

研究論文

ナノファイバー活性炭シートの強度向上に関する研究

浅野春香*¹、中田絵梨子*²、佐藤嘉洋*³

Study on Strength improvement of Activated Nano Carbon Fiber Sheet

Haruka ASANO*¹, Eriko NAKADA*² and Yoshihiro SATO*³Mikawa Textile Research Center*^{1,2,3}

当センターでは、電界紡糸によるナノファイバー活性炭シートの製造技術に関する研究を進めてきたが、熱収縮特性や強度特性に課題が残っていた。

本研究では、取り扱いが簡便なナノファイバー活性炭シートの開発を目指した。電界紡糸法によりナノファイバーを作製する際、繊維方向を揃える工程を新規に導入し、その後加熱処理時に延伸工程を導入して強度向上・寸法安定性を付与することで繊維強度の向上を狙った。また、活性炭シートとしての比表面積を保有させることを試みた。その結果、電界紡糸時の巻き取り速度が繊維の配向性に影響を与えることが分かった。さらに、加熱処理時に適切な荷重をかけることで、元の引張強度の70%から90%を保持することが分かった。また、比表面積については、水蒸気賦活により BET 比表面積 1,160m²/g と高い値を示し、賦活未処理状態においても 800m²/g を超す大きな比表面積を有した。

1. はじめに

電界紡糸法によるナノファイバーの製造、およびナノファイバーの炭化技術は現在、繊維分野のみならずエレクトロニクスデバイス分野、自動車関連分野でも非常に注目されており、各市場規模数千億円とも言われ、今後も規模の拡大が見込まれる技術分野である。地元繊維関連中小企業からの新規事業としての問い合わせも非常に多く、注目される分野である。

当センターでは、電界紡糸によるナノファイバー活性炭シートの製造技術に関する研究を進めてきた¹⁾。しかしながら、従来の方法で得られる活性炭シートは、熱収縮特性や強度特性に課題が残っていた。これは、ナノファイバーの製造工程が通常の紡糸工程と異なり、延伸工程を得ていないことによると思われる。延伸工程は、高分子の繊維やフィルムにとって、分子が配向すると共に、配向結晶化と呼ばれる特徴的な結晶化が起こる、重要な工程であり、これによって、材料の強度や寸法安定性などの物性の向上を担っている。

本研究では、取り扱いが簡便なナノファイバー活性炭シートの開発を目指した。具体的には、電界紡糸法によりナノファイバーを作製する際、繊維方向を揃える工程を新規に導入し、その後加熱処理時に延伸工程を導入して強度向上・寸法安定性を付与することで繊維強度の向上を狙った。また、活性炭シートとしての比表面積を保有させることを試みた。

2. 実験方法

2.1 ナノファイバー活性炭シートの製造条件の検討

ナノファイバーシートの作製には電界紡糸装置 ESP-001 (株中部マシン製) を使用し、以下に示す電界紡糸条件¹⁾により行った。

試料	アクリル系繊維
溶媒	ジメチルホルムアミド
印可電圧	15kV
押出量	25 μ l/min
使用針	22G

2.1.1 電界紡糸時における繊維方向制御

上述のナノファイバーシートの作製において、電界紡糸装置のナノファイバー巻取り部であるコレクターの巻取速度を以下の条件で行い、その違いによる繊維配列への影響を検討した。

巻取速度	6m/min, 65 m/min 300m/min, 600m/min
------	--

巻き取り速度の違いによる繊維配列方向性付与について、紡糸状態を走査電子顕微鏡 JSM5310LV(日本電子(株)製)により観察した。

2.1.2 ナノファイバーシートの熱処理条件

電界紡糸により得られたナノファイバーシートについて、活性炭化する効率的な熱処理条件について検討を行った。熱処理条件を以下に示す。

I 室温→10°C/min→300°C(60min)Air

*1 三河繊維技術センター製品開発室 (現産業資材開発室)

