

研究ノート

ナノファイバーの細孔構造・表面状態の制御

松田喜樹*1、中西裕紀*1、渡邊竜也*1、吉田清宏*1

Control of Pore Structure and Surface Condition of Nanofibers

Yoshiki MATSUDA*1, Yuuki NAKANISHI*1, Tatsuya WATANABE*1
and Kiyohiro YOSHIDA*1

Mikawa Textile Research Center*1

三河繊維技術センター保有技術の多孔質カーボンナノファイバーの作製について、担持粒子をこれまでの金属ナノ粒子からより大きな酸化ナノ粒子へと対応させるべく、より大きなナノシリカ粒子を鋳型として、多孔質カーボンナノファイバーの作製を試みた。作製試料についてのガス吸着法、電子顕微鏡観察の結果から、これまでの 5nm より大きい 45nm 鋳型粒子を用いた場合の、細孔構造制御の可能性が示された。

1. はじめに

三河繊維技術センターでは、電界紡糸法を用いて多孔質カーボンナノファイバーの開発を行ってきた^{1,2)}。この多孔質カーボンナノファイバーは、紡糸液に鋳型となるシリカナノ粒子を混ぜて電界紡糸を行い、作製したナノファイバーを熱処理し粒子を除去し細孔を形成させる、いわゆる鋳型法を用いて作製した。この多孔質カーボンナノファイバーは触媒用途を目的として開発しており、数 nm の金属ナノ粒子を担持させるため、対応する細孔を形成する元となる、鋳型粒子の径を 5nm とし作製した³⁾。しかしながら、触媒として金属ナノ粒子に変えて金属酸化物を用いた場合、その径が数十 nm となるため、粒子径約 5nm の鋳型粒子で作製した多孔体の細孔では金属酸化物を担持できない可能性がある。このため、鋳型として用いるナノシリカ粒子の粒径を変えて、多孔体の構造が制御できるかどうか可能性を検討した。

2. 実験方法

2.1 ナノシリカ粒子分散液

ナノシリカ粒子は、日産化学(株)製のナノシリカ粒子水分散液スノーテックス 30L(Na で安定化されたシリカゾル、SiO₂20%、平均粒子径 45nm、pH9.5~11)を原料とし、ポリアクリロニトリル(PAN)が析出しないよう溶媒を水から N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)へ置換し調製した。原料の水分散液に DMF を添加し、エバポレーターを用いて水を除去することで溶媒を DMF に置換した。(両者は共沸化合物を作らない)

2.2 カーボンナノファイバーの作製

2.2.1 電界紡糸法による作製

ナノファイバーの作製には、(株)メック製電界紡糸装置 NANON-03 を使用した。紡糸液は、2.1 の手順で作製したナノシリカ粒子分散液を、PAN の DMF 溶液へ加えることで調製した。紡糸条件を表 1 に示す。

表 1 電界紡糸条件

紡糸液原料・濃度	PAN 5wt%
紡糸液溶媒	DMF
ナノシリカ粒子濃度	5wt%
温湿度設定	40°C、15%RH
印加電圧	28kV
ノズル・バレル間距離	130cm
紡糸液押出速度	1.5mL/h
バレル回転速度	100rpm
使用針	武蔵エンジニアリング(株)製
使用針サイズ	22G(内径 0.41mm)

2.2.2 熱処理及びアルカリ処理

得られたナノファイバーを熱処理により耐炎化、炭化を行った。処理条件は電気炉で 230°C 8 時間処理し、冷却後脱気した状態で 600°C まで 4 時間で昇温し、1 時間保持し冷却した。熱処理後、得られたカーボンナノファイバーを 80°C の 10wt% 水酸化ナトリウム水溶液中で 5 時間攪拌して、脱シリカを行った。その後、処理液をろ過し、水洗後、10wt% 酢酸にて洗浄、さらに水洗し pH 試験紙にて中和を確認した後、残渣を乾燥した。

2.3 評価

*1 三河繊維技術センター 産業資材開発室

2.3.1 電子顕微鏡観察

形態観察は走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製、JSM-6010 PLUS/LA)を用いて行った。

2.3.2 細孔分布測定

細孔分布については、マイクロトラック・ベル(株)製の BELSORP-mini II を用い、ガス吸着法により得られた吸脱着等温線の BJH 法による解析から求めた。

3. 実験結果及び考察

作製した多孔質カーボンナノファイバーの、ガス吸着法により測定した吸脱着等温線を **図 1** に示す。この吸脱着等温線にはヒステリシスが見られ、2nm から 50nm のメソ細孔構造を示唆している⁴⁾。

