多層カーボンナノチューブの強度・破壊特性評価と
構造欠陥の影響に関する研究玉木 格^{*1}, 白須 圭一^{*2}, 宮崎 孝道^{*3}, 山本 剛^{*4}, Raman Bekarevich^{*5, *6}
平原 佳織^{*7}, 島村 佳伸^{*8}, 井上 翼^{*9}, 橋田 俊之^{*10}Effects of structural defects on strength and fracture properties of
multi-walled carbon nanotubesItaru TAMAKI^{*1}, Keiichi SHIRASU^{*2}, Takamichi MIYAZAKI^{*3}, Go YAMAMOTO^{*4},
Raman BEKAREVICH^{*5, *6}, Kaori HIRAHARA^{*7}, Yoshinobu SHIMAMURA^{*8},
Yoku INOUE^{*9} and Toshiyuki HASHIDA^{*10}^{*1}Department of Environmental Studies for Advanced Society, Tohoku University
6-6-11 Aramaki Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan^{*2, *10}Fracture and Reliability Research Institute, Tohoku University
6-6-11 Aramaki Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan^{*3}Technical Division Instrumental Analysis Group, School of Engineering, Tohoku University
6-6-11 Aramaki Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan^{*4}Department of Aerospace Engineering, Tohoku University
6-6-01 Aramaki Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan^{*5, *7}Department of Mechanical Engineering, Osaka University
2-1 Yamadaoka, Suita-shi, Osaka 565-0871, Japan^{*6}Global Research Center for Environment and Energy based on Nanomaterials Science (GREEN), National Institute for Material Science (NIMS)
1-2-1 Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0047, Japan^{*8}Department of Mechanical Engineering, Shizuoka University
3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu 432-8561, Japan^{*9}Department of Electronics and Material Science, Shizuoka University
3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu 432-8561, Japan

Received: 23 June 2016; Revised: 9 January 2017; Accepted: 31 January 2017

Abstract

In this study, we report the relationship between the mechanical properties and structural defects of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) synthesized by a chemical vapor deposition (CVD) method. The tensile strength, Young's modulus and Weibull modulus of the individual MWCNTs were determined by conducting uniaxial tensile tests using a manipulator tool operated inside a scanning electron microscope. In addition, the structural defects which induced the failure of the MWCNTs were observed by a transmission electron microscope (TEM). TEM observations revealed that the MWCNTs exhibited several types of structural defects: discontinuous flaws such as holes; kinks and bends; impurities i.e., catalysts even though highly crystalline layers were almost perfectly aligned with the MWCNT axis. The tensile-loading experiments demonstrated that the average tensile strength, Young's modulus and Weibull modulus of the 23 MWCNTs were 5.2 ± 2.1 GPa, 210 ± 140 GPa and 2.7, respectively. The MWCNTs underwent failure leaving either a clean break or a very short sword and sheath failure, suggesting that a significant interwall load transfer might be facilitated by the irregular wall structures as mentioned above.

No.16-00283 [DOI:10.1299/transjsme.16-00283], J-STAGE Advance Publication date: 8 February, 2017

^{*1} 学生員, 東北大学大学院環境科学研究科 先進社会環境学専攻 (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11)^{*2} 正員, 東北大学大学院工学研究科附属先端材料強度科学研究センター^{*3} 東北大学大学院工学研究科 技術部合同計測分析班^{*4} 正員, 東北大学大学院工学研究科 航空宇宙工学専攻 (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-01)^{*5} 大阪大学大学院工学研究科 機械工学専攻 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)^{*6} 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 ナノ材料科学環境拠点 (〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1)^{*7} 正員, 大阪大学大学院工学研究科 機械工学専攻^{*8} 正員, 静岡大学大学院工学領域 機械工学系列 (〒432-8561 静岡県浜松市中区城北 3-5-1)^{*9} 静岡大学大学院工学領域 電子物質科学系列^{*10} 正員, フェロー, 東北大学大学院工学研究科附属先端材料強度科学研究センター

E-mail of corresponding author: itaru.tamaki@rift.mech.tohoku.ac.jp

These mechanical characteristics and fracture modes were reasonably consistent with those of previously reported CVD-grown MWCNTs. In order to identify the structural defects controlling the fracture of the MWCNTs, structural analyses were conducted by comparing TEM images captured before and after their breaking. The TEM images of the individual MWCNTs revealed that the defects described above induced the nanotube failure. These suggest that the tensile strength of the CVD-grown MWCNTs used in this study is dominated by the structural defects in particular discontinuous flaws and kinks and bends. The results reported here indicate that improvement and optimization of synthesis methods are needed to prepare stronger MWCNTs with less structural defects reported here.

Key words : Carbon nanotube, Tensile strength, Young's modulus, Weibull coefficient, Structural defect

1. 緒 言

カーボンナノチューブ (Carbon nanotubes, 以降 CNT と表記) は炭素原子のみからなる炭素六角網面が円筒状に継ぎ目なく閉じた材料であり (Iijima, 1991), 円筒構造を構成する炭素六角網面の枚数により, 単層カーボンナノチューブと多層カーボンナノチューブ (Multi-walled carbon nanotubes, 以降 MWCNT と表記) の 2 種類に大別される. CNT は優れた機械的特性 (Yu et al., 2000a, Yu et al., 2000b, Peng et al., 2008, Yamamoto et al., 2014), 熱的特性 (Ruoff and Lorents, 1995), 電気的特性 (Ebbesen et al., 1996) ならびに潤滑特性 (Yamamoto et al., 2008) を有していることが報告されていることに加えて, 低密度材料 ($1.3\text{--}2.1\text{ Mg/m}^3$) であることから, CNT を高分子材料, 金属材料ならびにセラミックス材料の軽量強化素材として使用した複合材料の開発に関する研究が注目されている. 化学気相成長法 (Chemical vapor deposition method, 以降 CVD 法と表記) により合成した MWCNT は大量合成が可能であり, 寸法の大きい複合材料の開発への応用にも適している. また, 近年では, MWCNT の合成技術の進歩により, CVD 法を用いて合成した MWCNT アレイから MWCNT を水平方向に連続的に引出すことによって作製した配向 MWCNT シートを用いた複合材料の開発が行われている (Ogasawara et al., 2011).

