炭素繊維を密生させた炭素材の製造 (第3報)

ポリアクリロニトリル系およびピッチ系炭素繊維上での カーボンウィスカーの生成

江頭 誠*, 勝木 宏昭, 川角 正八

長崎大学工学部材料工学科, 852 長崎市文教町 1-14

(昭和 59 年 11 月 22 日受理)

市販の炭素繊維の表面に微細な気相成長炭素繊維を密生させることを目的とした。ポリアクリロニトリル (PAN) 系, ピッチ系の炭素繊維を硝酸酸化後, 硝酸鉄(III)水溶液を含浸し, その後水素還元して 30~150 nm の鉄粒子を 2.6~3.3 wt% 担持させた。これらの繊維を母材としてベンゼン (12.1%), 硫化水素 (2.5%), 水素 (85.4%) の混合ガス (40 cc/min) を 1,100°C で 30 分間熱分解した。その結果, 長さ 50~200 μm , 直径 0.1~0.3 μm の炭素繊維が密生した。生成密度は PAN系とピッチ系でそれぞれ $0.5\sim 2\times 10^4$, $5\sim 6\times 10^4$ 本/ mm^2 であった。また PAN系では密生状況にむらがあった。この差は鉄粒子の担持状態の均一性・不均一性によるものと推察した。

1. 緒 言

われわれは, 含硫黄硬質炭素粒子を基板としたプロピレンの熱分解^{1,2)}, あるいは微小鉄粒子と硫化水素の相乗効果を利用した活性炭上でのベンゼンの熱分解³⁾によって, 直径 0.1~5 μm , 長さ数10~200 μm の微細な炭素繊維が炭素基板表面上に 1 mm^2 当たり数万本の生成密度でウニ状に密生することを報告した。同様の方法を既存の炭素繊維に適用して, その表面に微細な気相成長炭素繊維を密生させることができれば, 炭素繊維を用いた複合材の機械的強度, とくに層間せん断強度の増加, あるいは電磁波シールド材とするときの繊維間の導電性の向上が期待できる。

炭素繊維表面を微細なウィスカーまたは繊維状物質で修飾する方法に関しては, SiC ウィスカー^{4)~7)}および炭素繊維^{8)~10)}の気相成長が検討されている。前者についてはある程度の成果が得られており, たとえば Carroll ら⁷⁾は, β -SiC ウィスカーを密生させた炭素繊維をエポキシ樹脂との複合化に用い, 実際にせん断強度の増加を認めている。他方, 後者に関しては, 生成物は突起状あるいは曲がりくねったフィラメント状炭素であり, それらの生成密度も著しく小さく, まだ密生には至っていない。

本報告では, 現在各種の複合材料の強化材として広く使用されている PAN 系, ピッチ系炭素繊維を試料として, 前報³⁾と同様の手法により, 気相成長炭素繊維の密生を試みた結果について述べる。

2. 実 験

基板炭素繊維試料には, 東レ(株)製の PAN 系炭素繊維 TORAYCA-300 (炭素質) および呉羽化学工業(株)製のピッチ系炭素繊維クレハ-T201S (黒鉛質)を用いた。鉄粒子を担持させやすくする目的で, まず各繊維束をベンゼンおよびアセ

トン中に 1 日間浸漬してサイジング剤を除去し, さらに 120°C で 1 時間硝酸酸化処理して含酸素表面官能基を導入した。洗浄液の pH が 6~7 になるまで十分に純水で洗浄後, 0.5 mol/l の硝酸鉄(III)水溶液中に 1 日間浸漬した。ついで乾燥後, 水素中 1,100°C まで昇温して還元処理した。透過電子顕微鏡 (日本電子 JEM-100U 型) 観察によれば, 鉄粒子径はいずれの繊維の場合もおおむね 30~150 nm であった。また, 塩酸で溶出して吸光分析により求めた鉄担持量は PAN 系で 2.63 wt%, ピッチ系で 3.29 wt% であった。

炭素繊維の密生反応は, ベンゼンを原料とし石英反応管 (25 $\phi\times 600$ mm) を用いて流通法で行った。まず, 鉄を担持させた数100~3,000 本の母材炭素繊維を 5 cm の長さに切断し, ふっ酸で表面の不純物を除去したムライト質ボート上にガスの流れと平行に置いた。反応系内を脱酸素, 脱水した水素で置換して昇温し, 12.1% ベンゼン, 2.5% 硫化水素, 85.4% 水素の混合ガスを 1,100°C で 30 分間熱分解した。流速は 40 cc/min とした。密生反応前後の母材炭素繊維の表面状態は走査電子顕微鏡 (日本電子 JSM-T 100 型) により観察した。

