

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04678

研究課題名(和文) ナノコンポジットの強化材/樹脂界面接合状態に関する電子論に基づく研究

研究課題名(英文) Theoretical Study of Reinforcement/Resin Interfacial Bonding States of Nanocomposites

研究代表者

屋山 巴 (Yayama, Tomoe)

工学院大学・先進工学部・准教授

研究者番号：10741514

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：構造材料としての複合材料は、航空宇宙分野をはじめとして、軽量かつ高強度・高剛性の構造材料が必要な分野において重要であるが、構造が複雑であるため、その機械的性質の起源について、化学結合や原子レベルの構造などの微視的なレベルで厳密に解明されていなかった。本研究では、反応性の低いカーボンナノチューブに点欠陥がある場合、樹脂との結合性が高められると同時に、カーボンナノチューブ特有の強度が損なわれることがないことを明らかにした。このことから、欠陥などの微視的構造要素が複合材料の強度向上の鍵となることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

複合材料は航空・宇宙分野をはじめとする軽構造が大きな役割を果たす分野において重要な構造材料である。性能の設計指標が解明されていない複合材料について、化学結合や原子レベルの構造といった、電子や原子という微視的観点から研究するアプローチは稀であったが、当該手法を適用したことより複合材料における化学結合の重要性が明らかとなった。性能向上の指針を示した。これにより、試行錯誤的に性能変化を調べるのではなく、根拠に基づくより効率的な複合材料開発が可能となる。

研究成果の概要(英文)：Composites as structural materials are important in the aerospace and other fields requiring lightweight, high-strength, and high-rigidity structural materials, but because of their complex structure, the origin of their mechanical properties has not been elucidated at the microscopic level, such as chemical bonding and atomic-level structure. In this study, we found that point defects in the less reactive carbon nanotubes enhance the bonding to resin while at the same time the unique strength of carbon nanotubes is not degraded. This indicates that microstructural elements such as defects are the key to improving the strength of composite materials.

研究分野：宇宙理工学

キーワード：複合材料 ナノカーボン 電子状態

### 1. 研究開始当初の背景

複合材料は、複数の物質を組み合わせ、単独の素材よりも優れた機能を発現させた材料である。中でも構造材料としての複合材料は、航空宇宙分野をはじめとして、軽量かつ高強度・高剛性の構造材料が必要な分野において重要である。特に、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は原子間結合が共有結合のみからなるため引張に対する強度が極めて高いことから、強化材として有力である。本研究では、強化材にこのようなナノ物質を用いた複合材料であるナノコンポジットに着目した。

ナノコンポジットの研究は盛んに進められているが、強度や剛性といった機械的特性の発現機構はいまだ解明されていない。その一因として、複合材料の強度は多数のサンプルの破壊試験によってしか決定できない点が挙げられる。計算による強度評価の試みもあるが、簡単なモデルにとどまっており、定量的な評価は難しい。

機械的特性を決める主な支配要因となるものの一つに、界面の微視的な接合状態が挙げられる。樹脂と強化材界面には化学結合が生じている部分と、化学結合のない物理的界面とがある。界面での力のやり取りは主に強い結合である化学結合を介してなされる。しかし、図1に示すように、CNTをはじめとするナノカーボンは、反応性の低い物理的界面が広い面積を占めており、実験的にもCNTの界面接着力が比較的小さいことが報告されている。一方で、CNTの端では化学結合が生じやすく、それが材料全体の強度を高めるために重要な役割を果たしていると考えられる。このように、界面の接合状態は原子間の化学結合や物理的界面の局所的な状態に依存する。このような背景をもとに、本研究ではCNT/樹脂界面の局所的な状態をあらわに考慮する理論計算モデルを導入し、電子状態を含む微視的な視点からナノコンポジットの機械的特性の評価指針を確立する。

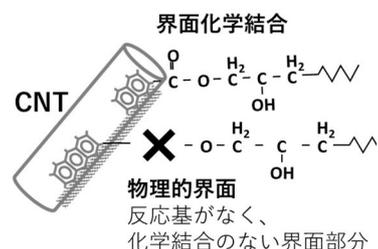


図1. CNTと樹脂の反応モデル

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、ナノコンポジットの機械的特性の発現機構を界面の原子配置および電子状態に基づいて解明することである。材料全体の強度が生じる機構を、微視的な構造に基づいて明らかにすることによって、ナノコンポジットの材料設計指針を得る。