一般的に, 材料は欠陥寸法を低減させることにより強度・破壊特性を向上させることができる. これがナノ材料である CNT の強度・破壊特性が優れているものと期待される理由の一つである. これまでに報告されている MWCNT の引張強度を MWCNT のアスペクト比の関係で図 1(a), (b) に示している. CNT は円筒構造を有する材料であり, CNT の強度を比較検討するためには以下の 2 つの定義が考えられる (山本他, 2014). 一つは破断荷重に対して, 負荷を実際に受け持つ実断面積で除した真の強度である. もう一つは中空部を含む全断面積で破断荷重を除した見掛け強度である. 本稿では, 前者と後者をそれぞれ有効強度 (Effective strength) ならびに公称強度 (Nominal strength) と呼ぶ. 図 1(a) が有効強度, 図 1(b) が公称強度のデータをまとめている. 図 1(a) に示すように, 第一原理に基づく MWCNT の理論値はおおよそ 110 GPa (Ogata and Shibutani, 2003) である. 図中には, アーク放電法 (Arc discharge method, 以降 AD 法と表記) と CVD 法で合成した MWCNT の有効強度が示されている (Ding et al., 2007, Peng et al., 2008, Yamamoto et al., 2014). これらの MWCNT の有効強度は, 高機能炭素繊維 (Toray Industries, Inc., 2016) と比べて高い特性を有しているものの, 一部の例外を除き, 多くの MWCNT においては, 寸法に依らず理論強度の $1/10$ から $1/100$ 程度の低い値を示していることがわかる.

次に, 図 1(b) の公称強度のデータに着目する. 円筒構造の CNT を配合した複合材料においては, CNT によるき裂架橋効果の評価が求められ, このためには中空部を除いた CNT の有効強度ではなく, 公称強度に基づくことが必要となる (山本他, 2014). 図 1(b) に示される文献値 (Ding et al., 2007, Peng et al., 2008) は当該 MWCNT の外直径と有効強度を用いて算出した値である. AD 法および CVD 法で合成した MWCNT の公称強度は上述の炭素繊維と同程度の値であることがわかる. 上記のように, 従来の研究で合成されてきた MWCNT は, 必ずしも強度特性において優れているとは言い難く, その原因についての検討が必要であることがわかる. AD 法で合成した MWCNT は, 構造欠陥が少なく高い結晶性を有することが知られており (Ando, 2010), 加えられた引張荷重を内層に伝達せずに最外層の炭素六角網面のみが引張荷重を担う. 一方, CVD 法で合成した MWCNT は, AD 法で合成したものと比べて結晶性が低く, 外層と内層間でより多くの sp^3 結合によって架橋結合していることが知られている. このため, CVD 法で合成した MWCNT においては, 外部荷重が外層から内層の炭素六角網面により伝達されるために, AD 法で合成したものに比べて高い公称強度になることが考えられる. 図 1(b) に示されるように, CVD 法で合成した MWCNT の公称強度 (実験値) が上述した MWCNT の公称強度 (計算値) に比べて小さいの

Fig. 1 Aspect ratio versus (a) effective and (b) nominal strength of the MWCNTs. These figures show that the effective and nominal strength of MWCNTs synthesized by conventional methods are lower than those of the theoretical and simulated values.

は、 sp^3 結合以外にも構造欠陥を多く含んでいるためと考えられる。しかしながら、ナノ材料である MWCNT の強度特性に関する実験的評価の事例は未だ限られており、MWCNT の強度特性が低い要因については明確にはなっていないのが現状である。加えて、これまでの研究で用いられている MWCNT は長さが数 μm 程度の粉末状のものであり、紡績性を有する MWCNT アレイを構成する長尺 MWCNT の強度特性に関する報告は見受けられない。紡績性 CNT は、一方向配向 CNT 複合材料や CNT 紡績糸の開発等において有用な素材であり、長尺 MWCNT の強度評価は重要な課題になっている。

本研究では、MWCNT の強度特性に影響を及ぼす構造欠陥を実験的に解明することを目的として、CVD 法で合成した紡績性を有する MWCNT アレイ中の長尺 MWCNT (約 700 μm) を対象に、走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope, 以降 SEM と表記) 観察下での MWCNT 単体の引張試験による強度特性の評価ならびに透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscope, 以降 TEM と表記) を用いた MWCNT の構造欠陥の観察を行った。加えて、引張試験前後の MWCNT について TEM を用いた構造観察を行い、MWCNT の破断を誘起する構造欠陥の特定を行った。

2. 実験方法

本研究で使用した CNT は、熱 CVD 法(Inoue et al., 2008)を用いてシリコン基板上に垂直に合成した MWCNT である。熱 CVD 装置内の石英管内部にシリコン基板と鉄触媒としての粉末状の塩化鉄 (II) を設置した。MWCNT の合成は、アセチレン雰囲気中で 820°C ならびに 400 Pa (3 Torr) の条件を 7 分間保持することで行った。MWCNT の直径ならびに長さの測定には TEM (JEOL, JEM-2100F) ならびに SEM (JEOL, JSM-6610) を用いた。SEM 像ならびに TEM 像を用いた解析結果から、本研究で使用した MWCNT の外直径ならびに長さの平均はそれぞれ 35 nm 程度 (18–46 nm) と 700 μm 程度であった。図 2 に熱 CVD 法で合成した MWCNT の TEM 像を示す。本研究で使用した MWCNT には、合成の際に使用した鉄触媒が MWCNT の中空部に存在していることに加えて、炭素六角網面が曲った構造や途切れた構造などの欠陥が含まれていることがわかる (図 2(a))。一方で、図 2(b)に示すように、長く平坦な炭素六角網面の層が繊維軸に対して平行に配列しており、高い結晶性を有していることが観察される。MWCNT に含まれる構造欠陥の数を定量的に評価する目的で、単位長さあたりに含まれる構造欠陥の数、すなわち構造欠陥密度を TEM 像を用いて評価した。

MWCNT の強度特性評価は、SEM の観察下において XY 軸ステージと Z 軸ステージを備えたマニピュレータ (Yamamoto et al., 2011)を用いて行った。図 3 に MWCNT の引張試験の主要部写真ならびに試験の過程を示す SEM 像を示す。XY 軸ステージならびに Z 軸ステージにシリコン製のばね定数の小さい片持はり (PPP-ZEILR, nominal force constant 1.6 N/m; NANOSENSORS) と MWCNT シートとをそれぞれ固定した (図 3(b))。MWCNT シートから突出した 1 本の MWCNT と片持はりを接触させた後に、片持はりを移動することで MWCNT シートから 1 本

Fig. 2 (a) Low and (b) high-magnification TEM images of MWCNTs used in this study.

