

沖野不二雄

目的別テーマ：炭素系ナノ材料の創製，物性・構造と機能発現に関する研究

研究テーマ

16-1-14：ナノカーボンアロイ複合材料の作製および応用

ABSTRACT

Various carbon-alloyed materials were produced using cup-stacked carbon nanotubes (CSNTs) and graphite; CSNTs and graphite were reacted with AsF₅, AsF₅+F₂ or O₂AsF₆ to produce graphite intercalation compounds with nestled hexafluoroarsenate (AsF₆⁻) anions, and novel C/C composites (C/C/C) consisting of PAN-based fibers and COPNA resin were prepared with addition of CSNTs to enhance the mechanical properties of the composite materials.

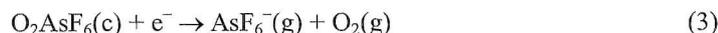
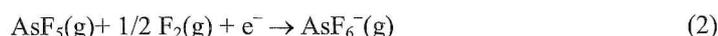
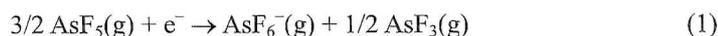
研究目的

ナノ炭素材料のインターカレーション，ドーピング，表面付加反応などによるアロイ化や化学修飾，ナノ炭素材料を強化材や電導材として用いた複合材料の作製を行い，生成物の複合材料，電極，エネルギー貯蔵材，吸着材としての応用をめざし，(1) カップスタック型カーボンナノチューブ (CSNTs) と AsF₅，AsF₅+½F₂ および O₂AsF₆ の層間化合物生成反応，O₂AsF₆ とグラファイトおよび O₂AsF₆ と Cup-CNTs の反応の温度依存性・反応機構の解明，(2) マトリックスに縮合多環多核芳香族樹脂 (COPNA 樹脂)，フィラーに PAN 系炭素繊維を用いた炭素繊維強化炭素複合材料 (C/C) に CSNTs を混ぜた C/C/C 複合材料の作製およびその機械的特性の評価を行った。

5年間の研究内容と成果

1 O₂AsF₆ とグラファイトおよびカップスタック型カーボンナノチューブの反応による層間化合物 C_xAsF₆ の生成

ヘキサフルオロオロビオン AsF₆⁻ のグラファイト層間化合物 C_xAsF₆ は，グラファイトと AsF₅，AsF₅+½F₂，または O₂AsF₆ との反応によって得ることができ，純粋なステージ 1 化合物が生成するかどうかは，式(1)，(2)，(3)の自由エネルギー変化の大きさに依存する。自由エネルギー変化はそれぞれ 125，170，155 kcal mol⁻¹ と見積もられ，グラファイトと AsF₅+½F₂ または O₂AsF₆ との反応では純粋なステージ 1 化合物が得られるが，AsF₅ のみとの反応では純粋なステージ 1 化合物を得ることはできない。



グラファイト層間化合物はゲスト種がアクセプターからドナータイプの両者に渡っており，グラファイトは両性であるといえる。それに対して，フラーレンは主にアクセプターとして機能し，フラーレンやカーボンナノチューブではアルカリ金属などをゲスト種とした化合物は多く知られているが，アクセプターをゲスト種としたものはあまり知られていない。そこで我々は，内外表面に多くのオープンチャンネルを持っているカップスタック型カーボンナノチューブ (CSNTs) をホストとして，AsF₆⁻ をゲスト種としたアクセプター型の層間化合物 C_xAsF₆ が得られるかどうかを調べた。さらに，O₂AsF₆ とグラファイトおよび CSNTs との反応の温度依存性を調べることによって，O₂AsF₆ とグラファイト系炭素材との反応性・反応機構の解明を行った。

- 1.1 CSNTs-pristine と AsF₅ 又は AsF₅+F₂ との反応の生成物の XRD のピークはブロードにあり，指数付けが行えるような層間化合物は合成できなかった。CSNTs-3000 と AsF₅ ガスとの反応では新たなピークが確認されたものの，CSNTs-pristine 同様指数付けが行えるような層間化合物は合成できなかった。CSNTs-3000 と AsF₅ と F₂ の混合ガスとの反応では新たなピークが確認され，CSNTs-3000 の 002 回折線のピークは完全に低角側にシフトしていた。ここから得られた c 軸繰り返し距離 I_c 値は 7.84 Å となり，挿入種が全グラフェン層間に入ったステージ 1 化合物が得られた。また AsF₆⁻ の層間における超格子構造を示唆するブロードなピークも確認され，AsF₆⁻ が層間でネスティングしていることがわかった。この層間化合物の組

成比は $C_{14.8}AsF_6$ であり、これはグラファイトをホスト材料とする AsF_6^- がネスリングした
テージ 1 層間化合物の組成比 $C_{14}AsF_6$ とほぼ同様の値であることがわかった。また、 O_2AsF_6
と CSNTs の反応性は CSNTs の黒鉛化度に大きく依存することがわかった。

- 1.2 O_2AsF_6 とグラファイト (40, 25, 10°C) および CSNTs-3000 (40, 25°C) との反応の進行を、
式 $[xC + O_2AsF_6 \rightarrow C_xAsF_6 + O_2]$ に従って放出される酸素による圧力の増加量をモニターする
ことによって反応速度と活性化エネルギーを見積もった。 O_2AsF_6 とグラファイトの反応の
活性化エネルギーは約 150 kJ/mol, O_2AsF_6 と CSNTs-3000 の反応の活性化エネルギーは約
60 kJ/mol であることがわかった。

2 カップスタック型カーボンナノチューブを用いた炭素繊維強化複合材料の作製およびその機械的 強度特性の評価

炭素繊維強化炭素複合材料(C/C)はその弾性率に加えて高耐熱性を有しているために宇宙材料などへの
応用が盛んになされている。しかしながら、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)などと比較すると機
械的強度が劣り、その改善が要求されている。カーボンナノチューブ(CSNTs)は高い強度を持つことか
ら、複合材料の強化材として注目され、CFRP などに利用する研究開発が盛んに行なわれており、様々
な用途の材料が開発されている。しかし、未だ CNT を用いた C/C の研究の報告は少ない。その理由の
一つとして、CSNTs を用いた複合材が主にフィルムの形状をとっているのに対し、C/C では特有の高
い弾性率をとるために脆く、フィルム状への成型が困難であることが考えられる。本研究では CNT の
優れた複合材強化能力に着目し、一方向性 C/C のマトリックスを CSNTs で強化することにより、炭素
系複合材料の機械的強度の向上をはかった。

- 2.1 マトリックスに縮合多環多核芳香族樹脂 (COPNA 樹脂)、フィラーに PAN 系炭素繊維を用
いた炭素繊維強化炭素複合材料 (C/C) に CSNTs を混ぜることによって、曲げ弾性率は変
化せず 100MPa のままであったが、曲げ強度は 190MPa から 513 MPa と 3 倍になった。
- 2.2 試料の破断面の SEM 観察では CSNTs の凝集体は観察されず、マトリックス樹脂炭と CSNTs
の親和性は良好であることがわかった。また、樹脂重合以前にカーボンナノチューブを添
加する今回の手法によりカップスタック型カーボンナノチューブの再凝集の抑制が可能と
なった。