

単層カーボンナノチューブ TUBALL™

清水 大介

TUBALL™ Single Wall Carbon Nano Tube

Daisuke SHIMIZU (Kusumoto Chemicals Ltd., Additive unit CNT project R&D Dept., 4-18-6, Benten, Soka-shi, Saitama-ken 340-0004, Japan) shimizu@kusumoto.co.jp

The characteristics and application examples of TUBALL™ single wall carbon nanotube which Kusumoto Chemicals Ltd., the sole distributor in Japan is introducing.

(Received on April 30, 2020)

Key Words : Single Wall Carbon Nanotube, Raman-spectroscopy, Silicone Rubber, SBR

1. はじめに

カーボンナノチューブは1991年に日本で発見された¹⁾新素材で、発見20年を経て特定用途においては徐々に実用化が開始されている。過去に開発された新素材でも開発されてから30年前後で量産化に目途が立ち、用途が広がる段階となることが多く、カーボンナノチューブの産業的な発展にはこれからの10年が重要な時期となる。

本稿ではカーボンナノチューブを用いた開発の一助となるため、単層カーボンナノチューブ、TUBALL™を中心にカーボンナノチューブの概要について解説する。

2. カーボンナノチューブとは

カーボンナノチューブとは、炭素原子が六角形平面状に繋がったハニカム構造のシートが筒状に巻かれた姿をしている。

カーボンナノチューブは大きく分けてハニカム構造のシートが複数同軸上に重なり筒状になっている「多層カーボンナノチューブ (MWCNT)」と、1枚がシームレスに筒状となった「単層カーボンナノチューブ (SWCNT)」に分けられる。

多層カーボンナノチューブは、比較的量が容易で、単

層に比べてコストが安いという利点がある反面、合成段階で各層の巻き方（カイラリティ）がランダムに重なり、そこに層の数や太さの要素が加わることで構造1つに定義できないほどの多様性を持っている。また、チューブのハニカム構造内に欠陥が含まれていても、別の層による補強の

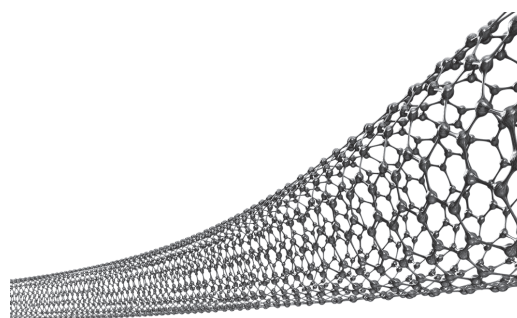


図1 単層カーボンナノチューブの構造イメージ



清水 大介: 楠本化成(株)添加剤事業部CNT事業推進室(〒340-0004 埼玉県草加市弁天4-18-6). 2000年、中央大学大学院理工学研究科前期課程修了. 2003年、楠本化成(株)入社. 現在に至る. 専門は、添加剤（分散剤）、高分子合成.

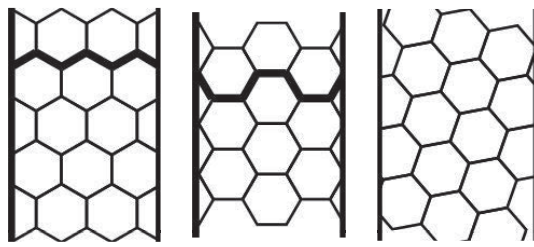


図2 単層カーボンナノチューブの巻き方

ために形状的にはチューブの姿になることができる。このため多層カーボンナノチューブは多くの品種、品番の製品が市販されているが、品番によって特性に差があり、性能、品質に差が有るため、使用目的に合わせて最も適した品番を選ぶことが重要になる。

単層カーボンナノチューブはカイラリティが大きく3種類知られており、ジグザグ型、アームチェア型およびカイラル型と呼ばれている。単層カーボンナノチューブは巻き方によってバンドギャップが異なり、アームチェア型は金属性の挙動を示す。また、ジグザグ型とカイラル型の大半は半導体の性質を示す²⁾。現状量産されているカーボンナノチューブではこれらカイラリティが分離されているものは無いため、多層、単層共に市販品は導体として考える方が問題が発生し難い。

市販されている単層カーボンナノチューブは多層カーボンナノチューブに比べてハニカム構造の欠陥が少ないことが知られている。この欠陥を調べるためには、ラマン分光法が用いられる³⁾。

