PAN系T-300炭素繊維の空気酸化速度とその機構

野村真三*・斉藤 保*・今井 久*

(平成元年7月20日受理)

Kinetic Mechanism for Air Oxidation of PAN T-300 Carbon Fiber

Shinzo Nomura, Tamotsu Saito and Hisashi Imai

Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Ibaraki-ken 319-11, Japan

Kinetic mechanism of air oxidation was studied for PAN T-300 carbon fiber in a temperature range from 500 to 600°C. Rates of the oxidation for the fiber can be described as the following auto-catalytic rate equation:

$$d\alpha/dt = k\alpha(1-\alpha)$$

Arrhenius plot of the rate constant, k , gave single straight line and the activation energy for the oxidation was estimated to be -22.7 kcal/mol. The energy was a half of that reported for Celion 6000 graphitized carbon fiber. A homogeneous shrinkage oxidation mechanism did not meet either with the oxidation rate behavior or the fiber radius change with burn-off. SEM observation and laser Raman spectroscopy for the oxidized fibers also supported the auto-catalytic oxidation mechanism.

KEYWORDS: Carbon fiber, Air oxidation, Raman spectra, Auto-catalytic mechanism

1. はじめに

炭素繊維を補強材とする炭素複合材料およびプラスチック複合材料は軽量高強度の構造素材として注目を集めている¹⁾。しかし、これらの複合材料は酸化性雰囲気中では酸化されやすく、この点が使用上の制約条件となっている。複合材料の耐酸化性を向上させるためには、各要素の耐酸化性を向上させるほか、酸化の合成則を知る必要がある。合成則の構成因子には：①炭素繊維、マトリックス材料それぞれの酸化速度、②界面の導入による酸化の相乗効果、③複合材料の酸化の異方性と炭素繊維の配列方向との関係、などが考えられるが、これら個々の因子について詳しく検討した報告は少ない^{2)~4)}。われわれは以上の構成要素のうち、①の繊維材の酸化反応の

機構について検討した。

炭素繊維表面のガス吸着特性については、Ismail が PAN系T-300繊維を測定している⁵⁾。それによると、BET 表面積は繊維の幾何学的表面積の1.5倍にすぎず、細孔の開気孔率は小さい。しかし、BET 表面積中に占める活性表面積の割合は14%と大きい。

酸化にともなう炭素繊維内の黒鉛微結晶組織の変化はレーザーラマン分光によって検討することができる。1360 cm⁻¹ および1580 cm⁻¹ バンドの強度比 I_{1360}/I_{1580} は、炭素繊維の微結晶組織の同定に有効であると認められている^{6)~8)}。本報告では、炭素繊維(PAN系T-300)の空気酸化における速度論的解析のほか、SEM(走査型電子顕微鏡)による表面観察およびラマンスペクトルの測定結果について述べた。

* 日本原子力研究所 東海研究所燃料・材料工学部：

〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方白根2の4

2. 実験

2.1 試料

市販の PAN 系 T-300 炭素繊維 (東レ製) を長さ 20mm に切り, トリクロールエチレン浴中で 3 回超音波洗浄を行なった後, 110°C で 3 時間空気浴中で乾燥して空気酸化用試料とした。表面観察およびラマン分光用試料としては, 超音波洗浄した T-300 (A. R. (As recieved)) 繊維および 525°C で空気酸化した T-300 繊維を用いた。

2.2 空気酸化

約 0.15g の試料を 4cmφ×4cm の磁性ルツボに分散して入れ, 上下面加熱型の卓上マッフル炉中, 自然対流条件下で空気酸化を行なった。反応温度範囲は 500~600°C とした。炉内温度の変動幅は ±3°C であった。所定温度で酸化した後, シリカゲル入りデシケーター中で一時間放冷し, 直ちに重量測定を行った。1 つの試料を所定の時間間隔で酸化し, その都度重量測定を行うという方法で酸化率-時間曲線を定めた。重量測定には秤量感度 0.01mg の電子天秤を用いた。

2.3 表面観察とラマン分光

表面観察には日本電子製の JSM-840A 型 SEM を用い, 加速電圧 7KV 以下で行った。観察試料には金蒸着は行っていない。SEM 写真から各酸化率ごとの平均繊維直径を定め, 酸化率-平均半径曲線を作成した。

