層と二層CNTが混在している市販品 を参考に密度 1.83 g/cm³ と仮定してCNT濃度と紡糸時の延伸比に対して予想される線材直径を シミュレーションすると 図3.7.6.6 のようになる。このモデルでは分散しているCNTが体積分 立、延伸比に則って真円状に集積している状態のモデルとなる。したがって湿式紡糸時の濃度、 延伸比条件で理想的に配向、充填されたCNT線材の予想直径となり各条件での最小直径を示す。 低硫黄CNTで紡糸された線材の計測顕微鏡による直径計測結果を示した。0.2 wt%, D = 0.33 mm, $D_R = 1$ の条件では予想される線材直径は 15 µm程度であるが測定範囲の平均直径は 60 µm程度 になった。同様に濃度 0.5 wt% では予測値 25 µm であるのに対してこちらも実測値 60 µm程度 度となっておりいずれも濃度、ノズル径から予想される線材径より大きな数字となった。これは 大径線材を紡糸できた訳ではなく光学顕微鏡像からも判断できるように真円度の低い集積をし ている点、延伸比が足らず配向や空隙除去が不十分などの要因が重なり低密度・不定形な形状に 成形されたものと考えられる。前項(1-3)で述べたようにCNTの合成品質、分散条件共に湿式紡糸 にとって有利となる条件に最適化が進んできているため、今後より均一なCNT線材成形に適した 条件の探索を継続する。



図3.7.6.6 CNT線材の直径予測

硫黄過剰で合成されたCNTと低硫黄で合成されたCNTで作られた線材で傾向が大きく変化した。 硫黄過剰CNTで紡糸された線材は変形(伸び)の許容値が低く試料長の全長に対して 2 %の変形ま でに大半の試料が破断している、一方低硫黄CNTで紡糸された線材は濃度やノズル径にもよるが 10 %程度までの変形に耐えるものもあり性質が大きく異なっている。強度に関しては直径が 10 µm程度の硫黄過剰試料に対して低硫黄試料では 60 µmあるため荷重(N)を断面積で割った破断強 度(GPa)では逆転する結果となっている。実際には紡糸条件が最適化しきれておらず、空隙や形 状の不定形さの影響で線材直径が大きくなってしまっていると考えられる。SEIでは今後も本項 で述べた方針を基にCNT合成・紡糸技術の最適化をすすめ、より高強度・均一形状なCNT線材の連 続紡糸技術向上にむけた検討を進めていく。



図3.7.6.7 低硫黄CNT紡糸線材の光学顕微鏡像計測

参考文献

- [1] S. G. Kim *et al.*, Hierarchical structure control in solution spinning for strong and multifunctional carbon nanotube fibers, *Carbon* **196**, 59 (2022)
- [2] J. Wei *et. al.*, The effect of sulfur on the number of layers in a carbon nanotube, *Carbon* **45**, 2152 (2007)
- [3] F. Yu *et. al.*, The growth mechanism of single-walled carbon nanotubes with a controlled diameter, Physica E Low Dimens. *Syst. Nanostruct.* **44**, 2032 (2012)

3.7.7 CNT線材検査ラマン装置の開発 -開発の背景から実測結果まで-

CNT材料の安定した製造とCNT特性の均一性を担保するため、ラマン分光法によるCNT材料の評価システム開発を進めた。最終目標として成長中の電気炉の出口でのその場連続評価システム、途中の工程においても線材の長手方向に一定間隔で評価を行い、線材の品質均一性を評価することをめざしている。このように色々な場面への応用を可能とするように、顕微ラマン分光法によるCNT粉末の品質評価をはじめとして、CNT線材化後にその線材をRoll to Roll法で連続的に長手方向にラマン分光解析する手法、さらに、ファイバースコープ機構を追加し、CNT成長炉の出口にプローブへッドを組み込むことでCNTの製造中にその場分析を行うことを想定した。

将来には、図3.7.7.1に示すように電気炉出口等の製造工程中での測定への応用を考え、1) 本体から離れた位置のサンプルを測定可能な小型のプローブを追加可能なこと、2) CNTの品質 評価で最も重要で多用されるG/Dピーク比を計算可能なレベルで、分光プロファイルを1秒程度 の短時間で取得できる感度を有することを条件とし、本システムに使用するラマン分光装置の 選定を行った。



図3.7.7.1. CNT成長炉 インラインラマン分析系の構想図

製品納期と上記2条件を備えた2社に絞り、数種類の市販CNTサンプル(粉末、線材)を測定 して分析能力と汎用性を評価し、最終的に堀場製作所製 XploRa型(図3.7.7.2)とオプション ユニットのファイバープローブヘッド(図3.7.7.3)を導入した。

本装置では、波数150cm⁻¹~3000cm⁻¹まで短時間(約0.5sec)での取得が可能であり、G/D比を容易に取得可能であった。また、CNTの直径に由来するRBMスペクトルも同時に取得できている。図 3.7.7.4に測定結果を示す。



図3.7.7.2. 堀場ラマン分光装置本体と、ファイバープローブ使用の例



図3.7.7.3. ファイバープローブヘッドの使用例



図3.7.7.4. 各種CNTのラマン測定結果

1) 通常の品質測定

図3.7.7.5に示すように、本体の筐体内部には実体顕微鏡が設置されており、対物レンズを通 して、サンプルイメージを取得し測定位置を決定、励起レーザー光を照射して散乱されるラマン 光を同じ対物レンズを通して分光器にて分析を行う。

2)線材の連続測定システム (Roll to Roll検査治具)

線材化し、ボビンに巻き取ったCNTを工程中で取り出し、中間的な品質評価を行える治具についても検討を進めた。CNTを巻き取り \rightarrow ①品質測定 \rightarrow CSA処理/再巻き取り \rightarrow ②品質測定 といった評価を想定している。

本体の試料ステージは、実体顕微鏡のものであり、スライドガラス固定用のプレートがセットされている。このプレートに交換できるベース板上に、Rol1 to Rol1機構を構築した。図3.7.7.6 に顕微鏡ステージ部へ設置した状態、図3.7.7.7に機構外観、図3.7.7.8に設計図を示す。 線材の測定部はセラミック製のガイドにより、YZ方向を固定し、巻き取り側のモーターを本体のX軸移動に使われているものと同一のモーターを組み込み、線材の送りができるようにした。 顕微鏡ステージ上にセットした後に、X軸モータードライブ配線コネクタを付け替える(図 3.7.7.9)ことで、本体標準のマッピング測定プログラムにより、長手方向に一定間隔での測定 とデータ取得が可能となった。標準マッピング測定プログラムにおいて、X方向2000 μ mの入力に より、モーターが1回転の設定となっている。このため、1測定点毎の距離換算は、今回使用の ボビン直径20mmの場合、2000 μ m=モーター回転数1=送り長0.062mとなる。このように、ボ ビンのサイズによる係数をかけることで、最大長さを設定できる。本体プログラムの測定最大移 動数値は10⁹程度までは入力可能であり、本ボビンのサイズであれば、約1 k m までの連続測定 は十分可能である。送り長の換算は以下の表3.7.7.1の通り。本機構を使用してテスト的に連続 測定した結果を図3.7.7.10に示す。



図3.7.7.5 ラマン装置本体の顕微鏡ステージ部



図3.7.7.6 ステージ部への Roll to Roll 装置取り付け状態



図3.7.7.7 開発したRoll to Roll 装置外観



図3.7.7.8 Roll to Roll機構の設計図



図3.7.7.9 Roll to Roll機構のモーター配線付け替え方法

表3.	7.	7.	1	CNT線材送	Ŋ	長換算
-----	----	----	---	--------	---	-----

CNT糸送り長 (m)	設定数値 (μm)	回転数
0.06	2000	1.00
1000	31830989	15915.49
100	3183099	1591.55
10	318310	159.15
1	31831	15.92



図3.7.7.10 装置標準のマッピング測定プログラムによるCNT線材のRoll to Roll測定の結果

3) ファイバープローブヘッドの応用

本ラマン分光装置のオプションとして、図3.7.7.3に示す、ファイバープローブが接続可能で ある。本体の顕微ステージのサンプル部にファイバーの入出力チップをセットすることで、10 mの光ファイバーを通して、遠隔のサンプル測定が可能となる。プローブヘッドには、ビデオカ メラ、照明装置も付属されており、顕微鏡ステージ下でのサンプル表面状態観察からラマン測定 まで、同様の測定操作が可能である。レーザーのクラスは3Bのため、遮光筐体は必須となるた め、当社において現在作成中である。複合材料の他点測定も想定し、筐体内部にはXYZ移動の可 能なロボットを設置する設計としている。(概略を図3.7.7.11に示す)



図3.7.7.11 ファイバーラマンヘッド用遮光筐体の最終設計3D図 サイズ:底面約600mm角×高さ約600mm

4) まとめ

(1) 堀場ラマン装置 XploRa型を導入した。本装置により、当社の大阪の炉で成長したCNTが G/D比において高い品質であることがわかった。

(2) ラマン装置のステージにセットできるRoll to Roll機構を設計・作成し、動作確認を行った。本体の標準のマッピングプログラムにより長手方向1km以上の測定が可能となった。

(3) XploRa型のオプションである、ファイバープローブヘッドを導入し、遠隔測定が可能となった。大型複合材の多点測定や、炉の出口でのインライン測定構造の検討のため遮光筐体を作成した。

3.8 ダイラタント現象を応用した炭素系高耐衝撃材料の実証(担当:筑波大学、住友電気工業株 式会社、高度情報科学技術研究機構)

3.8.1 ダイラタント材料の物性評価

あるせん断速度あるいは応力以上で、粘度がせん断速度・応力とともに増加する流体・流動を ダイラタント流体・流動、より一般的にはシアシックニング流体・流動(shear thickening flow or fluid、STF)という。ここではSTFを示す液状材料とその発生条件の探索を実施した。既往 研究によれば、STFは、シェイクゲル(shake-gel)として知られる固体ナノ粒子と分子量の高い ポリマーの混合懸濁液、および固体粒子が高い粒子濃度で液体に分散した濃厚懸濁液(dense suspension)で見られる。以下では、シェイクゲルと濃厚懸濁液のそれぞれについて研究成果を まとめる。

3.8.1.1 シェイクゲル

シェイクゲル現象は、固体ナノ粒子と高分子量ポリマーの水溶液が混合した懸濁液において 発現することが知られている。シェイクゲルでは、振盪などの流れによって懸濁液がゲル化し、 静置によってゾル状に緩和する(図3.8.1.1)



図3.8.1.1 シェイクゲルの写真。Polymers 2020、 12(5)、 1141、 https://doi.org/10.3390/polym12051141より再利用

静置状態の混合液内部では、ポリマーが複数のナノ粒子に架橋して小さな凝集体(フロック) を形成していると考えられる。この時、ポリマーは粒子との吸着によって変形するものの、溶液 中で熱力学的に安定なランダムコイル状に近い形態で存在していると予想される。ここに振盪 などで外的に力学的な刺激を与えると、吸着したポリマーが引き延ばされるとともに別のナノ 粒子との間に新たな架橋を形成し、液全体に拡がるネットワーク構造が発達すると考えられる。 静置すると、引き延ばされたポリマーはもとのランダムコイルに近い状態に戻りつつ、ナノ粒子 からの脱着も起こるので、ネットワーク構造は壊れてゾル化すると理解される。

このような描像のもとでは、ポリマーの濃度と大きさ、粒子の濃度や粒子表面間距離、粒子表 面を被覆するポリマーの割合がシェイクゲル形成に影響を及ぼすと予想される。しかし、シェイ クゲル形成の状態図を作成した既往研究はいくつかあるものの、ポリマーサイズと表面間距離 で整理されたシェイクゲル形成の状態図は報告されていない。また、ゲル化に要する時間など状 態変化のダイナミクスを系統的に調べた研究は限られている。

ここでは、球状シリカナノ粒子と高分子量のポリエチレングリコール (PEG) またはポリエチレンオキサイド (PEO) の水溶液を採用し、シェイクゲルの発現に与える流れの条件、時間、PEO の分子量と濃度、シリカの濃度の影響を調べた。

3.8.1.1.1 実験材料

シリカナノ粒子として、水系のシリカコロイドであるLUDOX TM-50 (Sigma-Aldrich)を採用した。粒子の流体力学的直径は32 nm、比表面積は140 m²/gであった。コロイドシリカのpHは9.4であった。ポリマーとして、分子量が40万、 60万、100万、200万、400万で、電荷を持たない中性で線状のPEOを使用した。実験式によるとPEOの回転半径 R_g は、36、46、61、91、136 nmとなる。

実験では、容器にシリカコロイド、PEO水溶液、脱イオン水を加えて混合した。条件によって は混合の際にサンプルがゲル化した。ゲル化したサンプルも含めて、混合後に24時間静置し、 ジル状態へと十分に緩和してから実験に使用した。PEOの添加量は、Huang and Kobayashi (*Polymers*, 12(5), 1141, 2020) を参考に、シリカ粒子の表面積当りPEOの添加量を C_p として、 C_p が0.01から 0.15 mg/m²になるようにした。

3.8.1.1.2 実験方法

+分に緩和したシリカの粒子とPEOの混合懸濁液に対して、試験管ミキサーにより流れを与え て、目視確認によりゲル化するか否かを判定し、状態図を作成した。分子量100万のPEOを使用し たサンプルを主な対象に、転倒撹拌および回転二重円筒型粘度計によりゲル化に要する時間を 測定した。

3.8.1.1.3 結果と考察

観察により得られたシェイクゲルの状態図を図3.8.1.2に示す。図3.8.1.2の上図から、20wt%の粒子濃度では、検討したどのPEO分子量でも懸濁液はゲル化した。PEOの分子量が大きい時には、実験で採用したすべてのCpでシェイクゲルが発生している。一方、PEO分子量が40万、60万の時には、ゲル化するCp範囲が狭くなっている。これはPEOのサイズが小さくなると、粒子間の架橋が形成されにくくなるためと推測される。この図からはまた、シェイクゲルの形成にはCpが極めて重要なパラメータであることがわかる。PEOを添加しすぎると、シリカ表面がPEOで覆いつくされ、架橋に必要な吸着の空きスペースがなくなるため、ゲルが形成されないと考えられる。一方、PEOの添加量が少ないと、液全体に発達する十分なネットワークが形成されるのに必要なポリマー量が不足すると考えられる。



図3.8.1.2 (上)シリカ濃度を20 wt.%に固定し、 C_p とPEOの分子量を変化させて得られたシェイクゲルの状態図、(下) $C_p=0.04 \text{ mg/m}^2$ に固定し、シリカ濃度とPEOの分子量を変えて得られたシェイクゲルの状態図。Molecules 2022, 27(22), 7770; https://doi.org/10.3390/molecules27227770より再利用

図3.8.1.2の下図は、ゲルが形成しやすい $C_p=0.04 \text{ mg/m}^2$ に固定し、PEOの分子量とシリカ粒子 濃度を変えて得られた状態図である。この図では、縦軸をPEOの回転半径、横軸をWoodcockの式 (Woodcock, L., Developments in the non-Newtonian rheology of glass forming systems, *In Molecular Dynamics and Relaxation Phenomena in Glasses*; Dorfmuller, T., Williams, G., Eds.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 1987, 113-124) から計算した粒子表面間 距離としている。粒子濃度が高く粒子間距離が短い時には、検討したPEOの分子量ではすべてゲ ル形成している。これに対して、粒子濃度が低下して粒子間距離が長くなると、それに応じてポ リマーの大きさも大きくならないと、ゲルが形成されないことがわかる。これらは試験管ミキサ ーによる撹拌での結果ではあるものの、回転二重円筒型粘度計においても部分的に同様の解釈 を支持する結果が得られている。図3.8.1.2の下図に示す状態図は我々によりはじめて作成され たものであり、シェイクゲルの利用や発生を抑制する上で基準となる意義を持つものといえよ う。

図3.8.1.3は、転倒撹拌によりシェイクゲルを引き起こした際に要した時間の結果である。この図には、シリカ濃度を20 wt.%に固定し、Cpを変化させて得られた、シェイクゲルのゲル化に要した時間がCpに対してプロットされている。図の通り、ゲル化時間が最小となるCpが0.03 mg/m² に存在することがわかる。HuangとKobayashi (2020)の研究では、ゲルからゾルに緩和する時間が最大となるCpが0.04 mg/m²付近にあった。ゲル化時間と緩和時間から、最も安定なゲルが形成されるCpが同程度であることがわかる。このことはCpがゲル形成の有無に留まらず、ゲルの性質を左右する重要な指標であることを示唆している。



