

高弾性率・高伝導率を実現する連続長繊維状 カーボンナノファイバーの大量創成技術の確立

名古屋大学 大学院工学研究科 入澤寿平

Mass Production Technique of Continuous Carbon Nanofibers Realizing
High Elastic Modulus and Conductivity

Toshihira Irisawa

Graduate School of Engineering, Nagoya University

カーボンナノファイバー(CNF)を大量生産する技術として、エレクトロスピンニング(ES)法で予め高分子ナノファイバーを作成し、炭素化・黒鉛化処理を施す手法が提案されている。一方で、カーボンナノチューブなどの気相法で製造される CNF と比較して、前駆体高分子の結晶性の観点から弾性率や伝導率が劣る欠点があった。そこで本研究では、剛直・直鎖構造を有する芳香族系高分子であるポリベンズイミダゾール(PBI)を原料として CNF の結晶性を改善することを試みた。PBI から ES 法によってナノファイバーを安定的に得ることができる条件を明らかとした。続いて、そのナノファイバーに炭素化・黒鉛化処理を施すことによって、結晶性が通常の ES 法で製造される CNF と比較して増大する傾向があることがわかった。

As a technique for mass production of carbon nanofibers (CNFs), a method has been proposed in which polymeric nanofibers are prepared in advance by electrospinning (ES) and then carbonized and graphitized. On the other hand, compared with CNF produced by Vapor-grown method such as carbon nanotubes, there was a disadvantage that the elastic modulus and conductivity were inferior from the viewpoint of graphitability of the precursor polymer. In this study, we attempted to improve the graphitability using polybenzimidazole (PBI), which is an aromatic polymer having a rigid and linear structure. Firstly, the conditions under which nanofibers can be obtained stably by the ES method from PBI were clarified. Subsequently, it was revealed that the graphitability of PBI based CNFs increased compared with other polymer-based CNFs produced by ES method.

1. はじめに

カーボンナノファイバー(CNF)はナノサイズの繊維径を有した炭素繊維の総称である。ナノファイバー(NF)及び炭素繊維(CF)の両者が有する種々の優れた特性を兼有しており、吸着材や電極材、複合材料の強化材等への応用が期待されている¹⁾。

CNF 製造方法の代表的な手法として、 hidroカーボンから高温下において繊維状炭素を析出させる気相成長法が挙げられ、代表的なカーボンナノチューブはこの手法によって生産される。この手法では、炭素網面が長さ方向に配列した、黒鉛結晶性の高い CNF が得られやすい¹⁾。しかし、得られる CNF は不連続状であり、長さもマイクロからミリ

メートルオーダーである。また、大量生産する技術にも限界があり、そのアプリケーションも限られるのが現状である。一方で、連続・長繊維状の CNF を大量生産する製造手法として、CF の原料としても採用されているポリアクリロニ

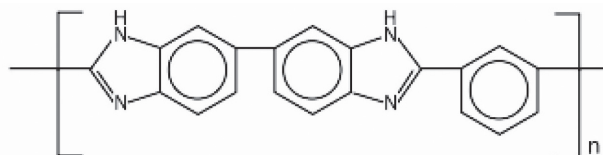


Fig. 1 ポリベンズイミダゾールの構造式

トリル(PAN)をエレクトロスピンニング(ES)法によってNF化し、炭素化・黒鉛化処理を施す方法が検討されている^{2),3)}。しかし、ES法では高分子鎖の配向制御が難しく、黒鉛層面が高度に配向したCNFを製造することは実現できていない。また、PAN-NFからCNFを作製するにあたっては、炭素化に先立って耐炎化処理と呼ばれる事前の酸化処理が必要となる⁴⁾。そこで、新たにES法を用いて高結晶性な長繊維状CNFを製作するための手段として、剛直・直鎖状な分子構造を有する芳香族系高分子であるポリベンズイミダゾール(PBI)(Fig. 1)を前駆体として用いることが有用だと予想した。

