

(公財)日本板硝子材料工学助成会
第39回無機材料に関する最近の研究成果発表会

高結晶性連続繊維状カーボン ナノファイバーの製造技術確立 と今後の動向

東海国立大学機構 名古屋大学

入澤 寿平

自己紹介

経歴

2011(3月)東工大 有機・高分子物質専攻 博士(工学)

2011～2014 産業技術総合研究所 エネルギー技術部門
特別研究員

・エネルギー使用合理化技術開発等委託費「革新的新構造材料等技術開発」
(革新炭素繊維基盤技術開発)

2014～現在 名古屋大学 大学院工学研究科 助教

自己紹介

現在の所属と研究分野

- 入澤寿平
- 所属 名古屋大学 大学院工学研究科化学システム工学専攻
- irisawa.toshihira@material.nagoya-u.ac.jp
- 居室：工学部1号館6階635号室、TEL：052-789-3379

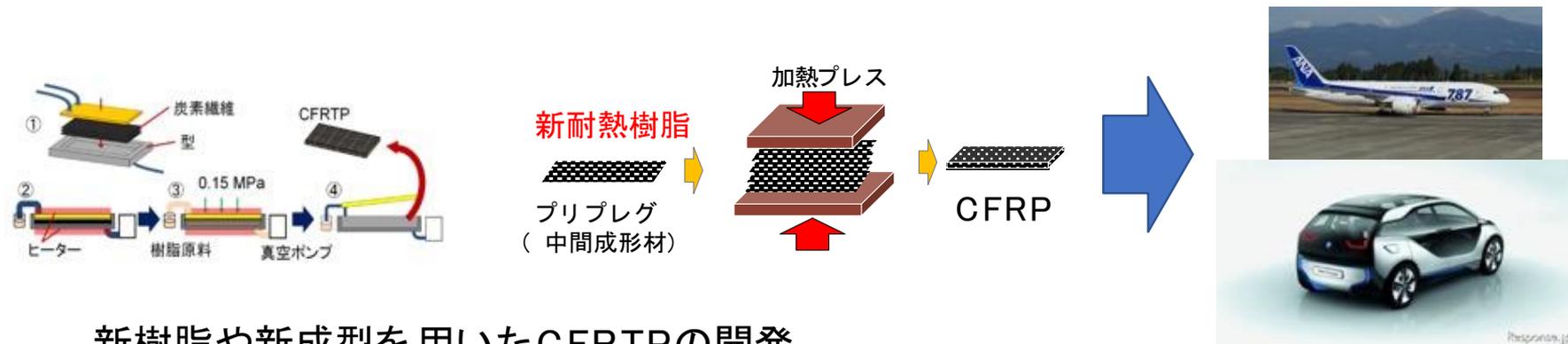


専門：炭素材料, 高分子材料
繊維材料

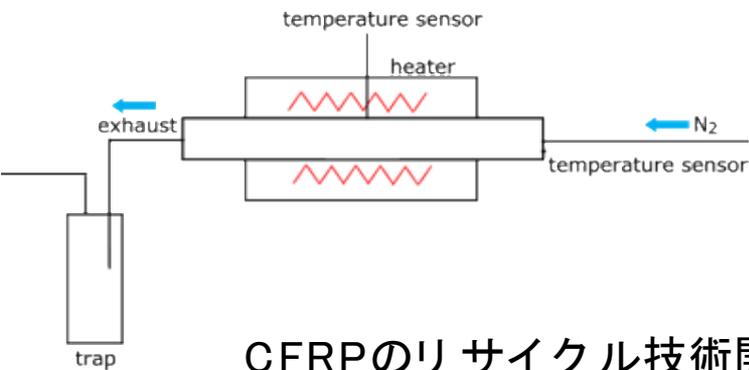
モットー：
楽しく・明るく・真剣に
実用化を目指した最先端な
材料開発研究を！！

研究実施例 1) CFRP・CFRTP開発

CFRPは他の材料を圧倒する軽量さ，優れた力学特性を有しており，乗用車，航空機への適用が期待できます．当研究室では，低コスト化の観点から，**熱可塑性樹脂を使用したCFRTP開発**，あるいは**CFRPのリサイクル技術開発**など幅広く研究を行っています．



新樹脂や新成型を用いたCFRTPの開発



航空機や自動車への適用



CFRP

熱分解



リサイクル炭素繊維

分析・評価(再利用に向けた検討)

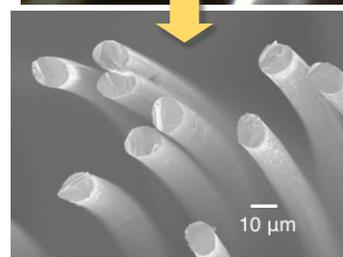
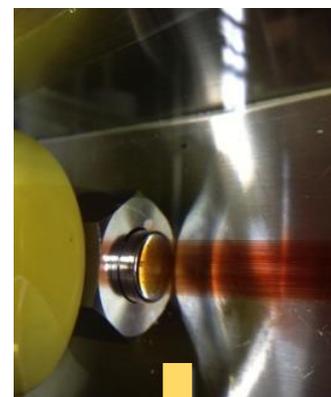
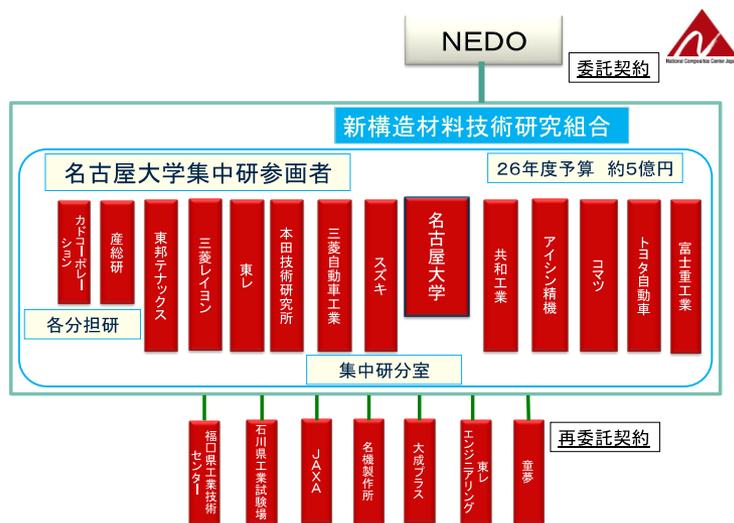
研究実施例 1) CFRP・CFRTP開発

CFRPは他の材料を圧倒する軽量さ，優れた力学特性を有しており，乗用車，航空機への適用が期待できます．当研究室では，低コスト化の観点から，**熱可塑性樹脂を使用したCFRTP開発**，あるいは**CFRPのリサイクル技術開発**など幅広く研究を行っています．



名大

ナショナルコンポジットセンター

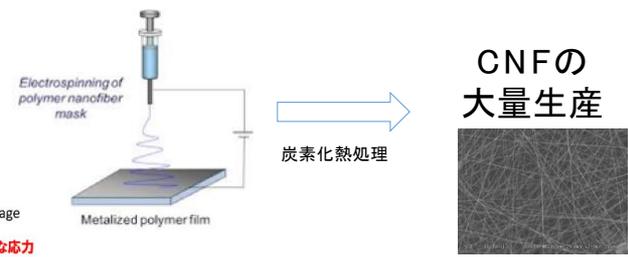
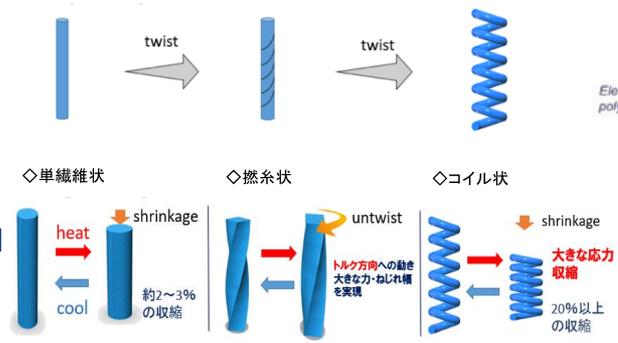


新開発原料を使用した新しい炭素繊維

研究実施例 2) 新繊維材料の開発

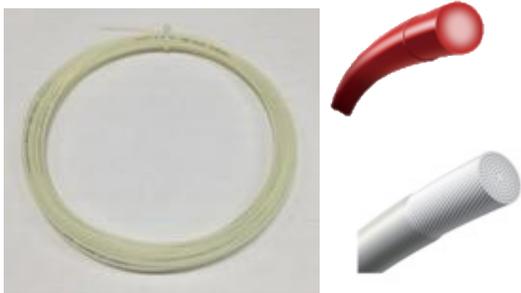
ナノからマイクロオーダーの繊維径を有する種々の繊維を開発しています。スポーツ材料や人工筋肉としての応用を想定した素材開発や、新しいカーボンナノファイバーの作製および用途開発を行っています。

	ポリマーアロイ 海島構造繊維	ナノファイバー! 添加繊維	新開発繊維	従来繊維
イメージ図				
耐疲労性!	◎	?	○ or!◎	×
耐衝撃性!	◎	?	○ or!◎	×
柔軟性	◎	×	○	○
引張特性!	×	◎	○	○
耐摩耗性!	?	◎	○ or!◎	×



カーボンナノファイバー

新開発高分子繊維

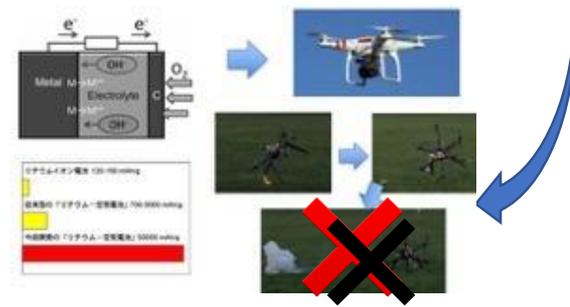


テニスラケットへの応用

高分子繊維アクチュエータ



人工筋肉等への応用



安全性高い 空気電池電極への応用

高分子繊維アクチュエータ

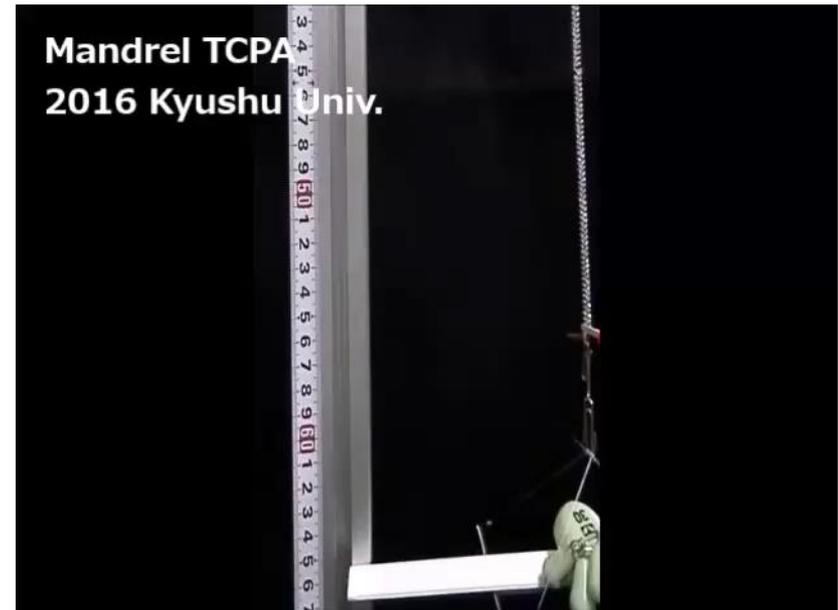
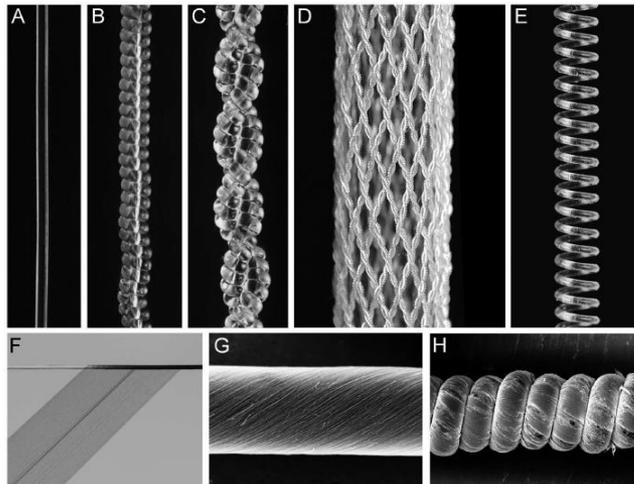
人工筋肉等への応用