Fig. 3 (a) Nanomanipulator system used for tensile tests of individual MWCNTs. (b), (c), (d), (f), (g) A series of SEM images of the tensile test of individual MWCNTs. (e) Schematic description of cantilever displacement during the tensile test.

の MWCNT を取り出した (図 3(c)). その後, 電子線蒸着法 (Electron beam induced deposition method, 以降 EBID 法と表記) を用いて MWCNT と片持はりとを固定した(Ding et al., 2005). 次に, MWCNT シートを取り外し, XY 軸ステージに固定した片持はりに比べてばね定数の大きい片持はり (PPP-NCL, nominal force constant 48 N/m; NANOSENSORS) を Z 軸ステージに固定した (図 3(d)). EBID 法を用いることで, 片持はりと MWCNT の自由端とを固定した. 片持はりのばね定数の測定は, Sader ら(Sader et al., 1999)により報告されている共振法を用いて行った. 断面が長方形の片持はりのばね定数 k は式 (1) で与えられる.

$$k = M_e \rho_c b h L \omega^2 \quad (1)$$

ここで, ω は片持はりの共振周波数, h , b および L はそれぞれ片持はりの厚み, 幅および長さである. ρ_c は片持はりの密度 ($= 2.33 \text{ Mg/m}^3$), M_e は正規化有効質量 ($= 0.2427$) である(Sader et al., 1995). なお, ω の評価において

は, SEM 観察下において, マニピュレータ内のベンダーピエゾアクチュエータに取り付けた片持はりにファンクションジェネレータを用いて正弦波形の変位を加え, その周波数を変化させることにより行った. なお, 正弦波の振幅は 10 mV_{pp} である. h , b および L は SEM 像のピクセル数とスケールバーのピクセル数との比から算出した. 約 100 nm/s の速度で片持はりに変位を与えることで MWCNT に引張荷重を加えた. 引張荷重は, 図 3(e) に示すように, ばね定数の小さな片持はりのたわみ量の変化を測定することで求めた. 引張荷重 F は式 (2) で与えられる.

$$F = k(\Delta x - \Delta L) \quad (2)$$

ここで, Δx は片持はりの移動距離, ΔL は MWCNT の伸びである. ΔL は, 図 3(f), (g) に示すように, MWCNT に荷重を加える前のゲージ長さと破断直前のゲージ長さの差を測定することで求めた. また, 引張強度は引張荷重を MWCNT の全断面積で除することで算出される公称強度を用いて評価した. 公称強度 σ_{nom} は式 (3) で与えられる.

$$\sigma_{\text{nom}} = \frac{4F}{\pi D^2} \quad (3)$$

ここで, D は MWCNT の外直径である. MWCNT の外直径は, 引張試験に供したすべての MWCNT を TEM (Hitachi, HF-2000) にて観察することで測定した. MWCNT の公称ヤング率は応力-ひずみ線図の傾きから算出した. 本研究では, 23 本の MWCNT から得られた公称強度ならびに公称ヤング率の平均値と標準偏差をそれぞれ求めた. MWCNT の破断を誘起する構造欠陥を特定する目的で, 引張試験の前後において, 片持はりに固定した MWCNT の TEM 観察を行った. 片持はりに固定した MWCNT の構造が明瞭に観察できる倍率で, 片持はりとの固定領域から MWCNT の先端まで連続的に TEM 像を取得することで, MWCNT の破断を生じた構造欠陥種を特定した.

3. 実験結果および考察

熱 CVD 法で合成した MWCNT をランダムに抽出した約 300 本の MWCNT の TEM 観察結果に基づいて構造欠陥を観察した. 代表的な構造欠陥の TEM 像の例を図 4 に示す. 本研究で使用した MWCNT に含まれる特異な構造は 3 種類に大別できる. 図 4(a) は炭素六角網面の屈曲構造を示しており, MWCNT を構成するすべての炭素六角網面が屈曲している様子が観察される (以降, 屈曲構造欠陥と表記する). 図 4(b) では, 炭素六角網面が不連続である様子や空孔が存在する様子が観察される (以降, 不連続構造欠陥と表記する). 図 4(c) は合成の際に使用した鉄触媒が MWCNT の中空部に存在している構造を示しており, 触媒の長手方向で内径の寸法が変化する様子が観察される (以降, 触媒と表記する). 表 1 に MWCNT に含まれる上述した 3 種類の構造欠陥密度を示す. 屈曲構造欠陥および不連続構造欠陥は, 観察を行ったすべての MWCNT に認められるものの, 触媒は一部の MWCNT のみに観察された. TEM により MWCNT 単体に対して平均で 8.0 μm (1.7 μm –15.5 μm) 観察を行い構造欠陥密度の算出を行った. 屈曲構造欠陥, 不連続構造欠陥および触媒の密度はそれぞれ 3.7 / μm , 4.3 / μm ならびに 0.2 / μm であった.

次に, MWCNT 単体の引張試験結果について記述する. 引張試験の前後の MWCNT の SEM 像および TEM 像を図 5 に示す. 本研究で引張試験に用いた MWCNT の破断形態は 2 種類に大別することができる. 図 6 に 2 種類の破断形態の模式図を示す. 図 5(a) に示される MWCNT の長さは約 10.6 μm である. 破断後の 2 本の片持はりに固着している MWCNT の長さの和は, 9.9 μm 程度 (図 5(b1), (b2)) であり, 引張試験前の長さと概ね同じであることがわかる. この MWCNT の破断形態は, 図 5(c) と図 6(a) に示すように, MWCNT を構成するすべての層が同

Fig. 4 TEM images of (a) kink and bend, (b) discontinuous flaw and (c) impurity.