図3.8.1.3 シリカ濃度を20 wt.%に固定し、C_pを変化させて得られたシェイク ゲルのゲル化に要する時間。PEOの分子量は100万である。Molecules 2022, 27(22), 7770, https://doi.org/10.3390/molecules27227770より再利用

3.8.1.1.4 まとめ

シリカナノ粒子とPEOの水系懸濁液がシェイクゲルとなる条件を明らかにするために、粒子濃度とPEO濃度、PEO分子量、シリカ表面積当りPEO添加量であるC₆を変化させながら、ゾル・ゲルの状態図を作成した。さらに、ゲル化までに要する時間を測定した。その結果、PEOの大きさ、粒子表面間距離、C₆の適切な値がシェイクゲルの形成に必要であることが明らかにされた。さらに、C₆はゲル化のダイナミクスやゲルの性質を決定する重要な因子の1つであることがわかった。これらの結果はシェイクゲルの材料設計において有用な知見となる。

3.8.1.2 濃厚懸濁液

濃厚懸濁液のSTFは、せん断によって粒子同士を押し付け合う力がそれに対抗する静電的斥力 や熱運動に打ち勝つことで、潤滑流体相互作用から接触摩擦相互作用へと支配的になる相互作 用の転移が起こり、懸濁液内にフォースネットワークが発達することで発生する(Morris, J. F., Annual Review of Fluid Mechanics, 52, 121-144, 2020)。片栗粉やコーンスターチの懸 濁液でも発生するように、STFはイレギュラーな形の粒子や粒径に分布があっても、粒子濃度を 高くさえすれば多くの濃厚懸濁液で現れる(Brown, E. and Jaeger, H. M., Reports on Progress in Physics, 77(4),0466022014)。なお小麦粉と水の懸濁液ではSTFは起きない。STFの開始応 力は、粒径と静電的な粒子間相互作用に大きく依存する。本研究では主に、粒径と静電的相互作 用が濃厚懸濁液のSTFに与える影響を明らかにする観点から、大きさの異なる単分散の球状シリ カ粒子を採用し、電解質濃度を変数として粘度とせん断速度・応力の関係を実験的に求めた。

3.8.1.2.1 実験材料

分散粒子として、実験の実施に十分な量を確保でき、大きさのほぼ揃った日本触媒製の球状シ リカ(KE-Pシリーズ)を採用した。粒子直径2aが、約0.1 μ m(KE-P10)、0.3 μ m(KE-P30)、0.5 μ m(KE-P50)、1 μ m(KE-P100)、2.5 μ m(KE-P250)のものを使用した。分散媒としては、脱イ オン水、 屈折率を近くしてシリカ粒子間のvan der Waals力を弱める(Russel, W.B. 6、 Colloidal dispersions、Cambridge university press, 1991)目的でエチレングリコール(EG) 溶媒とより粘度の高い分子量200のポリエチレングリコール(PEG200)溶媒を採用した。これら の溶媒とシリカ粉末を容器に所定量はかりとり、自転公転式ミキサーを用いて混合した。

3.8.1.2.2 方法

濃厚懸濁液を調製し、回転二重円筒型レオメーターを用いて、粘度をせん断速度の関数として 測定した。また、懸濁液中のシリカ粒子のゼータ電位を超音波式振動電流法により求めた。固液 界面は解離基や欠陥の存在によって帯電し、ゼータ電位は固液界面の帯電状態を反映する。ゼー タ電位はSTの開始を制御する粒子間の静電的斥力を評価する際に必要な表面電位と近似的に等 しい。

実験結果を再現するために、Seto、Mari、Morrisらが開発し公開 (https://github.com/ryseto/LF_DEM)している潤滑流体力学(lubrication fluid)を考慮し た離散要素法(Discrete Element Method)、略してLF-DEM (Morris, J. F., Annual Review of Fluid Mechanics, 52, 121-144, 2020)のシミュレーションコードを利用した。LF-DEMでは、 粒子間の潤滑流体力学的相互作用に加えて、流れから受ける力、粒子間の静電的斥力と摩擦力、 粒子が重なった場合のバネ力、熱揺らぎを考慮して個々の粒子の運動を計算する。

3.8.1.2.3 結果と考察

実験から、水懸濁液でもEG/PEG200懸濁液でも、ST現象の発現が確認された。水系の場合、ST が70 wt%の粒子濃度において確認された。また、その過程で、振動下でシリカコロイドの水懸濁 液が容器壁面を重力に逆らって登る新規な現象が見出され、論文として報告した(Kobayashi *et al., Liquids* **3**, 40, 2023)。EG/PEG200を分散媒とした系では、60 wt%以上でSTが発現した。

高耐衝材料としては、シリカ/PEG200の懸濁液が適当と判断した。これは、溶媒が蒸発しにく く粒子濃度の変化が少ないこと、ST現象が可逆的で再現しやすいこと、粒子間のvan der Waals 力を弱められることが期待されたからである。

シリカのPEG200中のゼータ電位を図3.8.1.4に示す。図からシリカがPEG200で負に帯電していることがわかる。ゼータ電位の絶対値は電解質濃度の増加とともに減少している。これは帯電粒子周りに形成される電気二重層の拡散層が圧縮されたためと解釈できる。ゼータ電位の粒径への顕著な依存性は確認できない。図中の曲線は表面電荷密度を仮定して、拡散電気二重層理論を用いた計算値である。計算値と実験値の比較から、表面電荷密度の絶対値は $1 \sim 5 \text{ mC/m}^2$ 程度と推定される。(例えば、Russel, W. B. ら Colloidal dispersions, Cambridge university press, 1991)高い電解質濃度では、ゼータ電位の絶対値の低下とともにイオンによる遮蔽効果が大きくなり、静電的な斥力が消失する。シリカ/PEG200系では、van der Waals力の尺度であるHamaker定数(例えば、Russel, W. B. ら Colloidal dispersions, Cambridge university press, 1991)が小さくなるので、高塩濃度のシリカ/PEG200懸濁液は理想的な剛体球懸濁液に近いと想定される。



図3.8.1.4 シリカ粒子のPEG200溶液中でのゼータ電位。

質量分率65wt%のシリカ/PEG200懸濁液の粘度をせん断速度の関数として測定し、流動曲線(粘度とせん断速度・応力の関係)を得た。流動曲線は、様々なシリカ粒径、電解質濃度において測定された。図3.8.1.5には、シリカ/PEG200懸濁液の粘度ηがせん断応力σに対してプロットされている。図の通り、低せん断応力側でせん断応力とともに粘度が下がるシアシニングが確認できる。粘度があるせん断応力でミニマムに達すると、粘度はそこから上昇に転じてシアシックニングが発生する。粘度がミニマムになるときのせん断応力は臨界せん断応力σ_cあるいは開始せん断応力と呼ばれる。

図3.8.1.5の左図の記号は粒径の異なる懸濁液のデータに相当する。粒径が小さいほどシアシ ニングの程度は大きく、粒径が大きくなると、 $|\partial\eta/\partial\sigma|$ は小さくなる。また、粒径が大きくなると 臨界せん断応力は小さくなり、シアシックが生じやすくなる。これは低せん断応力側で大きかっ た粘度に対するBrown運動の寄与が粒径の増加とともに弱まるからである(Mari, R., Seto, R., Morris, J.F. and Denn, M.M., Proceedings of the National Academy of Sciences, 112(50), 15326-15330, 2015)。なお、この図では静電的斥力の効果が残るので、粘度はニュートニアン にはならない(Ness, C., Seto, R. and Mari, R., Annual Review of Condensed Matter Physics, 13, 97-117, 2022)。せん断応力 σ のもとで半径aの粒子同士を押し付けあう力は σa^2 に比例し、この力が大きさに依存しない静電斥力Fに打ち勝つことでシアシックすると考えると、 $\sigma_c \propto a^{-2}$ となる。これにより定性的には粒径の増加による σ_c の減少をある程度説明できる。図 3.8.1.5の右図から、流動曲線のKC1濃度依存性を確認できる。図の通り、塩濃度の増加とともに シアシニング領域における $|\partial\eta/\partial\sigma|$ は小さくなる。これは、塩濃度の増加が拡散電気二重層を圧 縮して電気二重層斥力を弱める結果、電気粘性効果が弱まったためと解釈できる。また、塩濃度 の増加により σ_c は低下し、シアシックニングが起きやすくなっている。



図3.8.1.5 シリカとPEG200懸濁液の粘度とせん断応力の関係。(左図)粒径依存性、(右図) KC1濃度依存性。

球状粒子懸濁液の臨界せん断応力と粒子半径の関係を図 3.8.1.6 にプロットする。図中の黒塗りの●と▲は本研究で得られた結果であり、他の記号は既往研究からデジタイズした値である。円は静電的斥力が卓越している系、三角は電解質の添加により静電的斥力を弱めた系での実験結果である。図中の線は、Mariら(*Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(50), 15326-15330, 2015) により LF-DEM シミュレーションの結果から提案されているスケーリング式、

$$\sigma_c = 0.01 \frac{F^*}{a^2} + \frac{5k_B T}{a^3} \qquad (3.\ 8.\ 1)$$

による計算値である。ここで、 F^* は静電的斥力の最大値、 k_BT は熱エネルギーである。図中の実線では F^* を0、点線では F^* =0.3 nNとしている。このように想定することで、LF-DEMによる結果と実験値は良好に一致しており、計算手法が有望であることが示唆される。



[1] Nakamura *et al*, J. Soc. Powder Technol. Jpn, (2019), [2] Nakamura *et al*, Coll. Surf. A, (2021), [3] Maranzano and Wagner, J. Chem. Phys., (2001), [4] Maranzano and Wagner, J. Rheol., (2001)

図 3.8.1.6 臨界せん断応力と粒子半径の関係。記号は実験値、線は LF-DEM に よる計算結果である。

図 3.8.1.7 では、流動曲線の実験値が記号で、LF-DEM による計算値が線で示されている。計算では、粒子間斥力の最大値として、低電位の場合に適用できる DLVO 理論による式(例えば、Russel, W. B.ら Colloidal dispersions, Cambridge university press, 1991)

 $F^* = 2\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 a\kappa\psi_0^2 \qquad (\vec{\mathfrak{X}} 3.8.2)$

が使用されている。 $\varepsilon_r \varepsilon_0$ は PEG200 の誘電率、 κ は Debye 長の逆数であり、表面電位 ψ_0 は表面電 荷密度が-1mC/m²として計算されている。図からわかる通り、実験と計算は比較的よく一致し ており、ここでも LF-DEM 計算が有効なツールであるとわかる。しかし、DLVO 理論の静電斥力は 粒径に比例している。これを Mari らのスケーリング式に代入すると、 $\sigma_c \propto a^{-1}$ となり、実験結果 の $\sigma_c \propto a^{-2}$ よりも弱い粒径依存性となる。この点については、今後、さらなる検討が必要となる。



図 3.8.1.7 シリカと PEG200 の懸濁液の粘度とせん断応力の関係。記号は実験 値、線は LF-DEM による計算結果である。

3.8.1.2.4 まとめ

濃厚懸濁液におけるシアシックニングの発現に与える粒子径と粒子間斥力の影響を明らかに するために、主として球状シリカを PEG200 に分散させた懸濁液の粘度とせん断応力の関係を調 べた。実験で求められた臨界せん断応力は、静電斥力が卓越する系では $\sigma_c \propto a^{-2}$ の関係を、静電 斥力が遮蔽された系では $\sigma_c \propto a^{-3}$ の関係を示した。この傾向は、LF-DEM 計算に基づくスケーリン グ式と一致していた。さらに LF-DEM と DLVO 理論による計算は流動曲線の実験値を良好に再現 できることがわかった。しかしながら、DLVO 理論による粒径依存性を考慮すると、実験値とス ケーリング式との間には矛盾が生じた。この不一致を現状では明確に説明することができず、こ れからの研究課題として残る。

3.8.2 高速飛翔体を使用した耐衝撃試験

衝撃で硬化するシアシックニング流体と高強度の繊維材料を組み合わせて、優れた衝撃吸収 特性を持つシアシックニング複合材料を開発する。当初の目標は「衝撃吸収試験で150 kJ/m²、 衝撃吸収特性100 Jを有する少なくとも 1 mm厚、100 cm²サイズのCNT複合クロスを実現する」で ある。複合化するシアシックニング材料は、真空環境での安定性と調製の容易さを考慮して、シ リカ/PEG200の分散系を採用することとした。柔軟性を保持する炭素系高耐衝撃材料としては、 CNTの絶対量が不足している現状を踏まえ、先行研究で実績のあるケブラー布を母材として採用 した。ケブラー布にシリカ/PEG200分散系を浸漬させて作製した耐衝撃材料を出発点とし、これ に住友電工製のCNT糸やDexMat製CNTテープを積層させるプロセスを追加することで、炭素系高耐 衝撃材料のプロトタイプを開発した(図3.8.2.1)。

3.8.2.1 材料

母材となるクロスとして、Kevlar 布(型番:T720)、DexMat 製カーボンナノチューブ(CNT) テープ、住友電工(SEI)製 CNT 織布を使用した。複合化に使用する STF として、日本触媒製シ リカ粒子(型番:KE-P50、直径 500 nm)を分子量 200 のポリエチレングリコール(PEG200)液に 分散させた懸濁液を調製した。クロスに STF を含浸させる際には、エタノールの添加により 1.5 倍希釈したシリカ-PEG200-エタノールの懸濁液を用意した。この混合懸濁液にクロスを漬けるか 容器内においたクロスにスポイトで STF をまんべんなく供給した後、エタノールを除去するた めに混合液が付着したクロス材を 80℃の乾燥炉においた。エタノールの除去後、シリカ-PEG200 が残存した複合クロス材を実験に供した。クロスの面積は 10 cm×10 cm とした。



図3.8.2.1 本実験で使用した(a)ケブラー布、(b)STFのサンプル写真、(c)STF のせん断速度に対する粘度変化、(d)ケブラー、CNT布、STF複合材の製作過程

3.8.2.2 実験手順

衝撃吸収特性評価については、スペースデブリの衝撃を模した衝突実験を可能にする JAXA 相 模原の超高速衝撃試験施設を活用した。衝突のターゲットとなるテスト試料として、10 cm×10 cmのケブラー/シリカ/PEG200/CNTの複合体を用い、高速飛翔体として 0.228 g、直径 7.14 mm のポリカーボネート球体を採用した。飛翔体の発射に、飛翔体速度 0.5~0.8 km/s の1 段ガス銃 と、飛翔体速度 1.5 ~ 3.0 km/s の2 段ガス銃を使用した。1 段ガス銃は速度が不安定なため、 2 段ガス銃を主として利用した。

標的衝突前後の飛翔体速度の変化は、横方向から高速カメラ(Phantom、 v2512)で測定し、 エネルギー吸収量を求めた。飛翔体質量 mは衝突前後で一定として、衝突前の初期速度 V_i と衝 突後の残留速度 V_r から、衝撃吸収エネルギーE_{ad}は以下の式で与えられる。

$$E_{ad} = \frac{1}{2}m(V_i^2 - V_r^2) \qquad (\vec{x} \ 3. \ 8. \ 3)$$

さらにもう一台の高速カメラ(Shimadzu、 HPV-1)を斜め前方から撮影し、サンプル衝突を多方 向から観察した(図 3.8.2.2)。





図 3.8.2.2(上段)実験セットアップの概略図。飛翔体衝突の過程は2台の高 速度カメラで撮影し、衝突前後の速度差から吸収エネルギーを見積もった。(下 段)横方向から撮影した衝突過程の連続写真

3.8.2.3 結果と考察

図3.8.2.3に吸収エネルギーとケブラー枚数の関係を示す。ケブラーのみと、STFを含浸させた ケブラーとで比較することで、STFの効果を評価できる。ケブラーにSTFを含浸させると、衝撃吸 収エネルギーが増大することがわかる。STFを含むことで衝撃吸収性能が顕著に向上したと言え る。



図 3.8.2.3 吸収エネルギーとケブラー枚数の関係。(左図) 飛翔体の初期速度 が約 700 m/s の場合、(右図) 飛翔体の初期速度が約 1500 m/s の場合。

次にSTFの組成の影響を調べた結果を図3.8.2.4に示す。シリカ濃度が高いほど吸収性能が向上 した。一方、シリカの粒径はシアシックニングに大きな影響を及ぼすものの、粒径と吸収性能と の間に明らかな相関は見られなかった。ここまでで、2枚以上のケブラーと高粒子濃度で大きめ の粒子からなるSTFを複合化させることで、目標の一つである100 cm²サイズで100 Jの吸収性能 を持つ複合クロスの作製は可能であることが示せた。



