科学研究費助成事業

研究成果報告書



平成 26 年 6月 13日現在

機関番号: 3 2 6 7 8
研究種目:基盤研究(C)
研究期間: 2011~2013
課題番号: 2 3 5 6 0 8 0 6
研究課題名(和文)安価な新規高結晶性カーボンナノファイバーの調製と評価
研究課題名(英文)Preparation of inexpensive new carbon nanofibers with high crystallinity, and their characterization
研究代表者
鏑木 裕(KABURAGI, Yutaka)
東京都市大学・工学部・教授
研究者番号:90061572
交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 4,100,000 円 、(間接経費) 1,230,000 円

研究成果の概要(和文):セルロース固体は難黒鉛化性炭素前駆体であるが、表面から100 nm程度は単純高温処理によ リ黒鉛化する(表面効果)。直径が100 nm程度以下のセルロースナノファイバー(Cel-NF)の場合、高温処理時の表面 効果が全体に及び高結晶性カーボンナノファイバー(Car-NF)が調製できると予想した。バクテリアセルロースなどか ら分散方法や調製方法に留意して種々のCel-NF集合体を調製し、炭素化・高温処理によりCar-NFを得た。高分散した直 径50 nm程度のCel-NFからは結晶性Car-NFが得られた。Cel-NFから調製される高結晶性Car-NFは低環境負荷で安価なた め種々の応用が期待される。

研究成果の概要(英文):Only skin regions with about 100 nm thick of bulk cellulose are graphitized by a s imple heat treatment at high temperatures (skin effect) though they are precursors of nongraphitizing carb on. In the case of cellulose nanofibers (Cel-NFs) with about 100 nm thick or less, highly crystallized ca rbon nanofibers (Car-NFs) should be prepared by the high temperature heat treatment because the skin effect t is expected to reach the center of each Car-NF. The Cel-NF aggregates were obtained from nanocellulose such as bacteria cellulose through careful dispersion in solutions and extraction, and Car-NFs were prepared from the aggregates by carbonization and heat treatments at high temperature. The crystallized Car-NFs were obtained from the highly dispersed Cel-NFs with about 50 nm thick by the high temperature heat treat treat ments. The highly crystallized Car-NFs prepared from Cel-NFs will be applied to many fields because of in expensive and environment friendly.

研究分野:工学

科研費の分科・細目: 材料工学・無機材料・物性

キーワード: バイオセルロース アニマルセルロース セルロースナノファイバー 分散処理 カーボンナノファー バー 高温処理 グラファイトナノファイバー

1. 研究開始当初の背景

高結晶性のカーボンナノファイバー (Car-NF) はCVD法により量産されている。 また近年、ポリマーブレンド法によっても得 られることが報告され、量産化の研究が行わ れた。しかし、どちらの場合もコストの低減 には限界があった。一方、セルロースナノフ ァイバー(Cel-NF) が低コストで量産されて おり、Cel-NFを炭素化、単純高温処理するこ とにより新規の高結晶性CNFが得られれば、 環境負荷やコスト面で優れた製品が得られ ると考えられた。しかし、セルロースなどの 熱硬化性高分子を熱処理して得られる炭素 材料は難黒鉛化性炭素として知られており、 Cel-NFの単純高温処理により高結晶性 Car-NFを得る発想は無かった。一方、研究代 表者らは難黒鉛化性炭素繊維においても、高 温処理により表面に厚さ100~300 nm程度の 黒鉛層状組織が形成されることを見出した。 そこで、直径が100 nm程度以下のCel-NFの場 合、高温処理時の表面効果が内部まで及び、 全体が黒鉛化して高結晶性Car-NFが調製で きる可能性があった。

2. 研究の目的

高結晶性 Car-NF は電気伝導性、熱伝導性、 機械的特性に優れ、電導材料、放熱素材、強 度補完材料として大きな市場を開拓するこ とが期待される。本研究では、単純な製法で、 直径が数十~百 nm 程度の安価な高結晶性 Car-NF を、環境負荷が小さい天然由来の Cel-NF から調製することを目的とした。そ れを可能にするためには、前述した「Cel-NF においては表面の効果が顕著に表れ、Cel-NF 全体が黒鉛化する可能性」について検証する 必要がある。そこで、由来の異なる3種類の Cel-NF、および Cel-NF からの Car-NF と同 様、難黒鉛化性炭素であるフェノール系カー ボンナノファイバー(FCNF)についても、単 純高温処理による黒鉛化挙動を検討した。