名大
高木賢太郎先生



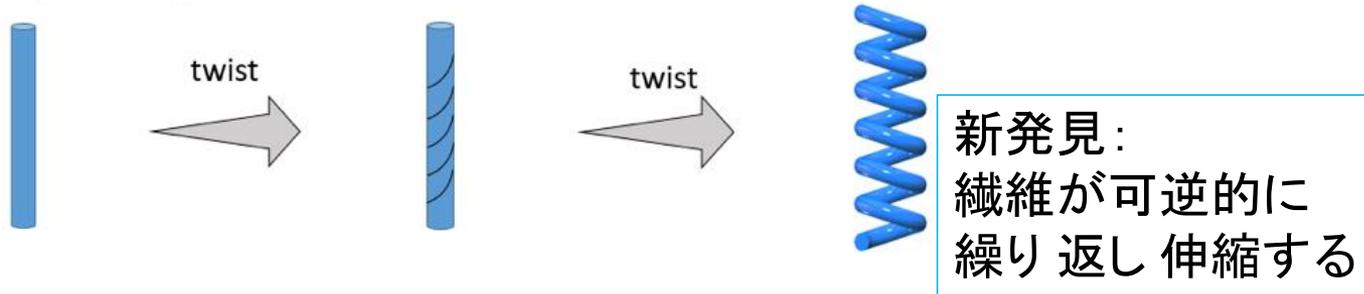
九州大
田原健二先生



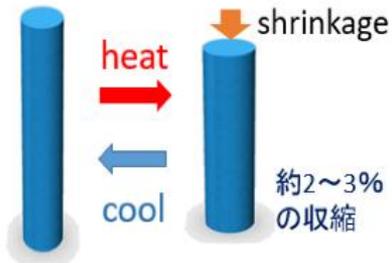
C. S. Haines et al.
(21 FEBRUARY 2014 VOL 343 SCIENCE)

高分子繊維アクチュエータ

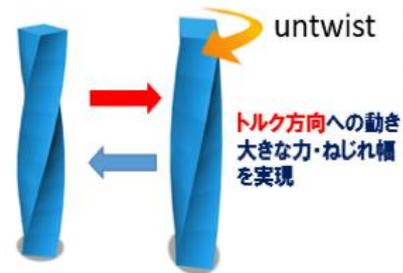
動作原理の解明



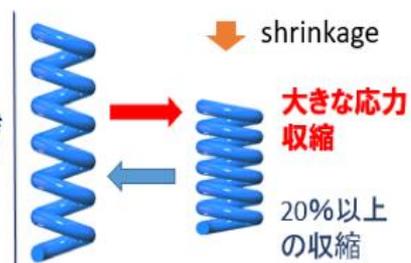
◇単繊維状



◇撚糸状



◇コイル状



小職に与えられた課題：

- ・ 繊維アクチュエータの動作原理解明
- ・ 動作原理に基づいた高性能素材の開発

テニスガット開発

テニスガットの紹介



- 弾性率が 2 倍程度異なる (反発力に違いあり)
- 強度はほぼ両者ともにほぼ同値

テニスガット開発

テニスガット開発の進捗



プロ選手
(昨年45歳以上
世界ランキング4位)



2022年度内に新ブランドで販売予定

今年度, 起業します!!

JST Score事業 GAPファンド (名大発ベンチャー)

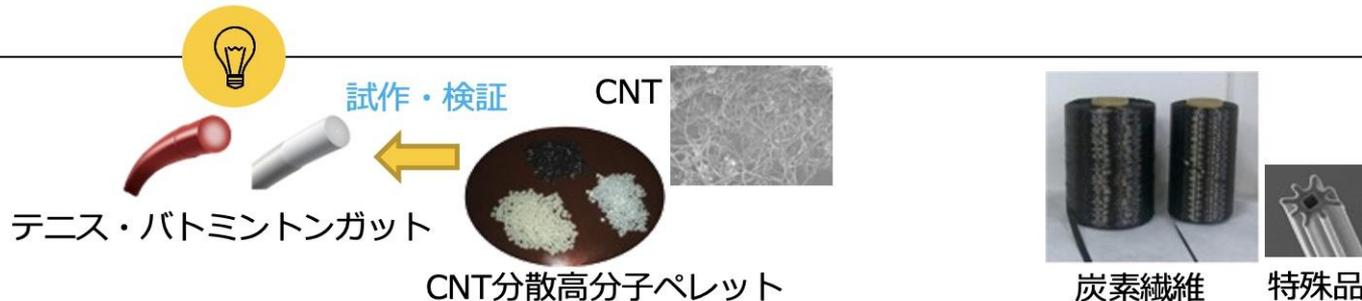


(株) ??? 起業4月1日に向けて

～世界をリードする最先端繊維材料を実用化する会社～

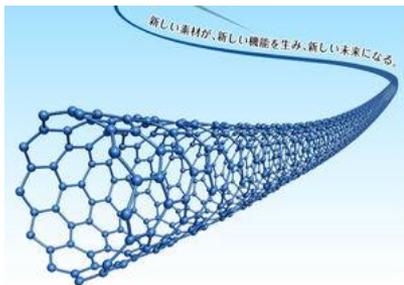
研究代表者: 名古屋大学大学院工学研究科 助教 入澤 寿平

伴走者: 名古屋大学 特任准教授 丸山 太一郎



研究背景 CNF(カーボンナノファイバー)

カーボンナノファイバー (CNF)



- 高熱・電気伝導率
- 軽量で高強度
- 高比表面積 etc

用途



複合材料強化材



吸着材

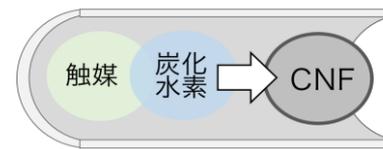


電池の電極材 etc

幅広い展開

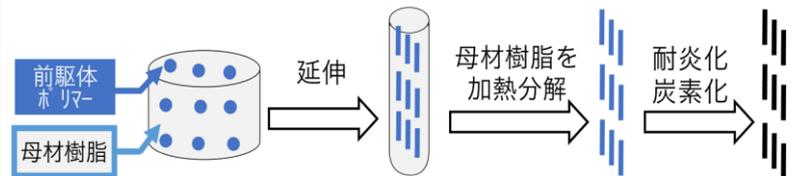
一般的なCNFの作製手法

- ・ 気相法 金属触媒の存在下で炭化水素を反応させることで、CNFを作製する手法



- ・ ナノ溶融分散法

炭素繊維前駆体ポリマーと熱分解するポリマーでポリマーブレンドを作製し、延伸・熱処理によりCNFを得る手法



繊維長が短い

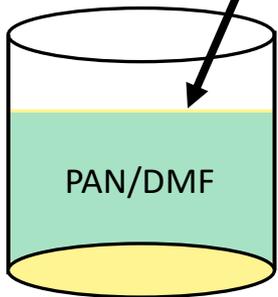


研究目的 CNF(カーボンナノファイバー)

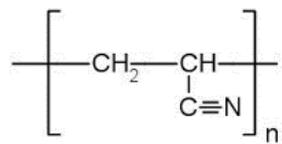
連続・長繊維状CNF作製手法



紡糸原液



PAN/DMF



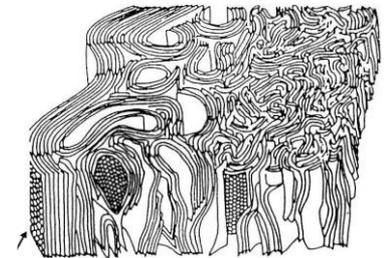
PAN (Poly Acrylo Nitrile)

一般の炭素繊維の原料

本研究の目的

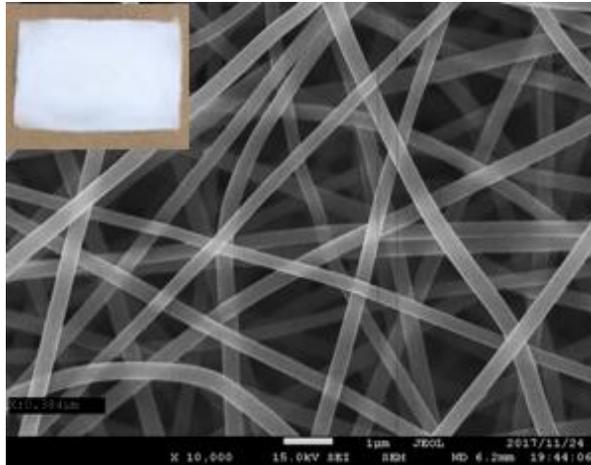


黒鉛結晶性の優れたCNFの作製を行う。



黒鉛結晶性

PANを原料とする課題

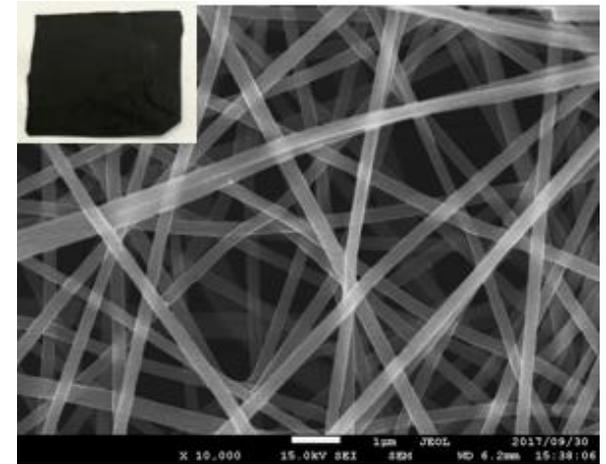


PAN nano-fiber

Carbonization with
oxidation process

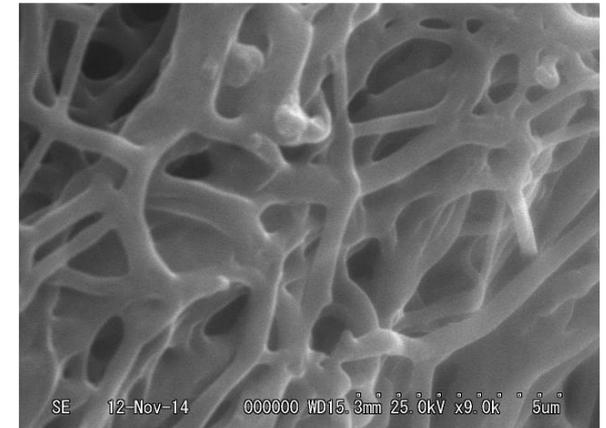
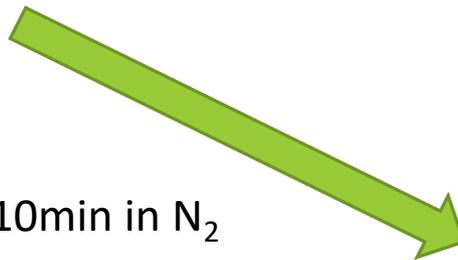