図3.8.2.4 吸収エネルギー。ケブラー枚数は2枚で飛翔体の初期速度が約1.5 km/sの場合。(左図)シリカ濃度が70wt%で粒径を変えている。(右図)シリ カの直径は500 nmでシリカ濃度を変えている。

次に2枚ケブラーにSTF、CNTを加えた結果が図3.8.2.5である。図のように、ケブラー<ケブラ ー+STF<ケブラー+STF+CNTの順で衝撃吸収性能が向上することが明らかになった。さらに14 枚のケブラー布を重ねたサンプルに1500 m/sの飛翔体を衝突させると209 Jの吸収エネルギーで 貫通した(図3.8.2.6のa系列)。同様のケブラー布をSTFと複合化させて実験すると、飛翔体は サンプル内で停止し、9枚目のケブラー布までの貫通を確かめた(図3.8.2.6のb系列)。これは STFの効果によりエネルギー吸収量が高まったことを示す。さらにCNT テープ(DexMat)を積層 した複合材料も飛翔体を停止させ、その貫通枚数は5枚であった。これらの成果は衝撃吸収材料 におけるSTF、CNT複合材化による吸収特性の向上を示す。



図3.8.2.5 吸収エネルギー。ケブラー枚数は2枚で飛翔体の初期速度が約1.5 km/sの場合。



図3.8.2.6 (a1-a4)高速飛翔体がKevlarのみのサンプルを貫通する様子、(b1-b4)高速飛翔体がKevlarとSTFの複合体により停止する様子。

飛翔体速度を評価するための横方向カメラに加え、もう一台の高速カメラ(photron、fastcam nova)で上流方向から撮影し、サンプルの破壊プロセスを斜め多方向から観察した(図 3.8.2.7)。 サンプル前方にミラーを設置し、より正面角度からの観察を行った。破損時の破片の飛散を防ぐため、ミラーはプラスチック製品を選定した。



図 3.8.2.7 ミラー越し上流方向観察。

上流方向からのミラー越し観察は、ケブラー破断プロセスの鮮明な観察を可能にした(図 3.8.2.8)。ケブラー布のみのターゲットに impactor(飛翔体)が衝突すると、貫通後に繊維方向 に強い引張りが見られ、衝撃応力の狭い範囲への集中を示した。一方 STF を含浸させたケブラー 布では、繊維方向への引張りがより広範囲に分散していた。






(a7) 30 μs







(a2) 5 μs

(a5) 20 μs





(a6) 25 μs



(a9) 40 μs



(b1) 0 µs



(b4) 15 µs



(b7) 30 µs





(b5) 20 µs



(b8) 35 µs



(b3) 10 µs



(b6) 25 µs



(b9) 40 µs



図 3.8.2.8 高速飛翔体衝突時のケブラー破断過程における、STF の効果。(a1a9) STF 無、(b1-b9) STF 有。STF の効果でケブラー繊維の引張り応力集中が 緩和される。

また、初速度を 2km/s、3km/s とした実験では、飛翔体のダメージが大きく、吸収エネルギーの評価が困難であった。衝突時に発火するような現象(図 3.8.2.9)も確認された。



図 3.8.2.9 初期速度が約3 km/s の飛翔体が Kevlar と STF の複合材料に衝突 する前(左)と衝突時(右図)の様子。シリカ濃度が 70wt.%でシリカの直径は 500 nm である。

粒子流体シミュレーションによる耐衝撃緩和の考察

このように、耐衝撃実験ではケブラー布や CNT クロスとシアシックニング溶液を組み合わせ た材料を用いた試験では、シアシックニング溶液による効率的な衝撃緩和が観測された。しかし その衝撃緩和過程についての観察の詳細は、試験体の内部で起こること、また、ケブラー布、CNT クロスとの複合体になっており系が複雑であることから難しい。

そのため、理論的アプローチとして、衝撃緩和過程解明のために、まず理論的アプローチ1: シアシックニング溶液のみに注目して流体シミュレーションにより耐衝撃特性を評価、次に、理 論的アプローチ2:ケプラー布をシアシックニング溶液に浸した流体シミュレーション+弾性 体シミュレーションの連成解析により耐衝撃特性を評価、を実施し衝撃吸収に効果的な溶液の 予測を目指した。

まず、粒子法に基づく流体計算ソフトウェア Particleworks を用いて理論的アプローチ1を 実施した。衝撃緩和過程観察のために図 3.8.2.10 に示すモデルを考えた。

断面が 30 mm x 30 mm、厚みが 100 mm のニュートン/シアシックニング流体に対して球状にし た粘性の高い剛体とみなせる硬い流体を入射させ、入射体速度およびニュートン/シアシックニ ング流体部の速度勾配を解析した(図 3.8.2.11)。



図 3.8.2.10 衝撃緩和過程観察のための流体計算モデル。

その後、流体断面 120 mm x 120 mm、厚さ 10 mm の薄板状に変更した系について、入射体が貫通するか防御されるか解析を行った(図 3.8.2.12)。

粘度はせん断速度が増加に対して粘度が上昇し続ける冪乗則モデル、および図 3.8.2.13 左に 示すモデルを用いた。 また、より耐衝撃実験に近いサイズの系として、流体を図 3.8.2.14(b)に示す直径 70 mm、厚 さ 10 mm の円板状に変更し、粘度モデルについても粘度の上昇幅と上昇後の下降の値を実験値 に近い数値データで与え、衝撃吸収の評価を行った(図 3.8.2.14、図 3.8.2.15)。

入射体速度 100 m/s の結果を図 3.8.2.11 に示す。速度勾配図から入射体の到達位置が見て取 れるが、ニュートン流体では図の中央まで到達しているのに対し、シアシックニング流体ではも ともとの流体表面からわずかに進んだのみであり、流体粘度上昇により入射体の流体への侵入 を阻害できている。これは図 3.8.2.11 左の入射体速度の時間変化を見ても明らかで、ニュート ン流体では徐々に入射体速度が下がっていくのに対し、シアシックニング流体では入射直後に より大きく速度が低下している。入射体速度が 1/10 になる時間もニュートン流体では 1.3 x 10⁻³ s だがシアシックニング流体では 2 桁も短い 5.7 x 10⁻⁵ s である。流体内の速度勾配を見ると ニュートン流体では入射体近傍での速度上昇は見られるものの流体全体では入射体による変化 はあまり見られない。また、入射体が流体内深くに侵入したため、押しのけられた流体が元々の 流体表面からはみ出している様子も見て取れる。一方、シアシックニング流体では流体中広く速 度上昇が起こっており、これは衝撃により粘度上昇した流体全体が入射体の速度を受け止めた ためである。



図 3.8.2.11 ニュートン(上段)、シアシックニング(下段)流体に速度 100 m/s で入射した際の入射体速度の時間変化(左)および 0.002 秒後の流 体内部の速度勾配(右)。速度勾配図内の灰点線はもともとの流体表面位 置。

また、軽量を目的にした耐衝撃材料として使用される状況を想定し、流体を薄板状に変更して、入射体が貫通するか防御されるか解析を行った。モデルと結果を図 3.8.2.12 に示す。上記で流体内部に入射体が侵入していたニュートン流体では入射体は貫通し、シアシックニング流体では流体厚さが 10 mm と薄くなったのにも関わらず入射体の侵入を阻止し、防御された。速度勾配を見ると流体が厚いときと同様に、シアシックニング流体では速度が流体部全体に分散し

ている。また、流体内部のせん断応力分布を入射体衝突直後から順を追って見ていくと、ニュートン流体では入射体が流体に衝突した直後に前方のごく狭い範囲にのみ応力分布が見られ、すぐさま分散している。応力が狭い範囲に集中するため入射体が流体に鋭く入り込み、貫通してしまう。一方、シアシックニング流体では応力分布が入射体衝突直後から流体内部に広がっていく様子が見られる。応力が広く分散し、流体の粘度が上昇して入射体のエネルギーを吸収し、10 mmの厚さでも防御できている。

更に流体種類と入射体速度を変化させて貫通/防御を解析した結果を図 3.8.2.13 に示す。ニ ュートン/シアシックニング流体それぞれ粘度が高いもの、低いものの計4種類の流体を考慮し、 入射体速度 10/500/1500 m/s で流体シミュレーションを行った。粘度が高く、また粘度上昇も大 きい ST1 模型の流体では上記の流体全体が入射体速度を受け止める機構により、全ての速度で 入射体を防御した。粘度が低く、粘度上昇も ST1 模型に比べて小さい ST2 模型では 10 m/s の入 射体は防御できたものの、粘度上昇が足りずに 500/1500 m/s の入射体は貫通した。今回考慮し たニュートン流体 N1 模型、N2 模型については粘度の値によらずいずれも入射体の防御はできず 貫通した。



図 3.8.2.12 薄板状モデル(左)、ニュートン(上段)、シアシックニング (下段)流体に速度 1500 m/s で入射した際の 0.0002 秒後の流体内部の速度 勾配(中央)および応力分布(右)。5 つの応力分布は左から 0.000002、0.00001、 0.00002、0.00004、0.00006 秒後の様子。応力分布の赤色は図中上方、青色は 下方への力を表す。



粘性模型	Ve [m/s]		
	1500	500	10
ST1	防御	防御	防御
ST2	貫通	貫通	防御
N1	貫通	貫通	貫通
N2	貫通	貫通	貫通

図 3.8.2.13 流体粘性モデル(左)とそのモデルでの入射体速度ごとの貫通/防御。

前項までで用いた模型は高せん断領域でも際限なく粘度が上昇する冪乗則に則ったモデル、 あるいは臨界せん断速度で上昇した値のまま粘度が一定となるモデルを採用していたが、後述 する実験から、固化した STF 膜に衝撃が加わり続けると粉砕し高粘度状態を維持しないことが 分かった。また、STF 膜を用いることによって入射体の減速に成功しても、減速によるせん断 速度低下によって STF 膜の粘度は高粘度領域から低粘度領域へと遷移するため低速の入射体の 進行を止めるのに厚みが必要という課題が生じた。そこで臨界せん断速度で粘度が急上昇した 後緩やかに粘度が下降する粘度曲線を用いて、布状を意識した図 3.8.2.14(a)に示すような異 なる臨界せん断速度を持つ3層の STF 膜を並べた系を考え評価を行った。

3層の STF 膜に対して図 3.8.2.14(a) 左方向から入射体が飛来すると1枚目の STF 膜に衝突 し、瞬間的に大きなせん断速度が生じる。衝突による面方向のせん断速度の分布は図 3.2.7.14(b)のようであり、STF 粒子の近接距離によって特に縦横に高いせん断速度領域が発 生することが分かった。



図 3.8.2.14 (a) 異なる臨界せん断速度を持つ STF 膜を並べた系の一例、(b) 入射体衝突後の STF 膜面に対するせん断速度分布



図 3.8.2.15 入射体位置に対する(a) 3層 STF 膜を入射体が移動する際の最大 せん断速度、(b) 3層 STF 膜を入射体が移動する際の入射体速度

図 3.8.2.15 は臨界せん断速度が 10⁴ /s の 10mm 厚膜(STF1e4)、同 2x10³ /s の 10mm 厚膜 (STF2e3)、同 10³ /s の 10mm 厚膜(STF1e3)の3層の STF 膜を 10mm 間隔で配置した系に対 して入射体が衝突し、移動する際の膜内最大せん断速度および入射体移動速度を入射体位置に 対して示したものである。衝突直後に 10⁴ /s を超えるせん断速度を示した後、STF1e4 膜によ って効果的にせん断速度が抑えられ STF1e4 の臨界せん断速度を下回り低粘度領域へと移行し た。入射時に 50 m/s あった速度は STF1e4 膜通過後は 33 m/s まで減速された。続いて STF2e3 膜に 33 m/s で入射すると、最大せん断速度こそ 1.27x10⁴ であるが、1 枚目と比較するとせん 断速度の値は低下しているため1 枚目より臨界せん断速度が低い STF2e3 膜によって効果的に 減速され、臨界せん断速度を下回った。膜通過後 16 m/s となった入射体は STF1e3 膜に突入 し、1・2 枚目同様効果的なせん断速度の抑制があった後最終的に 6 m/s と入射時の 10 分の 1 程度まで減速することができた。

それぞれの STF 膜内で効果的に入射体を減速させるためには適切な臨界せん断速度をもつ STF の設計が重要であるが、同時に、減速によって STF 膜の臨界せん断速度を下回るとそれ以 上の速度低下には貢献しないため、複数層の重ね合わせが効果的である。しかしそれでも尚、 入射体が低速になればなるほど効果的に減速させる STF 膜の設計は難しく、繊維布等弾性体と 組み合わせた材料設計が良いと考えられる。以上にように、実験で得られた溶液の粘度依存性 を再現するような流体モデルを構築し、板状に配置した各流体に球状の硬い流体を入射させる ことで耐衝撃実験と同様の状況で流体シミュレーションを行った。流体ごとの貫通/防御を評 価するとともに、入射速度に対するエネルギー吸収率や入射体の侵入長も評価可能となり、一 般に応用可能な溶液の耐衝撃特性の評価を行うことができた。

次に、実験グループが JAXA にて実施した、ケブラーで編まれた布を STF 溶液に浸漬させた系に 対して球体を衝突させたときのクロス材の高耐衝撃・緩衝過程を理論的アプローチ2により考 察した。プログラムには市販の有限要素法を用いた衝撃や破壊などを扱うシミュレーションソ フトウェア ANSYS LS-DYNA パッケージを用いた。まずケブラー布に対して 100 m/s 前後の速度 で鉄弾を打ち込む既報研究(Zhihao ら Materials&Design 誌 226 巻 111599, 2023 年)を参考に シミュレーション条件を決定した。経糸と緯糸で構成されたケプラー織布の繊維束をメゾスコ ピック有限要素モデルで作成したものを図 3.8.2.16 に示す。



図 3.8.2.16 有限要素モデルで作成したケブラー織布とその拡大図

ケブラー布の断面は楕円の式

$$\left(\frac{x}{a}\right)^2 + \left(\frac{y}{b}\right)^2 = 1$$

(式 3.8.2.1)

を満たすように設定し、また、編込みを表現するために $y = A \sin\left(\frac{2\pi}{T}x\right)$ のように縦糸と横糸を配置した。そのパラメータは表 3.2.8.1 のとおりである。

	経糸 (mm)	緯糸(mm)	
а	0.585 mm	0.655 mm	
b	0.089 mm	0.085 mm	
単繊維幅	1.170 mm	1.310 mm	
単繊維厚	0.178 mm	0.170 mm	
Α	0.097 mm	0.122 mm	
Т	2.982 mm	2.997 mm	

表 3.8.2.1 ケブラー布断面寸法表

ケブラー布の各要素は密度 ρ が 1.44 g cm⁻³とし、垂直応力 σ 、せん断応 τ 、成分ひずみ γ 、せん断 ひずみ ϵ 、引張弾性率 $E = \sigma/\epsilon$ 、せん断弾性率 $G = \tau/\gamma$ 、ポアソン比 $v_{ij} = -\epsilon_j/\epsilon_i$ が以下の式 3.2.8.2 および式 3.2.8.3 に従って振る舞うよう設定した。ここで $E_a = 55700$ MPa、 $E_b = E_c = G_{ab} = G_{bc} = G_{ca} = 2000$ MPa、 $v_{ab} = v_{bc} = v_{ca} = 0.01$ である。

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{a} \\ \varepsilon_{b} \\ \varepsilon_{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{E_{a}} & -\frac{v_{ba}}{E_{b}} & -\frac{v_{ca}}{E_{c}} \\ -\frac{v_{ab}}{E_{a}} & \frac{1}{E_{b}} & -\frac{v_{cb}}{E_{c}} \\ -\frac{v_{ac}}{E_{a}} & -\frac{v_{bc}}{E_{b}} & \frac{1}{E_{c}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{a} \\ \sigma_{b} \\ \sigma_{c} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \gamma_{ab} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{G_{ab}} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tau_{ab} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \gamma_{ab} \\ \gamma_{bc} \\ \gamma_{ca} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \overline{G_{ab}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{G_{bc}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{G_{ca}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tau_{ab} \\ \tau_{bc} \\ \tau_{ca} \end{pmatrix}$$

(式 3.8.2.3)

(式 3.8.2.2)

