紡糸技術を用いたカーボンナノチューブの製造法

大谷 朝男*

1. はじめに

ナノテクを支える有力素材の一つ、カーボンナノチューブ。しかし、品薄でサンプルの購入もままならず、購入できたとしても契約書を要求されるような実状である。こんな状況を克服し、カーボンナノチューブの利用展開を加速させるためには、何としてもカーボンナノチューブの量産法の開発が急務である。様々な量産法の開発が模索されているが、本命と言える製法は未だに出現していない。

ここで紹介するコア/シェル粒子紡糸法は、気相法などの既存の方法とはまったく異質なコンセプトのもとで開発された製法である。製法を構成する各要素技術からみると、これまでの製法よりも格段に量産化に適した方法のように思われる。製法が生まれたきっかけ、調製プロセスの概要とえられるカーボンナノチューブの構造、そして気相法との比較などについて述べることにする。

2. 開発のきっかけ

開発のきっかけは、ひょんなことから生まれた極細炭素繊維の調製法である^{1),2)}。極細炭素繊維あるいはカーボンナノファイバーは、これまでは主として炭化水素ガスの接触熱分解で作られてきた³⁾。高純度の極細炭素繊維を何とか高効率で製造したい。この思いから“ポリマーブレンド法”と呼ばれる新規な製法が開発された。

ポリマーの中には、不活性雰囲気中で熱処理（炭素化）したときに炭素を残存するものと、完全に分解して消失するものがある。前者を炭素前駆体ポリマー、後者を熱分解消失性ポリマーと呼ぶことにしよう。両ポリマーをブレンドして前者が島、後者が海（マトリクス）となる“海島構造”のポリマーブレンドを調製して原料に使用する。ポリマーブレンドを、0.5 mm 前後の細孔を有する紡糸器に入れて加熱熔融し、細孔から引き出してモーターで巻き取る。この過程で、島を構成するポリマーが海ポリマー中で大きく延伸される。

紡糸繊維をそのまま炭素化すると、前駆体ポリマーが溶融して、延伸されて細くなった形状が崩壊してしまう。そこでさらに重合を進め、加熱しても溶融しないようにする。これを不融化处理と言う。最後に炭素化すると、海ポリマーが分解して消失した後に、極細炭素繊維の束だけが残され

る。筆者らは、この製法をノボラック型フェノール樹脂（前駆体ポリマー）と高密度ポリエチレン（熱分解消失性ポリマー）に適応して、直径が 200 から 250 nm の極細炭素繊維の調製に成功した^{1),2)}。

さて、繊維とチューブの相違は中空の有無である。極細繊維の中に中空を形成するにはどうするか！答は簡単である。島ポリマーの中心に熱分解消失性ポリマーのコアを挿入したコア/シェル粒子を用いればよい。プロセスの概略を図 1 に模式的に示した。問題はコア/シェル粒子の調製である。

3. 高速気流中衝撃法によるコア/シェル粒子とカーボンナノチューブ

プロペラが超高速で回転している容器中に、大小 2 種のポリマー粒子を入れて激しく衝突させると、大きな粒子の表面に小さな粒子が刺さってコア/シェル粒子が生成する。高速気流中衝撃法と呼ばれる方法である⁴⁾。コア粒子が小さいとうまく適応できないことが問題である。

筆者らは、コアとシェルのポリマーとして、図 2 に示した高密度ポリエチレン粒子（熱分解消失性ポリマー）とノボラック型フェノール樹脂粒子（炭素前駆体ポリマー）を用いた。処理前後のポリエチレン粒子の表面状態の変化から、ポリエチレン粒子がフェノール樹脂で被覆されたことがわかる。コア/シェル粒子をそのまま加熱熔融紡糸すると、シェル層同士が融着してしまう。そこで、ポリエチレ

図1 コア/シェル粒子紡糸法

* Oya, Asao
群馬大学工学部
桐生市天神町 1-5 (〒376-8515)
2002.5.24 受理

図2 高速気流中衝撃法で調製したコア/シェル粒子

ン粒子中に分散させた後で、溶融紡糸を行った。図3は、酸溶液中で不融化処理した繊維を、1000℃で炭素化、最後に3000℃で処理したカーボンチューブのTEM写真である⁵⁾。矢印で示したのがチューブで、径はほぼ200 nm、壁の厚さが数10 nmなので、カーボンナノチューブというには少々太すぎるかもしれない。細いカーボンチューブをつくるためには、高速紡糸により延伸率を上げるとともに、微小なコア/シェル粒子を用いることが肝要である。