250 °C, 60min in air
+1000 °C, 10min in N₂



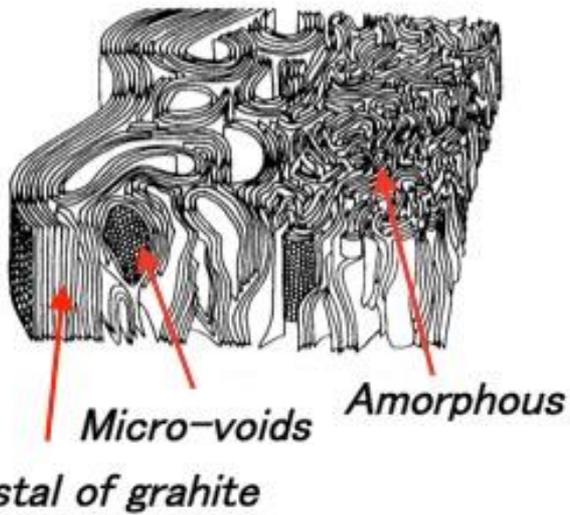
PAN based CNF

1000 °C, 10min in N₂

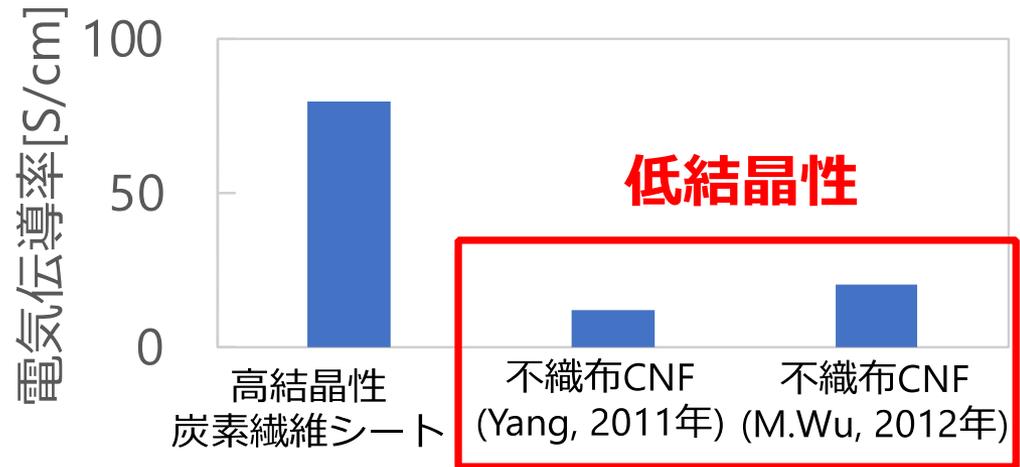


耐炭化処理が不可欠!

PANを原料とする課題



PANは難黒鉛性である

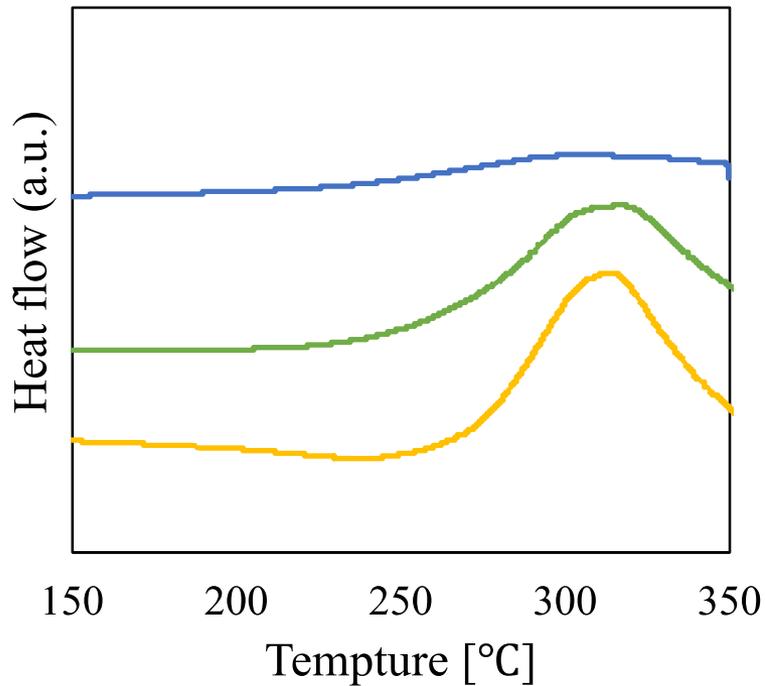


CNF不織布の物性値が低い

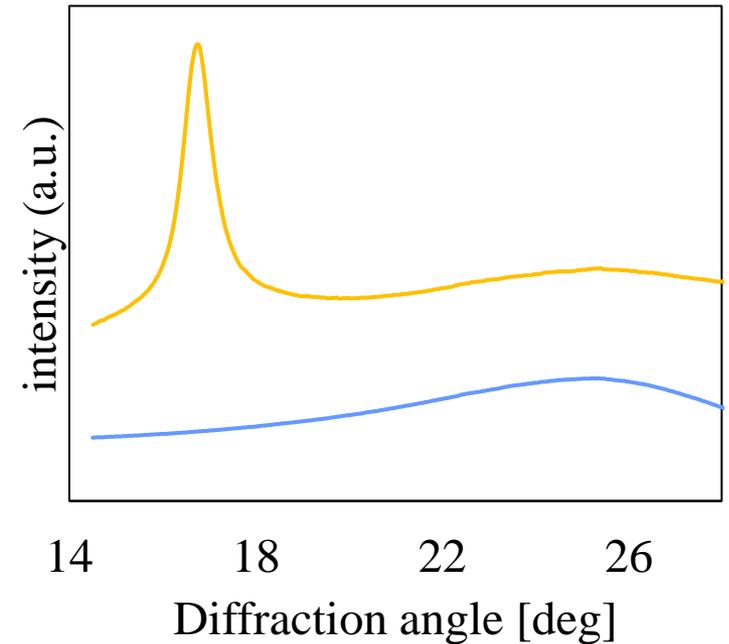
耐炎化処理の確認

- 250°C, 60 min PAN nano-fiber
- 250°C, 10 min PAN nano-fiber
- Non-oxidation PAN nano-fiber

• DSC



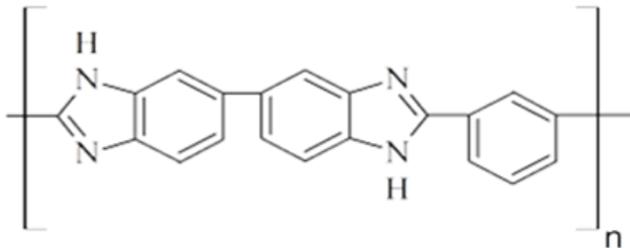
• WAXD



本研究の検討事項

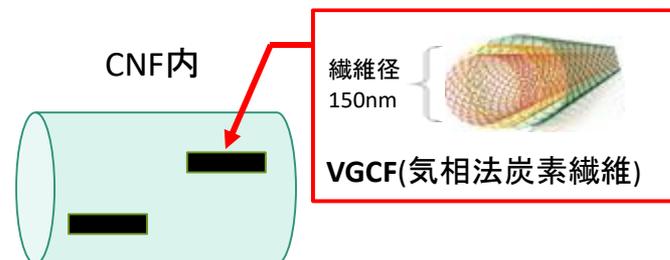
1. PANナノファイバーへの耐炭化条件の変更によるCNFの結晶性への効果を検討

2. 原料高分子の変更によってCNFの高結晶性が改善できないか検討



ポリベンズイミダゾール (PBI)

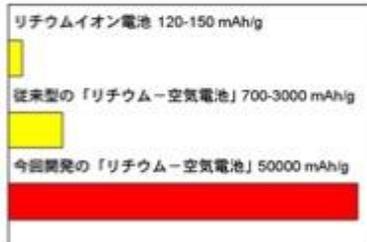
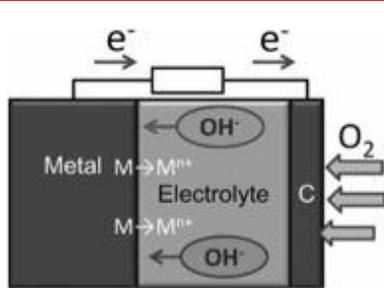
3. 添加剤 (VGCF) の添加によるCNFの結晶性改善の可能性について検討



本研究の目的とモチベーション

研究目的

エレクトロスピンニングで作成する高分子ナノファイバーから高結晶性CNFを作成する！！



Lithium-ion battery

- Not enough of battery capacity

(Continuous flight time : 20~30 min)

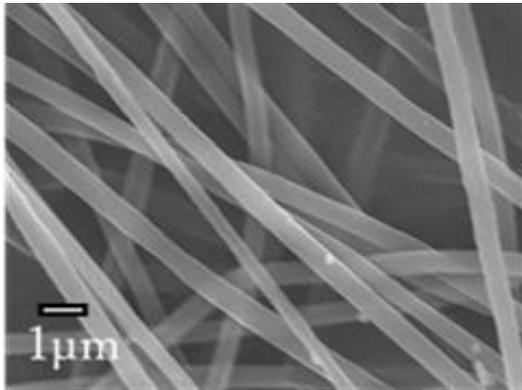
- Concern for safety

**ドローンの長時間・安全飛行に貢献する
空気電池用電極材料に最適!**

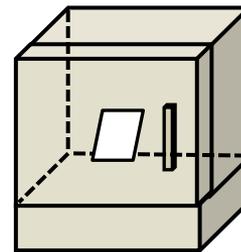
検討事項 1 : PANの耐炭化条件の変更



SEM像 (繊維径 約500nm)



耐炭化条件 (Air)

