等方性ピッチ系炭素繊維の構造と空気酸化挙動[†]

水野 潤也* 森本 雅和* 濃野 徳子** 曾我部 敏明*

Structure and Air-Oxidation Behavior of the Isotropic Pitch-Based Carbon Fiber

by

Junya MIZUNO*, Masakazu MORIMOTO*, Noriko NONO** and Toshiaki SOGABE*

Structure and air-oxidation behavior of the isotropic pitch-based carbon fiber were investigated. The carbon fiber was heat-treated with various temperatures in the range from 1000 to 2500°C under argon gas atmosphere. Lattice constant d_{002} of the carbon fiber obtained by powder X-ray diffraction analysis was significantly reduced by the heat-treatment from 1500 to 2000°C. The crystallite sizes of the carbon fiber L_c (002) and L_a (110) were only 3nm even after heat-treatment with 2000~2500°C. While the carbon fibers heat-treated with 1000 and 1500°C showed broad peaks of D- and G-bands in Raman spectra, those peaks became sharp after heat-treatment with more than 2000°C. It was observed by thermogravimetry (TG) that both air-oxidation starting temperature of the carbon fiber and activation energy of the oxidation reaction became higher as the increase of heat-treatment temperature of the carbon fiber. In the air-oxidation test which was carried out at 550°C under stagnant air, the carbon fiber heat-treated with 1000°C lost its weight by 35% for 1 hour since starting the test. On the other hand, the carbon fibers heat-treated with 2000 and 2500°C only lost their weights less than 0.1% for 1 hour since starting the test. After 3 hours from the start of the test, the rates of weight loss of the carbon fibers heat-treated with 2000 and 2500°C increased about 5 times compared with that of initial 1 hour. It may be noticed that new active points in the carbon fiber were created by air-oxidation and these newly created points accelerated the air-oxidation reaction. For the carbon fibers heat-treated with 2000 and 2500°C, much higher peaks of D-band in Raman spectra were observed after 10% weight loss than those of before air-oxidation, and these findings are probably due to the newly created active points.

Key words:

Carbon fiber, Isotropic pitch-based, Heat-treatment temperature, Structure, Raman spectra, Air-oxidation, Activation energy, Active point

1 緒 言

等方性ピッチ系炭素繊維は、等方性ピッチを熔融紡糸により繊維化したのち、熱処理して得られる。原料である等方性ピッチは、石炭や石油の残渣油から得られ、縮合芳香環またはそれらがアルキル結合などにより連結した分子または分子の集団が、無秩序に配向しているために光学的に等方性である。従って、等方性ピッチ系炭素繊維は、炭素六角網平面から構成される結晶子があまり発達しておらず、またその配向性が低い¹⁾。そのため等方性ピッチ系炭素繊維は、PAN系などの他の炭素繊維に比べて機械的強度や弾性率が低いものの、熱や電気を通しにくく、また適度な硬さを有していることから、高温炉用断熱材や摺動部材の添加剤として広く利用されている²⁾⁻⁶⁾。

耐酸化特性に代表される炭素繊維の活性ガスとの反応性は製品ライフに影響する重要な因子である。高温炉に使用されている断熱材がシリコンやサファイアの結晶成長工程において炉内の酸素種をはじめとする各種ガスにより劣化することが報告されている⁵⁾。また、摺動部材での摺動特性は炭素繊維の酸化挙動の解析が重要となる。炭素繊維の耐酸化特性は結晶構造や表面状態、金属不純物などに影響されるが、等方性ピッチ系炭素繊維についてこれらの詳細な報告は、ほとんどなされていない。そこで本研究では、石炭由来の等方性ピッチを炭素前駆体とする等方性ピッチ系炭素繊維の構造および空気酸化挙動を調べた。特に、その炭素繊維の熱処理温度の違いによる構造変化が与える酸化耐久性への影響について検討した。

[†] 原稿受理 平成 27 年 9 月 16 日 Received Sep.16, 2015 ©2016 The Society of Materials Science, Japan

* 大阪ガスケミカル(株) C F 材料事業部 研究開発部 〒554-0051 大阪市此花区西島

Research & Development Dept., Carbon Fiber Materials Business Div., Osaka Gas Chemicals Co.,Ltd., Konohana-ku, Osaka 554-0051

** 大阪ガスケミカル(株) フロンティアマテリアル研究所 〒554-0051 大阪市此花区西島

Frontier Materials Laboratories, Osaka Gas Chemicals Co.,Ltd., Konohana-ku, Osaka 554-0051