ラマン分光分析を行うと、 $1,600\text{ cm}^{-1}$ 付近にカーボンナノチューブ構造に起因するGバンドと呼ばれる強いピークがみられる。また、 $1,350\text{ cm}^{-1}$ アモルファスや構造欠陥に起因するDバンドと呼ばれるピークが現れるため、GバンドとDバンドの比、G/D比を求めることでカーボンナノチューブの純度の目安とすることができる。Gバンドのピークは共鳴効果により同様のハニカム構造を持つグラ

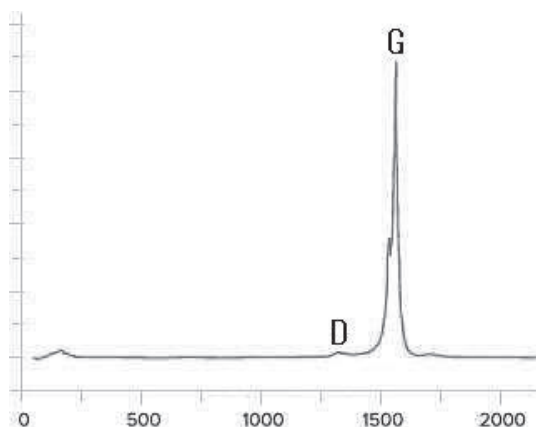


図3 ラマンピーク

ファイトなどよりも強く出るため、ラマン分光法はカーボンナノチューブの欠陥や純度を調べるのに適している。

3. TUBALL™ SWCNT

前述の通り、単層カーボンナノチューブの基本的な構造はある程度定義できるが、工業的に使用するためには、合成法や太さ、長さ等の違いから製品によって得られる効果に差がある。

ここからは、OCSiAl社製の単層カーボンナノチューブ TUBALL™ SWCNTについて詳細を述べる。

表1に弊社の単層カーボンナノチューブの特性を示す。記載の通り、直径 1.6 nm 程の単層チューブとなっている。G/D比も80を超え、G/D比が1から3程度物が多い多層型と比べると欠陥の少ない構造を持っている。このためより少ない配合量で導電性付与のような機能が発揮され、フィラーの添加による基材物性への悪影響は最小限に抑えられる。

また、単層であるため比表面積が多層カーボンナノチューブに比べて非常に大きく $1,000\text{ m}^2/\text{g}$ を超える値を示す。しかし、単層カーボンナノチューブは、比表面積が大きく結晶性が高い繊維状物質であるため凝集力も非常に強くなり分散や混合、添加が難しい。

図4、図5はTUBALL™の電子顕微鏡写真である。粉体は高密度の低い粉状であり、図4のように5,000倍の低倍率での観察では、繊維状の集合体で構成されている。

しかし、この繊維をさらに拡大して観察すると、図5のようにさらに細い繊維状のCNTがフェルト状に絡み、重なっている。この繊維もまだ1本のCNTではなく、数十本

表1 TUBALL™ SWCNTの特性

	標準品	精製品
CNT含有率	> 80%	> 93%
CNT層数	1	
直径	$1.6 \pm 0.4\text{ nm}$	
長さ	> $5\text{ }\mu\text{m}$	
G/D比	> 80	
金属含有量	< 15%	< 1%

