

令和2年度  
修士学位論文

ウニ状炭素粒子作製プロセスおよび  
ウニ状炭素粒子充填ポリプロピレン  
に関する基礎研究

岐阜大学大学院  
自然科学技術研究科  
物質・ものづくり工学専攻

河合 克真

# 目次

第1章 序論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 化学気相成長（Chemical Vapor Deposition : CVD）の応用.....	3
第2章 実験.....	4
2.1 試料.....	4
2.1.1 炭素粒子.....	4
2.1.2 ポリプロピレン.....	7
2.1.3 樹脂改質剤.....	8
2.2 実験方法.....	9
2.2.1 触媒調製および担体への担持.....	9
2.2.2 ウニ状炭素粒子の作製.....	11
2.2.3 引張試験片の作製.....	12
2.3 評価.....	14
2.3.1 X線回析装置（X-ray diffraction : XRD）.....	14
2.3.2 BET（Brunauer Emmett Teller）比表面積測定.....	16
2.3.3 ガスクロマトグラフ（Gas Chromatograph : GC）分析.....	18
2.3.4 密度測定.....	20
2.3.5 引張試験.....	22
2.3.6 走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope : SEM）およびエネルギー分散型 X線分光法（Energy Dispersive X-ray spectroscopy : EDX）.....	23
第3章 ウニ状炭素粒子の評価.....	25
3.1 成長パラメーターによるウニ状炭素粒子の構造変化.....	25
3.1.1 LP ガス濃度の違いによる生成物への影響.....	25
3.1.2 温度の違いによる生成物への影響.....	30
3.2 触媒のキャラクタリゼーション.....	34
3.2.1 XRD 分析および EDX 分析.....	34
3.2.2 BET 比表面積測定.....	36
3.3 各種弊害.....	38
3.3.1 空試験との比較.....	38
3.3.2 ウニ状炭素粒子の粒子/繊維界面の密着性.....	39

3.4 最適な熱 CVD 条件の検討 .....	41
第 4 章 複合材料の評価 .....	42
4.1 アルキメデス法による密度測定 .....	42
4.2 力学特性への影響 .....	43
4.3 破断面観察 .....	46
第 5 章 結論 .....	50
謝辞 .....	51
参考文献 .....	51
第 6 章 付録 .....	53
6.1 同時析出した生成物 .....	53
6.2 応力ひずみテンソルおよび Eshelby テンソル .....	54

# 第 1 章 序論

## 1.1 研究背景

昨今の航空宇宙，自動車，スポーツ，医療などの様々な分野の発展に伴い，材料の軽量化，高強度化，高剛性化は必要不可欠となっている．しかし，これらの条件を満たす単一の材料は数少ない．そこで，2種類以上の材料を組み合わせることにより，単一の材料よりも優れた特性を発揮する，いわゆる複合材料が注目され，開発が進められている．その代表例の1つである炭素繊維強化プラスチック（Carbon Fiber Reinforced Plastic : CFRP）は，非常に高い比強度および比剛性を持つため，特に，燃費向上が重要課題の1つである航空機・自動車等の分野において重宝され，その構造材が金属からこれに置き換えられつつある．

しかし，現在主流の CFRP である連続繊維強化プラスチックは，エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂が母材であり，かつ，強化繊維が連続繊維の織物であることが多いため，ほとんどの場合，オートクレーブ成型やプレス成型により製造されている．従って，成型性に乏しく，複雑な形状を作製することが難しい．これに対して，最近注目されている不連続繊維強化熱可塑性プラスチック（Short Fiber Reinforced Thermoplastics : SF RTP）は，熱可塑性樹脂が母材であり，かつ，強化繊維が不連続繊維であるため，射出や押出などの“流動を伴う成形”が可能である．これにより，複雑な形状の成型が可能となっている．但し，SF RTP を“流動を伴う成形”によって作製すると，不連続繊維が樹脂の流動方向に配向するため，作製された SF RTP は流動方向には強く，流動方向に垂直な方向には弱い異方性材料となってしまう．無論，不連続繊維が配向することにより，配向方向の特性を最大化させられるため，異方性を理解したうえで使用することが一般的ではあるが，やはり，使用や管理，取り扱いにおいて制限が生じることは否めない．その一方，フィラーが粒子であれば，作製した複合材料は等方性となるが，一般的に粒子を充填すると複合材料は低強度化してしまう<sup>1)</sup>．

これに対し，勝木ら<sup>2)</sup>は，球状炭素粒子上に炭素繊維を密生させたウニ状炭素粒子（Sea urchin-like carbon particles : SUC）の作製に成功している．この SUC はカーボンナノチューブ（Carbon Nanotube : CNT）や気相成長炭素繊維（Vapor Grown Carbon Fiber : VGCF）

と同じく化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition : CVD) により生成されており, その繊維部分の力学特性は CNT や VGCF と同様, 一般的な炭素繊維と遜色がないと考えられている. しかし, 勝木らの研究は, SUC の生成条件を検討に留まっており, SUC の複合材料用フィラーとしての評価にまでは至っていない<sup>3)</sup>.

そこで, 我々は, ウニ状炭素粒子の作製および, 作製したウニ状炭素粒子をフィラーとした複合材料の開発を試みた. 本論文では, まず第 3 章において, ウニ状炭素粒子作製プロセスについて, CVD 条件と生成される繊維の形状の関係, および, 勝木らが言及していない CVD 条件と生成ガスの関係を調べ, 第 4 章において, 作製したウニ状炭素粒子をフィラーとした複合材料を射出成型により作製し, その引張特性を評価した.

## 1.2 化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition : CVD) の応用

一般に CVD は薄膜生成のプロセスであり、例として半導体の保護膜の生成に用いられる。薄膜の形成には、ガスの化学反応を励起・促進するためのエネルギーが必要である。このとき、エネルギーは熱、光、プラズマにより与えるが、中でも熱エネルギーのみで行う熱 CVD では、装置自体が非常にシンプルであり、スケールアップしやすいことから工業用としての使用が期待されている。しかし、ガスの分解を熱分解のみで行うため、一般に反応温度が高温になり、電子デバイス等に应用するには多くの課題がある。

熱 CVD を応用したもので、炭素含有ガスを熱分解して、Fe, Ni, Co などの触媒作用により CNT や VGCF などの繊維状の炭素を生成する手法がしばしば見られる。これは、触媒が必要不可欠であるため触媒化学気相成長 (Catalytic Chemical Vapor Deposition : Cat-CVD) とも呼ばれており、Cat-CVD を用いた炭素繊維の生成については、数々の検討がなされている。例えば、小沼ら<sup>4)</sup>は使用する炭化水素ガスの違いが、生成する炭素繊維の形状に与える影響について評価しており、勝木ら<sup>5)</sup>はベンゼンを反応ガスとして、各種基板 (金属および炭素材) と CF 収率の関係性について調べ、CF 収率向上には Fe が有用であることを報告している。また、小山ら<sup>6)</sup>は炭素繊維の成長には、核形成、長さ成長、太さ成長の過程を経ることを明らかにし、熱分解時間に対する温度、繊維の太さ、長さの関係性を示している。須田ら<sup>7)</sup>は、CVD 法による基板上での CNT 成長モデルを解説している。

以上の様に、Cat-CVD を用いた炭素繊維の生成については、CVD 条件と生成する炭素繊維の形状の関係について報告は多数あるが、CVD 条件と生成ガスの関係、ひいては生成ガスが炭素繊維生成に及ぼす影響について述べている文献は、我々の知る限り無い。しかし、Cat-CVD は、ガスの熱分解による化学反応を利用しているため、生成ガスと繊維の生成は密接に関係していると思われる。そこで、本研究では、Fe を触媒とした LP ガスの熱分解を行う過程において、ガスクロマトグラフィーによるガスの元素分析を行い、生成ガスの割合を調べた。また、温度やガス濃度などの各パラメーターを変化させたときの、生成物の形状と、生成ガスの関係より、最適な生成手法を確立していく。

## 第2章 実験

### 2.1 試料

#### 2.1.1 炭素粒子

炭素は、硫黄やリンなどと並び、多くの同素体を持つ非金属元素であり、原子の結合構造の違いで性質が異なる物質である。同素体の例として、 $sp^2$  結合により二次元的な構造を持つグラファイトや、 $sp^3$  結合により三次元的な構造を持つダイヤモンドが存在する。その他にも、Kroto<sup>8)</sup>により発見されたサッカーボール状の構造を持ったフラーレンや、Iijima<sup>9)</sup>により発見されたカーボンナノチューブなどがある。これらは、前述の内容が示す様に、高い規則性を持っているため、結晶質(全ての原子位置が規定できる)の炭素材である。その一方、昨今工業用途で大量に使用されている炭素繊維や炭素粒子は非晶質(原子配置がランダム)の炭素材であるが、非晶質と言っても、完全ランダムな原子配置のものは少なく、ほとんどのものは、黒鉛類似の微結晶の構造がランダムにネットワークを形成している。

ところで、これらの炭素材はその結晶・非晶の違いに依らず、耐熱性、耐薬品性に優れ、かつ、高い導電性を有するため、機械材料や電気材料の分野をはじめ、様々な分野で幅広く利用されている。その中でも、例えば、炭素繊維は極めて高い機械的強度を有しており、その比強度および比弾性率は材料の中で最も高い。そのため、CFRPへの応用が広く進んでおり、スポーツ用品や航空機等に利用されている。一方で、炭素粒子は、炭素繊維の様な強度や剛性は有していないが、低コストである点およびその形状が故に等方性材料である点等が利点となっている。但し、結晶性の高いものと低いものでは多少性質が異なり、それぞれ用途が異なる。結晶性の低い炭素粒子の例としては、インキの原料や導電補助剤、タイヤなどのゴムの補強材として使用されているカーボンブラックが挙げられる。カーボンブラックは、過去には炭化水素の不完全燃焼により得ていたが、現在は、炭化水素ガスの熱分解により製造され、工業用に利用されている。また、粒子の構造は、炭素六方網平面の数層からなる微結晶子が、粒子表面付近で同心円状あるいは面状に平行に並び、内部に近づくほど乱れた形態をとる。微細な粒子が凝集しており、粒子表面には微細孔が存在している。一方、結晶性の高い炭素粒子の例としては、主にリチウムイオン電池の負極材などに使用されているメソカーボンマイクロビーズ

が挙げられる。メソカーボンマイクロビーズは、ピッチを熱処理して得られるメソフェースピッチから溶剤抽出残分としてメソフェースを取出し、これを炭化し更に黒鉛化することで得られる。また、粒子の構造は、平行に配向した表面層とこれと直交した配向を持つ内部の炭素からなり、表面層は内部の炭素より黒鉛性の高い炭素でできている。

本研究では、平均粒子径 156  $\mu\text{m}$ 、真密度 1.35~1.40  $^{10}\text{g}/\text{cm}^3$  のカーボンマイクロビーズ（日本カーボン製：ICB-15020）を用いた。これは熱硬化性樹脂を出発原料として炭素化し、表面を化学修飾した球状の炭素粒子である。特徴としては、表面は平滑であること、真球度が高いこと、粒度分布がシャープであること、硬度が高いこと、分散性が良いことが挙げられる。Fig. 2-1 に粒子の分散度<sup>11)</sup>、Fig. 2-2 に粒子の SEM 画像を示す。また、XRD 回析の結果、この炭素粒子は結晶性が低いものであることがわかった（詳細については次章で記す。）。なお、炭素粒子を乳鉢・乳房を用いて粉碎した際、炭素粒子の内部に空隙があることが分かった（Fig. 2-3）。一般的な炭素材と比較し、密度が低いのはこのためである。

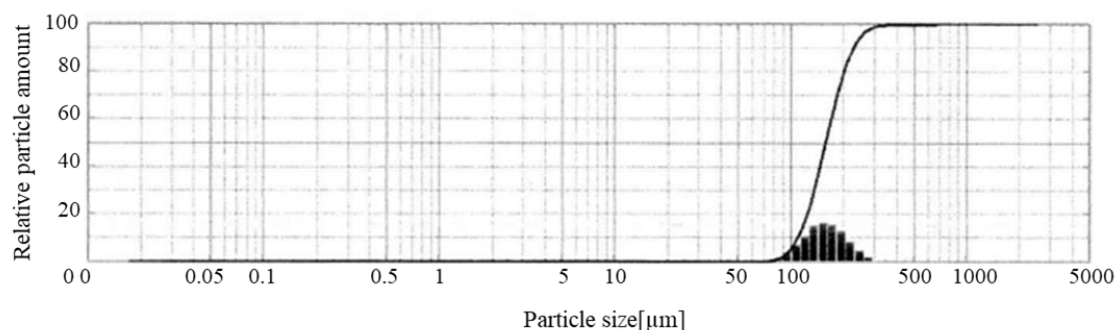
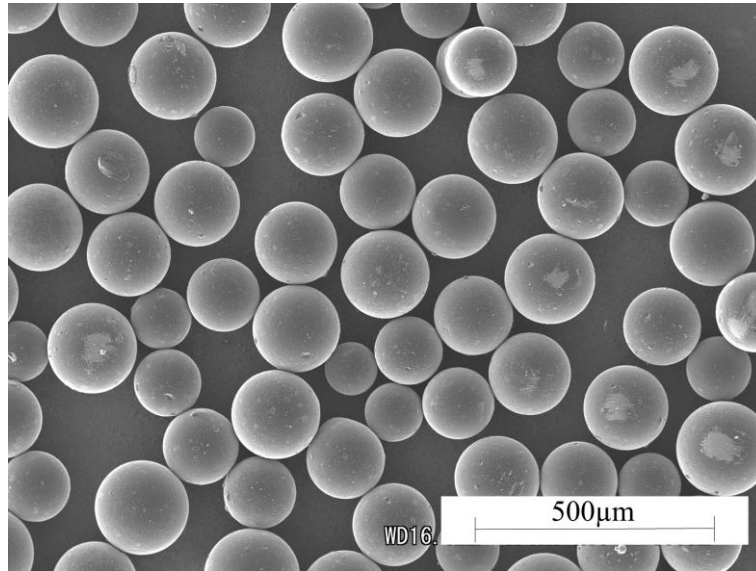
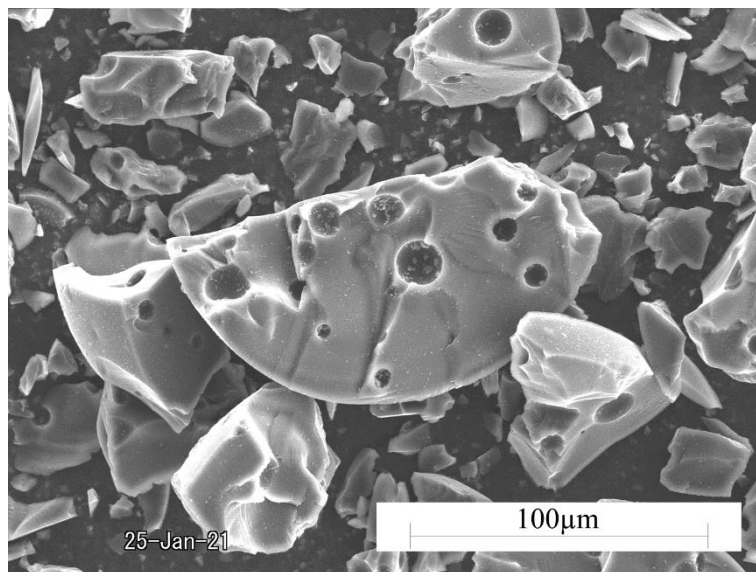


Fig. 2-1 Particle size distribution of carbon micro beads (ICB-15020)<sup>11)</sup>.





**Fig. 2-2 SEM image of carbon micro beads (ICB-15020).**



**Fig. 2-3 SEM image of crushed carbon micro beads (ICB-15020).**

## 2.1.2 ポリプロピレン

ポリプロピレン (Polypropylene : PP) は、プロピレンを重合して得られる熱可塑性樹脂であり、プロピレンを単独重合させたホモポリマーとエチレンなどのモノマーを共重合し改質されたランダムコポリマー、ブロックコポリマーとに分類される。PP は規則正しくメチル基が配列され、剛性や耐熱性、耐薬品性、成形加工性に優れている。中でも成型加工性については、流動性の良さから、厚さの薄いものや、複雑な形のものの成型が容易であり、製品の収縮も非常に少なく良好である。したがって、射出成型、押出成型、真空成型、紙やアルミニウムへのコーティング、熔融遠心 casting、blowing も可能である<sup>12)</sup>。また、切削などの機械加工も可能であることから、汎用樹脂の中でも幅広い用途で用いられている樹脂である。

本実験では、日本ポリプロ製のノバテック<sup>TM</sup>MA3 (射出成型グレード) を用いた。Table 2-1 にノバテック<sup>TM</sup>MA3 のカタログ値<sup>13)</sup>を、Fig. 2-4 にPPの構造式を示す。

Table 2-1 Catalog value of PP (Novatec<sup>TM</sup>MA3)<sup>13)</sup>.