2 実 験

2.1 供試材

大阪ガスケミカル(株)製のドナカーボ®ミルド品(平均繊維直径 13 μ m, 平均繊維長 0.11mm)を用いた。これを誘導加熱炉を用いてアルゴンガス雰囲気中で 1000～2500 $^{\circ}$ Cの熱処理(保持時間 2 時間)をおこない、それぞれ熱処理温度の異なる炭素繊維サンプルを調製した。

2.2 観察および構造解析

炭素繊維の観察には KEYENCE 製の走査型電子顕微鏡 VE-8800 を用いた。加速電圧は 2kV とした。また、炭素繊維の結晶構造を調べるためにラマン分光法(DXR Raman Microscope, Thermo Fischer 製)および X 線回折法(Mini Flex II, Rigaku 製)を用いた。ラマン分光法は出力 2mW, 波長 532nm のレーザー光をビーム径 2 μ m に絞って測定をおこなった。X 線回折法では炭素繊維の粉末 X 線回折図形から学振法を用いて^{7), 8)} 黒鉛の結晶パラメータを算出した。なお、回折図形の解析には Carbon Analyzer Version 4.10D を用いた⁹⁾。また、炭素繊維の開気孔構造はガス吸着法を用いて調べた。測定は、マイクロトラック・ベル社の BELSORP-max を使用し N₂ 吸着(77K)でおこなった。

2.3 熱分析

炭素繊維の空気酸化挙動を調べるために示差熱天秤 TG-DTA (TG8120, Rigaku 製)を用いた。炭素繊維のサンプル約 10mg を白金パンにいれ、空気 100ml/min を流した状態で昇温速度 5 $^{\circ}$ C/min で室温から 1000 $^{\circ}$ Cまで加熱し、そのときの重量変化を測定した。また、反応速度論解析として小沢法¹⁰⁾を用いた。この方法では 3 種類以上の昇温速度で測定した TG データから、サンプルの空気酸化反応における活性化エネルギーを求めることができる。TG 測定において昇温速度を大きくするにつれて TG 曲線は高温側へシフトしていくが、このシフト量は測定サンプルの分解反応における活性化エネルギーに依存する。今回は、1 つのサンプルに対して 4 種類の昇温速度(5 $^{\circ}$ C/min, 10 $^{\circ}$ C/min, 15 $^{\circ}$ C/min および 20 $^{\circ}$ C/min)で TG 測定をおこない、これらの TG 曲線群から一定の減量率を示す温度を求めた。その温度の逆数に対して昇温速度の対数をプロットすると一定の変化率において直線関係が得られ、下記の小沢の式(1)より直線の傾きから活性化エネルギーを求めた。

$$\log \beta = \log \frac{AE}{g(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (1)$$

(β : 昇温速度, A : 頻度因子, $g(\alpha)$: 反応速度式, E : 活性化エネルギー, R : 気体定数)

2.4 酸化消耗試験

炭素繊維を一定温度の空気酸化雰囲気に保持したときの重量減少の挙動を調べるために酸化消耗試験をおこなった。磁性皿に炭素繊維を 5g 程度入れ、これを空気が停滞している 550 $^{\circ}$ Cに保持された電気炉(熱電工業(株)製)内に投入した。これを 0.5～1 時間の間隔で電気炉から取

り出し、炭素繊維の重量変化を測定した。

3 結果と考察

3.1 炭素繊維の結晶構造

Fig. 1 に 1000 $^{\circ}$ C, 1500 $^{\circ}$ C, 2000 $^{\circ}$ C および 2500 $^{\circ}$ C で熱処理された炭素繊維の電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。何れの炭素繊維についても確認できる欠陥はなく、かつ側面および断面は滑らかであった。このような平滑な表面であるのは、結晶子の選択的な配向性がないことによると考えられる。また、繊維の直径についても熱処理温度による変化は認められなかった。

Fig. 1 SEM micrographs of the isotropic pitch-based carbon fibers treated with various heat-treatment temperatures (HTTs). (a: HTT 1000 $^{\circ}$ C, b: HTT 1500 $^{\circ}$ C, c: HTT 2000 $^{\circ}$ C, and d: HTT 2500 $^{\circ}$ C).