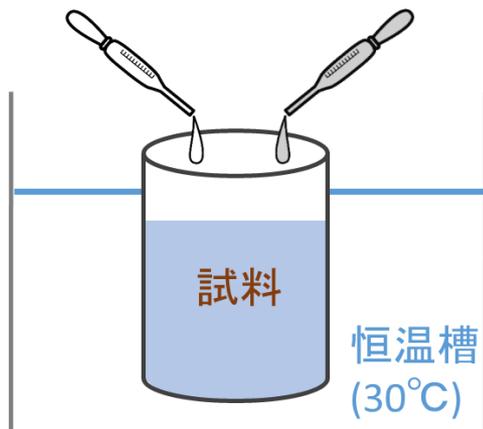


250, 300, 350°C
10, 60, 180 min

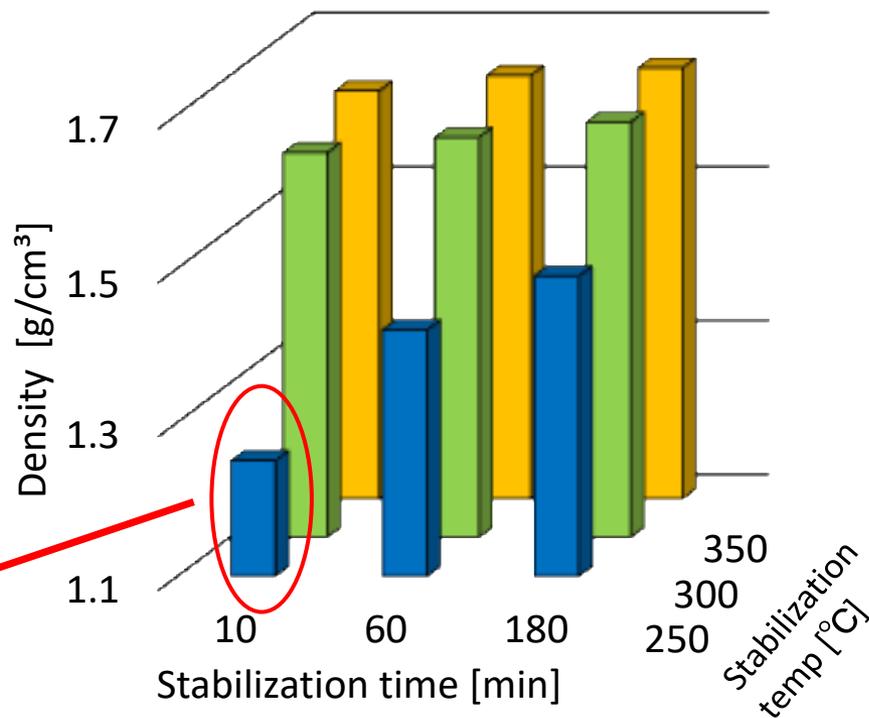
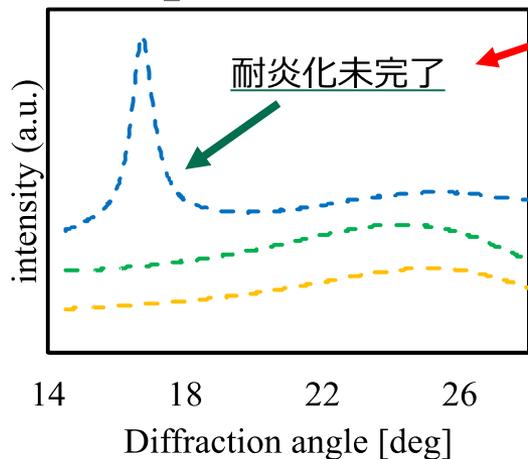
実験結果：耐炭化条件の変化～密度測定～

耐炭化繊維

・密度測定（浮沈法）



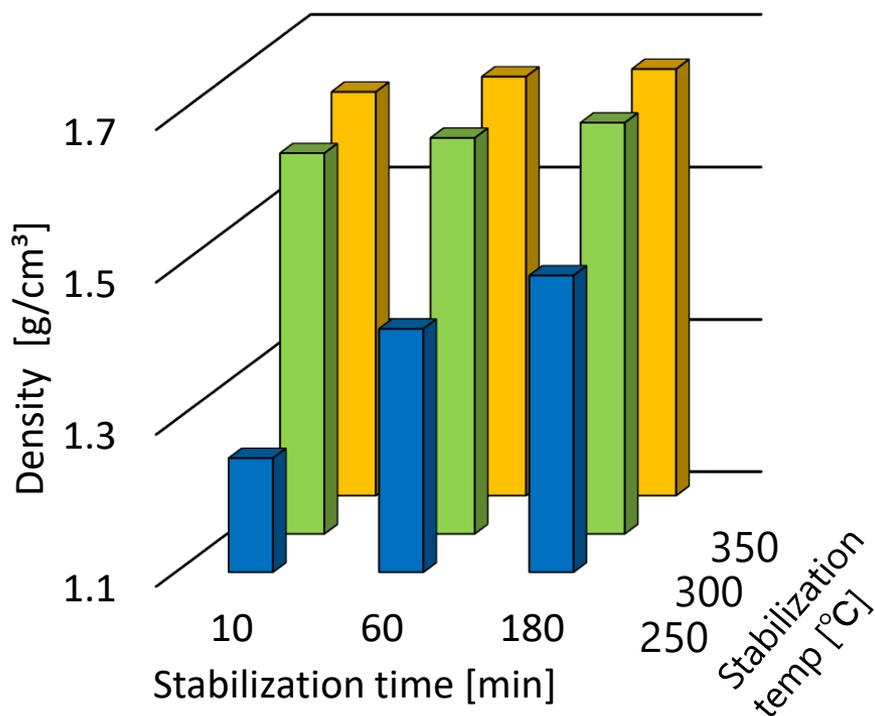
— 250°C_10min - - 250°C_60min
— 300°C_10min



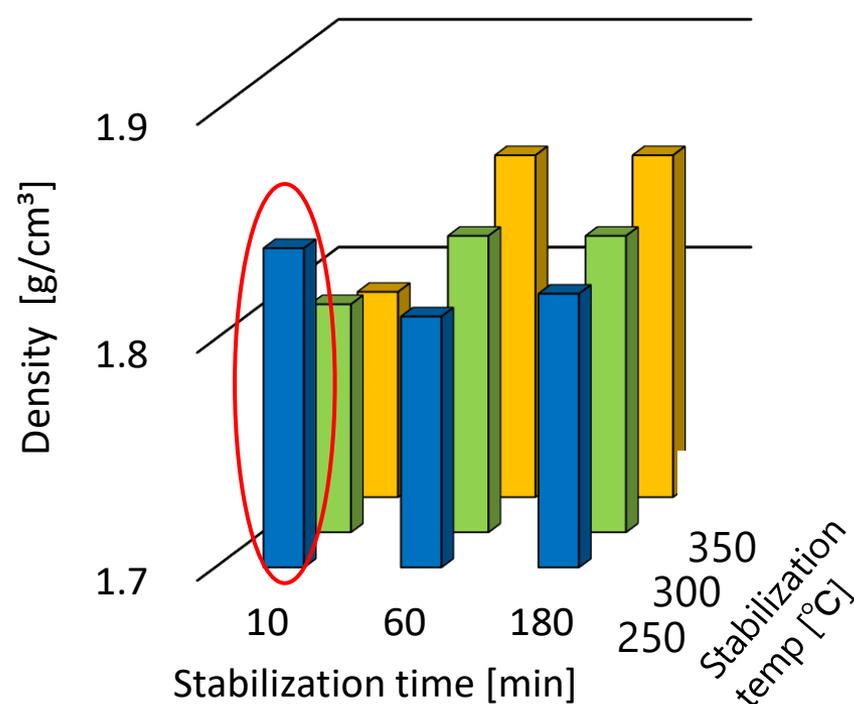
- ・250°C 10minのみ
耐炭化が未完了
- ・処理条件によって
密度の調整可能

実験結果：耐炭化条件の変化～密度測定～

耐炭化繊維



CNF(炭素化)



耐炭化時間 大・耐炭化温度 高⇒密度 大

➡ 密度の調節可

耐炭化が未完了条件 特に低密度

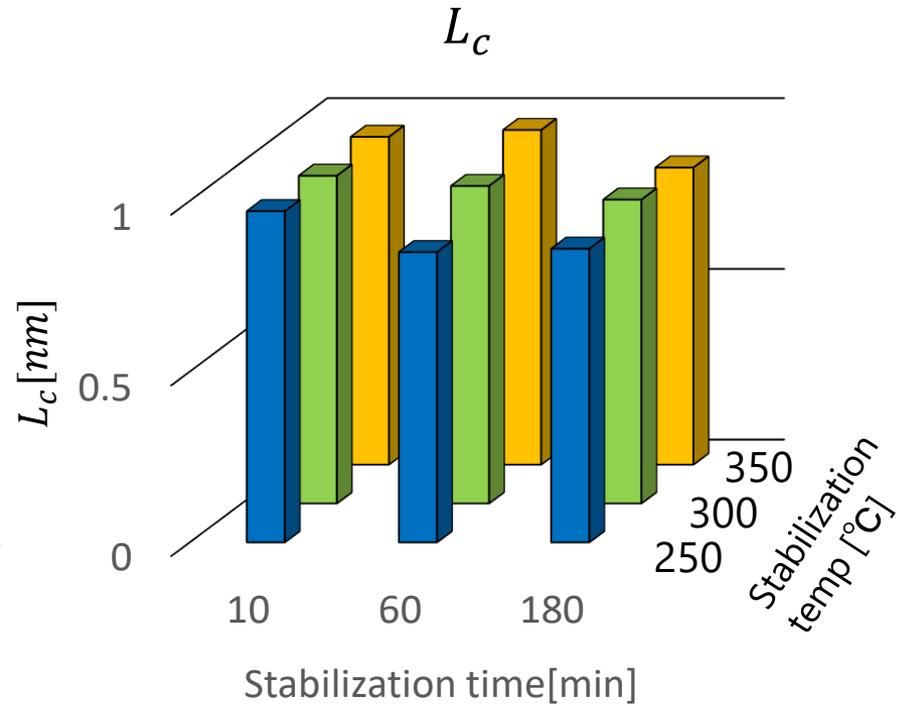
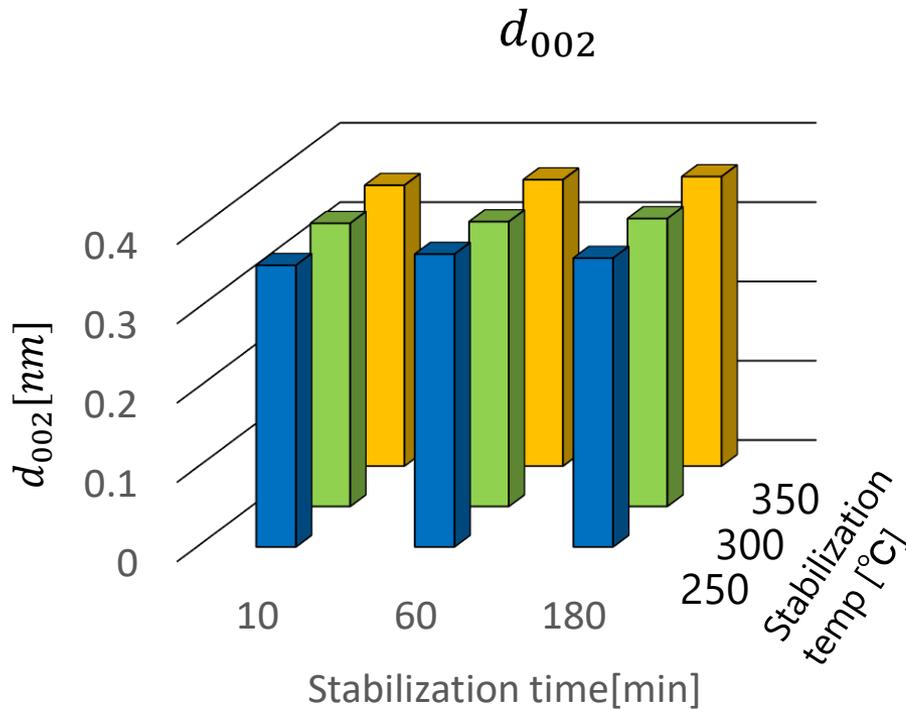
➡ 耐炭化完了の指標にも

耐炭化完了:耐炭化繊維の密度傾向を引継

➡ 耐炭化の調節でCNFの密度変化可能

耐炭化未完了:傾向に反する, 密度 大

実験結果：耐炭化条件の変化 ～結晶性測定～



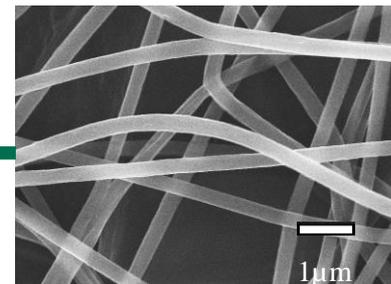
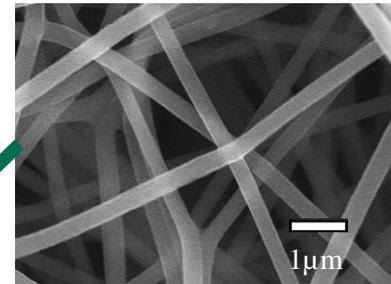
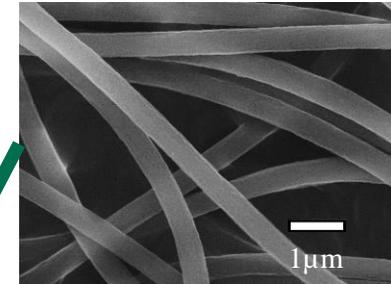
WAXD測定により得られた各CNFの結晶性には差異がなかった
➡ 耐炭化繊維の緻密さの違いが炭素化繊維の密度に反映