*2 三河繊維技術センター製品開発室

*3 三河繊維技術センター産業資材開発室

II 室温→10°C/min→220°C

→5°C/min→320°C(5min)Air

III 室温→10°C/min→220°C

→1°C/min→305°C(600min)Air

IV 室温→7°C/min→800°C(5min)N₂

V 室温→10°C/min→900°C(45minH₂O)N₂

なお、I～IIIは耐炎化、IVは炭素化、Vは賦活化条件である。ナノファイバーシートの物性に大きく影響を与える耐炎化条件において熱重量/示差熱(TG/DTA)分析装置 TG8120(株リガク製)を用い、熱処理によるナノファイバーシートへの影響について、測定した。

2.1.3 ナノファイバーシートの加熱延伸

加熱延伸工程を導入することにより、強度向上および寸法安定性の付与を試みた。一般的なポリアクリルニトリルを前駆体とする炭素繊維製造では耐炎化工程において、繊維を緊張して長さ方向の熱収縮を抑制したり、延伸を行い、弾性率や引張強度を増大させている。

本研究では、ナノファイバーシートの耐炎化処理時に以下のとおり、疑似的な延伸工程を導入することとした。なお、耐炎化処理試験に供したナノファイバーは巻き取り速度 65m/min で作製したものをを用いた。

I 吊下げ式・・・ナノファイバーシートを巻き取り方向がたて方向となるように吊下げ、下端に 2.5kPa のおもりを取りつけた。

II 平置き式・・・ナノファイバーシートを巻き取り方向がたて方向となるようにセラミック板上に置き、上端部と下端部に 2.5kPa のおもりを置いて固定した。

2.2 ナノファイバーシートの特性評価

2.2.1 ナノファイバーシートの強度特性

以下の方法により、電界紡糸、耐炎化、炭化の各処理後におけるナノファイバーシートの引張強度を測定した。なお、引張強度は試験片により厚さが異なるため、破断時にかかる応力 (MPa) で評価した。

試験方法 試験機種類 定速伸長形
試験巾 10mm
つかみ間隔 10mm
引張速度 10mm/min
温湿度 20°C、65%RH

2.2.2 ナノファイバーシートの表面特性

自動比表面積/細孔分布測定装置 BELSORP-mini(日本ベル(株)製)により、液体窒素温度 77K における窒素ガス吸着等温線を測定した。得られたデータより、BET 解析のプロットを作成し、直線性を有する相対圧 0.1 までの範囲から比表面積を算出し、平均細孔直径を求めた。また、MPプロットにより細孔径分布を解析した。

2.2.3 ナノファイバーシートの吸着特性

VOC ガスの 1 つであるトルエンガス吸着特性について耐炎化後、炭化後の試料において評価した。テドラーバッグ(3L)に調製したトルエンガス(8ppm)と試料を封入し、20°C65%RH の環境下に一定時間静置後の残留濃度を検知管により測定した。

試料 23mg

吸着時間 1min、5min、60min、24h、48h

3. 結果及び考察

3.1 電界紡糸時における繊維方向制御

図 1 に巻き取り速度の違いにおけるナノファイバーシートの表面の電子顕微鏡写真を示す。

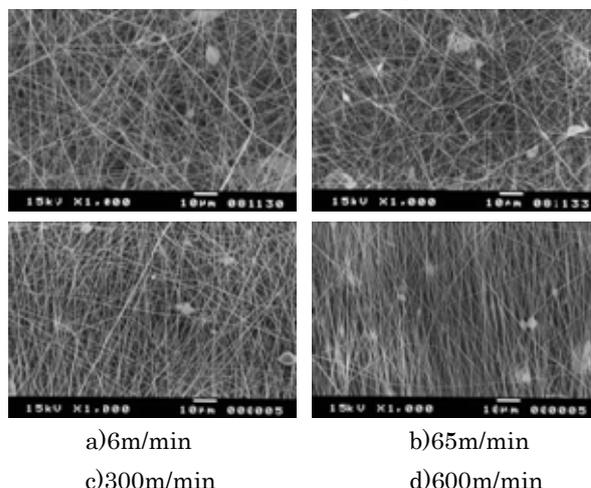


図 1 巻き取り速度の違いによるナノファイバー表面の電子顕微鏡写真

図より、巻き取り速度が 65m/min までは速度による違いは見られなかった。300m/min になると、より多くの繊維が巻き取り方向に並ぶのが確認された。さらに、600m/min に速度を上げると、大部分の繊維が巻き取り方向に並ぶのが確認できた。これにより、ナノファイバーの方向性はコレクターの巻き取り速度に依存することが分かった。しかしながら、繊維径については何れの場合についても約 200nm と、速度による影響は見られなかった。

