ピッチ系サブミクロン炭素繊維不織布の作製

Fabrication of a mesophase pitch-based submicron carbon-fiber web

北野高広^{a),b)}, 岩田 彰^{b)}, 沖野不二雄^{c),*}Takahiro Kitano^{a),b)}, Akira Iwata^{b)} and Fujio Okino^{c),*}

A mesophase pitch-based submicron carbon-fiber web, non-woven fabric, was prepared using an aqueous solution of polyvinyl alcohol (PVA). The dispersion of mesophase pitch in the PVA solution was electrospun to form a web of submicron carbon fibers. The carbon-fiber web was heat-treated at 2800 °C in argon. The diameters of the carbon fibers were 200 to 800 nm. The XRD peak near $2\theta=26^\circ$, which corresponds to the (002) diffraction peak of graphite, was broad and at slightly lower angle compared to that of the graphite powder because of the less crystalline nature and the smaller size of the mesophase pitch-derived graphitic particles. TEM observation indicated that the fiber consists of aggregates of mesophase pitch-derived small graphitic particles surrounded by an amorphous substance likely originating from the PVA.

KEYWORDS: Mesophase pitch-based carbon fiber, Electrospinning, Carbon-fiber web, Non-woven fabric, Polyvinyl alcohol

1. 緒 言

これまでいろいろな繊維径の炭素繊維を用いた不織布が検討されており、さまざまな分野での応用が検討されている。繊維径が5~15 μm 程度の炭素繊維を用いた不織布はすでに市販されており、固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC) の触媒担持用部材として利用されている¹⁾。このサイズの炭素繊維不織布は短繊維の炭素繊維不織布をバインダーで結着した後、焼成する製法が一般的である²⁾。一方、繊維径が数nmのカーボンナノチューブからなる不織布も数多く報告例があり、アクチュエーター³⁾やセンサー⁴⁾、リチウムイオンキャパシタ⁵⁾などへの利用が検討されている。このサイズの炭素繊維不織布は、たとえば単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotube, SWNT) の場合はいったん溶媒に分散させた後、ろ過して薄膜を作製する方法が報告されている³⁾。また、SWNTの分散液を基材上に塗布して溶媒を乾燥させて薄膜を得る方法⁶⁾も報告されているが、これも不織布の一種とみなすことができる。

上記、炭素繊維不織布の製法は短繊維を用いたものが主流である。一方で長繊維炭素繊維からなる不織布の作成法もいくつか報告されている^{7),8)}。報告されている長繊維炭素繊維からなる不織布の製造方法に共通していることは、ポリアクリロニトリル (polyacrylonitrile, PAN) を有機溶媒に溶解し、静電紡糸法

(Electrospinning method, ESP) により基板上に繊維径がサブミクロン (100~1000 nm) の不織布を作製し、これを炭素化してPAN系炭素繊維不織布を作製するという方法である。

ところで、直径10 μm 前後の炭素繊維ではPAN系とピッチ系炭素繊維があるが、PAN系炭素繊維が主流であり、その低密度、高比強度、高比弾性率を生かして宇宙航空機工業を中心に幅広く利用されている⁹⁾。ピッチ系炭素繊維はその高剛性と金属同等以上の高い熱伝導率を活かして産業分野などで用途が広がっている。

ところが上述のように、ESP法によるサブミクロン炭素繊維不織布の作製は主にPAN系に限られており、ピッチ系についてはほとんど検討されていない。今回、ESP法によるピッチ系サブミクロン炭素繊維不織布の作製およびその物性評価を行ったので報告する。水溶性高分子であるPVAを用いることにより有機溶媒を必要としない、環境にやさしいプロセスを採用することができた。

2. 実 験

炭素繊維不織布は以下の工程にて作製した。まずポリビニルアルコール (ポバール, PVA-224, 株式会社クラレ製; けん化度: 87~89 mol%, 重合度: 約2400) とメソフェーズピッチ (MCP-350, JFEケミカル株式会社製; 融点: 325~375 °C, 固定炭素: 80%以上) が重量比率で2:1とした水溶液を印加電圧

* Corresponding Author, E-mail: fuokino@shinshu-u.ac.jp

(平成24年2月27日受理, 平成24年6月6日採択)

a) 平松産業株式会社: 〒929-012 石川県能美市浜町又161-4

Hiramatsu Sangyo Co.: 161-4 Nu, Hamamachi, Nomi, Ishikawa 929-0124, Japan

b) 信州大学大学院総合工学系研究科: 〒386-8567 長野県上田市常田3-15-1

Interdisciplinary Graduate School of Science and Technology, Shinshu University: 3-15-1 Tokida, Ueda, Nagano 386-8567, Japan

c) 信州大学繊維学部: 〒386-8567 長野県上田市常田3-15-1

Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University: 3-15-1 Tokida, Ueda, Nagano 386-8567, Japan

http://dx.doi.org/10.7209/tanso.2012.160

Fig. 1 SEM images of the electrospun mesophase pitch-based carbon-fiber web. (a) 2000 × and (b) 5000 ×.