このようにケブラー布および鉄弾の物性を文献から求め、シミュレーションに反映させた。 上記で作成したケブラー布を、せん断をかけると粘度が急激に上昇するシアシックニング溶 液(STF)に浸漬させ1枚布とした。用いた STF 溶液の特性は参考にした Zhihao らの文献にある とおりで、PEG200 溶液中に 100 nm 径シリカ粒子を質量分率 20%で混ぜたものであり、せん断速 度が 136 s⁻¹以上になると粘度が 1 Pa s から 43.5 Pa s へ突然大きくなるものである。このよ うな物性条件のもと、まず鉄弾を止められる条件である初速 50 m/s で鉄弾を衝突させた。

STF の効果を明らかにするために、STF の有無によって鉄弾がケブラー布に対してどのように 振る舞うかを調べた。初速 50 m/s で衝突させたときの変位および速度の時間変化が図 3.8.2.17 および図 3.8.2.18 である。



図 3.8.2.17 STF の有無でケブラー布に初速 50 m/s で鉄弾を衝突させた際の 変位の時間変化



図 3.8.2.18 STF の有無でケブラー布に初速 50 m/s で鉄弾を衝突させた際の 速度の時間変化

特に速度の時間変化から、STF 有りの際には鉄弾の速度が一度ゼロになり、その後逆向きになっていることから鉄弾を STF 有りケブラー布が受け止めた事がわかる。その際の応力分布の時間変化を図 3.8.2.19 に示す。衝撃を受け止める領域がより速く中心から四方へ広がり、特に STF 無しの場合はケブラー繊維の方向にのみ応力がかかるのに対して、STF 有りの場合はケブラー布全体で鉄弾を受け止めている様子が得られた。





図 3.8.2.19 STF の有無でケブラー布に初速 50 m/s で鉄弾を衝突させた際の 応力の時間変化。

このように繊維に STF 溶液を染み渡らせることで衝撃を効率よく吸収・拡散することがシミ ュレーションによって明らかになった。繊維や弾丸の物性に応じた STF の粘性特性を設計する ことで、通常は柔らかいが、高速飛来物が衝突した際には固くなり貫通を防ぐ布が開発できると 考えられる。

次に 1500m/s もの高速飛来物に対し繊維を数層重ね STF の効果を解析した結果について説明する。飛翔体にポリカーボネートを用いるために物性を文献値から収集した。図 3.8.2.20 と図 3.8.2.21 は STF 無しと有りのケブラー布 12 枚に対してポリカーボネート弾を初速 1500 m/s で 衝突させたときの断面からみた衝突の時間変化を示したものである。 LS-DYNA keyword deck by LS-PrePost



LS-DYNA keyword deck by LS-PrePost Time = 1.7857e-06

LS-DYNA keyword deck by LS-PrePost Time = 5.8999e-86

LS-DYNA keyword deck by LS-PrePost Time = 1.9696e-05



図 3.8.2.20 STF 無しケブラー布12枚への衝突計算断面図

LS-DYNA keyword deck by LS-PrePost
Tune * 0
WERTHER THE TRANS
ALT VARATILITATION CA
was taken land taken taken taken bake bake bake bake taken
ning hant hang hant hang hang hang hang hang hang hang hang
LS-DYNA keyword deck by LS-PrePost
Time = 1.7956e-06
LS-DYNA keyword deck by LS-PrePost
Time = 6.0979e-06
I S-DVNA keyword derk by I S-PreBost
LS-DYNA keyword deck by LS-PrePost Time = 1.149a-35
LS-DYNA keyword deck by LS-PrePost Time = 1.840e-85
LS-DYNA keyword deck by LS-PrePost Time = 1.840e-85
LS-DYNA keyword deck by LS-PrePost Time = 1.840e-05
LS-DYNA keyword deck by LS-PrePost Time = 1.840e-05
LS-DYNA keyword deck by LS-PrePost Time = 1.840e-05
LS-DYNA keyword deck by LS-PrePost Time = 1.840e-05
LS-DYNA keyword deck by LS-PrePost Time = 1.840e-65
LS-DYNA keyword deck by LS-PrePost Time = 1.840e-05
LS-DYNA keyword deck by LS-PrePost Time = 1.840e-05
LS-DYNA keyword deck by LS-PrePost Time = 1.840e-05
LS-DYNA keyword deck by LS-PrePost Tme = 1.840e-05
LS-DYNA keyword deck by LS-PrePost Time = 1.440e-65
LS-DYNA keyword deck by LS-PrePost Time = 1.840e-85

図 3.8.2.21 STF 有りケブラー布12枚への衝突計算断面図

図 3.8.2.22 は STF 無しのケブラー布 12 枚に対してポリカーボネート弾を初速 1500 m/s で衝 突させたときの1 枚目ケブラー布の応力分布の時間変化をしめしたものであり、図 3.8.2.23 は 計算最終時刻における1 枚目、4 枚目、8 枚目、1 2 枚目の応力分布である。また同様に STF 有 りの場合について図 3.8.2.24 および図 3.8.2.25 に示した。



図 3.8.2.22 STF 無しケブラー布 12 枚にポリカーボネート弾を 1500 m/s で衝 突させたときの 1 枚目ケブラー布の応力分布の時間変化



図 3.8.2.23 STF 無しケブラー布 12 枚にポリカーボネート弾を 1500 m/s で衝 突させたときの計算最終時刻における 1 枚目、4 枚目、8 枚目、1 2 枚目の応 力分布



図 3.8.2.24 STF 有りケブラー布 12 枚にポリカーボネート弾を 1500 m/s で衝 突させたときの 1 枚目ケブラー布の応力分布の時間変化



図 3.8.2.25 STF 有りケブラー布 12 枚にポリカーボネート弾を 1500 m/s で衝 突させたときの計算最終時刻における 1 枚目、4 枚目、8 枚目、1 2 枚目の応 力分布

実験結果と比較すると、図 3.8.2.8 に示した実験と同様に、STF 無しの場合はケブラー布の繊維方向に強い引っ張りがみられたのに対し、STF 有りの場合は繊維方向に加え同心円状に応力分布がみられたことから、STF によって布全体で衝撃を吸収している様子が明らかになった。このような傾向は後述の突き刺し実験でも見られた。STF による衝撃の分散により耐力性が向上することが期待される。

また、正面からの観察では、飛翔体の貫通時には、飛翔体の投影面積に近い貫通領域以外のクロスの顕著な損傷は認められなかった。このことから、吸収エネルギーには飛翔体の貫通部分に相当する面積が寄与することが推定された。したがって、面積当たりの吸収エネルギーの計算において、ポリカーボネート球の投影面積を採用して計算することが妥当と判断された。図3.8.2.5の最大吸収エネルギーである140 Jを飛翔体投影面積で除すと約3500 kJ/m²となった。これは当初目標の一つである150 kJ/m²が実現可能であることを保証する成果である。

衝突時に発火するような現象(図 3.8.2.9)も確認された。材料の蒸発や燃焼といった非力学的エネルギーへの変換も考慮する必要性があることが示唆された。シミュレーションでは、力学的なエネルギーのみに着目していたので、この点は今後の研究課題として挙げられる。

3.8.2.4 まとめ

本研究では、ケブラー<(ケブラー+STF)<(ケブラー+STF+CNT)の順で衝撃吸収性能が向上 することを明らかにした。ミラー越しの飛翔体方向からの観察では、STF 含浸ケブラーでの引張 り力の分散が見られ、STF による耐衝撃性の向上が示唆された。

3.8.3 突き刺し試験

現状の高速飛翔体の衝突試験では得られない、複合クロス材の力学特性を評価することを目 的に、フォースゲージに取り付けた円柱および先端が鋭利な串をクロス材に突き刺し、貫通の際 に発生する抵抗力と円柱あるいは串の移動量の関係を求めた。貫通時の最大抵抗力を強度に相 当する量として、力と移動量の関係から得られるみかけの仕事を貫通に要する吸収エネルギー として評価した。クロスにシアシックニング流体(STF)を含浸させ、複合化クロス材を準備し、 STF との複合化で増加する最大力と吸収エネルギーの増加量を比較した。

3.8.3.1 材料

母材となるクロスとして、Kevlar布(型番:T720)、DexMat 製カーボンナノチューブ(CNT) テープ、住友電工(SEI)製 CNT 織布を使用した。複合化に使用する STF として、日本触媒製シ リカ粒子(型番:KE-P50、直径 500 nm)を分子量 200 のポリエチレングリコール(PEG200)液に 分散させた懸濁液を調製した。シリカと PEG200 の懸濁液は 60 wt%以上の粒子濃度では ST 現象 を示すことが確認されている。クロスに STF を含浸させる際には、事前にエタノールの添加によ り 1.5 倍希釈したシリカ-PEG200-エタノールの懸濁液を調製した。この混合懸濁液にクロスを 漬けた後、エタノールを除去するために混合液が付着したクロス材を 80℃の乾燥炉においた。 実験にはシリカ-PEG200 が残存した複合クロス材を供した。クロスの面積は、5 cm×5 cm と 2 cm ×2 cm とした。CNT を用いた実験においては、準備可能なサンプル量と固定治具の関係から、 2 cm×2 cm のサンプル面積において鋭利な串を用いた突き刺し実験を行った。実験後のサンプル を図 3.8.3.1 に示す。



図 3.8.3.1 2 cm×2 cm のサンプル。(左の写真) Kevlar 布、(中の写真) DexMat 社 CNT テープ、(右の写真) SEI 製 CNT 布。各写真の右側のサンプルは STF と複合化されている。

3.8.3.2 実験手順

突き刺し試験では、デジタルフォースゲージ(HF-100、日本計測システム)に直径2mmの円柱 あるいは先端鋭利な串を取り付け、円柱または串を一定速度でサンプルに突き刺し、抵抗力と変 位量の関係を得た。フォースゲージを自動縦型サーボスタンド(JSV-H1000、日本計測システム) に取り付け、10 mm/sの速度で下向きに動かし、円柱または串を一定速度でサンプルに突き刺し た。サンプルはイマダ製突き刺し強度試験用治具(TKS-20N、TKS-250N)により固定された。実験 の様子と測定例、串の先端を図 3.8.3.2 に示す。



図 3.8.3.2 (左) 5 cm×5 cmの Kevlar 布に直径 2 mmの円柱を突き刺してい る様子、(中)測定された力と変位の一例、(右) 5 mm方眼のノート上に置か れた先端鋭利な串。

3.8.3.3 結果と考察

図 3.8.3.3 には、5 cm×5 cmの Kevlar 布に対して行われた円柱突き刺し試験の結果がプロットされている。図の縦軸と横軸はそれぞれ力と変位であり、破線と実線として、STF 無しと STF (65wt%のシリカ-PEG200 液) 有りで取得された 3 回分のデータがプロットされている。

図 3.8.3.3 から、円柱がサンプルに押し込まれるのに伴って、サンプルから押し返される抵抗 力が上昇することが確認できる。サンプルが円柱でさらに押し込まれると、力の最大値でサンプ ルが破断し、その後さらに円柱を押し込むにつれて力が低下する様子がわかる。STF がない場合 の力の最大値は 70-100 N であるのに対して、STF との複合化により最大値は 220-290 N にま で 3 倍以上増加している。図 3.8.3.3 の実験データから吸収エネルギーを計算し、円柱の断面積 で除すことで吸収エネルギー密度を見積もった。その結果、Kevlar 布のみでは 191、 121、 122 kJ/m²であるのに対し、STF との複合材では 872、 615、 500 kJ/m²となり、平均で4.6 倍の改 善効果が確認された。Kevlar 布の質量は0.8~0.9 g であり、STF と Kevlar 布の複合材では1.6 ~1.8 g であった。このことから、STF との複合化により、質量の増加割合を超える吸収エネル ギーの増大が確認されたと言える。



図 3.8.3.3 5 cm×5 cmの Kevlar 布に直径 2 mmの円柱を突き刺して得られた 力と変位の関係。破線は Kevlar 布の結果、実線は Kevlar 布と STF (65wt%の シリカと PEG200) を複合させたクロス材の結果。

図 3.8.3.4に、突き刺し試験後のサンプルの写真を示す。図に示されている写真から、Kevlar 布のみでは、糸が引き抜かれた部分に対応して、十字状の変形の痕跡が認められる。このことか ら、引っ張られた糸は痕跡の残った十字状の部分の周辺でしか引っ張りに対して抵抗できなか ったと考えられる。一方、Kevlar 布と STF の複合布では、明瞭な十字状の痕跡は認められない。 固定治具プレートの円形穴の内側に相当する部分が全体的に膨らんだように変形して見える。 これは糸と糸の間に発生するズリに伴って STF が固化し、力が布全体に伝わったためと考察で きる。結果として、応力が一部に集中することなく全体に分散されたため、強度と吸収エネルギ ーが増加したと解釈できる。STF の有無による十字状の変形の有無(よって応力の分散と集中) は、上で述べた高速飛翔体の衝突実験やそのシミュレーションにおいても確認されている。高速 でも低速でもある種同様の変形の仕方が存在することが示唆されるので、低速の突き刺し実験 の結果が高速飛翔体の衝突実験に対して相補的な役割を果たし得ると言える。



図 3.8.3.4 突き刺し試験後のサンプルの写真。

2 cm×2 cmのサンプルに対する串の突き刺し実験の結果を図 3.8.3.5 に示す。なお、STF が無 い条件での Kevlar 布と SEI 織布のサンプル質量は 0.15 g 程度である。DexMat 製 CNT テープの サンプルでは、同様の質量になるように、幅2 cmの CNT テープを折り重ねて使用した。図 3.8.25 から一見してわかる通り、SEI 製 CNT 布の強度や吸収エネルギーは最も小さい。これは、プロト タイプである CNT 織布では、他の市販製品と比べて織布化するための最適条件が確立されてお らず、隙間の多い布であったため、CNT 自体の線としての強度に関わらず、鋭利な先端がすり抜 けやすかったためと思われる。糸を織って作製された Kevlar 布と SEI 製 CNT 織布では、STF と の複合化によりフォースーカーブが改善されており、最大力も吸収エネルギーも増大している。 上で考察されたように、糸と糸の間にある STF がズリにより固化し、応力が全体に分散されたた めと考えられる。DexMat 製 CNT テープにおいては、STF との複合化による最大力の増大は明瞭に は認められない。CNT が太い糸ではなく、テープ内で細いままで密着していると想定すると、CNT 同士の隙間に STF が入り込めず、複合化の効果が発揮されなかったと思われる。なお、STF 無し の DexMat 製 CNT テープでは、フォースカーブにおいて、力が急減して回復するようなガタつく ような様子がある。これはテープを折り重ねた結果、最初のテープを貫通した際に力が急減し、 次のテープで串に対する抵抗が回復したためと捉えられる。一方、STF と複合化した DexMat 製 CNT テープの場合、ガタつきがなくなり、安定したフォースカーブになっている。フォースカー ブの変動が軽減されており、この点では STF による改善効果があったと言える。STF がテープと テープを一体化させた、あるいはテープ間の STF が串に対して抵抗力を発生したためと考えら れる。



図 3.8.3.5 2 cm×2 cm のサンプルに対する串の突き刺し実験の結果。 (左) Kevlar 布、(中) DexMat 製 CNT テープ、(右) SEI 製 CNT 織布。

3.8.3.4 まとめ

突き刺し実験の結果から、テストしたすべての布・テープにおいて、STF との複合化により、 物体の貫通に対する抵抗の力とエネルギーやその安定化において、改善効果が認められた。また、 高速飛翔体衝突の実験やシミュレーションで確認された、STF の有無による十字状の応力集中の 痕跡が突き刺し実験においても認められた。このことは、低速の突き刺し試験であっても、クロ スの物体貫通に対する抵抗を研究する上では、一定の意義があることを示唆している。

3.9 CNTベースの高耐衝撃・緩衝特性を有するクロス材の創出

3.9.1 CNT クロス製造

CNT線材1km/dayの達成により、計画より前倒しで耐衝撃試験用複合クロス作製を開始した。 初めに、作製が簡単な直交二軸ノンクリンプCNTクロスとケブラーとの複合クロスを試作し(図 3.9.1.1)、自然科学研究機構・宇宙科学研究所(JAXA相模原)保有の高速弾実験施設を利用し た耐衝撃試験に供試した。

理想的には、CNT 線材だけの 100%CNT クロスを作製して、耐衝撃試験に供することが望ましい が、工業プロセスによる均質な CNT 線材の連続製造は、2024 年時点でも半導体供給の長納期化 により、発注後 18 か月以上後に納品という事例もあり、設備導入は当初想定通りとは行かなか った。そのため、本研究期間中は、大学ラボレベルでのほぼ手作りによる CNT 線材製造に依存せ ざるを得ない状況であった。よって、当初目的とした CNT クロスは手織り機を用いて製造した (図 3.9.1.2)。得られる CNT 線材の線径が 10-20μm 程度と非常に小さいこと、また手作りの ため、100mm 四方の CNT クロス作製期間は 1 か月にも及ぶものであった。