PBIはその頑丈な分子構造に起因して固相炭素化し、直径がマイクロオーダーの炭素繊維の前駆体とした際には耐炎化不要の工程で、しかも60%を超える炭素化収率で炭素繊維が得られることが既に報告されている⁵⁾。一方で、繊維状前駆体の炭素化・黒鉛化挙動には直径が大きく影響することが知られる中で⁶⁾、PBIを原料とするCNFから高結晶性のCNFを作製することに成功したという報告はないのが現状である。そこで本研究は、PBIから高結晶性CNFを得る技術を開発すること最終目的として、PBIナノファイバーの作製条件の検討と、耐炎化処理不要の下でCNFを作製する際の炭素化・黒鉛化挙動についてPANと比較しながら考察を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 CNFの作製

N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)(和光純薬(株), 特級)を溶媒とし、これにPBI(PBIアドバンスドマテリアルズ(株))を溶解させ、紡糸原液(10-24wt%, 特級)とした。種々の濃度の紡糸原液からES法(ノズルコレクター距離150mm, 印加電圧18.5kV)によってNFの作製を試みた。得られたPBI-NFから完全に溶媒を除去し、その後に炭素化処理(1000℃, 10min), 黒鉛化処理(3000℃, 30min)をそれぞれ順にアルゴンガス雰囲気下で実施した(以後PBI-CNFと呼称する)。ES法によって自作したPAN-NFを300℃, 60minの条件で耐炎化処理を施し、さらにPBIと同条件で炭素化・黒鉛化処理を施したCNF(以後PAN-CNF)も比較品として作製した。また、直径がマイクロオーダーのPBI繊維(約30μm)も湿式紡糸によって作製し、こちらもPBIと同条件で炭素化・黒鉛化処理を施し、比較品とした(以後、PBI-CF)。

2.2 形状観察と繊維系測定

作製物の形状観察をFE-SEM(日本電子(株), JSM-7500F)を用いて行った。さらに画像解析ソフト(旭化成エンジニアリング(株), A像くん)を用いて平均直径を測定した。

2.3 CNFの結晶性評価

CNFの結晶性は広角X線回折(WAXD)測定(リガク(株), MiniFlex600)を行って評価し

た. $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた際の 26° 付近の 002 面反射ピークを JIS R 7651 (学振法) に基づき解析し, 炭素網面の面間隔 d_{002} と積層厚 L_c を算出した⁷⁾. また, 結晶性のもう一つの指標である密度を浮沈法 (JIS R7603) で測定した.

2.4 重量変化(TG)測定

高分子 NF の炭素化処理時における重量変化測定 (TA インストルメント (株), TGA-Q500) を行った. 窒素雰囲気下で室温から 1000°C まで $20^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温した.

3. 結果と考察

3.1 PBI-NF

PBI は DMF に対して 24 wt% までは攪拌により順調に溶解した. 一方で, それ以上の濃度への調整を試みた場合, 溶液の粘度が急激に増大するために攪拌が困難で, 紡糸原液を得ることはできなかった. 従って, 紡糸原液濃度を 10, 15, 20, 24 wt% の 4 条件で ES を試みた. コレクター上に回収された生成物の SEM 像を Fig. 2 に示す. 紡糸原液濃度を 10 wt% として紡糸を行った際は, ES で NF を作製する際にノズル先端で観察される特有の Taylor cone は確認されなかった. 吐出された瞬間に原液がスプレー照射され, 回収