ラマンスペクトルは日本分光工業製の NR-1100 型レーザーラマン分光器を用いて測定した。波長 514.5nm のアルゴンイオンレーザー光を用い, 対物レンズ 100 倍および 50 倍としてマイクロラマン測定を行った。レーザービームスポットの直径は 1μm または 2μm である。光電子倍増管の冷却は行っていない。レーザービームによる T-300 繊維の損傷をさけるため, レーザー出力は 10~50 mW の範囲とした。T-300 繊維の酸化率が大きくなるにしたがい, レーザービームの出力を小さくした。

3. 結果

3.1 酸化反応の動学的解析

酸化率 (B・O) の反応時間による変化は S 字曲線を示した (Fig. 1)。この曲線を以下の 2 つのモデルで解析した。

3.1.1 均一肉減りモデル

細孔の開気孔率が小さく, しかも反応表面に占める微結晶子のエッジ面の割合が大きい T-300 (A. R.) 繊維では, 酸化が繊維表面から均一に肉減りで進行すると仮定するのが自然である。この場合には, 酸化反応速度が炭素繊維の幾何学的表面積に比例するから, 次式が成り立つ。

Fig. 1 Change of burn-off with reaction time at 550°C for as-recieved PAN T-300 carbon fiber.

$$d\alpha/dt = k \times 2\pi r \quad (1)$$

ここで, α は反応率, k は速度定数, r は反応時間 t における炭素繊維の半径を表わす。酸化量が肉減りによって決定される場合には, 炭素繊維内部の密度は一定に保たれるから, 次式が成り立つ。

$$\alpha = 1 - (r/r_0)^2 \quad (2)$$

r_0 は反応前の炭素繊維の半径である。(1), (2)式より, α と t との間に次式が成り立つ。

$$1 - \sqrt{1 - \alpha} = k\pi r_0^2 t \quad (3)$$

反応温度 550°C におけるデータを (3) 式で整理した結果を Fig. 2 に示した。実測値は酸化率 20% 以下でこのモデル

Fig. 2 Relation between burn-off at 550°C and reaction time of as-recieved PAN T-300 carbon fiber.: Homogeneous shrinkage oxidation model.

から外れる傾向を示す。直線の外挿と横軸との交点は 45 min である。試料を炉内で 30 min 間酸化するとに炉外に取り出して酸化率を定めている。したがって, 上記の 45 min は反応の誘導期間としては大きすぎる。肉減りモデルに乗るためには 45 min の遅れ時間が必要であるという結果は, このモデルが実測値と一致しないこと

を示している。

炭素繊維の酸化率と平均半径との関係をFig. 3に示した。この図では、反応時間の因子を除去できるので、炭素繊維の酸化が肉減りのみによって生じているのかを誘導期間の有無とは無関係に検証することができる。図

Fig. 3 Change in the fiber radius with burn-off at 525°C.

中の丸印は実測値を示し、Homogeneous shrinkage model として指示されている曲線は(2)式による計算値を示している。実測値は(2)式と一致しない。同一酸化率で見た肉減りの実測値は、測値は、(2)式による計算値よりも小さく、しかも、そのずれ巾は酸化率が増加するにつれて大きくなる。このことは、酸化反応が炭素繊維の内部まで浸透していることを示している。McKeeらはPANベースのModmor I炭素繊維を空气中、700°Cで酸化率68%まで酸化したところ、炭素繊維の直径が8μmから6μmに減少したと報告している⁹⁾。この値はFig. 3に示した実測値と良く一致している。

3.1.2 自触媒型反応モデル

PAN系T-300(A.R.)繊維は層間距離0.344nmで、結晶子の大きさ $L_a=3.5$ 、 $L_c=2.9$ nmの乱層構造の微結晶子から構成されていると考えられる¹⁰⁾。さらに、skin-core構造は示さない¹¹⁾。そこで炭素繊維を微視的には個々のバラバラな微結晶子の集合体とみなし、微結晶子のそれぞれは直接、空气中の酸素分子と接触できる環境にあると仮定する。この仮定はT-300(A.R.)繊維内の細孔の開気孔率が小さい事実と一見矛盾するように見える。しかし、ある程度の酸化が進み、閉気孔の開孔が期待できるようになれば、この条件が実現する可能性がある。このモデルでは、炭素繊維の酸化反応速度は未反応部分の量に依存するから次式が成り立つ。

$$d\alpha/dt \propto (1-\alpha)^m \quad (4)$$

m はパラメータである。さらに、実測された酸化反応速度が $\alpha=0.5$ 付近で最大値を示すことから、 $d\alpha/dt$ は α にも関係し、 α と $(1-\alpha)$ との積の形にならない。

$$d\alpha/dt = k \cdot \alpha^n (1-\alpha)^m \quad (5)$$

ここで k は反応速度定数、 n はパラメータである。この式は1つの微結晶子が反応することによって、未反応部分の微結晶子を一定の割合で活性化する、いわゆる自触媒型の反応速度式である。簡単のために $n=m=1$ と置いて積分すると次式が得られる。

$$\ln(\alpha/(1-\alpha)) = k(t-t_0) \quad (6)$$

t_0 は積分定数である。Fig.1に示した550°Cにおける酸化データを(6)式で整理し、Fig.4に示した。丸印は実測

Fig. 4 Relation between burn-off at 550°C and reaction time of as-recieved PAN T-300 fiber.: Auto-catalytic type oxidation model.

