ナノC/Cコンポジット

Nano-C/C composite materials

沖野不二雄[❖], 太田道也^{**}

Fujio Okino[❖] and Michiya Ota^{**}

Carbon fiber reinforced carbon (C/C) composite materials with low density, high specific strength and elastic modulus, high ablation property, high frictional and wear properties have been used in the field of aerospace engineering and vehicle industry. Further improvement in their manufacturing processes and brittle properties are requested as one of the most promising advanced composite materials. Mechanical and other properties should be improved by controlling the microstructures in carbon fiber and matrix carbon and their interfacial properties. In the meantime, a series of nanocarbon materials represented by fullerenes and carbon nanotubes began to be regarded as future advanced high performance materials since their discovery before and after 1990. Nanocarbon reinforced plastic composites are also reported as new nanoscaled composite materials with controlled microstructures and interfacial properties. Carbonized composite materials with nanocarbons are, therefore, expected to possess improved mechanical strength, fracture behavior, frictional and wear properties, electrical conductivity, and thermal properties. Here we review the preparation and properties of nanocarbon reinforced carbon composite materials with our recent proposals concerning the nano-C/C composite materials.

KEYWORDS : C/C composite materials, Carbon nanotube, Microstructures, Interfacial properties, Nano-C/C composite materials

1. はじめに

炭素材料は結合様式、構造、組織などの多様性から、さまざまな形状をとり、かつまた機械的性質や電気・熱伝導性、耐薬品性、耐酸化性などにおいて幅広い特性を示す。この炭素材料を母材として、その強度や耐衝撃性を改善する目的で1960年代に炭素繊維強化炭素複合材料(以下、C/Cコンポジットとする)が開発された。その結果、炭素繊維との複合化によって、比強度・比弾性率が高温でも減衰しない、耐衝撃性に優れている、熱膨張係数が小さいなどの諸特性が炭素材料に付与され、耐熱、摩擦、構造、生体材料として注目されている。開発された当初のC/Cコンポジットはロケットノズルや航空機のプレーキなどの航空宇宙用分野への応用が中心であったが、製造期間やコストなどの技術的問題の改善や工業材料としての新しいニーズのもとで今日では摩擦材料、アブレーション材、タービンブレード、断熱材保護板などの耐熱材料、半導体用Si単結晶の引き上げ装置の部材や高温処理用炉の部材、ガラス製造用部材、ボルト、ナットなどの構造材料、人工骨、股関節などの生体材料にも応用されている¹⁾。しかしながら、製造工程の簡素化、機械的強度の改善などの課題も残されている²⁾。

一方で、1990年前後にフラーレン³⁾やカーボンナノチューブ⁴⁾・

ナノファイバー⁵⁾という新しい形態の炭素材料が発見され、これらが引き金となってナノカーボンマテリアルという、きわめてファインであるが未来的な可能性を秘めた新しい分野が展開されるようになった⁶⁾。すなわち、炭素材料の構造制御1つをとってもそれまでのミクロスケールからナノスケールにまで、一気に分子レベルのオーダーで炭素材料の多様性を捕らえ、これをボトムアップでマクロな構造材料にまで設計することができるようになった。しかし、従来の炭素材料でも活性炭あるいは活性炭素繊維の細孔径に関する議論はすでにナノスケール以下のレベルである。活性炭の細孔径(w)は、 $w < 2\text{nm}$ でミクロ孔、 $2\text{nm} < w < 50\text{nm}$ でメソ孔、 $w > 50\text{nm}$ でマクロ孔と分類されて、細孔径の分布によって活性炭の比表面積を評価している。また、層間化合物の面間距離の問題も同様で、黒鉛では0.3354nmの層間が金属原子などの化学種の挿入によってそれよりも面間距離が広がる。こうした従来の分野にもナノスケールの概念を導入することで構造設計が展開され、新しい多孔質炭素の調製技術が報告されている⁷⁾。

このように従来のバルクな性質とは異なり、ナノスケールにまで制限されてくると予想のつかない新しい性質が現れることが1959年R.ファインマンによって予測されている⁸⁾。例えば、カーボンナノチューブ(Carbon nanotube, CNT)の機械的強度は黒鉛と同じ構造欠陥のきわめて小さいグラフェン層から構成されて

❖ Corresponding Author, E-mail: fuokino@giptc.shinshu-u.ac.jp

(平成18年4月7日受理, 平成18年4月21日採択)

* 信州大学繊維学部素材開発化学科: 〒386-8567 長野県上田市常田3-15-1

* Department of Materials Chemistry, Faculty of Textile Science & Technology: 3-15-1 Tokida, Ueda, Nagano 386-8567, Japan

** 群馬工業高等専門学校物質工学科: 〒371-8530 群馬県前橋市鳥羽町580

** Department of Chemistry, Gunma College of Technology: 580 Toriba-machi, Maebashi, Gunma 371-8530, Japan

いるので非常に大きな値が期待されている⁹⁾。また、表面活性が高いことから環境・エネルギー、エレクトロニクスなどの分野で新材料として脚光を浴びている¹⁰⁾。

このようなナノカーボンの諸特性を複合材料として利用する研究が、近年報告されつつある。すなわち、複合材料の組織、炭素繊維表面の構造、母材の微細構造などをナノスケールで捕えることで機械的強度、熱および電気的性質の向上が期待される¹¹⁾。

そこで、本稿ではC/Cコンポジットの製法に注目しながら、ナノカーボン、特にCNTを同時に混合させてつくるカーボンナノチューブ/炭素繊維/炭素複合材料（以下、CNT/C/Cコンポジットと略記する）の製法について最近の報告をもとにまとめることとする。

2. C/Cコンポジット

2.1 原料系とコンポジットの作製

炭素繊維で強化する複合材料には母材をポリマーのままで使用する炭素繊維強化プラスチック (Carbon fiber reinforced plastic, CFRP) があるが、C/Cコンポジットは母材が高温処理されて炭素化もしくは黒鉛化されることから、製造にあたっては炭素化のための高温処理工程が増えることでより複雑になる。