### 3. 研究の方法

本研究では、複数の理論計算手法を用いてスケールの異なるモデルを用いた検討を行った。第一原理電子状態計算(DFT)では、多様な界面構造モデルについて、界面結合エネルギーや、CNTそのものの強度を経験的パラメータなしに求める。界面における化学結合を電子状態に基づいて解析し、機械的特性を生じる微視的な機構を明らかにする。この手法では、主に100~200原子程度のモデルを扱うため、CNTと樹脂分子1つからなる、比較的小さいモデルでの検討を行った。一方、分子動力学手法(MD)を用いた検討では、CNTと複数の樹脂とを組み合わせ、より現実に近いモデルを再現し、そのもとで樹脂分子がCNTとどのように相互作用するかを調べた。ここでは1000原子程度のモデルを扱い、さらに時間発展に伴い構造が変化することから、多数の構造を分析する必要があるため、k-平均法などの教師なし機械学習の手法を用いて目視に頼らない分類を導入した。ここから、界面の状態に依存した樹脂の構造変化を調べ、界面に特有の構造モチーフを調べた。

#### 4. 研究成果

本研究ではまず、ナノコンポジットにおける CNT と樹脂の間の界面接着性を向上するために、界面に化学結合が生じる条件を調べるため、CNT の点欠陥の有効性を DFT 計算によって詳細に検討した。背景でも述べた通り、CNT において炭素が完全に共有結合による八ニカム状の網目構造を形成している箇所では、樹脂をはじめほかの物質との反応性は低い一方で、チューブの端など、共有結合がやぶれている箇所には一定の反応性があることがわかっている。そのことから、CNT の炭素原子をあえて 1 つ抜き取ること

で点欠陥を生じさせ、反応性が高くなり得る箇所を作り出した。計算には、ジグザグ型(7,0)単層 CNT と、エポキシ樹脂としてビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル(DGEBA)分子 1 つからなる界面モデルを用いた。界面モデルを図 2 に示す。まず欠陥のない完全な CNT に対し、DGEBA を炭素原子直上、CNT の炭素間ボンドの上、八ニカム構造の中心と位置関係を変えながら、エネルギーを取得した。結果をエネルギーマップとしてまとめたものを図 3 に示す。左に示す欠陥のない CNT に対しては、原子などがいない八ニカム構造の中心でもっともエネルギーが低く、原子やボンド上ではエネルギーが低く反発的であることがわかった。このことは、欠陥のない CNT と樹脂の間には化学結合が生じないことを示しており、これは従来から指摘されてきた CNT の化学反応性の低さと整合する結果である。一方で、CNT の炭素原子を 1 つ取り去り、点欠陥を生じさせたところ、欠陥位置(炭素原子を抜き去った位置)に隣接する炭素の上では、八ニカム中央と同程度までにエネルギーが低いことが明らかとなった(図 3 右)。これは、欠陥に隣接する炭素原子は結合の手(結合に寄与する電子)が余った状態となっているために、樹脂との反応性が高まった結果であると考えられる。一方で、CNT の炭素原子と樹脂との間の距離は約 3Å 程度と、比較的長い距離で最安定となる結果となり、CNT に欠陥がある場合にも、完全な樹脂分

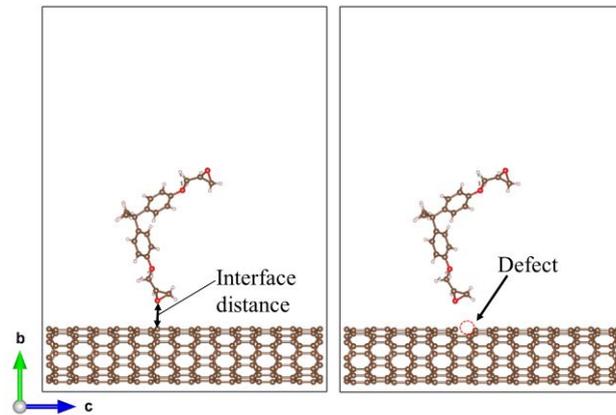


図 2. CNT と DGEBA 樹脂からなる界面モデル。  
(左) 欠陥のない CNT と樹脂、(右)点欠陥のある CNT と樹脂。

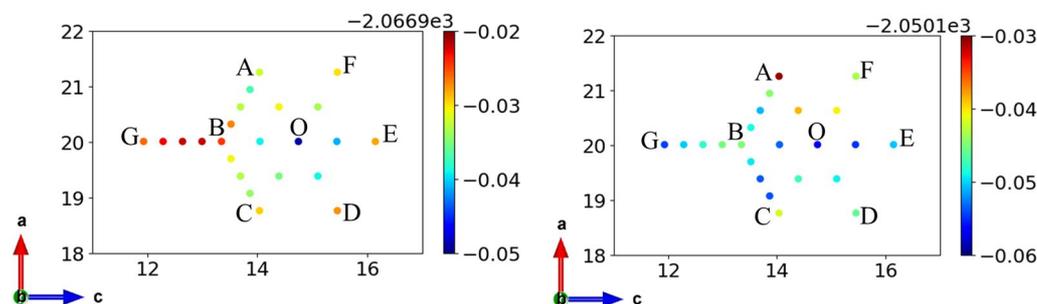


図 3. CNT に対し、DGEBA 樹脂の位置を変えて配置し、エネルギーを調べたエネルギーカラーマップ。赤いほどエネルギーが高く、青いほどエネルギーが低いことを示す。  
(左) 欠陥のない CNT、(右) 欠陥のある CNT。B の位置の炭素原子が欠陥している。