Density [g/cm <sup>3</sup> ]	0.90
Young's modulus [GPa]	1.50
Tensile strength [MPa]	34
Breaking strain	1.50

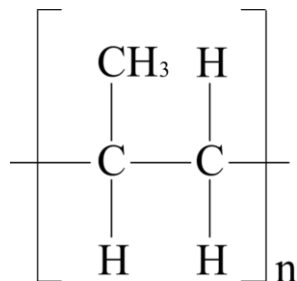


Fig. 2-4 Structural formula of polypropylene.

### 2.1.3 樹脂改質剤

樹脂改質剤 (Resin Modifier : RM) は合成樹脂添加剤のことで、例えば、合成樹脂に耐熱性や可塑性といった付加価値を与えるなど、既成の樹脂を異なる組成の材料と複合化して、樹脂の欠点を改善し、機能を向上させることができる添加剤のことを改質剤という。

本実験では、三洋化成製のユーメックス 1001 を用いた。Table 2-2 にカタログ値<sup>14)</sup>、Fig. 2-5 に RM の構造式を示した。ユーメックス 1001 は、熱分解法により、分子鎖中および分子末端に官能基を導入して得られる PP オリゴマーに無水カルボン酸を付加して得られる。そのため、他と比較して低分子量、高酸変性であることから、PP とフィラーとの界面に効率よく配向しやすく、少量で改質効果を発揮する。また、疎水性の PP のセグメントと親水性の無水カルボン酸のセグメントを有する高変性 PP であるため、PP セグメントはポリオレフィン樹脂 (PP) との親和性、無水カルボン酸のセグメントはフィラーとの親和性を併せ持つ。そのため、複合材料の作製時にユーメックスを添加することで、炭素粒子と PP の密着性すなわち、界面接着性および複合材料の力学的物性が向上するとされている。

Table 2-2 Catalog value of RM (Youmex1001)<sup>14)</sup>.

Density [g/cm <sup>3</sup> ]	0.95
Melting point [°C]	142
Melt viscosity [mPa·s]	15000
Acid value	26
Weight average molecular weight [g/mol]	45000

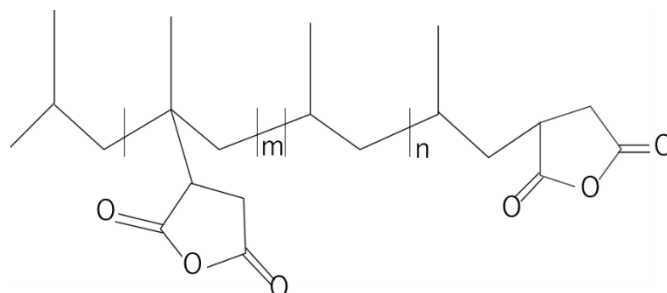


Fig. 2-5 Structural formula of RM.

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 触媒調製および担体への担持

Cat-CVD では、触媒の活性が重要であり、触媒を起点に繊維の気相成長が見られるため、触媒の調製および担体への担持を行った。本研究では、Fe 触媒を含浸法にて調製し、炭素粒子を担体として、粒子表面に Fe 触媒の担持を試みた。以下に Fe 触媒の担持方法を示す。

まず、9.7g の硝酸鉄 (III) 九水和物 (ナカライテスク製) を水に加え、0.5mol/l の硝酸鉄水溶液を 80ml 作製した。これに 2g の炭素粒子を 24h 浸漬した。次に、コンパクトドライアスピレーター (アズワン製, DAS-01) (Fig. 2-6) を用いて、減圧濾過用フィルターホルダー (東洋濾紙製, KGS47) (Fig. 2-6) にオムニポアメンブレンフィルター (メルク製, JGWP04700) をセットし、ろ過を行った後、低温乾燥器 (ヤマト科学製, DX300)

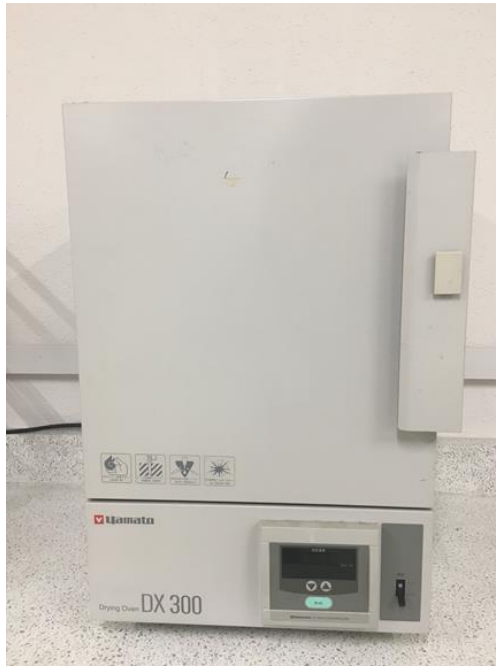
(Fig. 2-7) を用いて 110°C で 10h の乾燥を行い、触媒担持粒子を得た。なお、当初のプロセスは以上であったが、実験の過程で、触媒活性を上げるべく、煨焼 (揮発成分の除去等のため) を行う必要があることが分かってきた。そのため、煨焼を行う場合は、上記のプロセスの後に、触媒担持粒子をアルミナろ過 (アズワン製, SQU-10025) に入れ、電気炉 (共栄電気炉製作所, YK-15B) (Fig. 2-8) を用いて 400°C で 5h 熱処理を行った。

Compact dry aspirator

Filter holder for vacuum filtration



**Fig. 2-6 Appearance of Compact dry aspirator and Filter holder for vacuum filtration.**



**Fig. 2-7 Appearance of Convection Oven (DX300).**



**Fig. 2-8 Appearance of Electric furnace (YK-15B).**

## 2.2.2 ウニ状炭素粒子の作製

本研究で用いた熱 CVD 装置の概略図を Fig. 2-9 に示す. 水素をキャリアガスとして, 原料ガスには液化石油 (Liquefied petroleum gas : LP) ガスを用いた. Fe 触媒を担持した炭素粒子をアルミナ質ボート (ニッカトー製, SSA-H 6A) (14×10×100mm) に乗せ, 反応管であるインコネル管 (山陽特殊製鋼製, ALLOY-600TPS) (内径 18mm, 長さ 500mm) の中心部分に設置した. 常圧下において, 水素ガスで管内を置換した後, セラミック電気管状炉 (アサヒ理化製, ARF-50KC) によって昇温を開始する. その際, 温度はシー ス K 熱電対 (JUST 製, TSK) により観測し, 温度は Fine コントローラ SSR (東京硝子 器械製, EKC-31) により制御する. まず, 鉄触媒の水素還元を目的として, 1000°C で 2h の還元処理を行った. その後, LP ガスを流し始め, 指定の温度まで昇温させ, 2h の LP ガスを熱分解することにより, 炭素粒子表面への炭素繊維の成長 (気相成長) を行った. 本実験では, ガスの制御をマスフローコントローラー (LP ガス (コフロック製, MODEL8500), H<sub>2</sub> (ブルックス製, 04125183-001), N<sub>2</sub> (アズビル製, CMQ-V)) により 行い, ガスの全量を 40~140cc/min, LP ガスの濃度を 10~27% の範囲で調整し, かつ, 管 内の温度を 1000~1100°C の範囲で調整した. これにより, 生成されるウニ状炭素粒子の 形状に対する, 前記 3 パラメーターの影響を評価した. また, 反応中は, 常にガスクロ マトグラフ (Gas Chromatograph : GC) (島津製作所, GC-2014) によるガス分析, ガス メーターによる流量観察を行い, 反応時間におけるガスの反応率および, 反応速度を評 価した. なお, 反応後は炉冷とし, 窒素置換が完了した後, 試料を回収した.

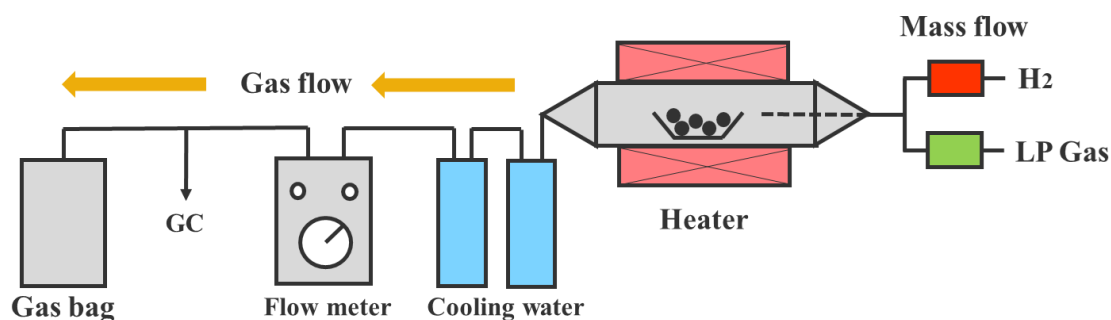


Fig. 2-9 Schematic diagram of thermal CVD equipment.

### 2.2.3 引張試験片の作製

引張試験を行うために、短冊状試験片 (Fig. 2-10) を作製した。まず、真空熱プレス機 (井元製作所製、手動油圧真空加熱プレス機 11FD) を用いて、熱で PP のペレットを溶融しながら、ウニ状炭素粒子とともにプレスし、PP とウニ状炭素粒子が混合した樹脂シートを作製した。その後、樹脂シートをハサミで細かく裁断し、押出機 (井元製作所製、超小型一軸混練押出機 188E) に入れ、溶融しながら押し出すことで、円柱状 (直径 2.5 mm) の棒を成形した。続いて、各原料が棒中で均一に分散するように、作製した棒を再度細かく裁断し、これを押出機で溶融混練することによって棒を得る作業を 3 度繰り返した。その後、得られた棒を、再度裁断し、これを射出成型用のペレットとした。作製したペレットを小型射出成型機 (オリジナルマインド製、INARI) (Fig. 2-11) を用いて、平板形状のアルミ製の金型 (Fig. 2-12) に流し込み、平板状に射出成型した。射出後は冷却機 (オリジナルマインド製) により空冷し、固化完了後に、プロクソンスーパーサーキュラソウテーブル (キソパワーツール製、28070) を用いて短冊状に切り分けた。ばりなどをサンドペーパー (KOVAX 製、P120, P2000) で除去し、研磨剤 (カネヨ石鹼製、クリームクレンザー) を用いて試験片の鏡面仕上げを行った。このような工程を介して、試験片を作製した。なお、本研究では比較対象として、樹脂改質剤を添加したポリプロピレン (PP/RM)、および、PP/RM にウニ状炭素粒子の原料である球状炭素粒子を添加したもの (PP/RM/C) も用意した。これらを引張試験により比較し、ウニ状炭素粒子のフィラーとして性能を力学的観点から評価する。

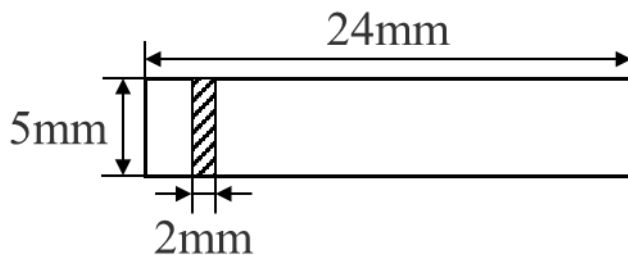


Fig. 2-10 Dimensions of strip-shaped specimen.

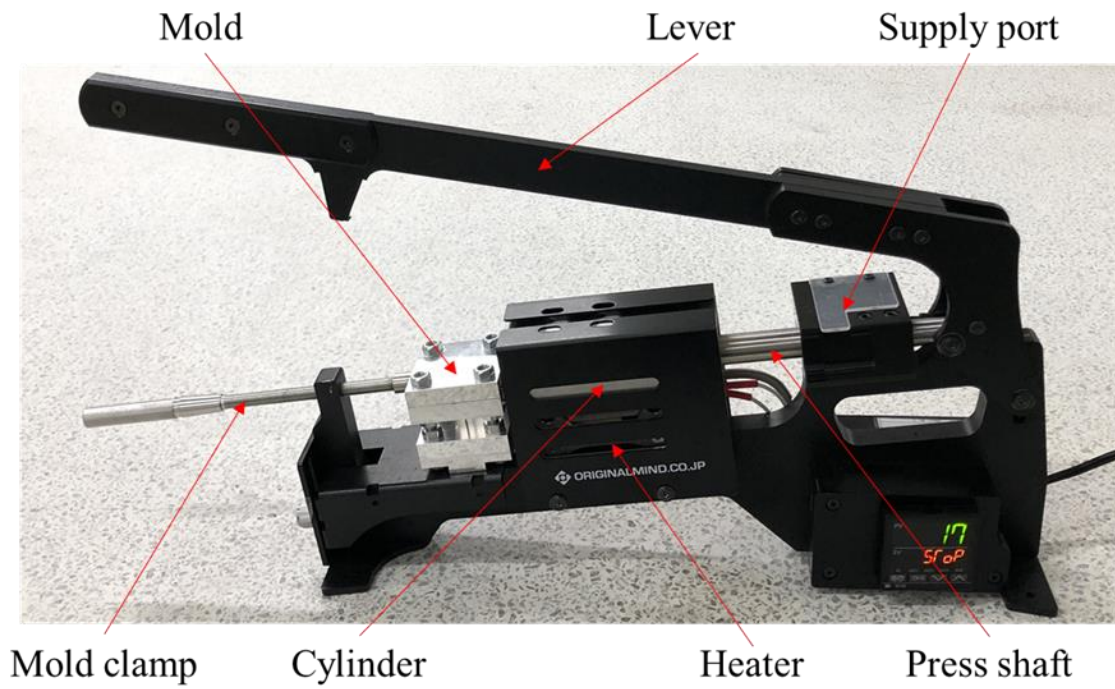


Fig. 2-11 Appearance of manual injection molding machine.

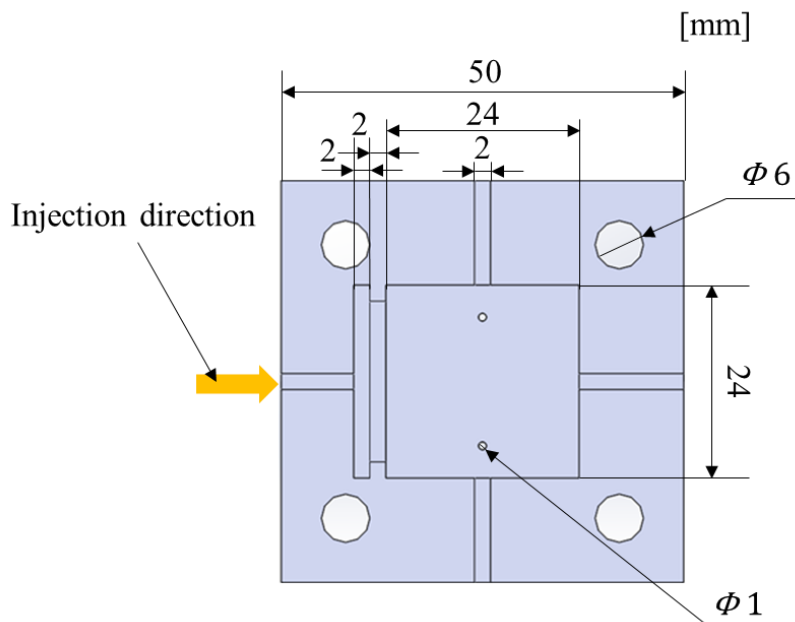


Fig. 2-12 Mold of test specimen.



