

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

連続長繊維状カーボンナノファイバー(CNF)を生産する技術として、高分子ナノファイバーをエレクトロスピニング(ES)法で作製し、炭素化・黒鉛化処理を施す方法が提案されている。しかし、この手法ではカーボンナノチューブなどの気相法で製造されるCNFと比較して結晶性が低く、弾性率や伝導率が劣る欠点があった。本研究では、ES法を利用して高結晶性のCNFを得ることを目的として、易黒鉛性高分子であるポリベンズイミダゾール(PBI)ナノファイバーを原料とすることを発案し、検討を進めてきた。しかし、PBIナノファイバー単独を原料とした場合には、CNFの結晶性改善には限界があることが明らかとなっていた。そこで、さらにPBIナノファイバーに核剤効果を期待して気相成長炭素繊維を添加し、目的を達成することを検討したところ、黒鉛結晶が発達した連続繊維不織布状のCNFを得ることが達成された。

As a technique for the production of continuous carbon nanofiber (CNF) nonwoven fabrics, a method in which polymeric nanofibers are spun by electrospinning (ES) and then carbonized or graphitized has been proposed. However, this method has the disadvantage of low crystallinity compared to CNFs produced by the vapor grown method, such as carbon nanotubes, in addition to poor elastic modulus and conductivity. In order to obtain CNFs with high crystallinity using the ES method, it was proposed to use polybenzimidazole (PBI) nanofibers, a graphitizable polymer, as a precursor. On the other hand, it was also revealed that the improvement of CNF crystallinity was limited when PBI nanofibers were used as the precursor in our past study. Therefore, in order to achieve our purpose, addition of vapor-grown carbon fibers to PBI nanofibers for nucleating effect has been further investigated, and it has been able to be achieved to obtain continuous CNF nonwoven fabric with high graphite crystallinity.

1. はじめに

カーボンナノファイバー(CNF)の代表的な製造方法は気相成長法であり、カーボンナノチューブや気相成長炭素繊維(VGCF)はこの方法で生産されている。炭素網面が長さ方向に配列した結晶性が高いCNFが得られ、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⁾。一方で、繊維長の短さ、あるいはコストや生産性に課題があり、ア

アプリケーションも限定的であるのが現状である。一方で、連続・長繊維状の CNF を大量生産する方法として、炭素繊維の原料にも採用されているポリアクリロニトリル(PAN)をエレクトロスピンニング(ES)法によってナノファイバー化し、炭素化・黒鉛化処理を施す方法が提案されている^{2),3)}。しかし、PAN は難黒鉛性を有した高分子として知られ⁴⁾、炭素網面が高度に配向、積層した結晶性が高い CNF を製造するには至っていない。また、PAN を原料として CNF を作製するには、炭素化に先立って耐炎化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 法を用いて簡便なプロセスにおいて高結晶性な連続繊維 CNF 不織布を製造する方法として、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)を前駆体として用いることを検討し、報告した⁵⁾。

PBI は剛直・直鎖な分子構造に起因して固相炭素化し、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、また、マイクロオーダーの直径を有した炭素繊維の原料として用いた場合には高い結晶性を有した炭素繊維が得られることを報告してきた⁶⁾。PBI をナノファイバーの原料として、黒鉛化処理を施した場合にも高結晶性 CNF が得られる可能性が示された一方で、ナノサイズの影響によって繊維中に結晶性が低い部位も共存することも明らかとしてきた⁵⁾。

そこで本研究では、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 ナノファイバーに核剤効果を期待して気相成長炭素繊維(VGCF)を添加し、目的を達成することを目指した。最終的に、VGCF 添加によって黒鉛結晶が発達した連続繊維不織布状の CNF を得ることができたので報告する。

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(24 wt%)とした。比較品として PAN (SIGMA-ALDRICH, Mw150000)を DMF に 10 wt% 溶解させた原液も準備した。また、VGCF (昭和電工、繊維径: 150 nm、真密度: 2.1 g/cm³)をそれぞれの溶質に対して 10 wt% 添加した紡糸原液も準備した。各紡糸原液から ES 法(ノズルコレクター距離 150 mm、印加電圧 18.5 kV)によって各ナノファイバーを得た。PAN ナノファイバーに対しては 300 °C、60 min の条件で耐炎化処理を施し、PBI は耐炎化処理不要な下で、炭素化処理(N₂ 下、3000 °C)と黒鉛化処理(Ar 下、3000 °C)を連続で行い、CNF を作製した。

2.2 形状観察とCNFの結晶性評価

CNF の形状観察を FE-SEM (日本電子(株)、JSM-7500F)を用いて行った。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。CuK α 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。