Table 1 Defect densities of the MWCNTs used in this study. Impurities were observed in several MWCNTs though kinks and bends and discontinuous flaws were observed in all MWCNTs.

Sample No.	Kinks and bends (/ μm)	Discontinuous flaws (/ μm)	Impurities (/ μm)
1	3.7	6.7	0.1
2	3.7	4.5	0.3
3	1.5	2.6	0.2
4	8.3	8.3	0
5	4.1	3.9	0.2
6	3.5	1.0	0
7	11.5	3.8	0.2
Average	4.3	3.7	0.2

一面内で破断を生じるクリーンブレイク型(Barber et al., 2005a, Yamamoto et al., 2014)である。本研究では、引張試験時に片持はりと固定されているのは MWCNT の最外層のみであること、および最外層にのみ荷重が加えられているにもかかわらず全層で破断を生じていることから、荷重が負荷された最外層の炭素六角網面から内層へ荷重の伝達が行われていることが予想される。したがって、図 5(a), (b), (c) に示した MWCNT においても、この層間荷重伝達に起因して、MWCNT を構成するすべての炭素六角網面が引張荷重を担持することで全層で破断が生じたと考えられる。一方で、図 5(d), (e), (f) に示す MWCNT は、上述したクリーンブレイク型破断とは異なる破断形態を示した。図 5(e) に示されるように、破断後の MWCNT の長さの和は 4.3 μm 程度であり、引張試験前のゲージ長さ (約 3.2 μm) に比べて長くなっていることがわかる。加えて、破断を生じた MWCNT は、その先端から約 1.1 μm の長さにわたって他の部分に比べて直径が小さくなっている様子が観察される (図 5(f))。これは、長さが約 1.1 μm の内層の炭素六角網面が外層部から引抜けを生じたことを示している。しかしながら、外層部から引抜かれた MWCNT の長さ (約 1.1 μm) は外層部の長さ (約 1.9 μm ; 図 5(e1)) と比較して短いことから、この MWCNT は、図 6(b) に示されるように異なる 2 ヶ所で破断を生じ、全ての層で破断したことが予想される。このような破断形態を示す MWCNT では、外側の炭素六角網面と内側の炭素六角網面における荷重伝達が限られており、最外層を含む外層の数層でのみ荷重を担持して外層部が破断した後で、内層部の炭素六角網面に荷重が伝達されることで内層部が破断したと考えられる。これに起因して剣-鞘型破断に類似した破断形態を示したと考えられる。本研究で引張試験に供した 23 本の MWCNT の内、9 本が図 6(a) に示されるクリーンブレイク型の破断形態を呈し、残りの 14 本は図 6(b) に示される剣-鞘型破断に類似した破断形態を生じたことが観察されている。

図 7 は本研究に供した 23 本の MWCNT の公称強度と公称ヤング率との関係を示している。実験で得られた応力とひずみの関係は、最終破断するまでほぼ直線的であり、用いた MWCNT の破壊挙動は線形弾性的であった。

Fig. 5 SEM images of MWCNT before the tensile test(a) and (b) and after its fracture(b) and (e). TEM images of the broken MWCNT are indicated in (c) and (f). TEM images in (c) and (f) show the tips of the MWCNT that failed leaving either the clean break and the very short sword and sheath failure, respectively.

Fig. 6 Schematic description of (a) clean break type failure and (b) very short sword and sheath failure.

図中の実線は、ひずみが 1, 3, 5 および 10% となる公称強度とヤング率との関係を表している。公称強度とヤング率の平均値と標準偏差は、それぞれ 5.2 ± 2.1 GPa と 210 ± 140 GPa であり、ともに大きくばらついていることが観察される。また、公称強度とヤング率においては、MWCNT の外直径ならびにゲージ長さ依存性は認められなかった。したがって、本研究で用いた MWCNT の強度特性において、MWCNT の寸法依存性はないと考えられる。

MWCNT の引張強度に関して、従来の研究においては、個々のデータは提示されているものの、強度のばらつきに関する定量的な取り扱いに関しては、Barber らによる単一ワイブル分布を用いた評価のみに限られている (Barber et al., 2005b)。以下においては、式 (4) で与えられる単一ワイブル分布に基づき、本研究で得られた強度データに加えて、文献で報告されている実験値に対して、強度のばらつきを評価する。

Fig. 7 Relationship between nominal strength and Young's modulus of MWCNTs. The average tensile strength and Young's modulus were 5.2 ± 2.1 GPa and 210 ± 140 GPa, respectively. Failure strains varied significantly in the range of 1.1 - 4.7%.

Fig. 8 Weibull plots, Weibull coefficients and scale parameter for nominal strength of MWCNTs. The Weibull coefficient of the MWCNTs used in this study was reasonably consistent with those for the previously reported CVD-grown MWCNTs.

$$f(\sigma_{\text{nom}}) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma_{\text{nom}}}{\alpha} \right)^\beta \right] \quad (4)$$

ここで、 f は累積分布関数、 σ_{nom} はMWCNTの公称強度、 β は形状母数（ワイブル係数）、 α は尺度母数である。本研究で用いたMWCNTの公称強度のワイブルプロットを図8に示す。同図には、これまでに報告されているCVD法ならびにAD法で合成されたMWCNT(Ding et al., 2007, Yamamoto et al., 2014)の公称強度に関する文献値に基づく結果を示している。また、図中には各文献で用いられているMWCNTの長さ l と外直径 D の値を記載している。なお、これらの文献においては、個々の強度データは示されているものの、ワイブル分布を用いた強度分布の評価は行われていない。本研究で用いたMWCNTの公称強度から算出したワイブル係数ならびに尺度母数はそれぞれ2.7ならびに5.9 GPaであった。一般的なワイブル係数の値は、炭素材料(Watson and Smith, 1985)、セラミ

