

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 20 日現在

機関番号：32641

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620185

研究課題名(和文)ピッチ系炭素繊維原料の可溶化と物性制御：ボトムアップバルク化学手法の確立へ向けて

研究課題名(英文) Solubilization and controlling physical properties of coal-tar-pitch as a source for carbon fiber: toward establishment of "bottom-up bulk chemistry"

研究代表者

山下 誠 (YAMASHITA, Makoto)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：10376486

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：石炭ピッチ繊維を管状電気炉により空气中で加熱して不融化ピッチを調製した。この際、加熱温度が高い方が酸素含有量が多く、カルボニル基が主に含まれることがわかった。さらにこの不融化ピッチをRMgBrで処理してアルキル化ピッチを調製したところ、水酸基の存在が観察された。アルキル化により不融化ピッチに比べて溶解度の向上が見られ、吸収・蛍光スペクトルでは長波長シフトが観測された。また、より高温で焼成したアルキル化ピッチの方が分子量が増加していた。さらにアルキル化ピッチにマイクロ波を照射することで、脱水反応が進行した。脱水後のピッチサンプルにおける10%重量減少温度は不融化行程での加熱過程に依存していた。

研究成果の概要(英文)：Fibers of coal-tar-pitch was heated under the air in an electric tube furnace to produce infusible pitch. Higher heating temperature led to higher oxygen contents in the resulting infusible pitch and the main source of the oxygen can be attributed to carbonyl functionality. The infusible pitch was further treated with alkyl Grignard reagent to form alkylated pitch, in which hydroxy groups were observed. Upon alkylation, solubility was improved and maxima of absorption and emission were shifted to the longer wavelength region. Alkylated pitch made at higher temperature exhibited higher molecular weight. Irradiation of the alkylated pitch to microwave induced dehydration reaction. The temperature for 10% weight loss of dehydrated pitch depended on the conditions to prepare the infusible pitch.

研究分野：有機元素化学・有機金属化学・石炭

キーワード：材料加工・処理 石炭ピッチ 炭素繊維 アルキル化

1. 研究開始当初の背景

【有機化合物を基盤としたデバイス開発】  
半導体特性を示す有機化合物を用いたデバイス開発が広く行われている。

- ・有機 EL・有機太陽電池・有機電界効果トランジスタが開発され、実用化へは秒読み
- ・使用される有機化合物は、バンド幅や固体配列を制御するため精密設計される

・縮環多環芳香族分子はナノグラフェン(nG)と呼ばれ、これの精密合成も行われている  
→デバイス内部に使う nG の量は少量なれど、合成化学を基盤とするためいずれも高価

【グラフェン(G)を中心とした炭素科学】

- ・黒鉛は高弾性率・低熱伝導率・高強度・導電性を活かして広範に利用される
- ・黒鉛を剥離して単層にすると G になる。非常に広がった  $\pi$  軌道に由来する導電性あり
- ・G を酸化して小さく分断した酸化グラフェン(GO)は分散性が高くプロセス向き
- ・GO を還元した還元酸化グラフェン(rGO)は小さなバンド幅で光学特性が発現(=nG)  
→G からのトップダウンでは rGO = nG のサイズ制御 = 半導体特性制御は未だ難しい

【石炭ピッチと炭素繊維製造】

- ・石炭の乾留でコークスを製造する際の副産物から低沸点成分除去→石炭ピッチ(P)
- ・P = 多種類の  $\pi$  共役系分子の混合物、で高分子様のガラス転移点(百-数百度)を持つ
- ・P を熔融紡糸(射出成形)、不融化(四百度加熱)、黒鉛化(三千度加熱)で炭素繊維が生成(不融化で P 中の  $\pi$  共役系分子は重合、黒鉛化で  $\pi$  共役系が拡大して G 構造になる)  
→不融化工程の温度制御で石炭ピッチの分子量 =  $\pi$  共役系の大きさ = バンド幅を制御できる可能性あり

