

炭素材料の進歩

Development of Carbon Materials

大 谷 杉 郎*

Sugio Otani

1. 概 観

1.1 転換期

炭素材料は新旧2群に区分されつつある。木炭と煤は人類発祥からの炭素材料で前者は冶金用還元剤や燃料、後者は色料、近年になってゴム用補強材として広くかつ多量に使われて来た。さらに13世紀からはコークスが冶金用として木炭に代った。このコークスの流れが、19世紀の電気工学の発展につれて、特殊導電材料として登場する。コークス粒をバインダーピッチで成型し、これを高温で炭素化、黒鉛化してつくられる人造黒鉛材である。これがアーク炉を用いるカルシウムカーバイド、つづいて電気製鋼用の大型化に伴い、直径24インチにも及ぶ大型黒鉛電極となった。冶金用コークスが年間約5,000万トン、ゴム補強用カーボンブラックが年間50万トン、人工黒鉛電極が25万トンと、量的にも金額的にもこれまでの炭素材料の主体をなしている。特炭と通称される機械用部品をはじめとする各種用途向けの炭素材料も基本的には人造黒鉛材料の基本技術の延長線上にある。これに対し、新しく展開しつつある炭素材料の一群は、炭素繊維や各種の気相成長法によるダイヤモンドや薄膜、私が勝手に名付けているプラスチック成型型の炭素材などの一群である。ここでプラスチック成型型炭素と呼んでいるのは高分子と適当な微骨材との混合物を原料とし、プラスチック成型技術を駆使したファイン炭素成形物の一群である。

もう一つの新しい傾向はこれまでの炭素専門企業中心の開発から、非専門の化学関連、電子工学関連などの企業における開発へと変わりつつある点である。炭素繊維や炭素薄膜、その他次節で紹介するいくつかの例がある。その理由は2つの面から考えられる。一つは、これら企業自身がそれら製品のユーザーで、製品に要

求される特性をよく把握できることである。もう一つは新炭素製品の一群が、従来の人造黒鉛の感覚とは違って、少くとも巨視的立場では、均質な構造をもつ小形の製品で、原料を管理できる事が極めて重要なことである。筆者の考えでは、新素材と呼ばれる物質の多くは、化学式の上では特に新しいものではなく、ただその成形や製造技術に新しい工夫がほどこされ、その結果としてこれまでは考えられなかった形状や物性の発現を果したもののようである。この新しい製造技術上の工夫は、多くの場合、他の分野で実績を上げた先端の技術を導入することによって果されているように見える。新素材開発の特徴を技術的な側面からみるとさまざまな先端分野の技術を横断的に眺め、随時この技術を取り込むことにあるようである。新素材としての炭素材料の開発もまた例外ではない。その点では、広い視野を持てる、あるいは現在の先端分野に位置しているところで、新炭素材料の開発が行われるようになってきつつあるのも当然かと理解している。

1.2 炭素材料のX型配置

炭素材料に関連するとされる各種材料を適当に配置してみたのが図-1である。この図の中で、右上の燃料・素材関係と書いた木炭からはじまり、中央付近までの枝に書かれたものがこれまでの、いわば在来の主要炭素製品である。その延長線上にある無機・金属関係の枝のうち、セラミックス・黒鉛複合材料の中には、カーボンボンドの炉材や黒鉛配合の炉材を含めてあるので、この右上から、左下への一連の材料をほぼ在来型と見てもよい。これに対し、左上から右下への炭素関連材料は、まだ研究の緒にたどりついたらばかりであったり、これまでの概念では、炭素材料の分野からはずれるものも含まれている。その代り新しい炭素材料の進展するであろう方向の一つとして注目せざるを得ない一群である。

新素材の応用面での特徴は、これまでは考えられなかったような新しい先端的分野へと適用されることの

* 群馬大学工学部合成化学科教授

〒 376 桐生市天神町1-5-1

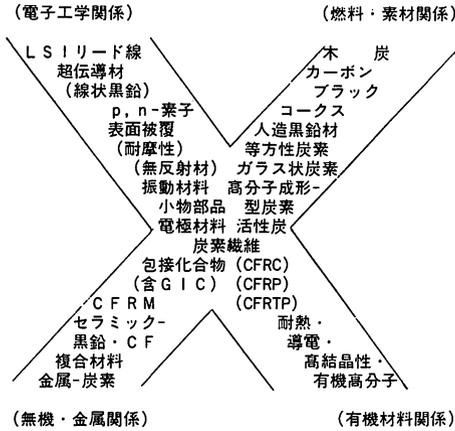


図-1 炭素材料のX型配置

ようである。どのような先端分野も、その分野を進めるための新しい素材を、在来の常識とは無関係に、専ら物性をもとにして選ぶのは当然である。そのような意味では、新素材のもう一つの特徴は各種先端分野への横断的利用であると言える。図-1左上から右下への一連の材料は主として電子工学関係および宇宙開発の立場から関心が寄せられている点で上記新素材の特徴を示すもののである。