ックス材料(Ashby, 2005, Wachtman et al., 2009)ならびに鉄鋼(Courtney, 2005)について, それぞれ, 5, 10 と 30 ならびに 100 程度であることから, 本研究の結果を含めて, これまでに開発されている MWCNT はばらつきの大きな材料と位置づけられ, このばらつきの原因を明らかにすることは強度向上のために重要であると言える. さらに, 図 8 の傾向から, 本研究で用いた MWCNT のワイブル係数は文献値に基づく結果と近い値を示していること, また, そのワイブル係数は MWCNT の合成法ならびに寸法に顕著に依存することなく比較的近い値 (1.6–3.0) を与えていることがわかる. なお, 公称強度, 公称ヤング率および尺度母数の文献値については, それぞれ 0.2–18.8 GPa, 10–840 GPa および 1.1–22.3 GPa の範囲にわたっており, それぞれについて比較的大きな差が見られる. これらは, 合成方法等に依存する構造欠陥に起因していることが推察される. また, 本研究で用いた紡績性 MWCNT の結果は従来の短い粉末状の MWCNT のものと比較して顕著な差はないようである. 上述のように, 強度特性に大きなばらつきがあることは, 現状の MWCNT において一般的であること, ならびに本研究で用いた MWCNT は特異なものではなく代表的な強度特性を与えていることがわかる. したがって, 本研究で用いた MWCNT に対して破壊原因を詳細に検討することにより, 多くの MWCNT について成立する一般的な知見を提供できることが期待できる.

引張試験に供した MWCNT 単体における破断箇所の TEM 観察結果について記述する. 引張試験前後の MWCNT の TEM 像を図 9–図 11 に示す. 図 9–図 11 には, (a1)および(b1)にそれぞれ引張試験前後における MWCNT の低倍率の写真を示し, (a2)および(a3)には(a1)の点線ボックス領域の拡大写真を, (b2)および(b3)には(b1)の点線ボックス領域の拡大写真を示している. また, 図中における同記号の破線は対応する箇所を示している (破線 U, M, L). なお, 図 9(a1), (b1)の中央部および図 10(a1)の下部に見られる水平棒印は TEM 写真境界のマークである. 図 9 に示す MWCNT の引張試験前のゲージ長さは $5.2\ \mu\text{m}$ 程度であり, 破断後に 2 本の片持はりに固着している MWCNT の長さの和も $5.2\ \mu\text{m}$ 程度であった. また, この MWCNT は固定端 (破線 U) から約 $1.2\ \mu\text{m}$ の位置 (破線 L) においてクリーンブレイク型破断を生じたことがわかる. 引張試験前後に取得した破断箇所近傍の TEM 像 (図 9(a2), (b2)) を比較すると, 破断箇所すなわち破線 L の位置には屈曲構造欠陥が存在していたことがわかる. したがって, この MWCNT の破断を誘起した構造欠陥は屈曲構造欠陥であったと言える. このように屈曲構造欠陥で破断が生じたと考えられる MWCNT は他の MWCNT についても観察された. 図 10, 11 に示す MWCNT については剣一鞘型に類似した全層破断を生じた. 図 10 に示す MWCNT は, 図 10(a2)に示される構造 (破線 U) から約 $0.1\ \mu\text{m}$ の位置 (破線 M) で最外層を含む数層が破断し, 約 $0.9\ \mu\text{m}$ の位置 (破線 L) において内部のすべての層で破断した様子が観察される. 加えて, 試験後の各片持はりに固着している MWCNT の長さの和は, 引張試験前の MWCNT のゲージ長さに比べて長いことが観察されている. また, 図 11 に示す MWCNT では, 固定端 (破線 U) から約 $1.4\ \mu\text{m}$ の位置 (破線 L) において破断が生じている様子が観察される. 図 11(b1)に示す MWCNT は鞘構造を有しており, 図 11(b1)右側の黒線枠内の写真に示す剣構造を有する MWCNT では, 破断箇所から約 $2.5\ \mu\text{m}$ の長さにわたって直径が小さくなっている様子が観察された. 加えて, その長さは外層部の長さ (約 $2.9\ \mu\text{m}$)

Fig. 9 TEM images of MWCNT fractured at the kink and bend (a) before and (b) after the tensile test.

Fig. 10 TEM images of MWCNT fractured at the discontinuous flow (a) before and (b) after the tensile test.

Fig. 11 TEM images of MWCNT fractured at the discontinuous flow (a) before and (b) after the tensile test.

と比較して短いことが観察されている。したがって、これらの MWCNT は図 6(b)に示されるように、異なる 2ヶ所で破断を生じたと考えられる。図 10 および 11 に示す MWCNT では、引張試験後に MWCNT 外層の表面構造を観察することができた。その結果、MWCNT を構成する炭素六角網面内に複数の空孔の存在が認められた (図 10(b2)と図 11(b2))。加えて、破断箇所近傍においても空孔すなわち不連続構造欠陥が認められたことから、不連続構造欠陥において外層部の破断が生じたと考えられる。Locascio らは、架橋結合を有する DWCNT の荷重伝達について報告している (Locascio et al., 2009)。最外層にのみ荷重を加えた場合には、力のつり合いから、外層が担持する荷重は内層が担持するそれに比べて大きいことが示されている。本研究においても、引張荷重を最外層に

のみ加えたことから、内層に比べて外層の方が大きな荷重を担持していると考えられる。このことから、図 10, 11 に示す MWCNT の破断を誘起した構造欠陥は不連続構造欠陥であると考えられる。また、図 10, 11 に示す MWCNT には触媒が認められた。図 10 に示す MWCNT は、触媒の存在する位置で破断しているのに対して、図 11 に示す MWCNT では触媒の位置において破断していないことが観察される。また、引張試験前後に TEM 観察を行った MWCNT では、1 本を除いた全てにおいて触媒が観察されたものの、触媒が存在する位置で MWCNT が破断した様子が観察されたのは図 10 に示す MWCNT のみであった。したがって、触媒は MWCNT の破断を誘起する決定因子ではないと考えられる。