3.2 ナノファイバーシートの熱処理

2.1.2 表記の I の条件における TG/DTA 分析の結果、250°Cを超えたあたりで激しい発熱反応が見られ、これは発火により燃焼したものと示唆された。220°Cから 300°Cまで 5°C/min、1°C/min で分析したところ、激しい発熱反応は見られず、順調に耐炎化が進んでいるのが示唆された。また、各条件における収率は、耐炎化後において II III の条件とも 75%、炭化後 23%であった。また、図 2 に各処理後における電子顕微鏡写真を示す。顕微鏡写真では、電界紡糸後、耐炎化後、炭化後に明確な違いは認

められなかった。しかしながら、賦活処理後においては繊維形状がシャープでなくなり、空隙の部分（写真の黒い部分）が増加するのが観察された。

さらに、画像処理により繊維径を算出したところ電界紡糸後、耐炭化後、炭素化後には 200-300nm、賦活後には約 90nm となり、賦活処理により大幅に細径化される事が分かった。

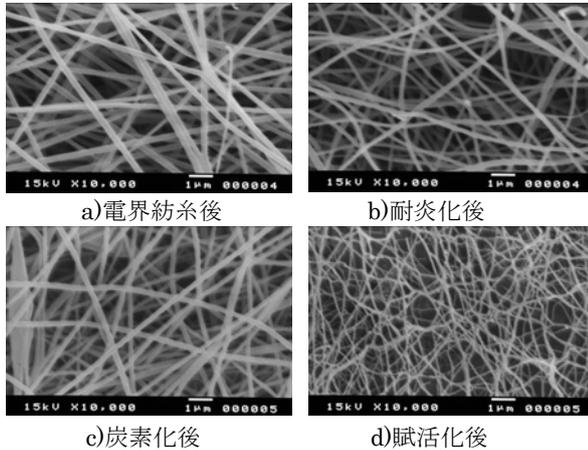


図2 各処理後におけるナノファイバー表面の電子顕微鏡写真

3.3 ナノファイバーシートの物性

図3に巻き取り速度に対する引張強さを示す。

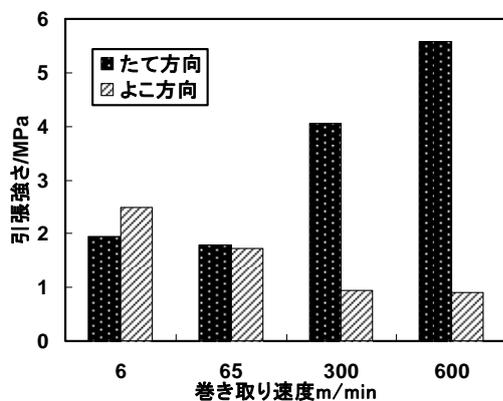


図3 巻き取り速度の違いによる引張強さ

図より、巻き取り速度が 65m/min までは速度による依存は見られず、一定の速度以上では 300m/min、600m/min と速くなるのに伴い、たて方向の引張強さが大きくなるのが分かる。一方、よこ方向の引張強さは速度の増加に伴い減少し、異方性が発現することが分かる。これは、図1の電子顕微鏡写真で見られるように、巻き取り速度が大きくなると、巻き取り方向、つまりたて方向に並ぶ繊維が多くなり、よこ方向に並ぶ繊維が減少することによる。たて方向の引張強さが著しく増大するのに対し、よこ方向の減少は緩慢であった。これは、ナノファイバーシートを何重にも積層して作製していることに起因し、よこ方向に捕集されたファイバーが、たて方向に並んだ繊維の橋渡しをして、不織布状となっ