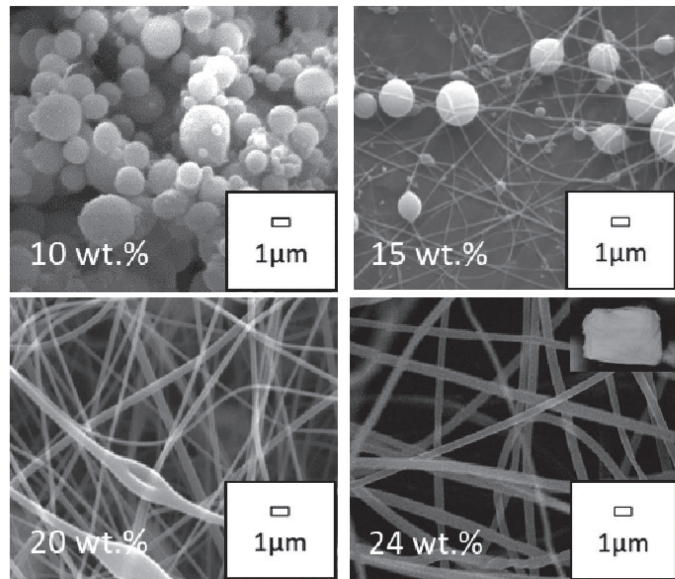


Fig. 2 ES 法によって得られた PBI 生成物の SEM 像

物はパーティクル形状であり, NF を得ることはできなかった. 15 wt% 以上の濃度では Taylor cone を観察することができたが, 15 wt% では NF とパーティクルが混在した状態で回収され, 20 wt% ではパーティクルが楕円形に引き伸ばされた状態で NF 化が促進される傾向を示し, 紡糸原液として現状得られている最高濃度である 24 wt% でパーティクルが全く観察されない状態の PBI-NF として回収することに成功した. Table 1 に作製した PBI-NF と先行研究で作製した PAN-NF の密度および繊維径とそれを作製する際に使用した紡糸原液の粘度をまとめる. 密度はペレット状態の際とほぼ同値であり, NF に加工したことによるボイドの生成等は防げたものと考えられる. また, PBI-NF は PAN-NF と比較して, 繊維径および標準偏差が大きくなった. PBI の紡糸原液粘度が PAN に比べて高いためスプレー照射の際に溶液の分裂をしにくくなったためと考えられる. 現状では, PBI-NF を均一な NF として得られる条件が狭く, 繊維径の制御等の行うためにはさらな

Table 1 PBI-NF と PAN-NF の紡糸原液粘度, 密度および繊維径

	紡糸原液粘度 [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]	密度 [g/cm^3]	繊維径 [nm]
PAN-NF	0.67	1.09	522 ± 42
PBI-NF	3.88	1.35	634 ± 134

る調査が必要であるが、現状では直径が 600 nm 程度の PBI-NF を安定的に得ることが出来る条件を明らかとすることができた。

3.1 PBI-NFの炭素化・黒鉛化挙動

Fig. 3 に作製した PBI-NF および PAN-NF (300 °C 60 min で耐炎化処理済) の炭素化過程中の TG 曲線を示す。PBI-NF は 600 °C 付近で熱分解が始まり、1000 °C での炭素化収率は 66 % であった。PBI の理論炭素化収率は 78 % であり、理論値と比較すると 10 % 程度低い値ではあったものの、炭素材料の前駆体として検討されてきた他の高分子と比較すると圧倒する値であった。一方で、PAN-NF は 400 °C 付近から熱分解が始まり、1000 °C での炭素化収率は 40 % 以下であった。PAN を前駆体とする耐炎化繊維はアクリドン環、ナフチリジン環(炭素網面を後に形成する構造)の他にも、水素環ナフチリジン、未反応ニトリル(焼失してしまう構造)が存在するため、収率が低かったものと考えられる。以上の結果の通り、PBI-NF は耐炎化不要な上で、さらに剛直直鎖な分子構造に起因して分解温度も高まる上、PAN-NF より炭素化収率が極めて高いことが明らかとなり、CNF の前駆体として原料コストの観点からも大きなメリットがあることがわかった。

続いて、Fig. 4 に作製した PBI-CNF の炭素化および黒鉛化処理後のそれぞれの SEM 像をそれぞれの外観写真とともに示す。得られる CNF は均一に完全な黒色であり、明確な繊維の破断や損傷等は観察されなかった。一方で、明確に PBI-NF から焼成する過程において、繊維の細径化が生じている様子が観察された。40% 程度の重量減少の過程で繊維の収縮が生じ、その過程で細径化が生じたものと推察される。

Table 2 に作製した PBI-CNF, PBI-CF および PAN-CNF の平均繊維径、密度と d_{002} と L_c を示す。SEM 像から明らかになっていた通り、PBI と PAN とともに炭素化、黒鉛化処理を経て細径化が観察された。密度に関しても PBI と PAN とともに炭素化によって増大したが、PAN の方が増大率は大きく、また d_{002} は狭く L_c は厚く、結晶性が高い傾向にあった。PAN の場合、事前に 300 °C の耐炎化処理の際にも大きな直径収縮が生じ、この温度域では剛直な分子構造を形成する過程であるため分子の移動による再配列が生じやすい。従って、繊維内部構造の緻密化が生じ、その結果が反映されて PAN-CNF の密度が PBI よりも