4. 2段階ソープフリー重合法によるコア/シェル粒子とカーボンナノチューブ

ここで、コアおよびシェルとなるポリマーの選択条件について述べておこう。コアおよびシェルが、それぞれ熱分解消失性および炭素前駆体ポリマーであることは当然であるが、この他にコア/シェル粒子の紡糸性の高いことが重要である。そのためには、両ポリマーの軟化点が接近し、かつ紡糸時の粘度の近いことが必要である。3のフェノール樹脂と高密度ポリエチレンの組み合わせも、また以下で述べるポリメタクリル酸メチル (PMMA) とポリアクリロニトリル (PAN) の組み合わせもこうした基準に基づいて選択されている。

微小コア/シェル粒子は2段階ソープフリー重合法により調製された⁶⁾。そのプロセスを図4に示す。まず過硫酸カリウム (KPS) をラジカル開始剤として用いて、コアとなるPMMA粒子を合成し、さらにそこにアクリロニトリル (AN) を加えて再度重合してポリアクリロニトリル (PAN) のシェルをつくる。図4の条件では、ANの重合に用いたKPSの量が幾分不足していたようで、粒子中に取り込まれたPANの量はわずかに1%程度であった。

得られたコア/シェル粒子は、図5で見られるように極めて均一である。コア/シェル構造の詳細はまだ解明されていないが、PANはその疎水的な性質からみて、PAN単独でシェル層を構成するのではなく、コア粒子外周部のPMMA中に拡散した状態で存在していると考えられる。加熱溶融紡糸が難しいとされるPANの紡糸がスムーズに

図3 図2のコア/シェル粒子から調製したカーボンナノチューブ

図4 2段階ソープフリー重合法によるコア(PMMA)/シェル(PAN)粒子の調製プロセス

行われたことも、こうした構造の正当性を支持している。

シェルのPAN同士の融着を防止するために、PMMA粒子を別途に調製し、そこにコア/シェル粒子を分散させてから熔融紡糸を行った。紡糸繊維中のPAN成分を空气中、250℃程度で軽く酸化して不融化した後、最後に1000℃で1時間炭素化した。図6が得られた試料のTEM写真である。写真上部にみられる繊維状のものがカーボンナノチューブで、径は10~20 nmである。写真下部ではカーボンナノチューブの絡まった状態がみられるし、形状は必ずしも直線状ではない。

5. 3段階ソープフリー重合法によるコア/シェル粒子とカーボンナノチューブ

カーボンナノチューブが絡まったり直線状にならないのは、次のような理由によると考えた。不融化後の繊維を炭素化して、カーボンナノチューブを残存させる炭素化初期の段階において、PMMAは分解消失する前に熔融して合体し、表面張力によって収縮して丸くなる。延伸されたPANの存在量が少ないと、PANはPMMAの変形に抗しきれずに一緒に変形する。その結果としてカーボンナノチューブが絡まり、直線状にならなくなる。

原料中のPAN成分の割合を増やせば変形を防止でき、直線状のカーボンナノチューブが調製できるはずである。そこで考えたのが3層構造のコア/シェル粒子、すなわち2層構造粒子の上にもう1層PMMA層を被覆した粒子の

図5 2段階ソープフリー重合法で調製したコア/シェル粒子

図6 図5のコア/シェル粒子からのカーボンナノチューブ

調製である^{7),8)}。3層構造粒子ならば、粒子だけを用いて熔融紡糸しても、最外層のPMMAによりPANの融着を防止できる。PMMA粒子中に分散させる必要はないので、PANの割合をその分だけ増すことができる。製法的にも図4のプロセスにPMMAの重合プロセスを一つ加えるだけである。

得られた紡糸繊維のSEM写真を図7に示した。4の2層コア/シェル粒子の場合よりも紡糸性が向上し、非常に平滑な表面をした繊維が得られた。図8は炭素化後の試料のSEM写真である。綿様の外観を呈している。製造プロセスから推察すると、この綿様物質はカーボンナノチューブの集合体のはずである。図9がそのTEM写真である。予想通りに炭素化後の繊維は、部分的にはカーボンナノチューブの集合体であった。

