「炭素系繊維とその応用」特集

ニューカーボン

稲垣 道夫

1. はじめに

カーボン原子は、ほとんどの有機物質の骨格を作っており、それらがカーボン原子同士の化学結合が3種の混成軌道, sp , sp^2 そして sp^3 混成軌道, を取ることによって生じている。これに対して、このカーボン原子が主成分となった無機物質も多くの種類があり、特に最近の C_{60} の発見を契機としてさらに広がる気配を見せている。このカーボン材料は近代工業に於ける重要な工業材料でもあった。すなわち、製鋼あるいはアルミニウム精錬用の電極として大量に使われた。また、カーボンブラックがゴムの充填材として現在でもなお大量に使われ、その重要さは変わっていない。さらに、活性炭も古くから使われているカーボン材料の一つであるが、現在その重要さはますます増している。これら三つのカーボン材料に加えて、最近是非常に多種類のカーボン材料が開発され、しかもそれらが先端技術の発展に欠くことができない重要な役割を果たしてきている。

ここでは、このような新しく開発され、あるいは新しい用途を得たカーボン材料を「ニューカーボン」と呼び、それが多種類に及ぶことが化学結合、構造そして組織に原因していることを示すとともに、いくつかの具体的なニューカーボンについて解説した。

2. カーボン材料の多様性

2.1 化学結合と構造

元素の周期表第Ⅳ族第2周期にある炭素は、その s , p 両軌道の混成に幾つかの方式が可能であり、その化学結合の多様性が、無機材料としてのカーボン中でも生きている。カーボン材料を有機化合物を巨大分子化した延長

上にあると考えて整理したのが図1である。

sp^3 混成軌道から構成されるカーボン材料はダイヤモンドである。結合は方向の決まった共有結合であり、透明で非常に硬く、電気絶縁体である。 sp^2 混成軌道を取った場合は平面状の6員環を作り、 z 方向の p 電子が π 電子となって共鳴している。この6員環が多数集まって六角網平面を構成したものが黒鉛である。 π 電子雲があるために、電子良導体であり、黒色を呈する。これに対して、6員環がいくつかの5員環を作るように集合したものは、もはや平面ではなく、球状のフラーレンとなる。 sp 混成軌道からなる炭素材料には図1中に示したように、 π 電子の局在の仕方によって2種類、すなわち二重結合がつながった場合と三重結合と一重結合が交互につながった場合、が考えられる。

従来カーボン材料と呼ばれてきたものの大部分が sp^2 混成軌道からなる六角網面を基本構造としたものであった。この場合は層状構造であるために、網面が積層する規則性も、網面の大きさ及びその完全性に加えて、構造を決める重要な因子となっており、まったく積層規則性のない構造（乱層構造）も存在している。このために、規則的に積層した完全な網面を持つ黒鉛から、X線的に非晶質と見なし得るような小さな六角網面が無秩序に集合してできたものまで広い範囲の構造が可能であり、多種類のカーボン材料を生じている。最近のCVD法などによるカーボン薄膜の合成結果からみると、ダイヤモンドとほぼ同じ硬さを持ちながら構造的には非晶質なものまで作られており、ダイヤモンドと非晶質との間も連続的に構造が変わり得るのではないかと思える。

黒鉛、ダイヤモンドは無機結晶であり、有機化合物のように分子を考えることができない。これに対して、 C_{60} で代表されるフラーレンは球状分子であり、その分

New Carbons

筆者紹介 MICHIO INAGAKI

Faculty of Engineering, Hokkaido University

北海道大学工学部応用化学科 教授, 工学博士

筆者は、無機材料化学が専門で、日本化学会進歩賞（1968）、日本セラミックス協会学術賞（1988）を受賞されている。著書に「炭素材料工学」（日刊工業新聞社、1985）、「ニューカーボン」（冬樹社、1990）がある。

本稿では、ニューカーボンの基礎と応用について解説していただいた。

図1 炭素-炭素結合の多様性から生じる有機材料と無機カーボン材料の多様性

子が例えば立方最密充填することによって結晶を作っている。その点では有機化合物に近いもので、このフラレーンがカーボン材料における有機と無機の接点となるものなのかも知れない。