本研究において、熱 CVD 法により合成した MWCNT について、破断を誘起した構造欠陥を推定することができた。実験に供した MWCNT はいずれも 2 種類の構造欠陥ならびに触媒を有しているにもかかわらず、屈曲構造欠陥または不連続構造欠陥を起点として破断が発生していた。これらの観察結果は、本研究で用いた MWCNT の強度特性は、上述した不連続および屈曲構造欠陥に支配されていることを示唆している。この観察結果は、これまでに報告されている CVD 法により合成された MWCNT の強度特性が理論値に比べて低い要因の一つが、合成時に MWCNT に形成される構造欠陥である可能性を示唆するものである。加えて、MWCNT の構造欠陥の低減ならびに強度特性の向上を達成するためには、合成方法の改善および最適化を行うことが有効であることを示すものである。

CVD 法で合成した MWCNT の構造欠陥を低減させるための方法として、MWCNT の合成速度を制御することおよび合成した MWCNT の高温アニール処理が有効であると考えられる。上述したように、AD 法で合成した MWCNT は、構造欠陥が少なく高い結晶性を有することが知られている(Ando, 2010)。これは、合成速度が 3.3 nm/s 程度(Ando, 2010)であることに加え、4000°C 程度の高温で合成される(齋藤, 坂東, 1998)ことに起因していると考えられる。一方、本研究で合成した MWCNT においては、合成速度と温度はそれぞれおよそ 1.7 $\mu\text{m/s}$ と 820°C である。また、これまでに報告されている CVD 法で合成した MWCNT の合成速度および温度はそれぞれ 0.23–1.7 $\mu\text{m/s}$ と 680–820°C であり(Inoue et al., 2008, Bradford et al., 2010, Huynh et al., 2011, Cui et al., 2014)、本研究で用いた MWCNT のそれらと同程度である。その結果、CVD 法で合成した MWCNT は構造欠陥を有しており、適切に架橋結合を導入した MWCNT に比べて強度特性が低いと考えられる。最近の著者らの実験により、合成速度を遅くすることで屈曲構造欠陥密度が減少することを確認しており、合成速度の低減が構造欠陥の低減に有効であることが示唆されている。また、高温アニール処理を行うことで炭素原子の再配列が起きること(Yamamoto et al., 2014)に加えて、鉄触媒を昇華させることが可能であることがわかっている。この方法を用いることで不連続構造欠陥および触媒を減少させることが可能であろう。

4. 結 言

本研究では、MWCNT の強度特性に影響を及ぼす構造欠陥を実験的に解明することを目的とし、熱 CVD 法で合成した紡績性を有する MWCNT アレイ中の長尺 MWCNT 単体の引張試験を行い、MWCNT の強度特性を評価した。また、引張試験前後の MWCNT の TEM 観察を行うことで、MWCNT の破断を誘起する構造欠陥の特定を行った。得られた知見は以下のとおりである。

- (1) 本研究で用いた MWCNT には屈曲構造欠陥、不連続構造欠陥および触媒が含まれることがわかった。この MWCNT の公称強度ならびにヤング率の平均値はそれぞれ 5.2 ± 2.1 GPa, 210 ± 140 GPa であった。また、ワイブル係数ならびに尺度母数はそれぞれ 2.7 ならびに 5.9 GPa であった。
- (2) 本研究で用いた MWCNT の引張試験結果と、文献値に基づく分析結果を合わせて検討することにより、AD 法ならびに CVD 法で合成された現状の MWCNT は、合成法ならびに寸法に依らず、他の工業材料と比較して大きなばらつきを有していることが一般的であることを明らかにした。また、本研究で用いた MWCNT は紡績性を有するものであるが、従来の粉末状 MWCNT と比べて機械的特性に顕著な差はないことがわかった。
- (3) TEM 観察により、本研究で用いた MWCNT は、屈曲構造欠陥または不連続構造欠陥において破断したことを示した。CVD 法で合成された MWCNT の破断を誘起する構造欠陥は屈曲構造欠陥および不連続構造欠陥であり、触媒は支配因子ではないことが示唆された。本研究で得られた破壊原因に関する知見は、強

度のばらつき挙動に関して他の MWCNT におけるものとの類似性から判断して、他の多くの MWCNT についても成立すると考えられる。

謝 辞

本研究の一部は若手研究 (B) (16K20904), 若手研究 (A) (15H05502), 研究活動スタート支援 (15H06025) ならびに科学技術振興機構 (JST) 先端的低炭素化技術開発 (ALCA) の助成によるものであり関係各位に謝意を表します。