さらに母材の炭素前駆体はこの高温処理工程で熱分解して容積が減少するために、炭素繊維間に隙間が生ずる。したがって、C/Cコンポジットの製造では炭素繊維間の隙間ができる限り発生しないための工夫が必要である。その際には、単に物理的な充填だけでなく炭素繊維と母材炭素との間の適当な化学結合も考慮されなければならない。

C/Cコンポジット作製にあたっては使用する炭素繊維の選択が第一で、次に母材炭素の充填法の選択が続く。炭素繊維は、短繊維と長繊維の2種類があるがさらにTable 1に示すように原料系や機械的強度によっても分類される¹²⁾。

また、炭素繊維は一軸配向の強い異方性をもたらしことから、必要とされる等方性の程度に応じて二次元配向として平織、綾織、朱子（縹子）織などの織布を積層したり、あるいは三次元配向として立体織が使用される (Fig.1, Fig.2)¹³⁾。

Table 2にC/Cコンポジット作製法と原料系を示す¹³⁾。一般にC/Cコンポジットの製造は母材炭素となる原料有機前駆体を含浸させたのちに加熱炭素化する方法（含浸法）とガス状低分子有機化合物を熱分解して母材とする方法（CVD法）に大別されるが、

有機前駆体の含浸では炭素化に伴う炭素化収率が低いためにピッチを使用して炭素化収率を高くしたり、数回に分けて含浸をくり返して母材を緻密化し嵩比重を上げる必要がある。オートクレーブ中で加圧下炭素化を行うこともあるが、この場合には炭素化収率の増加や樹脂含浸工程数を削減できる。また、含浸法とCVD法の両方を複合させることもある^{13b)}。CVD法は原料有機前駆体の熱分解過程と母材炭素の生成過程が同時に進行する方法であるが、含浸法では有機物の熱分解の際に気孔の発生と母材の収縮が伴う。気孔の発生はコンポジットの強度の低下につな

Fig.1 Carbon fiber weave styles for composite materials^{13a)}.

Fig.2 Various dimensional carbon fiber textiles^{13b)}. (a) : 3D, (b) : 4D, (c) : 6D, (d) : 7D

Table 1 Classification of carbon fibers.

Precursor fiber	Rayon, Polyacrylonitrile (PAN), Pitch, Vapor grown carbon fiber (VGCF)
Grade of carbon fiber	Carbon grade, Graphite grade, Activated grade
Mechanical performance	General purpose grade (GP) High performance grade (HP) Ultra high elastic modulus type (UHM) High elastic modulus type (HM) Intermediate elastic modulus type (IM) Standard elastic modulus type (HT) Low elastic modulus type (LM)

Table 2 Manufacturing of C/C composites.

Procedure	Matrix as a precursor	Materials
Impregnation and Carbonization	Thermoplastic resins	Pitch
	Thermosetting resins	Phenolic resin, Epoxy resin, Furan resin, Polyphenylene, Polyimide
Chemical Vapor Deposition (CVD)	Hydrocarbon gases	Methane, Propane, Benzene

がることが懸念され、母材の収縮は熱硬化性樹脂の場合に亀裂の発生につながる事が予想される。一方で、母材の収縮に伴って応力黒鉛化による炭素網面の配向が期待できる。このように母材炭素の組織はC/Cコンポジットの強度と関係があり、原料有機物前駆体の種類や熱処理温度によって、そしてまた繊維の存在や繊維表面の構造と官能基の存在によって大きく影響を受けることが知られている^{13c)}。そこで、以下では含浸法について述べる。

2.2 母材炭素の組織

母材炭素と炭素繊維との相互作用はC/Cコンポジットの性質に大きな影響をもたらす。ピッチを用いて加圧下炭素化をした場合には、圧の程度によって炭素繊維近傍での炭素網面の配向に違いが見られることが報告されている¹⁴⁾。加圧下で炭素化しない場合には繊維束間で流れ組織が形成されて層間剪断強度が低下することが観測されており、それを改善するためには黒鉛粉末¹⁵⁾やカーボンブラック¹⁶⁾などの添加による組織制御が効果的である。また、熱硬化性樹脂でも炭素繊維との相互作用が報告されている。一般に、熱硬化性樹脂はそれのみを炭素化処理した場合にはガラス状炭素になるが、炭素繊維の存在で繊維の近傍で配向性が現れ、処理温度が1000℃、2200℃、2800℃、3000℃と高くなるに従って光学的異方性領域が炭素繊維と一体化して黒鉛化する。この黒鉛化機構は応力黒鉛化と呼ばれている¹⁷⁾。近年、プリフォームドヤーン¹⁸⁾を用いる方法や自己焼結性コークスを母材炭素の前駆体とする方法が報告されており¹⁹⁾、高い炭素化収率と高い機械的強度が得られることに加えて製造工程の短縮化をはかることができるようになった。

2.3 炭素繊維の表面処理と母材炭素との接着性

炭素繊維表面は通常サイジング剤が塗布されているが、基本的にコンポジットとして1000℃以上の高温で炭素化処理される場合にはそれほど大きな影響は報告されていない。しかし、炭素繊維表面のカルボキシル基(-COOH)、カルボニル基(>CO)、水酸基(-OH)などの含酸素基の存在は母材炭素の前駆体との接着性において重要な影響を及ぼすことが報告されている。炭素繊維の表面処理はTable 3に示すように、一般に、酸化、エッチング、コーティングおよびグラフトの方法がとられるが、それらの方法によってCFRPの剪断強度に及ぼす影響が異なることがわかる²²⁾。このことから、炭素繊維の表面処理が母材炭素の前駆体との接着性に影響することがわかる。

したがって、C/Cコンポジット調製のための炭素化ならびに黒鉛化処理において表面処理の効果が出てくると予想される。実際にFig.3ならびにTable 4に示すように、高温での加熱処理で曲げ強度に影響が現れる^{20), 21)}。1000℃で炭素化した場合には表面処理した炭素繊維を使用したほうが曲げ強度は低くなり、3000℃で黒鉛化処理した場合には表面処理した炭素繊維を使用したほうが曲げ強度は高くなる²⁰⁾。この場合、炭素化処理では亀裂は母材炭素から発生すると考えられ、炭素繊維の強度を有効に利用するには母材と炭素繊維との接着強度は適度に低いほうがよいと考えられる。また、炭素化処理前の炭素繊維と母材炭素前駆体との接着性は母材炭素の微細組織に強く影響し、2400～

Table 3 Effect of surface treatment of carbon fibers on ILSS of C/C composites²²⁾.

