

資 料

カーボンナノファイバーの熱処理による結晶性の向上

田島 政弘*・塩村 隆信*

1. 目 的

カーボンナノファイバー(以下CNFと略す)は、カーボンナノチューブ(以下CNTと略す)と同様に、ナノメートルサイズの直径を有する繊維状炭素である¹⁾。我々は、2段階合成法によるherring-boneタイプのCNFのブロック状集合体の製造方法を確立している²⁾。herring-boneタイプのCNFは、図1に示すように、グラフェンシートが繊維長方向に対して斜めに積層した構造になっており、繊維表面にグラフェンシートのエッジ面が露出していることが特徴である。さらに、基板成長法で製造するため、図2の走査電子顕微鏡(以下、SEMと略す)像に示すように長さ数10 μm の長繊維となっている。

CNFは、CNTと同様に高電気伝導性を利用して電池・電極材料としての用途や、高熱伝導性を利用して放熱材料の添加材としての用途が期待されている。これらの電気伝導性および熱伝導性は、グラフェンシートの結晶性が高いほど大きいことが知られている¹⁾。

しかし、2段階合成法で製造したCNFは、結晶性が低く電気伝導性が低い²⁾。そこで、熱処理による結晶性の向上について検討を行ったので、その結果について報告する。

2. 方 法

2.1 CNFの合成と熱処理

CNF合成用の原料は、ベンゼン(和光純薬製：吸光光度分析用)、フェロセン($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$) (和光純薬製：特級)を使



図1 herring-boneタイプのCNFの模式図

用した。これらの原料により、既報²⁾に従い2段階合成法によってCNFを合成した。

CNFの熱処理は、高温電気炉(倉田理研製：SCC-U-30/3000)を用いてアルゴン気流中、1500 $^{\circ}\text{C}$ 、2000 $^{\circ}\text{C}$ および2500 $^{\circ}\text{C}$ でそれぞれ10分間処理した。また、真空置換炉(デンケン製：KDF-900GL)を用いて、真空下または窒素気流下1100 $^{\circ}\text{C}$ 、10時間処理を行った。

2.2 分析評価方法

CNFの形態観察は、電界放射型SEM(以下FE-SEMと略す)(日立ハイテクノロジー製：S-4800)により行った。また、X線回折(以下XRDと略す)パターンはX線回折測定装置(理学電機製：RINT2500/PC)を用いて、ラマンスペクトルは、顕微レーザーラマン分光分析装置(RENISHAW製：JRS-SYSTEM2000)により測定した。CNFの電気抵抗は、インピーダンスアナライザ(アジレント製：4294A)を用いて測定した。

3. 結 果

2段階合成法によるCNFを1500 $^{\circ}\text{C}$ 、2000 $^{\circ}\text{C}$ および2500 $^{\circ}\text{C}$ で各10分間熱処理した後のSEM像を図3から図5に示す。図2と比較すると明らかなように、熱処理によるCNFの形態変化はほとんど認められなかった。また、2段階合成法CNFのラマンスペクトルを図6に示す。この図に示すようにラマンスペクトルを比較した結果、熱処理温度が高く