2.2 組織

ダイヤモンド及びC₆₀の結晶は上述の構造からも明ら

かなように等方的であり、これらの結晶粒子の集合体もまた等方性である。これに対して、炭素六角網面を基本構造とするカーボンは、それが強い異方性を持つために、この基本網面の集合方式はバルクの性質に対して大きな影響を持っており、広い範囲の多様性を示す。図2に六角網面の配向方式とその割合によって、ナノメータース

ケールでの組織（ナノ組織）分類する考え方を示した。

六角網面がある基準となる面に平行に配向した場合（面配向組織）の極限は黒鉛単結晶であり、実用材料では高配向性黒鉛がこの極限にかなり近い。網面が基準軸に平行に配向する場合（軸配向組織）は更に、軸に対して網面が放射状に並ぶ場合と同心円管状に並ぶ場合とを区別しなければならない。これら組織の多様性が、炭素繊維に見られる。更に網面の配向が点を基準として生じる場合（点配向組織）もあり、この場合も基準点に対して放射状と同心球状とが存在し得る。同心球状に近い配向は各種のカーボンブラック中で見られる。また、放射状はポリエチレンなどを加圧下で炭素化して得られる炭素小球中に見られる。ピッチを加熱して、異方性成分（メソフェーズ）の発達初期には小球（メソフェーズ小球体）の生成が見られ、その内部組織は放射状に近い。

3. ニューカーボン材料

3.1 高配向性黒鉛

完全に sp^2 混成軌道からなるカーボン材料は黒鉛であ

図2 炭素六角網面から成るカーボン材料のナノ組織

り、それは層構造を持っている。現在、黒鉛の単結晶を任意の大きさとして得ることは不可能である。それに代わるものとして黒鉛層面が高度に配向した高配向性黒鉛が作られ、X線等のモノクロメータあるいは黒鉛層間化合物用ホスト材として利用されている。この高配向性黒鉛は多結晶体でありながら、構成微結晶の六角網平面が高度に配向していることが特徴である。現時点で高配向性黒鉛と呼び得るものは熱分解炭素を加圧下で3200℃付近の高温でアニールして作られる高配向性熱分解黒鉛（Highly-Oriented Pyrolytic Graphite. HOPG）および芳香族ポリイミドなど耐熱性高分子フィルムの高温加熱処理によって作られたものである。HOPG はかなりの大きさと厚さを持つものが得られることでモノクロメータとしての用途を開発したが、製造プロセスが複雑であり、品質の安定性と高価格に問題があるといわれている。耐熱性高分子フィルムからの高配向性黒鉛の製造は比較的簡単なプロセスで可能であるが、出発高分子の構造を選択する必要があること、25 μm という薄いものを使う必要があること、非常に高い配向度を得ることが難しいことなどの問題が残されている。これら高配向性黒鉛は黒鉛としての高い電気伝導性、熱伝導性、柔軟性、などの特性を生かし得る材料として注目される。表1にいくつかの物性を比較した。

3.2 ダイヤモンド

ダイヤモンドは sp^3 混成軌道を使っており、3次元等方性構造を持っている。ダイヤモンドは古くから宝石、研削材などとして珍重され、高圧下での人工合成の成功後は工業的にも生産されている。さらに、メタンガスなどの気相での熱分解、蒸着によってもダイヤモンド薄膜が合成し得ることが見出されるに及び、全く新しい局面が展開されるに至った。気相合成に於いてはマイクロ波などによって活性水素を発生させることがダイヤモンドを析出させる重要な因子となっており、種々の方法が開発されている。気相合成での蒸着条件の選択によって

表1 高配向性黒鉛の物性

黒 鉛	残留抵抗比 $\rho_{RT}/\rho_{4.2K}$	平均自由行程 $\mu (\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$	網面の大きさ $L \times 10^6 (\text{m})$	異方比
高配向性熱分解黒鉛	4.5	3.33	0.59	0.005
ポリイミドからの 黒鉛フィルム	2.5	2.62	0.47	0.007
	4.3	3.17	0.56	0.023

