

研究ノート

電池系材料への応用に向けた鋳型法多孔質ナノファイバーの作製

松田喜樹^{*1}、村瀬晴紀^{*1}、中西裕紀^{*1}、犬飼直樹^{*2}Preparation of Porous Nanofiber by Molding Method
for Application to Cell MaterialsYoshiki MATSUDA^{*1}, Haruki MURASE^{*1}, Yuuki NAKANISHI^{*1}
and Naoki INUKAI^{*2}Mikawa Textile Research Center^{*1} Industrial Research Center^{*2}

ナノシリカ粒子分散液を鋳型として、鋳型法にて電界紡糸で多孔質のカーボンナノファイバーを作製した。電池系材料への応用を考えた場合、粒径の大きい酸化物触媒の保持に寄与するため、比較的大きい細孔の形成が求められる。比較的大きい粒径の鋳型を用いることにより、鋳型の径の大きさに相当した細孔の形成が認められた。電池系材料への応用の可能性が広がった。

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燃料電池触媒担体用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)}。多孔質カーボンナノファイバーは、紡糸液に鋳型となる無機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などして粒子を除去して作製する³⁾。

無機粒子としてシリカを用い、塩基性シリカ水分散液を原料としたシリカの N,N'-ジメチルホルムアミド(キシダ化学(株)製、以下 DMF)分散液を用いて多孔質カーボンナノファイバーの作製を試みた。触媒として金属酸化物を用いた場合、その粒子径が数十 nm であるため、鋳型として用いるシリカの粒径を大きくして多孔体を作製し、電気化学キャパシタの電極への応用の可能性を検討した。

2. 実験方法

2.1 シリカ無機粒子

鋳型として、日産化学(株)製の塩基性シリカ水分散液のスノーテックス 30L(平均粒径 45nm)を用いた。エバポレーターにて分散液を DMF に溶媒置換してシリカの DMF 分散液を調製した。

2.2 電界紡糸法によるカーボンナノファイバーの作製

多孔質カーボンナノファイバーの作製手順を図 1 に示す。カーボン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、ポリアクリロニトリル(Sigma-Aldrich 社製、以下 PAN)を DMF に溶解し、鋳型液としてシリカの DMF 分散液を

加え調製した。紡糸条件を表 1 に示す。

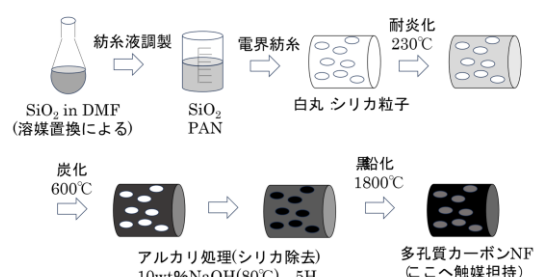


図 1 多孔質カーボンナノファイバーの作製

表 1 電界紡糸条件

紡糸液原料	PAN
PAN 濃度	5wt%
紡糸液溶媒	DMF
シリカ濃度	5wt%
温湿度設定	40℃、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 25G(内径 0.25mm)

熱処理には電気炉で 230℃、8 時間処理(耐炎化)し、その後炭化炉で脱気して窒素雰囲気中で 600℃まで 4 時間で昇温し、1 時間保持(炭化)した。その後、得られたカーボンナノファイバーを 80℃の 10wt%水酸化ナトリ

^{*1} 三河繊維技術センター 産業資材開発室 ^{*2} 産業技術センター 化学材料室

ウム水溶液中で5時間攪拌してアルカリ処理した。処理後、液をろ過し、残渣を乾燥した。その後、窒素雰囲気中にて1800℃で1時間の熱処理(黒鉛化)を行った。

2.3 評価

2.3.1 電子顕微鏡観察

アルカリ処理後のカーボンナノファイバーの形態観察は、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。また、黒鉛化後のカーボンナノファイバーの形態観察は、電界放出型分析走査電子顕微鏡(日本電子(株)製 JSM-IT710HR)にて行った。