2. 研究の目的

以下三項目で進める。

(1)熱処理温度を変えた不融化ピッチライブラリの調製

不融化工程の熱処理温度を種々変化させて、重合度の異なる不融化ピッチライブラリを得る

(2)不融化ピッチのアルキル化反応による可溶化と物性解明

(1)で得られる不融化ピッチをアルキル化して可溶化し、その溶液および固体物性解明を行う

(3)酸化的共平面化反応を通じたアルキル化ピッチの  $\pi$  共役サイズ変化による溶液物性制御

(2)で可溶化したピッチの酸化的共平面化反応で  $\pi$  共役拡張を行い、バンド幅の制御を目指す

3. 研究の方法

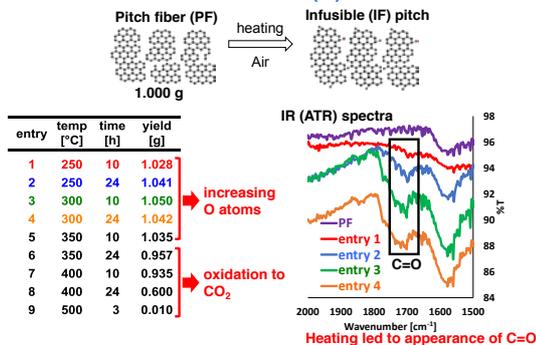
本研究では、現行の炭素繊維製造プロセスにおいて中間生成物として存在している不融化ピッチ(IP)の性質を細かくチューニングするため、研究目的の②(1)(2)(3)で記した3項

目を以下の具体的な手法により遂行する。すなわち、(1)通常は一定温度で生産される IP の熱処理温度を種々変えることで小さな  $\pi$  共役系の重合度を変えたサンプルライブラリを作製すること、(2)溶解度の低い IP に対して Grignard 試薬を加えることでアルキル化反応を行って IP を可溶化し、得られる可溶化ピッチの溶液および固体物性を解明すること、(3)アルキル化ピッチの酸化的共平面化反応により  $\pi$  共役系のサイズを変化させることを通じたバンド幅制御、である。既に IP のアルキル化に関しては予備的な検討を行っており、IP の溶解度が飛躍的に向上することを確認した。(3)まで達成された際には、共同研究を行って予備的に有機デバイスを作製することも視野に入れる。

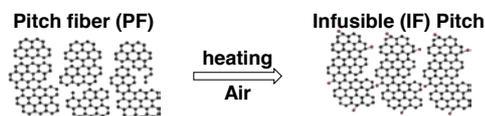
4. 研究成果

(1)熱処理温度を変えた不融化ピッチライブラリの調製、では石炭ピッチ繊維を管状電気炉により空气中で加熱する温度を 200-400°C で 50°C ずつ変化させて不融化ピッチを調製した。得られた不融化ピッチを元素分析、XPS、IR により分析、加熱温度が高い方が酸素含有量が多く、その多くはカルボニル基であることがわかった。しかし 350°C 以上で加熱した場合は重量の減少が見られ、一部の炭素成分が酸化して二酸化炭素になることが示唆された。

Heating Pitch Fiber (PF) under the Air to Produce Infusible (IF) Pitch



Elemental Analysis and XPS for PF and IF

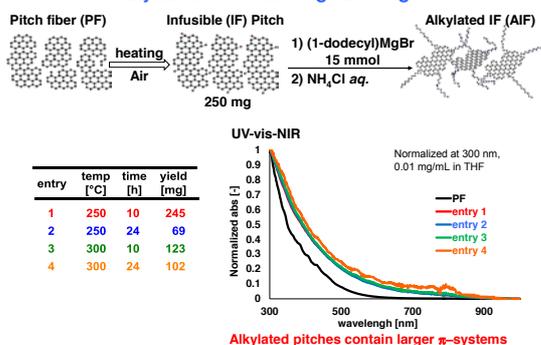


C and O content before (PF) and after (IF) heating							
entry	temp [°C]	time [h]	Elemental analysis [%]			XPS [%]	
			C	H	C/H	C1s	O1s
0	PF		91.2	4.1	22.2	96.7	3.3
1	IF	250 24	87.3	3.5	24.9	91.6	8.4
2	IF	300 24	79.5	2.7	29.4	86.3	13.7
3	IF	350 24	69.6	2.5	27.8	82.0	17.1
4	IF	400 24	69.5	2.3	30.2	76.7	23.2