工業製品レベルの均質な CNT 線材が得られれば、当初より外注によって CNT クロスを製造す る予定でいたため、公的研究機関である東京都立産業技術センター多摩テクノサイトにおける 自動織機や自動編機を用いた CNT クロス製造を実施する手配を整えていた。自動織機や自動編 機で CNT クロスを作製するには、供試する CNT 線材が均質でなければ、断線による装置トラブル が予見されることから、線形やせん断面の安定化が必須であったが、得られる CNT 線材の線径が 10-20 µ m 程度と非常に小さいことも相まって、本研究期間中に自動織機や自動編機で CNT クロ スを作製できる条件(線径 100 µ m 程度)を満足する CNT 線材の撚線を得ることはできなかった。 今後も同サイトに継続的にコンタクトして自動織機や自動編機による CNT クロス製造を進める 予定である。

また、CNT線材1km/dayを達成したが、CNTクロスを作製するには供給量が不足していること は明らかであった。つまり、耐衝撃試験においては、1500m/sに達する試験速度の関係から1回 の試験でCNTクロスを複数枚使用すること、複数の試験条件と再現性を確認する必要性があり、 ほぼ手作りで作製されるCNT線材の供給能力を大きく超えるものであった。よって、耐衝撃試験 用複合クロスは、製造時間が最小で済み、織りや編みを施さない繊維を一方向に並べただけのノ ンクリンプクロスで実施することにし、織り、編み等に由来するCNTクロス製造方法による差異 を極力排除することにした(図3.9.1.1)。これらは今後の検討課題としたい。



図 3.9.1.1 ノンクリンプクロスの概念図と耐衝撃試験に供した CNT クロスの製造風景



図 3.9.1.2 手織りによる CNT クロス製造風景

3.9.2 CNT 表面改質

CNT線材の界面活性剤添加、電気化学処理、シランカップリング剤表面改質を実施した。これ はナノレベルの CNT線材の表面改質で付与される分子レベルの立体障害が、CNT線とシリカ/PEG 系シアシックニング流体との相互作用の増進により、より早期に、かつ、より強い衝撃固化現象 によって、エネルギー吸収能が増加することを期待したものである。電気化学処理、およびシラ ンカップリング剤処理した CNT線に所望の表面改質効果を期待した。表 3.9.2.1 に未処理も含 めた各種表面処理とその水濡れ性をまとめる。なお、表面改質処理については、(株) NSC 社へ の外注により実施しており、詳しい処理条件については、情報開示されていないことを付記する。

表面改質処理によって、何れの試料も水との親和性が高くなり、水中に CNT が沈んでいること がわかる。ラマンスペクトル(図3.9.2.2)からは、SWCNT に特有なピークであるラジアルブリ ージングモード(Radial Breathing Mode: RBM)のピーク減少が見られるが、G-band および Dband には大きな変化は認められず、G/D 比(図3.9.2.3)を見る限りは、表面修飾処理による CNT の結晶性への大きな影響は認められない。また G/D 比と水和性との相関は、表面修飾処理前 の G/D 比を同等かこれ以上の値を有する試料については、より高い親水性が付与されていると みられる。定性的ではあるが、目視による親水性の度合いを表 3.9.2.1 中に表記した。

CNT 表面の化学状態を XPS スペクトル(図 3.9.2.4 および図 3.9.2.5)から推測した。電気的 処理とシランカップリング処理を施した試料: 3-2 にはシランカップリング剤に由来するものと 考えられるピークが見られるが、CNT の炭素とシランカップリング剤の Si との結合を示唆する ピークは認められなかった。また、化学的酸化した試料: 2 の親水性が高い理由は、ラマンスペ クトルで顕著には見られないが、部分的に酸化されたことによるものと推測される。部分酸化、 ならびにシランカップリング剤由来の炭素-酸素結合により、CNT 表面の親水性を高めることが できた。また、シランカップリング剤の表面吸着により CNT 表面に分子レベルの立体障害機能を 付与することも可能であることがわかった。

化学修飾した CNT 線材をノンクリンプクロス化して、耐衝撃試験に供試したところ、貫通時の エネルギー吸収量については、未処理線材との有意な差が認められない結果となった。表面処理 によって、CNT 線材への何等かのダメージが加わることで引張強度が低下する可能性もあり、CNT 線材 1km を製造するのに 1 週間程度かかる現状のほぼ手作りによる CNT 線材、および CNT クロ スの製造能力を考慮すると、これ以上の表面処理効果の検証は難しいとの結論に達し、十分に CNT 線材製造能力が確保されるまで取組を凍結することにした。



表 3.9.2.1 CNT の表面化修飾による水濡れ性の違い



図 3.9.2.2 CNT の表面化学修飾によるラマンスペクトルの違い



図 3.9.2.3 CNT の表面化学修飾によるラマンスペクトルより算出される G/D 比の比較



図 3.9.2.4 表面化学修飾した CNT の XPS スペクトル分析による表面官能基の比較(C)



図 3.9.2.5 表面化学修飾した CNT の XPS スペクトル分析による表面官能基の比較(Si)

3.9.3 CNT クロス製造の今後について

当初目標の CNT 線材 1 km/day を達成し、CNT クロスの製造も達成された。しかしながら、CNT クロス製造には自動装置や機械を使用することが必須であり、現状得られる CNT 線材は手作り であることから、線径制御や断面形状安定性等の克服すべき課題も複数ある。本研究テーマの実 施により CNT 線材製造の原理検証はなされ、基礎的な技術、手技は確立された。課題解決には基 礎技術開発の継続と共に、量産を視野に入れた製造設備への資本(ヒト・モノ・カネ)投資が必 要である。大気中水分と分解反応を示すクロロスルホン酸を安全に取り扱える環境中(例:グロ ーブボックス)で、分散度や濃度向上した CNT/クロロスルホン酸スラリーの流通式製造、張力 調整機構、断面形状安定化のためのダイス機構追加等が挙げられる。得られる CNT 線材の品質を 早く工業製品レベルに押し上げるべく取り組んで行きたい。

4. 委託業務全体の成果

4.1 計画時に想定していなかった成果(副次的成果)や、目標を超える成果

研究開始当初において、シアシックニング現象発現の時間スケールはミリ〜マイクロ秒と予想していた。例えば、自動車やバイクでの衝突時の速度を時速40km(〜11.1m/sec.)と仮定する。 この衝突において人体保護を想定すると、約1cmの塑性変形で衝突エネルギーを吸収緩和する必要があり、つまり約1ミリ秒での構造変化が完了する必要がある。より高速の飛翔体、例えば銃弾の着弾直前速度は数100m/secであり、さらには宇宙塵に至っては1000m/sec以上となるので、より高速の衝突緩和機構が働く必要がある。

本研究では、シアシックニング現象発現に対して第一原理計算や分子動力学を用いた原子レ ベルからの計算シミュレーションを実施し、現象発現機構を調べた。その結果、極端ではあるが 分子結合角の変形を伴うようなせん断応力が与えられると、フェムト秒レベルの時間オーダー で系の急激な粘度変化が起こることが予測された。実際にこの4年間の研究の中で、分子動力学 や系の粗視化を組み合わせ、さらには、ニュートン流体でのナビエ・ストークス理論に基づくマ クロ系と融合させた計算から、シアシックニング現象を発現させる流体の基本的な構造変化が 解明された。特に、本研究ではシリカナノ粒子とポリエチレングリコール(PEG)系で構成さ れるシアシックニング材料が、衝撃吸収材として有効であることを理論と実験から示す事がで きたが、その衝撃吸収緩和の相変化時間は、粒子径に依存しつつも、サブマイクロ秒レベルから の非常に高速の相変化を起こすことが高輝度放射光散乱実験によって立証された。この高速応 答性に基づいて、1500m/sという、非常に高速な飛翔被写体に対する有効な衝撃吸収能力と、被 写体の貫通阻止を達成する耐衝撃緩和材料を実証開発することができた。理論的には、より高速 な時間変化に対応したダラタント現象も起こる事が予測されたために、令和4年度から(研究開 始後2年目から)、ピコ秒レベルでの超高速可視化を実現する事を目標とした新たな目標設定を 行い、フェムト秒レーザーと電子顕微鏡とを組み合わせた超高速可視化技術の開発にも取り組 んだ。

4.1.1 高純度窒素ドープ CNT を用いた繊維化技術の開拓

本研究では、バッチ方式で達成した引張強度 10 GPa をしめす高強度 CNT 繊維の長尺連続製造 をめざし、湿式紡糸法による CNT の連続線維化技術を開発した。超酸である CSA を分散剤として 用いることで、従来の有機溶媒や界面活性剤を用いた水系分散剤よりも CNT を高濃度で液中分 散でき、さらにそのスラリー原液中では CNT 集合体が液晶状態を形成するため、繊維形成過程に おいて高配向紡糸が可能となる手法である。本研究では、CNT スラリーの濃度、送液流路径、送 液速度、流路長(送液時間)、凝固剤の種類(クロロホルム、アセトン)、巻取速度を主要パラ メータとして、連続紡糸条件を探索した。これまでの研究により、CNT スラリーの最大濃度が原 料 CNT の製法に依存した材料特性(単一 CNT の直径、層数、長さ、表面官能基の有無等、初期構 造におけるバンドル数)に依存することが明らかとなってきた。例えば、本研究で開発した CNT を用いた場合、スラリー濃度の上限は約1 wt%(1 wt%を超えると粘稠で流動性が低下)、ベン チマークとして比較検討した e-dips 法で合成した市販 CNT(名城ナノカーボン社製)では約 0.2 wt%である。ケブラーに代表されるアラミド系繊維の湿式紡糸プロセスとの類推から、材料特性 に律速される紡糸パラメータとして「CNT スラリーの高濃度化」が CNT 繊維の高強度化にむけた 連続紡糸プロセスの課題として残っていた。

本研究の最終年度になり、これまで筑波大学と住友電工が共同で取り組んできたヘテロ原子 置換型窒素ドープ CNT (N-CNT)が未ドープ CNT よりも高濃度で CSA に分散可能であることが見 出された(最大 16 wt%まで確認済)。窒素原子は炭素原子と同程度の原子半径を有し、炭素の 六員環ネットワーク構造内の炭素原子と置換できる(図 4.1.1(a))。炭素-窒素原子間の化学結 合状態の違いにより、Graphitic-N(N₆)や孤立電子対を有する Pyridinic-N(N_P)等が知られてい る。N₆型ドープ CNT は n 型伝導、N_P型ドープ CNT は p 型伝導を示すことが理論的に提案されてお り(図 4.1.1(b))、電子輸送特性の観点から興味深い材料である。一方、表面化学の観点から は、炭素と窒素の電気陰性度の違いから局所的な分極が生じるため、CNT のナノ構造を大きく損なうことなく、表面改質できることが期待される。



図 4.1.1 (a)炭素六員環ネットワークに置換した Graphitic-N と Pyridinic-N。(b)N-CNT の構造モデル例。



図 4.1.2 (a) as-grown N-CNT の TEM 像及び(b) SEM 像。

N-CNT は、本研究で採用した CNT の連続合成法である Floating-catalyst chemical vapor deposition (FC-CVD)法で合成可能である。さらに、本研究で開発を進めた高速層流を利用した CNT 合成プロセスは、高品位 N-CNT の合成においても有効であることがわかった (特許出願済) [参考文献 1]。具体的な合成条件を以下にしめす。触媒源であるフェロセン (C₁H₁OFe) 及び補助 触媒のチオフェン (C₄H₄S) を用いることは、本研究における CNT 合成法と同じである。さらに、 N-CNT の合成には窒素源としてピリジン (C₅H₅N) を用いた。上記のプリカーサーを炭素源である エタノール (C₂H₅OH) に溶解し、N-CNT の合成原料とする。この原料液は、キャリアガスである 水素ガス(6 SLM)と共に T=900~1200℃に加熱した反応炉心管内 (ID: Φ 46mm) に導入される。まず、フェロセン及びチオフェンの熱分解により鉄ナノ粒子が形成され、その後に続くエタノール とピリジンの熱分解と伴に、鉄ナノ粒子を触媒として N-CNT が成長する。N-CNT は、主として直径 1~2 nm の単層 CNT であり (図 4.1.2(a))、合成直後の as-grown N-CNT は多数のミクロな集 合繊維 (バンドル) がランダムに配向している (図 4.1.2(b))。後述するように、as-grown N-CNT にみられるバンドル構造は CSA により解繊され、CSA 中に高分散することで、高濃度スラリーが形成される。

窒素原子が CNT 格子内に置換型ドープされていることを実証するため、X 線光電子分光分析 (XPS) を行った(図 4.1.3)。また、N-CNT 合成における高速層流成長法の有効性を調べるため、

合成プロセスにおけるキャリアガス(水素)の流量が窒素ドープ量に及ぼす影響について検討した。図4.1.3(a)は、低流量(1.5 SLM)の水素流通下で合成した N-CNTのN1s-XPS スペクトルをしめす。合成温度900~1100℃において、結合エネルギー400-401 eV 付近に C-N 結合に帰属できる微弱なピークが確認される。合成温度1200℃では、C-N 結合に由来するピークは確認されなかった。一方、高水素流量(6 SLM)で合成した N-CNTでは3種類の C-N 結合に帰属されるピークが明瞭に確認できる(図4.1.3(b))。結合エネルギー401 eV 付近のピークは Graphitic-N、398 eV 付近のピークは Pyridinic-N、403 eV 付近のピークは Pyridine-N-oxide に帰属できる。Graphitic-Nのピーク強度が顕著であることが特徴的である。また、窒素ドープ量は低水素流量合成条件(1.5 SLM)において1 at%以下であり、合成温度の上昇とともに減少する(図4.1.3(c))。高水素流量合成条件(6 SLM)では、窒素ドープ量はいずれの合成温度範囲においても、低水素流量と比較として大幅に増加することがわかった。また、窒素ドープ量は合成温度 1000℃において極大値を示し、1100℃以上では低水素流量条件でみられた傾向と同様にして、合成温度の増加とともに減少する。



図 4.1.3 (a) 低水素流量(1.5 SLM)、(b) 高水素流量(6 SLM) で合成した N-CNT の N1s-XPS スペクトル。(c) N ドープ量と合成温度の関係。

共鳴ラマン分光分析は、CNT の直径に依存した特異な電子構造と電磁波との相互作用を利用し た分析手法であり、CNT の直径・電子構造(金属型・半導体型)・結晶性に関する情報を得るこ とができる。図 4.1.4(a)は N-CNT 及び窒素源を添加せずに合成した未ドープ CNT のラマンスペ クトルをしめす(励起波長:532 nm)。CNT、N-CNT いずれも、1000℃で合成した試料である。 CNT、N-CNT ともに、CNT のラマンスペクトルに特徴的な Radial breathing mode (RBM)、G バン ド(G+及びG-)及び2Dバンドが確認される。また、CNTの格子欠陥やa-Cなどの不純物炭素の 存在によりラマン活性となる D バンド (~1350 cm⁻¹)の強度が低く、いずれの試料も高い結晶化 度をしめす。RBM の振動数から CNT の直径 (d_t)を見積もることができる ($d_t = 248/\omega_{RBM}$)。N-CNT はCNTよりもわずかに小径化しており、共鳴条件において直径は0.9-1.2 nmである(図4.1.4(b))。 さらに、片浦プロットとしてしられる CNT の直径(及び電子構造を反映するカイラリティー)と ギャップエネルギーの関係を用いて RBM を詳細に解析すると、金属型 CNT に窒素がドープされ ていることがわかった。このことは、金属型 CNT の共鳴ラマンスペクトルに特徴的な Breit-Wigner-Fano (BWF)が観察されていることからも示唆される(図 4.1.4(a))。半導体型 CNT への 窒素ドーピングに関しては、光吸収スペクトルから直接的な証拠が得られている(ラマン分光分 析については、他波長レーザーを用いた実験を検討中)。2D バンドの振動数は、ドープ状態(n 型・p型ドーピング)を反映することがしられている。N-CNTは 2Dバンドの振動数が未ドープ CNT と比較してレッドシフトしており(図 4.1.4(c))、これは n 型ドーピングを示唆する結果であ る。図 4.1.5 は、高水素流量で合成した N-CNT の 2D バンド振動数及び XPS 分析から評価した