耐炎化による繊維直径変化

緻密化



耐炎化温度[°C]	500nm- PAN繊維
250	415nm
300	360nm
350	290nm

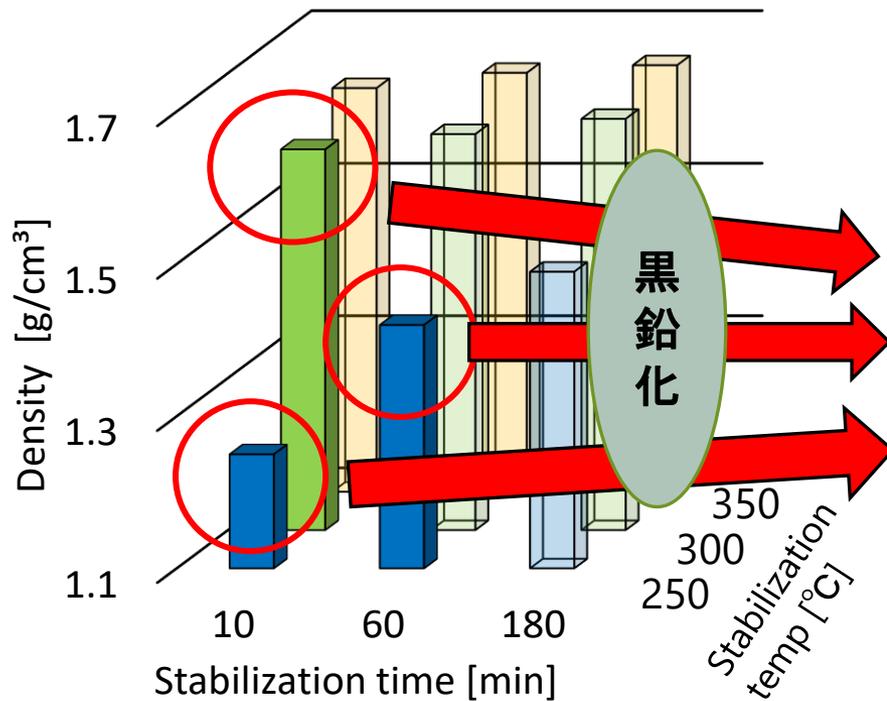


耐炎化温度 高 ⇒ 細径化 = 緻密化

緻密化が密度変化の要因！！

黒鉛化処理後の結晶性評価

耐炎化繊維



黒鉛化繊維

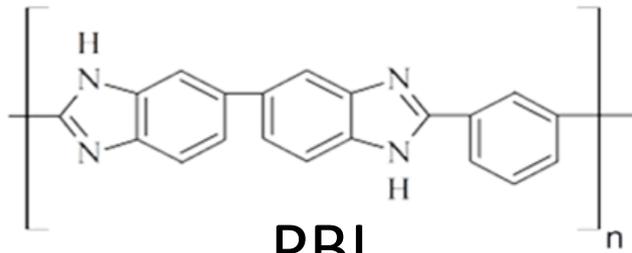
耐炎化条件	d_{002} [nm]	L_C [nm]
300°C_10min	0.3408	8
250°C_60min	0.3419	7
250°C_10min	0.3405	10

耐炎化は最終的に得られる
CNFの結晶性にほぼ影響しない！！

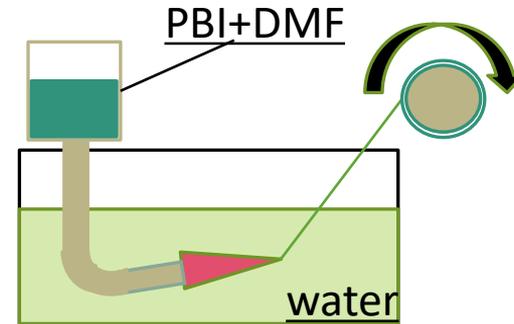
小まとめ①

- ・耐炭化条件によって、密度の異なるCNFを調整可能であった.
- ・耐炭化による密度変化は、緻密化の差異によるものである.
- ・耐炭化条件は、CNFの結晶性には影響しなかった.
- ・PANナノファイバーから高結晶性CNFの実現には至らず、

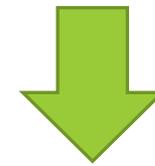
PBIを原料とするCNFの開発



- Aromatic polymer
- Rigid rod structure
- High carbonization yield
- **High Solubility**



30 μm のPBI繊維を
湿式紡糸によって作成



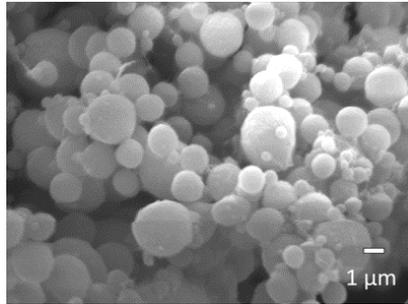
黒鉛化 (3000 $^{\circ}\text{C}$)

d_{002} : 0.336 nm

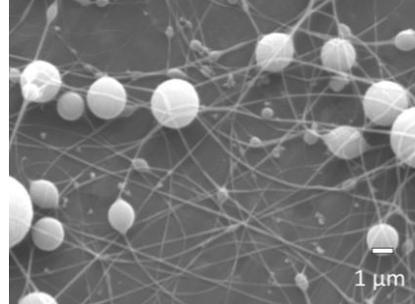
L_c : 31 nm **高結晶性CFを**

得ることが可能！

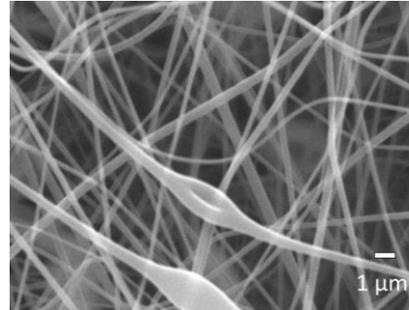
PBIの電紡



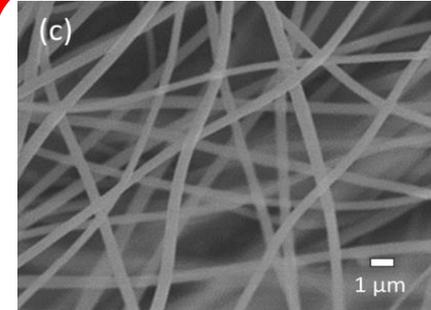
10 wt%



15 wt%



20 wt%



24 wt%



Average diameter of Nanofiber: 600nm

▪ Low concentration



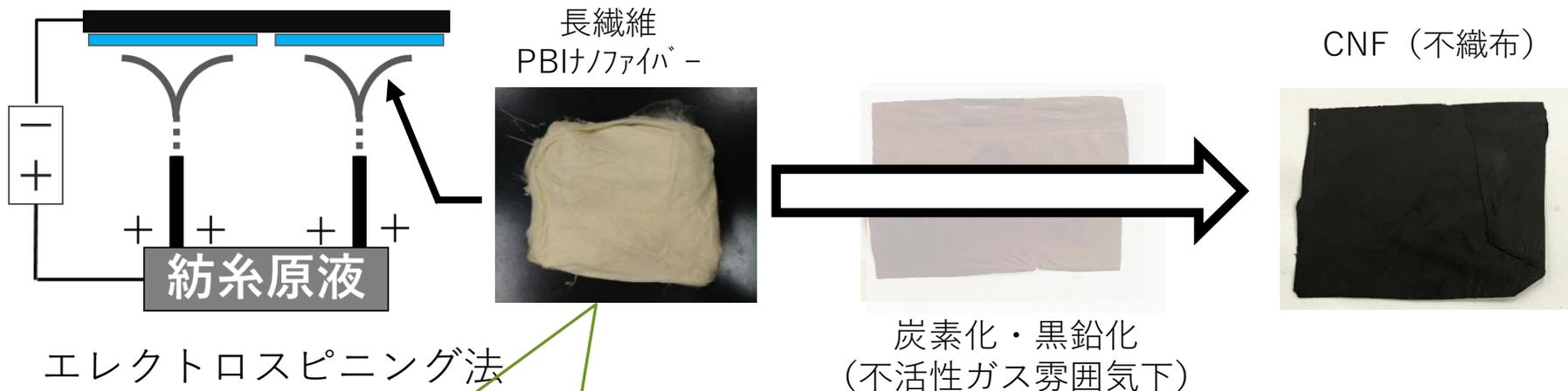
Micro particulation

▪ High concentration



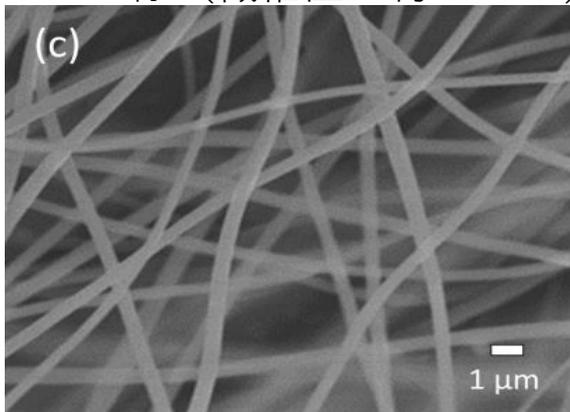
Clogged nozzle

実験内容② 原料高分子の変化

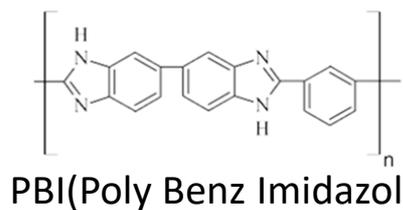
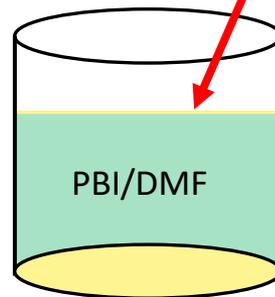


エレクトロスピンニング法

SEM像 (繊維径 約600nm)