Surface treatment	Chemicals	Improvement in ILSS (%)
Gaseous oxidation	air, ozone, RF plasma	10–15
Liquid phase oxidation	HNO ₃ , NaClO, electrolytic	100–200
Whiskerization	Si ₃ N ₄ , TiO ₂ , SiC	200–300
Pyrolytic carbon coating	CH ₄ , FeC, SiC	60–100
Polymer grafting		80–100

ILSS : Interlaminar shear strength

Fig.3 Flexural strength of C/C composites with different carbon fibers²⁰⁾. Symbols A - F are given in Table 4.

Table 4 Types of carbon fibers used for C/C composite materials²⁰⁾.

Fiber type	Fiber*	Surface treatment	Sizing agent
A	M40 90	Yes	No
B	M40 50A	Yes	Yes
C	M40 40B	Yes	Yes
D	M40 99	No	No
E	M40 59	No	Yes

Carbon matrix : Furan resin-derived carbon,

*M40 : High modulus carbon fiber

3000℃の高温処理で光学的異方性領域の発達に影響が現れる²¹⁾。

近年、C/Cコンポジットへの関心が高まるにつれて炭素繊維の表面処理に関する報告が増えている²²⁾⁻²⁶⁾。傾向としては、取扱いが容易なプラズマ処理が多く見受けられる^{23a)-f)}。プラズマ処理の場合、炭素繊維の種類によって導入される官能基に違いが見られ、ポリアクリロニトリル(PAN)系ならびにピッチ系炭素繊維について1W未満の低出力プラズマ(ガス雰囲気: NH₃, N₂, 空気, アルゴン)で表面処理を行ったところ^{23a), b)}、空気の効果は

NH₃やN₂ガスに比べて最も反応性が高く、PAN系炭素繊維では表面にカルボキシル基(−COOH)とヒドロキシル基(−OH)が生成したがピッチ系には−OH基のみが生成した。ただし、NH₃とN₂ガスプラズマで生成するアミノ基(−NH₂)とイミン基(>C=NH)は空気中に出すとすぐに−OH基で置換され不安定であった。炭素繊維表面のアミノ基はエポキシ樹脂との接着性向上には適しているため表面処理した炭素繊維を空気中に取り出すことなく不活性雰囲気中で樹脂含浸すれば効果的であると考えられる。

オゾン処理法²⁴⁾についても取扱いは容易であるが環境問題との関係も視野に入れる必要が出るかと懸念される。しかし、興味深い報告がなされており、例えば110℃において炭素繊維束の中を4%のオゾンを流して8時間の表面処理を行ったところ、繊維表面は軸方向に細かな溝が生成し、それに伴って比表面積は増加したが顕著な強度低下は見られなかった。繊維表面には−COOH基と−OH基の生成が推測され、ピッチとC/Cコンポジットを作製したところ、繊維と母材との界面における接合は強くなり、黒鉛化時の剥離はなくなった。また、高密度なC/Cコンポジットが得られ、特にピッチ系繊維を用いると繊維と母材との界面の識別が困難なくらい一体化し、開気孔も観察されて再含浸が可能であるとわかった^{24a)}。

固相−液相反応であるが、有機化学的なカップリング反応やDiels-Alder反応を利用する表面処理法についても報告がなされている^{25), 26)}。

カップリング反応はSchemes (1)~(2)に示した反応で、100Å当たり2.4個の酸性基が導入され、そのうち52% (カルボキシル基として) がテトラエチレンペンタアミン (TEPA) と反応し、48% がフェノール性のヒドロキシル基であった。TEPAとの反応によって100Å当たり5.6個のアミノ基が存在することがわかった。この酸化過程で炭素繊維の比表面積も増加し、Fig.4に示すような酸化機構が提案されている。またFig.5に示すようにテトラシアノエチレン (TCNE) や無水マレイ酸はDiels-Alder反応によって炭素繊維にシアノ基やケトン基などを導入した^{25b)}。

炭素繊維に対して電気化学的手法で表面処理を行う方法²⁶⁾もあるが、いずれにしても母材炭素前駆体との接着性を向上させるために含酸素基や含窒素基の効率良い導入が必要であると考えられている。

Fig.4 Introduction of acidic functional groups during nitric acid oxidation of carbon fiber surfaces which causes an increase in specific surface area^{25a)}.

Fig.5 Diels-Alder reactions on the surface of carbon fibers^{25b)}.

3. カーボンナノチューブ (CNT)

1985年にKroto, Smalley, Curlらによってフラーレンが発見され³⁾、フラーレンの合成の際に発生する炭素生成物の中から1991年に飯島によって(多層)カーボンナノチューブ⁴⁾が発見された。その後、カーボンナノチューブは単層カーボンナノチューブ (Single-walled carbon nanotube, SWCNT)²⁷⁾と多層カーボンナノチューブ (Multi-walled carbon nanotube, MWCNT) に分類されている (Fig.6)。CNTの性質は興味深く、カーボンナノチューブは黒鉛と同じ構造欠陥のきわめて少ないグラフェン層の筒から構成されており理想的構造である。したがって非常に高い機械的性質が期待できる。しかし、実際の測定結果は報告者によってバラつき、例えば引張強度と弾性率はSWCNTで1GPaと49~77GPa²⁸⁾、MWCNTで11~63GPaと270~950GPa²⁹⁾と測定されている。また、フラーレンはトルエンなどの溶媒に可溶であるが、CNTはほかの炭素同素体と同様に溶媒には不溶である。そこで、SWCNTの末端を酸処理でカットして、そのエッジ部に生成したカルボキシル基とオクタデシルアミンなどをカップリング反応させたと

Fig.6 Structures of fullerene and CNTs.