3. 研究の方法

Cel-NFとして、(1) 植物系のセルロースミ クロフィブリルを機械的に破砕して得られ る市販のセルロースナノフィブリル (Plant-Paste)、(2) ナタデココから得られるバクテ リアナノセルロース集合体 (Bact-Or)、(3) 産 業廃棄物である真ホヤの被のうから不純物 を除去して得られる高結晶性のアニマルナ ノセルロース集合体 (Ani-Or)、を用いた。

Cel-NF 同士の癒着を防ぐため、各試料を エタノール(Et) あるいは蒸留水(H₂O)中で超 音波処理後、長時間攪拌、真空濾過、乾燥処 理をしてシート状の Cel-NF 集合体を得た (Plant-Et および Plant-H₂O、Bact-Et および Bact-H₂O、そして Ani-H₂O-Sheet)。また、 Ani-Or 0.75g あるいは 0.30g をそれぞれ 100cc の蒸留水、エタノール 10%+蒸留水 90% (Et+ H₂O) 混合液あるいは t ーブチルアルコール (tB) に入れ、長時間ホモジナイザー処理を 行った後、攪拌し、真空凍結乾燥(FD)した (Ani-0.75H₂O-FD, Ani-0.75E+H₂O-FD, Ani-0.3Et+H₂O-FD, Ani-0.75tB-FD, Ani-0.3tB-FD)。

これらの各種 Cel-NF シートは炭素化後、 2400~3200℃ で熱処理した。熱処理試料は Bact-Et-3000 のように熱処理温度を付けて試 料名とした。また真空凍結乾燥した試料は炭 素化後、3100℃で熱処理した。

比較のため FCNF は市販品を用い、FCNF を賦活した活性炭素ナノファイバーFACNF も使用した。FACNF の比表面積は 2330 m²/g、 細孔容量は 0.968 cc/g であり、それぞれ FCNF の 3 倍以上の値を示した。FCNF および FACNF を 900℃処理後、3000℃および 3200℃ で高温処理した。

これらの熱処理試料について走査電子顕 微鏡(SEM)および透過電子顕微鏡(TEM) 観察を行い、またX線回折(XRD)測定を行 った。シート状試料については直流4端子法 で電気抵抗率を測定した。

4. 研究成果

(1) セルロースナノファイバー

得られた各種 Cel-NF についての X 線光電 子分光およびフーリエ変換赤外分光測定に より、これらのナノファイバーが純粋なセル ロースであることを確認した。また XRD 測 定から結晶完全性の順は Ani-Et > Bact-Et > Plant-Et で Ani-Et と Bact-Et の結晶完全性は高 かった。

図1にバクテリアナノセルロース Bact-Or そのエタノール分散処理試料 Bact-Et および それらの3100^C処理試料のSEM 像を示す。 Bact-Or ではナノファイバー同士が癒着して いるが Bact-Et では1本1本が識別できた(図 1 (a), (b))。ナノファイバーの分離の程度は Bact-Et>Bact-H₂O>Bact-Or の順で、単独の ナノファイバーの太さは約30~60 nm であっ た。バクテリアナノセルロースと同様、植物 系セルロースナノフィブリルの分離の程度 は Plant-Et>Plant-H₂O>Plant-Paste の順であ り、太さは不均一で、約30~300 nm であっ た。アニマルナノセルロースにおいても分離 の程度は同様で、Ani-Or > Ani-H₂O-Sheet で あり、太さは約10~50 nm であった。

(2) セルロースナノファイバーの高温処理 と組織、構造

Bact-NT-3100 および Bact-H₂O-3100 では 図 1 (c), (d) に示すように高温処理によりナ ノファイバー同士が凝集し、単独の Car-NF の形状が確認できず、Bact-Et-3100 において



図1 バクテリアナノセルロースの SEM 写 真。 Bact-Or (a), Bact-Et (b), Bact-Or-3100 (c), Bact -Et-3100 (d).