1.3 三つの話題

図-1の背景を考えると、最近の炭素材料の分野には三つの注目すべき話題があるように思われる。最初の話題は、二方向炭素、三方向炭素、四方向炭素それぞれからなる典型的炭素の他に、その中間的な存在が次第に明らかとなり炭素原子のとりうる混成軌道からみて、どうやら炭素材料なるものの全体像が具体的な形をもって把握されるようになってきたことである。この全体像を形づくる一連の炭素と、それらの製法を表1に示した。これで見ると、気相経由の製法に自由度の多いことが目をひく。これらについては、2)節であらためて紹介する。

第二の話題は、炭素を意識的に合成するという思想が次第に定着しつつあるように思われる。意識的な合成という言葉の中には、当然のことながら、意識的に構造を想定し、それに近づけるということを含んでいる。その代表的な例は、炭素繊維の特性改善や、高導電性炭素の合成などである。この点については3)節で触れる。

最後の話題は、新しい応用の分野の開拓についてである。量的にみればまだとても黒鉛電極やカーボンブラックなどの域に達しそうなものはないけれども、各種の電池やコンデンサーの電極、広い意味での生体・

生物関係分野、あるいはセメント製品、電子工学関連分野などに、興味深い試みがみられる。それらは、宇宙・航空用の炭素繊維/樹脂複合材料とともに、在来の炭素にみられなかった分野である。

2. 気相経由炭素の分野における進歩

2.1 気相成長炭素の物性

表1で気相成長炭素が大変に変化に富んだ興味ある結果を与えるようになってきたことを示した。この項に関連する総括は瀬高氏の文献(1)に詳しく述べられている。図-2にこれら炭素の抵抗率を示した。10¹¹ohm-cm以上のダイヤモンド、10⁷ohm-cmのi-carbon から10⁻⁴ohm-cmの黒鉛まで、広い範囲に分布する。

ダイヤモンドの低圧気相からの成長は、数年前までは多少疑問視されていたらしいが、現在では疑う余地のない事実であり、無機材研の瀬高氏らのグループは見事な自形をもった単結晶を成長させている。この方

表1 炭素材料の種類と生成経路

混成	名称	液・固相	気相
SP ³	ダイヤモンド	高温高压	低压 (HC*, H ₂)
	i-carbon		イオン化蒸着
	LTPC		常圧 (C=C)
SP ²	ガラス状炭素	固相加熱	
	乱層炭素	液相加熱	常圧 (単一原料)
SP ¹	黒鉛	高温常圧	常圧 (要触媒)
	QCC		低压急冷
SP	carbin	重合	レーザー蒸着

* Hydro carbon

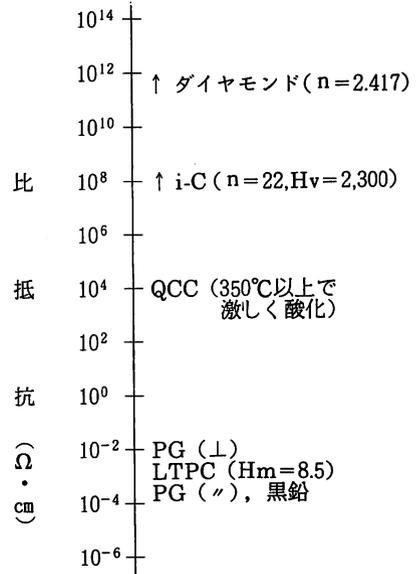


図-2 各種炭素の抵抗率

法は、薄膜ダイヤモンドをつくるにはもっとも適した方法であり、まだ端についたばかりとは言え、ダイヤモンド薄膜、ひいてはダイヤモンド半導体への展望を開くものとして注目されている。

i-carbon (i-C)はダイヤモンド構造に近いアモルファス状膜である²⁾。図中に併記したダイヤモンドとi-Cの屈折率をみると、i-Cのそれがダイヤモンドに近い大きさを示すことがわかる。また併記したビッカース硬度(Hv)もかなり高い。このため太陽電池の無反射被覆や、耐磨耗性被膜として電子工学用への応用が試みられている。

