

## 分子間の滑りによるカーボンナノチューブ繊維の破断現象の直接観察に成功

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

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

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

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

### 研究代表者

筑波大学数理物質系

鄭 サムエル 助教

高度情報科学技術研究機構

手島 正吾 計算科学技術部 部長

## 研究の背景

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

## 研究内容と成果

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

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

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

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

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

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

### 今後の展開

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

### 参考図

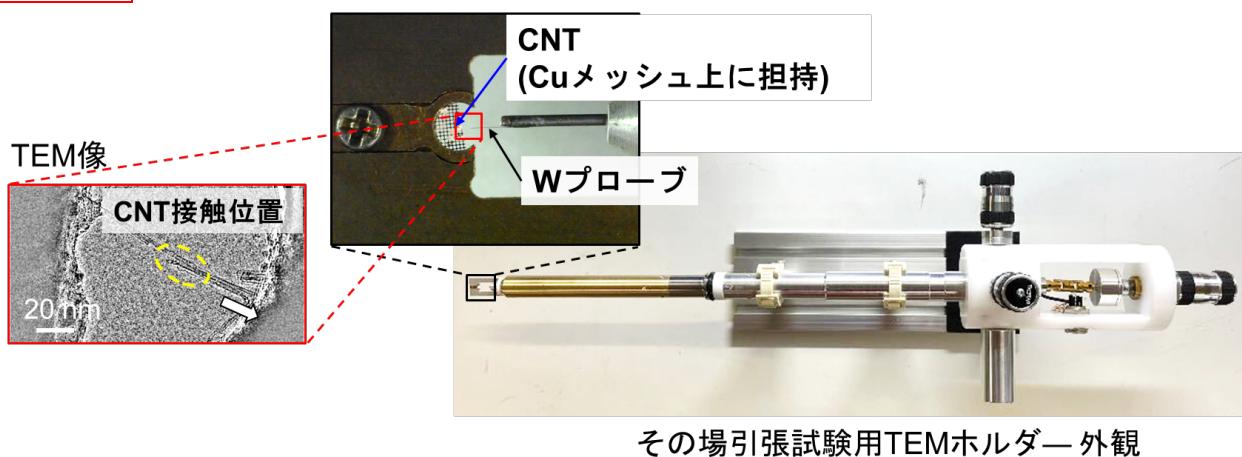


図1 本研究で開発したその場引張試験用TEMホルダーと実際の引張試験時のTEM像。電圧の調節によりナノメートルレベルの位置制御が可能。

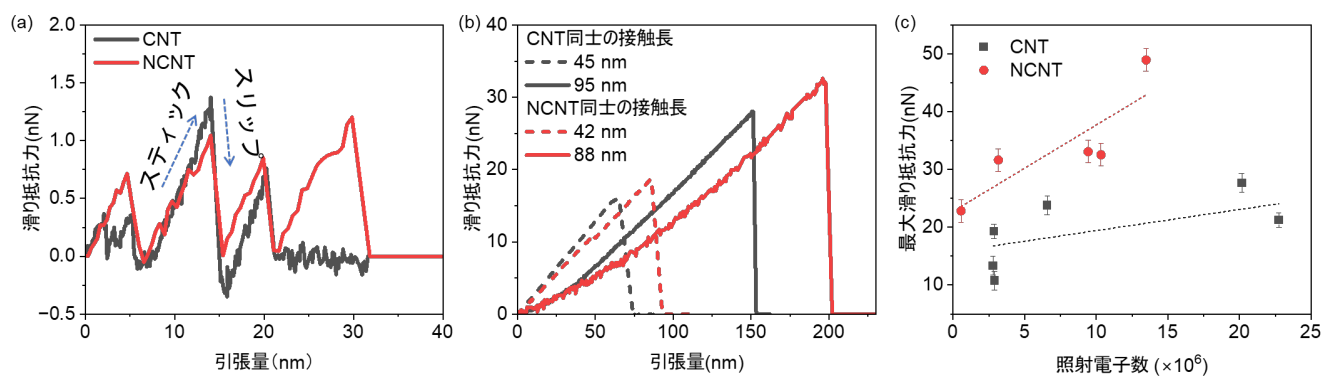


図2 TEM内滑り試験で得たCNT滑り抵抗。 (a)不純物がほとんど存在しない環境での滑り試験。分子同士が固着するスティック状態と、分子同士が滑っていくスリップ状態によるのこぎり状のピークが複数観察された。 (b)不純物が存在する場合の滑り試験。連続的なスティックスリップ挙動は見られず一度の滑りで分子同士が分離した。 (c)電子照射数を変えた場合の、同じ接触長のCNT分子同士とNCNT分子同士のサンプルを引っ張った際の最大滑り抵抗。