## 2.3 評価

### 2.3.1 X線回折装置 (X-ray diffraction : XRD)

担持した Fe 触媒の有無，同定および定量化を目的として，X線回折装置 (XRD : X-ray diffraction) (島津製作所，LabX XRD-6100) (Fig. 2-13) を用いて，Fe 触媒を担持した炭素粒子の結晶構造の同定を行う。

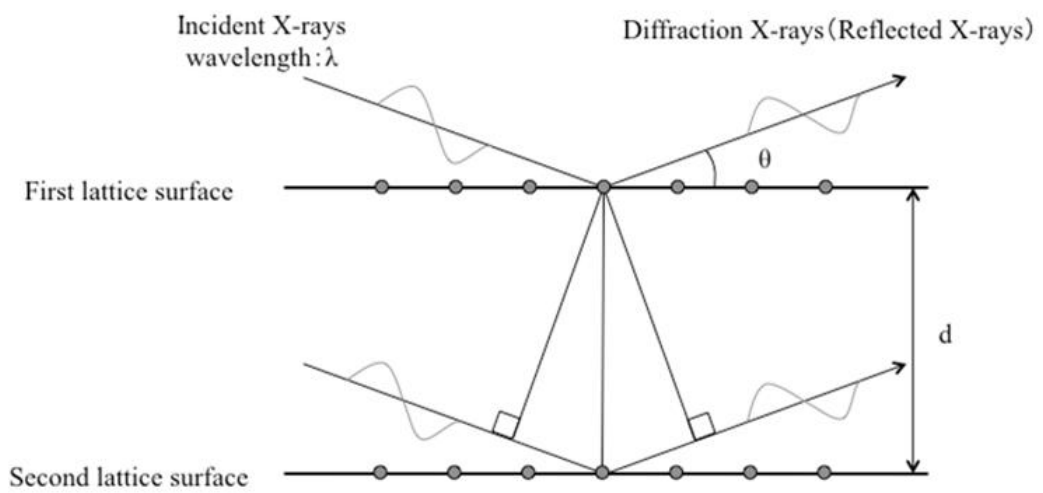
XRD では，原子が規則正しく配列している物質に，原子の間隔と同程度の波長 (0.5~3.0Å) を持つ X 線を照射し，X 線が原子の周りにおける電子によって散乱・干渉した結果として起こる回折を解析する。これは，第一格子面で散乱する波長  $\lambda$  の X 線と第二格子面で散乱する X 線の行路差  $2d\sin\theta$  ( $d$  : 格子面間隔， $\theta$  : Bragg 角， $2\theta$  : 回折角) が波長  $\lambda$  の整数  $n$  倍になることを利用している (Fig. 2-14)。即ち， $2d\sin\theta=n\lambda$  (Bragg equation) を満たす方向でのみ回折 X 線が観測され，回折角  $2\theta$  とその X 線強度を測定することによって X 線回折パターンを得ることができる。この回折情報をもとに，例えば回折線の位置と強度によって構成成分の同定を行うことや，回折線の積分強度比より結晶化度を調べることもできる。同定に関しては X 線回折パターンの形状が結晶を構成する原子や分子の配列に依存するため，実測した回折パターンを既知物質の回折パターンと比較することにより行う。各ピークの位置や強度比が一致すれば両物質は同一であるとみなすことができる。ここで，測定試料の同定には，既知物質の回折パターンを集めたデータベースを用いる。また，結晶化度に関しては，非晶に由来する散乱領域 (ハロー) と結晶に由来する散乱領域 (ピーク) とを分け，下記の式(2-1)を元に，全体 (非晶+結晶) の積分強度に対する結晶の積分強度の比を計算することで得る。特に，測定試料中に複数種の結晶が存在しているが，ある特定の結晶の割合だけ調べたい場合には，全体 (非晶+結晶) の積分強度に対して，目的の結晶の積分強度の比を計算する。

$$\text{試料全体の結晶化度} = \frac{\text{結晶全体の積分強度}}{\text{試料全体(非晶+結晶)の積分強度}} \quad \dots (2-1)$$

ここで，XRD は測定範囲を 10~80deg，管電圧 40kV，管電流 30mA，測定ステップ 0.02deg，測定速度 2.0deg/min の条件下で測定を行なった。また，炭素粒子は乳棒・乳鉢を用いて粉碎し，サンプルホルダーに詰めて測定した。



**Fig. 2-13 Appearance of XRD (LabX XRD-6100).**



**Fig. 2-14 Principle of X-ray diffraction.**

### 2.3.2 BET (Brunauer Emmett Teller) 比表面積測定

担体への触媒の担持量を評価するうえでは、担体表面に存在する細孔を考慮した表面積を知る必要がある。本研究では、ガス吸着式細孔分布測定器 (NOVA4200e, Quantachrome Instruments) (Fig. 2-15) を用いて、担体および調製触媒のガスの吸着量を測り、比表面積を BET (Brunauer Emmett Teller) 法にて求めた。

BET 法は Langmuir 理論を吸着ガス分子の多分子層吸着に拡張した解析手法で、最も一般的な比表面積の算出方法である。BET 比表面積測定では、粉体粒子表面に吸着占有面積が既知の分子を液体窒素の温度 (-195.7°C) で吸着させ、その量から試料の比表面積を求めると同時に、ガス分子の凝縮から細孔分布を測定する。

具体的には、本測定では、試料と反応を起こしにくいガスを流し、試料表面にガス分子を吸着させていく。その際、試料表面がガス分子により完全に覆われると、続けて供給されたガス分子はそのガス分子層の上に多層吸着していく。ここで、第2層以上の吸着熱は吸着気体の液化熱  $E_L$ [J] に等しく、圧力  $p$ [Pa] が飽和蒸気圧  $p_0$ [Pa] に近づくと吸着量  $v$ [m<sup>3</sup>] は無限大になると仮定し、隣接する吸着分子間の相互作用を無視した場合、以下の式が成り立つ。

$$\frac{p}{v(p_0-p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C-1}{v_m C} \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad C = \exp\left(\frac{E_1-E_L}{RT}\right) \quad \dots (2-2)$$

式中、 $v_m$ [m<sup>3</sup>] は単分子層が完成したときの吸着量、 $E_1$ [J] は第一層の吸着熱ある。式(2-2)より、 $p/\{v(p_0-p)\}$  と  $p/p_0$  の関係をプロットして得られる直線のこう配と切片から  $v_m$  が得られるため、試料の比表面積  $S_w$ [m<sup>2</sup>/g] はこれを用いて次式により計算できる。

$$S_w = \sigma v_m N \quad \dots (2-3)$$

式中、 $\sigma$ [m<sup>2</sup>] は吸着分子1個の占有面積、 $N$  はアボガドロ数である。

本研究では、まず、サンプル自身の細孔や表面に付着している揮発成分を除去するための前処理として、専用セルに試料を導入したのち、300°C、1.1 mmHg で 2h の真空脱気加熱処理を行った。その後、N<sub>2</sub> ガスを用いて、液体窒素温度-195.7°Cにて BET 比表面積測定を行った。また、BET 法により Fe 触媒担持炭素粒子の BET 比表面積を求めた。



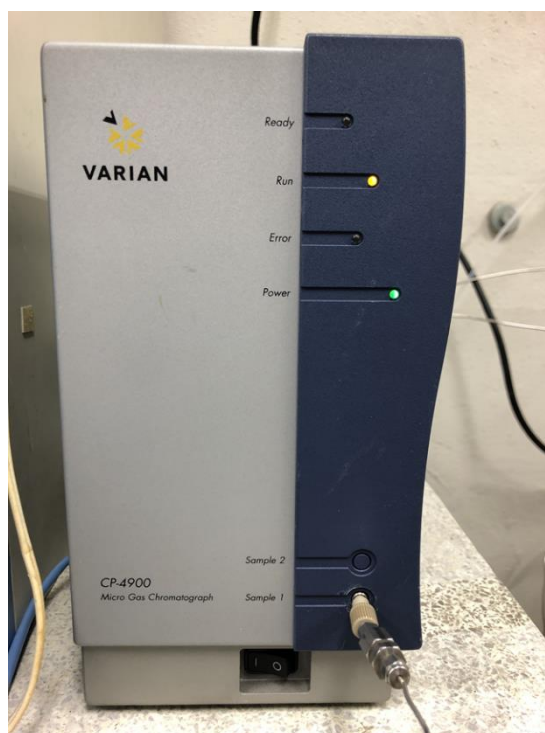
**Fig. 2-15 Appearance of Gas adsorption type pore distribution measuring instrument (NOVA4200e).**

### 2.3.3 ガスクロマトグラフ (Gas Chromatograph : GC) 分析

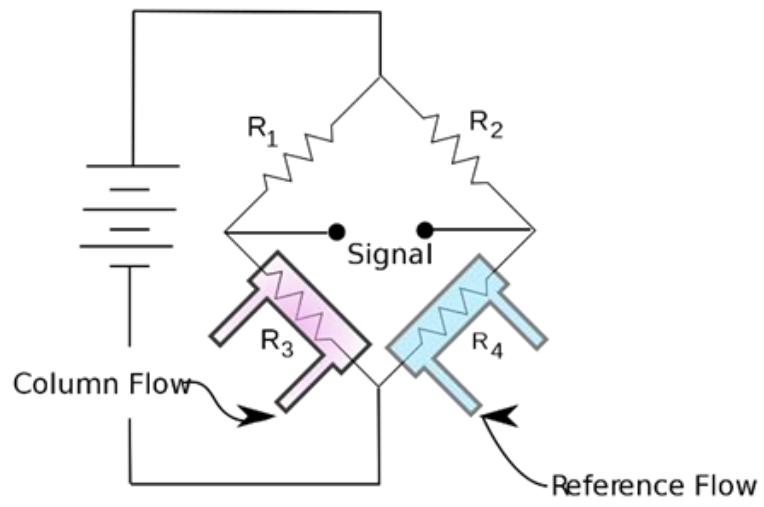
熱分解反応後のガスの定性・定量を目的として、GC (Varian Inc., CP-4900) (Fig. 2-16) を使用した。検出器には熱伝導度型検出器 (Thermal Conductivity Detector : TCD) を使用した。

TCD はサンプル成分を含まないキャリアガスとサンプルを含むキャリアガスの熱伝導度の違いを測定し、ガスの検出を行う。感度は低いですが、キャリアガス以外のすべての化合物を検出できる。TCD には加熱フィラメントが組み込まれており、片方にはキャリアガスと同一のガスを流し、もう片方には試料を含んだキャリアガスを流して両フィラメントの電気抵抗の差を比較する。(Fig. 2-17)

本研究では、TCD および長さ 2m、直径 3mm のパックドカラム (80/100 mesh の Molecular Sieve 5A および PoraPak Q) を備えた GC を用いて Ar キャリアガス、カラム温度 50°C、注入口および検出器の温度 80°C で、熱分解反応後のガスをオンライン分析した。



**Fig. 2-16 Appearance of GC (CP-4900).**



**Fig. 2-17 Structure of TCD <sup>15)</sup>**

### 2.3.4 密度測定

試験片を作製する過程において、多少の充填材の損失が生じ得るため、体積分率が予測値と異なる場合がある。そこで本研究では、アルキメデス法によって試験片の密度測定を行い、その結果を元に充填剤の真の体積分率を求める。

アルキメデス法は、液体中の固体が同体積の重力と同じだけ浮力を受けることを利用した測定方法である (Fig. 2-18)。本試験では、音叉式高精度電子天びん (新光電子製, HT224R) と比重測定キット (新光電子製, HT224RDK) を用いて、試料の空气中及び超純水中での重さを測定し、作製した試料の密度を次式より算出した。

$$\rho_c = \frac{A}{A-B} \times (\rho_0 - d) + d \quad \dots (2-4)$$

ここで  $\rho_c$  [g/cm<sup>3</sup>] は複合材料の密度, A[g] を試料の空气中の重さ, B[g] を試料の水中での重さ,  $\rho_0$  [g/cm<sup>3</sup>] を水の密度 (約 1.000g/cm<sup>3</sup>),  $d$  を空気の密度 (約 0.001g/cm<sup>3</sup>) とした。また、粒子充填材料の理論密度  $\rho$  は、次式より算出した。

$$\rho = \rho_m \times (1 - \phi_{fp}) + \rho_f \times \phi_{fp} \quad \dots (2-5)$$

ただし、 $\phi_{fp}$  を体積分率 (計画値),  $\rho_m$  をマトリックスの密度,  $\rho_f$  は充填材の密度である。また、式(2-5)をもとに、複合材料中のフィラーの真の体積分率  $\phi_f$  を次式より算出した。

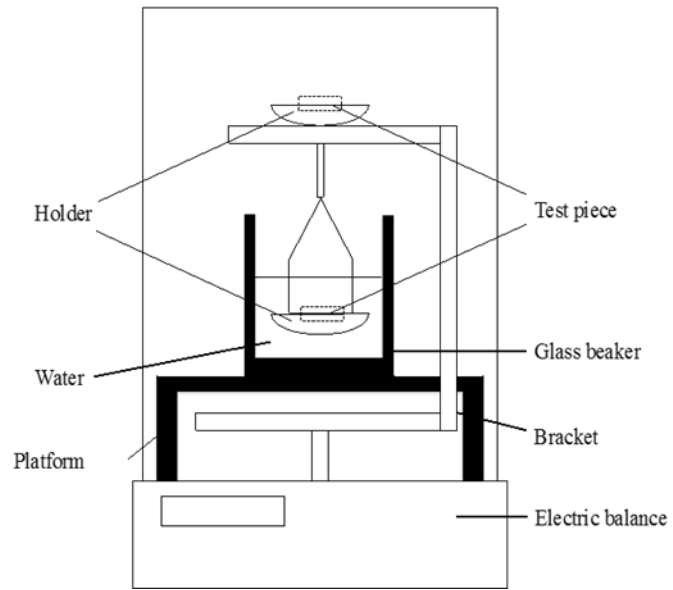
$$\phi_f = \frac{\rho_c - \rho_m}{\rho_f - \rho_m} \times 100 \quad \dots (2-6)$$

また、複合則をもとに複合材料の空隙率を次式より算出した。空隙の体積分率 (空隙率)  $\phi_{air}$  とすると、

$$\phi_{air} = 1 - \phi_f + \frac{\rho_f}{\rho_m} \phi_f - \frac{\rho_c}{\rho_m} \quad \dots (2-7)$$

となる。ここで、フィラーとマトリックスの密度はそれぞれ  $\rho_f$  [g/cm<sup>3</sup>],  $\rho_m$  [g/cm<sup>3</sup>] である。

本研究では、母材にあたる PP の密度を  $\rho_m = 0.9$ g/cm<sup>3</sup>, 充填材にあたる炭素粒子密度を  $\rho_f = 1.40$ g/cm<sup>3</sup> とし、体積分率 (計画値)  $\phi_{fp}$  を 6.5vol% とした。



**Fig. 2-18 Density determination with Archimedes.**



### 2.3.5 引張試験

試験片のヤング率や、強度及び破断ひずみを調べるために、テンシロン万能試験機（エー・アンド・デイ製，RTG-1310）（Fig.2-19）により作製した短冊状試験片の引張試験を行い，データ処理システム（エー・アンド・デイ製，TACT）を用いて記録した荷重及び変位を元に応力，ひずみを算出した。

引張試験では，試験片に荷重を与えた際の試験片平行部の伸びを連続的に測定することができる。本実験では，最大荷重 1kN のロードセル（エー・アンド・デイ製，UR-1KN-D）及び空気圧式掴み具（エー・アンド・デイ製，J-JFA-1KN）を用いて，掴み具の空気圧値は試料に応じて 0.08～0.15MPa の範囲で設定した。また，引張速度は 50mm/min であり，引張開始直後より荷重と変位の記録を開始するよう設定した。なお，ヤング率は応力歪（Stress-Strain：SS）曲線の勾配をもとに，次式より算出した。

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \dots (2-8)$$

ここで， $E$  を試験片のヤング率， $\sigma$  を試験片の引張応力， $\varepsilon$  を試験片の歪とする。



Fig. 2-19 Appearance of Tension test machine (RTG-1310).