N_G/N_P比と合成温度の関係をしめす。N_P/N_G比の増加と共に 2D バンドの振動数はレッドシフトする傾向が確認された。このことは、Graphitic-N の相対的なドープ量が増加することで N-CNT が 擬 n 型ドープされた電子状態を形成した結果と考えられる。



図 4.1.4 低水素流量(1.5 SLM))及び高水素流量(6 SLM)で合成した(a)未 ドープ CNT (CNT)及び N-CNT のラマンスペクトル(励起波長:532 nm)。(b) RBM、(c) 2D バンド。



図 4.1.5 高水素流量(6 SLM)で合成した N-CNT の 2D バンド振動数及び NG/NP 比と合成温度の関係。

このように、高品位 CNT の合成技術として開発した高速層流成長法は高品位 N-CNT の合成に も有効であることがわかった。1000℃以上の高温合成により Graphitic-N の相対比率が向上で き、n型ドーピングを誘起することが可能になりつつある。N-CNT は窒素原子が C-N 結合を介し て CNT 格子に埋め込まれているため、ドーパントの分子吸着を利用した従来のドーピング技術 とは異なり大気中における安定性も確保できる利点がある。これらは N-CNT を導電材料や電子 デバイスとして応用する上で重要なファクターであるが、溶液化学の観点からの研究例は極め て少ない。また、窒素ドープ量は 1~3 at%程度であることから、CSA を分散剤とする際の限界濃 度は、N-CNTと未ドープ CNT で同程度であろうと考えていた。そのため本研究の計画時は、N-CNT を繊維化の対象候補には含めていなかった。湿式紡糸法における「CNT スラリーの高濃度化」というニーズがあり、CNT スラリーの限界濃度を探索している中、N-CNT が高濃度で CSA 中に分散 できることが判明した(図 4.1.6)。先行研究を含め、CSA 中における未ドープ CNT の限界濃度 は概ね1 wt%前後である。これに対して、我々が開発した N-CNT は、最大で 16 wt%まで分散可能 であることが見出された。これは想定外の成果であり、CNT の湿式紡糸技術にとって大きな進展 となる。



図 4.1.6 (a) 1 wt%、(b) 4 wt%、(c) 16 wt%の N-CNT スラリー(分散剤: CSA)。

図 4.1.7(a)は、N-CNT 繊維の作製に用いた湿式紡糸システムをしめす。N-CNT 合成はラボスケールで実施している段階であり、N-CNT 繊維の作製には少量サンプルでも紡糸可能な簡易式湿式 紡糸システムを用いた。具体的には、本紡糸システムは N-CNT スラリーを送液するためのシリン ジポンプ、凝固液バスと繊維回収用ボビンから構成される。N-CNT は、スラリー化前に空気酸化 法による a-C 等の不純物炭素の除去及び塩酸処理による残留触媒を除去した後に用いた。本紡 糸システムを用いることで、N-CNT 繊維が数メートル・オーダーで回収可能である(図 4.1.7(b))。



図 4.1.7 (a) 簡易式湿式紡糸システムの概略図。(b) 湿式紡糸法で作製した N-CNT 繊維(ボビン径 30 mm)。

図 4.1.8 は、0.5 wt%~16 wt%の N-CNT スラリーを用いて、簡易湿式紡糸法により作製した N-CNT 繊維の断面 SEM 像をしめす。N-CNT 繊維は、いずれのスラリー濃度においても、同一の紡糸

条件(スラリー送液速度:巻取速度=1:2)で作製した。N-CNT 繊維は、収束イオンビーム(FIB) を用いて切断した後、試料断面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。0.5 wt% N-CNT ス ラリーを用いた場合、断面に多数の空隙が観察され低密度である。N-CNT スラリー濃度が1 wt% 以上では、空隙のサイズおよび空隙数共に明らかに減少することがわかる。また、繊維の断面形 状に着目すると、N-CNT スラリー濃度が2~8 wt%では真円に近い構造を形成するが、さらに高濃 度スラリーを用いた場合は扁平な断面形状となる。



図 4.1.8 異なる濃度の N-CNT スラリーを用いて作製した N-CNT 繊維の断面 SEM 像。

本紡糸条件において、N-CNT スラリー濃度が 2~8 wt%の範囲では、断面形状だけでなく N-CNT の表面配向度においても大幅な向上が確認された。図 4.1.9(a)は、異なるスラリー濃度を用い て作製した N-CNT 繊維の偏光ラマンスペクトルをしめす。ここで、VV 配置は繊維軸に対して平 行入射/平行散乱、HH 配置は繊維軸に対して垂直入射/垂直散乱におけるシグナルを検出したラ マンスペクトルである。単一 CNT はその長手方向に対して強い光学的異方性をしめすことから、 CNT 集合繊維では VV 配置と HH 配置におけるラマンシグナルの強度比 ($I_{W}/I_{HH}: I_P/I_V$ と表記)が、 繊維の表面配向度に対応できる。ここでは、G+バンド (~1590 cm⁻¹) の I_P/I_V 比を用いて表面配 向度を評価した。比較のため、窒素ドープ量の異なる N-CNT 繊維の結果を併せてしめす(図 4.1.9(b) 中の N:C 比は N-CNT 合成原料中の窒素と炭素の原子比をしめす。窒素ドープ量は、 N:C=1:30 が N:C=1:50 よりも多い)。N-CNT 繊維の窒素ドープ量に関わらず、スラリー濃度が 2 wt%を超えると急激に I_P/I_V が増加する (N-CNT (N:C=1:50) の限界濃度は 6 wt%)。N-CNT 繊維 (N:C=1:30) は、スラリー濃度が 8 wt%のとき I_P/I_V が極大値をしめし、未ドープ CNT 繊維と比 較すると、表面配向度が約 2 倍程度にまで向上することが見出された。



図 4.1.9 (a) 異なるスラリー濃度を用いて作製した N-CNT 繊維の偏光ラマン スペクトル (λ =532 nm)。VV (黒):繊維軸に対して平行入射、HH (赤): 繊維軸に対して垂直入射。(b) I_P/I_V (= I_{VV}/I_{HH})と N-CNT スラリー濃度の関係。 比較のため、窒素ドープ量の異なる N-CNT 繊維 (N:C=1:30 及び 1:50)の結果 をしめす。未ドープ CNT の I_P/I_V の範囲も併せてしめす。

 $I_{\rm P}/I_{\rm V}$ は8 wt%を超えると減少傾向となるが、この濃度領域は繊維の断面形状が真円から崩れる濃度領域とも対応するため(図 4.1.8)、高濃度 N-CNT 分散液に適した現有の湿式紡糸システム及び紡糸条件の再チューニングが必要であり、今後の課題である。

図 4.1.10(a)は、N-CNT 繊維の密度と紡糸に用いた N-CNT スラリー濃度の関係をしめす。N-CNT (N:C=1:30)のスラリー濃度の増加と伴に密度は緩やかに増加していき、スラリー濃度 12 wt% 以上を用いた場合は、N-CNT 繊維の密度は約 1.9 g/cm³となり *sp*²カーボン系材料としては理想値 に近い(参考:1.3 g/cm³ for SWCNT. 2.3 g/cm³ for Graphite)。



図 4.1.10 (a) N-CNT 繊維の密度及び(b) 引張強度と紡糸に用いた N-CNT スラリーの濃度 との関係。

引張強度においても、スラリー濃度1 wt%から12 wt%にかけて増加することが確認された(図 4.1.10 (b))。置換型窒素原子は格子欠陥として振る舞う可能性があり、N-CNT 単線としては 機械特性の低下が懸念点として挙げられるが、集合繊維の強度において大きな問題とならない ことを示唆する結果である。我々の実施したベンチマークでは、市販されている CNT 繊維におい て米国 Dexmat 社が先導を切っており、その引張強度は 1~1.5 GPa である(2024 年 3 月時点 [2])。本研究では、バッチ式処理 CNT 繊維では引張強度 10 GPa(最大)、開発した連続紡糸法 では長尺 CNT 繊維で引張強度約2 GPa を実証した。これらの結果を踏まえると、N-CNT 繊維が安 定して引張強度 3.2 GPa を発現することは特筆すべきことといえる。このように、窒素ドーピン グにより高濃度スラリーが形成できることは、CNT の湿式紡糸プロセスの改善に対する寄与が大 きく、当初我々が想定していた電子輸送特性だけでなく、軽量高強度線開発においてもキー・マ テリアルとなりうる。今後、紡糸プロセスの最適化を進めることで、さらなる強度向上の実現が 期待される。

参考文献

[1] Z. Li et al., Appl. Phys. Express, 16, 095001 (2023).[2] https://dexmat.com

4.1.2 窒素ドープ CNT を用いた高滑り応力の実現

前節の研究過程で直径が 2 nm 以下かつ単層の高品質な窒素ドープカーボンナノチューブ (NCNT)の合成に成功した。本研究では、3.3節で記したように in-situ 引張試験用ホルダーを 作製し、CNT 間の滑り応力について透過型電子顕微鏡(TEM)内で CNT 単線同士の滑りに着目し た引張試験が可能となった。そこで、我々の合成した NCNT とドープ無し CNT との滑り特性の違 いについて評価を行った。これまでに報告のある NCNT はほとんどが多層かつ 5 nm を超える直 径であり、細径かつ単層の NCNT の機械的特性評価例はほとんどない。そのため、本手法を通し て得られる NCNT の機械的特性評価は学術的に重要なだけでなく、高強度線材化指針を提供し、 CNT の線材応用へ貢献することができる。

実験による NCNT 滑り応力計測

NCNT は 4.1.2 節で記した手法で合成し、反応炉から取り出し精製処理を行わずに in-siteuTEM ホルダーに装着し使用した。まず、3.3.4 節で示した方法で不純物がほとんど存在しない NCNT 単線同士を接触させた。その後、NCNT 同士の滑り試験を行った(図 4.1.11(a))。NCNT の滑り特性はドープ無し CNT と類似しており図 4.1.11(b)に示す滑り特性において鋸状のスティック・スリップ挙動が現れた。これは、今回の試験で使用した NCNT はグラファイト状窒素の配置が支配的であり、純粋な CNT と同様の vdW 相互作用が促進されたためと考えられる。しかし、プローブ移動量 23 nm 以上の領域で Meijo CNT#1 では動摩擦で滑る領域が観察されたのに対して、NCNT は、試験したすべてのサンプルで一貫してスティック・スリップ現象を示した。さらに、図 4.1.12に示すように、接触長さの変化に伴う最大スティック・スリップ力の変動は、CNT よりも NCNT の方が有意に小さかった。すべり力のばらつきは、CNT のカイラリティの不均一性に起因すると考えられる。しかし、NCNT のすべり力のばらつきは、窒素ドーパントによる特異な電荷状態が、カイラリティによる凝着力よりも NCNT 間で支配的に作用することによって小さくなった可能性がある。これらの説明は推測に過ぎないが、カイラリティと表面電荷状態の相互作用は、ナノ構造材料の機械的挙動を決定する上で重要な役割を果たすことが示唆された。



図 4.1.11 NCNT の in-situ 引張試験。(a) NCNT 引張試験時の TEM 像。(b) NCNT と名城 CNT の滑り特性。



図 4.1.12 二本の CNT の接触長と最大滑り応力の関係。

実際に FCCVD 法によって合成された CNT と NCNT の表面は、精製処理を行わない限りアモルファスカーボン(a-C)を含む不純物で本体が覆われている。これらの不純物は CNT 束の強度に大きな影響を与える。3.3 節と同様にして不純物を含む NCNT バンドルの滑り過程を調べた。滑り試験に使用した典型的な NCNT バンドルを図 4.1.13 に示す。図 4.1.14(a)は、CNT および NCNT 束の滑り力特性を示している。接触長が 95 nm と長い CNT 束は、接触長が 45 nm と短い CNT 束 (15.8 nN)よりも強い最大滑り力(28.0 nN)を示した。図 4.1.14(b)に示すように、CNT と同じく接触長が長いほど、最大滑り応力が増加する傾向が NCNT バンドルでも観察された。しかし、バンドル間の接触長が同程度の場合、NCNT は CNT よりもやや大きい滑り応力を示した。図 4.1.15 に示すバンドルの応力歪み曲線からは CNT バンドルと NCNT で最大滑り応力はそれぞれ 15.9 nN と 18.6 nN であり、最大歪みは CNT バンドルと NCNT バンドルでそれぞれ、0.10、0.07 であった。また、最大滑り応力に NCNT バンドルの断面積を割って得た引張破断強度は約 10 GPa であった。



図 4.1.13 典型的な NCNT バンドルの滑り試験の様子。NCNT バンドルの接触長 が(a)42 nm、(b)88 nm の場合。



図 4.1.14 CNT バンドルと NCNT バンドルの滑り特性。(a) プローブ移動量と滑り応力の関係、(b) 二本の CNT バンドル接触長と最大滑り応力の関係。



図 4.1.15 代表的な名城 CNT と NCNT の滑り応力-歪み曲線。

さて、窒素ドープした炭素材料はドーパント近傍に電荷集中を引き起こし、触媒活性を変化さ せることが知られている。CNTバンドルへの電子線照射によりCNTバンドル内部の滑りを抑制し、 滑り応力が増加したことを3.3節に記したが、NCNTバンドルで同様のことを行った場合、バンド ル間の共有結合励起が促進し強固な線材として利用できる可能性がある。そこで、NCNTバンドル に対して、80 kVの電子線照射量と滑り応力依存性を取得した。

図4.1.16 は、電子線照射量による滑り力の変化を示している。CNT も NCNT も、電子線照射 量が増加するにつれてすべり力が増加する傾向を示した。図4.1.16(b)の点線は、電子線照射に よるすべり力の増加 を示しており、その傾きは CNT で 0.37(mN/e)、NCNT で 1.49(mN/e)であ った。NCNTの勾配はCNTの勾配の約4倍であり、電子線照射によるスリップ力の増加が顕著である ことを示している。なお、電子線照射試験の前後で、明瞭な炭素析出は観察されなかった。図 4.1.14で得られたデータは、電子線照射量を制限し、その影響を除去して得られたものであり、 NCNTとCNTのすべり応力の特性に大きな差は見られなかった。しかし、図4.1.16に示すように電 子線照射量を増やすとNCNTとCNTでは滑り応力増加の程度に大きな差が生じることが脇らかとな った。これらの結果は、CNTに窒素原子を組み込むと、電子線照射によってC-C共有結合が形成さ れやすくなり、CNT間のスリップ力の獲得に有利に働くことを示唆している。

ここで、バンドル界面に照射された電子数のうち、共有結合の架橋に寄与する電子数の割合を 推測する。近似直線の傾きから、長時間の電子線照射によって応力が12 nN増大する場合、界面 に照射された総電子量は2.6×10⁷個と算出される。後述のMDシミュレーションによって共有結合 本数と滑り応力の関係の計算結果から、12 nNの滑り応力はCNTバンドル間に共有結合が9つ形成 されていることに相当する。すなわち、CNT界面に照射される2.6×10⁷個の電子のうち、約 3.5×10⁻⁵%が共有結合の架橋に寄与するという概算になる。



図 4.1.16 NCNT バンドルの滑り応力と電子線照射量の関係。(a)電子線照射量 依存性を調べて NCNT バンドルの TEM 像、(b) 照射電子数と最大滑り応力の関係。

理論的なNCNTへの炭素吸着エネルギーの検討

CNTにN原子をドープすることにより、表面の反応性が高くなった結果が実験で得られた。この 事実はCNT間の結合を強くする可能性がある。それを受けて、以下のシミュレーションを実施し た。CNT間の摺動の実験のアモルファスカーボンが堆積した状況では、藤田研究室でFCCVDで合成 したNCNTの方がMeijoCNTと比べて接触の長さ依存が大きいことが観察されている。すなわち、a-CとCNTの間の共有結合をNCNTの方が作りやすいという可能性を意味している。これはCNTへのN 原子ドープにより表面の反応性が窒素を含まないCNTより高くなっている事を示唆している。こ こでは、その起源を調べるため、NCNTの表面の反応性の影響を密度汎関数方に基づく第一原理計 算で調べた。 計算にはquantum espressoコードを用い、分子吸着で重要になる vdW力をより正確に記述で きる非局所的なvdW-DF2-B86R汎函数を用いた。軸方向に4倍のスーパーセルのカイラリティが (12,12)のCNTを用いた。NCNTのモデルとして、2つのC原子をNで置換したものを用いた。このpCNT とCNTに対して、-CH3基,-tBu基,C,C2ダイマーを吸着させて吸着エネルギーの変化を調べた。 吸着エネルギー, E_{ads} ,は