Fig. 2 に 1000～2500 $^{\circ}$ C で熱処理された炭素繊維の粉末 X 線回折図形を示す。熱処理温度が高いものほど 002 回折線のピークがシャープになり、また黒鉛の炭素網面回折角度である 0.3354nm を示す 26.6 $^{\circ}$ へと近づいていく傾向がみられた。Fig. 3 に熱処理温度による炭素繊維の 002 面の面間隔 d_{002} の変化を示す。特に 1500～2000 $^{\circ}$ C の間で、 d_{002} の顕著な減少がみられた。しかし、2000 $^{\circ}$ C 処理のものでも d_{002} は 0.344nm と比較的大きく、乱層構造炭素の格子面間隔と同程度であった。また、各炭素繊維の結晶子サイズ L_c (002), L_a (110) は、熱処理温度が 1000～1500 $^{\circ}$ C のもので 2nm, 2000～2500 $^{\circ}$ C のもので 3nm と見積もられた。このように本炭素繊維は、高温の熱処理をおこなっても結晶子サイズは小さいままであった。このように黒鉛結晶性が高くないのは、炭素繊維の炭素前駆体である等方性ピッチは比較的小さいサイズの多環芳香族分子がランダムに配向している組織をとっており、高温の熱処理によっても結晶子が配向および成長しにくい難黒鉛化性であるためと考えられる。

Fig. 2 Powder X-ray profiles of the isotropic pitch-based carbon fibers treated with various HTTs.

Fig. 3 Change in lattice constant d_{002} of the isotropic pitch-based carbon fiber with HTT.

Fig. 4 に 1000～2500℃で熱処理された炭素繊維のラマンスペクトルを示す。すべての熱処理温度の炭素繊維サンプルについて 1360 cm^{-1} および 1580 cm^{-1} 付近にそれぞれ、構造の乱れに起因する D バンドおよび黒鉛由来の振動モードに起因する G バンドがみられた。1000℃および 1500℃で熱処理した炭素繊維では、これらのピークが中心で重なっており、ブロードなピークであった。これは結晶構造が未発達であり¹¹⁾、炭素網面のエッジが多数存在することに起因すると考えられる。熱処理温度が 2000℃処理のものではこれらのピークが分離し、シャープな形状となった。さらに 2500℃処理のものでは結晶の欠陥を示す D バンドが低くなる傾向がみられた。Fig. 5 に熱処理温度による G バンドの半値幅の変化を示す。G バンドの半値幅は、黒鉛構造の完全性の指標でありその値が小さいほど黒鉛化度が高いとされている¹²⁾。1800～2000℃処理の炭素繊維を境にして半値幅が大きく減少しているのが認められた。この温度領域から黒鉛構造に近づいているものと思われる。なお、黒鉛化度が天然黒鉛に近いとされる高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) の G バンドの半値幅が 14 cm^{-1} 程度であるとされるが、2500℃処理のもので G バンドの半値幅が 44 cm^{-1} であり、黒鉛化度が低いことを示している。

Fig. 4 Raman spectra of the isotropic pitch-based carbon fibers treated with different HTTs. (a: HTT 1000℃, b: HTT 1500℃, c: HTT 2000℃, and d: HTT 2500℃)

Fig. 5 Change in full width at half-maximum of G-band in Raman spectra of the isotropic pitch-based carbon fibers with HTT.

3・2 炭素繊維の空気酸化挙動

Fig. 6 に TG 測定により得られた熱処理温度の異なる炭素繊維の空気酸化による減量曲線を示す。熱処理温度が高い炭素繊維ほど減量曲線が高温側へシフトしており、重量減少の開始が認められる酸化開始温度は高くなった。また Table 1 に小沢法により算出した各炭素繊維の空気酸化反応における活性化エネルギーを示す。活性化エネルギーは、熱処理温度が高いものほど大きい値を示した。同じ方法で天然黒鉛 (鱗状黒鉛) の活性化エネルギーを算出し、203 kJ/mol という値を得た。この値は 2500℃で熱処理した炭素繊維は、 d_{002} や G バンドの半値幅からも天然黒鉛に比べて、かなり低結晶性であるが、天然黒鉛と同等の活性化エネルギーを示した。Fig.3 に示すように炭素繊維は熱処理温度が高くなるにつれて結晶の面間隔が小さくなり、また、Fig.4 および Fig.5 に示すように欠陥が減少していることが示唆されるが、より高温で熱処理された炭素繊維は酸化反応の活性点が少なくなっているために酸化耐久性が高くなったと考えられる。

Fig. 6 Air-oxidation weight loss curves of the isotropic pitch-based carbon fibers treated with different HTTs obtained by thermogravimetry (TG). (a: HTT 1000°C, b: HTT 1500°C, c: HTT 2000°C, and d: HTT 2500°C)

Table 1 Activation energies for air-oxidation of the isotropic pitch-based carbon fibers with different HTTs.