は、ダイヤモンドとはほぼ同様の特性を持つが、構造的には全く無定形な薄膜を合成することもでき、ダイヤモンドドライカーボン（DLC）あるいはiカーボンと呼ばれている。ダイヤモンド、とくに気相法で合成されるダイヤモンドあるいはDLC薄膜は、カーボン原子間の結合様式と結晶構造の特徴を百パーセント生かし得る材料として、大きな将来性が期待されている。

3.3 フラーレンズ

1983年に60個の炭素原子が集合し、20個の六員環と12個の五員環からなる切頭20面体となったカーボン C_{60} が、レーザー蒸発法によって得たスス中に存在することが示された。その後の研究から、さらに多くの炭素原子からなり、しかも化学結合が完全に閉じた系 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{82} 、・・・も存在することが示された。これらのカーボンはフラーレンズと総称され、現在世界各国で盛んに研究が行われている。フラーレンズのうち最も多く生成するのが C_{60} であり、その構造や物性に関する研究が進んでいる。 C_{60} の球では二重結合はかなりの程度局在化しており、カーボン原子同士の結合距離も同一ではない。したがって、球表面では六員環および五員環に沿って電流はほとんど流れないと考えられてきたが、局部的にはベンゼンと同じ程度の環電流が存在するとの報告もある。

C_{60} が分子として挙動することは他のカーボン（ダイヤモンド、黒鉛など）と全く異なり、新しいカーボン化学の展開を示している。たとえば、 C_{60} 球表面にある種の有機金属錯体やアルキル基、アミノ基、さらに水素、フッ素などを付加した誘導体を作ることでもある。

このフラーレンについてはまだ開発されたばかりであり、それらを材料として実用に共し得る状態ではないが、多くの可能性を持っている点で注目すべきカーボン材である。

3.4 炭素繊維

炭素繊維の基本構造は sp^2 混成軌道を主体とする炭素六角網面であるが、それらが図2のようにある軸（繊維軸）に対して配向していることが特徴である。しかも、これらの繊維は非常に細い径となっているために、網面同士が理想黒鉛のように規則的に積層することができず、網面の寸法も小さい。

現在工業的あるいはパイロットプラントスケールで製造されている炭素繊維はその前駆体によって分類されており、それらの特徴を表2にまとめた。PAN系、等方性ピッチおよびメソフェーズピッチ系炭素繊維はそれぞれ前駆体を紡糸した後、軽度の酸化をさせることによって不融化し、その後高温で炭素化することによって作られる。これら炭素繊維はその用途との関連から、引っ張り強度および弾性率からも分類され、強度、弾性率共に

表2 炭素繊維の分類と特徴

前駆体	炭素繊維	特 徴
ポリアクリロニトリル (PAN)	PAN系	GP グレードおよび HT タイプ
等方性ピッチ	等方性ピッチ系	GP グレード
異方性 メソフェーズピッチ	メソフェーズ ピッチ系	HM タイプ 種々の断面組織
ベンゼン、メタン	気相成長系	高い黒鉛化性 年輪状断面組織

相対的に低いものを汎用（GP）グレード、これらが高いものを高性能（HP）グレードと呼ばれる。後者はさらに、高強度（HT）タイプ、高弾性率（HM）タイプなどに分類される。PAN系炭素繊維はGPグレードもあるが、主としてHTタイプである。これに対して、メソフェーズピッチ系炭素繊維はHMタイプに属し、将来の複合材用素材として期待されている。等方性ピッチ系炭素繊維は、GPグレードに属している。GPグレードの繊維は断熱材など軽量でバルキーであることを利用する用途に用いられてきたが、最近セメントとの複合材としてその機械特性を利用した用途が開発された。

気相成長系炭素繊維は上記3種の製法とは全く異なり、ベンゼン、メタンなどを気相で熱分解し、遷移金属微粒子を触媒として、繊維状に成長させることによって得られるものである。高温処理によって高い結晶性が得られること、基本となる六角網面が繊維断面内で年輪状に配列していることに特徴がある。