値を、実線は(6)式による最小二乗線を示す。このモデルは酸化率が6%から94%の範囲内で実測値と良く一致している。前出のFig.1に示した実線は、Fig.4のプロットから定めた k 、 t_0 を用いて(6)式から得られた計算値であり、実測値と良く一致している。Fig.5に、Fig.1と同様に550°C以外の反応温度における酸化データについて、実測値と計算値とを比較して示した。自触媒型のモデルは500~600°Cの温度範囲で実測値と良く一致することが示されている。反応速度定数 k のアーレニウスプロットをFig.6に示した。アーレニウスプロットは一本の直線になった。これは、500~600°Cの温度範囲で酸化反応が同一の反応機構に支配されていることを示す。Fig.6から定めた酸化反応の活性化エネルギーは、 $\Delta H = -22.7$ kcal/molであった。この値は、Celion 6000黒鉛繊維についてBowlesら⁴⁾が得た値、 $\Delta H = -39.9$ kcal/molの納1/2である。

3.2 SEM観察

A.R. および酸化率3, 24, 44, 59, 90, 94, 98%のT-300繊維についてSEMによる表面観察を行った。T-300(A.R.)繊維の表面には、繊維軸に平行に数多くの条痕が走っていた。しかし、直径50nm以上のマクロポー

Fig. 5 Comparison of the oxidation rate behavior observed and value calculated from eq. (6).

Fig. 6 Arrhenius plot for the rate constant of auto-catalytic oxidation mechanism.

の存在は認められなかった。さらに、金属不純物の存在

を示す小突起¹²⁾は、ほとんど認めなかった。Fig. 7に酸化した T-300 繊維の SEM 写真を示した。遠藤と小山は市販の PAN 系炭素繊維を空气中、600°C で 1 時間酸化したところ、酸化ピットが生成したと報告している³⁾。Harris らは¹³⁾ PAN 系 Modmor I 炭素繊維について空气中、550°C で 16 時間の酸化でピットが生成したとしている。McKee らは⁹⁾ Modmor I 炭素繊維を空气中、700°C で酸化したところ、酸化率 8% で生成したピットが酸化率 30% では消失したと報告している。さらに、炭素繊維中に金属不純物が存在すると、酸化速度を加速し¹⁴⁾、ピットを生成する¹⁵⁾ことは良く知られている。しかし、われわれの実験では酸化のすべての段階で酸化ピットの発生は認められなかった。この事実と、T-300 (A.R.) 繊維の表面に小突起がほとんどなかったことから、酸化反応の機構が炭素繊維中に介在する金属不純物による触媒律速反応である可能性は排除できる。繊維に平行な条痕の平滑化は、酸化率 59% の繊維からはっきりと認められるようになった。酸化率が 94% になっても条痕の存在は認められたが、同時に炭素繊維の“焼きちぢれ”が始まった。98% の酸化を受けた炭素繊維は Fig. 7 の B-4 に示されているように、全体的に“焼きちぢれ”を起しており、表面の条痕もほぼ消失していた。酸化の機構が均一肉減りであるとした場合、その準備段階として一定の酸化率まで酸化される必要があることを前に述べた。酸化率 3, 24, 44% の炭素繊維の表面を精査したが、肉減り酸化の起点となりうるような表面の肌荒れの発生は認められなかった。このことと、高酸化率まで条痕が残っていることは、肉減り酸化モデルにとって不利な状況証拠である。