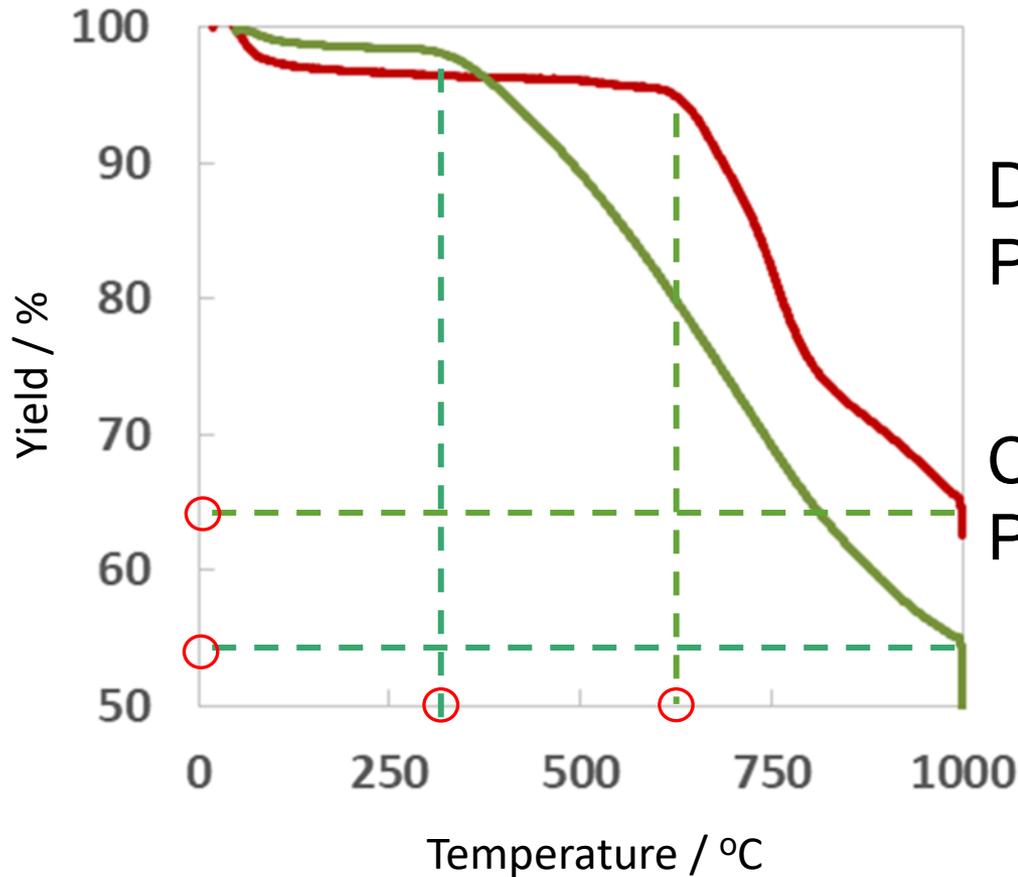


紡糸原液



剛直・直鎖な分子構造

PBIの炭素化収率



Decomposition temperature
PAN: 300 ° C **PBI: 600 ° C**

Carbonization yeild
PAN: 53 % **PBI: 63 %**

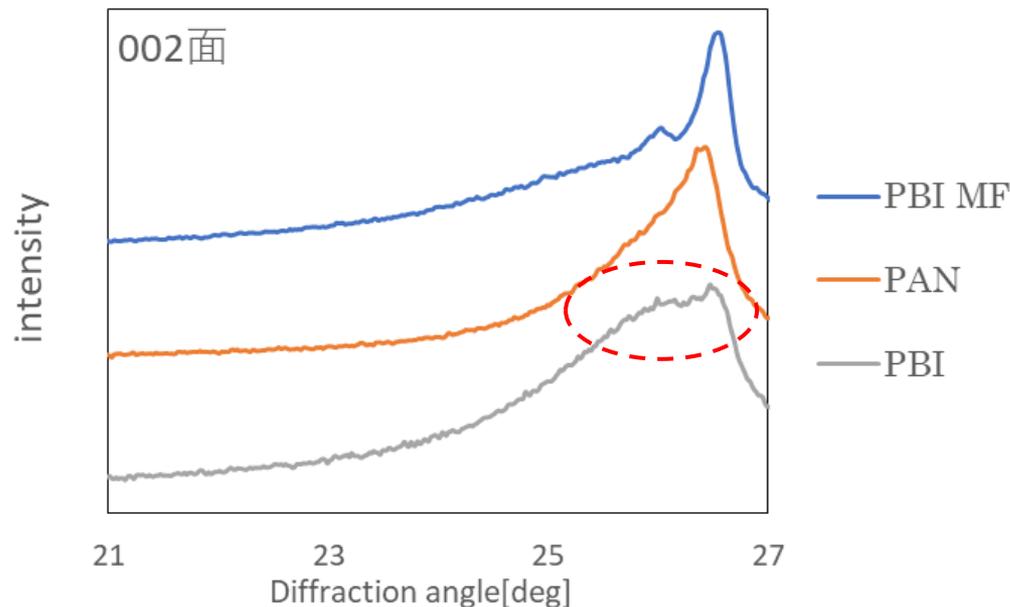
— PBI nano fiber

— PAN nano fiber

実験結果② 原料高分子の変化 ～WAXD測定～

・PBIから得られる黒鉛化CNFの方がPANに比べて低い結果となった。

・PBI原料ではダブルピークが観察された
⇒繊維内の一部は結晶化が進行

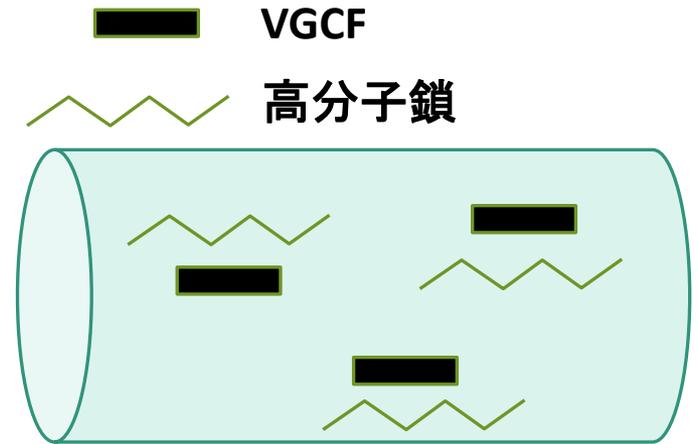


	PAN系	PBI系	PBI(mf)
d_{002} [nm]	0.339	0.341	0.336
L_c [nm]	11.3	5.8	31

高分子NFへのVGCFの添加効果を検討

方法.....NFの**添加材**として径の細い気相成長炭素繊維(VGCF)を用いる

メリット...VGCFが熱処理プロセスにおける**核**となりその付近で結晶の形成を促進させる可能性



分子鎖とVGCFの相互作用を期待！

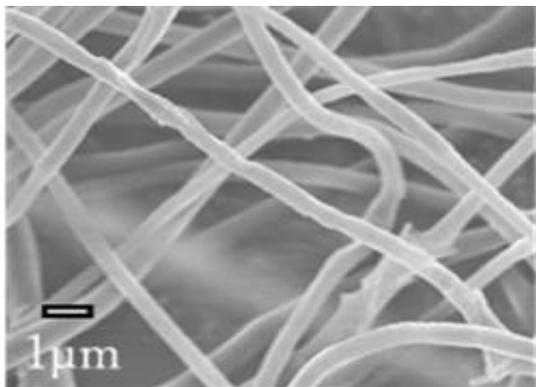


π - π 相互作用
応力黒鉛化 etc

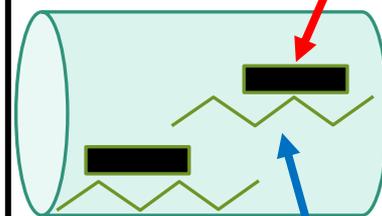
VGCF添加高分子NFの作成



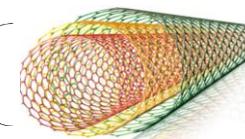
SEM



CNF内



繊維径
150nm



VGCF(気相法炭素繊維)

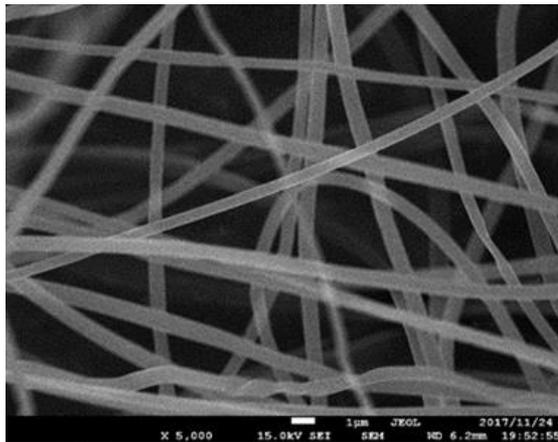
添加による核材効果
を期待

VGCF添加量の推定

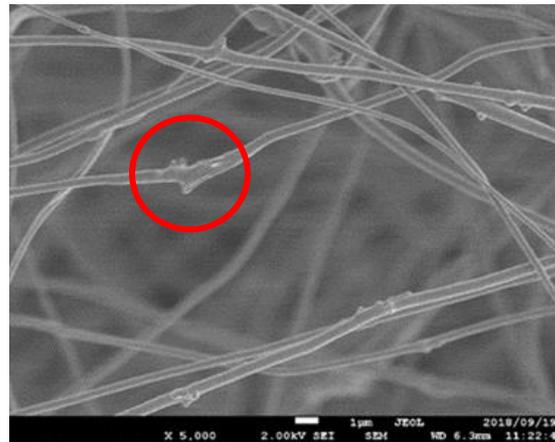
	密度[g/cm ³]		VGCF重量比率 [%]
	VGCF未添加	VGCF添加	
PAN系NF	1.09	↑ 1.27	17.8
PBI系NF	1.35	↑ 1.38	4.00

溶液段階では
10 wt%の割合で
VGCFを添加

純粋NFのSEM像



VGCF添加NFのSEM像



↓

VGCFがNF中に組み込まれたことが明らかとなった

黒鉛化（3000℃）CNFの密度

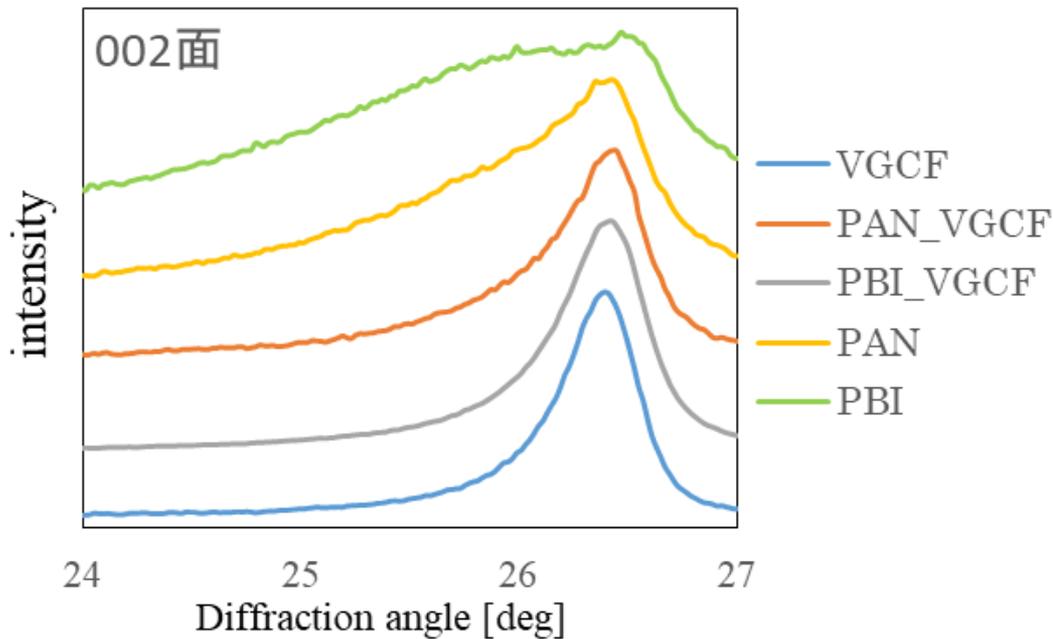
	VGCF未添加	VGCF添加
PAN	1.81	1.88
PBI	1.68	1.92

（単位：g/cm³）

- ・VGCFの添加によつて密度の増加
- ・測定がVGCFの影響を受けた可能性あり
- ・特にVGCFの含有率が低いPBIの方が顕著

VGCFが、PBIの黒鉛化に寄与か??