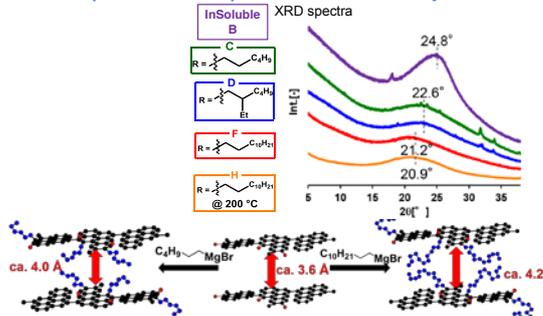
(2)不融化ピッチのアルキル化反応による可溶化と物性解明、では不融化ピッチの塩

化メチレン不溶分に対してアルキル化を行ったが、**350°C**以上で加熱した不融化石炭ピッチに対してはアルキル化がほとんど進行しなかった。これはカルボニル基が多く導入されて溶解度が下がったためだと考えている。一方、**300°C**で**1.5**時間焼成した不融化石炭ピッチの塩化メチレン不溶分に対して**1-hexyl,2-ethylhexyl,1-dodecyl,p-dodecylxyphenyl**基を導入したアルキル化ピッチを調製した。いずれにおいても不融化石炭ピッチに比べて溶解度の向上が見られ、IRによりカルボニル基の減少とOH基の増大を観測した。吸収・蛍光スペクトルでは長波長シフトが観測された。GPCによる分子量測定を行ったところ、より高温で焼成したアルキル化ピッチの方が分子量が増加していた。アルキル化ピッチのXRD測定により、これらがrGOやgraphiteに比べて少し長い層間距離を持つこと、アルキル基が長くなるほど層間距離が大きくなることがわかった。

#### Alkylation of IF with Grignard reagent



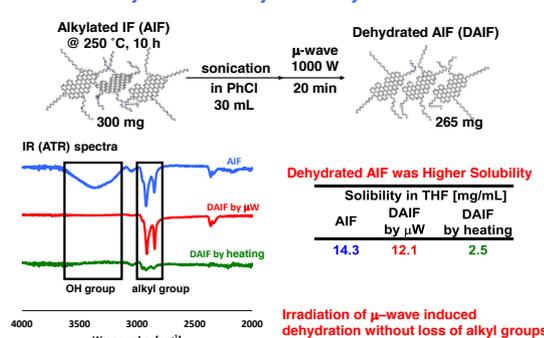
#### Comparison of XRD Spectra Before & After Alkylation



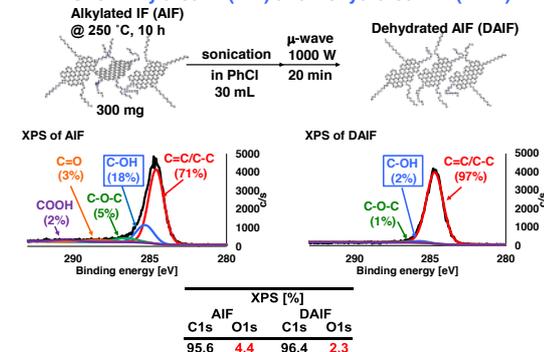
ここで新たな研究項目(3)アルキル化ピッチの脱水反応による物性変化の追跡、を追加して検討した。アルキル化ピッチをAr雰囲気下、**300°C**で焼成したところ、IRスペクトルにおいて水酸基の減少と共にアルキル基の減少が観測され、溶解度の低下も同時に起こることがわかった。そこで他の手法による脱水反応を検討したところ、マイクロ波の照射により、アルキル基の脱離を抑えながら脱水反応を達成することができた。マイクロ波による脱水は加熱による脱水よりも高い溶解度のピッチサンプルを与えたため、溶液物性を明らかにした。また、TG-DTAにより脱水後のピッチサンプル

ルにおける**10%**重量減少温度が(1)の不融化石炭行程での加熱温度および加熱時間に依存していることも明らかになった。すなわち、不融化石炭行程の制御によりアルキル化ピッチの物性を制御できたため、本研究の目的の大部分は達成できたと言えるだろう。