(a) NCNT モデル

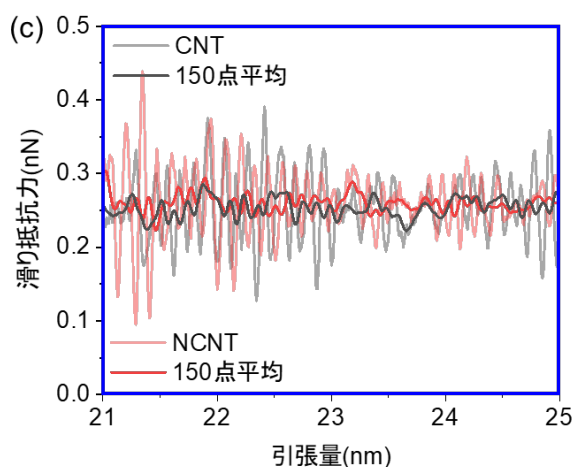
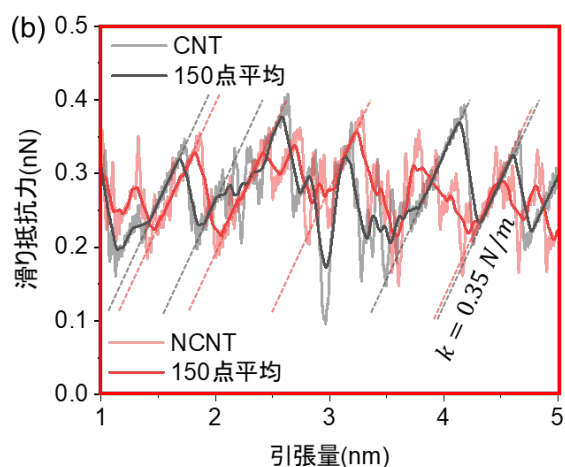
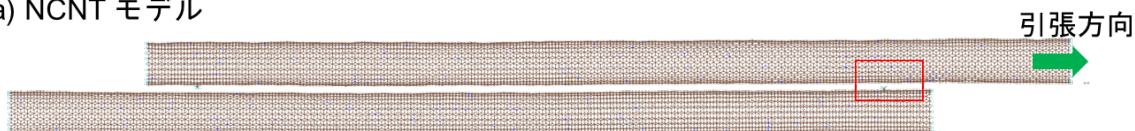
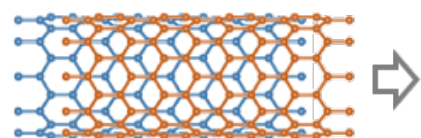
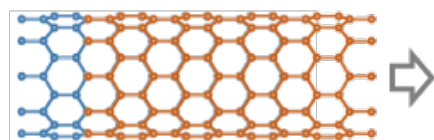


図3 MD 計算を用いた CNT の引っ張りシミュレーション。(a)シミュレーションに用いた NCNT のモデル。(b) 引っ張り時に生じる CNT および NCNT 間の滑りで生じるスティックスリップ挙動。図中点線で示した CNT 分子同士のスティック時のグラフの傾き  $k$  は、シミュレーションで設定したばねのばね定数を表す。150 点平均は、グラフを見やすくするために全プロットからそれぞれのプロット点に隣接する 150 点分の平均を取りスムージング処理を行ったもの。(c) 引張量が大きくなり CNT 同士の接触長が短くなると、グラフの傾き (スティック状態) が見られなくなり、スティ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



A-B 積層



A-A 積層

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

## 用語解説

注1) カーボンナノチューブ (Carbon nanotube, CNT)

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

注2) 窒素ドーピングカーボンナノチューブ (N-doped carbon nanotube, NCNT)

カーボンナノチューブの一部の炭素原子が窒素原子に置き換わったもの。

注3) 分子動力学計算 (MD)

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

注4) 密度汎関数理論 (DFT)

量子力学に基づいて物質の電子状態を計算する手法。

## 研究資金

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

## 掲載論文

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

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

【著者名】 Samuel Jeong,# Keisuke Higashitani,# Tomoaki Kaneko, Tatsuya Yamada, Zhikai Li, Toshihiko Fujimori, Syogo Tejima, and Jun-ichi Fujita. (# : 共同筆頭著者)

【掲載誌】 *Carbon*

【掲載日】 2024 年 10 月 15 日

【DOI】 10.1016/j.carbon.2024.119693

## 問い合わせ先

【研究全般に関すること】

鄭 サムエル (じょん さむえる)

筑波大学 数理物質系 助教

URL: <https://trios.tsukuba.ac.jp/researcher/0000004634>

【理論計算に関すること】

手島 正吾 (てじま しょうご)

高度情報科学技術研究機構

【取材・報道に関すること】

筑波大学広報局

TEL: 029-853-2040

E-mail: [kohositu@un.tsukuba.ac.jp](mailto:kohositu@un.tsukuba.ac.jp)