も独立したナノファイバーは確認できなかった。シート状のためナノファイバー同士が 強く接触し、炭素化・高温処理の過程で凝集 したと考えられる。Cel-Et-3000、Cel-H₂O-3000 および Ani-H₂O-Sheet-3000 においても SEM 像からはナノファイバーの形状が確認でき なかった。

Bact-Or-3100 は典型的な高温処理した乱層 構造炭素の XRD プロファイルを示した。一 方、全ての Bact-Et・Bact-H₂O 熱処理シート には黒鉛構造に起因する 100, 101 のピーク分 離と 112 回折ピークが見られたが、 Bact-Et-3100 と-3200 を除いて乱層構造 10 ピ ークも測定された。高温処理により表面黒鉛 化による構造改善が進行したが、乱層構造成 分も残留することが分かった。また 102 回折 ピークが全ての Bact-Et および Bact-H₂O 熱処 理シートに見出された。ナノセルロースがリ ボン状であるとして、セルロース結晶子がリ ボン内で配向し、そのため結果として得られ る炭素シートの炭素結晶子もシート面に対 して何らかの配向を持つと考えられる。

図2に炭素層面間隔 d_{002} の熱処理温度(HTT) 依存を示す。図には易黒鉛化性炭素の例とし てVGCFについての d_{002} のHTT依存を示す。 HTTの上昇と共にBact-EtおよびBact-H₂O熱 処理シートの d_{002} は単調減少した。黒鉛化性 はBact-Et>Bact-H₂Oであることが分かる。 一方、Bact-Or-3100の d_{002} はこの試料が乱層 構造炭素であることを示している。エタノー ル中あるいは蒸留水中で攪拌しCel-NFの分 離を良くすることで構造改善が進展したこ とが分かる。しかし、黒鉛化の進展はVGCF と比較するとかなり劣った。

図3に Bact-Et-3100 の TEM 像を示す。図 2の SEM 像からは繊維状の組織は観察され なかったが、TEM 像からは繊維(リボン)状 のナノ組織が観察された。しかし、均質では



図2 Bact-Et, Bact-H₂O および Bact-Or-3100 における炭素層面間隔 *d*₀₀₂ の熱処理温度 (HTT) 依存. VGCF における *d*₀₀₂ の HTT 依存を比較のために示す.



図3 Bact-Et-3100 の TEM 像.

なく炭素層面積層組織が発達した部分もあ るが(図3(b))、乱層構造部分も見出され、 XRD測定により得られた*d*₀₀₂値がVGCFより 大きいのはバクテリアナノセルロース炭素 化試料の高温処理時の不均一黒鉛化による ためと考えられる。調製したシート状 Cel-NF 集合体における Cel-NF 自体の不均 一性や攪拌の際の分離の不十分さ、シート状 であることが影響していると思われる。

Bact-NT-3100 と同様に Plant-Paste-3100 も高温処理した乱層構造炭素に典型的 な XRD プロファイルを示した。また Cel-Et-3200 および Plant-H₂O-3200 において も XRD プロファイルには 100, 101 ピークに 加えて 10 ピークが見られ、002 回折線もわ ずかに非対称になった。セルロースナノフィ ブリルの直径が不均一であり、バクテリアナ ノセルロースより太いことが原因と考えら れ、またセルロースナノフィブリルの結晶性 がバクテリアナノセルロースより劣ること も一因と思われる。

図4に植物系セルロースナノフィブリル 各熱処理試料について、*d*002 の HTT 依存を バクテリアナノセルロース熱処理試料の結



図4 植物系セルロースナノフィブリル 熱処理試料における *d*002 の HTT 依存。比 較のためバクテリアナノセルロース熱処 理試料の結果を示す.