Fig. 2 SEM images of the mesophase pitch-based carbon-fiber web heat-treated at 2800 °C. (a) 2000 × and (b) 5000 ×.

10 kV, ターゲットまでの距離 10 cm としてエレクトロスピンニング法 (Nanospider™, NSLAB エルマルコ株式会社製) にて紡糸して不織布を得た。次いで空气中 300 °C で 1 時間熱処理した後, アルゴン雰囲気下で 900 °C (昇温速度 5 °C/min), 2800 °C (昇温速度 10 °C/min) にて熱処理を行った。2800 °C の熱処理には超高温電気炉 (SCC-110/150, 倉田技研製) を用いた。

得られた不織布の構造解析は, 走査型電子顕微鏡観察 (Scanning Electron Microscope, SEM; S-5000 Hitachi), 透過型電子顕微鏡観察 (Transmission Electron Microscope, TEM; H-9000NAR Hitachi, 300 kV), ラマン分光測定 (Hololabo5000 KAISER, 532.18 nm, Nd: YAG laser) と X 線回折測定 (X-ray diffraction, XRD: RINT2200 RIGAKU, $\text{CuK}\alpha=154.18 \text{ pm}$), BET 法比表面積測定 (Brunauer-Emmett-Teller (BET) method; Autosorb-1, Quantachrome) によって行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に, 得られた不織布の熱処理前の SEM 像を示す。繊維の直径は約 200 ~ 500 nm であり, 1 μm 程度の節状の塊が所々にあることがわかる。この不織布を, 空气中 300 °C で 1 時間, アルゴン雰囲気下で 900 °C, さらに 2800 °C にて熱処理を行ったところ, 不織布は縦, 横共に約 50% 収縮した。熱処理後の不織布についての SEM 観察結果を Fig. 2 に示す。繊維の直径はおよそ 200 ~ 800 nm であり, Fig. 1(b) と Fig. 2(b) を比較すると, 熱処

理によって繊維が収縮しており, これが節と節の距離の変化と考えられる。重量は, 熱処理前に比べ 32% まで減少していることより, 繊維中に含まれていた大半の PVA は, 熱処理によって消失したと考えられる。熱処理後の繊維はジグザグ形状をしていた。これは PAN 系炭素繊維⁷⁾とは形状が異なる。PAN 系炭素繊維の場合, 繊維は PAN からなる均一組成のため 2500 °C までの熱処理では均一に収縮し平滑な表面を形成し, 2800 °C での熱処理では表面にしわが見られ, 断面の形状は多面体となる。2800 °C での熱処理後の生成物はおおよそ 1 μm 程度の単位で折れ曲がりが生じているが, これは黒鉛化が進んだピッチ微粒子が, 複数で折れ曲がりの単位を形成したと思われる。

比較として, Fig. 3 に, PVA/ピッチの混合比 4:1 で作製し 2800 °C にて熱処理した試料の SEM 像を示す。この場合は, 混合比 2:1 で作製したものに比べて, ジグザグの度合いが少ないことがわかる。これは, ピッチの含有量が多いほうが熱処理前に節が多くでき, それがジグザグやねじれの原因になった可能性があることを示している。

Fig. 4 に 2800 °C にて熱処理を行った不織布の TEM 像を示す。Fig. 4(a) において繊維軸は右上から左下に向かっており, 炭素繊維はメソフェーズピッチ由来の微結晶からなる集合体であることがわかる。結晶は繊維の方向に関係なくランダムに配置されていた。ただし, 長さが 200 nm 以上の比較的大きな結晶はやや繊維軸に沿って配向しているように見える。Fig. 4(b) で

Fig. 3 SEM image of the mesophase pitch-based carbon-fiber web prepared with the weight ratio of PVA : pitch=4 : 1 and heat-treated at 2800 °C.