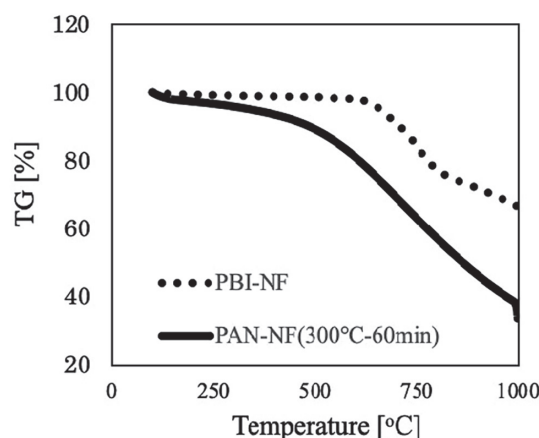


Fig. 3 PBI-NF および PAN-NF の TG 曲線

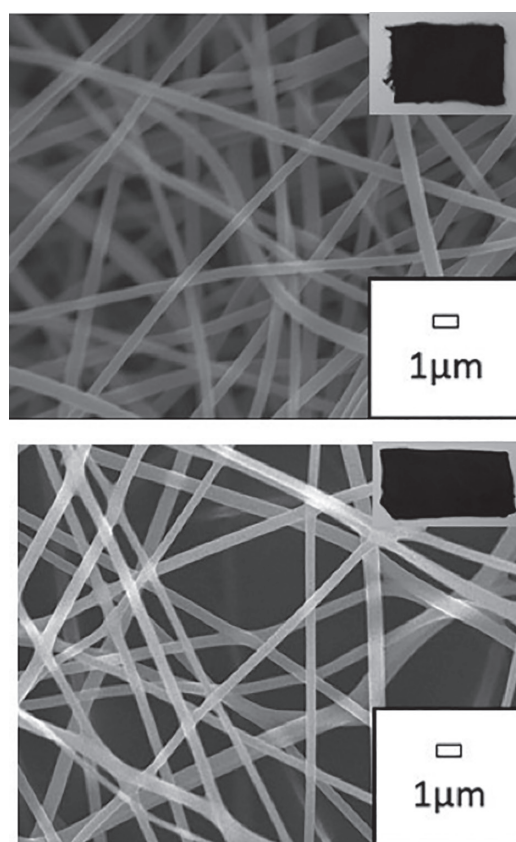


Fig. 4 PBI-CNF の(上)炭素化後、(下)黒鉛化後の SEM 像

Table 2 PAN-CNF, PBI-CNF および PBI-CF の繊維直径, 密度と d_{002} , L_c

	焼成温度 [°C]	繊維径 [nm]	密度 [g/cm ³]	d_{002} [nm]	L_c [nm]
PAN-CNF	1000	256	1.83	0.359	0.93
	3000	197	1.81	0.339	11
PBI-CNF	1000	444	1.75	0.372	0.79
	3000	307	1.68	0.341	6.0
PBI-CF	3000	2.8×10^4	-	0.336	31

高まったと考えている。一方で、黒鉛化処理を施した後の密度は減少した。黒鉛化過程における細径化は炭素化時と比較して小さく、繊維内で発生したガスが発生した際の繊維の焼き締まりが小さく内部ボイドとして残留してしまったこと、またこの後に述べるが結晶性が增大する過程において結晶粒界等にボイドが残留してしまったことなどが要因として考えられる。特に PBI-CNF の内部に非常に結晶性が高い部位が存在するため、PBI の方が密度の低下率が大きかった可能性がある。

