熱処理温度を変えた PAN 系 C/C コンポジット表面の X 線回折およびサイクリックボルタモグラム特性

村上和美*, 国枝義彦**, 兼松秀行**, 沖 猛雄***

X-ray Diffraction Analysis and Cyclic Voltammograms on the Surface of C/C Composites Prepared Using PAN-Based Fiber at Different Heat Treatment Temperatures

Kazumi MURAKAMI*, Yoshihiko KUNIEDA**,
Hideyuki KANEMATSU** and Takeo OKI***

The correlation between the redox behavior of surface compounds formed in dilute sulfuric acid and the heat treatment temperature (HTT) of 2 D-C/C composites whose fibers are made of PAN was investigated by using X-ray diffraction analysis (XRD) and cyclic voltammetry (CV). XRD results indicate that the reflection intensity increased with HTT but that the half-value width decreased. These results suggest that the graphite structure developed with increasing HTT. Cyclic voltammograms were measured for both x-y planes parallel to woven laminates and x-z planes perpendicular to these. For both planes, the current corresponding to the formation of phenol-type compounds (at 0.3V-0.4V) was suppressed with increasing HTT, i. e., the graphite structure development. The anodic currents between 0.3V and 0.4V for the x-z plane at the same HTT was lower than those for the x-y plane. The current corresponding to the formation of carbonyl compounds (at 0.8V), in contrast increased with HTT. The reduction current observed from 1.0V increased with decreasing HTT.

Key Words: C/C Composites, PAN-Based Fiber, Graphitization, Heat Treatment Temperature, Cyclic Voltammogram

1. 緒 言

炭素繊維強化炭素複合材料 (Carbon Fiber Reinforced Carbon Composite; 以降 C/C コンポジットと記す) は比強度, 比弾性率が大きく, また軽量で耐熱性などに優れているため, 宇宙・航空分野における高温構造材料として期待が大きい材料である。この C/C コンポジットは, マトリックス, ファイバーともに炭素からなっており, いずれもピッチや樹脂などの前駆体から加熱処理により黒鉛化されて製造される。カーボンファイバーはその前駆体によって, 大きく PAN 系とピッチ系 (等方性ピッチ, メソフフェーズピッチを含む) に分類される。C/C コンポジットの機械的特性はこれら構成成分の黒鉛の結晶化の程度, 黒鉛化度¹⁾に大きく依存することが従来から指摘されており^{2), 3)}, この黒鉛の結晶化の程度は粉末 X 線回折装置, 透過型電子顕微鏡, 走査型電子顕微鏡などの装置を用いて評価されてき

た^{4)~8)}。一方, 希硫酸溶液, 硫酸カリウム溶液, 水酸化ナトリウム溶液中でのアノード酸化により各種の表面酸化皮膜が生成されることが種々のカーボン材で知られており^{9)~15)}, その酸化還元挙動がサイクリックボルタモグラムなどの電気化学的手法を用いて調べられている^{16)~21)}。また, 我々はピッチ系 UD (Uni-Direction)-C/C コンポジットを用いて希硫酸中におけるサイクリックボルタモグラムを測定し, C/C コンポジットの表面酸化生成物の挙動が材料の熱処理温度 (HTT: Heat Treatment Temperature), 製造条件などに大きく依存することを報告している^{22), 23)}。

そこで, 本研究では, 熱処理温度の異なる PAN 系 2D (2-Direction)-C/C コンポジットの希硫酸溶液中におけるサイクリックボルタモグラムを測定し, 黒鉛の結晶化の程度と酸化生成物の関係について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

PAN 系の低強度型炭素繊維にフェノール樹脂を含浸し, 4 種類の異なる熱処理温度で焼成された市販の 2D-C/C コンポジットを試料とした。この試料の外観を図 1 に示す。これらの試料は平織りの繊維を使用し, それぞれ 1273K, 2273K, 2773K, 3273K で熱処理されていた。実験における測定面は図 1 に示されるように平織りの繊維に垂直面を xy とし繊維に平行面を xz (yz) とし,

* 三重県工業技術センター (〒514 三重県津市高茶屋小森町字大塚 3485)

Mie Industrial Research Inst. (3485, Takachaya komori-cho, Tsu-shi, Mie 514)

** 鈴鹿工業高等専門学校 (〒510-02 三重県鈴鹿市白子町) Suzuka College of Technology (Shiroko-cho, Suzuka-shi, Mie 510-02)

*** 名古屋大学 (〒464-01 愛知県名古屋市中千種区不老町) Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi, 464-01)

Fig. 1 Fiber direction in plain weave.