LTPCはlow temperature PCの略で、ジクロロエチレンを原料とし、常圧で700℃~900℃付近の温度で得られる炭素薄膜である。X線回折やラマンスペクトルではこれまで知られるもののうちでは、もっとも無定形に近い炭素で、モース硬度(Hm)8.5でこれをビッカース硬度に換算すると1,700程度となりi-Cに近い。しかし、抵抗率は 10^{-3} ohm-cmと小さく、また2,500℃以上の加熱で急速に黒鉛化するという面白い特性を示す³⁾。いわば、i-Cはダイヤモンド結合を基本とする無定形炭素で、LTPCは芳香核を基本とする無定形炭素のように思われる。これにくらべると、メタン、プロピレン、ベンゼンなどを原料とするこれまでの熱分解炭素(PC)は、堆積温度が1,000~2,300℃と高温であることもあって、遥かに典型的な乱層構造をとる。面白いことに、これらのPCを高温で処理した時には、LTPCほどのすぐれた黒鉛化性を示さない。

気相成長で黒鉛を成長させるには、鉄系触媒を必要とする。二方炭素を構成要素とするcarbin又はcarbonyneと呼ばれる炭素については余り詳細な報告は知らない。またQCC(quenched carbon composite)⁴⁾もまだ構造的にも物性的にも研究の端についたところのようである。

ともかく、 sp^3 混成軌道をとるいわゆる四方炭素から sp 混成軌道をとる二方炭素まで、その中間的な部分を含めてほぼ連続的に炭素材料を並べることが出来るようになってきた。このことは、新しい立場から炭素材料を考える時の基本が体系化されはじめたことを思わせる画期的なことのように感じている。

2.2 気相成長炭素の生成経路

図-3に各種気相成長炭素の生成条件を示した。ダイヤモンド、i-C、QCCなどはいずれも低圧でつくられ、常圧ではLTPC、PC、黒鉛など芳香核を基調にする炭素がつくられる。このことは、芳香核を主体としな

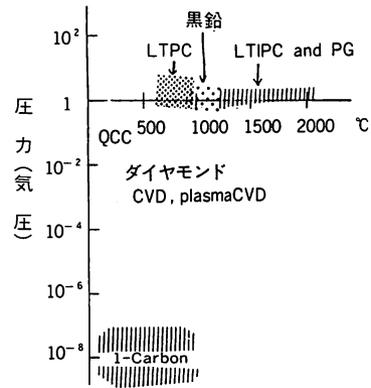


図-3 各種炭素の気相からの析出条件

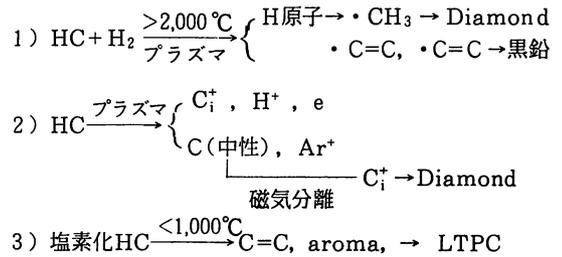


図-4 低温気相合成の経路

い炭素の生成には、濃度を小さくして、結合や原子配置の選択性を向上させる必要があることを示すものようである。

図-4に気相成長炭素の生成経路を示した。ダイヤモンドの生成には、原料中に水素の共存することが必要条件のようである。これは2,000℃以上の高温又はプラズマ状態で生ずる中間化学種として、水素原子を生じさせることが重要だからである。この水素原子は炭化水素と反応してメチルラジカルのような低分子のラジカル、あるいは基体表面で活性複合体を形成する役割を果し、一方でダイヤモンドと同時に析出する黒鉛状炭素をエッチングする役割も果しているらしい。

水素を原料に含まない場合には、プラズマ中の様々なイオンを経由して、析出が行われ、アモルファス状のi-Cが生成する。しかし、この複雑な中間化学種の中から、磁気分離によって C_i だけを取りだして析出させると、ダイヤモンドが得られる。

QCCは、4 Torrのメタンをプラズマとし、オリフィスから真空中に吹き出させて基板に捕集する。プラズマから放射の分光でH、 C_2 、CHラジカル、 H_2 などが検出される。