子をそのまま近づけるだけでは化学結合が生じないことが明らかとなった。

そこでさらに、樹脂側の分子端にあるエポキシ基を開環させた状態で、CNT の欠陥近傍の炭素原子に近づけたモデルを作成した。欠陥近傍の炭素原子と、開環した樹脂の酸素原子間の距離、および位置

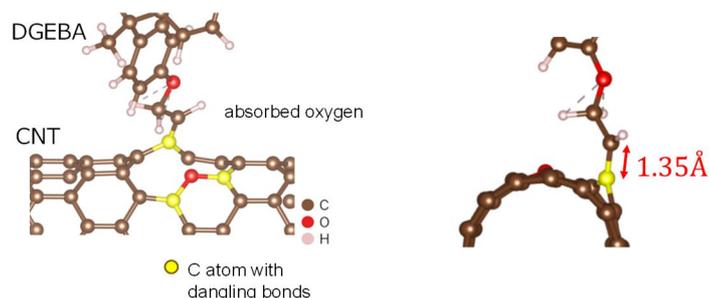


図 4. 欠陥のある CNT と開環した DGEBA からなる界面モデル。右は視点を変え CNT 軸方向から見た図。

関係を最適化したところ、酸素が遊離して CNT の欠陥近傍炭素に吸着し、さらに DGEBA の炭素原子が CNT 原子に吸着した。その様子を図 4 に示す。このとき、炭素間距離は 1.35Å と比較的短い値で安定となった。この値は、一般的な炭化水素であるエタン、エチレンと比較すると、炭素間二重結合をもつエチレンに近い値となった。さらに、炭素間の距離を十分に引き離れた場合と、最安定構造におけるエネルギー差を求め、結合が切れるために必要なエネルギーを調べたところ、こちらも、エタンよりエチレンに近い値を示したことから、欠陥のある CNT と開環した DGEBA との間には炭素間二重結合を生じていると考えられる。これらの結果を表 1 にまとめた。CNT そのものの炭素結合もまた二重結合であることから、欠陥のある CNT と樹脂の間には、CNT の結合に匹敵する強い二重結合が生じ得ることが明らかとなり、界面接着性向上の鍵となることが期待される。

しかし、CNT の強さは、完全な炭素間共有結合ネットワークによるものであり、CNT に故意に欠陥を生じさせることは強度の低下を招く可能性がある。そこで、欠陥のない CNT、点欠陥を有する CNT および DGEBA との化学結合を生じた CNT について、変形し難さの指標となるヤング率を調べた。CNT の長さを変えてひずみを与え、これに対するエネルギー変化を調べた。十分に微小な可逆変形のもとでは、ひずみとエネルギーの関係は 2 次関数となり、2 次の係数がヤング率である。得られたエネルギー曲線に対するフィッティングにより求めた結果を表 2 に示す。結果より、完全な CNT のヤング率は、実験的に報告される値に近い 894.43 GPa となったのに対し、点欠陥が生じると約 5% ヤング率が低下することがわかった。一方、DGEBA との結合を生じた CNT のヤング率は、895.20 GPa と、欠陥のない場合と同程度の値を示した。このことから、単に点欠陥が CNT にある場合は、機械的剛性を低下させ得るものの、ここに樹脂との化学結合を生じることで、ヤング率は回復することが明らかとなった。これは、点欠陥のある状態では、結合に寄与しない電子が存在し、これが欠陥状態となって完全な CNT 中の電子とは異なるふるまいをするものの、樹脂との結合が生じたことで欠陥状態が解消し、CNT 中の電子があたかも欠陥のない場合と同様にふるまうようになったためであると考えられる。

以上より、CNT の欠陥に着目し、積極的に化学結合の起点として活用することで、CNT のもつ機械的強

度を損なうことなく CNT/樹脂間の界面接着性の向上が期待できる

表 1. CNT/DGEBA 界面と炭化水素における炭素間結合と結合エネルギー

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

ことがわかった。

表 2. 各モデルにおけるヤング率の推定値

本研究ではさらに、CNTの周りに多数の樹脂が存在する場合の、CNTと樹脂の位置関係や構造的特徴を評価するため、MDによる検討をも行った。DFTと同様に、ジグ

Young's modulus [GPa]	CNT/DGEBA interface	Defect-free	Defected
	895.20	894.32	845.49