文 献

- Ando, Y., Carbon nanotube: The inside story, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 10 (2010), pp.3726-3758.
- Ashby, M.F., *Materials Selection in Mechanical Design* (2005), p.375, ELSEVIER.
- Barber, A.H., Andrews, R., Schadler, L.S. and Wagner, H.D., On the tensile strength distribution of multiwalled carbon nanotubes, *Applied physics letters*, Vol. 87, No. 2005 (2005a), 203106.
- Barber, A.H., Kaplan-Ashiri, I., Cohen, S.R., Tenne, R. and Wagner, H.D., Stochastic strength of nanotubes: An appraisal of available data, *Composites Science and Technology*, Vol. 65, No. 15-16 (2005b), pp.2380-2384.
- Bradford, P.D., Wang, X., Zhao, H., Maria, J.P., Jia, Q. and Zhu, Y.T., A novel approach to fabricate high volume fraction nanocomposites with long aligned carbon nanotubes, *Composites Science and Technology*, Vol. 70, No. 13 (2010), pp.1980-1985.
- Byrne, E.M., McCarthy, M.A., Xia, Z. and Curtin, W.A., Multiwall nanotubes can be stronger than single wall nanotubes and implications for nanocomposite design, *Physical Review Letters*, Vol. 103 (2009), 045502.
- Courtney, T.H., *Mechanical Behavior of Materials* (2005), p.446-447, Waveland Press.
- Cui, Y., Ju, Y., Xu, B., Wang, P., Kojima, N., Ichioka, K. and Hosoi, A., Mimicking a gecko's foot with strong adhesive strength based on a spinnable vertically aligned carbon nanotube array, *Royal Society of Chemistry*, Vol. 4 (2014), pp.9056-9060.
- Ding, W., Dikin, D.A., Chen, X., Piner, R.D., Ruoff, R.S., Zussman, E., Wang, X. and Li, X., Mechanics of hydrogenated amorphous carbon deposits from electron-beam-induced deposition of a paraffin precursor, *Journal of Applied Physics*, Vol. 98 (2005), 014905.
- Ding, W., Calabri, L., Kohlhaas, K.M., Chen, X., Dikin, D.A. and Ruoff, R.S., Modulus, fracture strength, and brittle vs. plastic response of the outer shell of arc-grown multi-walled carbon nanotubes, *Experimental Mechanics*, Vol. 47, No. 1 (2007), pp.25-36.
- Ebbesen, T.W., Lezec, H.J., Hiura, H., Bennett, J.W., Ghaemi, H.F. and Thio, T., Electrical conductivity of individual carbon nanotubes, *Nature*, Vol. 382 (1996), pp.54-56.
- Hull, D. and Clyne, T.W., *An introduction to composite materials* (1996), Cambridge University Press.
- Huynh, C.P., Hawloms, S.C., Redrado, M., Barnes, S., Lau, D., Humphries, W. and Simon, G.P., Evolution of directly-spinnable carbon nanotube growth by recycling analysis, *Carbon*, Vol. 49, No. 6 (2011), pp.1989-1997.
- Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, Vol. 354, No. 6348 (1991), pp.56-58.
- Inoue, Y., Kakihata, K., Hirono, Y., Horie, T., Ishida, A. and Mimura, H., One-step grown aligned bulk carbon nanotubes by chloride mediated chemical vapor deposition, *Applied Physics Letters*, Vol. 92, No. 21 (2008), 213113.
- Locascio, M., Peng, B., Zapol, P., Zhu, Y., Li, S., Belytschko, T. and Espinosa, H.D., Tailoring the load carrying capacity of MWCNTs through inter-shell atomic bridging, *Experimental Mechanics*, Vol. 49 (2009), pp.169-182.
- Ogasawara, T., Y. Moon, S., Inoue, Y. and Shimamura, Y., Mechanical properties of aligned multi-walled carbon nanotube/epoxy composites processed using a hot-melt prepreg method, *Composites science and technology*, Vol. 71, No. 16 (2011), pp.1826-1833.
- Ogata, S. and Shibutani, Y., Ideal tensile strength and band gap of single-walled carbon nanotubes, *Physical Review B*, Vol. 68, No. 16 (2003), 165409.
- Peng, B., Locascio, M., Zapol, P., Li, S., Mielke, S.L., Schatz, G.C., and Espinosa, H.D., Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements, *Nature Nanotechnology*, Vol. 3, No. 10 (2008), pp.626-631.
- Ruoff, R.S. and Lorents, D.C., Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes, *Carbon*, Vol.33, No. 7 (1995), pp.925-930.

- Sader, J.E., Larsson, I., Mulvaney, P. and White, L.R., Method for calibration of atomic force microscope cantilevers, *Review of Scientific Instruments*, Vol. 66, No. 7 (1995), pp.3789-3798.
- Sader, J.E., Chon, J.W.M. and Mulvaney, P., Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers, *Review of Scientific Instruments*, Vol. 70 (1999), pp.3967-3969.
- 齋藤弥八, 坂東俊治, カーボンナノチューブの基礎 (1998), pp.32-35, コロナ社.
- Toray Industries, Inc. (online), available from <<http://www.torayca.com/download/pdf/torayca.pdf>>, (accessed on 7 March, 2016).
- Wachtman, J.B., Roger Cannon, W. and Matthewson, M.J., *Mechanical Properties of Ceramics* (2009), p.135-136, WILEY.
- Watson, A.S. and Smith, R.L., An examination of statistical theories for fibrous materials in the light of experimental data, *Journal Materials Science*, Vol. 20, No. 9 (1985), pp.3260-3270.
- Yamamoto, G., Hashida, T., Adachi, K. and Takagi, T., Tribological properties of single-walled carbon nanotube solids, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 8 (2008), pp.2265-2270.
- Yamamoto, G., Shirasu, K., Hashida, T., Takagi, T., Suk, J.W., An, J., Piner, R.D. and Ruoff, R.S., Nanotube fracture during the failure of carbon nanotube/alumina composites, *Carbon*, Vol. 49, No. 12 (2011), pp.3709-3716.
- Yamamoto, G., Shirasu, K., Nozaka, Y., Sato, Y., Takagi, T. and Hashida, T., Structure-property relationships in thermally-annealed multi-walled carbon nanotubes, *Carbon*, Vol. 66 (2014), pp.219-226.
- 山本剛, 白須圭一, 玉木格, 橋田俊之, カーボンナノチューブの機械的特性, *日本複合材料学会誌*, Vol. 40, No. 6 (2014), pp.255-259.
- Yu, M.F., Files, B.S., Arepalli, S. and Ruoff, R.S., Tensile loading of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties, *Physical Review Letters*, Vol. 84 (2000a), pp.5552-5555.
- Yu, M.F., Lourie, O., Dyer, M.J., Moloni, K., Kelly, T.F. and Ruoff, R.S., Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load, *Science*, Vol. 287, No. 5453 (2000b), pp.637-640.