LTPCの場合は、熱反応温度が500~600と低いジクロロエチレンをArキャリアで反応管に送り、700~900℃で分解させる。C=Cや芳香核を主とする中間生成物

を經由して炭素が形成される。

ここでは特に取り上げないが、在来のPCや鉄を触媒として、H₂をキャリアとするベンゼンガスから炭素繊維を成長させる研究などを加えると、気相經由の炭素生成についての大枠が出来上って来つつある。

3. 合成炭素の試み

最近の均質炭素材料の生成に関する研究は、大なり小なり合成炭素をつくると言った感覚で行われはじめてるように思われる。それらの中で、特にその特徴の明確なものの中に、次の2つがある。一つは、耐熱性縮合系高分子化合物を出発物質として、その構造の記憶が残ることを利用して、高導電性の熱分解高分子(pyropolymer)をつくること、次は、低分子のピッチ物質を原料として、高性能炭素繊維(HPCF)の原料を合成することである。本稿では、与えられた誌面の都合もあり、前者だけを紹介する。

ポリフェニル、ポリフェニルエーテルとその誘導体、フェノール・ホルムアルデヒド系高分子、フラン系高分子など、これまで研究されて来た高分子系炭素は、例外なく難黒鉛化性であった。それに対し、表2に示した高結晶性の配向性の高い耐熱性縮合系高分子フィルムは、1,000°Cで炭素化した場合に、表中の数字にみられるように、同温度で処理された典型的な易黒鉛化性炭素よりもより大きな導電性を示す⁵⁾。しかも出発原料によってその値は大きく変り、原料の構造の記憶がこの処理温度でも残されていることを示している。比較的詳細に研究されているPODの1,000°C処理物の面間隔は0.357nmで、典型的な易黒鉛化性炭素のそれ(0.345nm)よりは難黒鉛化性炭素のそれに近い。にもかかわらず高い導電性を示すのが面白い。電子物性についての研究から、導電性の高い領域が繊維状に連結してからみ合った構造をとるとする見解と、絶縁体の中に散在する良導体の間でのトンネル伝導と考えるべきだとする見解⁶⁾があるが、いずれにしても、新しい炭素材料の分野を提供しているように思われる。この種の研究は、ポリアセチレンと黒鉛の中間的構造を有する一次元グラファイト高分子を概念に置いての研究と理解される。この目的にもっと端的に迫るものとして、図-5(1)にみられるペリレンテトラカルボン酸二無水物のペレットをAr気中で520°C以上の温度で加熱し、ペレット上に1~5mmの長さの、四角な断面を持つウィスカを成長させている。600°C以下で成長させたものは(III)の構造に近く、600°Cでは(III)と(IV)

表2 1,000°Cで生成した種々の熱分解高分子の電気伝導率と抵抗率

高分子名称	σ (S \cdot cm ⁻¹)	ρ (m Ω ·cm)	
polyamide	KAP 	160	6.25
	UBI 	79	12.7
	PIQ 	132	7.58
polyamideimide HI 	56	17.9	
polyimide	KEV 	347	2.88
	MX 	266	3.75
polyoxadiazole POD 	331	3.02	
典型的易黒鉛化炭素 (1,000°C処理)	180	5.6	

の中間的構造と推測されている。600°C, 800°C, 1,000°C生成物の導電性はそれぞれ10, 200, 570S/cmで一次元グラファイト高分子の特徴である低温領域での温度依存性のない金属的伝導性を示す。

4. 応用面の拡大

すでに図-1の炭素材料のX型配置に関して概略を説明したから、ここでは、これまであまり触れられたことのない炭素と生体細胞との親和性について最近の研究を紹介しておきたい。この研究は、筆者らが共同開発している炭素質人工歯根材の研究の基礎研究として共同研究者によってなされたものである。結論を先に述べれば、炭素は細胞の増殖に関しきわめて望ましい表面を提供していることになる。このことは、細胞の挙動と各種細菌の挙動とがよく似ているとの一般的認識に立つと、炭素材料が最近のバイオテクノロジー関係に応用面を拡大する可能性のあることを示すもの