ころ、SWCNTは溶媒に均一分散して可溶化することが報告されている³⁰⁾。電気特性は、シートの巻き方(カイラリティ)によって、半導体から金属まで電気伝導性が変化することが知られている³¹⁾。

一方、チューブラータイプのCNT以外にも気相成長炭素繊維(VGCF)、プレートレットタイプに代表されるカーボンナノファイバーや、カーボンナノホーン、ヘリングボンタイプの新しい形状のナノカーボンが調製されている^{31b), c)}。

4. カーボンナノチューブの合成³²⁾

カーボンナノチューブの合成は、大雑把ではあるが「アーク放電法」、「レーザーアブレーション法」、「化学気相成長(CVD)法」の3種類に分類される。いずれもフラーレンの合成法に類似の手法である。この分野はまだわずか15年しか経過していないにもかかわらず、幅広い分野で多数の報告がなされていてすべてを捕らえるのは困難である。そこで、以下にC/Cコンポジットに関係してくると思われる内容を選択してごく簡単にそれらの方法を説明する。

4.1 アーク放電法^{4), 33)}

2本の黒鉛電極を数mm程度まで近付けた状態でアーク放電を行わせる方法であるが、陰極側に付着するススにフラーレンなどと一緒にカーボンナノチューブが含まれている。MWCNTは触媒がなくても生成するが、SWCNTの生成には触媒が必要である。触媒には鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、ロジウム、白金ならびにイットリウム、ランタンなどが使用されて、陽極側の黒鉛電極に触媒を含有させておく方法がとられる。

4.2 レーザーアブレーション法³⁴⁾

1200℃にした横型管状炉中にコバルトやニッケルを数%程度含有する黒鉛棒を入れておき、パルスレーザーをその黒鉛棒に照射して炭素と触媒金属を瞬時に蒸発させて束になったSWCNTを生成する方法である。MWCNTを合成する場合には触媒は不要である。

4.3 化学気相成長(CVD)法^{35a), 36)}

鉄、コバルト、ニッケルなどの触媒の存在下でメタンやエチレン、アセチレン、ベンゼンなどの炭化水素を550～1200℃のいずれかの温度において熱分解する方法で、気相成長炭素繊維の合成と同じ手法である。Bakerらや遠藤らは1970年代にそれぞれCVD法でチューブ状炭素ナノフィラメントをすでに報告しているが、当時カーボンナノチューブとしての脚光は浴びていない^{5), 37)}。シリコンウエハー上に疎らに敷いておいたミクロンオーダーの触媒微粒子に、炭素源としてメタンガスを850～1000℃で供給すると繊維径の細いSWCNTが得られたとの報告がある³⁸⁾。最近、水蒸気の存在下で不純物の存在しない配向性に優れたSWCNTが合成されている^{35b)}。

上述した4.1～4.3のカーボンナノチューブの合成では、アーク放電法は結晶性の高いMWCNTの合成に適し、レーザーアブレーション法は高純度のSWCNTの合成に、CVD法は大量合成と基板への成長にそれぞれ適していると言われている。

4.4 触媒成長CVD(CCVD)法

大量生産に適している方法はCVD法であるが、触媒金属粒子の粒子径、粒度分布、基板上へのセッティング、無定形炭素などの析出の問題がある。1990年代後半からメタロセンを使ったCVD法によるカーボンナノチューブの生成が行われるようになった³⁹⁾。メタロセンはフェロセン(C_5H_5)₂Feに代表される分子で、加熱によって160～200℃程度で昇華して580～700℃付近で熱分解することが知られている。したがって、気化して分解することで遊離するFeは小さいクラスターレベルとなり、金属粒子の抱える問題を改善することができる。

フェロセンを用いたカーボンナノチューブの代表的な合成装置をFig.7に示す^{39k)}。基本的には、AかB(電気炉I)でフェロセンと炭化水素を気化させて、それを高温の電気炉IIまで送り込んで熱分解させる方法である。このとき、電気炉IIの石英管内壁または基板(C)や炉の外にある捕集用器(D)にカーボンナノチューブなどが析出してくる。生成するナノチューブは配向性に優れているが、副生成物も同時に混入してくる。新しい手法として、アルコールとフェロセンの混合蒸気を気相熱分解してSWCNTを生成する方法が開発されている^{35c)}。

4.1～4.4で代表的な合成法を見たが、材料としてカーボンナノチューブを使用するには、(i)安価で純度の高い大量合成法の確立、(ii)直径と長さやカイラリティの制御、(iii)チューブの配向性と生成位置の制御などの問題を改善しなければならない。こうした問題点を改善する1つの方法として、テンプレート法などが開発されている。テンプレート法⁴⁰⁾では、メソポーラスシリカや酸化アルミニウム、ゼオライトなどが使用されており、CNTの配向性や長さの制御が可能であるが大量生産などに課題が残されている。また、有機金属化合物の熱分解反応^{39e), 41)}により基板上に高配向のCNTを析出させる方法(Fig.8, Fig.9)も報告されている。

カーボンナノチューブでは、①走査型プローブ顕微鏡の探針⁴²⁾、②燃料電池や電気二重層キャパシタの電極⁴³⁾、③水素吸蔵材⁴⁴⁾、

Fig.7 Schematic diagram of the apparatus used for the synthesis of CNTs. (A) and (B) : vaporization sources ; (C) : deposition on Si or quartz glass substrate, (D) : room-temperature deposition on a normal glass surface^{39k}).

Fig.8 Schematic diagram for the synthesis of CNT^{39e}).

Fig.9 SEM and TEM images of the products^{39e}).