References

- Ando, Y., Carbon nanotube: The inside story, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 10 (2010), pp.3726-3758.
- Ashby, M.F., *Materials Selection in Mechanical Design* (2005), p.375, ELSEVIER.
- Barber, A.H., Andrews, R., Schadler, L.S. and Wagner, H.D., On the tensile strength distribution of multiwalled carbon nanotubes, *Applied physics letters*, Vol. 87, No. 2005 (2005a), 203106.
- Barber, A.H., Kaplan-Ashiri, I., Cohen, S.R., Tenne, R. and Wagner, H.D., Stochastic strength of nanotubes: An appraisal of available data, *Composites Science and Technology*, Vol. 65, No. 15-16 (2005b), pp.2380-2384.
- Bradford, P.D., Wang, X., Zhao, H., Maria, J.P., Jia, Q. and Zhu, Y.T., A novel approach to fabricate high volume fraction nanocomposites with long aligned carbon nanotubes, *Composites Science and Technology*, Vol. 70, No. 13 (2010), pp.1980-1985.
- Byrne, E.M., McCarthy, M.A., Xia, Z. and Curtin, W.A., Multiwall nanotubes can be stronger than single wall nanotubes and implications for nanocomposite design, *Physical Review Letters*, Vol. 103 (2009), 045502.
- Courtney, T.H., *Mechanical Behavior of Materials* (2005), p.446-447, Waveland Press.
- Cui, Y., Ju, Y., Xu, B., Wang, P., Kojima, N., Ichioka, K. and Hosoi, A., Mimicking a gecko's foot with strong adhesive strength based on a spinnable vertically aligned carbon nanotube array, *Royal Society of Chemistry*, Vol. 4 (2014), pp.9056-9060.
- Ding, W., Dikin, D.A., Chen, X., Piner, R.D., Ruoff, R.S., Zussman, E., Wang, X. and Li, X., Mechanics of hydrogenated amorphous carbon deposits from electron-beam-induced deposition of a paraffin precursor, *Journal of Applied Physics*, Vol. 98 (2005), 014905.
- Ding, W., Calabri, L., Kohlhaas, K.M., Chen, X., Dikin, D.A. and Ruoff, R.S., Modulus, fracture strength, and brittle vs. plastic response of the outer shell of arc-grown multi-walled carbon nanotubes, *Experimental Mechanics*, Vol. 47, No. 1 (2007), pp.25-36.
- Ebbesen, T.W., Lezec, H.J., Hiura, H., Bennett, J.W., Ghaemi, H.F. and Thio, T., Electrical conductivity of individual carbon nanotubes, *Nature*, Vol. 382 (1996), pp.54-56.
- Hull, D. and Clyne, T.W., *An introduction to composite materials* (1996), Cambridge University Press.
- Huynh, C.P., Hawloms, S.C., Redrado, M., Barnes, S., Lau, D., Humphries, W. and Simon, G.P., Evolution of directly-spinnable carbon nanotube growth by recycling analysis, *Carbon*, Vol. 49, No. 6 (2011), pp.1989-1997.

- Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, Vol. 354, No. 6348 (1991), pp.56-58.
- Inoue, Y., Kakihata, K., Hirono, Y., Horie, T., Ishida, A. and Mimura, H., One-step grown aligned bulk carbon nanotubes by chloride mediated chemical vapor deposition, *Applied Physics Letters*, Vol. 92, No. 21 (2008), 213113.
- Locascio, M., Peng, B., Zapol, P., Zhu, Y., Li, S., Belytschko, T. and Espinosa, H.D., Tailoring the load carrying capacity of MWCNTs through inter-shell atomic bridging, *Experimental Mechanics*, Vol. 49 (2009), pp.169-182.
- Ogasawara, T., Y. Moon, S., Inoue, Y. and Shimamura, Y., Mechanical properties of aligned multi-walled carbon nanotube/epoxy composites processed using a hot-melt prepreg method, *Composites science and technology*, Vol. 71, No. 16 (2011), pp.1826–1833.
- Ogata, S. and Shibutani, Y., Ideal tensile strength and band gap of single-walled carbon nanotubes, *Physical Review B*, Vol. 68, No. 16 (2003), 165409.
- Peng, B., Locascio, M., Zapol, P., Li, S., Mielke, S.L., Schatz, G.C., and Espinosa, H.D., Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements, *Nature Nanotechnology*, Vol. 3, No. 10 (2008), pp.626-631.
- Ruoff, R.S. and Lorents, D.C., Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes, *Carbon*, Vol.33, No. 7 (1995), pp.925-930.
- Sader, J.E., Larspm, I., Mulvaney, P. and White, L.R., Method for calibration of atomic force microscope cantilevers, *Review of Scientific Instruments*, Vol. 66, No. 7 (1995), pp.3789-3798.
- Sader, J.E., Chon, J.W.M. and Mulvaney, P., Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers, *Review of Scientific Instruments*, Vol. 70 (1999), pp.3967-3969.
- Saito, Y. and Bando, S., Introduction to carbon nanotubes (1998), pp.32-35, Coronasha(in Japanese).
- Toray Industries, Inc. (online), available from <<http://www.torayca.com/download/pdf/torayca.pdf>>, (accessed on 7 March, 2016).
- Wachtman, J.B., Roger Cannon, W. and Matthewson, M.J., *Mechanical Properties of Ceramics* (2009), p.135-136, WILEY.
- Watson, A.S. and Smith, R.L., An examination of statistical theories for fibrous materials in the light of experimental data, *Journal Materials Science*, Vol. 20, No. 9 (1985), pp.3260-3270.
- Yamamoto, G., Hashida, T., Adachi, K. and Takagi, T., Tribological properties of single-walled carbon nanotube solids, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 8 (2008), pp.2265-2270.
- Yamamoto, G., Shirasu, K., Hashida, T., Takagi, T., Suk, J.W., An, J., Piner, R.D. and Ruoff, R.S., Nanotube fracture during the failure of carbon nanotube/alumina composites, *Carbon*, Vol. 49, No. 12 (2011), pp.3709-3716.
- Yamamoto, G., Shirasu, K., Nozaka, Y., Sato, Y., Takagi, T. and Hashida, T., Structure-property relationships in thermally-annealed multi-walled carbon nanotubes, *Carbon*, Vol. 66 (2014), pp.219-226.
- Yamamoto, G., Shirasu, K., Tamaki, I. and Hashida, T., Mechanical properties of carbon nanotubes, *Japan Society for Composite Materials*, Vol. 40, No. 6 (2014), pp.255-259(in Japanese).
- Yu, M.F., Files, B.S., Arepalli, S. and Ruoff, R.S., Tensile loading of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties, *Physical Review Letters*, Vol. 84 (2000a), pp.5552-5555.
- Yu, M.F., Lourie, O., Dyer, M.J., Moloni, K., Kelly, T.F. and Ruoff, R.S., Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load, *Science*, Vol. 287, No. 5453 (2000b), pp.637-640.