実験結果③ 添加材 (VGCF) の使用の検討 ～WAXD測定～



PAN系

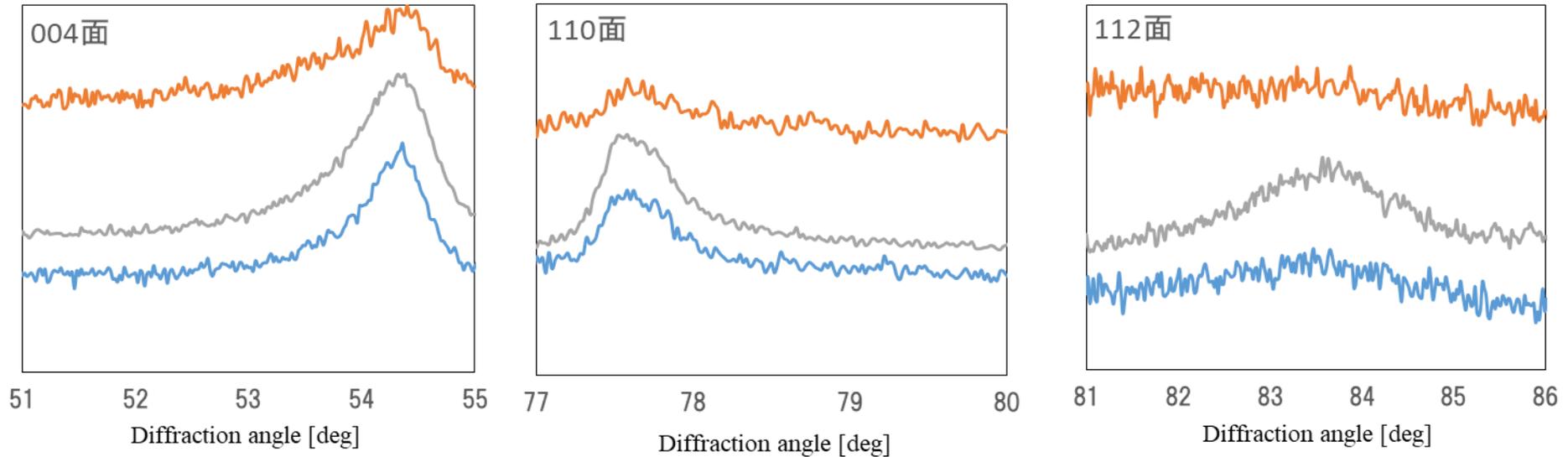
	Neat	With VGCF
d_{002} [nm]	0.339	0.338
L_c [nm]	11.3	23.2

PBI系

	Neat	With VGCF
d_{002} [nm]	0.341	0.338
L_c [nm]	5.8	27

VGCFの高い結晶性によって002面だけでは
PBIの結晶性を評価できない

実験結果③ 添加材 (VGCF) の使用の検討 ～WAXD測定～

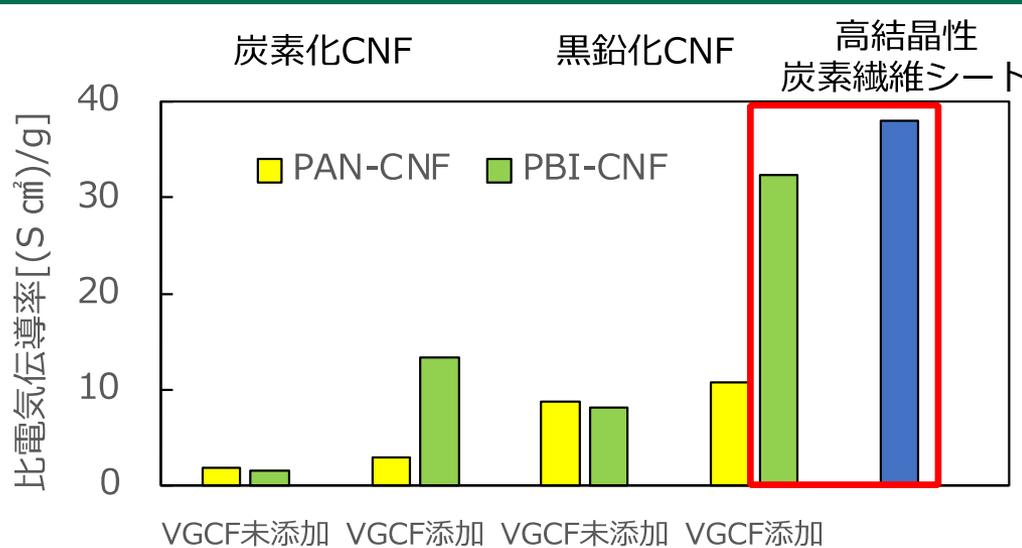


- ・VGCF添加PBIのみ若干の回折ピーク
(VGCF単体にはピークが見られない)
→黒鉛結晶の成長がVGCF添加PBIのみ見られる

— VGCF
— PAN_VGCF
— PBI_VGCF

実験結果③ 添加材 (VGCF) の使用の検討 ～電気伝導率測定～

電気伝導率測定



PBI(VGCF)-CNFは
特異的に高い値



3次元的な黒鉛結晶の発達
に起因



高結晶性CNFの作製に成功

まとめ2

- ・原料をPBIに変更するだけでは、高結晶性CNFの作製には至らなかった。
- ・一方で、繊維内の一部は結晶化が進行した可能性がある。
- ・VGCFを添加することによって、PBIで顕著な結晶性の増大が見られた。
- ・高電気伝導性のCNF不織布の製造に成功した。

今後の発展研究 ～新PJの立ち上げ～

NEDO

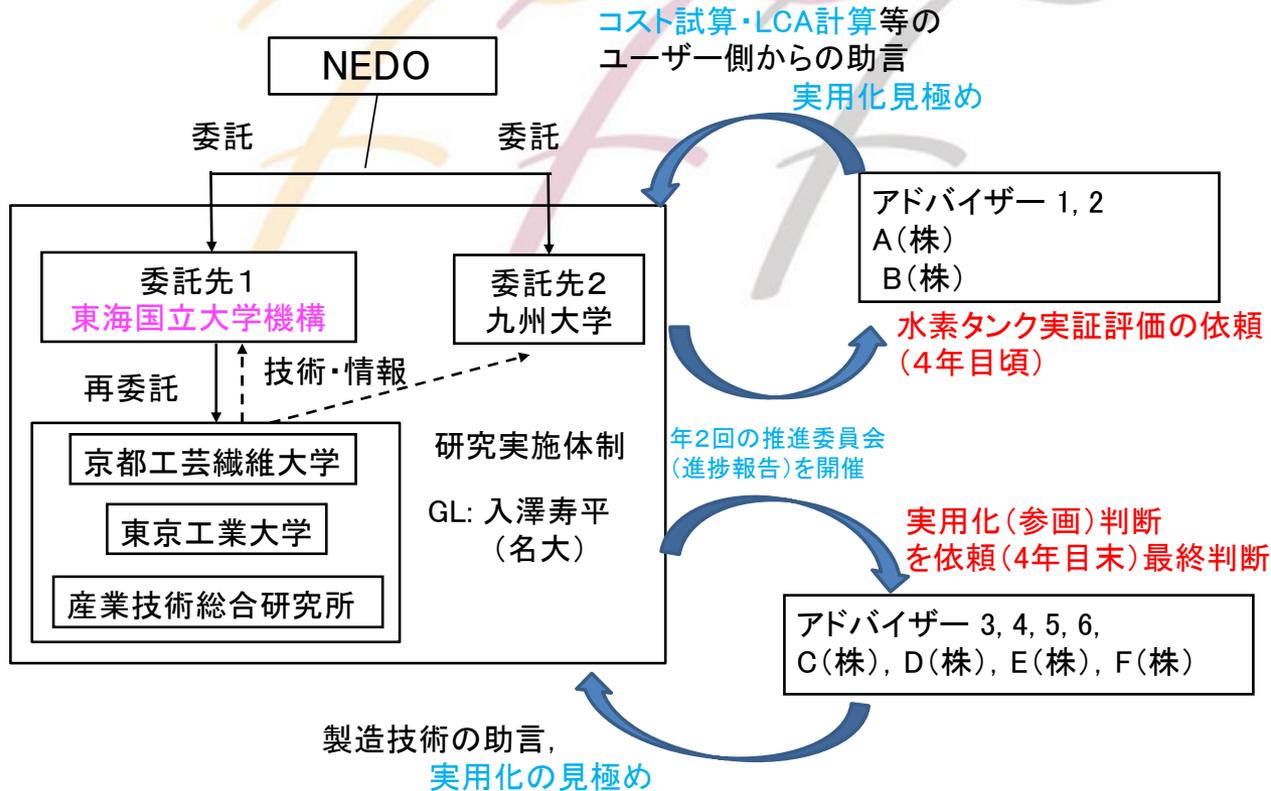
大項目／燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題

解決型産学官連携研究開発事業

中項目／水素利用等高度化先端技術開発

小項目／低コストと高性能を両立した炭素繊維の研究開発

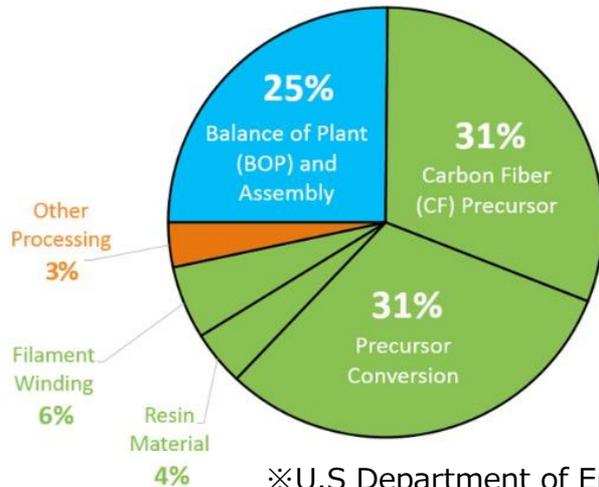
(2020-2024年度)



プロジェクトの背景



スペック目標	現在	2020年頃	2025年頃	2030年頃
航続距離	650km	⇒	⇒	800km
最大出力密度	3.0kW/L	4.0kW/L	5.0kW/L	6.0kW/L
耐久性	乗用車15年	乗用車15年以上	乗用車15年以上 商用車15年	乗用車15年以上 商用車15年以上
貴金属使用量	—	—	—	0.1g/kW
水素貯蔵システム (貯蔵量5kg相当の場合)	5.7wt%	6wt%	—	—
コスト・価格水準	現在	2020年頃	2025年頃	2030年頃
車両価格 (ミライ級)	700万円強	—	同車格のHV車同等の 価格競争力を有する車両価格	—
FCシステム (内、スタック)	約2万円/kW※1	<0.8万円/kW (<0.5万円/kW)	<0.5万円/kW (<0.3万円/kW)	<0.4万円/kW (<0.2万円/kW)
水素貯蔵システム (貯蔵量5kg相当の場合)	約70万円※1	30~50万円	<30万円	10~20万円