3.5 ガラス状カーボン

ガラス状カーボンの基本構造単位はやはり六角網面であり、それらが極めて小さく、ランダムに集合しており、図2の無配向組織を有している。その性質は等方的であり、その破断面がガラスと同様な貝殻模様を示すことからこの名前がつけられている。

ガラス状カーボンの特徴はその非晶質とも言える構造にあるが、10nm程度の小さな領域では、六角網面が壁となって微細な閉気孔を作っていると考えられている。そのために見かけ密度が低いにもかかわらず気孔率が極端に低く、しかもガス不透過性である。しかし、このような微小領域での構造はいわゆるガラス状カーボンに固有のものではなく、ほとんどの熱硬化性樹脂を炭素化することによって得られるカーボン材がすべて所有しているものであり、粉末中でも存在している。このようなガラス状カーボンの製造は、原料の選択とその炭素化過程

表3 黒鉛インターカレーション化合物の機能

機能と代表的インターカレート	機能の由来
1. 高電導性機能 AsF ₅ , FeCl ₃ , CuCl ₂ F ₂ , K-Bi, 残留Br ₂	ホストとインターカレートの組み合わせ
2. 電気化学的機能 一次電池: (CF) _n , (C ₂ F) _n 二次電池: NiCl ₂ , MnCl ₂ , H ₂ SO ₄ 温度差電池: Br, HNO ₃	インターカレートの機能の高効率化 インターカレーション・デインターカレーション反応
3. 触媒機能 Li, K, K-Hg, K-FeCl ₃ Br ₂ , H ₂ SO ₄ , Fe	インターカレートの機能の高効率化
4. ガスの吸着・吸蔵 K, Cs, Rb	機能性空間の創製
5. その他 膨張化: H ₂ SO ₄ , K-THF 蓄熱システム : MnCl ₂ -NH ₃ エレクトロクロミズ ム: Li, K	インターカレーション・デインターカレーション反応

の厳密な制御によってはじめて可能となり、それによって、それまでのカーボン材では考えられなかったガス不透過性を実現したものである。

3.6 ナノ複合材—インターカレーション化合物

黒鉛層間に種々の原子、分子、イオンが挿入（インターカレーション）されて黒鉛インターカレーション化合物と呼ばれる一連の物質が作られる。その材料としての予想される用途はその特性と関連して表3のように、高電導性材料、電池電極材料、触媒材料、ガス貯蔵用材料およびその他に分けられる。表3中には黒鉛層間にインターカレーションされる物質のいくつかの例を示すと共に、そのような機能の由来を示している。

AsF₅などの五フッ化物の化合物は金属銅よりも高い電気伝導度を持つことが知られている。また、金属塩化物などを黒鉛層間にインターカレーションさせることによって、その伝導度をほぼ10倍に上げることができる。フッ素との化合物、フッ化黒鉛、はすでに市販のリチウ

図3 C₆₀結晶にアルカリ金属をインターカレーションさせたものの格子定数と超伝導遷移温度T_cの関係

ム一次電池の電極材として使われている。現在、二次電池の電極材としてリチウム—黒鉛層間化合物が有望視され、非常に活発な研究がなされている。アルカリ金属の黒鉛インターカレーション化合物は水素ガスを吸蔵することができ、水素貯蔵について合金とは違った特徴を持つ材料として注目される。また、水素同位体効果を示し、同位体分離用の材料としてその重要性が増すと予想される。最近では、このアルカリ金属—黒鉛インターカレーション化合物が各種の炭化水素ガスを大量に吸収することが見出され、新しい特性の発現、そして新しい用途の開拓につながると期待されている。

一方、フラーレンの一つであるC₆₀球が作る面心立方格子の隙間（4配位位置と8配位位置）にアルカリ金属を挿入することができ、それも一種のインターカレーション化合物と考えられる。アルカリ金属のインターカレーションによって超伝導性が生じ、その遷移温度T_cが大きなイオンを用いるほど高くなることが明らかにされている。図3に種々のアルカリ金属を組み合わせでインターカレーションさせた場合の結晶の格子定数の関数として、T_cをプロットした。

3.7 マイクロ複合材—炭素を基材とした複合材

この複合材を代表するものは炭素繊維をファイラーとするもので、種々のマトリックスを用いた複合材が開発されている。その幾つかは重要な工業材料として技術革新の推進力となっている。マトリックスとしては各種樹脂、