2.3 電気伝導率測定

黒鉛化繊維の電気伝導率測定を抵抗率計((株) MITSUBISHI CHEMICAL、MCP-T600)により行った。各繊維に対して、4 探針プローグを使用して接触測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 VGCF添加PANおよびPBIナノファイバー

紡糸した各ナノファイバーのSEM像をFig. 1に示す。VGCF未添加なナノファイバーの形状は直線状で表面も平滑であるのに対し、紡糸原液の高分子に対して10wt%のVGCFを添加したナノファイバーはPANとPBIのどちらとも屈曲している部分や表面の粗さが観察された。これは、VGCFが添加されたこと

による影響であると考えられ、ナノファイバー中にVGCFがしっかりと取り込まれたことを示している。

浮沈法によって測定した各ナノファイバーの密度と、VGCF未添加ナノファイバーの密度及びVGCFの密度からVGCF添加ナノファイバー中のVGCF重量比率の結果を見積もった結果をTable. 1に示す。VGCFの添加によってナノファイバーの密度は増大しており、密度測定の結果からもナノファイバー中にVGCFが組み込まれたことが明らかとなった。ただ、見積もったVGCFの重量比率はPBIとPANで異なり、PBIの方が小さな値であった。それぞれ樹脂とVGCFの相互作用、あるいはVGCFの分散状態等が影響した結果と推察されるが、現時点でそれら要因を断定することはできない。しかし、PANナノファイバー中のVGCFの重量比率が紡糸原液時に調整した添加量(10wt%)より増大した点は興味深い結果ではある。

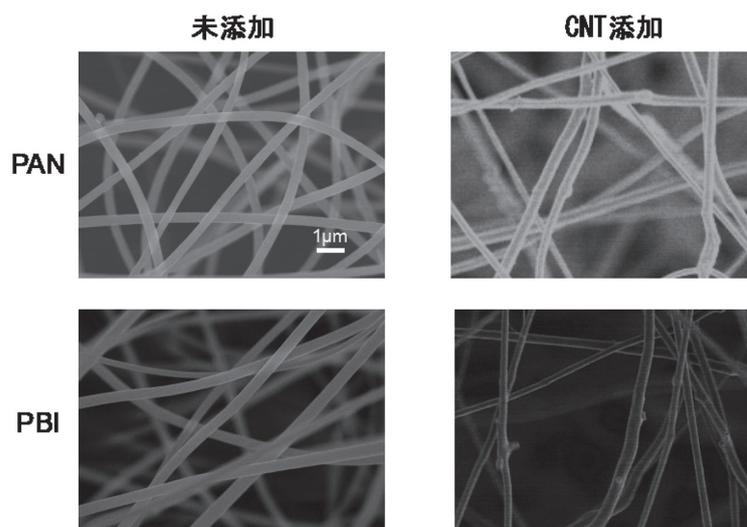


Fig. 1 各ナノファイバーのSEM像

Table 1 PBI-NFとPAN-NFの紡糸原液粘度、密度および繊維径

	未添加密度 [g/cm ³]	VGCF 添加密度 [g/cm ³]	VGCF 重量比率 [wt %]
PAN	1.09	1.27	17.8
PBI	1.35	1.38	4.0

3.2 黒鉛化挙動

Fig. 2に炭素化、黒鉛化処理を経て得られた、VGCF添加PAN及びPBI系CNFのSEM像を示す。PANは50%程度、PBIは65%程度の炭素化収率であり、重量減少分の焼き締まりが生じて細径化が観察された。また、紡糸直後に観察されていた屈曲部位や表面の粗さはそのまま引き継がれて観察された。

Fig.3に各炭素化繊維、黒鉛化繊維およびVGCF単体のWAXD測定により得られた(002)面の回折プロファイルを示す。Table 2に各黒鉛化繊維の密度と黒鉛結晶性の指標である d_{002} と L_c を示す。PAN、PBIともにVGCF未添加CNFと比較して、VGCFの添加によって密度の大幅な増大が見られた。特にPBIはVGCFの含有率がPANと比較して低いにも