3.3 レーザーラマン分光

酸化率 3, 59% の T-300 繊維のラマンスペクトルを Fig. 8 に示した。1600 cm⁻¹, 1350 cm⁻¹ を中心とする強度の大きな 2 本のバンドが存在するほか、2705 cm⁻¹ にも非常にブロードなバンドの存在が認められた。1000~1800 cm⁻¹ にかけてのスペクトルの形状は無定形炭素のラマンスペクトル¹⁶⁾とは明らかに異っており、ガラス状炭素やカーボンブラックのそれ^{6), 7)}と良く似ている。このことは、PAN 系 T-300 繊維が無定形炭素ではなく、メソフェーズ液晶の生成を経ない炭化過程で生成された黒鉛微結晶子から構成されていることを示している。乱れた構造をもつ炭素では、1600 cm⁻¹ のピークがダブルレットになることが知られている^{6), 8)}。バックグラウンドを直線とし、ローレンツ型の強度分布を仮定^{8), 17)}して実測スペクトルを分解した結果を Fig. 8 に示した。図中の丸印は実測値を、点線は分解スペクトルを、実線はこれらによる合成線を表わす。1600 cm⁻¹, 1350 cm⁻¹ のバン

Fig. 7 SEM image of PAN T-300 carbon fibers oxidized at 525°C.

ドは 1350 cm^{-1} (D), 1560 cm^{-1} (G), 1605 cm^{-1} (D')の3本のピークから構成されていることが判る。ここで, G, D, D'の3本のピークは通常の 1360 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} のピーク⁶⁾に対応している。DおよびD'のピークは乱れた黒鉛結晶に由来するラマン線であるとされ^{6), 18), 19)}, 黒鉛網平面内の単位格子移動の対称性の低下によって黒鉛結晶のフォノン状態密度関数のピーク波数(D, D')が観測されるようになると説明されている¹⁸⁾。Lespade等は²⁰⁾2次元黒鉛網平面結晶内のコヒーレントな長さ($\sim L_a$)が10nmから2.5nmまで減少するにつれて, 完全結晶から来る 1580 cm^{-1} の鋭いピークが 1600 cm^{-1} を中心とするブロードなピークに移行することを

示した。黒鉛結晶のフォノン状態密度関数には 1580 cm^{-1} (G)のピークは存在しない²¹⁾。したがって, 実測スペクトルに 1560 cm^{-1} (G)のピークが存在することは, PAN T-300繊維を構成している黒鉛微結晶子は均質なものではなく, 黒鉛網平面のコヒーレント長さに分布があることを示している。G, Dバンドの積分強度比 $R = I_{1350}/I_{1560}$ およびそれらの1/2強度におけるピーク巾の半分($W_{1/2}$)と酸化率との関係をFig.9に示した。Gバンドの $W_{1/2}$ の値はポリフリルアルコールを 500°C で炭化して得たガラス状炭素の値⁷⁾とほぼ等しい。Rの値は, ベンゼンの気相熱分解によって得られた炭素繊維の値⁸⁾の約3倍であった。

Fig. 8 Raman spectra of PAN T-300 carbon fibers oxidized at 525°C.
A: 3% burn-off. B, C: 59% burn-off.

レーザービームが炭素繊維中に侵入する深さは約0.05 μm と推定されている¹⁹⁾。したがって、炭素繊維表面にごく近い領域の酸化に伴う組成変化がラマンスペクトルに反映されることになる。一般に、乱れた構造をもつ結晶子の方が黒鉛化の進んだ結晶子よりも酸化され易いと考えられている⁹⁾。したがって、炭素繊維内部に酸化が進行するにつれて、より黒鉛化の進んだ結晶子の割合がふえ、このため、Rは酸化率の増加とともに減少すると予想される。しかしながら、R、 $W_{1/2}$ の酸化に伴う変化量は、ベンゼン気相熱分解炭素繊維が熱処理を受けた時に示す変化量とくらべてずっと小さい。この結果は、PAN T-300繊維を構成する微結晶子の平均的な黒鉛化度が、酸化の進行によってあまり変化しないことを示している。これは、個々の微結晶子の化学反応性が均一であることを前提とした自触媒型モデル(4)式の仮定を支持する結果である。

Fig. 9 Plot of the Raman intensity ratio I_{1350}/I_{1560} , and the halfwidth at half maximum linewidth for PAN T-300 carbon fibers oxidized at 525°C.