### 2.3.6 走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) およびエネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray spectroscopy : EDX)

熱分解反応後の試料を、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) を用いて観察し、その形状を評価する。また、試験片の欠陥の有無及び破損様式について検討するために、複合材料試験片の破断部の断面の観察も行う。

SEM は、電子銃で電子源より発生した電子線を加速させ、電子スポットとして集約して照射することで、観察したい試料上の表面を観察する装置で、一般的に電子線の加速電圧は数 100V~30kV 程度である。電子線照射点から発生した信号電子を検出器で検出し、信号電子の量から各点の明るさとして表示することで観察面の表面形態を確認することができる。また、電子源から発生した電子がガス分子と衝突することなく試料に到達するために、SEM 本体は真空ポンプで  $10^{-2}$ ~ $10^{-3}$ Pa の真空状を維持している。そのため、観察試料は真空状態でも壊れないように前処理として水分の除去や、電子線照射による帯電を防ぐために試料表面に導電性を与える処理を行う。また、X 線検出器を取り付けることで、エネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray spectroscopy : EDX) により元素分析を行うこともできる。EDX は、試料から発生した特性 X 線を X 線検出器で検出し、電気信号に変えて分光分析する手法である。検出した特性 X 線のエネルギーに比例したパルス電流を生じさせ、これを多チャンネル波高分析器で選別して測定する。

本研究では、試料を試料台に貼り付けたカーボン両面テープにピンセットを用いて附着させ、余分な粒子をエアダスターで除去した。また、試験片に関しては、SEM 観察の前処理として、電子照射による帯電を防ぐためにオスミウムコーター (メイフォーシス製, Neoc-Pro) を用いて、オスミウムをコーティングして導電処理を行なった。その際のコーティング時間は 20sec とした。また、本研究で使用した SEM は S-4300SE (日立ハイテクノロジーズ製) (Fig. 2-20) で、観測条件を加速電圧 5~15kV, エミッション電流 15 $\mu$ A, ワークングディスタンス (W.D.) 約 15mm の条件で観察した。また、Fe 触媒の有無を調べるために、EDX の線分析を用いて、Fe 触媒担持後の炭素粒子表面の元素を同定した。



**Fig. 2-20 Appearance of Scanning Electron Microscope (S-4300SE).**

## 第3章 ウニ状炭素粒子の評価

### 3.1 成長パラメーターによるウニ状炭素粒子の構造変化

#### 3.1.1 LP ガス濃度の違いによる生成物への影響

熱 CVD による炭素繊維生成では、温度、時間、ガス濃度など、様々なパラメーターにより炭素繊維の形状が変化する。ここでは、LP ガス濃度の影響を明らかにするため、LP ガス濃度を 15~27% の範囲で変更し実験を行った。昇温開始時に水素と LP ガスを流し始め、温度は 1000°C、時間は 2h での熱分解反応を行った。全流量は 140cc/min とした。評価として、GC によるガス分析、SEM による実験後の粒子形状の観察を行った。

Fig. 3-1~Fig. 3-3 に各 LP ガス濃度の GC 結果を示す。実験を行った際のガス成分 ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ) の割合を 30min 毎に調べたものであり、温度が 1000°C に到達した時点 を 0 min としている。Fig. 3-1 と Fig. 3-2 では、1000°C に到達した時点では  $CH_4$  が生成しており、その 30 min 後には定常状態となっていることが分かる。これより、 $CH_4$  は 1000°C 付近における  $H_2$  と LP ガスの反応により生成したと考えられる。また、0 min と比べ、30 min 以降の  $CH_4$  の生成量が僅かに少なくなっている。一方で、Fig. 3-3 では、1000°C に到達した時点で  $CH_4$  が生成された後、時間が経つにつれて  $CH_4$  の生成率が増加している。

ここで、Fig. 3-4 に実験後の粒子の SEM 画像を、原料の球状炭素粒子と比較して示す。(ii)と(iii)より、炭素粒子表面から直線状の繊維が生成していることがわかる。一つの粒子当たり 1~2 本程度であり、長さは 40 $\mu$ m 程度であった。それに対して、(iv)では、粒子状の炭素が炭素粒子表面に多く付着しているが、炭素繊維は見当たらなかった。このことから、現状では原因不明であるが、LP ガスが高濃度になると、炭素繊維は生成されず炭素粒子が堆積してしまうことがわかった。

ここで、予想される化学反応式について考える。まず、LP ガスの主成分であるプロピレン ( $C_3H_6$ ) からメタン ( $CH_4$ ) が生成していることから、式(3-1)のような水素による炭化水素の分解反応が行われている。



また、化学平衡計算ソフト (HSC Chemistry6) によると、これと並行して炭素の燃焼反応 (式(3-2)) も起こっている。



これは発熱反応であり、温度が上昇するほど反応が進む。したがって、温度が高いほど、原料の炭素粒子が反応し、メタンを生成している。

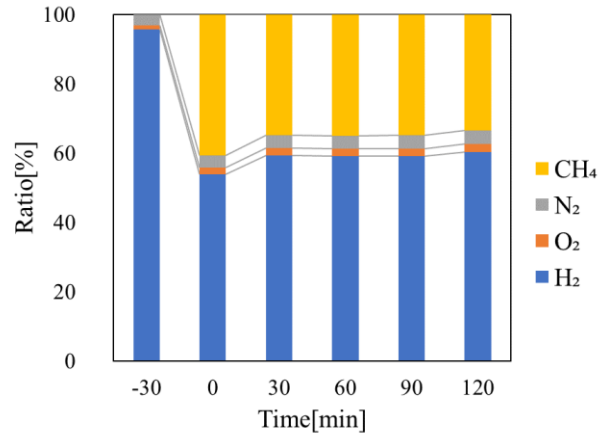
次に、生成したメタンと炭素粒子表面に付着した鉄触媒より、粒子表面付近にて、セメンタイト ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) の生成反応が起こる。



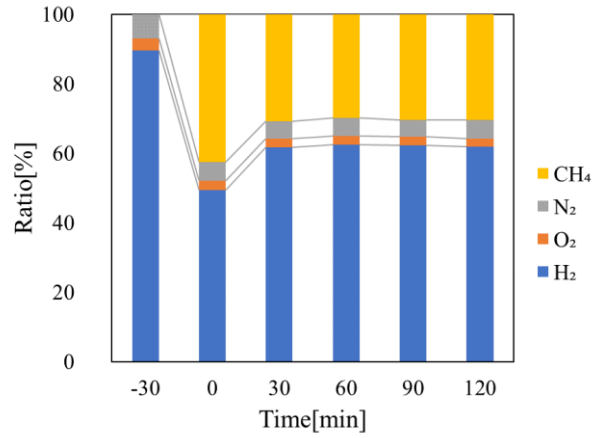
最終的にセメンタイトの分解反応が起こり、炭素析出に至っている<sup>16)</sup>。



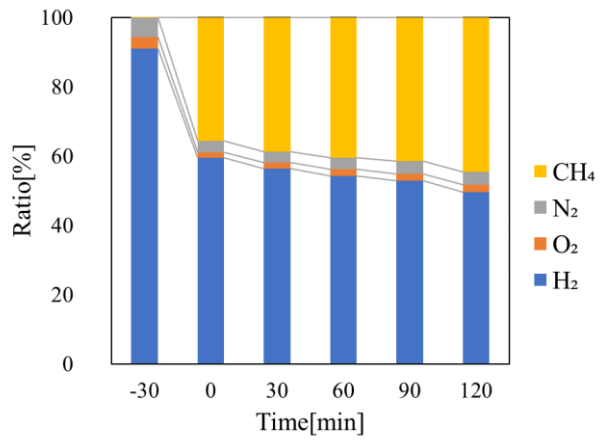
したがって、炭素繊維生成には、絶えずセメンタイトの生成及び分解反応が行われており、Fe 触媒は金属状態で常に活性でなければならない。ここで、セメンタイトは、鉄カーバイド ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) の組織であり、Fe (93.31%) と C (6.69%) の金属間化合物である。また、 $\text{Fe}_3\text{C}$  は比較的不安定化合物であり、900°C程度の温度で長時間加熱すると黒鉛 (グラファイト) に分解する。このことから、1000°Cにおいて、不安定状態のセメンタイトが分解され、炭素析出に至っていることがわかる。ここで、繊維の生成量が少なかった原因としては、Fe 触媒が反応の過程で不活性になってしまったことが考えられる。試料を取り出す際、ススも確認され、この熱分解反応と同時にススの析出も行われていた (Fig. 3-5)。これが炭素粒子表面の Fe 触媒に付着したことにより、活性が失われたと考えている。また、Fig. 3-1 と Fig. 3-2 より、0 min と比べ 30 min 以降の  $\text{CH}_4$  の生成量が少ないことから、気相成長を妨げたススは 0~30 min の間に生成されたか、もしくは、昇温過程、つまり 1000°Cよりも低温で生成された可能性が高いと言える。したがって、 $\text{CH}_4$  の生成・増加は、式(3-3)から式(3-4)のような炭素析出反応につながるため、必要な反応ではあるが、気相中でススなどを生成し、繊維の生成を妨げる可能性がある。



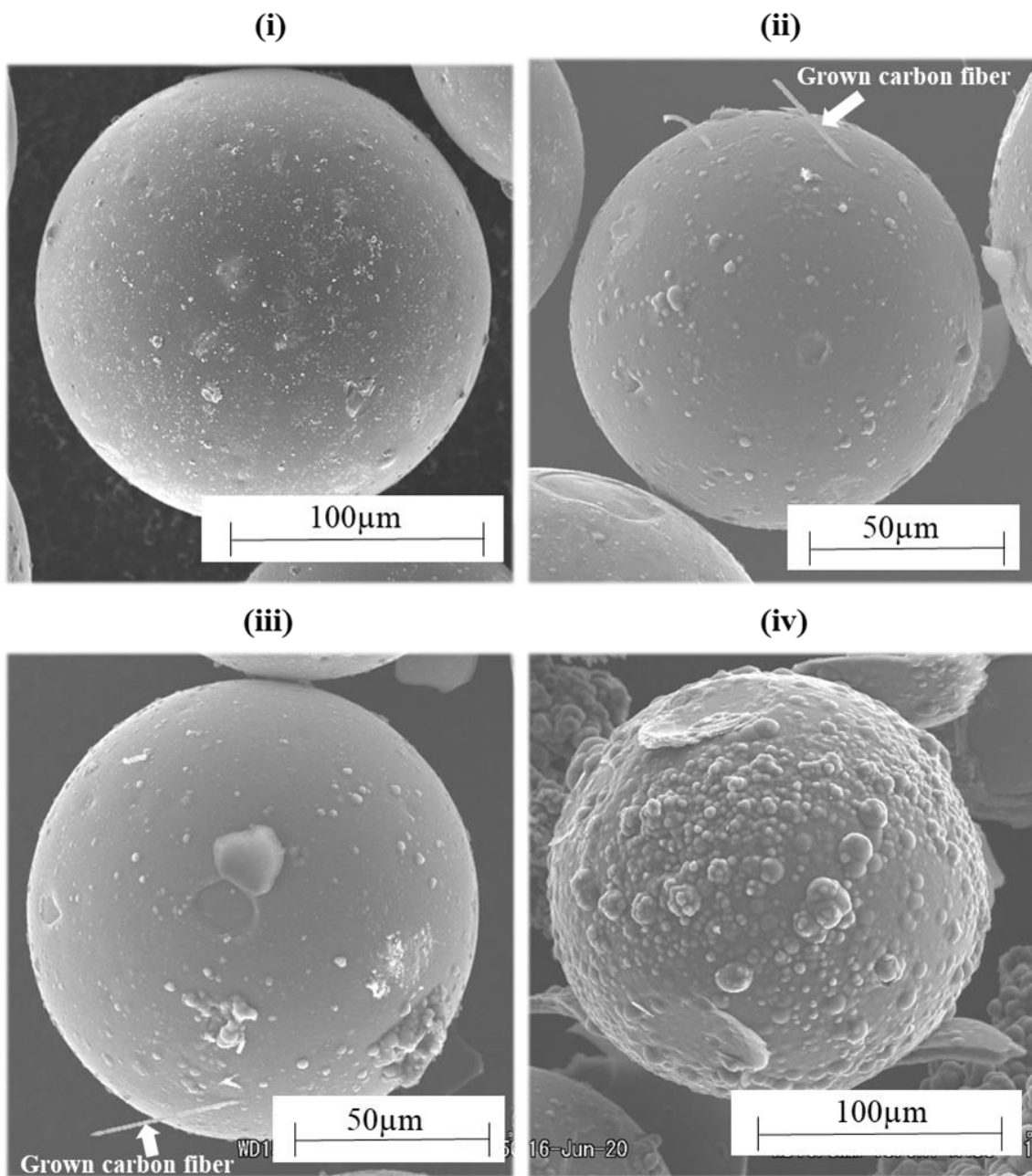
**Fig. 3-1 Ratio of gas components measured by GC (LP gas concentration of 15%).**



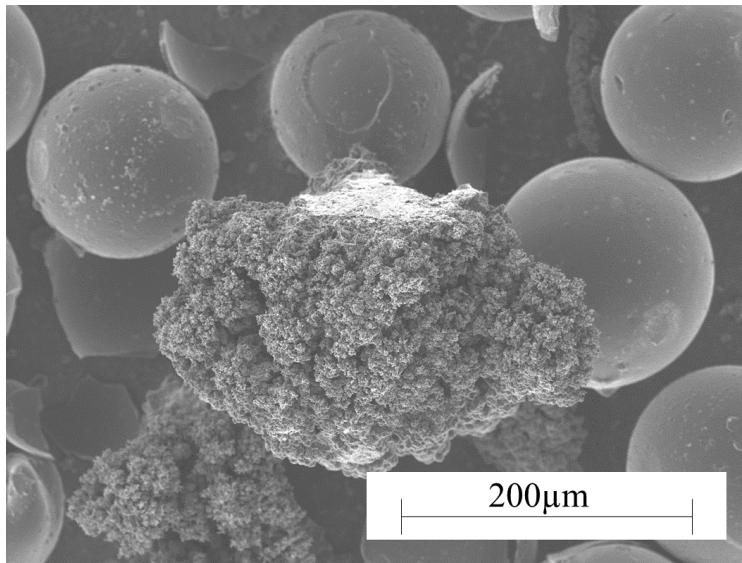
**Fig. 3-2 Ratio of gas components measured by GC (LP gas concentration of 20%).**



**Fig. 3-3 Ratio of gas components measured by GC (LP gas concentration of 27%).**



**Fig. 3-4 SEM images of carbon particle surface.(i) Before cat-CVD (raw material), (ii) After cat-CVD (LP gas concentration of 15%), (iii) After cat-CVD (LP gas concentration of 20%), (iv) After cat-CVD (LP gas concentration of 27%).**



**Fig. 3-5 SEM images of Products during pyrolysis reaction**



### 3.1.2 温度の違いによる生成物への影響

前節で、繊維の生成が少なかったため、実験方法の改善を行った。まず、触媒の担持後に煅焼を行うことで、揮発成分を飛ばし、純 Fe を得ることで触媒の活性を良くした。次に、LP ガスを流し始めるタイミングを変更した。前節では、昇温前に LP ガスを流していたが、今回は指定の温度に到達したのち、LP ガスを流すこととした。これは、1000°C 以下での反応を無視するためである。

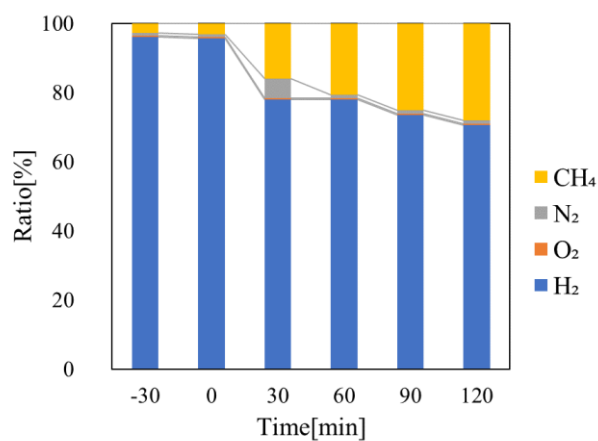
以上の改善をしたうえで、ここでは、熱 CVD 時の温度が、生成される炭素繊維の形状に対して与える影響を明らかにするため、反応温度 1000°C と 1100°C の場合での実験を行った。指定の温度に到達した後、LP ガスを流し始め、LP ガス濃度は 10%、時間は 2h での熱分解反応を行った。全流量は 40cc/min とした。評価として、GC によるガス分析、SEM による実験後の粒子形状の観察を行った。