カーボンナノチューブをばらして撮ったTEM写真が図10である。径が10 nm前後の真っ直ぐに伸びたカーボンナノチューブが観察される。注目すべきは、精製処理をまったく施していないのに、気相法でみられるような球状や板状の不純物炭素は一切生成していないことである⁹⁾。図11はカーボンナノチューブの拡大TEM写真である。一部でチューブが合体した箇所も見られるが(①)、多くのカーボンナノチューブは図10のように独立している。

図7 3層コア/シェル粒子(PMMA/PAN/PMMA)からの紡糸繊維(不融化処理前)

図8 3層コア/シェル粒子(PMMA/PAN/PMMA)から調製された炭素化繊維の表面

図 9 3層コア/シェル粒子(PMMA/PAN/PMMA)から調製されたカーボンナノチューブの集合体

図 10 3層 コア/シェル粒子(PMMA/PAN/PMMA)から調製されたカーボンナノチューブ

図 11 3層 コア/シェル粒子(PMMA/PAN/PMMA)から調製されたカーボンナノチューブの集合体

また、チューブは先端の丸いものが多いが、(②)のように鋭い角度で折れ曲がった先端もみられた。

さらに拡大した TEM 写真を図 12 に示した。カーボンナノチューブの径は 10 nm である。中空部分が細くて肉厚のチューブである。注目すべき点は、グラフェン（炭素網面）の発達程度である。写真でみられるように、チューブの外表面上にはアモルファス炭素がみられるが、チューブ内部のグラフェン（炭素芳香族平面）構造は 1000℃ 処理にもかかわらず非常によく発達している。PAN 系炭素繊維では、2300–2400℃ で処理しないとこうした構造にはならない。

グラフェンが発達する最大の要因は、紡糸段階で PAN

図 12 3層 コア/シェル粒子(PMMA/PAN/PMMA)から調製されたカーボンナノチューブ

分子が繊維軸方向に沿って配向するためと考えている。カーボンナノチューブのように比較的薄い壁の中では、三次元的に乱れた構造をとりにくいことも、あるいは影響しているのかもしれない。

コア/シェル粒子紡糸法によるカーボンナノチューブの生成機構によれば、コアの PMMA が消失した後に中空部分が形成される。したがって、消失した時の痕跡がチューブ上に残存すると考えられる。しかし、いくら丁寧に探してもそうした痕跡はまったく観察されない。次のような 2 つの理由が考えられそうである。

1) PMMA は 400℃ 付近で消失する。この程度の温度では、PAN はまだ有機物類似の構造を残している。したがって PMMA が消失したときに生じた細孔は、その後の昇温過程で修復される。2) PAN はコア PMMA 粒子の外周辺近傍中に拡散した状態で存在していると考えられる。したがって、コアの PMMA は PAN の間を容易に通抜け、消失し、その後に PAN 成分がチューブ壁へと組織化される。現時点では、いずれが妥当かの結論を出しかねている。

6. 気相法との比較

カーボンナノチューブの主要な製法は、アーク放電法¹⁰⁾、レーザー蒸発法¹¹⁾、化学気相分解法¹²⁾などの気相法である。ここで、気相法と本法とを比較することにしたい。

まず、生成するカーボンナノチューブの純度である。気相法で調製されるカーボンナノチューブ中には、粒状あるいは板状の不純物炭素が大量に含まれることが多い⁹⁾。カーボンナノチューブが 10% しか含まれないような極端な試料もみられる。不純物炭素の除去は、カーボンナノチューブと不純物炭素の間の酸化反応性の差異を利用して行われるが、決して容易な操作ではない。これに対して本製法は、プロセスからも推察されるように、基本的に一切の不純物炭素を含まない。

気相法の多くは、金属触媒を用いてカーボンナノチューブを調製している¹³⁾。当然のことながら、大量の金属触媒がカーボンナノチューブ中に残存する。酸洗浄により精製することになるが、炭素で包囲された金属粒子などの溶解は容易でない。コア/シェル粒子紡糸法では、ラジカル開

始剤の過硫酸カリウム中のカリウムが残存する。ちなみに3層構造粒子から調製されたカーボンナノチューブ中の金属量を分析したところ、カリウムが0.56%、全体でも1.5%以下であった。この不純物金属の中には重合時に用いた水に含まれていたと思われるものが多い。不純物含有量は、遠心分離を利用して粒子を洗浄したり、過硫酸カリウムの代わりに過硫酸アンモニウムを用いることで減少できる。