炭素、金属さらにセラミックスなどが用いられる。

炭素繊維／樹脂複合材料 CFRP は我が国ではスポーツ・レジャー用材料として広く使われているが、航空・宇宙機器用材料としても欠かせないものとなっている。自動車を中心とした車両用の構造材としての用途は車体の軽量化にとって必須であるが、価格が高い点が克服される必要があり、実用化には時間がかかるとされる。一般産業用としての用途は省エネルギー問題とも関連して徐々に広がっている。

炭素繊維／炭素複合材は高い機械的特性が実現でき、カーボン材料本来の特性である耐熱性を生かした種々の用途に使われようとしている。ロケットノズルおよび航空機用のブレーキディスクとしてはすでに実用化の段階に入っている。また、航空機あるいはスペースプレーン用のエンジン部材としての評価試験がなされており、よい成績を収めていると云う。また、タービンブレードとしての用途も検討されており、核融合炉壁材の用途も含めて将来のエネルギー問題に関連した重要な材料の一つである。

炭素繊維を短繊維の状態でセメント中に入れることによって強度を著しく向上させることができる。これによってコンクリートの軽量化、薄肉化が可能となるために、最近多くのビル建築に採用され始めている。アークヒルズタワー（東京）をはじめ種々のビルに使われている。わずか 2 vol% 程度の炭素繊維を混合することによって強度が大幅に向上するとともに、軽量化も達成でき、そ

のことは鉄骨量の削減につながっている。また、炭素繊維／樹脂複合材を鉄筋の代わりに使う試みもなされている。

微粒コークスをファイラーとし、ピッチをバインダーとして製造されるのが等方性・高密度黒鉛である。製鋼用電極材などに比べてかさ比重が高く、曲げ強度などの特性も改良されている。特に、成型体の方向による特性の違いが非常に小さくなっており、その差が 3 % 以下である。この材料はホットプレス用型材、連続鑄造用ノズル、放電加工用電極、結晶育成用の各種治具（ヒーター、ルツボ、あるいは封着治具）としての広い用途を持つ。放電加工用電極としては、精密加工が可能で平滑面が得られる、消耗が少なく、方向依存性がないなどの点の特徴である。半導体製造用材料としては、精密加工が可能、機械的強度が大きい。電気比抵抗が等方的、高純度化が可能などの特徴が生かされている。多目的高温ガス炉用の減速材、反射材としても使われる計画で、現在わが国では研究炉の建設が進められている。

4. おわりに

日進月歩の技術を支えている材料の一つにニューカーボンがあり、その開発の片隅に参加できる喜びは大きい。しかし、その進歩を追い、時には先取りする必要があり、常に勉強と思っている。本学会誌の読者の皆さんから種々御教示いただければ幸いである。

(平成 5 年 2 月 4 日受理)

第18回繊維材料研究会講座

主題＝高分子材料の構造と物性のキャラクタリゼーション

主 催：高分子学会 繊維材料研究会

協 賛：繊維学会ほか

日 時：平成 5 年 6 月 18 日(金) 9：00～17：00

会 場：東レリサーチセンター 講堂

(大津市園山 1-1-1,

電話 0775-33-8627)

定 員：70名

連絡先：〒104 東京都中央区築地 2-4-2

築地第 3 長岡ビル

社団法人 高分子学会 繊維材料研究会講座係

電話 03-3543-7857 FAX 03-3545-8560

第13回高分子と水に関する研究会講座

主題＝基礎と応用

主 催：高分子学会

協 賛：繊維学会ほか

日 時：平成 5 年 7 月 1 日(木), 2 日(金)

会 場：東京工業大学 百年記念館フェライト会議室

(目黒区大岡山 2-12-1,

電話 03-3726-1111 内線3350)

参加申込締切：定員(100名)なり次第

連絡先：〒104 東京都中央区築地 2-4-2

築地第 3 長岡ビル

社団法人 高分子学会

第13回高分子と水に関する研究会講座係

電話 03-3543-7857 FAX 03-3545-8560