※この値は参考値であり、規格保証値ではない。

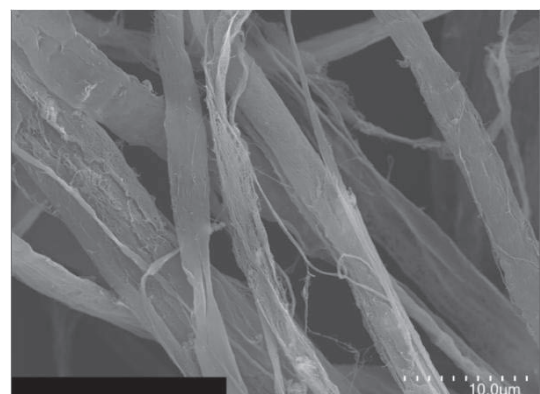


図4 TUBALL™ SEM画像：5,000倍

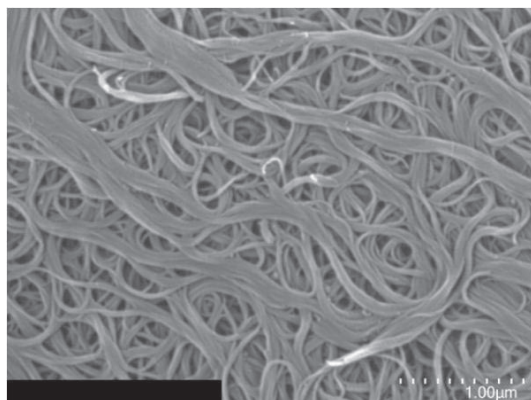


図5 TUBALL™ SEM画像:50,000倍

の単層カーボンナノチューブが糸のように撚り合わさったバンドルと呼ばれる1次凝集状態である。

図5のようにカーボンナノチューブの凝集は一般的な微粒子状フィラーの凝集のような吸着“点”による凝集とは異なり、繊維が寄り添うような吸着“面”による凝集力が働いてしまうため分散にはより大きなエネルギーや技術が必要になる。実際使用する場合の分散のめやすは、このような直径20 nmから30 nmバンドル状態までである。この直径以下まで分散できれば、それぞれのバンドルがより合わさった糸のようになり、連続繊維状となるため、低充填量で機能を発現することができる。用途や求める機能によって最適な分散レベルが変わるため、用途に合わせてこの水準以上で適切な分散条件を見出すことが単層カーボンナノチューブを使いこなすために最も重要な要素となる。

カーボンナノチューブの分散技術や装置については、装置メーカーや研究機関より多くの報告がなされているので本稿ではあまり記載しないが、使用用途に合わせた分散方法、分散度合いの選択が最も重要であり、単分散することが最終目標にならないよう留意する必要がある。

粉体からの分散は、ナノ粉塵の問題や難易度の点で難しい場合には分散液やマスターバッチの形態で供給されている。

4. カーボンナノチューブの安全性

カーボンナノチューブを使用するにあたり、安全性情報は重要視される。海外では、アメリカ環境保護庁（EPA）によるナノマテリアルの製造・記録保管の義務化や有害物質規制法（TSCA）によりカーボンナノチューブは新規ナノ物質として製造前届け出が必要とされ、必要に応じSNUR適応などの措置を講じている。ヨーロッパでもREACH登録の中で、付属書によりナノマテリアルの詳細データ登録を義務付けられるようになった（2020年1月施行）。また北欧を中心にナノ材料報告制度を施行している国もある。

しかし、日本では現状有害性や安全性の研究や評価は盛

表2 TUBALL™の安全評価概要

試験内容	結果
物理化学試験	OK
有害性物理化学試験	OK
OECD 420 急性経口毒性試験	N.P.
OECD 431 <i>In vitro</i> 皮膚腐食試験	皮膚腐食性なし
OECD 439 皮膚刺激性の可能性特定試験	皮膚刺激性なし
OECD 492 <i>In vitro</i> 目刺激性試験	目刺激性
OECD 471 細菌復帰突然変異試験	変異原性なし
OCED 201 藻類生長阻害試験	毒性なし
OECD 202 ミジンコ類急性遊泳阻害試験	毒性なし
OECD 406 感作性試験	皮膚感作性なし

※本データはTUBALL™の評価結果であり、他のカーボンナノチューブが同様の結果となることを示すものではない。

んになされているが、明確な規制、基準が制定されておらず、予防的対応の指針が出ているだけとなっている。このため、弊社の場合はOCSiAl社がヨーロッパの基準に加えて使用上のシミュレーションを加えた形で評価した安全性のデータを紹介することで使用者の安全面での懸念を払拭できるようにしている。

5. カーボンナノチューブの用途

カーボンナノチューブの量産がなされるようになり、用途展開、用途開発も進んできている。ここでは、工業的な製品が出始めている分野をいくつか紹介する。表3に代表的なカーボンナノチューブの用途例を示す。

事例としては現時点では海外の例も多いが国内でも上記事例に限らず、まだ市場に出ていない分野でも開発が進んでいる状況であり、カーボンナノチューブ市場全体として今後の用途発展が期待できる。

6. ゴム用途での評価例

6.1 シリコンゴム

シリコンゴムにTUBALL™を添加することで帯電防止性を付与することができる。カーボンナノチューブは繊維状フィラーであるため図6のような分散状態で導電ネットワークを形成する。