試料はそれぞれ熱処理温度が1273Kのxy面をA1273xyのようにA, 熱処理温度, そして測定面の順に並べて表記し試料名とした。電気化学測定においては, 切り出した試料の裏面に銅リード線を接続して, エポキシ樹脂中に埋込みバフ研磨した後作用電極とした。電極面積はxy面が100mm², xz面が37.5mm²であった。電極面における黒鉛結晶面の同定はX線回折装置(フィリップ製PW3050)を用いCuK α でグラファイトカーブドモノクロメーターを使用し2 θ を20deg~90degの範囲で測定した。

2. 2 サイクリックボルタモグラムによる電気化学測定

サイクリックボルタモグラムによる電気化学測定装置のブロック図を図2に示す。試料を作用電極とし, 螺旋状の白金線を対極とし, 銀/塩化銀電極を参照電極として, これら3つの極を0.5kmol/m³の希硫酸溶液(浴温: 303K)中に浸せきしてセルを構成しポテンショスタットに接続して測定を行った。また, 関数発生器を用いて電位を掃引し, 電流は対数変換器を介してX-Yレコーダーに記録し, 電流軸を対数目盛とする電流-電位曲線を作成した。

Fig. 2 Block diagram of electrochemical apparatus.

3. 実験結果および考察

3. 1 2 D-C/CコンポジットのX線回折

熱処理温度の異なる4種類の2D-C/Cコンポジットのxy面およびxz面のX線回折結果を図3に示す。黒鉛結晶は, 炭素原子からなる六角形網平面が規則的に積層してつくられている。本実験に用いた2D-C/Cコンポジットに現れた回折線は002ピーク, 004ピーク, 100ピーク, 110ピークであった。xy面は002ピークおよび004ピークのピーク強度が大きいことから(00l)面が主に配向しており, xz面は002ピークの他に100ピークおよび110ピークの強度が強くなることから(00l)面の配向が弱くなることがわかる。xy面, xz面ともに熱処理温度が高くなるに従って反射強度は大きくなり, 回折ピー

Fig. 3 X-ray diffraction analysis (XRD) of C/C composites.

Fig. 4 Relationship between heat treatment temperature and half-value width and orientation ratio.

クはブロードからシャープになった。また、熱処理温度が最も高い A3273xz においては 100 ピークと 101 ピークが明確になった。熱処理温度と試料ごとの 002 ピークと 100 ピークの半値幅そして (00l) 面の配向割合との関係を図 4 に示す。ここで (00l) 面の配向割合は 00l ピーク (002 ピークおよび 004 ピーク) の反射強度の合計を、002, 004, 100 および 110 ピークの反射強度の合計で除して 100 を乗じたものとした。xy 面, xz 面ともに熱処理温度が高くなるに従って 002 ピーク, 100 ピークの半値幅が減少した。このことから熱処理温度の上昇に伴い、黒鉛の結晶化が発達していることがわかる。xy 面および xz 面ともに (00l) 面の配向が主であるが、xy 面における (00l) 面の配向割合は xz 面と比較して大きいことがわかる。

3. 2 希硫酸溶液中における 2 D-C/C コンポジットのサイクリックボルタモグラム

3. 2. 1 熱処理温度の影響

熱処理温度の異なる 4 種類の 2 D-C/C コンポジットの xy 面および xz 面のサイクリックボルタモグラムを図 5 に示す。各分極曲線は自然浸せき電位から -1.0V へ一端電位掃引した後に測定を行った。A1273xy の試料においては、アノード側 0.3~0.4V 付近にピークが示された。この電位におけるピークは、これまでの報告^{19)~23)}からヒドロキノンに代表される OH 基を持つフェノール類の酸化物の生成反応 ($C + H_2O \rightarrow (C-OH) + H^+ + e$) に対応したピークであると考えられる。このピークは他の異なる熱処理温度の C/C コンポジットでは明確には示されなかったが、この電位付近における電流は、熱処理温度が高くなるに従って、C/C コンポジットの xy 面および xz 面ともに、小さくなった。したがって、熱処理温度が高くなるほど、すなわち黒鉛の結晶化が発達するほど、フェノール類の酸化物の生成反応は抑制されると考えられる。また、同一熱処理温度の C/C コンポジットにおいて xz 面での 0.3V~0.4V 付近の酸化電

Fig. 5 Cyclic voltammograms of C/C composite in 0.5 kmol·m⁻³ H₂SO₄ solution at 303K.