Fig. 3-6, Fig. 3-7 に 1000°C および 1100°C の GC 結果を示す。実験を行った際のガス成分 ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ) の割合を 30min 毎に調べたものであり、LP ガスを流し始めた時点を 0min としている。1000°C と 1100°C におけるメタンの生成率を比較すると、有意な差異は見られなかった。どちらも時間経過とともにメタンの生成率は増加している。

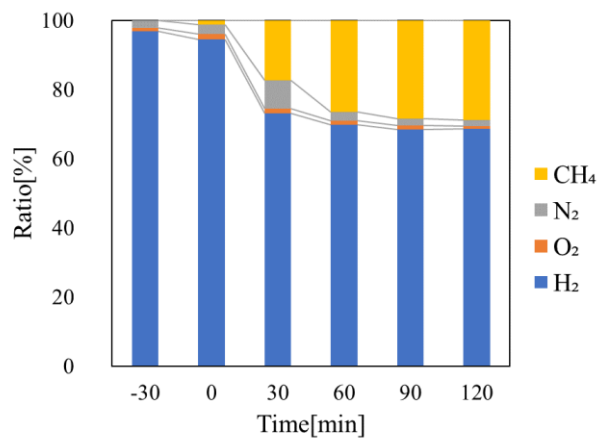
次に、Fig. 3-8 に実験後の粒子の SEM 画像を、原料の球状炭素粒子と比較して示す。(ii) より、繊維の成長は一つの粒子当たり多くて 2 本程度であり、粒子状の炭素が表面に付着している。それと比較して、(iii) は繊維が粒子の表面から密に生成していることが分かる。また、繊維はうねるように成長しており、繊維同士が絡み合い、一体となったものも見受けられる。長さは 40 $\mu$ m、直径は 3 $\mu$ m 程度であった。1000°C と 1100°C において、メタンの生成率の違いは見られないが、繊維の生成量の違いは明らかであった。このことから 1100°C での反応において、触媒が活性化していると考えられる。ここで、生成した繊維を評価する。繊維には強化効果を得る最低限のアスペクト比（臨界アスペクト比）があり、シアラグ法の Cox モデルを応用した当研究グループの方法により、繊維—母材界面が完全接着の際の臨界アスペクト比を算出できる<sup>17)</sup>。炭素繊維では、その臨界アスペクト比は 75 であり、直径 3 $\mu$ m の繊維が強化効果を得るには、225 $\mu$ m の繊維長が必要である。したがって、今回生成した繊維では、十分な強化効果が得られないことになる。しかし、少なくとも、形状が繊維であるが故に、多少なりとも強化効果は得られると考えられる。

1100°C の実験で生成したウニ状炭素粒子は、粒子によって繊維の生成率に違いがみられた。Fig. 3-9 にボートの上部と下部の粒子の SEM 画像をそれぞれ示した。図より、ボ

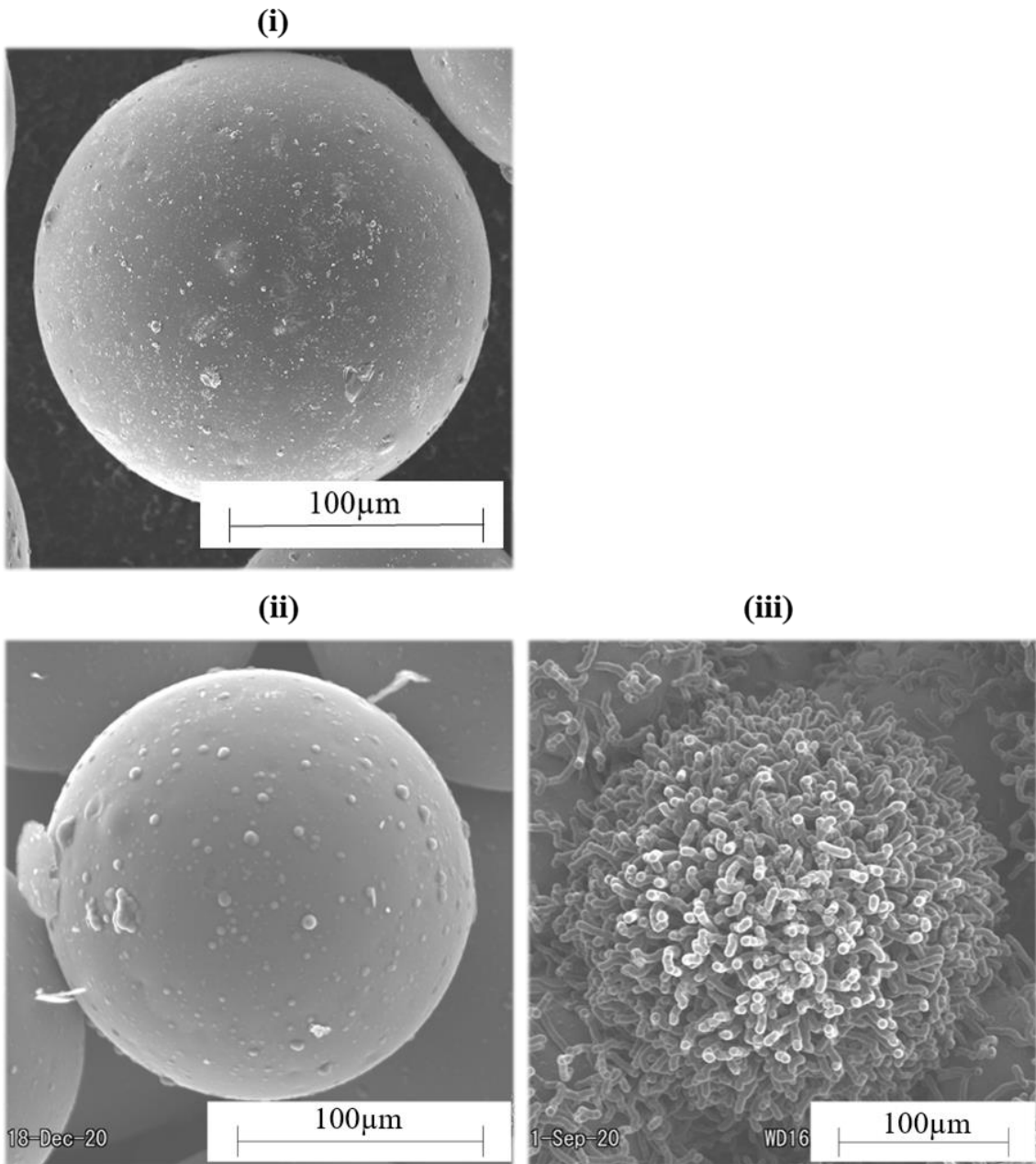
一トの上部にあるものほど繊維の生成率が高く，下部のものにはほとんど反応していないものも見られた。これは，ガスの接触面積が異なっていることを示し，上部の粒子に遮られ，下部までガスが及ばなかったためと考える。



**Fig. 3-6 Ratio of gas components measured by GC(1000°C).**

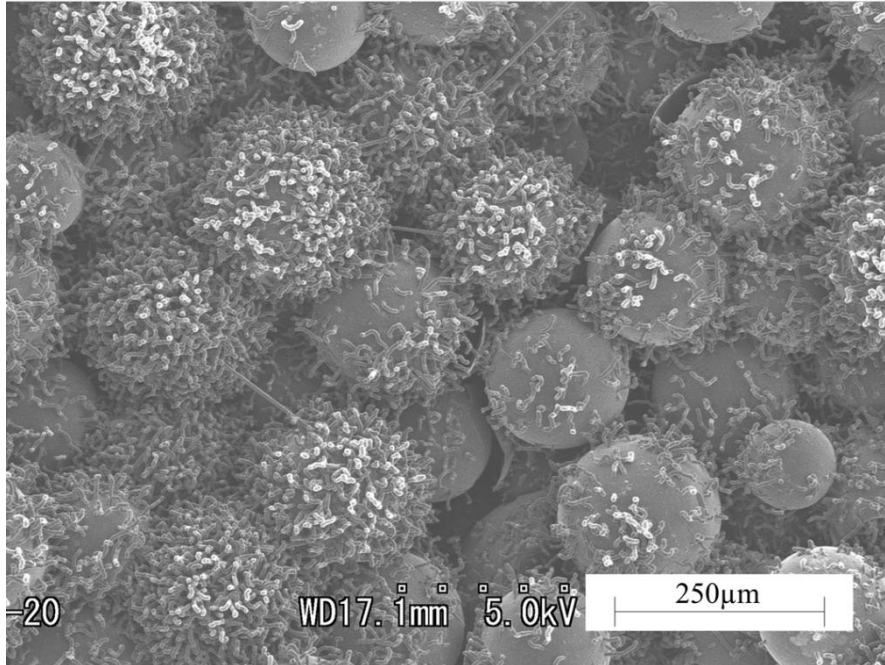


**Fig. 3-7 Ratio of gas components measured by GC(1100°C).**

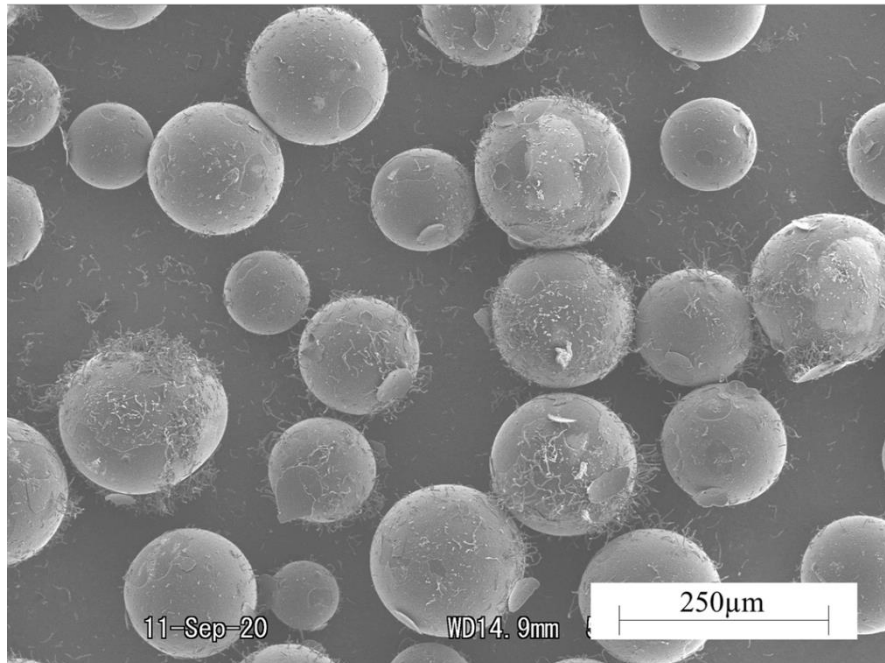


**Fig. 3-8 SEM images of carbon particle surface.(i)Sample carbon particles. (ii) 1000°C. (iii) 1100°C.**

(a)



(b)



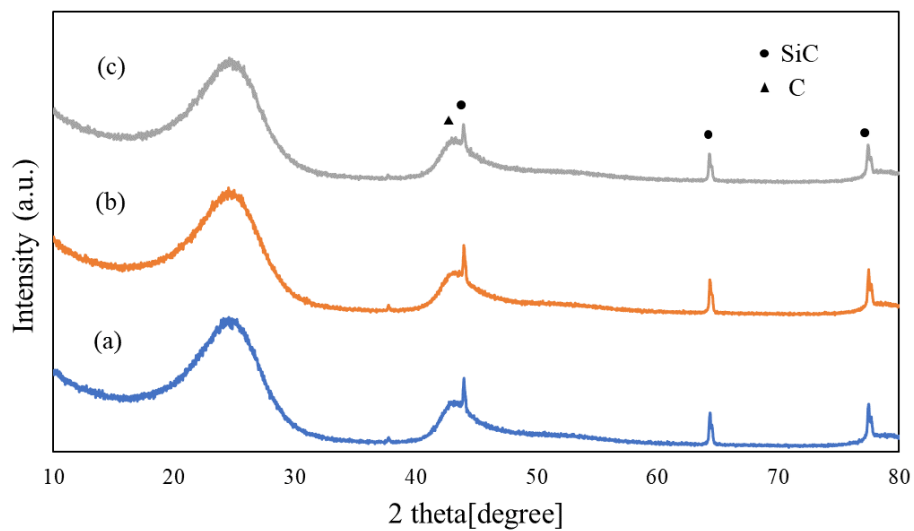
**Fig. 3-9 SEM images of carbon particles. (a) Carbon particles located at the top of the alumina boat (b) Carbon particles located at the bottom of the alumina boat**

## 3.2 触媒のキャラクタリゼーション

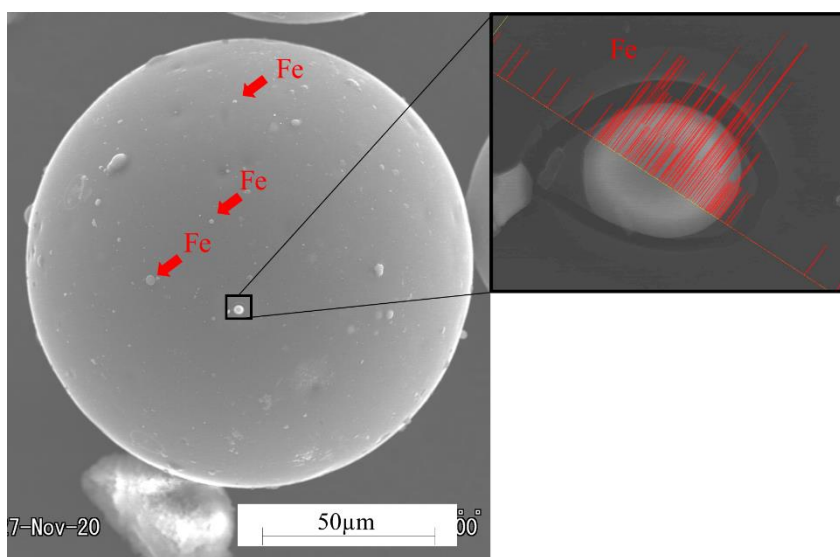
### 3.2.1 XRD 分析および EDX 分析

Fe 触媒の有無を調べることで、担持触媒の結晶構造を検討することを目的として、XRD 測定を行った。Fig. 3-10 に下から(a)炭素粒子、(b)Fe 担持炭素粒子、(c)水素還元済みの Fe 担持炭素粒子の XRD 分析結果を示す。XRD の測定結果、(a)より、SiC の回析ピークが検出され、C の回析ピークはブロード化していた。したがって、使用した炭素粒子はアモルファスの C によって構成された炭素粒子であり、僅かに結晶質の SiC も含んでいることが分かる。定量分析の結果、SiC の結晶化度は 11%であった。これは(a)~(c)すべてに当てはまる。次に、(a)と(b)、(b)と(c)を比較したところ、有義な差異は見られず、同形状の回析ピークを示した。このことから、XRD 測定では、Fe の回析ピークは見られず、Fe 触媒の存在を確認することができなかった。これは、Fe 触媒が炭素粒子に対して微量であったことが原因と思われる。炭素粒子の直径は  $156\mu\text{m}$  であり、炭素粒子と鉄触媒の体積比は  $1.4 \times 10^5$  倍であるため、検出する成分の含有量が少なく、同定が困難であった可能性がある。また、生成した Fe 触媒がアモルファスであり、回析ピークを検出できなかった可能性もある。

XRD では Fe の存在を確認することができなかったが、炭素粒子表面を局所的に分析し、より高い検出感度で Fe の存在を調べるために EDX 測定による定性分析を行った。炭素粒子に対して鉄触媒の表面積が小さいため、分析能を上げるべく、粒子表面の一部を拡大して分析を行った。Fig. 3-11 に Fe 担持後の炭素粒子の SEM 画像を示す。右図は左図一部を拡大した図であり、図中の赤色ピークは EDX 線分析により検出された Fe 元素を表している。また、ピークの大きさは、試料から発生した特性 X 線の強度を示している。これより、炭素粒子表面には、直径  $3\mu\text{m}$  程度の Fe 粒子が存在していると分かる。なお、図が示す様に、炭素粒子表面に存在する Fe 粒子は、その数は少なかったが、一箇所に凝集することなく、粒子全体に点在していた。



**Fig. 3-10 XRD patterns of (a) Carbon particles (b) Fe-supported carbon particles (c) Fe-supported carbon particles after hydrogen reduction.**