④複合材料^{11), 45)}, ⑤集積回路(IC)⁴⁶⁾, ⑥フィールド・エミッション・ディスプレイ(FED)の電界放出⁴⁷⁾, ⑦医療材料^{48b)}などへの応用が検討されている。いずれの用途を考えても上述した(i)～(iii)の課題を改善する必要がある。

5. ナノC/Cコンポジット

これまでにC/Cコンポジットにおいて炭素繊維と母材炭素との界面における接着性の重要性はすでに述べた。この改善策として炭素繊維の表面処理, 母材炭素前駆体の種類や加熱処理温度, 加圧下炭素化などの熱処理工程の改善, 添加剤による微細組織の制御などが検討されている。一方では, カーボンナノチューブのようにナノスケールの材料に関する研究が活発に行われており, 軸方向への引張り応力に対しては繊維径が細くなって炭素原子列まで塑性変形をするネッキングを起こすことが理論的に予測されている。また, 曲げ応力に対してはうねり構造をとりながら変形することが予測されている^{48a)}。この新しい炭素材料をこれ

Fig.10 A comparison of the tensile strength (a) and modulus (b) of composite carbon fibers with 1 and 5 wt % nanotube loadings to the corresponding values in unmodified isotropic pitch fibers⁵⁰⁾.

Fig.11 Typical stress-strain plots for composite carbon fibers with 1 and 5 wt % CNT loadings⁵⁰⁾.

までのC/Cコンポジットに複合させることによって, 例えば炭素特有の脆性を改善して靱性の増加などの一層高性能な複合材料が得られると期待できる。複合化は, (1)炭素繊維前駆体への添加, (2)母材炭素前駆体への分散などによって微細組織の変化の点から検討されている⁴⁹⁾。しかしCNTを使用する場合であっても, 母材炭素前駆体への均一分散と炭素繊維間へのそれらの混合物の均一分散, 炭素繊維との濡れ性が課題となる。それぞれについて以下にまとめる。

5.1 炭素繊維前駆体へのCNTの添加

等方性石油系ピッチにSWCNTを5wt%充填したSWCNT複合炭素繊維の引張り強度は～1.9倍, 引張り弾性率は～2.5倍(Fig.10, Fig.11), 電気伝導性は4.4倍になった。この複合体中でSWCNTは一方向性の補強材として作用している。母材への均一分散を図るためにSWCNTを化学修飾して溶解性を上げることができれば, より高性能炭素繊維ができるものと考えられる⁵⁰⁾。

一方, 0.3wt%のMWCNTを添加したメソフェースピッチ系炭素繊維は, 未添加のメソフェースピッチ系炭素繊維に特有の微細構造としてのラジアル組織がランダムに変化する(Fig.12, Fig.13)。

Fig.12 SEM images of carbon fibers produced from pure mesophase pitch melt-spun at 297 °C (a) and 305 °C (b)⁵¹⁾.

Fig.13 SEM images of carbon fibers produced from mesophase pitch containing different contents of MWCNTs. (a) : 0.1 wt %, (b) : 0.3 wt % MWCNTs⁵¹⁾.

すなわち、ラジアル組織をつくるグラフェン層の配向がMWCNTによってランダム配向になり、MWCNTは明らかに炭素繊維の形態に影響することがわかった⁵¹⁾。次に、10wt %のSWCNTを添加したポリアクリロニトリル (PAN) 複合繊維を酸化安定化処理したところ、破断強度は2倍、弾性率は2.6倍、酸化複合体繊維の破断歪みは2.15倍になった。また、破断面はPAN繊維のみの場合には広範囲にわたってフィブリルが見られたのに対して、複合繊維ではSWCNTの添加量が増えるとフィブリルは減少の傾向が見られ、母材PANとSWCNTとの相互作用は強く接着性は良好であることが示唆された。このことからこの手法を用いれば高弾性率炭素繊維が製造できるものと期待できる⁵²⁾。最近、CNT/CNF/CF/C 複合材料が報告されている。

まず炭素繊維表面を酸化処理し、次にCVD法でカーボンナノチューブとナノファイバーを同時に析出させた後、さらに化学気相浸透法 (CVI) にて緻密化処理を行う。得られたCNT/CNF/CF/C 複合材料では、CNT/CNFの複合部が炭素繊維と母材炭素との間でブリッジ効果を果たすことで炭素繊維と母材炭素との界面における剥離の発達を遅らせるばかりか層間剪断強度の増加につながり機械的強化の向上が達成されると期待される⁵³⁾。

5.2 母材炭素前駆体への分散

熱硬化性樹脂にカーボンブラックや黒鉛粉末を添加してC/Cコンポジットを製造する場合には、収縮によって母材に発生するクラックがこれらの添加物の存在によって抑制される。また黒鉛化過程では母材の難黒鉛化性が易黒鉛化性に変化することが知られている¹⁵⁾。これはバルクな母材炭素の微細構造や性質がナノスケールの添加物によって影響を受けたためと考えられる⁴⁹⁾。そこで、母材炭素前駆体へのCNTの分散は、C/Cコンポジットの

Fig.14 Cross-section of UD-rod C/C composite prepared from CF/COPNA resin preform.

Fig.15 SEM images of the COPNA/CSCNT composites prepared by (a) ultrasonic processing and (b) kneading.

機械的、電気的、熱的性質の改善につながると期待できる。代表的な手法として、CVI法と樹脂含浸法の2種類を挙げることができる。まず炭素繊維表面にCCVD法でCNTを析出させておき、次にCNTフィラメント間の空隙にCVI法で炭素を浸透させる方法がある⁵⁴⁾。この方法では母材炭素と炭素繊維とCNTとの接着性は強固で結晶性にも優れている。また、CCVD法で一定方向に整列したCNTを基板上に析出させた後に、そのCNTの隙間にCVI法でさらに母材炭素を浸透することで約0.8g/cm³の低密度でも、約1.50g/cm³の高い密度のC/Cコンポジットよりも12.31%高い熱伝導性が得られる⁵⁵⁾。次にCNTとフェノール樹脂とから作製したスラリーを、PAN系炭素繊維とフェノール樹脂とから作製したC/Cコンポジットに浸透させて炭素化し、CNT/C/C/Cコンポジットを作製した⁵⁶⁾ところ耐磨耗性が向上する傾向を示唆する結果が得られた。