流はともに xy 面よりも小さかった。このことから、xz 面では xy 面よりも (00l) 面以外に (100) 面, (110) 面が多く存在し、この酸化物生成反応は黒鉛の結晶面に依存すると考えられる。

また、アノード側 0.8V 付近での電流の増加が、A2273xy および A3273xy の試料においては顕著に示された。この電流の増加率は xy 面および xz 面ともに、熱処理温度が高くなるに従って大きくなった。この電位では、これまでの報告^{19)~23)}からキノンに代表されるカルボニル化合物の生成反応 ($C + H_2O \rightarrow (C=O) + 2H^+ + 2e$ あるいは $(C-OH) \rightarrow (C=O) + H^+ + e$) に対応した電流の増加であると考えられる。したがって、熱処理温度が高くなるほど、カルボニル化合物の生成反応は促進されると考えられる。また、1.0V 付近では酸素ガス発生 (CO₂ を含む) が認められた。

次に、1.0V から折り返した後の後述される還元電流は、熱処理温度が高いほど小さくなった。しかし、-0.5V より卑な電位における還元電流は熱処理温度にほとんど依存しなかった。

3. 2. 2 折り返し電位を変えた時の C/C コンポジットの分極挙動

試料 A1273 と試料 A3273 の貴な側での折り返し電位を 0.5V, 0.7V および 1.0V と変えて掃引した時の xy 面

Fig. 6 Cyclic voltammograms of C/C composite in 0.5 kmol · m⁻³ H₂SO₄ solution at 303K.
① 0.5V, ② 0.7V, ③ 1.0V

Fig. 7 Cyclic voltammograms of C/C composite in 0.5 kmol · m⁻³ H₂SO₄ solution at 303K.
① 0.5V, ② 0.7V, ③ 1.0V

のサイクリックボルタモグラムを図6に、またxz面については図7に示す。いずれの試料においてもそれぞれの電位で折り返した後の還元電流は、折り返し電位が貴なほど大きくなった。この還元電流は、主にアノード分極の際に生成したフェノール類の酸化物が、カソード分極の際に還元される^{19)~23)}と考えられる。この還元電流は、xy面およびxz面ともに、熱処理温度が高くなるほど小さくなった。これは、熱処理温度が高くなるほど、アノード分極においてのフェノール類の酸化物の生成が抑制されるためであると考えられる。また、同一熱処理温度のC/Cコンポジットにおいてxz面でのこの還元電流はxy面よりも小さかった。この結果は、熱処理温度の異なるいずれのC/Cコンポジットにおいても同様な傾向の結果が得られた。このことは、xz面ではxy面よりも(001)面以外に(100)面、(110)面が多く存在し、前述のこのフェノール類の酸化物の生成反応が黒鉛の結晶面に依存するためと考えられる。

次に、図6および図7より得られたアノード側からカソード側に電位を掃引した時の電流値ゼロにおける電位と熱処理温度との関係を図8に示す。この電流値ゼロにおける電位は、いずれの折り返し電位においても、熱処

Fig. 8 Potential at zero current as shifted from anodic to cathodic as a function of heat treatment temperature of C/C composites.

理温度が高くなるに従って貴な電位になった。本実験での同一電位掃引速度において得られたこの電位は、C/Cコンポジットの熱処理温度、すなわち黒鉛の結晶化の発達に依存することが示された。また、xz面でのこの電流値ゼロにおける電位は、xy面でのこの電位よりも

Fig. 9 Potential at zero current as shifted from cathodic to anodic as a function of heat treatment temperature of C/C composites.

貴になった。このことは、前述と同様に xz 面では xy 面よりも (001) 面以外に (100) 面、(110) 面が多く存在することに関係すると考えられる。また、図 6 および図 7 より得られたカソード側からアノード側に電位を掃引した時の電流値ゼロにおける電位と熱処理温度との関係を図 9 に示す。xy 面においては熱処理温度が高くなるに従って、この電位は卑になり、C/C コンポジットの熱処理温度に依存することが示された。また、xz 面におけるこの電流値ゼロにおける電位も、C/C コンポジットの熱処理温度に依存することが示された。xy 面と xz 面でのこの電位の異なりは、前述と同様に黒鉛の結晶面に関係すると考えられる。しかし、これらの詳細については十分明らかではない。