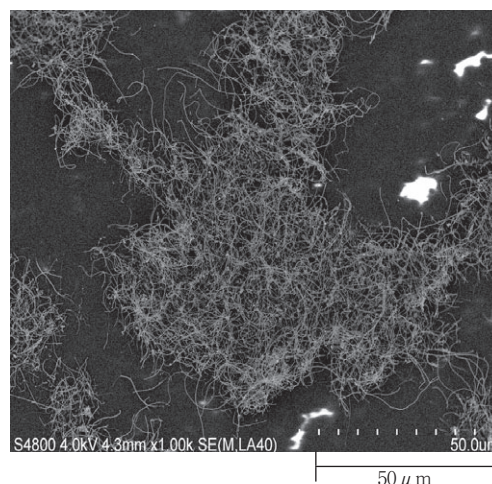


図2 2段階合成法による長繊維CNFのSEM像

*環境技術グループ

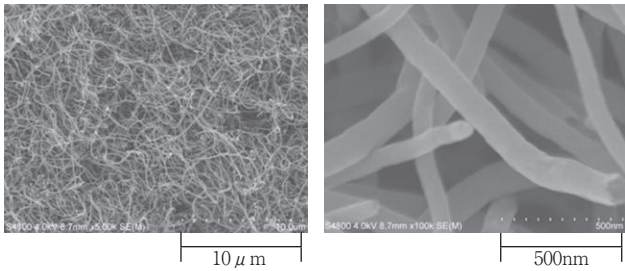


図3 1500°C, 10min 熱処理後の2段合成法 CNF の SEM 像

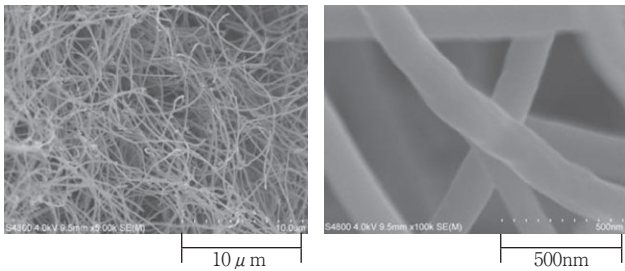


図4 2000°C, 10min 熱処理後の2段合成法 CNF の SEM 像

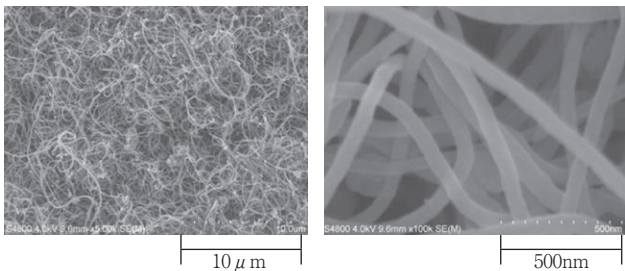


図5 2500°C, 10min 熱処理後の2段合成法 CNF の SEM 像

なるほど 1600cm^{-1} 付近の G バンドが大きくなり、 1300cm^{-1} 付近の D バンドが減少した。2段合成法 CNF と類似の構造を有するカップスタック型 CNF は、熱処理によりグラフェンシートの高結晶性が高くなり、G バンドが高く、D バンドが小さくなることから知られている³⁾。2段合成法による CNF も同様な結果であり、熱処理によって CNF の結晶性が向上したことが確認できた。また、2段合成法 CNF の XRD パターンを図7に示す。この結果も同様で、グラフェンシートの層状の構造に対応する $2\theta = 26^\circ$ 付近のピークが、熱処理温度が高くなるにつれてピーク強度が大きくなり、かつピーク幅が狭くなり、熱処理によって結晶性が向上することが確認できた。

しかし、1500°C 以上の高温で熱処理するには、特殊な高温炉を必要とする。このため、通常の電気炉で可能な 1100°C で長時間熱処理することにより結晶性の向上が可能か検討を行った。1100°C で10時間、真空下で熱処理後の2段合成法 CNF の SEM 像を図8に示す。CNF は、処理前の曲がった繊維と異なり、直線状の繊維となった。しかし、拡大してみると、繊維が部分的に消失し、虫食い状態となっていた。また、窒素気流下でも同様に処理したが、真空

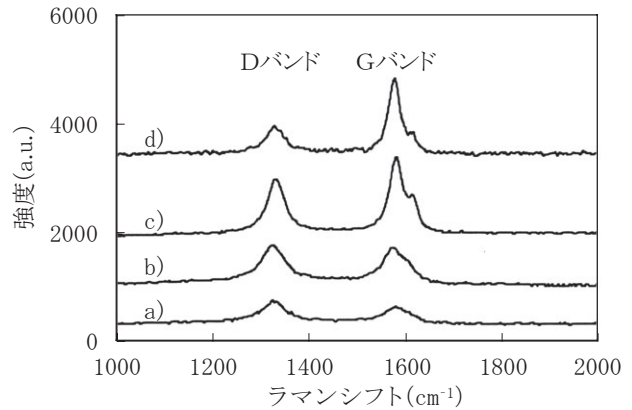


図6 2段合成法 CNF の熱処理によるラマンスペクトルの変化
a) 未処理 b) 1500°C, 10min c) 2000°C, 10min
d) 2500°C, 10min

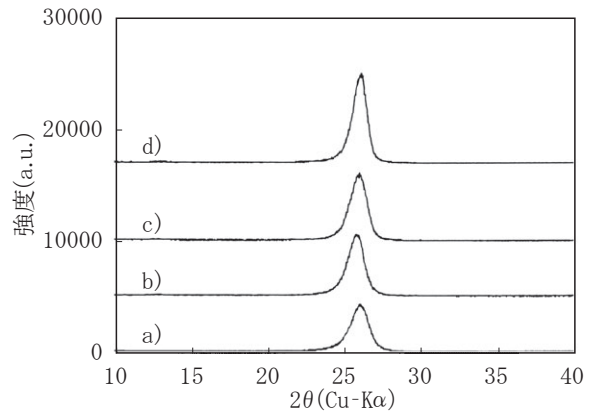


図7 2段合成法 CNF の熱処理による XRD パターンの変化
a) 未処理 b) 1500°C, 10min
c) 2000°C, 10min d) 2500°C, 10min