これまで、著者らはコールタールピッチを原料とする縮合多環多核芳香族 (COPNA) 樹脂を母材炭素前駆体として検討してきた。著者らの最近の結果を以下に述べる。溶媒に溶解したCOPNA樹脂を炭素繊維 (PAN系、東レT-300) に含浸して一方向性の棒を作製したのち、1000 °Cで炭素化処理してC/Cコンポジットを作製した。三点曲げ試験後の試料の破断面をSEMで観察したところ、Fig.14に示すような結果が観察された⁵⁷⁾。炭素繊維と母材炭素との界面における接着性に着目すると、炭素繊維のひだの部分にまで樹脂炭が入り込んでいてCOPNA樹脂は炭素繊維との濡れ性に優れていることがわかる。光学研磨した試料を偏光顕微鏡

で観察すると、繊維と繊維の間に存在する樹脂炭に異方性領域が観察された。そこで、COPNA樹脂にCNTを混合することでより炭素繊維の表面処理を行わなくても一層母材炭素の微細組織を制御できるものと考えられる。**Fig.15**にCNTとしてヘリングボーン構造のカップスタック型CNT(以下CSCNT)を使用したときのCOPNA/CSCNTコンポジットのSEM像を示す。CSCNTのCOPNA樹脂炭中での分散性は良く、また濡れ性も良いことがわかる。ヘリングボーン構造をとるCSCNTはチューブラー構造のCNTと比べて活性点が多くて表面が凹凸になるために母材となる樹脂炭に対してアンカー効果が期待できる。PAN系ならびにピッチ系炭素繊維とのコンポジットにCSCNTを添加することで曲げ強度はいずれの炭素繊維を使用した場合でも約3倍高い値が得られている⁵⁸⁾。

6. まとめ

C/Cコンポジットは近年、製造技術が進んでさまざまなところで脚光を浴びつつあるが、ナノカーボンもこの十数年で非常に幅広い分野にわたって展開されている。これらが複合化されたナノC/Cコンポジットはまだ新しい分野ではあるが、今後多岐にわたって研究が進んでいくことは間違いないであろう。このときの興味の対称はCNTのネッキングやうねり構造に代表されるCNTに特有の潜在的な特性の利用であると思われる。従来のC/Cコンポジットでは緻密化が重要であったが、熱伝導性などでは密度の低い状況であっても物性は従来の値を超える成果が得られており、コストパフォーマンスの優れた新しい材料が得られると十分期待できそうである。しかし、コンポジットの作製における技術的な基本原則は母材炭素と補強材、CNTとの界面における接着性の制御にあることがわかる。

今回は触れなかったが、炭素化処理をしないで母材をポリマーのままで使用する際には界面制御と均一分散に関する報告がかなり見受けられる。今後は、有機化学的な視点からも捕えていくことでより一層新しいナノC/Cコンポジットが開発されると予測される。

文 献

- 1) a) 稲垣道夫, 炭素材料工学 (1985) pp.162-174, 日刊工業新聞社 ; b) 岩田幸一, 山下幸典, 阪上正剛, 炭素素原料の有効利用 VI (1988) pp.127-139, CPC研究会.
- 2) 菅原利夫, 工業材料, **47** (No.3) (1999) 59-64.
- 3) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature* **318** (1985) 162-163.
- 4) S. Iijima, *Nature* **354** (1991) 56-58.
- 5) A. Oberlin, M. Endo and T. Koyama, *J. Crystal Growth* **32** (1976) 335-349.
- 6) M. Endo, *TANSO* **2001** [No.200] 202-205 [in Japanese].
- 7) 炭素材料117委員会, “炭素材料中への機能性およびミクロスペースの創製”, 日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業研究成果報告書 (2003).
- 8) M. Aono, <http://www.nanonet.go.jp/japanese/nano/primer/nano12.html>
- 9) V. N. Popov, *Mater. Sci. Eng. R.* **43** (2004) 61-102.
- 10) 例えば, 経済連意見書, ナノテクが創る未来社会〈n-plan21〉(2001) ;

文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト, わかる入門講座: ナノテクの世界 (2002) (詳細は <http://www.nanonet.go.jp/japanese/nano/index.html>).