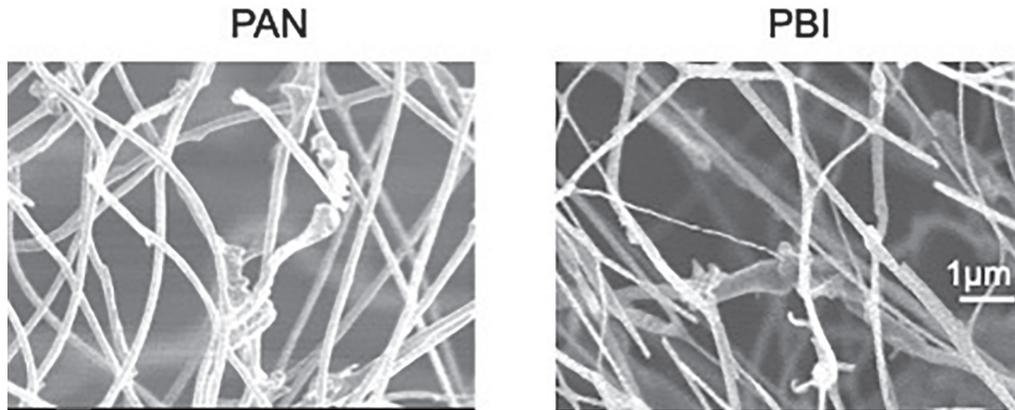


Fig. 2 VGCF 添加各 CNF(黒鉛化処理済)の SEM 像

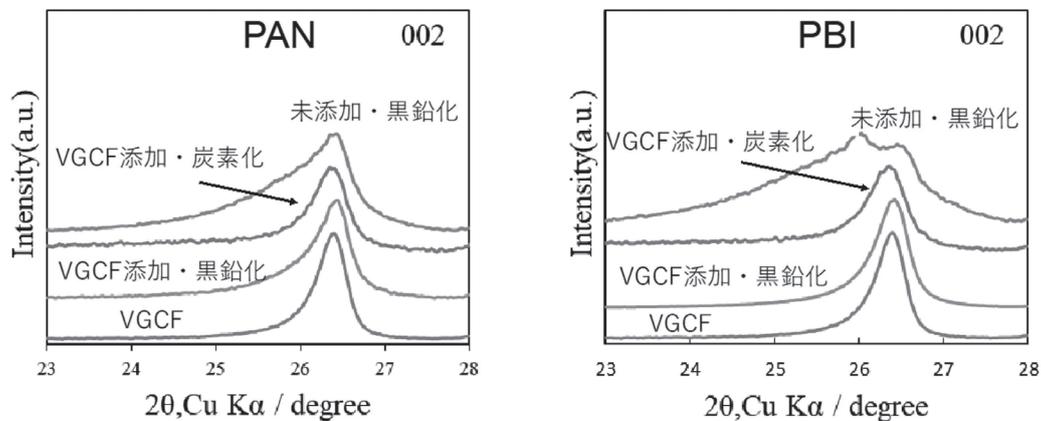


Fig. 3 炭素化・黒鉛化 CNF および VGCF 単体の WAXD (002) 面回折プロファイル

Table 2 黒鉛化繊維の密度および d_{002} , L_c

	密度 [g/cm ³]	d_{002} [nm]	L_c [nm]
PAN(未添加)	1.81	0.339	11
PBI(未添加)	1.68	0.341	6
PAN(VGCF 添加)	1.88	0.338	23
PBI(VGCF 添加)	1.92	0.338	27

かかわらず PAN よりも大きな密度上昇と面間隔の狭まりと積層厚の増大が観察され、VGCF 添加による黒鉛化の進行が示唆される結果であった。一方で、炭素化 CNF と比較して黒鉛化 CNF の(002) 面回折ピークはシャープになるものの、PAN と PBI とともに VGCF 添加 CNF の回折プロファイルは VGCF 単体のプロファイルと類似しており、測定結果に VGCF の影響が強く反映された可能性も否定できず、(002) 面の解析のみからは VGCF 添加による PBI の黒鉛化促進効果を証明するまでには至らなかった。そこで、黒鉛結晶における他の回折ピークに着目したところ、(112) 面反射にのみ顕著な傾向が現れ、VGCF 単独でも観察されず、VGCF 添加 PAN 系黒鉛化 CNF にも観察できなかった(112) 面回折ピークが VGCF 添加 PBI 系黒鉛化 CNF にのみ観察された(Fig. 4)。(112) 面回折ピーク