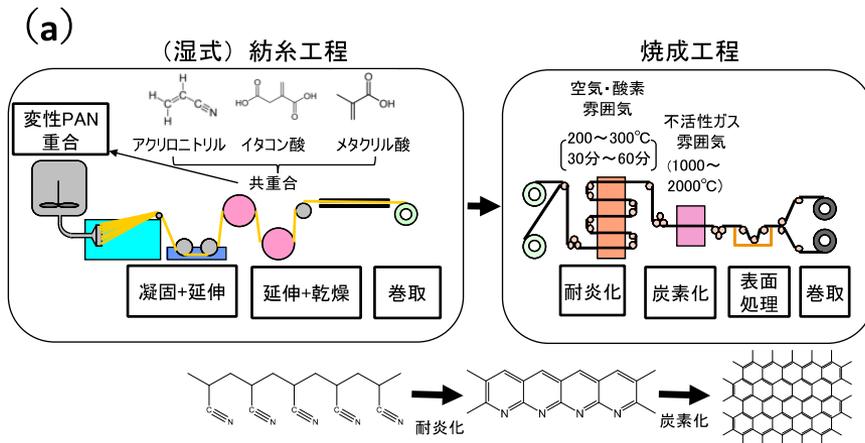
炭素繊維コストが
全コストの60%を占める

水素貯蔵タンクの低価格化には
CFの低価格化が不可欠！！

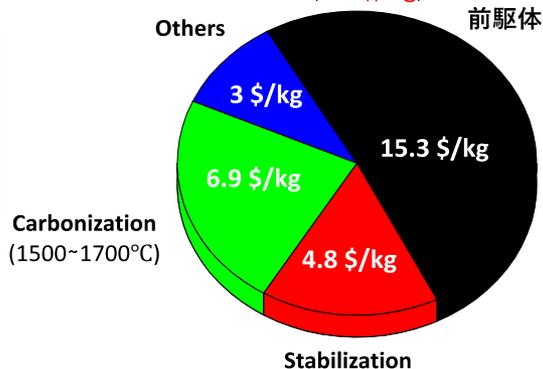
※U.S Department of Energy
<https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/03/f34/fcto-h2-storage-fact-sheet.pdf>

従来技術の課題

PAN系炭素繊維の課題



(b) PAN系炭素繊維の製造コスト (30 \$/kg)



1. 原料コスト：変性PANを使用



衣料用PANで1/2程度のコスト（低強度炭素繊維）

2. 低炭素化収率（50%以下） 原料PANの2倍のコスト

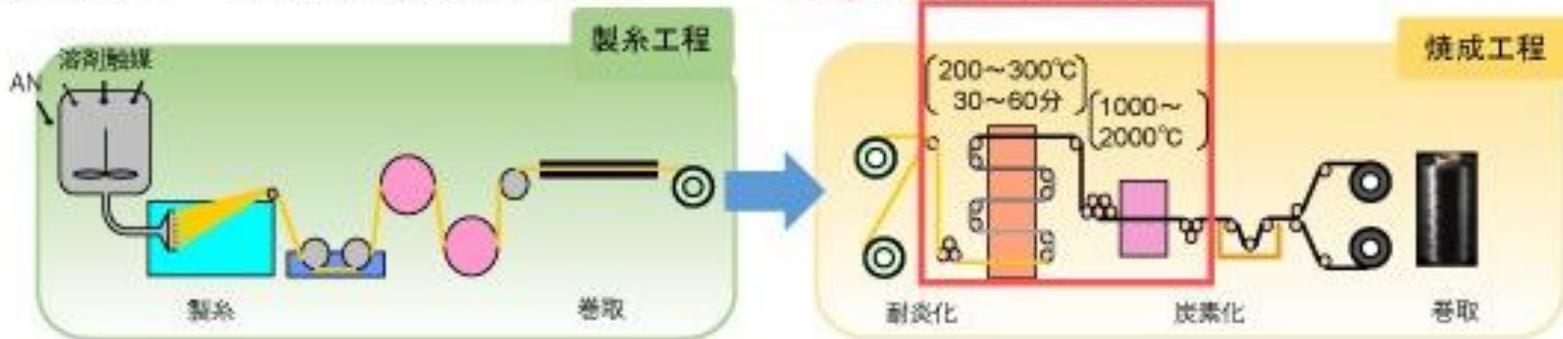
3. 耐炎化処理が不可欠 → 生産性の律速

新規開発のポイント

1. 原料コストの削減 + 炭素化収率のUPが期待できる前駆体の探索
2. 耐炎化工程の削除と炭素化コストの削減

過去のプロジェクト

現行製造プロセス「進藤方式」(1959年)

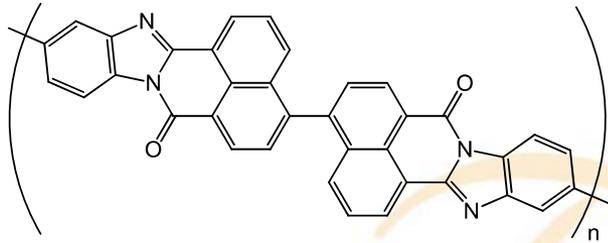


革新炭素繊維製造プロセス「ポスト進藤方式」

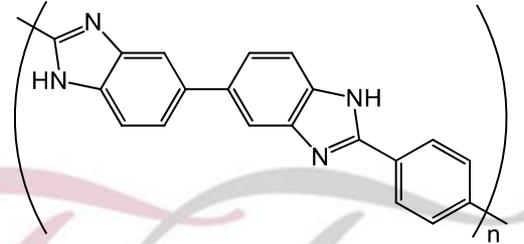


出典：ISMA ホームページ <https://isma.jp/carbonfiber/>

PBI系炭素纖維

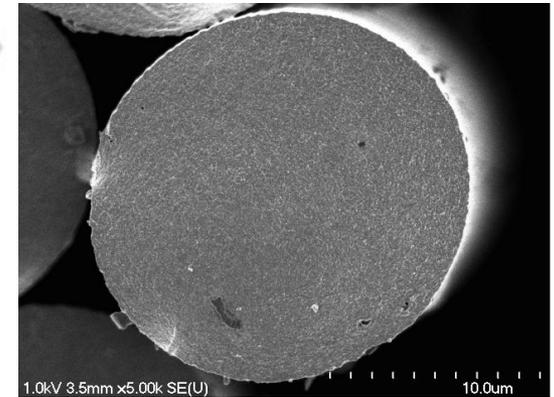


PBB 理論炭素化収率 : 75 %



PBI 実測炭素化収率 : 70 %

前駆体纖維	引張弾性率 (GPa)	引張強度 (GPa)	引張伸度 (%)
PBB	223	1.9	0.8
PBI	227	2.4	0.9
PBO*	180	0.8	—
PBZT**	137	0.5	0.6
PAN(T300)	230	3.5	1.5



平均直径: 17 μm

弾性率 : 203GPa

強度 : 1.5 GPa

低コスト炭素繊維開発

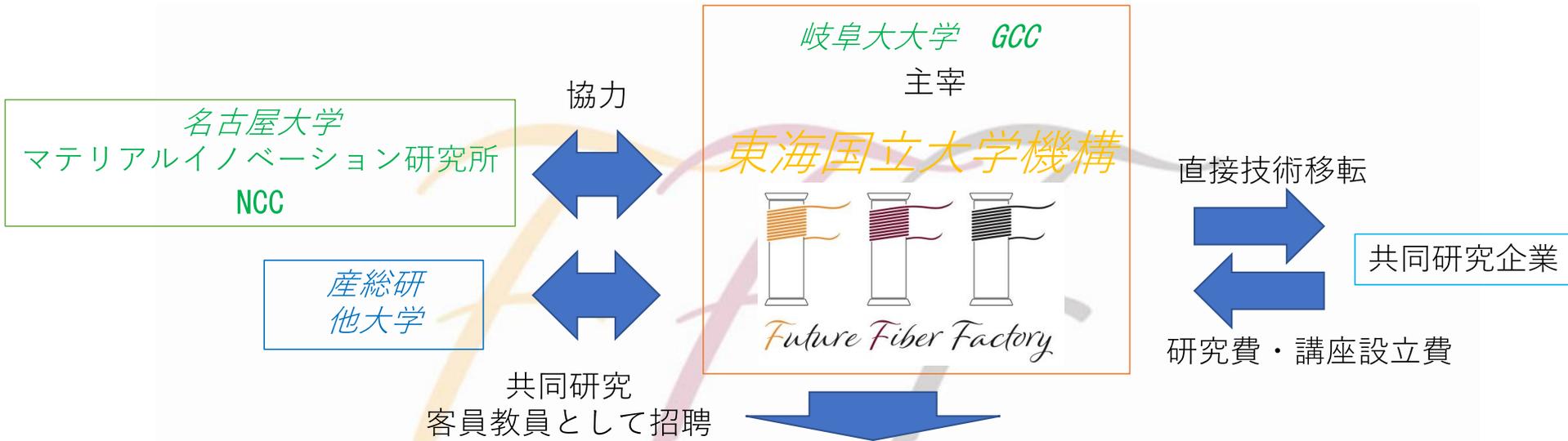
【研究開発の目標】

炭素繊維の低コスト化（すなわち、水素貯蔵タンクの低コスト化）によるFCVの普及への貢献を目的とし、本研究（炭素繊維開発）の最終目標**10\$/kg**の製造コストで実用化する2030年※に**引張弾性率290GPa**と**強度5.8GPa**を実現を目指す。目標達成後には、水素タンク製造コストの大幅削減が見込まれ、副次的効果として炭素繊維低コスト化による二酸化炭素大幅削減も期待できる。

【研究開発の概要】



最後に ～Future Fiber Factory(FFF)～



- ・ 世界を代表する繊維開発研究機関として機能
- ・ 東海地区の繊維産業の強化と新しい繊維材料の創出
- ・ 中小企業の技術支援, ベンチャー企業の創出

FFF内 コンソーシアム

NEDO-PJ

①次世代炭素繊維開発 [NEDO-非PAN系] 20年/10月~22年6月[1st gate]~25年/3月
 [燃料電池車向け] 東海国立大学機構, 九大, 京都工繊, 東工大, 産総研

非PAN原料: 耐炭化フリー工程 ⇒ 通常炭化工程
 Mission: 炭素繊維の製造検討(物性信頼性検証)



スペース提供

アドバイザー企業
 (関心表明書提出)

コンソーシアム

サンプル提供

☆参画企業

FutureFiber Factory 内で開発を実施

CF製造

プリプレグ
 短繊維CF
 長繊維CF
 テクスイル
 表面処理

1次加工

積層材
 エポキシド [ベレット]

2次加工

射出成形 [インサート/ハブ/リット 含]
 押出成形 [シート/rod/芯材]
 プレス成形

部材加工

LIBモリヤ
 xEV [車体和外ボディ
 電池パッケージ]

用途
 検討

企業共同研究講座

企業共同研究

共同研究
 客員研究員招聘

他大学・産総研等

ベンチャー
 1st mission:
 CF製造企業/生産拠点決定

新規CF
 マネジメント

FFFの施設

2020年以前からの保有装置

- ・簡易紡糸装置
- ・バッチ式炭素化炉
- ・引張試験機
- ・DSC, TG
- ・ホットプレス
- ・デジタルマイクロスコープ
- ・エレクトロスピンング装置

NEDO購入装置

- ・TMA装置
- ・バッチ式炭素繊維製造装置
- ・万能力学試験（恒温槽付）

2021年に導入予定装置

- ・中型紡糸装置（リサーチ）
- ・大型紡糸装置（丸八）
- ・連続焼成炉（丸八）
- ・マイクロ波焼成炉（丸八）
- ・プラズマ表面処理装置（バッチ式）（リサーチ）
- ・プラズマ表面処理装置（連続式）（丸八）
- ・単糸専用引張試験機
- ・簡易2軸+射出成形装置
- ・炭素繊維構造評価装置一式（XRD, 顕微レーザーラマン, IR, SEM, 蛍光顕微鏡レーザー顕微鏡等, ナノインデンテーション）
- ・GPC, 元素分析装置, 粘弾性測定装置, DSC, TG



謝辞

本研究は日本板硝子材料工学助成会の研究助成によって実施致しました。関係者各位に御礼を申し上げます。

本研究の考察にあたり、
産総研の岩下哲雄博士，名大でサポート頂きました
田邊靖博先生に心より感謝申し上げます。

また，本研究に多大なる貢献をして頂いた，学生の
皆様に深くお礼申し上げます。