は、長さ100~300 nm、厚さ20~50 nmの扁平な結晶の断面が観測できる。結晶はグラファイト層が数十枚積層して形成されており、図中の矢印で示すように、グラファイト層の末端は巻き返した構造をしている。

Fig. 5に、不織布および比較として用いた黒鉛粉末（アルドリッチ社製）のラマン分光測定の結果を示す。1355 cm^{-1} 付近にアモルファスカーボンや黒鉛結晶端に由来するDバンドが観察され、1580 cm^{-1} 付近にグラファイト由来のGバンドが観察された。Gバンドのピーク強度を基準に規格化してDバンドの強度を比較したところ不織布と黒鉛粉末でほぼ同じであった。本不織布にはPVAの熱分解物由来のアモルファスカーボンと黒鉛化度がそれほど高くはないメソフェーズピッチ由来微粒子が含まれるためにDバンドの吸収があり、黒鉛粉末ではサンプル表面にエッジが多いためDバンドの吸収が大きくなっている。また、1605 cm^{-1} 付近にフォノンの状態密度に関係したD*バンドが観測された¹⁰⁾。このD*バンドは、Dバンドと同様にグラファイト構造の欠陥が多い程、高い強度を示すことが知られている。

Fig. 4 TEM images of the mesophase pitch-based carbon-fiber web heat-treated at 2800 °C. (a) 20000 × and (b) 500000 ×.

Fig. 6に、得られた不織布および比較として用いた黒鉛粉末のX線回折測定の結果を示す。図中に指数が示してあるが、不織布の $2\theta=43^\circ$ 付近のブロードで非対称なピークは(10)バンドであり不織布中のメソフェーズピッチ由来微粒子は乱層構造

Fig. 5 Raman spectra of the mesophase pitch-based carbon-fiber web heat-treated at 2800 °C and the graphite powder.

Fig. 6 XRD patterns of the mesophase pitch-based carbon-fiber web heat-treated at 2800 °C and the graphite powder. The inset covers the full peak of the graphite powder 002 reflection.

Table 1 Structural parameters for the graphite powder and the mesophase pitch-based carbon-fiber web.

	d_{002}^a (nm)	L_c^a (nm)	R_I (I_D/I_G) ^b	Surface area ^c (m ² /g)
Graphite powder	0.336	42.6	0.287	16.7
Carbon-fiber web	0.341	11.4	0.294	10.4

a) The average interlayer spacing (d_{002}) and the crystallite size (L_c) were obtained by XRD measurement using the Bragg and Scherrer formulae, respectively. b) R_I is the ratio of the intensity of the D-band to that of the G-band obtained from the Raman spectra. c) Surface area was determined by BET method.

をなしていることがわかる。また、図中で星印をつけたピークは、原料のメソフェーズピッチのみを熱処理したものにも観測されることより、ピッチ由来のものであることまでは確認できたが明確にはわかっていない。不織布の002回折ピークは、比較した黒鉛粉末に比べてブロードで強度が低く、低角側にシフトしていることがわかる。これは**Fig. 3(b)**で示したように不織布はアモルファスカーボンを含み、かつ黒鉛化度がそれほど高くないメソフェーズピッチ由来微粒子の結晶子サイズが小さいためである。

Table 1に、比較として用いた黒鉛粉末と得られた不織布の炭素六角網面層の層間距離 (d_{002})、六角網面層方向の結晶子サイズ (L_c)、ラマンスpekトルのDバンドとGバンドの強度比 (R_I)、比表面積を記す。黒鉛粉末と比較して不織布の d_{002} は大きく、 L_c は小さいことがわかる。

不織布の結晶子サイズが黒鉛粉末と比べ小さかった理由は以下のように考えられる。2800 °Cでの熱処理後、PVAはほとんど消失してピッチ微粒子が熔融結合することが予想されたが、TEM像 (**Fig. 4**) よりピッチ微粒子が熔融結合していないことがわかった。その理由として、ピッチ微粒子の周りのPVAは、ピッチ微粒子の存在によって熱分解が阻害され、単体PVAに比べて熱分解しにくいのではないかと考えた。ピッチの融点は約350 °Cであり、この温度ではPVAはすでに炭素化が始まっている。したがって、350 °C近辺で熱処理を行っている時点で熔融して可塑性のあるピッチの微粒子の周りには炭素化しつつあるPVAがあり、そのようなPVAは単体PVAに比べて熱分解しにくいいため、ピッチの微結晶が結合して大きな結晶にならな

いま、各ピッチ微粒子の炭素化・黒鉛化が進行したのではないかと推測される。たとえば、ピッチ微粒子表面のカルボキシ基とPVAのヒドロキシ基のエステル結合によってPVAが架橋され、PVAの熱分解が抑制されることなどが考えられる。しかしながら、ピッチ微粒子が熔融結合しなかった理由やPVAの関与についてはさらなる検討が必要である。

