

微視的界面構造に基づくナノコンポジットの機械的特性の発現メカニズム

屋山 巴

工学院大学 先進工学部 応用物理学科

1. はじめに

人工衛星や宇宙往還機など、宇宙空間で運用する機器類を構成する構造部材は軽量性と高い強度を兼ね備えていることが求められる。近年、カーボンナノチューブ(CNT)やグラフェンなどのナノカーボンを強化材とした複合材料である、ナノコンポジットが注目されている。ナノカーボンは、炭素の共有結合のみからなる物質で、極めて高い強度を有する。しかし、母材樹脂への分散性の低さや、強化材/樹脂間の界面接着性の低さにより、実用への課題は多い。特に、界面接着性については、ナノカーボンと樹脂間の化学結合状態がカギとなると考えられ、微視的な界面構造とそこでの電子状態の理解が必須である。本研究では、強化材にCNT、母材にエポキシ樹脂のモデル分子を選択し、原子スケールの界面モデルを構築、界面近傍における電子状態について考察した。

2. 複合材料界面におけるCNT点欠陥の役割

本研究では、密度汎関数理論に基づく第一原理計算により電子状態を求めた。ジグザグ型(7,0)単層カーボンナノチューブ(SWCNT)を強化材、ビスフェノールAジグリシジルエーテル(DGEBA)分子を樹脂モデルとして、両者が接合した界面モデルを作成した。CNTについては、欠陥のないモデルと、点欠陥を有し、結合に寄与しうる価電子をあえて生じさせた欠陥モデルを用意した。これらに対し、DGEBA樹脂分子をCNTに対してさまざまな位置に配置して、電子の全エネルギーおよび状態密度を調べた。欠陥のないCNTと樹脂では、CNTの炭素原子直上に分子を近づけると、エネルギー的に不安定となり、CNTのハニカム構造の空隙である六角形の中心部分に分子が位置するときエネルギーが最も安定であった。これは、CNTが未結合手を持たず、原子間には反発的な相互作用のみがはたらくためである。一方、CNTに欠陥を導入した箇所隣接する原子付近に樹脂分子を接近させたとき、そのほかの位置に分子を配置するよりも安定となる場合があった。このときの電子状態密度を調べたところ、欠陥に起因する電子準位が、分子を接近させること

によって減少することがわかった。これは、CNTの未結合手と分子との間に結合/反結合準位を形成し、欠陥状態が伝導帯/価電子帯中に移動したためであると考えられる。実際に、電荷密度分布を可視化すると、欠陥近傍に配置したDGEBA分子とCNTの間には、わずかながらも軌道の共有が見られることがわかった。このことから、欠陥の存在によりCNTと樹

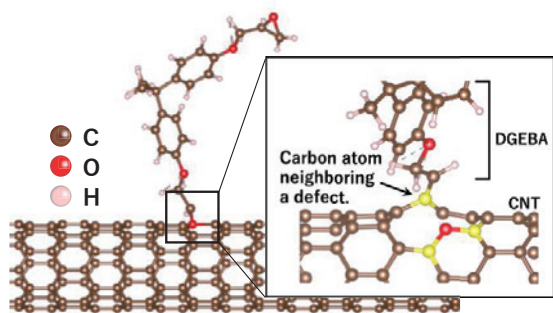


図1: CNT/DGEBA 界面結合モデル。

表 1: CNT/DGEBA 界面と基本的な炭化水素における炭素原子間の結合長と結合エネルギー.

	CNT/DGEBA interface (this work)	Ethane [1]	Ethylene [1]
Bond length [Å]	1.35	1.54	1.34
Binding energy [kJ/mol]	636.80	376	611

脂の間の軌道の共有が促進されており、化学結合が生じる可能性があると考えられる。この結果については、[Y. Serizawa et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* (2022) 055002] に報告済みである。

本研究ではさらに、CNT の点欠陥に DGEBA を結合させた界面結合モデルを用い、点欠陥の有無とその終端状態が CNT の剛性へ与える影響を調べた。界面結合モデルを図 1 に示す。界面では、CNT の欠陥近傍の炭素原子と、DGEBA の端にある炭素原子とが結合している。CNT 長手方向のセルサイズを 1% ずつ変化させながらエネルギーを計算し、これを CNT がたくわえるひずみエネルギーとみなして引張試験を再現した。ここから、剛性を表す指標であるヤング率を求めた。まず参照値として CNT のみのヤング率を調べると、欠陥のない CNT では、ヤング率が 894.32 GPa であったのに対し、点欠陥を有する CNT は 845.49 GPa と約 5.5% 剛性が低下した。一方で、DGEBA が結合した界面モデルにおいては、ヤング率が 895.20 GPa と、欠陥のない CNT と同等程度の値となった。これは、CNT に点欠陥が生じることにより、CNT 本来の完全な sp_2 混成軌道ネットワークがやぶれて剛性が低下したものの、DGEBA との界面化学結合の形成により、再び電子が過不足なく結合に寄与したため、ヤング率が回復したと考えられる。このときの界面の炭素間結合のエネルギーおよび結合長を、炭素間に単結合を有するエタン、二重結合を有するエチレンといった基本的な炭化水素と比較したものを表 1 に示す。数値はエチレンのものと近く、界面の炭素間結合は二重結合的な状態にあり、比較的強い結合が生じていることが推察される。このことから、CNT 欠陥近傍において化学的活性が高い状態を活用することにより、CNT と母材樹脂間に強固な結合を生じる可能性が見出された。

3. まとめと今後の展望

微視的構造モデルを用いた理論検討により、界面接着性を高めるために化学的活性の高い欠陥構造を活用することの有意性が確認された。今後は、樹脂の分子量を大きくした大規模系にモデルを拡張し、樹脂の複雑な構造を反映したうえでより安定な微視的構造群を探る。そのために、今回用いた第一原理計算を軸としつつも、古典分子動力学手法や機械学習による分類手法などを効果的に融合し、高い機械的特性を有するナノコンポジットの作成指針を得る予定である。

謝辞

本研究は東京大学情報基盤センター若手・女性利用者推薦制度の助成を受けて実施された。

参考文献

[1] 荒木 孝二、高原 淳、明石 満、工藤 一秋「有機機能材料」東京化学同人。