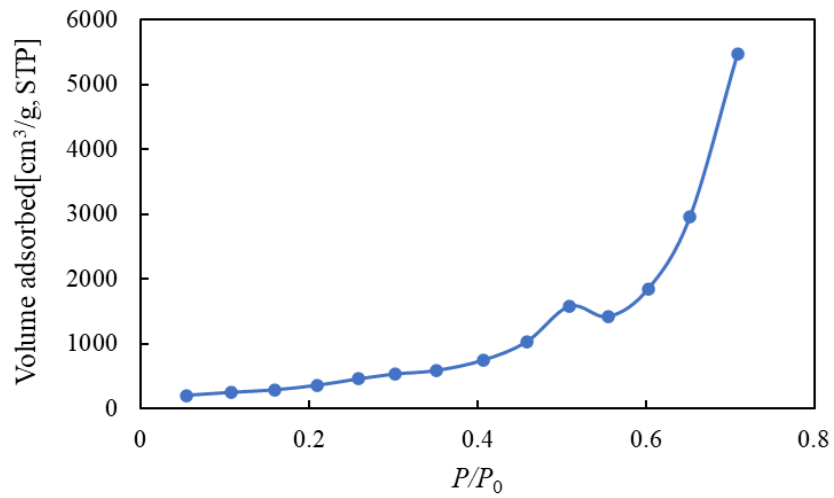
**Fig. 3-11 Results of EDX line analysis**

### 3.2.2 BET 比表面積測定

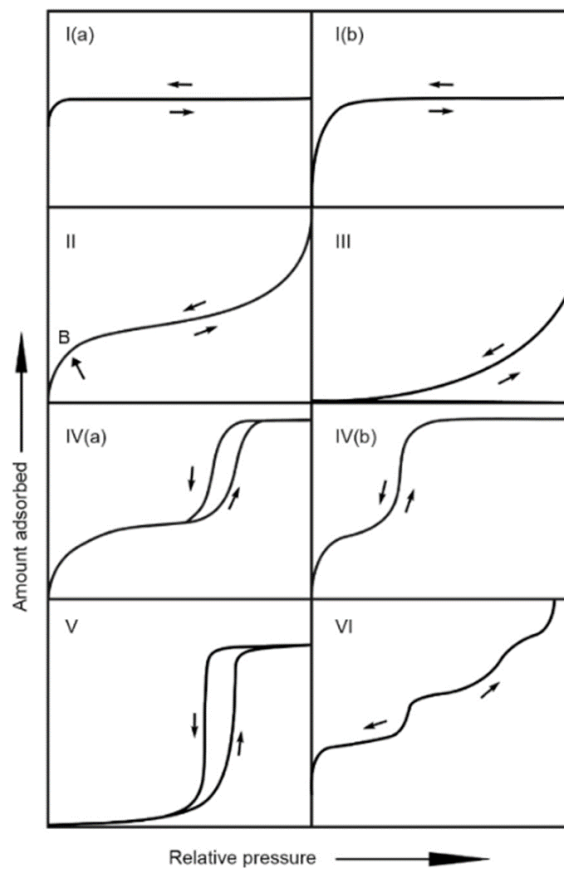
Table 3-1 に Fe 触媒担持炭素粒子の BET 比表面積測定結果を示す。比表面積の値が  $0 \text{ m}^2/\text{g}$  とあるのは、測定器の検出限界値の  $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であることを示している。故に、今回の測定では比表面積が非常に小さく、細孔が存在していない可能性がある。ここで、Fig. 3-12 に Fe 触媒担持炭素粒子の吸脱着等温線を示す。この吸脱着等温線は、細孔の有無やその大きさ、吸着エネルギーの大小などによりその形状が変わり、国際純正・応用化学連合 (International Union of Pure and Applied Chemistry : IUPAC) において、大きく分けて 6 つの型に分類される<sup>18)</sup> (Fig. 3-13)。これと照らし合わせると、Fig. 3-2 は、指数関数的な増加をしている吸着等温線となっており、III 型に分類される。この型は、多分子層を形成する物理吸着の等温線であり、細孔が存在しないか、またはマクロコア (直径  $50 \text{ nm}$  以上の細孔) の存在を示している。また、III 型はスリット状の細孔を生じさせる板上粒子の凝集体で観察され、細孔ネットワークが細孔凝集体で完全に満たされていないマクロ細孔で構成されている場合にも発生する。今回の結果に当てはめると、炭素粒子には、やはり細孔が存在しなかったといえる。原料である炭素粒子は、表面に化学修飾が施されており、平滑な面が形成されている。そのため、活性炭などとは違い、細孔がほとんど形成していない表面形状であったと考える。細孔がない場合、触媒の存在域が少ないため、多くを担持することができない。XRD 分析で Fe を検出できなかったのも、このためであると思われる。また、担持方法に問題があった可能性もある。本研究では、含浸法を採用している、これは本来、細孔内に蒸発残留物を残すことを目的としており、細孔が多いほど、残留物は多くなる。逆に言えば、本研究の試料のような細孔が少ない材料への担持法としては不向きな方法と言える。したがって、本実験で使った炭素粒子は、含浸法での Fe の担持は難しく、結果として担持量が少なくなってしまう。

**Table 3-1 BET analysis results.**

Intercept [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1.60
Correlation coefficient	35
C constant	-1.332
Surface Area [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	0



**Fig. 3-12 Physisorption isotherms.**



**Fig. 3-13 Classification of physisorption isotherms. (b) represents monolayerformation<sup>18</sup>).**



### 3.3 各種弊害

#### 3.3.1 空試験との比較

ここでは、前節で多くの繊維生成反応を示した 1100°Cにおける実験と、空試験（試料なしでの同条件の実験）を比較する。Fig. 3-14 にそれぞれのガス分析結果を示す。メタン生成率については、(a)の 1100°Cにおける実験が(b)の空試験に比べやや多いが、空試験の場合もプロピレンの分解反応によるメタン生成は行われている。また、空試験において、試料を用いた場合の実験と同様に、ボートや反応管内壁にフィルム状の炭素が沈積し、炭のような塊状の炭素が析出していた。このことから、試料以外のボートや反応管と反応し、炭素析出反応が行われていることがわかる。ここで、本研究では、耐熱温度が 1100°C以上であり、繰り返し使えて低コストであるため、石英ではなくインコネルを反応管に採用したが、インコネル管の化学成分には Cat-CVD においてしばしば触媒として使われている Fe および Ni が存在しているため、それを起点に管内に炭素が析出したと考えられる。いずれにせよ、この炭素析出反応が、繊維生成の妨げの一因であると言える。

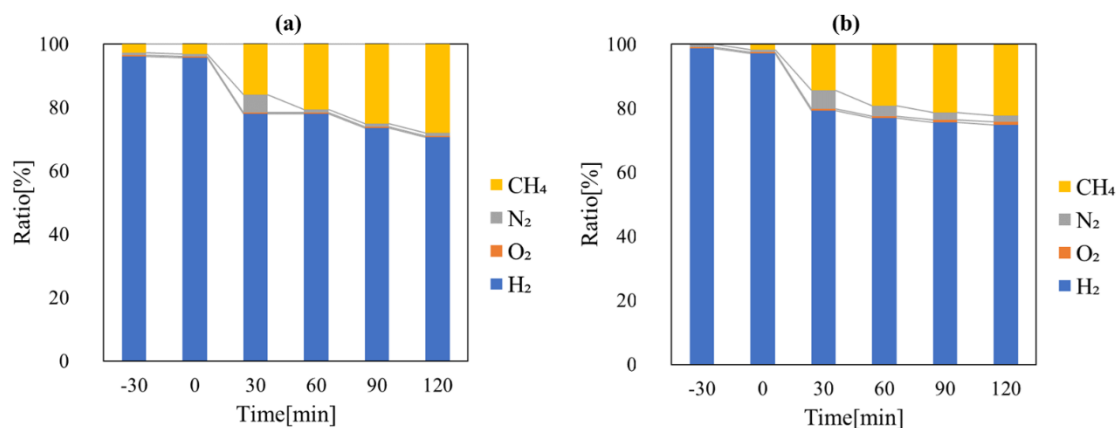


Fig. 3-14 Ratio of gas components measured by GC. (a)1100°C (b)Brank determination

### 3.3.2 ウニ状炭素粒子の粒子/繊維界面の密着性

ここでは、1100°Cにおける実験により生成したウニ状炭素粒子についての粒子/繊維界面について議論する。実験後の粒子を一部ピンセットでつまみ、SEM 試料台にセットした際に観察したものを Fig. 3-15 に示す。これは、粒子から繊維が剥がれている様子であり、粒子の一部が見えている。ピンセットでつまんで SEM 試料台にセットした工程のみだが、簡単に粒子と繊維が分離した。そのため、粒子と繊維には密着性がなく、軽い衝撃で分離してしまうほど弱い繋がりであった。また、粒子と繊維の界面を Fig. 3-16、より拡大したものを Fig. 3-17 に示す。これより、繊維と粒子の間に炭素の層が存在していることがわかる。よって、粒子に繊維が直接成長しているわけではなく、粒子を覆うようにしてできた炭素膜上に繊維が生成している。この炭素膜は2 $\mu\text{m}$ 程度であり、薄い炭素膜がレイヤー状に生成している。ここで、江頭ら<sup>19)</sup>は黒鉛の生成機構を次のように述べている。 $\alpha\text{-Fe}$  または  $\text{Fe}_3\text{C}$  粒子を成長中心として、炭素の核発生と成長が起こって、微小鉄粒子が母体より押し上げられていく。この微小鉄粒子の表面で炭化水素ガスの分解により生成した炭素の融解、拡散、析出が繰り返され、炭素のフィラメントが成長する。Fig. 3-17 より、繊維が生成している直下の炭素膜は隆起していることがわかる。江頭らの成長機構によると、この部分に存在していた Fe 触媒が成長中心となり、炭素の核発生と成長が起こり、Fe 粒子が押し上げられながら炭素繊維が成長したと考えられる。

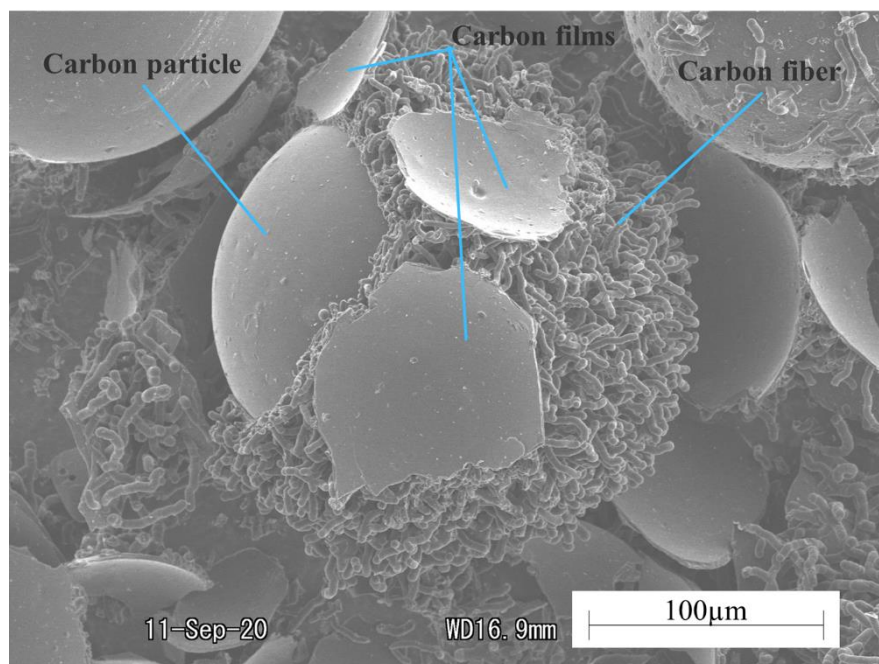
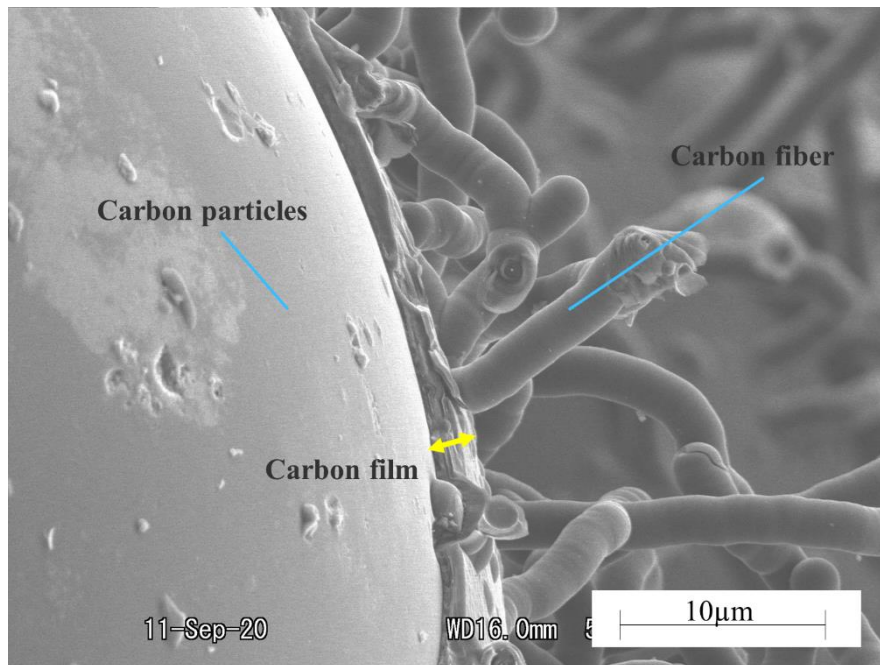
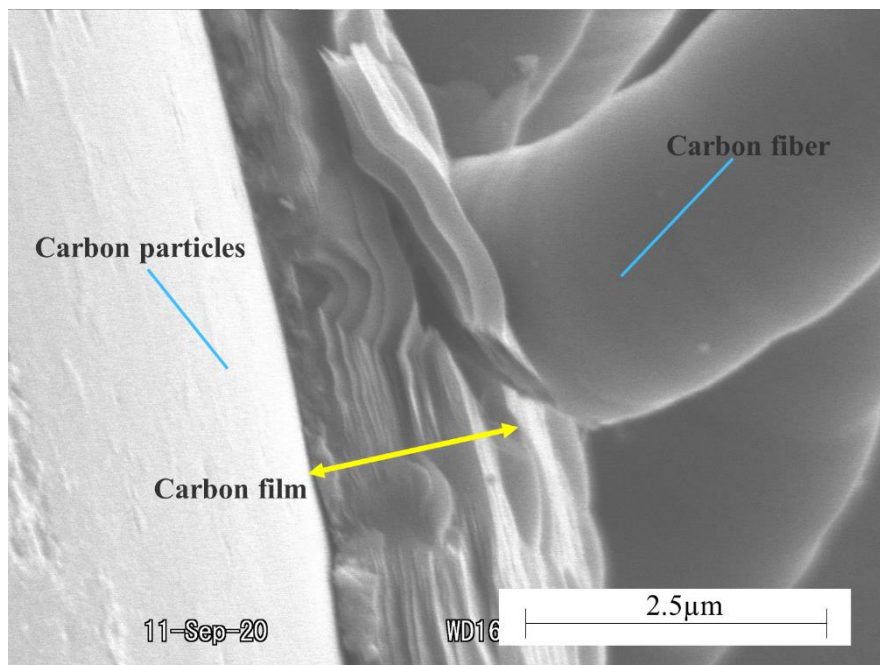


Fig. 3-15 SEM images of carbon particle surface. (1100°C)



**Fig. 3-16 SEM images of carbon particle. (1100°C)**



**Fig. 3-17 Enlarged image of a part of Fig. 3-16. (1100°C)**

### 3.4 最適な熱 CVD 条件の検討

ここまでの結果をもとに、Table 3-2 に実験条件と繊維の長さ、太さ、粒子 1 つ当たりの繊維の数および、反応開始から 120min 時点での CH<sub>4</sub> の生成量をそれぞれまとめた。粒子に生成した繊維は長さ 20~50 $\mu$ m 程度、幅 2~3 $\mu$ m 程度であり、条件の変更に より大きな違いは見られなかった。また、CH<sub>4</sub> 生成率は LP ガスの割合が多いほど高かった。直線状の炭素繊維を生成するためには、1000 $^{\circ}$ Cでの実験が好ましいが、繊維生成率の改善が必要である。さらに 1000 $^{\circ}$ Cでは煅焼の有無、LP ガスを流すタイミングの変更による違いが見られなかったため、ほかの条件の改善が必要である可能性がある。現状では、温度が反応率に大きな影響をもたらしており、1100 $^{\circ}$ Cが最適条件と言える。