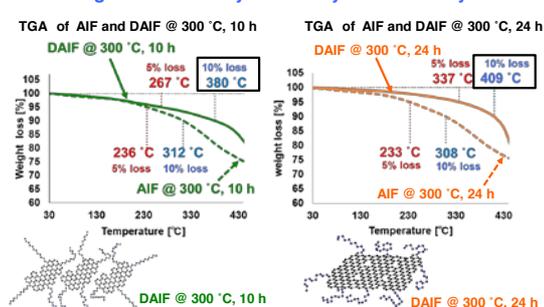
#### Dehydration of Alkylated IF by Microwave



#### XPS for Alkylated IF (AIF) and Dehydrated AIF (DAIF)



#### Thermogravimetric Analysis of Dehydration of Alkylated IF



#### 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 0件)

特になし

[学会発表] (計 8件)

(1) Grignard 反応剤を用いたアルキル化による不融化石炭ピッチの可溶化と固体および溶液物性解明 藤本 翔・福田 武司・山形憲一・山下 誠 第3回 JACI/GSC シンポジウム 東京国際フォーラム 東京 2014.5.23. B-05

(2) Solubilization of infusibilized coal-tar-pitch by alkylation with Grignard reagent. Sho FUJIMOTO, Takeshi FUKUDA, Ken-ichi YAMAGATA, Makoto YAMASHITA in NIMS Conference 2014, Tsukuba International Congress Center,

Ibaraki 2014. 7. 2. P141  
(3) Controllability of Emission Wavelength of Emissive Molecule Separated from Coal Tar Pitch. Takeshi Fukuda, Tomoaki Inoue, Ken-ichi Yamagata, Makoto Yamashita in carbon2014, International Convention Center Jeju, Jeju KOREA 2014. 7. 3. ORT3-31  
(4) Solubilization of infusibilized coal-tar-pitch through alkylolation by using Grignard reagent. S. Fujimoto, T. Fukuda, K. Yamagata, M. Yamashita. in the 248th ACS National Meeting, San Francisco, California 2014. 8. 12. I&EC76  
(5) Grignard 反応剤を用いたアルキル化による不融化石炭ピッチの可溶化と固体および溶液物性解明 藤本 翔、福田 武司、山形 憲一、山下 誠 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 北海道大学札幌キャンパス 2014 年 9 月 18 日 18p-A3-4  
(6) アルキル化石炭ピッチの溶液および固体物性のアルキル鎖依存性 藤本翔・福田武司・山形憲一・山下誠 日本化学会第 95 春季年会 日本大学理工学部船橋キャンパス 千葉 2015 年 3 月 27 日 2B5- 01  
(7) 炭素繊維製造中間原料のアルキル化と続くマイクロ波による脱水および生成物の物性評価 山崎露菜・藤本翔・山形憲一・福田武司・山下誠 日本化学会第 96 春季年会同志社大学京田辺キャンパス 京都 2016. 3. 24. 1D1-53  
(8) Optical and Electrical Characteristics of Anisole-Insoluble Organic Dye Obtained from Coal Tar Pitch, Takeshi Fukuda, Masatomo Hishinuma, Ken-ichi Yamagata, Makoto Yamashita, 2015 KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, Jeju, Korea, 2015. 09. 06

〔図書〕(計 0 件)  
特になし

〔産業財産権〕  
○出願状況 (計 1 件)

名称：有機電子デバイスおよびその製造方法  
発明者：福田武司・菱沼賢智・山下誠・山形憲一  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特願 2016-034062  
出願年月日：2016 年 2 月 25 日  
国内外の別：国内

○取得状況 (計 1 件)

名称：可溶化炭素剤の製造方法  
発明者：山下誠・藤本翔・福田武司・山形憲一

権利者：同上  
種類：特許  
番号：特開 2015-171990  
取得年月日：2015 年 10 月 1 日  
国内外の別：国内

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://www.chem.chuo-u.ac.jp/~element/>

6. 研究組織  
(1) 研究代表者  
山下 誠 (YAMASHITA, Makoto)  
中央大学・理工学部・教授  
研究者番号：10376486

(2) 研究分担者  
なし

(3) 連携研究者  
なし