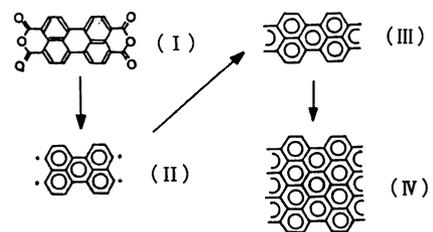


図-5 3, 4, 9, 10-perylenetetrecarboxylic-deanhydrideの重合機構

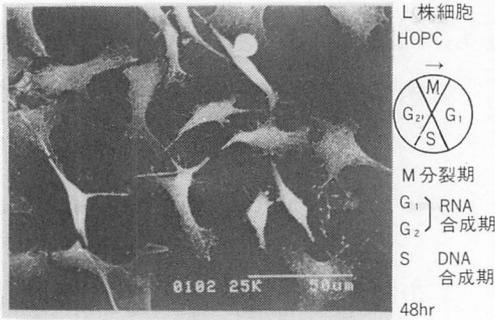


図-6 HOPC表面上での線維芽細胞の増殖状況

ように思われる。

図-6はHOPC(highly oriented pyrolytic carbon) 表面で線維芽細胞を増殖させた時の電顕写真である。細胞の増殖は、球状の分裂期、細長いRNA 合成期、ひとでのように偏平な形をとるDNA合成期、再びRNA合成期を経て球状の分裂期に至るサイクルを繰返すことによって行われる。写真には、それらがすべてあらわれている。この細胞の状態は材料の種類により、炭素材料の種類によってもかなり明確に変る。写真の例などは最も順調に増殖が行われていることを示している。これをもう少し定量的に示したものが図-7である。図-7は、LTPCで被覆した直径3cmの小型シャーレの中で線維芽細胞を培養した時の増殖曲線で、実線で示した典型的な曲線とよい一致を示している。図-8に血球由来の浮遊細胞について、現に生体材料として実用されているものを含む各種金属と炭素との、細胞に及ぼす影響を比較した結果を示した。銅、亜鉛などは、金属表面の増加につれて急激に細胞数が減少

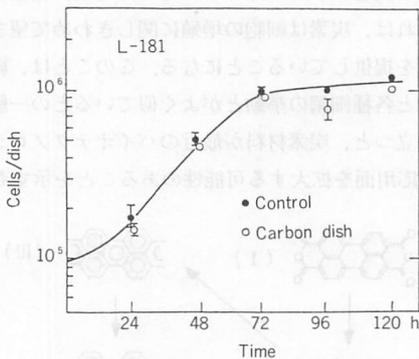


図-7 気相熱分解炭素上におけるL株細胞の増殖曲線(線維芽細胞由来)

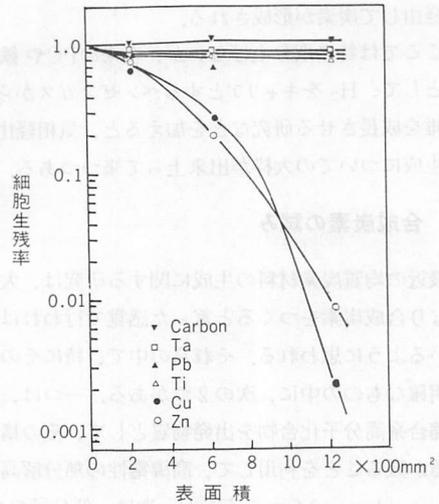


図-8 コントロールを1とした時の細胞生残率

する。Ti, Ta, Pdなど実用されている生体材料用金属はさすがにそれほどの影響を示さないが、炭素(LTPC)表面はそれらよりも更に影響を与えないようである⁸⁾。

5. おわりに

炭素材料の進歩は、在来の枠を大きく乗り越える形で進行しているように思われる。その全体を把握することは筆者の能力を越えているようであるが、その中のいくつかを紹介した。今後の方向を考える上で、いささかなりと参考になれば幸いである。

参考文献

- 1) 瀬高信雄; 昭和59年度炭素材料学会セミナー「炭素の構造と物性についての新しい展開」テキストp. 65 (1984)
- 2) C. Weissmantel et al., Thin solid Films. 72 (1980) 19-31
- 3) 小島 昭, 大谷杉郎ら; 炭素, 印刷中
- 4) 坂田 朗ら; 炭素材料学会第10回年会要旨集P.94(1983)
- 5) N. Murakami et al., Solid State Commun. 45,1085 (1983)
- 6) 菱山有幸; 昭和59年度炭素材料学会セミナー「炭素の構造と物性についての新しい展開」テキスト p. 21(1984)
- 7) 村上睦明ら; 高分子学会年会, Polymer preprint 33, 2j11 (1984)
- 8) 高田尚美ら; 菌界展望/臨時増刊 63, No. 5, p.1138 (1984)