- 11) B. Maruyama and K. Alam, *SAMPE J.* **38** (2002) 59-70.
- 12) a) 奥田謙介, 炭素繊維と複合材料 (1988) pp.7-8, 共立出版 ; b) 炭素繊維協会, <http://www.carbonfiber.gr.jp/>
- 13) a) 大谷杉郎, つくる立場からみた複合材料入門 (1995) pp.27-36, 裳華房 ; b) E. Yasuda and S. Kimura, *TANSO* **1983** [No.115] 196-208 [in Japanese] ; c) E. Yasuda and Y. Tanabe, *Nihon Hukugou Zairyou Gakkaishi* **16** (1990) 219-226 [in Japanese] ; d) 炭素繊維懇話会, 企画・監修, 炭素繊維の応用技術 (増補改訂版) (1986) pp.138-150, CMC ; e) J. B. Donnet, S. Rebouillat, J. C. M. Peng and S. K. Ryu, *Carbon Fibers* (J. B. Donnet, ed.) (1998) pp.486-494, Marcel Dekker Inc., New York ; f) H. Cao, Y. Huang, Z. Zhang and J. Sun, *Compos. Sci. Technol.* **65** (2005) 1655-1662 ; g) H. Hatta, K. Goto and T. Aoki, *Compos. Sci. Technol.* **65** (2005) 2550-2562.
- 14) a) S. Kimura, E. Yasuda, K. Yasuda, Y. Tanabe, K. Kawamura and M. Inagaki, *TANSO* **1986** [No.125] 62-68 ; b) K. Kawamura, S. Kimura, E. Yasuda and M. Inagaki, *TANSO* **1982** [No.109] 46-52.
- 15) E. Yasuda, Y. Tanabe, L. M. Manocha and S. Kimura, *Carbon* **26** (1988) 225-227.
- 16) S. Kimura, K. Yasuda, E. Yasuda and Y. Tanabe, *TANSO* **1987** [No.128] 30-37 [in Japanese].
- 17) S. Kimura, E. Yasuda, H. Tanaka and S. Yamada, *Yogyo Kyokaishi* **83** (1975) 122-127 [in Japanese].
- 18) 中川隆夫, 炭素素原料の有効利用 VI (1988) pp.96-103, CPC研究会.
- 20) L. M. Manocha, E. Yasuda, Y. Tanabe and S. Kimura, *Carbon* **26** (1988) 333-337.
- 21) L. M. Manocha, *Carbon* **32** (1994) 213-223.
- 22) a) 大谷杉郎, 奥田謙介, 松田 滋, 炭素繊維 (1983) pp.217-222, 近代編集社 ; b) J. C. M. Peng, J. B. Donnet, T. K. Wang and S. Rebouillat, *Carbon Fibers* (J. B. Donnet ed.) (1998) pp.161-229, Marcel Dekker Inc., New York.
- 23) a) C. Jones and E. Sammann, *Carbon* **28** (1990) 509-514 ; b) C. Jones and E. Sammann, *Carbon* **28** (1990) 515-519 ; c) A. Fukunaga, T. Komami, S. Ueda and M. Nagumo, *Carbon* **37** (1999) 1087-1091 ; d) J. I. Paredes, A. Martinez-Alonso and J. M. D. Tascon, *Carbon* **40** (2002) 1101-1108 ; e) J. P. Boudou, J. I. Paredes, A. Cuesta, A. Martinez-Alonso and J. M. D. Tascon, *Carbon* **41** (2003) 41-56 ; f) X. Li and K. Horita, *Carbon* **38** (2000) 133-138.
- 24) a) E. Yasuda, Y. Suzuki, Y. Inoue, H. Izawa, O. Ebato, S. Takano, K. Kihara, A. Kondou, M. Ookawa, T. Hiraoka, M. Shimada, M. Kume, K. Niya, Y. Aiba and K. Takeuchi, *TANSO* **1995** [No.170] 247-254 [in Japanese] ; b) A. Bismarck, C. Wuertz and J. Springer, *Carbon* **37** (1999) 1019-1027.
- 25) a) C. U. Pittman, Jr., G. R. He, B. Wu and S. D. Garner, *Carbon* **35** (1997) 317-331 ; b) F. Severini, L. Formaro, M. Pegoraro and L. Posca, *Carbon* **40** (2002) 735-741.
- 26) C. U. Pittman, Jr., W. Jiang, Z. R. Yue, S. Gardner, L. Wang, H. Toghiani and C. A. L. y. Leon, *Carbon* **37** (1999) 1797-1807.
- 27) S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* **363** (1993) 603-605.
- 28) H. W. Zhu, C. L. Xu, D. H. Wu, B. Q. Wei, R. Vajtai and P. M. Ajayan, *Science* **296** (2002) 884-886.
- 29) M-F Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly and R. S. Ruoff, *Science* **287** (2000) 637-640.
- 30) a) J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. P. Rao, P. C. Eklund and R. C. Haddon, *Science* **282** (1998) 95-98 ; b) J. Liu, A. G. Rinzier, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradly, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. R. Macias, Y. S. Shon, T. R.