果と比較して示す。バクテリアナノセルロー スと同様にHTTの上昇と共にdoo2 は減少す るがバクテリアナノセルロースの場合より も値が常に大きく、黒鉛化性はバクテリアナ ノセルロース熱処理試料よりも劣ることが 分かる。Plant-Et-3100のTEM像においてもSEM 観察では見られなかった繊維状ナノ組織が 観察された。しかし、Bact-Et-3100と同様、 均質では無く炭素層面組織が良く発達した 部分もあるが、乱層構造の部分や非晶質と思 われる部分も観測され、XRDの結果と良く対 応した。

Bact-Et, Bact-H₂O および Plant-Et, Plant -H₂O シートの高温処理試料の電気抵抗率 ρ はXRD 測定結果と良く対応した。すなわち、 同じ HTT であればバクテリアナノセルロー ス系の方が植物ナノセルロース系より ρ の 値は小さく、またエタノール処理したシート から調製した方が蒸留水処理から調製した 場合より ρ の値は小さくなった。そして Bact-Et-3200 では VGCF とほぼ同じ ρ の値 が得られた。難黒鉛化性炭素前駆体である Cel-NF からでも市販の VGCF に匹敵する ρ のグラファイトナノファイバーシートが得 られることは興味深い。

アニマルナノセルロース分散溶液を真空 凍結乾燥して得られた綿状試料 Ani-0.75Et+ H₂O-FD および Ani-0.75tB-FD と、それらの 3100[°]C処理試料 Ani-0.75Et+H₂O-FD3100 お よび Ani-0.75-tB-FD3100 の SEM 像を図5に 示す。真空凍結乾燥により得られた綿状試料 (図5(a), (b))の場合は独立したナノファイバ ーが3次元的に集合しており、3100[°]C処理に よってもその形態・組織は大きくは変わらな かった(図5(c), (d))。Ani-0.75tB-FD において はナノファイバーが極端に屈曲した形状に なり(図5(b))、高温処理により屈曲がさらに 著しくなったが(図5(d))、XRD 測定からは tB 処理によりセルロースの結晶性は変化しな いことが確認された。図5 (a), (b)より Cel-NF の太さは約 10~50 nm であった。高 温処理後もそれほど細くなっていない。



図5Ani-0.75Et+H₂O-FD (a)およびAni-0.75 tB-FD (b) と、それらの 3100℃処理試料 Ani-0.75Et+H₂O-FD-3100 (c) および Ani-0.75-tB-FD3100 (d) の SEM 像.



図6 3100℃ 処理アニマルナノセルロ ース各試料のX線回折プロファイル.

図6に 3100℃処理アニマルナノセルロー ス各試料の XRD プロファイルを示す。 Ani-Or-3100 は他のナノセルロース試料にお ける場合と同様、高温処理した乱層構造炭素 に特徴的な回折プロファイルを示した。 Ani-H₂O-Sheet-3100 においてもあまり構造改 善は見られなかった。シート調製前の蒸留水 中での攪拌が不十分であった可能性が高い。 Ani-0.3H2O-FD-3100 では 100 と 101 の分離お よび112回折線が測定され、構造改善が進行 したことが分かる。Ani-0.75Et+H₂O-FD-3100 および-0.3Et+H2O-FD-3100は黒鉛化がかなり 進行したことを示し、また Ani-0.75Et+H2O -FD-3100 は炭素層面に強い配向性があるこ とが分かる。得られた独立したナノファイバ ーがリボン状の形状を持つ可能性が高い。一 方、Ani-0.75tB-FD-3100 および-0.3tB-FD-3100 は微小な一部分のみが黒鉛化し(鋭いピー ク)、多くの部分は乱層構造あるいは非晶質 であることが示された(非常にブロードなピ ーク)。原因として図5(d) に示した Car-NF のナノオーダーでの極端に屈曲した形状が 炭素層面の発達を阻害したことが考えられ る。 d₀₀₂ および結晶子厚み L_c の値から Ani-Et+H2O-FD3100 は Bact-Et-Sheet-3100 と同程 度の結晶性であることが分かった。構造改善 の進行の度合は Ani-Et+H2O-FD > Ani-H2O-FD>Ani-H2O-Sheet>Ani-Or>Ani-tB-FD の順 であった。アニマルナノセルロース以外の試 料の真空凍結乾燥を行っていないので単純 な比較は出来ないが、アニマルナノセルロー スを Et+H₂O 中で攪拌し、真空凍結乾燥を行 うことで独立したグラファイトナノファイ バーが得られることが分かった。