4. まとめ

PAN 系 2 D-C/C コンポジットの希硫酸溶液中における酸化物生成への熱処理温度の影響について、X 線回折およびサイクリックボルタモグラムの測定から検討し、次の結果を得た。X 線回折結果から熱処理温度が高いほど、反射強度は大きく、半値幅は小さくなり黒鉛の結晶化の発達認められた。また、平織り繊維に平行な xy 面は平織り繊維に垂直な xz 面と比較して (001) 面の配向割合が大きかった。サイクリックボルタモグラムの結果から、xy 面および xz 面の両面ともに、熱処理温度が高くなるに従って、フェノール類の酸化物の生成反応が起こるアノード側 0.3V ~ 0.4V 付近の電流は小さくなり、この酸化物の生成は抑制された。また、同一熱処理温度の xz 面での 0.3V ~ 0.4V 付近の酸化電流はともに

xy 面よりも小さかった。また、アノード側 0.8V 付近でのキノンに代表されるカルボニル化合物の生成反応に対応した電流の増加率は、熱処理温度が高くなるに従って、大きくなり、この酸化物の生成は促進された。1.0V から折り返した後の還元電流は、熱処理温度が低いほど大きくなった。

最後に、本研究は鈴鹿工業高等専門学校と三重県工業技術センターとの共同研究事業として行われ、試験場技術人材育成事業の支援を受けたことに対して、感謝の意を表します。

(Received January 16, 1996; Accepted April 8, 1996)

文 献

- 1) 稲垣道夫; ニューカーボン材料, p. 17 (博報堂, 1994)
- 2) 稲垣道夫; ニューカーボン材料, p. 185 (博報堂, 1994)
- 3) 木村脩七, 安田栄一; 第 6 回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集, p. 21 (1995)
- 4) B. E. Warren; *J. chem. Phys.*, **2**, 551 (1984)
- 5) S. R. Hoeska and B. E. Warren; *J. Appl. Phys.*, **25**, 53 (1956)
- 6) R. E. Franklin; *Acta Cryst.*, **4**, 253 (1951)
- 7) 吉田 明, 菱山幸有; 炭素, **93**, 83 (1989)
- 8) Y. Hisiyama, Y. Kaburagi and N. Inagaki; *Chemistry and Physics of Carbon*, Ed. P. A. Thower Vol. 23, p. 1 (Marcel Dekker, New York, 1991)
- 9) E. Fitzer, K. H. Geigl, L. M. Manocha; *Proceeding of the 5th London International Carbon and Graphite Conference*, **1**, 405~418 (1978)
- 10) E. Fitzer, F. V. Sturm, R. Weib; *Extended Abstract and Program of the 16th Biennial Conference on Carbon*, American Carbon Society, p. 259~262 (1978)
- 11) E. Fitzer and H. Jager; *Z. Werkstofftech.*, **16**, 215 (1985)
- 12) E. Fitzer and R. Weiss; *Carbon*, **25**, 455 (1987)
- 13) E. Fitzer and H. Jager; *J. Appl. Electrochem.*, **18**, 178 (1988)
- 14) A. D. Jannakoudakis; *Z. Naturforsch.*, **44b**, 729 (1989)
- 15) A. D. Jannakoudakis, P. D. Jannakoudakis, E. Theodoridon, J. O. Besenhard; *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 619 (1990)
- 16) 沖 猛雄, 国枝義彦; 金属表面技術, **30**, 525 (1979)
- 17) 沖 猛雄, 国枝義彦; 金属表面技術, **30**, 530 (1979)
- 18) 国枝義彦, 沖 猛雄; 電気化学および工業物理化学, **48**, 180 (1980)
- 19) 沖 猛雄, 国枝義彦; 日本金属学会誌, **43**, 1164 (1979)
- 20) 沖 猛雄, 国枝義彦; 金属表面技術, **33**, 1 (1982)
- 21) 国枝義彦, 沖 猛雄; 鈴鹿工業高等専門学校紀要, p. 15, 253 (1982)
- 22) 兼松秀行, 国枝義彦; 表面技術協会第 91 回講演大会要旨集, p. 130 (1995)
- 23) H. Kanematsu, Y. Kunieda, J. Yokoi, T. Inoue, K. Murakami and T. Oki; *JOURNAL OF HIGH TEMPERATURE MATERIALS AND PROCESSES*, in print (Freund Publishing House Ltd, 1996)