- Lee, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *Science* **280** (1998) 1253-1256 ; c) M. A. Hamon, J. Chen, H. Hu, Y. Chen, M. E. Itkis, A. M. Rao and P. C. Haddon, *Adv. Mater* **11** (1999) 834-840 ; d) M. Sano, A. Kamino, J. Okamura and S. Shinkai, *Science* **293** (2001) 1299-1301.
- 31) a) 田中一義 編, カーボンナノチューブ ナノデバイスへの挑戦 (2001) 化学同人 ; b) 篠原久典 編, ナノカーボンの新展開 世界に挑む日本の先端技術 (2005) 化学同人 ; c) I. Mochida, *TANSO* **2001** [No.200] 206-216.
- 32) a) 斉藤弥八, 坂東俊治 著, カーボンナノチューブの基礎 (1998) コロナ社 ; b) 特許庁総務部技術調査課, ナノテクノロジーの応用—カーボンナノチューブ, 光半導体走査型プローブ顕微鏡—に関する特許出願技術動向調査 (2002) など ; c) <http://www.nanoelectronics.jp/kaitai/nanotube/basics.htm> など ; d) S. Maruyama, *Houshasen Kagaku* **73** (2002) 1-5 [in Japanese] ; e) D. Kasuya and M. Yudasaka, *TANSO* **2003** [No.207] 87-93 [in Japanese].
- 33) C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee and J. E. Fischer, *Nature* **388** (1997) 756-758.
- 34) Rodriguez-Macias, P. J. Boul, A. H. Lu, D. Heymann, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund and R. E. Smalley, *Appl. Phys. A* **67** (1998) 29-37.
- 35) a) P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **313** (1999) 91-97 ; b) K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura and S. Iijima, *Science* **306** (2004) 1362-1364 ; c) S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.* **360** (2002) 229-234.
- 36) a) Z. F. Ren, Z. P. Huang, D. Z. Wang, J. G. Wen, J. W. Xu, J. H. Wang, L. E. Calvet, J. Chen, J. F. Klemic and M. A. Reed, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 1086-1088 ; b) Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal and P. N. Provencio, *Science* **282** (1998) 1105-1107 ; c) Z. P. Huang, J. W. Xu, Z. F. Ren, J. H. Wang, M. P. Siegal and P. N. Provencio, *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 3845-3847 ; d) Y. H. Tang, Y. F. Zheng, C. S. Lee, N. Wang, S. T. Lee and T. K. Sham, *Chem. Phys. Lett.* **342** (2001) 259-264.
- 37) R. T. K. Baker, P. S. Harris, R. B. Thomas and R. J. Waite, *J. Catalysis* **30** (1973) 86-95.
- 38) J. Kong, H. T. Soh, A. M. Cassell, C. F. Quate and H. Dai, *Nature* **395** (1998) 878-881.
- 39) a) R. Sen, A. Govindaraj and C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **267** (1997) 276-280 ; b) C. N. R. Rao and R. Sen, *Chem. Commun.* **15** (1998) 1525-1526 ; c) H. M. Cheng, F. Li, G. Su, H. Y. Pan, L. L. He, X. Sun and M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 3282-3284 ; d) R. Andrews, D. Jacques, A. M. Rao, F. Derbyshire, D. Qian, X. Fan, E. C. Dickey and J. Chen, *Chem. Phys. Lett.* **303** (1999) 467-474 ; e) D. C. Li, L. Dai, S. Huang, A. W. H. Mau and Z. L. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **316** (2000) 349-355 ; f) R. Kamalakara, M. Terrones, T. Seeger, Ph. Kohler-Redlich, M. Rühle, Y. A. Kim, T. Hayashi and M. Endo, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 3385-3387 ; g) A. Cao, L. Ci, D. Li, B. Wei, C. Xu, J. Liang and D. Wu, *Chem. Phys. Lett.* **335** (2001) 150-154 ; h) A. Cao, H. Zhu, X. Zhang, X. Li, D. Ruan, C. Xu, B. Wei, J. Liang and D. Wu, *Chem. Phys. Lett.* **342** (2001) 510-514 ; i) L. F. Sun, Y. Q. Liu, X. C. Ma, Y. Z. Zhong, S. B. Tang, Y. T. Xiong, D. S. Tang, W. Z. Zhou, X. P. Zou, Y. B. Li, K. L. Tan, S. S. Xie and J. Y. Lin, *Chem. Phys. Lett.* **340** (2001) 222-226 ; j) A. Cao, C. Xu, J. Liang, D. Wu and B. Wei, *Chem. Phys. Lett.* **344** (2001) 13-17 ; k) H. Hou, A. K. Schaper, F. Weller and A. Greiner, *Chem. Mater.* **14** (2002) 3990-3994.
- 40) a) G. Che, B. B. Lakshmi, C. R. Martin, E. R. Fisher and R. S. Ruoff, *Chem. Mater.* **10** (1998) 260-267 ; b) T. Kyotani, L. Tsai and A. Tomita, *Chem. Mater.* **8** (1996) 2109-2113 ; c) N. Wang, Z. K. Tang, G. D. Li and J. S. Chen, *Nature* **408** (2000) 50-51 ; d) W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao and G. Wang, *Science* **274** (1996) 1701-1703 ; e) W. Li, H. Zhang, C. Wang, Y. Zhang, L. Xu, K. Zhu and S. Xie, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 2684-2686.
- 41) a) S. Huang, L. Dai and A. W. H. Mau, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 4223-4227 ; b) M. Yudasaka, R. Kikuchi, Y. Ohki and S. Yoshimura, *Carbon* **35** (1997) 195-201.
- 42) H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *Nature* **384** (1996) 147-150.
- 43) C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng and M. S. Dresselhaus, *Science* **286** (1999) 1127-1129.
- 44) G. E. Gadd, M. Blackford, S. Moricca, N. Webb, P. J. Evans, A. M. Smith, G. Jacobsen, S. Leung, A. Day and Q. Hua, *Science* **277** (1997) 933-936.
- 45) C. Velasco-Santos, A. L. Martinez-Hernandez, F. T. Fisher, R. Ruoff and V. M. Castano, *Chem. Mater.* **15** (2003) 4470-4475.
- 46) a) S. J. Tans, A. R. M. Verschueren and C. Dekker, *Nature* **393** (1998) 49-52 ; b) S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang and W. A. de Heer, *Science* **280** (1998) 1744-1746.
- 47) W. A. De Heer, W. S. Bacsca, A. Chatelain, T. Gerfin, R. Humphreybaker, L. Forro and L. D. Ugarte, *Science* **268** (1995) 845.
- 48) a) 林 卓哉, 遠藤守信, 松下卓生, カーボンナノチューブナノデバイスへの挑戦 (田中一義編) (2001) pp.111-117, 化学同人 ; b) 磯部寛之, 中村, ナノカーボンの新展開 (篠原久典 編) (2005) pp.152-160, 化学同人.
- 49) L. M. Manocha, *Mater. Sci. Eng. A* **412** (2005) 27-30.
- 50) R. Andrews, D. Jacques, A. M. Rao, T. Rantell, F. Derbyshire, Y. Chen, J. Chen and R. C. Haddon, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 1329-1331.
- 51) T. Cho, Y. S. Lee, R. Rao, A. M. Rao, D. D. Edie and A. A. Ogale, *Carbon* **41** (2003) 1419-1424.
- 52) B. G. Min, T. V. Sree Kumar, T. Uchida and S. Kumar, *Carbon* **43** (2005) 599-604.
- 53) Q. M. Gong, Z. Li, X. W. Zhou, J. J. Wu, Y. Wang and J. Liang, *Carbon* **43** (2005) 2426-2429.
- 54) F. Cesano, S. Bertarione, D. Scarano and A. Zecchina, *Chem. Mater.* **17** (2005) 5119-5123.
- 55) a) Q. M. Gong, Z. Li, D. Li, X. D. Bai and J. Liang, *Solid State Commun.* **131** (2004) 399-404 ; b) Q. M. Gong, Z. Li, D. Li, X. D. Bai and J. Liang, *Mater. Sci. Eng. A* **384** (2004) 209-214.
- 56) D. S. Lim, J. W. An and H. J. Lee, *Wear* **252** (2002) 512-517.
- 57) 太田道也, 大宮裕美, 日本学術振興会炭素材料117委員会第259回委員会資料, 117-259-C-1 (2001).
- 58) 沖野不二雄, 伊藤克博, 東原秀和, 太田道也, 柳澤隆, 遠藤守信, 日本学術振興会炭素材料117委員会第274回資料, 117-273-C-3 (2005).