2.3.2 細孔分布測定

アルカリ処理後のカーボンナノファイバーについて、細孔分布測定を行った。マイクロトラック・ベル(株)製の BELSORP-mini II にて、ガス吸着法により得られた吸脱着等温線から BJH 法を用いて解析して求めた。

3. 実験結果及び考察

3.1 電子顕微鏡観察

アルカリ処理後のカーボンナノファイバーの電子顕微鏡写真を図2に示す。金蒸着はしているものの、高倍率のため明瞭な画像は得られなかったが、大きさが数十nmの細孔が確認された。

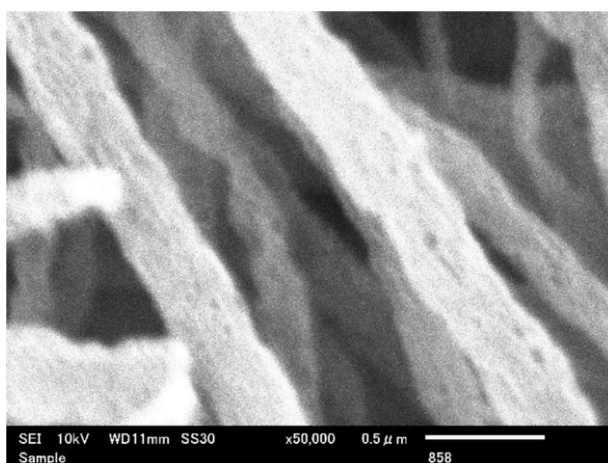


図2 アルカリ処理後のカーボンナノファイバーの電子顕微鏡写真

黒鉛化処理後のカーボンナノファイバーについて、電子顕微鏡写真を図3に示す。鑄型の大きさに相当するおよそ50nmほどの細孔が多数あることが確認された。

3.2 細孔分布測定

アルカリ処理後のカーボンナノファイバーの細孔分布を測定した結果を図4に示す。鑄型の平均径45nm付近にピークが見られた。粒子の凝集は少ないものと見られる。

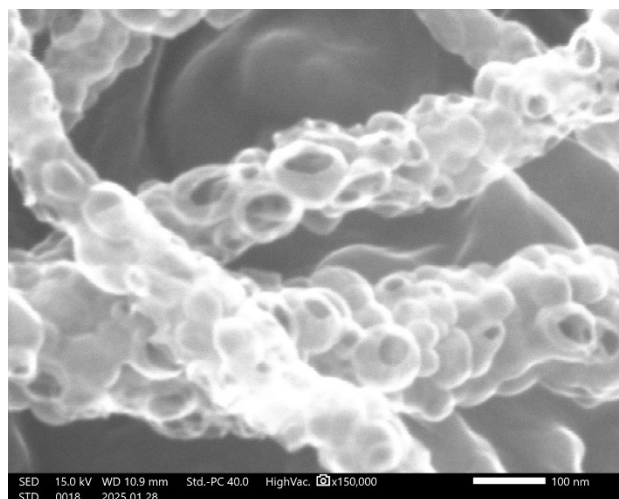


図3 黒鉛化処理後のカーボンナノファイバーの電子顕微鏡写真

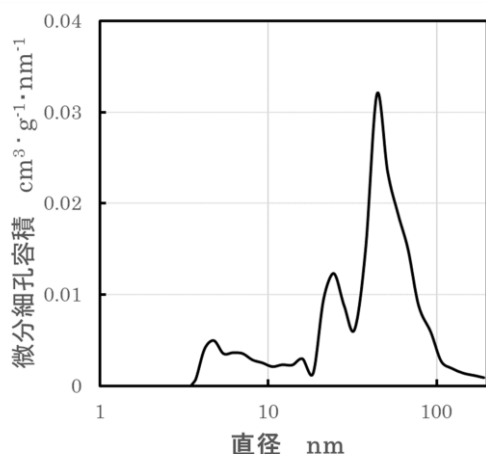


図4 アルカリ処理後のカーボンナノファイバーの細孔分布測定結果

4. 結び

本研究の結果は、以下のとおりである。

- (1) 鑄型に近い大きさの細孔が確認でき、細孔構造制御の可能性を示すことができた。
- (2) 電池材料として利用できる可能性が広がった。

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)