3. 結果と考察

サイジング剤除去後の市販炭素繊維の走査電子顕微鏡写真を Fig. 1 に示す。2 種の炭素繊維の表面形状は大きく異なっており, PAN 系繊維では繊維軸方向に溝が走り, またピッチ系では突起物が多く存在していた。この特徴は硝酸酸化しても変わらなかった。

これらの繊維を母材として, まず鉄のみの触媒作用を利用して, すなわち硫化水素を添加せずにベンゼンを熱分解して, 炭素繊維の密生を試みた。結果の一例をピッチ系について Fig. 2 に示すが, この条件下では, 母繊維の直径は熱分解炭素の沈積により約 30 μm まで太り, 表面には直径 9~12 μm , 長さ数10 μm ~1 cm の炭素繊維が新たに成長した。しかし非常にまばらな成長であり, 密生にはほど遠い状況であった。

* 連絡先

Fig. 1 Scanning Electron Micrographs of (a) Polyacrylonitrile- and (b) Pitch-based Carbon Fibers

Fig. 2 Sparse Growth of Carbon Fibers by Thermal Decomposition of Benzene on Pitch-based Carbon Fibers Supported with Iron (No hydrogen sulfide was used)

つぎに、硫化水素共存下で炭素繊維の密生を試みた結果を **Fig. 3** に示す。いずれの母繊維の場合も、硫化水素を添加することにより、直径 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 、長さ $50 \sim 200 \mu\text{m}$ の微細な炭素繊維が極めて密に生成した。また 1 本 1 本の繊維先端には成長点としての粒子（硫化鉄）の存在が確認できた。このよう

に前報³⁾で報告した硫化鉄の触媒作用を利用する密生法が、市販の炭素繊維に対しても非常に有効であった。

PAN 系とピッチ系を比較すると、生成密度はそれぞれ $0.5 \sim 2 \times 10^4$ および $5 \sim 6 \times 10^4$ 本/ mm^2 であり、PAN 系の方が劣る。また PAN 系では、繊維生成状況にかなりのむらがある。PAN 系についてサイジング剤除去処理の有無、硝酸酸化処理の有無、鉄担持量、硫化水素やベンゼン濃度など、種々条件を変えて検討したが、**Fig. 3** 以上には密生しなかった。これに対し、ピッチ系はいずれの条件でも PAN 系よりも密生状況は良好で、とくにこの場合は硝酸酸化処理しなくても、比較的よく密生することがわかった。

PAN 系とピッチ系での密生状況の相違は、繊維構造、とくに表面近傍での炭素層面の配向構造の違いによるものと考えられる。PAN 系では炭素質繊維でも、炭素層面が繊維断面の円周方向に平行に配列した組織となる。¹¹⁾ 一方ピッチ系では、 $2,000^\circ\text{C}$ 以上で熱処理された黒鉛質繊維でも、表面部での炭素層面の配向性は悪く、モザイク状組織をもっている。すなわち炭素層面のエッジ部が多く表面に露出している。鉄はこのような結合が不飽和なエッジ部には、たとえば酸素原子等を介し

Fig. 3 Dense Growth of Carbon Fibers on (a, b) Polyacrylonitrile- and (c, d) Pitch-based Carbon Fibers, Promoted by Iron Sulfide Particles Sitting on the Tips of Individual Fibers Grown

Fig. 4 (a) Polyacrylonitrile- and (b) Pitch-based Carbon Fiber Surfaces Pitted during Hydrogasification at 1,100°C Catalysed by Iron Particles
(Uneven pitting and aggregation of iron are prominent on the former)

て比較的容易に担持されるとみられる。

Fig. 4 は、鉄担持後 1,100°C で水素還元後の 2 種の母繊維の表面状況である。いずれの繊維の場合も、鉄触媒による炭素の水素化ガス化（メタン生成）により、表面はかなり浸食されているが、浸食状況はピッチ系の方が均一である。また、PAN 系では浸食部付近に比較的大きな鉄粒子（白くみえる粒子）の成長が認められる。この結果は、両繊維での鉄の担持状態の差異を示しているといえる。このような母繊維の構造の相違に基づく鉄の担持状態の均一性、不均一性が、微細な炭素繊維の生成状況の相違をもたらしたのであろう。