ているためと考えられる。

図4に巻き取り速度 65m/min でナノファイバーを作製し、その後耐炭化処理した試料について、その条件の違いにおける引張強さを示す。

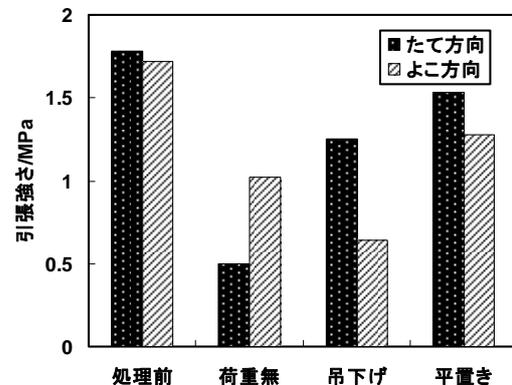


図4 耐炭化条件の違いにおける引張強さ

図より、荷重をかけずに耐炭化を行うとたてよこ方向とも著しく強度が減少することが分かる。一方、巻き取り方向に荷重がかかるよう、おもりを吊り下げ的方式と、試料を平置きし、巻き取り方向がたて方向となるようにして上端部と下端部を固定し荷重をかけた方式にて、耐炭化を行った場合、引張強度が減少するのが抑えられた。特に後者の方式において荷重をかけた場合は、荷重をかけなかった場合と比べてたて方向 90%よこ方向 30%の引張強度の向上が認められ、処理前の引張強度に比べて大きく改善でき、元の強度のたて方向 90%よこ方向 70%を保持することができた。これらのことから、耐炭化時に適切な荷重をかけることは強度保持に効果的であることが分かった。

次に、巻き取り速度 600m/min で作製したナノファイバーについて、各熱処理後における引張強さを図5に示す。

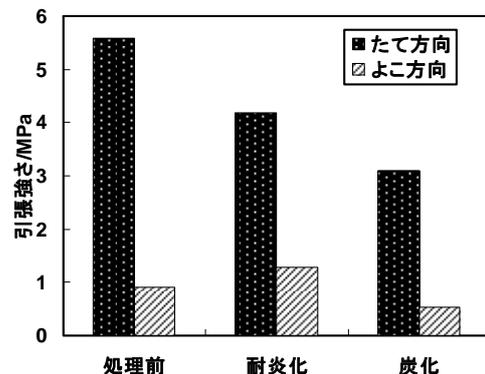


図5 各熱処理後における引張強さ

図より、熱処理に伴い、引張強さが減少することが分かる。前述のとおり、耐炭化時には適切な荷重をかけることで引張強度の減少を抑制できた。一方、炭化時の減少を食い止めるため、荷重をかけることを試みたが、荷重をかけると割れが生じるため、荷重をかけることがで

きず、たて・よこ方向とも元の強度の 50%まで減少した。また、耐炭化時に荷重をかけた場合とかけなかった場合、炭化後の収率はほぼ等しかったものの寸法変化率は 5~10%改善できた。

なお、賦活処理後は試料が非常に繊細となり、引張試験は不可能であった。

3.4 ナノファイバーシートの表面特性

表 1 に BET 解析のプロットから、算出した比表面積および平均細孔直径を示す。

表 1 BET 解析による比表面積および平均細孔直径

ナノファイバー 処理条件	比表面積 (m^2/g)	平均細孔直径 (nm)
耐炭化後	10.3	12.8
炭化後	800	1.97
賦活後	1,160	2.88

表に示したとおり、BET 比表面積は賦活前の炭化時においても $800 \text{ m}^2/\text{g}$ と比較的高い値を示すことが分かった。比表面積は、賦活処理により増大し、目標値 $1,200 \text{ m}^2/\text{g}$ に近似した結果となった。細孔分布についてはマイクロ孔、メソ孔とも炭化時より増加した。特にマイクロ孔に値する数値は大きく増加した。炭化時、賦活時におけるマイクロ孔の MP 解析プロットを 図 6 に示す。