ザグ型(7, 0)単層 CNT と DGEBA 分子を用いたが、DGEBA は 24 分子とした。常温環境下での安定構造を得るため、初めに 3200 K の高温環境下で平衡化して、初期構造の履歴を消去した後、300 K まで徐冷して十分に平衡化した。また、安定構造のばらつきを少なくするために、同じ手順で 5 回ずつ計算を行い、すべての計算と時間における構造スナップショットを用いて DGEBA の構造的特徴を k 平均法を用いて分類した。その結果、樹脂の両端の向きに特徴が表れ、両端が内向きに折れ曲がっているもの、両端が外向きのもの、逆向きのものとが得られた。

DGEBA のみからなる系では、内向きに折れ曲がった DGEBA が比較的多数存在していたのに対し、CNT と複合化した場合は、CNT 近傍に外向きの分子が多くみられる

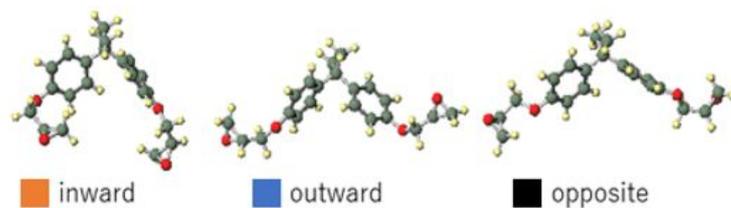


図 6. k 平均法により分類された DGEBA の特徴的構造。(左)両端が内向きに曲がっている、(中央)外向き、(右) 逆向き。

など、CNT の影響を受けて DGEBA の構造が変化することが明らかとなった。このような樹脂分子の構造と、CNT/樹脂間の界面接着力の関係については、今後 MD による引き抜き試験を通じて明らかにしていく予定である。

以上のように、本研究では微視的な界面構造に着目し、DFT および MD によるスケールの異なる検討を通じて CNT/樹脂間の界面接着性向上に向けての知見を得ることに成功した。研究を通じて明らかになった課題についても今後継続して究明を行い、ナノコンポジット実用化に資する指針を構築してゆきたい。

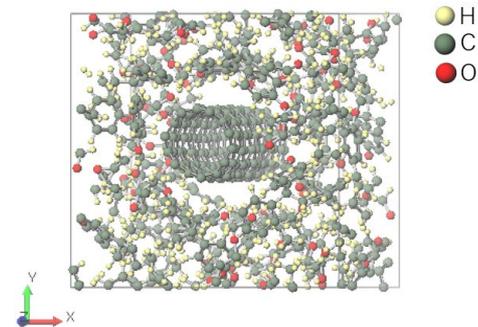


図 5. CNT と DGEBA24 分子からなる MD 計算モデル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Serizawa Yurika, Yayama Tomoe, Akagi Fumiko	4. 巻 61
2. 論文標題 Theoretical study of the interfacial properties of carbon nanotube/epoxy resin nanocomposites	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 055002 ~ 055002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac5d24	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tomoe YAYAMA, Fumiya ANDO, Fumiko AKAGI	4. 巻 2
2. 論文標題 Effect of interfacial chemical bonding on the mechanical properties of carbon nanotube/epoxy nanocomposites	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Evolving Space Activities	6. 最初と最後の頁 118-1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.57350/jesa.118	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 安藤文也、屋山巴、赤城文子
2. 発表標題 点欠陥のあるカーボンナノチューブとエポキシ樹脂ナノコンポジットの引張強度の研究
3. 学会等名 第66回宇宙科学技術連合講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 屋山巴
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第4回 ISYSE研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 芹澤百合香、屋山巴、赤城文子
2. 発表標題 ジグザグ型単層カーボンナノチューブ/エポキシ樹脂複合材料の界面特性に関する理論的研究
3. 学会等名 応用物理学会第82回秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomoe YAYAMA, Fumiya ANDO and Fumiko AKAGI
2. 発表標題 Effect of interfacial chemical bonding on mechanical properties of carbon nanotubes/epoxy nanocomposites
3. 学会等名 The 34th. International Symposium on Space Technology and Science (ISTS) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 平石剣舞、屋山巴、赤城文子
2. 発表標題 Microscopic structural analysis of carbon nanotubes/epoxy composites using molecular dynamics
3. 学会等名 第42回電子材料シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 安藤文也、屋山巴、赤城文子
2. 発表標題 カーボンナノチューブ/エポキシ樹脂ナノコンポジットの界面電子状態と機械的特性の関係
3. 学会等名 応用物理学会2023年秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------