**Table 3-2 Relationship between experimental conditions and length and thickness of produced fibers, number of fibers and CH<sub>4</sub> production rate.**

Temperature [ $^{\circ}$ C]	Calcination	LP gas [cc/min]	H <sub>2</sub> [cc/min]	Fiber length [ $\mu$ m]	Fiber thickness [ $\mu$ m]	Number of fibers per particle	CH <sub>4</sub> at 120min[%]
1000	×	20.0(15%) flow first	113	40	2	2	33
1000	×	26.4(19%) flow first	113	47	2	2	33
1000	×	39.3(27%) flow first	104	0	0	0	44
1000	○	4.0(10%) flow later	36	20	3	2	28
1100	○	4.0(10%) flow later	36	40	3	many	29

## 第4章 複合材料の評価

### 4.1 アルキメデス法による密度測定

本章では、前章において、最も繊維の生成が見られた、1100°Cにおける実験により作製したウニ状炭素粒子をフィラーとした複合材料を作製し、その引張特性を評価する。

まず、試験片の作製工程における充填剤の損失を確かめるために、作製した試験片について密度測定を行った。Table 4-1 に樹脂改質剤を添加したポリプロピレン (PP/RM)、PP/RM にウニ状炭素粒子の原料である球状炭素粒子を添加したもの (PP/RM/C) および、PP/RM にウニ状炭素粒子を添加したもの (PP/RM/SUC) の3種について、アルキメデス法により求めた密度の結果をまとめた。PP/RM の理論密度については、PP と RM のメーカー提供のカタログ値 (PP : 0.90g/cm<sup>3</sup>, RM : 0.95g/cm<sup>3</sup>) を用いて計算した。また、PP/RM/C および PP/RM/SUC の理論密度については、PP/RM の実測値をもとに、式(2-5)より算出した値である。

PP/RM は、理論値より高い値を示した。続いて PP/RM/C は理論密度より若干高い値をとったのに比べて、PP/RM/SUC は理論密度と一致した。PP/RM/C と PP/RM/SUC の理論密度と実測値の差は、それぞれ 0.39%, 0.03%であった。ともに理論密度と近い値をとっている。また、式(2-6)より算出した真の体積分率はそれぞれ 7.2vol%, 6.4vol%であった。体積分率の計画値は 6.5vol%であるため、PP/RM/C は計画値を上回った。これについては、試験片作製過程で PP が損失し、相対的に C の体積分率が高まった可能性が考えられる。一方、PP/RM/SUC については、体積分率が計画値と同程度であったため、試験片作製過程での原料の損失はほとんど無いと言える。

**Table 4-1 Density of PP/RM, PP/RM/C and PP/RM/SUC with Archimedes.**

	Measured density			Theoretical density		
	PP/RM	PP/RM/C	PP/RM/SUC	PP/RM	PP/RM/C	PP/RM/SUC
	[g/cm <sup>3</sup> ]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[g/cm <sup>3</sup> ]
average	0.908	0.944	0.940	0.901	0.940	0.940
standard deviation	0.005	0.007	0.004			
Coefficient of variation	0.006	0.007	0.004			

## 4.2 力学特性への影響

Fig. 4-1 は、樹脂改質剤を添加したポリプロピレン (PP/RM)、PP/RM にウニ状炭素粒子の原料である球状炭素粒子を添加したもの (PP/RM/C) および、PP/RM にウニ状炭素粒子を添加したもの (PP/RM/SUC) のヤング率および引張強度をまとめた。

Fig. 4-1(a)におけるヤング率の理論値は Mori-Tanaka の平均場の理論<sup>20)</sup>を適用した Eshelby の等価介在物法<sup>21)</sup>により求めたものである<sup>22)</sup>。

$$D_c = D_m \{ (1 - \phi_f)(D_f - D_m)S + D_m \}^{-1} [ (1 - \phi_f)\{ (D_f - D_m)S + D_m \} + \phi_f D_f ] \quad \dots (4-1)$$

ここで、 $D_c$ [Pa]、 $D_m$ [Pa]、 $D_f$ [Pa]はそれぞれ複合材料、母材、充填剤の応力ひずみマトリックスであり、 $\phi_f$ は充填剤の体積分率、 $S$ は Eshelby テンソルである (詳細は付録に記載する)。本実験では、母材のヤング率を PP/RM の実験値とし、充填剤の体積分率は前項で求めた真の体積分率 (PP/RM/C : 7.2vol%, PP/RM/SUC : 6.4vol%) を採用した。Table 4-2 に使用した入力パラメーターを示す。ここで、注意しなければならないのが、本研究で用いた理論値は、フィラーの形状を球状介在物として求めたものである。したがって、ウニ状炭素粒子の繊維部分の考慮はしておらず、PP/RM/SUC の理論値には、PP/RM/C と同様な粒子充填系のもを用いた。本来であれば、繊維部分も考慮すべきだが、ウニ状炭素粒子の形状を、今回は、簡易的に繊維がない場合を理論値としている。

Fig. 4-1(a)より、PP/RM/C は PP/RM よりもヤング率が高いことが分かる。また、理論値と比較するとやや低い、その差は 3%であり、理論値と近い値をとっている。これと同様に、PP/RM/SUC も理論値との差は 1%であるため、理論値と非常に近い値をとっている。しかし、これは粒子を用いた場合と同等であることを示しており、ウニ状炭素粒子の繊維部分によるヤング率の向上は見られなかった。

Fig. 4-1(b)における引張強度の予測値は Pukanszky 式<sup>23)</sup>により求めたものである。

$$\sigma_c = \left( \frac{1 - \phi_f}{1 + 2.5\phi_f} \sigma_m \right) \exp(B\phi_f) \quad \dots (4-2)$$

ここで、 $\sigma_c$ [Pa]、 $\sigma_m$ [Pa]、 $\phi_f$ はそれぞれ複合材料の強度、母材の強度、充填材の体積分率である。 $B$ は母材-粒子界面の密着状態に関わるパラメーターであり、 $B$ が大きいと応力伝達大きいことを意味する。また、 $B=0$ において界面は非接着状態である。本実験では、母材の強度およびヤング率は PP/RM の実験値とし、充填剤の体積分率は前項で求めた真の体積分率を (PP/RM/C : 7.2vol%, PP/RM/SUC : 6.4vol%) 採用した。また、ここでは母材と粒子の界面密着性が悪い場合を想定し  $B=0$  とした。Table 4-3 に使用した入力パラメーターを示す。これもまた、粒子をフィラーに用いた場合を想定しており、

ウニ状炭素粒子の繊維部分を無視した予測値である。

Fig. 4-1(b)より、PP/RM/C は PP/RM よりも引張強度が低いことが分かる。予測値と比較するとやや大きく、その差は PP/RM/C は 9%であった。非接着状態の予測値と近い値をとっていることから、完全非接着ではないが、界面の接着性が良好でなかったと思われる。PP/RM/SUC も同様に PP/RM よりも引張強度が低く、予測値との差は 5%であった。したがって、見込んでいた PP/RM/SUC の繊維部分による強度の向上は起こらなかった。原因としては、3.1.2 でも述べたように繊維が低アスペクト比であったため、十分な強化効果が得られなかったことが挙げられる。また、繊維—母材界面の密着性がわるく、繊維による強化効果が得られなかったことも考えられる。界面を通して母材から繊維に応力を伝達することで、強度上昇が見られるが、界面接着性が悪いと応力の伝達がうまくいかず、強度上昇は起こらない。したがって、PP/RM/C の粒子—母材界面密着性が不良であったのと同様に、PP/RM/SUC の繊維—母材間の界面接着性も不良であったため、強化効果が得られなかったと思われる。しかし、例え、繊維部分が粒子から分離してその長さが短くなり、さらに繊維—母材界面の密着性が悪く、繊維がランダム配向であったとしても、繊維が充填されていれば、多少なりとも強化効果が見られるはずである。つまり、この観点から考えるに、本研究では樹脂中に繊維が存在していなかった可能性が高い。したがって、次節では、破断面観察により、内部構造を調査する。

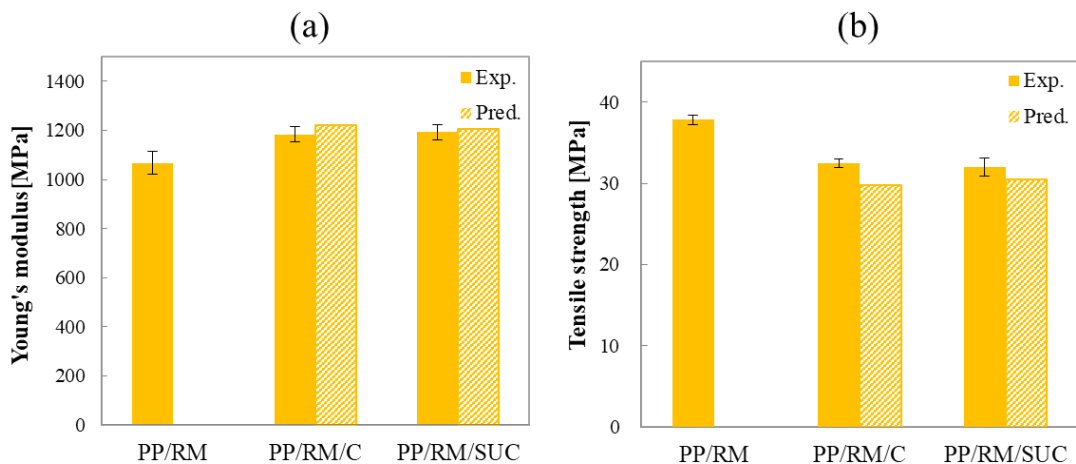


Fig. 4-1 Comparison of tensile properties. (a) Young's modulus and (b) Tensile strength.

**Table 4-2 Elastic properties and volume fraction of matrix and filler used for prediction of Young's modulus of composite materials.**

$E_m$ [GPa] (PP)	1.07
$E_f$ [GPa] (C, SUC)	14.7 <sup>24)</sup>
$\nu_m$ (PP)	0.4 <sup>25)</sup>
$\nu_f$ (C, SUC)	0.2
$\Phi_f$ (PP/RM/C)	0.072
$\Phi_f$ (PP/RM/SUC)	0.064

**Table 4-3 Mechanical properties and volume fraction of matrix and filler, and B parameter used for prediction of tensile strength of composite materials.**

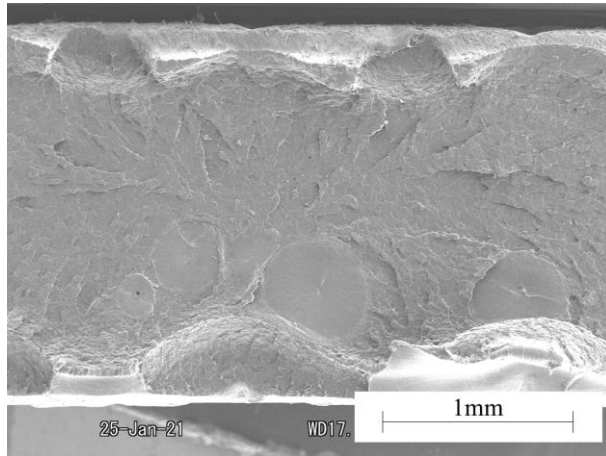
$\sigma_m$ [MPa] (PP)	37.8
$\Phi_f$ (PP/RM/C)	0.072
$\Phi_f$ (PP/RM/SUC)	0.064
$B$	0



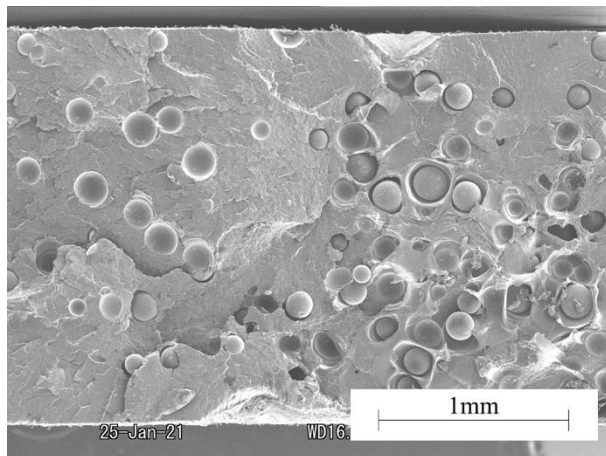
### 4.3 破断面観察

引張試験後の試験片について、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて破断面観察を行った。Fig. 4-2~Fig 4-4 にそれぞれ PP/RM, PP/RM/C および PP/RM/SUC の破断面を SEM で観察した結果を示す。PP/RM は、一般的な脆性破壊をしている。PP/RM/C は、炭素粒子が抜け落ちたような跡があり、粒子を起点として破断が行われたように思われる。PP/RM/SUC も同様に炭素粒子が抜け落ちており、ウニ状炭素粒子は見られなかった。PP/RM/C と PP/RM/SUC の両方に言えることは、所によって炭素粒子の密集度が異なるため、粒子の分散性が悪かった。

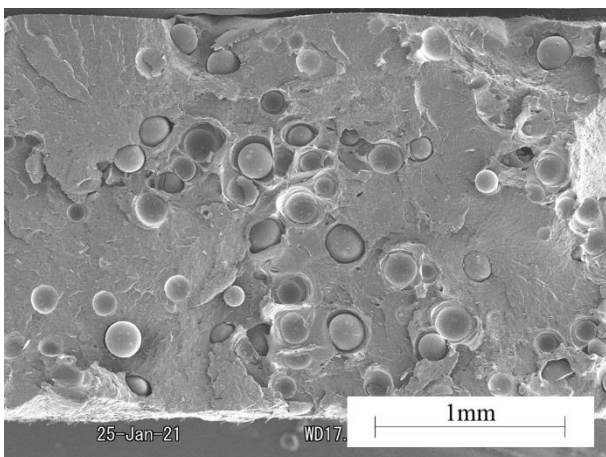
続いて、フィラー充填系の破断面をより拡大した SEM 画像を Fig. 4-5, Fig. 4-6 に示す。これらを比較すると、大きな違いは見られなかった。互いに母材との密着性が良い部分と悪い部分が存在している。これより、混練が不完全であり、樹脂改質剤がある部分とない部分が混在している可能性がある。PP/RM/SUC については、繊維部分が確認できず、一部、分離した繊維を発見した (Fig. 4-7) が、この破断面からは、この 1 本のみであった。このことから、試験片作製工程において、繊維部分が損失してしまった可能性が高い。Fig. 4-8 にアルミナボートから剥がした後のウニ状炭素粒子を示す。このように、粒子と繊維が分離していることがわかる。この分離した細かい繊維は、破断面に見られなかったため、試験片作製工程で損失してしまったと考える。



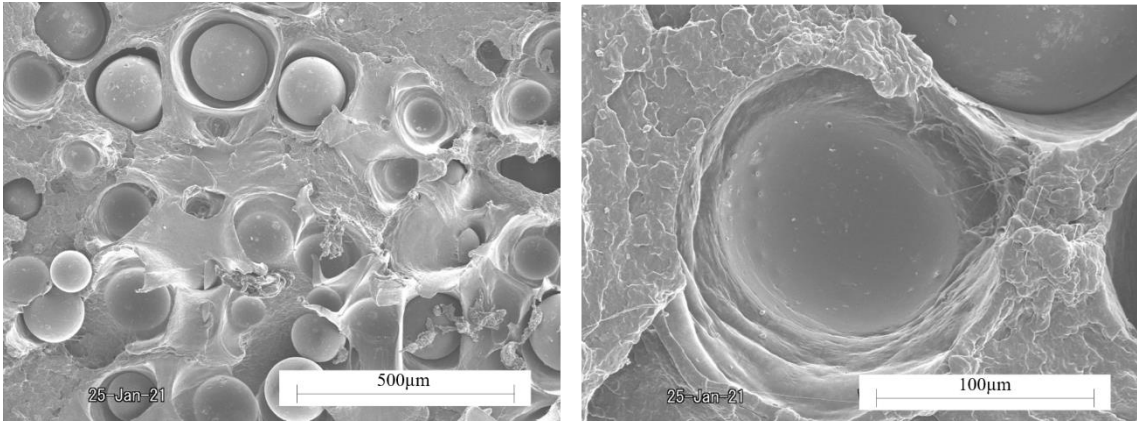
**Fig. 4-2 Fracture surface of PP/RM tensile test piece.**