下と同様に CNF 繊維が部分的に消失していた。この CNF 繊維の部分的な消失の原因は不明である。

この試料について結晶性の変化をラマンスペクトルおよび XRD パターンにより確認した結果を、図9および図10に示す。この結果に示すように、ラマンスペクトルおよび XRD パターンともにほとんど変化は認められず、結晶性を向上させることはできなかった。したがって、2段合成法 CNF の結晶性を向上させるには、1500°C 以上の温度で熱処理することが必要であることが判明した。

表1に2段合成法 CNF の電気抵抗率を測定した結果を示す。未処理では $11.25\ \Omega \cdot \text{cm}$ と大きい電気抵抗率を有していたが、熱処理後は $4\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下に低下し、電気伝導性が向上した。ただし、熱処理温度の相違による電気抵抗率の違いは認められなかった。未圧縮の状態(密度 $0.1\text{g}/\text{cm}^3$)で測定したため電気抵抗率が大きいですが、圧縮するとさらに電気抵抗率が小さくなると思われる。

以上の結果より、2段合成法による CNF についても通常の CNF と同様に、1500°C 以上の熱処理により結晶性が高くなり、電気伝導性が向上することが確認できた。

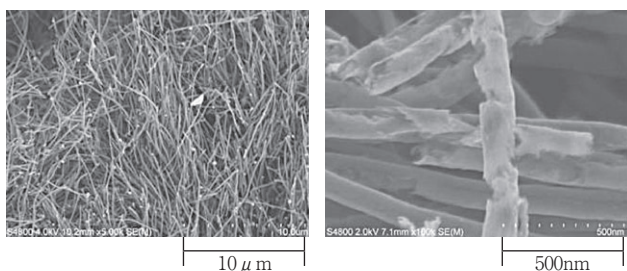


図8 1100°C, 10hr 真空下で熱処理後の2段階合成法 CNF のSEM 像

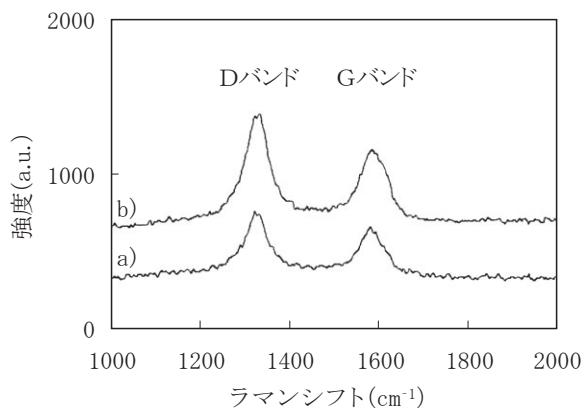


図9 2段階合成法 CNF の真空下での熱処理によるラマンスペクトルの変化
a) 未処理 b) 1100°C, 10hr

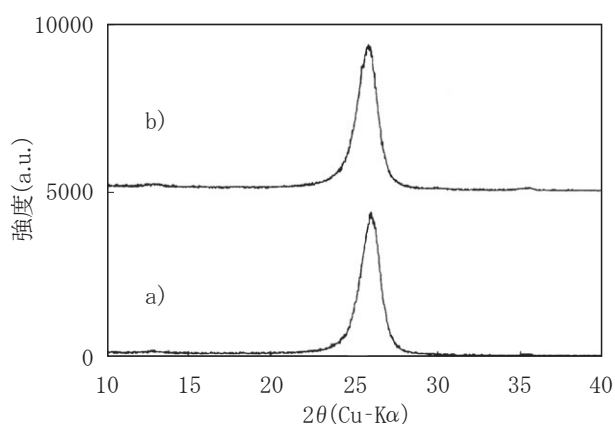


図10 2段階合成法 CNF の真空下での熱処理によるXRD パターンの変化
a) 未処理 b) 1100°C, 10hr

表1 CNF の熱処理条件と電気抵抗の関係

熱処理条件	電気抵抗率* ($\Omega \cdot \text{cm}$)
未処理	11.25
1500°C 10min	3.75
2000°C 10min	3.75
2500°C 10min	3.75

*) バルク未圧縮状態で測定

文 献

1) 林卓哉, 村松寛之, 金隆岩, 夏木俊明, 遠藤守信. 気相成長カーボンナノチューブ・ナノファイバーの合成とその構造解析. 表面科学. 2004, Vol.25, No.6, p.352-358.

2) 田島政弘, 塩村隆信. カーボンナノファイバーの2段階合成法の開発と基礎物性評価. 島根県産業技術センター研究報告. 2009, 45, p.19-22.
3) 柳澤隆, 遠藤守信. “第2章15節カップ積層型CNTの生成と構造”. ナノカーボンハンドブック. 初版, (株)エヌ・ティー・エス, 2007, p.117-125.