不織布の比表面積は黒鉛粉末に比べて小さいことがわかった。これは、黒鉛粉末ではエッジなどがむき出しのために比表面積が大きくなっているのに対し、本不織布では、TEM像 (**Fig. 4**) からわかるように、黒鉛化した各ピッチ微粒子がおそらくはPVA由来と考えられる熱分解物に囲まれているために比表面積が小さくなったと考えられる。

以上のことより、本研究で得られたピッチ系サブミクロン炭素繊維の形成過程は以下のようなものであると考えることができる。PVAの中に分散していたメソフェーズピッチ微粒子は熱処理過程において大半のPVAが熱分解により消失していくとともに集合する。350 °C近辺では、熔融して可塑性のあるピッチの微粒子の周りには炭素化しつつあるPVAがあり、そのようなPVAは単体PVAに比べて熱分解が抑制される可能性があり、ピッチの微結晶が熔融結合して大きな結晶にならないまま各ピッチ微粒子の炭素化・黒鉛化が進行する。2800 °Cでの熱処理後の生成物はおおよそ1 μm程度の単位で折れ曲がりが生じている場合があるが、これは黒鉛化が進行した長さ100~300 nm、厚さ20~50 nmのピッチ微粒子が、複数で折れ曲がりの単位を形成したものである。

ところで、天然黒鉛や人造黒鉛はスマートフォンなどのモバ

イル機器の電源やハイブリッド自動車、電気自動車の電源として利用が拡大しているリチウムイオン電池の負極活物質として用いられている。これは炭素六角網面層間にリチウムイオンが可逆的にインターカレーション可能であり層間化合物を形成するためである。現在リチウムイオン電池に求められている性能の一つに出力特性の向上・充電時間の短縮がある。これを改善する方法の一つに単位時間あたりにインターカレーションできるリチウムイオンの数を増やす、すなわち負極活物質の比表面積を増やすことが考えられる。現在リチウムイオン電池の活物質として使われている黒鉛の比表面積は $3\sim 4\text{ m}^2/\text{g}^{11)}$ であり、今回検討した不織布の表面積はその3倍以上である。この点を考慮して今後、本不織布の電気化学特性についても評価していく予定である。

4. まとめ

ポリビニルアルコールとメソフェーズピッチを原料としてエレクトロスピンニング法を用いて直径 $200\sim 800\text{ nm}$ のピッチ系サブミクロン炭素繊維不織布を作製し、その構造解析を行った。炭素繊維の構造はメソフェーズピッチ由来の微結晶の集合体であることがわかった。また、PAN系炭素繊維ではPANが水に溶けないため有機溶媒を利用しなければならないが、本報告では水溶性高分子であるPVAを用いることができたので、有機溶媒を使用する必要がなく、環境にやさしいプロセスを採用することができた。

謝 辞

本研究は（独）新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）から受託したプロジェクト「平成21年度 新エネルギーベンチャー技術革新事業」に関するものである。関係者の皆様に感謝の意を表する。また、貴重なお助言をいただいた信州大学繊維学部の後藤康夫先生に謝意を表します。

文 献

- 1) Y. Wang, C. Wang and K. S. Chen, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 3965-3975.
- 2) R. B. Mathur, P. H. Maheshwari, T. L. Dhami, R. K. Sharma and C. P. Sharma, *J. Power Sources* **161** (2006) 790-798.
- 3) J. Frayssie, A. I. Minett, O. Jaschinski, G. S. Duesberg and S. Roth, *Carbon* **40** (2002) 1735-1739.
- 4) M. D. Rein, O. Breuer and H. D. Wagner, *Compos. Sci. Technol.* **71** (2011) 373-381.
- 5) B. J. Landi, M. J. Ganter, C. M. Schauerma, C. D. Cress and R. P. Raffaele, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 7509-7515.
- 6) T. Kitano, Y. Maeda and T. Akasaka, *Carbon* **47** (2009) 3559-3565.
- 7) C. Kim, K. S. Yang, M. Kojima, K. Yoshida, Y. J. Kim, Y. A. Kim and M. Endo, *Adv. Funct. Mater.* **16** (2006) 2393-2397.
- 8) M. Li, G. Han and B. Yang, *Electrochem. Commun.* **10** (2008) 880-883.
- 9) K. Naito, Y. Tanaka, J. Yang and Y. Kagawa, *J. Am. Ceram. Soc.* **92** (2009) 186-192.
- 10) J. Jiang, R. Saito, A. Grüneis, S. G. Chou, G. G. Samsonidze, A. Jorio, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 045417.
- 11) Y. Ishii, T. Nishida, S. Suda and M. Kobayashi, *Hitachi Kasei Technical Report* **47** (2007) 29-32 [in Japanese].