(3) フェノール系カーボンナノファイバー の高温処理と組織・構造

FACNF および 3100°C 処理 FCNF と FACNF の SEM 像を図7(a) - (c) に、3100°C 処理 FACNF における微粒子の拡大 TEM 像を図7 (d) に示す。SEM 観察から FCNF および FACNF には炭素粒子は見られず、繊維の平均 径は共に 200 - 300 nm であった(例:図7(a))。 高温熱処理後に大きさ 300 - 1000 nm の多数 の微粒子が FCNF におけるよりも FACNF に おいてより多く観察され(図7(b),(c))、TEM 観察よりそれらは黒鉛微粒子であることが 確認された(図7(d))。FACNF が FCNF より もずっと大きな外表面積をもつため、この結 果は炭素種の気化と堆積による黒鉛微粒子 の生成機構を示唆する。また、平均径が200-300 nm と太いが高温処理 FCNF および FACNF のナノファイバー自体にも発達した 炭素層面の積層が TEM 観察により確認され た。しかし Cel-NF から調製した場合と同様、 乱層構造や非晶質の領域も観察された。

図8に FCNF および FACNF 熱処理試料の 004 XRD 測定結果を示す。これらの試料は少 なくとも4成分から成っていることが分か る。各成分の d₀₀₂を求めた結果、TEM 観察と の対応から④は黒鉛微粒子、そして③、②、



図 7 FACNF (a), 3100°C 処理した FCNF (b) および FACNF (c) の SEM 像と、3100°C 処理 FACNF における微粒子の TEM 像 (d).



図8 高温処理 FCNF および FACNF の 004 X 線回折プロファイル。① - ④ は構成成分ピ ーク.

①はそれぞれナノファイバーの黒鉛構造領域、乱層構造領域、非晶質領域に対応すると考えられる。ナノファイバーの黒鉛構造領域は、Cel-NFを高温熱処理して得られたグラファイトナノファイバーと同様、表面黒鉛化によって形成されたと推測される。しかし、平均直径が200-300 nmと太いため表面黒鉛化の効果がナノファイバー内部まで達していないと考えられる。またグラファイトナノファイバーの調製という観点からは黒鉛微粒子の生成は不要で、前駆体を選ぶ必要があることを示している。

(4) 以上の結果、Cel-NF の径(厚さ)が約 100 nm 以下であれば形状制御や分散制御に より単一相のグラファイトナノファイバー が得られる可能性が示された。 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に は下線)

〔雑誌論文〕(計 5 件) 査読有:4件、査読 無:1件

① <u>鏑木裕</u>、"難黒鉛化性炭素前駆体から調製 したカーボンナノファイバーの黒鉛化挙動"

「炭素材料の研究開発動向 2014」(CPC 研究 会)p. 40-50(2014).

② <u>Y. Kaburagi</u>, M. Ohoyama, E. Shindou, A. Yoshida, N. Iwashita, N. Yoshizawa, M. Kodama, "Development of graphite structure with heat treatment in a carbon sheet derived from cellulose nanofibrils of plant origin" 炭素, 査読有、Vol. 2013, No.258, 187-194 (2013).

Y. Kaburagi, Y. Kaitou, E. Shindou, A. Yoshida, N. Iwashita, N. Yoshizawa, M. Kodama, "Structure and texture of phenol-based carbon nanofibers heat-treated at high temperature" 炭素、査読有、Vol. 2013, No. 257, 110-115 (2013).
 Y. Kaburagi, M. Ohoyama, Y. Yamaguchi, E. Shindou, A. Yoshida, N. Iwashita, N. Yoshizawa, M. Kodama, "Graphitization behavior of carbon nanofibers derived from bacteria cellulose" 炭素, 査読有、Vol. 2012, No.255, 225-230 (2012).

⑤ Y. Kaburagi, M. Ohoyama, Y. Yamaguchi, E. Shindou, A. Yoshida, N. Iwashita, N. Yoshizawa, M. Kodama, "Acceleration of graphitization on carbon nanofibers prepared from bacteria cellulose dispered in ethanol", *Carbon*, 査読有、Vol. 50, No. 12, 4757-4760 (2012).