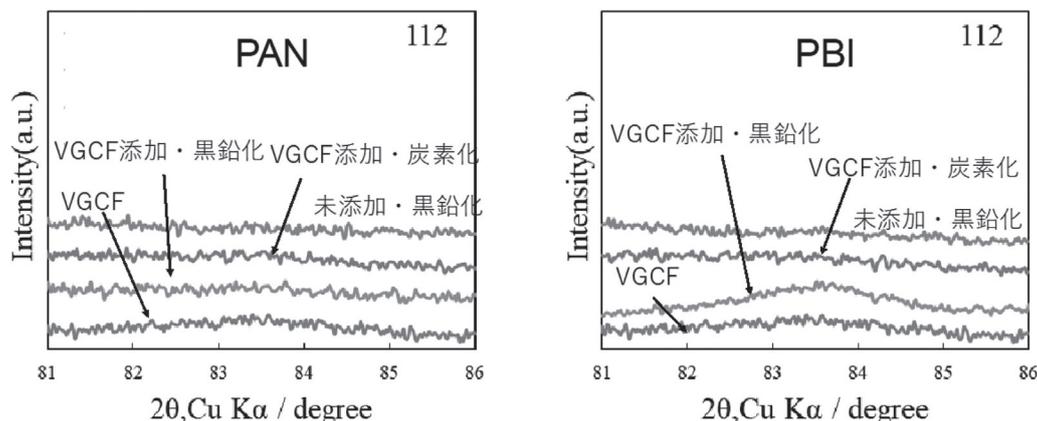


Fig. 4 炭素化・黒鉛化 CNF および VGCF 単体の WAXD (112) 面回折プロファイル

クは炭素網面の発達と規則正しい積層構造を有した黒鉛にしか観察することができないものであり、PBI 部位が間違いなく黒鉛したことが明らかとなった。以上の結果から、PAN よりも明確に VGCF の黒鉛化に対する添加効果が PBI では得られることが明らかとなった。昨年度の報告でも、PBI は剛直・直鎖状の特異な分子構造を持つため、高結晶性の CNF 前駆体となる可能性を秘めていることが示されていたが、VGCF が結晶核剤的效果を発揮して PBI の黒鉛化を助長することにより、黒鉛結晶が発達した連続繊維不織布上の CNF を得ることが達成された。

3.2 電気伝導率

最後に、Fig. 5 に各黒鉛化 CNF 不織布の電気伝導率を示す。黒鉛結晶性と電気伝導率には高い相関があることが知られるが、今回の結果からも結晶性が高い CNF ほど電気伝導率も高い値を示す傾向を示した。特に、PAN や PBI 単独では 3000℃ の処理にもかかわらず 10 S/cm 程度の電気伝導率しか有さなかったにもかかわらず、VGCF を添加した PBI 系黒鉛化 CNF 不織布では特異的に高い値 (62.1 S/cm) を示した。VGCF 添加 PAN 系黒鉛化 CNF の方が VGCF の添加量が多いにもかかわらず約 20 S/cm の電気伝導率であったことから、PBI 自体が完全に黒鉛化したためだと考えられ、この結果からも、連続・長繊維状の高結晶性 CNF 不織布を得ることに成功したことが示された。今後、空気電池の陽極材などへの応用展開が期待される。

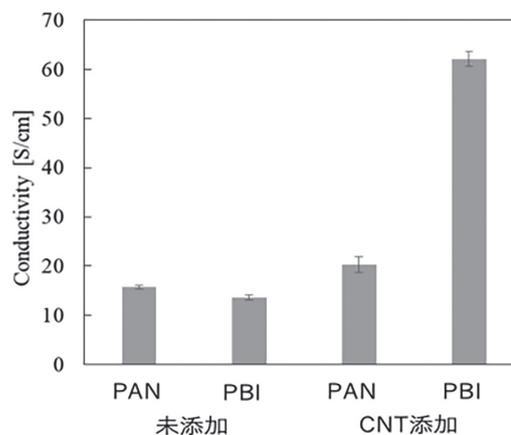


Fig. 5 各黒鉛化 CNF 不織布の電気伝導率

4. 結論

本研究は、ES 法で作製した高分子ナノファイバーから高結晶性 CNF を得る技術開発すること目的とした。易黒鉛性な高分子として知られる PBI を前駆体としただけでは黒鉛化が進行した部位が存在するものの、結晶性が低い部位も共存した状態で CNF が得られ

ることを既に明らかにしていた。一方で、VGCFを添加することによって核剤効果が発現し、炭素網面の発達と規則正しい積層構造を有した黒鉛にしかX線回折ピークとして観察できない、(112面)回折ピークが観察され、高結晶性CNFを得ることができることを明らかとした。さらに電気伝導率を評価したところ、PANを前駆体とした不織布CNFの3倍以上の値を有した。将来的に空気電池の陽極材などへの応用展開が期待できる材料の開発に成功した。

5. 謝辞

本研究は平成30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。本助成会に深く御礼申し上げます。また、本研究の遂行にあたり、研究室の田邊靖博先生および学生各位、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) S. N. Arshad, M. Naraghi, and I. Chasiotis, Carbon, 49, 1710 (2011).
- 3) T. Wang, S. Kumar, Journal of applied polymer science, 102, 1023 (2006)
- 4) N. Kato, T. Irisawa, K. Osawa, M. Nakagawa, and Y. Tnabe, Tanso, 282, 55 (2018)
- 5) 入澤寿平, (公財)日本板硝子材料工学助成会, 38, 24 (2020)
- 6) 入澤寿平, 羽鳥浩章, 曾根田靖, 児玉昌也, 特許第 6310549 号
- 7) N. Iwashita, Tanso, 188, 147 (1999)