HTT [°C]	Activation Energy [kJ/mol]
1000	102
1500	138
2000	155
2500	205

Fig. 7 に 1000~2500°C で熱処理された炭素繊維の酸化消耗試験の結果を示す. 熱処理温度が 1000°C のものは試験開始から 1 時間後には 35% の重量減少がみられたが, 1500°C のものでは試験開始直後の減少がわずかで, 約 2 時間後から重量減少の速度が 10 倍程度となった. 1000°C で熱処理された炭素繊維は結晶性が非常に低く, 反応性の高い活性点が多く存在しており酸化が進行しやすいが, 1500°C で熱処理された炭素繊維では結晶構造がやや発達してその活性点が少なくなり酸化が進行しにくくなったものと考えられる. ここで酸化減量がさらに進行する過程を考えてみると, 炭素繊維が酸素と反応し炭素六角網面部分の炭素が除かれた場合, そこに新たな欠陥が形成される. そしてその欠陥が反応の活性点となり, 加速的に酸化劣化が進行していくと考えられる. また熱処理温度が 2000°C および 2500°C のものは酸化減量が緩やかであり, 試験開始から 1 時間後の重量減少率は 0.1%/h 以下であったが, 投入 3 時間後には試験開始時の重量減少速度の 5 倍程度の速さとなった.

Fig. 8 に 10wt% の酸化減量を施した炭素繊維のラマンスペクトルを酸化減量前のものと併せて示す. 熱処理温度が 1000°C および 1500°C のものでは酸化前後でスペクトルに変化がみられなかったのに対して, 2000°C および 2500°C のものについては酸化減量後の方が D バンドのピークが大きくなる傾向がみられた. 熱処理温度が低く結晶性が非常に低いものでは, 反応の活性点が多く存在しており, 特に反応性の高い結晶子から消失していくため

に, エッジ炭素は増加せず, ラマンスペクトルに変化はみられないと考えられる. 一方で熱処理温度が高く結晶構造がやや発達したものでは活性点が少ないため, 酸化反応は進行しにくく, 結晶の端面において少しずつ進行し, エッジ炭素が増えることで, D バンドのピークが大きくなったと考えられる¹³⁾.

Fig. 7 Air-oxidation weight loss under 550°C of the isotropic pitch-based carbon fibers treated with different HTTs.

(○ HTT 1000°C, △ HTT 1500°C, □ HTT 2000°C, and × HTT 2500°C)

Fig. 8 Raman spectra of the isotropic pitch-based carbon fibers before and after 10wt% weight loss. (solid line: before oxidation loss, dotted line: after oxidation loss)

(a: HTT 1000°C, b: HTT 1500°C, c: HTT 2000°C, and d: HTT 2500°C)

Table 2 に熱処理温度が 1000°C と 2500°C の炭素繊維の空気酸化前後の比表面積および開気孔容積の変化を示す. 酸化前の炭素繊維はどちらの熱処理温度のものについても開気孔がみられなかったが, 10wt% の酸化減量を施したものについては 1000°C 処理品が 2500°C 処理品に比べて 10 倍以上の比表面積および開気孔容積となった. また酸化後の炭素繊維を SEM 観察したが, 外観や繊維径に変化は見られなかった. どちらも同じ 10wt% の酸化減量を施したにもかかわらず, このような違いがみられたのは, 2500°C 処理品では発生した開気孔が極めて小さく,

吸着分子である窒素が開気孔内壁に吸着できなかったために低めの値となったと考えられる。2500℃で熱処理された炭素繊維では、反応の活性点が小さく、かつ少ないと考えられる。酸化によって新たな活性点が生じるが、もともとの活性点は大きく成長しないために、生じた開気孔は極めて小さいものではないかと推察される。この開気孔の大きさは透過型電子顕微鏡 (TEM) などによる検証が今後必要である。

Table 2 Specific surface area and pore volume of the isotropic pitch-based carbon fibers before (OL 0wt%) and after 10wt% oxidation loss (OL10wt%).