〔学会発表〕(計12件)

① <u>鏑木裕</u>,大山未羽,伊藤潤,新藤恵美、吉 田明,岩下哲雄,児玉昌也,吉澤徳子,「セル ロースナノファイバーからのグラファイトナ ノファイバー」,2013.12/3-5,第40回炭素材 料学会年会,京大会館、京都.

 2 <u>鏑木裕</u>、「難黒鉛化性炭素前駆体から調製 したカーボンナノファイバーの黒鉛化挙動」、
 2013年度 第6回 CPC研究会、2013. 11/8, 連 合会館、東京.

③ <u>鏑木裕</u>、伊藤潤、新藤恵美、吉田明、岩下 哲雄、吉澤徳子、児玉昌也、「グラファイトナ ノファイバーを得るためのアニマルセルロー スナノファイバーの処理条件」、日本学術振興 会炭素材料第117委員会第307回委員会A分科 会、2013. 9/13,東京工業大学大岡山キャンパ ス、東京.

④ <u>Y. Kaburagi</u>, J. Ito, E. Shindou, A. Yoshida, N. Iwashita, N. Yoshizawa, M. Kodama, "Treatment Condition of Animal Cellulose Nanofibrils to Produce Graphite Nanofibers", Carbon2013, 2013. 7/14-19, Lio De Janeiro, Brazil.

⑤ 伊藤潤,新藤恵美、吉田明,<u>鏑木裕</u>,岩下 哲雄,児玉昌也,吉澤徳子,「アニマルセルロ ースを前駆体としたカーボンナノファイバー の調製と高温処理」,第39回炭素材料学会年会, 2012. 11/28-30,長野市、長野.

⑥ <u>鏑木裕</u>、「セルロース系カーボンナノファイバーの黒鉛化挙動」、第107回黒鉛化合物研究会、2012.9/21,京都リサーチパーク,京都.

 Y. Kaburagi, "Surface Graphitization of Carbon Materials with Nongraphitizing Nature", 3rd German - Japanese Joint Symposium, Development and Technology of Carbon Materials, 2012. 6/25-26, Berlin, Germany.

(8) <u>Y. Kaburagi</u>, M. Ohoyama, E. Shindou, A. Yoshida, N. Iwashita, N. Yoshizawa, M. Kodama, "Surface graphitization of carbon materials with nongraphitizing nature in relation to graphitization of cellulose-based carbon nanofibers", Carbon2012, 2012. 6/17-22, AGH University of Science and Technology, Krakow, Poland.

⑨ 漆原圭祐,<u>鏑木裕</u>,新藤恵美,浜村尚樹,吉田明,岩下哲雄,児玉昌也,吉澤徳子,「フリフリルアルコールから鋳型法により調製したナノカーボンの黒鉛化特性」,第38回炭素材料学会年会,2011.11/29-12/1,名古屋大学豊田講堂,愛知.

⑩ <u>鏑木裕</u>、「難黒鉛化性炭素材料の表面黒鉛化」、第38回炭素材料学会年会,2011.
 11/29-12/1,名古屋大学豊田講堂,愛知.

① Y. Kaburagi, M. Ohoyama, E. Shindou, A. Yoshida, N. Iwashita, N. Yoshizawa, M. Kodama, "Graphite sheets prepared from bacteria cellulose and wood pulp-based nanofibrils", Carbon2011, 2011. 7/24-29, East China University of Science and Technology, Shanghai, China.

1 Y. Kaburagi, Y. Kaitou, E. Shindou, A. Yoshida, N. Iwashita, N. Yoshizawa, M. Kodama, "Generation of fine graphite particles from activated phenol-based carbon nanofibers by heat treatment at high temperatures", Carbon2011, 2011. 7/24-29, East China University of Science and Technology, Shanghai, China.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
○出願状況(計 0件)
○取得状況(計 0件)
〔その他〕
ホームページ等(無し)
6.研究組織
(1)研究代表者
鏑木 裕(KABURAGI YUTAKA)
東京都市大学・工学部・教授
研究者番号:90061572

(2)研究分担者 (0名)