カーボンナノチューブの構造制御には、チューブの径やチューブ壁の厚さと言ったレベルと、カイラリティーのように極めて高度なレベルのものがある¹⁴⁾。後者の制御に関しては、アイデアすら思いつかない。したがってここでのカーボンナノチューブの構造制御は前者である。気相からの熱分解でつくられるカーボンナノチューブの生成速度は大きく、それだけ制御は難しくなる。もちろん、触媒金属の粒径やら析出条件を変えるなどの手法がないわけではない。

一方、本法においては、カーボンナノチューブの構造は2つのプロセスで制御可能である。1つはコア/シェル粒子の調製プロセスであり、他の1つは紡糸プロセスである。内径の大きなチューブを作るには、大きなコア粒子を使用するし、薄いチューブ壁を所望するならばシェルの薄いコア/シェル粒子を使用すればよい。また、紡糸速度を大きくすれば、チューブは細くなる。気相法に比べれば格段に制御しやすいことは間違いない。単層カーボンナノチューブの調製も機構的には可能である。しかし現実には結構難しそうである。

最大の課題である量産性という観点はどうか。本製法を構成する基本要素技術は、コア/シェル粒子の調製¹⁵⁾、溶融紡糸¹⁶⁾、不融化¹⁷⁾、炭素化の4つである。いずれも確立された技術で、現在工業的に使用されている。カーボンナノチューブの量産化にも充分に適応できる技術である。これに精製プロセスが不要、構造制御しやすいなどの利点を加味すれば、気相法よりも確実に量産化に適していると言えそうである。

7. おわりに

コア/シェル粒子紡糸法の概略を紹介した。文面からは、本製法がいかにロジカルに開発された、極めて合理的なもののように思われる。しかし、実際に実験を行ってみる

と、思いがけない問題が発生する。量産プロセスへとスケールアップしようとすれば、さらに様々な問題に遭遇することは間違いない。スケールアップを念頭において、そのために必要となると思われるデータの集積に努めているところである。

参考文献

- 1) 大谷朝男, 笠原直人: 機能材料, **20**, 20 (2000).
- 2) Oya, A. and Kasahara, N.: *Carbon*, **38**, 1141 (2000).
- 3) Kim, M. S., Rodriguez, N. M. and Baker, R. T. K.: *J. Catal.*, **131**, 60 (1991).
- 4) Honda, F., Honda, H., Koishi, M. and Matsuno, T.: *J. Chromatography A*, **775**, 13 (1997).
- 5) Hulicova, D., Sato, F., Okabe, K., Koishi, M. and Oya, A.: *Carbon*, **39**, 1438 (2001).
- 6) Hulicova, D., Hosoi, K., Kuroda, S., Abe, H. and Oya, A.: *Adv. Mater.*, **14**, 452 (2002).
- 7) Hulicova, D., Hosoi, K., Kuroda, S., Abe, H. and Oya, A.: *Molec. Cryst. Liquid Cryst.* (in press).
- 8) 大谷朝男: 工業材料, **50**, 98 (2002).
- 9) Yumura, M.: "The Science and Technology of Carbon Nanotubes (edited by K. Tanaka et al.)", 6 (1999), Elsevier.
- 10) Iijima, S.: *Nature*, **354**, 56 (1991).
- 11) Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P. and Dai, H. et al.: *Science*, **273**, 483 (1996).
- 12) Endo, M., Takeuchi, K., Igarashi, S., Kobori, K., Shiraishi, M. and Kroto, H.W.: *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, 1841 (1993).
- 13) Seraphin, S.: *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 290 (1995).
- 14) 斎藤弥八, 坂東俊治, "カーボンナノチューブの基礎", 60 (1998), コロナ社.
- 15) Alfred, R.: *Macromol. Symp.*, **92**, 53 (1995).
- 16) Edie, D.D. and McHugh, J.J.: "*Carbon Materials for Advanced Technologies* (edited by T. D Burchell)", 128 (1999), Pergamon.
- 17) Ermolenko, I.N., Lyubliner, I.P. and Gulko, N.V.: "*Chemically Modified Carbon Fibers and Their Applications*", VCH, 146 (1990).