 $E_{ads} = E_{CNT+mol} - E_{CNT} - E_{mol},$

で定義し、低い値でより強く吸着することを意味する。ここで、*E_{CNT+mol}, E_{CNT}, E_{mol}*はそれぞれ吸着物付きのCNT,吸着物なしのCNT,吸着物の全エネルギーである。吸着物の全エネルギーは、スピン偏極した計算による孤立したそれら原子種の全エネルギーを用いた。

得られた吸着エネルギーの結果を表、および図4.1.17に示す。図4.1.18に得られたNCNTの場合 の構造を示す。 吸着エネルギー自体は吸着物のエネルギーの選定に依存するため、これらの値 ではなく、NCNTとpCNTの間の差を議論するのが相応しいと考えられる。NCNTの吸着エネルギーが、 吸着物によらず低くなっているのがわかる。これはNCNTの方が表面の反応性が高くなっており、 アモルファスカーボンが堆積したときに共有結合を作りやすくなっている事を意味している。 そして、NCNTとpCNTの間に見られた2本のCNTの引っ張りの長さ依存の起源を説明することがで きる。

密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いてCNTへのN原子ドープによる表面の反応性の変化を調べた。いくつかの炭素原子種をCNT表面に吸着させた吸着エネルギーの変化から、NCNTおいて表面の反応性が高くなっていることが確認された。これはCNT間の摺動の実験において、NCNTでより強く接触長さ依存が見られていることを定性的に説明するものである。

$E_{ m ads}$ (eV)	NCNT	pCNT	Difference
-СНЗ	-3.542	-1.172	-2.370
-tBu	-2.625	-0.643	-1.982
С	-7.527	-6.633	-0.893
C2	-6.908	-5.904	-1.004

表4.1.1 NCNT, pCNTでの炭素原子種の吸着エネルギーとその差。




図4.1.17 pCNT, NCNTへの炭素原子の吸着エネルギー。



図4.1.18 NCNTへのCの吸着の構造。(a) C, (b) C2, (c) CH3, (d) tBuの軸方 向の横からの図、およびそれらの拡大図。吸着した炭素原子は紫で、CNT中の 炭素は茶色で表示している。

まとめ

以上の実験的・理論的検討から、NCNTは、電子ビーム照射の結果、周囲のa-Cとの共有結合によって互いに架橋を形成することが明らかになった。この結合により、実質的な滑り抵抗が付与

される。2つのCNTの接触環境に不純物がほとんどない場合、vdW相互作用とAB積層接着によりス ティック・スリップ現象が起こる。しかし、CNTの周囲にa-Cが存在すると、スリップ現象後に完 全に分離する。スリップ力は、NCNTとCNTの電子ビーム照射とともに増加した。電子線照射によ るすべり力の増加は、NCNTの方がCNTよりも約4倍大きかった。この差は、DFTを用いた炭素吸着 エネルギー計算によって裏付けられたように、NCNTでは共有結合が励起される確率が高いため に生じたと考えられる。これらの結果は、CNTとNCNTの間のスリップメカニズムが、電子ビーム 照射によって誘起される表面状態や架橋形成によって大きく変化することを示している。これ らの結果は、新しいCNT繊維の設計と合成に貴重な指針を与えるものである。

4.1.3 超高速 SEM による高速デバイス動作検証

3.1節及び3.2節における理論的シアシックニング現象に関する検討からピコ秒スケールの時 間でシアシックニング現象が生じることが示唆された。この、ピコ秒スケールで生じる高速なシ アシックニング現象は分子の絡まりや分子結合角の変動などに起因するものであることが計算 から示されており、実験的に分子スケールのミクロな現象を明らかにするためには、電子顕微鏡 を用いた時間分解観察が適している。そのため、3.3節に記したように、筑波大学では時間分解 能を有した電子顕微鏡観察技術の開発に取り組んできた。研究を実施する過程で、シアシックニ ング現象のような機械的挙動を直接観察するには至らなかったが、試料の電位や電荷移動を可 視化する技術としてさらなる高感度化を実現する世界最先端の時間分解能と感度を実現する手 法として発展させることが見込まれる成果が得られた。

光学系の構築

電子デバイス表面電位を高感度に撮像するために、3.3節で記した超高速時間分解SEMをベース に二次電子信号のロックイン検出を行った。図4.1.19に光学系を示す。フェムト秒レーザーはポ ンプ用とエミッタ励起用の二つの光路にそれぞれ1:10の強度比に分割した。電子銃エミッタは タングステン製で仕事関数は4.5 eVである。エミッタ励起のレーザーはタングステンエミッタ の仕事関数275 nm以下の波長で入射する必要があり、BBO結晶を2枚用いて257 nm (4.8 eV)の 第四次高調波に波長変換した。BBO結晶とは二次の非線形効果によって入射波の二倍の周波数の 光を発生させる非線形結晶である。結晶を通過した光には変換される前の周波数の光を含むた め、プリズムによって分離した。ポンプ用のレーザーはBBO結晶を通過させ、試料として用いる GaAs半導体を励起可能な515 nmの波長に変換した。



図 4.1.19 SUEM 光学系

ポンプ光は図4.1.20に示す光路によって遅延時間を調節した。ディレイステージでレーザーが 試料に到達するまでに経由する光路長を変化させることで、プローブとの遅延タイミングを8 ns の範囲で調整することができる(図中右下の光路)。レーザーが長距離飛来をする場合、レーザ 一径の二乗に反比例したレーザー径の拡大が問題となる。レーザー径拡大を防ぐため、遅延用光 路の前にビームエキスパンダー (BE)を設置した。ディレイステージにはリトロリフレクター (RR)を二つ設置し、ステージの移動によるレーザー位置の変化を抑えた。レーザーはディレイス テージを経由した後、垂直なミラーによって同じ光路を逆向きに進み、ファラデーローテーター (FR)による偏光の45度回転を二回受けることで、偏光ビームスプリッタ (PBS) 1で分離される。 FRは光の入射方向に対して一定の方向へ45度偏光を回転するため、往復してきた光の偏光を90 度回転させることが可能である。電気光学変調器(Electro Optic Modulator: EOM)とはポッ ケルス効果を用いた偏光回転素子である。内部の結晶に電圧が印加されると、複屈折性によって 結晶を通過する光の偏光が変わり、偏光を90度回転させることが可能である。EOMに電圧が印加 されている状態の場合、EOMを通過したレーザーはPBS2で反射し、ディレイステージよりも十分 長い光路を通る。



図 4.1.20 光学遅延光路とチョッパー用の光学系

図4.1.21はロックイン検出の機構の模式図である。フェムト秒レーザー筐体からレーザーパル ス発振と同期した200 kHzのトリガー信号をディレイジェネレーター(DG645、Stanford Research Systems) に入力した。DG645ではパルスの発射と同期した100 kHzの矩形波を生成した。生成さ れた矩形波は500 ns間オンとなるように設定してあり、レーザーパルスがEOMを通過する間EOM を起動させた。また、上記の100 kHzの信号を分岐させ、参照信号としてロックインアンプ(SR860、 Stanford Research Systems)につなげた。SEMの二次電子検出器の出力端子をSEM本体の基板か ら分岐させて、ロックインアンプに接続し、測定信号とした。ロックインを通した信号はSEM基 板の反射電子検出器信号の取り出し口に戻すことで、SEM-PC内で画像を作成した。SEM-PCの二画 面表示機能を用いることで、通常のSEM画像とロックイン信号を用いて生成した画像を同時に生 成・表示できる。



図4.1.21 ロックイン検出の機構

ロックイン検出器は参照信号と同じ周波数の信号を取り出すことができる。二次電子信号に は、外来光やレーザーの試料室内での散乱光、レーザーやプローブの強度ゆらぎ、振動による位 置ずれなどによるノイズが含まれる。200 kHzの間隔で出力されるプローブ信号に対して、我々 はポンプレーザーの到着時間を100 kHz、すなわちプローブ信号に対して二回に一度大幅に遅ら せる仕組みで、求めたい信号である励起された試料におけるプローブ信号が100 kHzで出力され るようにした。図4.1.22(a-d)は二次電子信号と角周波数の信号成分の例である。図4.1.22(d)で 表される信号は由来の異なる各周波数成分の和で表現できる。すなわち図4.1.22(a)の低周波バ ックグラウンドノイズ信号、図4.1.22(b)の100kHzで照射される変調されていないポンプ光によ る試料の輝度変化信号、図4.1.22(c)の200 kHzで照射されるプローブ電子による試料の構造由 来の信号である。ロックインアンプの参照信号に100 kHzを入力することで、ロックインアンプ は図4.1.22(b)の信号のみを計測する。図4.1.22(b)の信号は励起されていない試料に対する励起 された試料の二次電子変化分のみを含んでいるため、ロックイン出力信号にはノイズだけでな く、構造因子も含まれておらず、試料の正味の励起変化のみ出力する。



図4.1.22 ロックイン検出の仕組み(a, b, c)二次電子信号に含まれる角周波数成 分の信号の例として、それぞれ低周波(<10 kHz)ノイズ成分・100 kHz成分・200 kHz成分。(d)図(a, b, c)を含む二電子信号の例。(e)ロックイン参照信号。

時間分解測定を行うため、ポンプパルスの照射によって局所的な電位が変化する試料を作製 した。まず基板にはGaAs基板を用いた。GaAs基板にリソグラフィを用いて電極パターンを書き込 み、金と定着用のクロムをそれぞれ50 nmと3 nmの厚さでスパッタした。電極の幅は10 µmであ り、アノードとカソードの距離は最も近い部分で100 µmとした。(図4.1.23(a),(b))左右に電 圧をかけることでコンデンサとして機能する。実験では25 Vの電圧を印加した。中心から十分離 れた場所から導電性接着剤で銅線につなぎ、BNC端子によってSEM試料室内部の外部接続用端子 へつなげる。電圧印加には直流電源装置(LW-K3010D、Longwei)を用いた。3.3節に記した実験 により、SEM上では負電圧でのみコントラスト変化が大きく生じることがわかっているため、ア ノード側を接地して電圧をかけた。ポンプ光は画像上で照射位置が分からないため、電極間の抵 抗値を測定しながらポンプの照射位置を動かし、抵抗値が最も小さくなる位置を電極の中央に 照射されているものとした。



図4.1.23 GaAs電極試料 (a) 試料の光学電子顕微鏡画像 (b) 試料の断面模式図

ロックイン検出法を用いた超高速時間分解SEM像撮影

撮影は遅延時間幅400 psで、負の遅延時間から5 psずつ増やし、各遅延時間でのSEM像とLockin画像を撮影した。図4.1.24(a),(b)はそれぞれ同遅延時間で撮影したSEM画像とロックイン画像 である。遅延時間はポンプ励起直後の正の遅延時間であるため、ロックイン画像では励起によっ てカソードが暗くなったことを示す黒いコントラストが確認できる。また、ロックイン画像では SEM画像に映っている横線ノイズがカットされていた。



図4.1.24 ロックイン検出器によるノイズ削減効果の比較。(a)SEM像。(b) 図(a)と同遅延時間におけるロックイン画像、励起によるカソード周囲の輝度 変化が表示されている。

図4.1.25(a)は各遅延時間の画像に対して図4.1.25(b)で表したカソード上の枠線(縦 250 pixel、横 20 pixel)内の画素平均をプロットしたグラフである。時間原点は先行実験と同様の 手法を取り、ロックイン画像から計算したカソードの輝度変位(図4.1.25(b))にシグモイド関数 をフィッティングしたものの中心を取った。



図4.1.25 ロックイン画像上のカソード輝度変化の時間分解。(a)横軸が遅延 時間、縦軸がカソード輝度のグラフ。(b) τ = 200 psのロックイン画像と(a)の プロットに用いた画像領域。

図4.1.26は図4.1.25(a)の矢印で示した各遅延時間でのSEM画像とロックイン画像である。図 4.1.26(a)から(e)のSEM画像にかけて電位の低下と充電が起こっている。図4.1.26(i)の負の遅延 時間でのロックイン画像には何も映っていない。これは、負の遅延時間領域ではポンプが照射さ れていないためにコントラスト変化が生じていないことを示しており、正常にロックイン信号が 表示されていることがわかる。図4.1.25(a)と図4.1.26(i)から、カソードはポンプによる励起後 200 psでポンプ照射前の電位に戻っていた。しかし、図4.1.26(j)の画像からわかるように、カソ ード-GaAsの境界付近では200 psの観測においても暗い領域が残っていた。



図4.1.26 各遅延時間におけるSEM像とロックイン画像。(a)(b)(c)(d)(e)遅延 時間-50, 0, 50, 100, 200 psでのSEM画像。(f)(g)(h)(i)(j) 遅延時間-50, 0, 50, 100, 200 psでのロックイン画像 (明暗は直接SEM画像での変化量に 対応する。)。

図4.1.27(a)は各遅延時間の画像に対して図4.1.27(b)で示した領域内の輝度平均をとったプ ロットデータ(実線)と、200 ps以降のグラフの予想(点線)である。本実験装置は200 kHzで ポンプ光の照射とプローブ電子の計測を繰り返しているため、一度ポンプ光が照射された後、次 の照射タイミングである50 µs以内に初期状態の輝度に戻ることが予想できる。(a)のグラフの 比較から、GaAsと電極の境界付近の輝度は励起後に大きく低下し、カソードよりも長い時定数で 回復することがわかる。(c)のグラフは、遅延時間-50 psのSEM像(d)と、遅延時間200 psのSEM像 (e)の各カソード-GaAs境界付近での水平方向輝度プロットである。境界付近の輝度を比較する と、励起前の画像ではカソードからGaAsの表面にかけて数µmオーダーの輝度勾配が存在し、励起 後にはGaAsの領域では勾配がほとんど確認できない。一般にショットキー接合と呼ばれる金属 とn型半導体の接合面では、金属のフェルミ順位と半導体の伝導体電子のエネルギー差によって 電荷の移動が起こり、平衡状態に達すると半導体側には空乏層と呼ばれるキャリアの存在しな い領域が生成される。空乏層では電子の移動を妨げる障壁が生じる。空乏層幅xaは次の式(4.1) で表される。

$$x_d = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s\varepsilon_0(\varphi_D - V)}{qN_d}}$$
 $\ensuremath{\mathbb{K}}(4.1)$

 ε_s は半導体の比誘電率、 ε_0 は真空誘電率、 φ_D はショットキー障壁の高さ、Vは正のバイアス電 圧、qは素電荷、 N_d は半導体のドナー濃度である。順バイアスI-V特性および逆バイアスC-V測定 を用いた実験によって、ドナー濃度2.50 × 10¹⁵ cm⁻³、バイアス電圧0VでのNドープGaAsと金属の 接合面ではショットキー障壁が0.80 eVになり、GaAsに0.68 µmの空乏層ができることが知られ る[1]。本研究で用いたGaAsのドープ成分が不明であるため、NドープGaAsであると仮定すると、 励起前の境界付近の輝度勾配は空乏層による電位勾配であると考えられる。カソードに-25Vが 印加されている時、式(4.1)から5.1 µmの空乏層幅が予想され、実際のSEM像の境界付近での勾配 幅とおおよそ一致する。また、GaAsに4.8 eVの光を照射することで、GaAs内には励起されたホー ルとキャリアが生成される。生成されたホールは直ちに電極界面から流れ込む電子と結合して 消滅し、空乏層内にはキャリアのみが存在する状況になる。電極付近のGaAs内でのキャリア濃度 の増加により、実効的にGaAsのドナー濃度 N_d が増加したと考えると、式(4.1)より空乏層幅は減 少する。結果SEM画像ではGaAsと電極の境界付近における輝度勾配幅が小さくなり、実際に図 4.1.26(e)の状況と一致する。また、境界付近に取り残された電子のキャリア寿命は数ナノ秒ス ケールであるため[2]、カソードの輝度よりも回復が遅れたと考えられる。

以上の実験結果から、EOM変調を用いたロックイン検出法を我々の開発した超高速時間分解SEM に組み込むことで、半導体化合物表面で生じる空乏層の変化を可視化することができた。本手法 は50 ps程度の時間分解能とサブマイクロメートルスケールの空間分解能を有している。これら の時空間分解能の制限は主に空間電荷効果に起因しており、繰り返し周波数をさらに高めるこ とで時間分解能・空間分解能の両方を向上させていくことが可能である。本技術を発展させてい き、将来的には現在主流の5 GHz帯で動作するデバイスを超え、さらなる高速デバイスや微細化 デバイスの動作メカニズムについて可視化し理解する手法として用いられることを期待する。



図4.1.27 電極近傍での輝度の時間変化と対応するSEM像。(a) 横軸が遅延時 間、縦軸がそれぞれカソードとカソード-GaAs境界付近での輝度平均プロット (b)遅延時間200psにおけるロックイン画像と図(a)プロットに用いた画像領域 (c) -50 psと200 psのSEM画像における、カソード-GaAs境界付近での水平方 向輝度プロット (d)(e)遅延時間-50 psと200 psのSEM画像と図(c)のプロット に用いた画像領域。

参考文献

- [1] M. K. Hudait, S. B. Krupanidhi, 'Interface states density distribution in Au/n-GaAs Schottky diodes on n-Ge and n-GaAs substrates', *Mater. Sci. Eng. B*, 87, 2, 141-147, 2001.
- [2] Yicun Chen, Haiming Lu, Tianshu Lai, 'Individual contribution of electrons and holes to photocarrier-induced bandgap renormalization in intrinsic bulk GaAs', J. Appl. Phys. 128, 115704, 2020.