母繊維の表面に密生した炭素繊維は、従来の気相成長炭素繊維¹²⁾と同様、炭素層面が繊維軸に平行に年輪状に配向した構造をとるので、強度・弾性率に優れると期待される。したがって、本研究で得られた微細な炭素繊維で表面修飾した炭素繊維を用いた複合材料が興味深い、この点については現在検討中である。

最後に、試料を御提供いただいた東レ(株)トレカ事業部ならびに呉羽化学工業(株)炭素製品部、および研究助成をいただいた實吉奨学会に謝意を表します。

References

- 1) Katsuki, H., Ogawa, Y., Egashira, M., Kawasumi, S., *Sekiyu Gakkaishi*, **25**, 371 (1982).
- 2) Egashira, M., Katsuki, H., Ogawa, Y., Kawasumi, S., *Carbon*, **21**, 89 (1983).
- 3) Egashira, M., Katsuki, H., Hayashi, R., Kawasumi, S., *Sekiyu Gakkaishi*, **26**, 247 (1983).
- 4) Simon, R. A., Prosen, S. P., *Modern Plastics. Sep.*, p. 227 (1968).
- 5) Setaka, N., Kawashima, C., *J. Ceram. Assoc. Japan*, **76**, 26 (1968).
- 6) Shaver, R. G., *24th Annual Tech. Conf., SPI Section*, 15-B (1969).
- 7) Carroll, C. Z., Mc. Kee, D. W., *Nature*, **225**, 723 (1970).
- 8) Liberman, M. L., Hills, C. R., Miglionico, C. J., *Carbon*, **9**, 633 (1971).
- 9) Koyama, T., Endo, M., Onuma, Y., *Japan. J. Appl. Phys.*, **11**, 445 (1972).
- 10) Endo, M., Yamagishi, Y., Nakao, M., Komaki, K., Koyama, T., *8th Annual Meetings, Carbon Soc. Japan* (炭素材料学会第 8 回年会), *Preprints*, p. 66 (1981).
- 11) Fujimaki, H., Kodama, F., Sakaguchi, Y., Okada, K., Otani, S., *Tanso* (炭素), No. 80, 3 (1975).
- 12) Endo, M., Koyama, T., *Kotai Butsuri* (固体物理), **12**, 1 (1977).

Summary

**Preparation of Carbonaceous Materials Whiskerized with Carbon Fibers
(Part 3) Carbon Whiskerization on the Polyacrylonitrile-
and Pitch-based Carbon Fibers**

Makoto EGASHIRA, Hiroaki KATSUKI, and Shohachi KAWASUMI

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering,
Nagasaki University, 1-14, Bunkyo-machi, Nagasaki-shi 852

Whiskerization of commercial polyacrylonitrile- and pitch-based carbon fibers (PAN- and PIT-CF) was attempted through growth of a number of fine carbon fibers from vapor phase catalysed by iron sulfide. The mother fibers (**Fig. 1**) were preoxidized with nitric acid at 120°C for 1 hr to facilitate iron-supporting on them, and then impregnated with a 0.5 mol/l ferric nitrate solution, followed by reduction with hydrogen. Size of iron particles was 30–150 nm, their amounts being 2.6–3.3 wt%. A mixture of benzene (12.1%), hydrogen sulfide (2.5%) and hydrogen was employed as a reactant gas to grow fine carbon fibers.

When benzene was decomposed in the absence of hydrogen sulfide at 1,100°C for 30 min, only a few, relatively large carbon fibers (9–12 μm diameter and 10–10⁴ μm length) sparsely grew on the parent fiber surfaces (**Fig. 2**). In contrast, when hydrogen sulfide

was introduced in the reactant gas, a number of fine carbon fibers (0.1–0.3 μm diameter and 50–200 μm length) grew by the catalysis of fine iron sulfide particles (**Fig. 3**), giving good whiskerization results. However, formation density was different between the two substrates; $0.5\text{--}2 \times 10^4$ and $5\text{--}6 \times 10^4$ fibers/mm² for PAN- and PIT-CF, respectively. In addition, growth of the fibers on PAN-CF was not uniform compared with that on PIT-CF.

These differences between the two mother fibers, it was suggested, arose from different dispersions of iron particles on their surfaces, which was confirmed by pit formation during hydrogasification catalysed by iron particles (**Fig. 4**). The different dispersions may be caused by different orientation of carbon layers near the outer surfaces of the two mother fibers.

Keywords

Benzene, Carbon fiber, Iron sulfide, Pitch, Polyacrylonitrile, Whiskerization