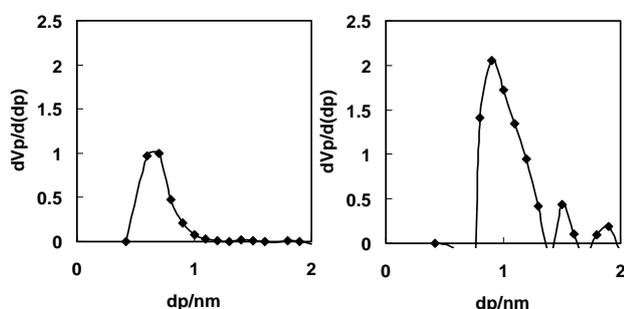


図 6 MP 解析による細孔分布 (マイクロ孔)

前項表面観察より、孔の存在は確認できていないため、積層されたナノファイバーの空隙が疑似細孔として検出されたものとする。また、前項平均繊維径の結果より、炭化時より賦活時において繊維径が約 50%減少していることからナノファイバーの空隙増大による、比表面積増大、マイクロ孔、メソ孔に値する疑似細孔の増加が起こったと考えられる。

3.5 ナノファイバーシートの吸着特性

図 7 に耐炭化後および炭化後ナノファイバーシートを一定濃度のトルエンと封入した時の吸着時間におけるトルエン残留濃度を示す。

耐炭化後の試料は 48h 経過しても、残留濃度に殆ど変化は見られなかった。

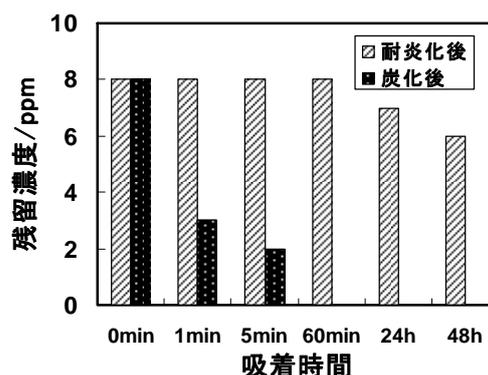


図 7 吸着時間に対するトルエン残留濃度

一方、炭化後の試料においては吸着時間 1 分から高い吸着性を示し、静置を続けても、トルエンガスの脱着は見られなかった。これは、上述 3.4 の表面特性の結果から、炭化時において高い比表面積を有すること、ナノファイバーが積層した状態が、トルエンガスを捕捉するのに丁度良い大きさとなったため、高い吸着能が得られたと思われる。

4. 結び

これまでより取扱に優れた、ナノファイバー活性炭シートの開発を目指し、以下の結果が得られた。

- (1) 電界紡糸時における巻取速度を高速化することで、ナノファイバーシートの繊維に方向性を付与することができ、それによりたて方向の強度を向上できた。
- (2) ナノファイバーシートの強度保持について検討した結果、耐炭化時に、適切な荷重をかけることにより、荷重をかけなかった場合と比べてたて方向 90%よこ方向 30%の引張強度の向上が認められた。これにより処理前の引張強度に比べて大きく改善できた。
- (3) 耐炭化時に適切な荷重をかけることで、炭化後における寸法変化率を 5~10%改善できた。
- (4) 炭化処理後ナノファイバーシートは、BET 比表面積 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ と比較的高い値を示すことが分かった。さらに、賦活処理後において、繊維径の細径化による疑似細孔の増大から比表面積は、さらに増大し $1,160 \text{ m}^2/\text{g}$ を示した。

参考文献

- 1) 佐藤、橋村、島上: 愛知県産業技術研究所研究報告, 7, 140 (2008)

付記

本研究の一部は、「独立行政法人科学技術振興機構 平成 23 年度研究成果展開事業研究成果最適展開支援プログラム (A-STEP) フィージビリティスタディ【FS】ステージ 探索タイプ」により行った。