4.2 研究課題の発展性(間接的成果を含む)

本研究の本来の目的は、高速飛翔体衝突に対する卓越した衝撃吸収能力を有する材料を創出 することであり、その応用は例えば防弾チョッキ、宇宙服、宇宙船(ステーション)外壁などが 想定される。さらに、衝撃吸収材を保持するための母材として高強度CNT繊維を開発し、CNT クロス材の開発を実施した。このような高強度繊維は高張力鋼の代替えや、宇宙エレベーター用 軽量高強度線材などの応用が想定される。さらには、衝撃に対する粘度変化や弾性変化が非線形 で応答するために、最近では義手義足などの医療機器、ロボット関節機構などへの新しい衝撃吸 収材料としても着目されつつある。

また、本研究における衝撃吸収機構発現機構であるシアシックニング現象自体が極めて高速 応答することが判明し、これらの高速現象を可視化して捉えるために、フェムト秒(fs)レーザ ー励起によるfs秒電子波パルスの生成と、この高速電子パルスを用いた超高速電子顕微鏡技術 も発展させて現象可視化に取り組んだ。結果的には、シアシックニング機構は、局在電荷や局在 電場の効果というよりは、分子やナノ剛体での散乱過程で発生する現象であることが判明した ために、電荷移動に伴うシアシックニング現象という画像取得には至っていない。しかし、この 超高速電子顕微鏡可視化技術で実証した50ピコ秒レベルでのG a A s 上での高速の電荷や電場 の変化が可視化を実証できた。この高速可視化技術は、次世代の高速通信技術B5G(Beyond 5 G)の研究で、超高速デバイス動作を客観的に可視化・評価することが可能となり、大いに役に 立つと期待される。実際に総務省のB5Gプロジェクトにも参画しながら、継続的に技術開発を進 めている。

さらに、本研究プロジェクトでは規模粘弾性シミュレーション技術を開発し、第一原理からMD 計算を粗視化してマクロ系での粘性計算が可能となった。この計算技術を用いて、令和6年度か ら開始される装備庁プロジェクト「窒素ドープCNTの基礎物性解明と高導電性高強度ワイヤ材料 開発」でカーボンナノホーンを応用した超潤滑材の開発プロジェクトにRISTグループが参画す ることになった。本研究での成果のさらなる発展的応用が期待される。

4.3 研究成果の発表・発信に関する活動

本研究プロジェクトでは、研究開始当初から、国際学術会議、国内学術会議を通した積極的な 情報の発信に努め、7.1で示すように国際会議17件、国内会議53件の発表を行っている。特に高 性能CNTの合成と繊維化技術では、Aalto大などとの国際的な研究協力を進めた。また、本研究は 大学での受託研究という研究環境もあり、5年間で本プロジェクト関連の研究を通して学士8名、 修士名17名、博士2名の学位取得に貢献する人材育成を行った。

5. プロジェクトの総合的推進

5.1 研究実施体制とマネジメント

まず、参画3機関の連絡会を月曜meetingと称して毎週月曜日に開催し、研究の進捗状況を報告するとともに、研究の進展に伴って発生した新しい課題や解決策について討議した。 これらの報告内容データは、Teams内の共有フォルダに保存し、プロジェクト参画者で情報共有 をおこなった。さらに議事録を作成して、重要な学術情報や主要な測定結果を共有して研究の推進を図った。また、3機関で分担して担当する研究項目のうち、相互に関係の深い研究課題については、担当者間で随時個別の打合せを行った。

令和2年度

毎週月曜日	Pj月曜ミーティング	TeamsによるWEB会議	年間36回実施
令和3年度			
每週月曜日	Pj月曜ミーティング	TeamsによるWEB会議	年間42回実施
令和4年度			
毎週月曜日	Pj月曜ミーティング	TeamsによるWEB会議	年間40回実施
令和5年度			
毎週月曜日	Pj月曜ミーティング	TeamsによるWEB会議	年間35回実施

また、本研究プロジェクト推進においては、関連学術分野から4名の推進委員に依頼して、年 4回の推進委員会を開催した。さらに、研究の成果の学術誌への投稿、国内国際会議での口頭発 表を積極的に奨励し、学術データの発振に努めると同時に、nano tech 展で試作デバイスの展示 を含む、ポスター展示を行なって研究成果の普及に努めた。また、本プロジェクトにおけるCNT 合成技術が評価されNT2024国際会議での招待講演を行う予定。事務手続きなどの業務管理につい ては、各研究機関それぞれに研究員とは異なる担当者を設け、3者間の情報連携・調整を行うこ とで適切な実施を図った。また、研究代表機関では、本事業を実施する実験室及び実験データの 解析等を行う執務室の扉に静脈認証による入退室管理システムを整備し、関係者以外の入室を 制限することにより、情報管理を徹底した。

5.2 経費の効率的執行

経費の執行に当たっては、必要性を十分に検討し、本事業を実施するために過不足のないよう 努め、代表研究機関及び分担研究の2機関それぞれの社内規則に沿って実施した。物品の調達に おいて、高額の取引の際には相見積を取得し、価格を比較して入手するよう努めた。特に、代表 研究機関では、特命理由のある場合を除き、全ての物品について、販売業者2社以上より相見積 を取得し、価格の比較を行い、最も安価な金額を提示した業者から購入して、経費を極力効率的 に執行するよう努めた。

6. まとめ、今後の予定

本研究プロジェクトを推進したことで、シリカ・PEG系シアシックニング現象を用いた耐衝撃 吸収材量が優れた特性を示すことが判明した。一方で、この材料を、構造材料ならびに衝撃吸材 料として一般利用が可能になるためには、より大量の高品位CNT繊維を製造する必要がある。そ こで、住友電工支援に基づいて筑波大学内に高機能CNT研究寄付講座を設置するとともに、アー ルト大との国際研究協力体制を構築してCNT線材の応用技術を研究継続することになっている。

また、NEDOおよび、装備庁研究推進支援制度に新たな実用化テーマとして応募し、研究発展に 努めていく予定である。

7. 研究発表、知的財産権等の状況

7.1 研究発表等の状況

種別	件数
学術論文	11件
学会発表	70件
展示・講演	1件
雑誌・図書	4件
プレス	1件
その他	該当なし

7.2 知的財産権等の状況

発明の名称	発明者	出願	出願番号	出願	出願国	登録番
		登録	(出願日)	区分		号(登
よ ギントノエ	苏大生之	区分	件: 西西のへの1	코슈		球日)
カーホンナノナ	滕槑利彦, 山工士士	出限	守順2021-	国内	日本	
ユーノ集合級の	山下人之,		137322			
製造方法及び刀	小野不怕熏,		(2021/08/25)			
ーホンナノナュ	大 人保総一 郎,					
ーフ集合線製造	日万威,					
装置	滕田冯一					
カーボンナノチ	滕森利彦,	出腺	特願 2021-	国内	日本	
ューブ集合線の	山下大之,		137323			
製造方法及びカ	小野木伯薫,		(2021/08/25)			
ーボンナノチュ	大久保総一郎,					
ーブ集合線製造	日方威,					
装置	藤田淳一					
カーボンナノチ	藤森利彦,	出願	特願2022-	国内	日本	
ューブ線材の製	井上寛隆,		196278			
造装置およびカ	小野木伯薫,		(2022/12/08)			
ーボンナノチュ	日方威,					
ーブ線材の製造	大久保総一郎,					
方法	藤田淳一					
カーボンナノチ	藤森利彦,	出願	PCT/JP2022/03	PCT		
ューブ集合線の	山下大之,		1196			
製造方法及びカ	小野木伯薫,		(2022/08/18)			
ーボンナノチュ	大久保総一郎,					
ーブ集合線製造	日方威,					
装置	藤田淳一					
カーボンナノチ	藤森利彦,	出願	PCT/JP2022/03	PCT		
ューブ集合線の	山下大之,		1197			
製造方法及びカ	小野木伯薫,		(2022/08/18)			
ーボンナノチュ	大久保総一郎,					
ーブ集合線製造	日方威,					
装置	藤田淳一					

カーボンナノチ	藤森利彦,	出願	PCT/JP2023/04	PCT		
ューブ線材の製	井上寛隆,		3814			
造装置およびカ	小野木伯薫,		(2023/12/07)			
ーボンナノチュ	日方威,					
ーブ線材の製造	大久保総一郎,					
方法	藤田淳一					
カーボンナノチ	藤森利彦,	登録	201980085896.9	国外	中国	ZL201980
ューブ、カーボ	日方威,		(2019/12/26)	国別		085896.9
ンナノチューブ	大久保総一郎,					(2024/01
集合線、カーボ	大塚順,					/02)
ンナノチューブ	藤田淳一					
集合線バンドル						
の製造方法及び						
製造装置						
カーボンナノチ	日方威,	登録	17/433019	国外	アメリカ	11866330
ューブの製造方	藤森利彦,		(2020/02/18)	国別		(2024/0
法、カーボンナ	大久保総一郎,					1/09)
ノチューブ集合	大塚順,					
線の製造方法、	藤田淳一					
カーボンナノチ						
ューブ集合線バ						
ンドルの製造方						
法、カーボンナ						
ノチューブ製造						
装置、カーボン						
ナノチューブ集						
合線製造装置及 						
びカーホンナノ						
ナューフ集合線						
バンドル製造装						
	故大司文	7% A7	17/410110	토성	7)11-	ᅏᄸᆓᄆ
カーホンナノナ	滕槑利彦,	豆球	17/418119	国外	アメリカ	兌球奋亏 取得力
ューノ集合線、	日力威, 十九亿公 - 印		(2019/12/26)	国別		取侍甲
カーホンナノナ	大 人 保総一郎, 藤田涼					
ユーノ集合様ハ	滕田得一					
ンドル及びカー						
ホンテナテュー						
/ 冊坦仲	—————————————————————————————————————	彩母	201080086046 0	国丛	山団	洛 强来旦
ル 小 イノノフ ューブ 作 へ 娘	膝林 们尽, 日 古 威	卫亚	(201900000040.0)	国21	ΥĽ	豆螺留丂 取得山
・ / 未口・ カーボン・ ノキ	中力厥, 大久		(2013/12/20)	巴力		47.1寸 十
~ ~~ / / / /	藤田淳一					
ー ノ 未 ロ 感 ハ ンドル 及 び カー	かれ 戸り子					
ボンナノチュー						
ブ構造体						
びチバア シュカシュンボブルナイ線装 ビー・アン ボブボブルナ しんしょう アンドン ボブボブルナ ひんしん アンドン 構 ーーー・ドン 構 ーーー・ドン 構 ーーー・ドン 構 ーーー・ドン 構 ーー・ドン 構 ーー・ドン 構 ーー・ドン 構 ーー・ドン 構 ーー・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	藤森利彦, 日方成, 大久保総一郎, 藤田淳一 藤森利彦, 日方, 保総一郎, 藤田淳一	登録 登録	17/418119 (2019/12/26) 201980086046.0 (2019/12/26)	国国 国国	アメリカ	登録 登録 母母 録得 母母 日

カーボンナノチ ューブの製造方 法、カーボンナ ノチューブ集合 線の製造方法、	藤森利彦, 日方威, 大久保総一郎, 大塚順, 藤田淳一	登録	2020-562466 (2019/12/26)	国内	日本	登録番号 取得中
カーボンナノチ ューブ集合線 バンドルの製造 方法、カーボン ナノチューブ製 造装置 カーボ						
ンナノチューブ 集合線製造装置 及びカーボンナ ノチューブ集合 線バンドル製造						
 装置 カーボンナノチ ューブの製造方 法、カーボンナ ノチューブ集合 線の製造方法、 カーボンナノチ ューブ集合線バン ンドルの製 	日方威, 藤森利彦, 大久保総一郎, 大塚順, 藤田淳一	登録	202080015114.7 (2020/02/18)	国外 国別	- 日国	登録番号 取得中
造方法、カーボ ンナノチューブ 製造装置、カー ボンナノチュー ブ集合線製造装 置及びカーボン ナノチューブ集 合線バンドル製 造装置						
カーボンナノチ ューブの製造方 法	藤森利彦, 高倉章, 小野木伯薫, 大久保総一郎, 日方威, 藤田淳一	出願	特願2024- 054385 (2024/03/28)	国内	日本	
カーボンナノチ ューブ複合体お よびカーボンナ ノチューブ複合 体集合線	藤森利彦, 高倉章, 小野木伯薫, 大久保総一郎, 日方威, 藤田淳一	出願	特願2024- 054384 (2024/03/28)	国内	日本	
レオロジー測定 装置	赤田圭史	出願	特願2024- 056285 (2024/3/29)	国内	日本	

7.3その他特記事項

年月日	開催名称	実施場所	備考
令和2年6月	令和2年度第一回推進	TeamsによるWEB会議	
17日	委員会		
令和2年9月	令和2年度第二回推進	TeamsによるWEB会議	
14日	委員会		
令和2年12	令和2年度第三回推進	TeamsによるWEB会議	
月15日	委員会		
令和3年3月	令和2年度第四回推進	TeamsによるWEB会議	
8日	委員会		
令和3年6月	令和3年度第一回推進	ZoomによるWEB会議	
7日	委員会		
令和3年9月	令和3年度第二回推進	ZoomによるWEB会議	
6日	委員会		
令和4年1月	令和3年度第三回推進	ZoomによるWEB会議	
17日	委員会		
令和4年4月	令和4年度第一回推進	ZoomによるWEB会議	
11日	委員会		
令和4年7月	令和4年度第二回推進	ZoomによるWEB会議	
11日	委員会		
令和4年10	令和4年度第三回推進	ZoomによるWEB会議	
月11日	委員会		
令和5年2月	令和4年度第四回推進	住友電気工業㈱ (大阪	
17日	委員会	本社)+オンライン	
		(Zoom)	
令和5年5月	令和5年度第一回推進	ZoomによるWEB会議	
	委員会		
令和5年9月	令和5年度第 <u>一</u> 回推進	ZoomによるWEB会議	
	<u> </u>	<u> </u>	
令和5年12	令和5年度 第 二回推進 チロへ	住反電気上美㈱ (東京	
月12日	安貝会	本 社) + オンフィン (7)	
△和0ケ1日	人行った広止ノレバン	(Zoom)	即在市地ウーナズル中止
〒和3年Ⅰ月 10日	令和2年度サイトヒン		
19日	ツト 応告サイトレジット	你 述十学	メールバーズで美旭
市和3年11日	品時サイトヒンツト	巩仮入子	
月20日		你 述十学	
市 和 3 平 12 日 9 1 日	品可リイトヒンツト	巩仮八子	
月41日 今和1年1日	今和9年産サイトレジ	络译十型	
	pmg 平皮 リイ ドレン	州仪八十	
<u> 41日</u> 今和5年1日	/ / / 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一	统 油 大 学	
97日	戸畑モギ皮ソイドレン	州水八十	
<u> <u> 4</u> 日 今和6年9日</u>	21	统 油 大 学	
7440年3月	ロロサクソイドレン	如伙八十	
<u></u> 今和5年7日	ノー 広衛生備亡法 本価石	给 油大学	
	四個衣佣1 医上衣開切 空斫とのミーティング	州仪八十	
21 H	フロル ニマスト ノイマク		

令和5年9月	防衛装備庁との意見交	筑波大学	
11日	換会		
令和2年度	Pj月曜ミーティング	TeamsによるWEB会議	年間36回実施
毎週月曜日			
令和3年度	Pj月曜ミーティング	TeamsによるWEB会議	年間42回実施
毎週月曜日			
令和4年度	Pj月曜ミーティング	TeamsによるWEB会議	年間40回実施
毎週月曜日			
令和5年度	Pj月曜ミーティング	TeamsによるWEB会議	年間35回実施
毎週月曜日			