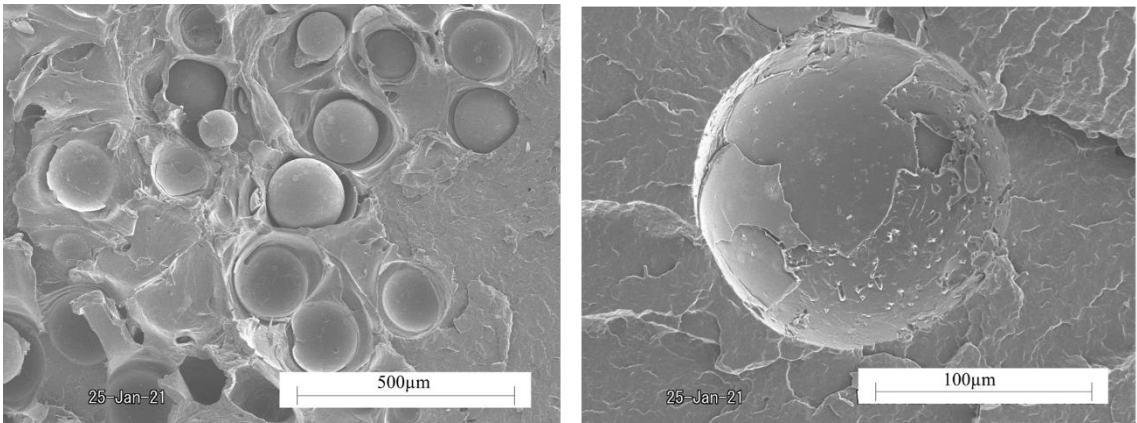
**Fig. 4-3 Fracture surface of PP/RM/C tensile test piece.**



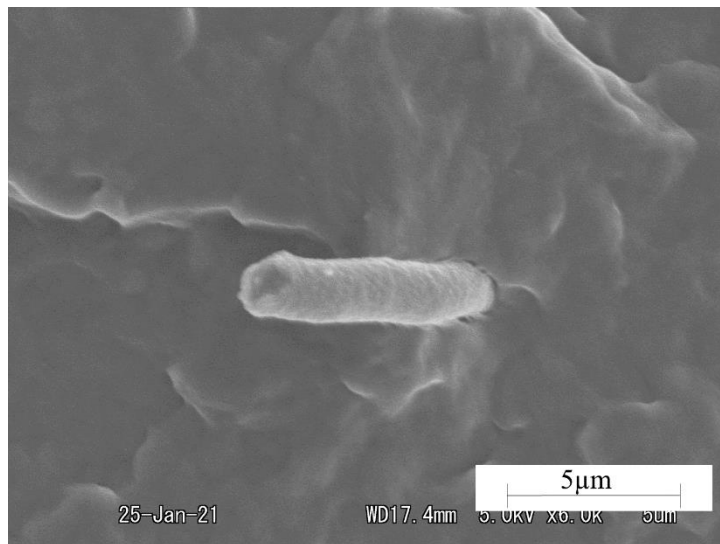
**Fig. 4-4 Fracture surface of PP/RM/SUC tensile test piece.**



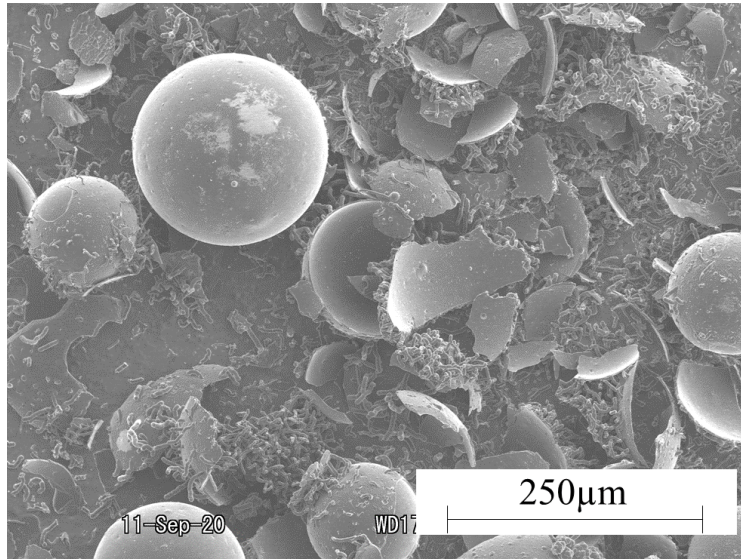
**Fig. 4-5 Fracture surface of PP/RM/C tensile test piece.**



**Fig. 4-6 Fracture surface of PP/RM/SUC tensile test piece.**



**Fig. 4-7 Fracture surface of PP/RM/SUC tensile test piece.**



**Fig. 4-8 Separation of particles and fibers in SUC.**

## 第 5 章 結論

本研究では、ウニ状炭素粒子を複合材料のフィラーとして活用するため、ウニ状炭素粒子作製プロセス、および、作製したウニ状炭素粒子をフィラーとした複合材料の引張特性に関する基礎研究を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

1. 反応温度 1000°Cにおいて LP ガスの濃度を変更した結果、ガスの濃度が 15%~20% では、一つの粒子当たり繊維の生成は 1~2 本程であり、長さは 40 $\mu\text{m}$  程度であった。一方、ガスの濃度が 27%では、繊維の生成が見られず、粒子状の炭素が原料の炭素粒子に堆積するように生成した。また、ガス分析結果も他と異なる分布を示し、 $\text{CH}_4$  が増加傾向にあった。
2. 反応温度 1100°Cにおいて、LP ガス濃度 10%では、炭素粒子表面に幅 3 $\mu\text{m}$ 、長さ 40 $\mu\text{m}$  程度の繊維が密に生成したが、繊維はうねった形状であった。反応温度 1000°C と比較すると、 $\text{CH}_4$  の生成量には大きな違いは見られなかったが、繊維の生成率には大きな差があり、1000°Cでは、1~2 本程であるのに比べ、1100°Cにおいては密生していた。
3. 炭素粒子の表面に Fe の微粒子が存在していることが確認された。しかし、本研究で用いた炭素粒子には細孔がなく、含浸法による Fe 触媒の担持には不向きであったといえる。故に Fe 触媒の担持量は少なかった。
4. ウニ状炭素粒子をフィラーとした複合材料のヤング率と引張強度は、原料の炭素粒子をフィラーとした複合材料と近い値を示しており、繊維による強度の向上は見られなかった。また、破断面を観察したところ、ウニ状炭素粒子の繊維部分が粒子と分離して観測された。

以上より、1100°Cでウニ状炭素粒子の作製が可能となり、 $\text{CH}_4$  の生成が繊維成長に深く関わっていることを明らかにした。複合材料のフィラーとしての利用はまだ課題が残るが、新材料としての活用が期待される。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、指導・助言をして頂きました内藤圭史助教、屋代如月教授には、心より感謝申し上げます。また、本研究を遂行するために必要な実験装置および実験設備を貸して頂き、かつ、化学分野に関して見識の浅い私に、実験の分析手法や考察のアドバイスをしていただいた隈部和弘助教に深く感謝申し上げます。そして、試料である樹脂改質剤を御提供くださった三洋化成株式会社様、実験に必要な熱プレス機及び押出機をお貸し頂いた武野明義教授に厚く御礼申し上げます。最後に、共に切磋琢磨し合った同期の鈴木皓生氏、棚橋直哉氏、中村和康氏を始め、屋代・内藤研究室の学友の皆様には多くのご支援をいただきました。御礼申し上げます。

## 参考文献

1. K. Naito et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 138, No. 16 (2020)
2. H. Katsuki et al., *J.Jpn. Petrol. Inst.*, Vol. 25, No. 6, 371-375 (1982)
3. M. Egashira et al., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, Vol. 26, No. 4, 247-252 (1983)
4. Y. Konuma et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 32, No. 11, 857-863 (1963)
5. H. Katsuki et al., *Nagasaki University's Academic Output*, No. 16, 73-80 (1981)
6. T. Koyama et al., *J. Appl. Phys.*, Vol. 42, No. 7, 690-696 (1973)
7. Y. Suda et al., *J. Plasma Fusion Res.*, Vol. 88, No. 11, 629-638 (2012)
8. H.W.Kroto et al., *Nature*, Vol. 318, 162-163 (1985)
9. S.Iijima, *Nature*, Vol. 354, 56-58 (1991)
10. T.Imaizumi, WO 2013/084712, PCT/JP2012/080040
11. ICB-15020 10380123, 日本カーボン株式会社 (2018)
12. T.Inoue, 高分子, Vol. 8, No. 2, 93-95 (1959)
13. ノバテック™PP 射出成形グレード, 日本ポリプロ株式会社 (2020)
14. Y.Tanaka, 三洋化成ニュース, Vol. 122, No. 497 (2016)
15. Mattj63, A Schematic of a Thermal Conductivity Detector used in Gas Chromatography (2007)
16. Y.Miura et al., *J. Chem. Soc.*, Vol. 71, No. 1, 86-92 (1968)
17. 村井ら, ”短繊維強化プラスチックの強度上下限を界面評価なしに予測する手法の開発”, 繊維学会秋季研究発表会予稿集 (2020)

18. M.Thommes et al., *Pure Appl.Chem.*, Vol. 87, No. 9-10, 1051-1069 (2015)
19. M. Egashira et al., “*Sekiyu Gakkaishi*”, Vo. 28, No. 3, 246-251 (1985)
20. T. Mori and K.Tanaka, *Acta. Metall.*, Vol. 21, No. 5, 571 (1973)
21. J. D. Ehelby, *Proc. Royal Soc. Lond. A*, Vol. 241, No. 1226, 376 (1957)
22. K. Togo, “*ZairyouKyoudoKaisekigaku*”, Uchida Rokakuho, Tokyo (2013)
23. L. E. Nielsen, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 10, No. 1, 97 (1966)
24. D. Y. Song, et al., *Jour. Jpn. Soc. Mech. Eng.*
25. 東レプラスチック精工株式会社 「TPS PP」

## 第6章 付録

### 6.1 同時析出した生成物

LP ガスの熱分解反応において、繊維の生成とは別に気相中で炭素が析出された。Fig. 6-1 に析出した炭素を示す。(1), (2)より、数  $10\mu\text{m}$  から、ナノスケールまでの様々な炭素が析出していた。(3)は、インコネル管の内壁らしき欠片に、繊維が生成されている。このことから、インコネル管が触媒として作用しているように思える。(4)はススのように小さい炭素粒子がくっついて一つの塊となって析出している。

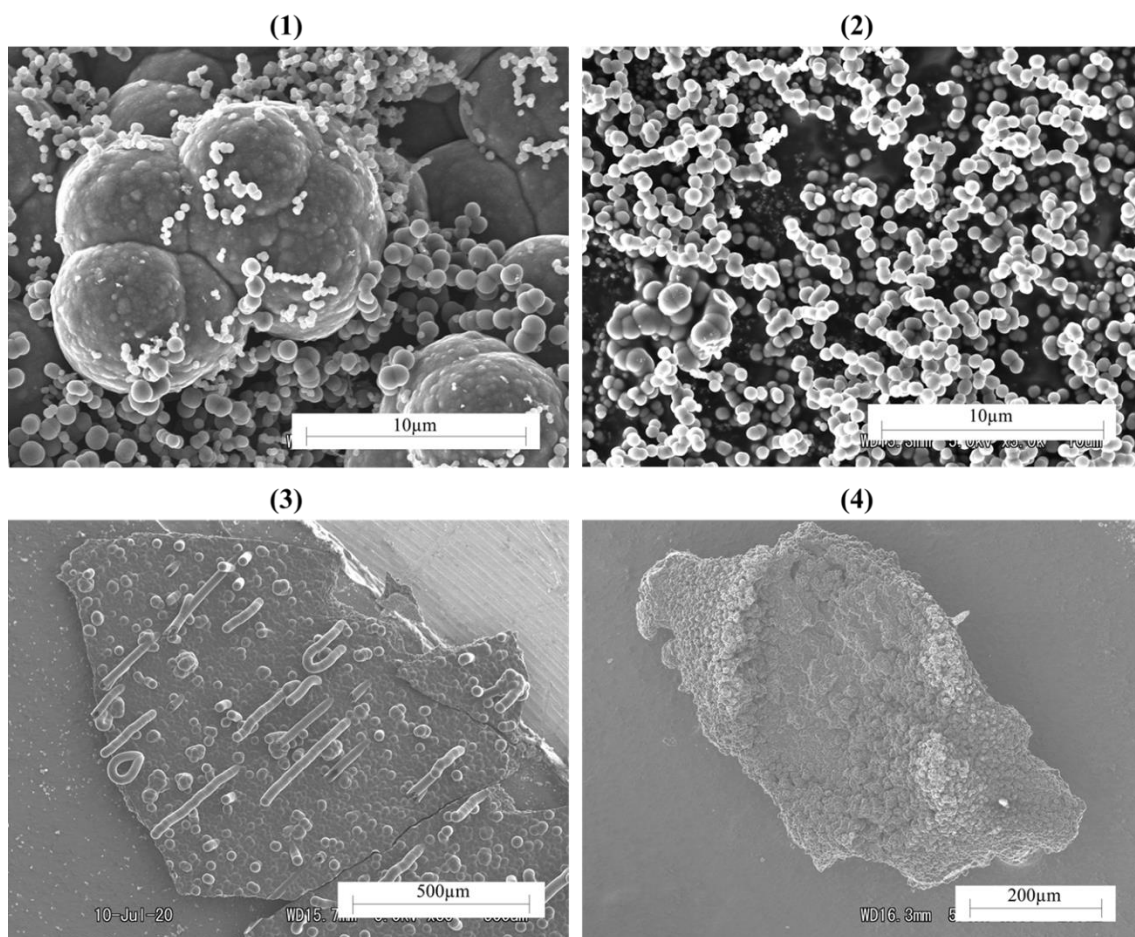


Fig. 6-1 Carbon precipitates.



## 6.2 応力ひずみテンソルおよび Eshelby テンソル

本研究では，複合材料，母材，充填剤のいずれも，等方性弾性体として扱った．式(6-1)は等方性弾性体の合成マトリックスであり，添え字  $i$  を  $c$ ,  $m$ ,  $f$  に変えれば，それぞれ複合材料，母材，充填剤の剛性マトリックスとなる．また，式中の  $E$  および  $\nu$  はそれぞれ，引張弾性率とポアソン比である．

$$D_i = \frac{E}{1+\nu_i} \begin{bmatrix} \frac{1-\nu_i}{1-2\nu_i} & \frac{\nu_i}{1-2\nu_i} & \frac{\nu_i}{1-2\nu_i} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\nu_i}{1-2\nu_i} & \frac{1-\nu_i}{1-2\nu_i} & \frac{\nu_i}{1-2\nu_i} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\nu_i}{1-2\nu_i} & \frac{\nu_i}{1-2\nu_i} & \frac{1-\nu_i}{1-2\nu_i} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad \dots (6-1)$$

また，式(6-2)は Eshelby テンソルを表す．本研究では充填剤が球状粒子（球状介在物）であるため，Eshelby テンソルの各成分は式(6-3)から式(6-5)に示す通りになる．

$$S = \begin{bmatrix} S_{1111} & S_{1122} & S_{1133} & 0 & 0 & 0 \\ S_{2211} & S_{2222} & S_{2233} & 0 & 0 & 0 \\ S_{3311} & S_{3322} & S_{3333} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2S_{2323} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2S_{3131} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2S_{1212} \end{bmatrix} \quad \dots (6-2)$$

$$S_{1111} = S_{2222} = S_{3333} = \frac{7-5\nu_m}{15(1-\nu_m)} \quad \dots (6-3)$$

$$S_{1122} = S_{1133} = S_{2211} = S_{2233} = S_{3311} = S_{3322} = \frac{5\nu_m-1}{15(1-\nu_m)} \quad \dots (6-4)$$

$$S_{2323} = S_{3131} = S_{1212} = \frac{4-5\nu_m}{15(1-\nu_m)} \quad \dots (6-5)$$