Fig. 5 に黒鉛化処理後の PBI-CNF, PAN-CNF および PBI-CF それぞれの 2θ 付近の WAXD プロファイルを示す。PBI-CF の回折プロファイルでは、 $2\theta = 26.5^\circ$ に鋭い回折ピークが観察され、 d_{002} および L_c の値からも黒鉛化が進行した様子が明確であった。一方で、PAN-CNF の回折プロファイルは、 $2\theta = 26.3 \sim 26.6^\circ$ と比較的高角度側にピークが確認されるものの、左右非対称のプロファイルを示した。実際にある程度の炭素網面の間隔の狭まりは観察されたが、積層の成長はさほど進行しておらず、黒鉛化は完全には進行しなかったものと考察される。そうした中で、PBI-CNF の回折プロファイルはダブルピークとして観察され、低角度側のピークは PAN-CNF よりも低角度側であるものの、高角度側のピークは PBI-CF のピークとほぼ同位置であった。すなわち、CNF 中の構造が、黒鉛結晶の成長した部位と成長しない部位が明確に区別された状態で構成されることが明らかとなった。 d_{002} と L_c の観点から、予想に反して PBI-CNF の方が PAN-CNF と比較して黒鉛結晶性が低い傾向を示したが、PBI-CNF 中の結晶性の低い部位が解析に大きく影響したためと考察される。直径がマイクロオーダーである PBI-CF にも低結晶性部位に起因する低角度側のピークは僅かに観察されたが、PBI-CNF の方が明らかに明確であり、結晶性は直径がナノサイズになることで低下した。この結果は、繊維径がナノサイズになることで黒鉛結晶を形成する際の再配列するための自由空間が狭まったためであると考察される。

以上をまとめると、PBI を前駆体とした高結晶性 CNF の作成に際し、内部構造にボイ

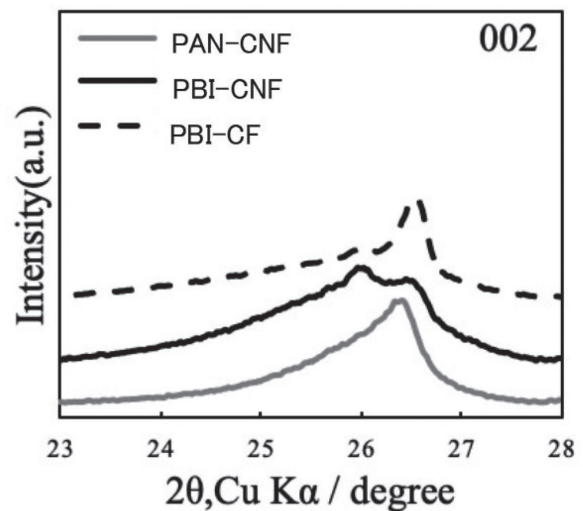


Fig. 5 黒鉛化処理後の PBI-CNF, PAN-CNF および PBI-CF の WAXD プロファイル

ドが残留することや、内部構造が完全に黒鉛化した CNF を得るまでに至らなかったものの、繊維内には黒鉛化が進行した部位も存在することが明らかとなり、今後何らかの工夫を施すことで高結晶性 CNF が得られる可能性が示された。

4. 結論

本研究は、ES 法で作製した PBI-NF を前駆体として、最終的に高結晶性 CNF を得る技術を開発することを目的とした。PBI-NF が得られる条件は狭いものの、600 nm の NF を作成することに成功した。炭素化・黒鉛化を経て得られる PBI-CNF は、ナノサイズの影響によって結晶性が低い部位も存在するが、黒鉛化が進行した部位も存在することが明らかになり、高結晶性 CNF が得られる可能性が示された。継続でもう一年の研究助成を受けた中で、新たな工夫によって高結晶性 CNF を得ることに成功した結果は次年度の報告で行う。

5. 謝辞

本研究は平成 29 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けておこなったものである。どう助成会に心より御礼申し上げます。また、本研究の遂行にあたり、名古屋大学の田邊靖博教授および研究室の学生各位、産業技術総合研究所の岩下哲雄博士に実験協力を頂いた。ここに感謝申し上げます。

6. 参考文献

- 1) E. Yasuda, Tanso, 248, 112 (2011).
- 2) M. Wu, Q. Wang, K. Li, Y. Wu, and H. Liu, Polym Degrad Stab, 97, 1511 (2012).
- 3) S. N. Arshad, M. Naraghi, and I. Chasiotis, Carbon, 49, 1710 (2011).
- 4) N. Kato, T. Irisawa, K. Osawa, M. Nakagawa, and Y. Tnabe, Tanso, 282, 55 (2018)
- 5) 入澤寿平, 羽鳥浩章, 曾根田靖, 児玉昌也, 特許第 6310549 号
- 6) Y. Kaburagi, Y. Kaitou, E. Shindo, A. Yoshida, N. Iwashita, and M. Kodama, Tanso, 257, 110 (2013).
- 7) N. Iwashita, Tanso, 188, 147 (1999)