Sample	Specific surface area	Pore volume
	[m ² /g]	[cm ³ /g]
HTT 1000℃(OL 0wt%)	0.50	0.00
HTT 2500℃(OL 0wt%)	0.47	0.00
HTT 1000℃(OL10wt%)	308	0.13
HTT 2500℃(OL10wt%)	11.2	0.01

4 結 言

本研究では、等方性ピッチ系炭素繊維の構造および空気酸化挙動について調べた。その結果、以下の結論を得た。

1. 炭素繊維は、熱処理温度が 1500～2000℃の間で、黒鉛結晶の面間隔の顕著な減少がみられた。また結晶子サイズ L_c (002)および L_a (110)は、2000～2500℃で熱処理したものでも 3nm 程度と小さく、結晶子があまり発達していないことが認められた。
2. 熱処理温度が 1000℃と 1500℃の炭素繊維のラマンスペクトルにおける D バンドおよび G バンドはブロードなピークを示し、一方で熱処理温度が 2000℃および 2500℃処理のもののピークはシャープな形状となった。熱処理温度が高くなるにつれて、炭素繊維中の官能基を含めて欠陥が減少しているものと考えられた。熱処理温度が高くなるにつれて炭素繊維の空気酸化による重量減少の開始温度および活性化エネルギーが高くなり、酸化耐久性の向上が確認できた。
3. 炭素繊維を 550℃で空气中に一定時間保持したとき、酸化反応はある時から減量の速さが 5～10 倍となって進行することが分かった。これは酸化進行によって、炭素繊維中に新たな欠陥が生成され、そこが活性点となって反応が加速的に進行するためと考えられた。
4. 熱処理温度が高い炭素繊維では空気酸化によってラマンスペクトルの D バンドが大きくなる傾向がみられた。活性点が少ないために酸化反応が進行しにくく、結晶の端面において少しずつ進行して、エッジ炭素が生成されることによると考えられた。
5. 1000℃処理の炭素繊維と異なり 2500℃処理のものは、空気酸化後も比表面積および開気孔容積があ

まり大きくならなかった。2500℃処理のものは酸化によって生じた開気孔が極めて小さく、吸着分子である窒素が開気孔内壁に吸着できなかったためと考えられた。

以上のことから、熱処理温度が高い炭素繊維は結晶の欠陥が少なく、空気酸化に対する耐久性が高いことが判明した。そのため炭素繊維が高温炉用断熱材に使用される場合、熱処理温度の高いものを使用することが耐久性の向上に有効であると考えられる。

参考文献

- 1) S. Otani and A. Oya, “Carbon fiber nyumon” pp.74-80 (1983) Ohmu-sha.
- 2) Y. Matsumura, “Karyuuhou-niyoru-picchi-kei-tansoseni-no-seizou”, Proceedings of the Tanso-sogenryou-no-yuuko-riyou V, pp.173-181 (1987) CPC Kenkyu-kai.
- 3) M. Furukawa and T. Ito, “Kyokujo-no-picchi-kei-tansoseni-no-tokusei”, REINFORCED PLASTICS, Vol.34, No.3, pp.89-93 (1988).
- 4) K. Okuda, “Picchi-kei-tansoseni-no-genjyou-to- kadai”, Proceedings of the 23rd Composite material Seminar, pp.9-18 (2010) JCMA.
- 5) T. Sogabe, “Touhousei-picchi-kei-tansoseni-no-tokuchou- to-hottzohn-you-dan-netsuzai”, Proceedings of the Tanso-zairyuu-no-kenkyuukaihatsu-doukou, pp.125-134 (2014) CPC Kenkyu-kai.
- 6) A. Mabuchi, “Picchi-kei-tansoseni-no-genjyou-to-kadai”, Proceedings of the 27th Composite material Seminar, pp.9-18 (2014) JCMA.
- 7) N. Iwashita, C.R. Park, H. Fujimoto, M. Shiraishi and M. Inagaki, “Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials”, Carbon Vol.42, pp.701-714 (2004).
- 8) The 117 Committee of the Japan Society for the Promotion of Science, “Procedure for the measurements of lattice parameters and crystallite sizes of carbon materials by X-ray diffraction” TANSO, Vol.2006, No.221, pp.52-60 (2006).
- 9) H. Fujimoto, “Analysis of x-ray diffraction pattern of carbon by the profile fitting method” TANSO Vol.2003, No.206, pp.2-6 (2003).
- 10) T. Ozawa and H. Yoshida, “Saishin-netsubunseki”, pp.88-107 (2005) Kodansha-scientific.
- 11) K. Kojima, A. Oya, K. Maruyama and Y. Yamada, “Carbonization and graphitization behavior of decacyclene” Carbon, Vol.35, pp.253-258 (1997).
- 12) G. Katagiri, “Raman spectroscopy of graphite and carbon materials and its recent application” TANSO, Vol.1996, No.175, pp.304-313 (1996).
- 13) L.G.Cancado, K.Takai, T.Enoki, M.Endo, Y.A.Kim,

H.Mizusaki, A.Jorio, L.N.Coelho, R.Magalhaes, M.A.Pimenta, "General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by raman spectroscopy" Applied physical letter, Vol.88, pp.163016/1-163016/3 (2006).