このように長い繊維が網目上に広がることで、低添加量

表3 カーボンナノチューブの用途例

ゴム、エラストマー
帯電防止シリコンゴム
ケーブルコネクタ
印刷ローラ
産業機械用タイヤ
エネルギー分野
リチウムイオン2次電池
鉛蓄電池
樹脂・複合材
CFRP自転車フレーム
GFRP配電箱
コーティング・インク
帯電防止床塗料
導電性プライマー
透明導電体インク



図6 RTVへTUBALL™添加した時の分散状態
(TUBALL™ 0.05% $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$)

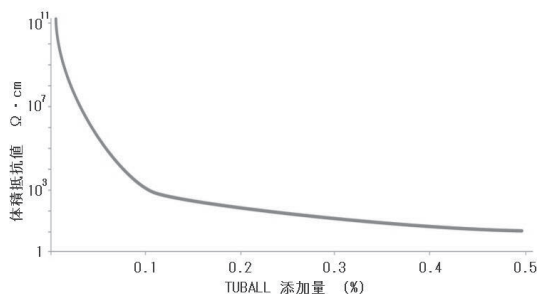


図7 RTVへTUBALL™添加した時の抵抗値

でも広い面積に導電ネットワークを形成することができる。一般的な粒子状の導電フィラーはパーコレーションによる導電システムであるため、一定の充填率を超えた所（パーコレーション閾値）から急激な導電性を示すのに対し、カーボンナノチューブでは、長い繊維が何ヶ所もの接点を持つことができるため、図7のように低添加量から導電性を発現し、添加量によって導電性を調整できるという利点を持つ。

また、低添加量で網目構造のネットワークを持つため、網目の間に顔料を入れることで、カーボン系導電材にも関わらず黒色以外に着色をすることが可能となり、使用する際に識別が必要な用途や、汚れを識別し易くする必要がある用途にも展開が可能となる。このデータはRTV（室温硬化型液状シリコンゴム）を用いた結果であるが、マスターバッチの種類を変えることでHCR（熱硬化固形状シリコンゴム）でも同等の結果が得られている。

6.2 SBR

最後にSBRへTUBALL™を添加した場合、機械的特性の面で興味深い結果が得られたので紹介する。SBRはカー

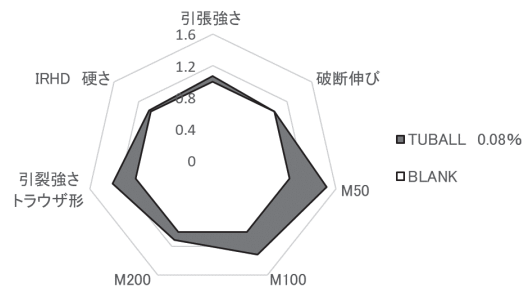


図8 SBRへTUBALL™添加した時の物性

ボンブラックを配合した硫黄加硫物とその加硫物に0.08 wt%の単層カーボンナノチューブを配合した加硫物の物性値のレーダーチャートを図8に示す。このレーダーチャートはカーボンナノチューブを含んでいないときの値を1として（白）カーボンナノチューブを添加した時の変化（グレー）を示している。この試験でSBRに単層カーボンナノチューブを添加しても硬さや破断伸びはあまり変化しておらず、添加による不具合は少ないと言える。

それに対してモジュラスと引裂き強さは向上が見られた。これはカーボンナノチューブがSBR内に3次元の網目状に広がることで繊維補強的な効果を示していることに起因すると考えられる。

SBRの場合、練り条件や配合によって網目構造の広がり方に差があり、所有装置の特性に合わせた配合開発の必要性に留意して評価を行うことが重要となる。

7. お わ り に

単層カーボンナノチューブは研究段階から実用化の段階が始まった、産業的には新しい素材であり、多様な分野で利用できる可能性をもっている。反面、物性的、理論上の性能としては有用性が確認されているが、実用化の加工技術に未成熟な面が強く、カーボンナノチューブを用いた開発に当たっては、組み合わせる素材や設備を考慮することが重要となる。これらの要素がクリアできればカーボンナノチューブの持つ安定性、強さを生かした高性能な製品の開発が期待できると考えている。

References

- 1) Iijima, S Nature, **1991**, 354, 56.
- 2) 中嶋直敏; 藤ヶ谷剛彦 第2章 カーボンナノチューブの構造, 特性 In カーボンナノチューブ・グラフェン; 高分子学会 編; 共立出版: 東京, 2012; pp 5
- 3) 片浦弘道 光学 **2001**, 30-2, 105