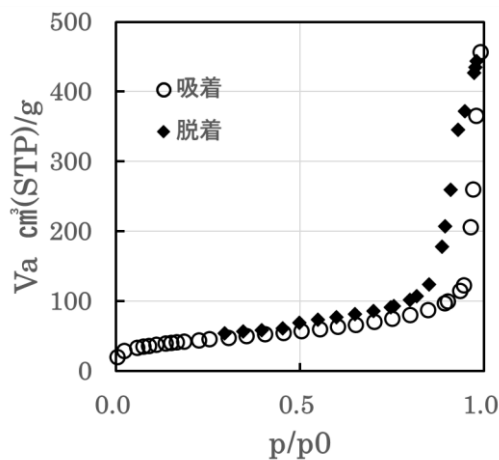


図 1 吸脱着等温線

試料の吸脱着等温線から BJH 法により解析された細孔分布曲線を **図 2** に示す。グラフの横軸は細孔の半径を示している。半径では 22.5nm、直径では 45nm 付近および 60nm 付近に大きなピークが見られた。

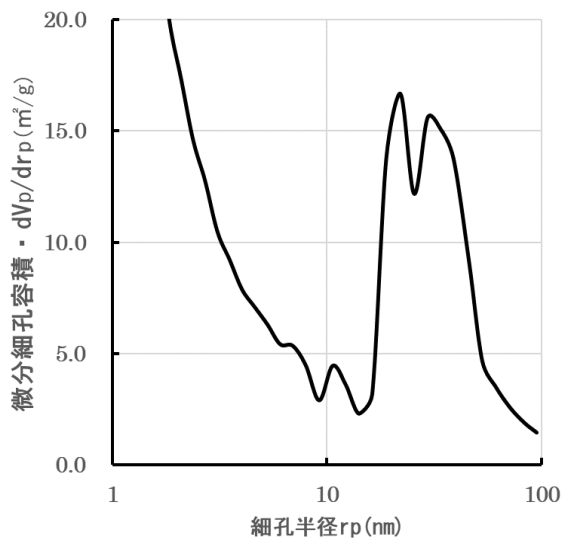


図 2 細孔分布

前者は原料鑄型の大きさと同程度であり、鑄型に対応した細孔が形成されたと考えられる。後者のピークは不明であるが、粒子が一部凝集していることが考えられる。

この結果から、より鑄型粒子の分散を向上させることにより、鑄型として用いるナノシリカ粒子の粒径に合わせて、細孔構造制御が可能と考えられる。

試料の電子顕微鏡写真を **図 3** に示す。繊維径 200nm 程度のナノファイバー表面に、円形の窪みが多数観察された。窪みの大きさは数十~100nm 程度で、細孔分布解析の結果と矛盾はなく、この窪みが鑄型により形成された細孔と考えられる。

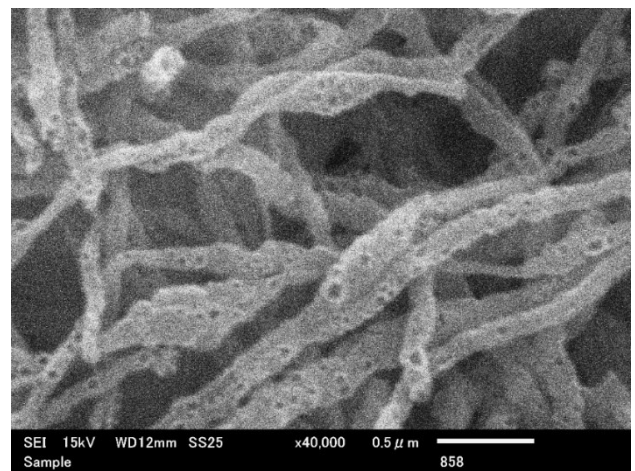


図 3 電子顕微鏡写真

4. 結び

三河繊維技術センター保有技術の多孔質カーボンナノファイバーの作製法について、担持粒子を従来の金属ナノ粒子以上の大きさの酸化ナノ粒子へと対応させるべく、より大きなナノシリカ粒子を鑄型として、多孔質カーボンナノファイバーの作製を試みた。吸脱着等温線から BJH 法により解析した細孔分布では、鑄型に対応した 45nm にピークが見られた。また、走査型電子顕微鏡の観察像では同じスケールの窪みが多数観察された。鑄型より若干大きな細孔も形成されてはいるが、さらに鑄型粒子分散を向上させるなどによって、細孔構造を制御できる可能性が示された。

文献

- 1) 行木啓記, 小林孝行: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **9**, 98(2020)
- 2) 行木啓記: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **10**, 132(2021)
- 3) 犬飼直樹: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **10**, 24(2021)
- 4) JIS Z8831: 粉体(固体)の細孔径分布及び細孔特性