4. 考 察

T-300 (A.R.) 繊維に対して当初考えられた肉減り反応機構は、動力学の解析、繊維半径と酸化率との関係および SEM による表面観察によって否定された。Jones と Thrower は、2800°C で黒鉛化処理した PAN T-300 繊維を50%弱まで酸化し、SEM 観察を行った¹¹⁾。その結果、PAN T-300 繊維では黒鉛微結晶子の間に橋架けチェーンが存在し、微結晶子によるハニカム状のネットワークが構成されていることを示した。このネットワークを構成している微結晶子は、そのエッジ面が繊維表面に露出している微結晶子よりも酸化されにくく、そのため、黒鉛化処理を受けた PAN T-300 繊維ではハニカム状の腐食ピットが生ずる¹¹⁾。一方、本実験の T-300 (A.R.) 繊維では、酸化によってハニカム状の腐食ピットは生成しなかった。その理由は、T-300 (A.R.) 繊維では個々の微結晶子が小さいことと、その化学反応性には大差がないためと考えられる。自触媒型の反応機構では、炭素繊維内部への酸素分子の侵入速度は律速要因とはならない。空気酸化速度の違いから^{3), 10)}、T-300 (A.R.) 繊維の微結晶子の酸化速度は黒鉛化処理を受けた T-300 繊維のそれよりもずっと大きいであろう。そのため、酸化反応の律速要因は微結晶子の酸化速度ではなく、それよりも酸化されにくい橋架けチェーンや、ネットワークの酸化による破壊速度にあると考えられる。ネットワークが部分的に破壊されると、それに伴ってその部分に組み込

まれていた微結晶子のエッチ面が露出し、酸化が進行する。このような反応機構は Branching reaction (分枝反応)²²⁾ のそれと似ており、自触媒型の反応速度式を与える。T-300 繊維 (A. R.) は98%の酸化を受けても粉末にならず、繊維状の形状を保っていた。このことは、微結晶子を結ぶ橋架けネットワークが酸化されにくいものであることを示している。

反応速度が未反応部分の微結晶子の表面積に比例すると考えて、(5)式におけるパラメータを $n=1$, $m=2/3$ とおいた動力学的解析も試みた。しかし、このモデルは(6)式よりも実測値との一致が悪かった。未反応微結晶子の活性化のメカニズムとしては、前記の橋架けチェーンの破壊のほか、反応熱による周囲の微結晶子の表面温度の上昇や表面酸化物の生成などが考えられる。反応ガスの接触表面積とは異なり、これらのメカニズムは微結晶子の表面積にかならずしも比例して作用しない。

I_{1350}/I_{1560} の強度比 R はスペクトル分離の方法によって大きく変化する。Fig.8 に示したローレンツ型分布による分離では、各バンド強度の順列は $D > D' > G$ となる。一方、同一のデータをガウス型分布を用いて分離を行うと $D > G > D'$ の順列となり、 G , D' バンドの強度が逆転する。その結果、ガウス型分布による分離で得られる R 値はローレンツ型分布による値の $1/2$ となった。さらに、 R 値は微結晶子の黒鉛化度のほかにも、粒径や配向性にも関係する^{19), 23)}。したがって R の絶対値から、炭素繊維中の黒鉛成分と非晶質部分の比率の絶対値を議論することは適当ではない。本報では、実測値との一致が比較的良かったローレンツ型分布を用いたが、酸化率に対する R の変化挙動はガウス型分布を用いた場合でも同様であった。乱れた構造をもつ炭素に対してどの分布曲線が適当であるかは⁶⁾、今後の検討課題である。

Fig.9 を詳しく見ると、定性的には次の傾向がある。 G , D バンドに対する $W_{1/2}$ 値は一定もしくは酸化によってごくわずかに減少する。 R 値については、酸化の進行とともに減少し、高酸化率になると反転して増加する。この傾向は、酸化のイニシエーションが非晶質部分である耐酸化性の橋架けチェーンの部分的な破壊であり、しかも、その速度が酸化反応の律速段階となるという考え方を支持する。

5. 謝 辞

レーザーラマンスペクトルは、当所燃料・材料工学部材料設計研究室の井川直樹氏に測定していただいた。ラマンスペクトルの分離には、同研究室長崎正雅氏自作のプログラムを使用させていただいた。両氏のご好意に対し、深く感謝いたします。

文 献

- 1) 大谷杉郎, 奥田謙介, 松田 滋, “炭素繊維” 近代編集社, P453 (1983)
- 2) 安田栄一, 木村脩七, 炭素 1983 [No. 115] 196
- 3) 遠藤守信, 小山恒夫, 炭素 1982 [No. 101] 59
- 4) K.J. Bowles and G. Nowak, *J. Composite Materials* **22**, 966 (1988)
- 5) I.M.K. Ismail, *Carbon* **25**, 653 (1987)
- 6) R. Vidano and D.B. Fischbach, *J. Am. Ceram. Soc.* **61**, 13 (1978)
- 7) M. Nakamizo, R. Kammereck and P.L. Walker, Jr., *Carbon* **12**, 259 (1974)
- 8) T.C. Chieu, M.S. Dresselhaus and M. Endo, *Phys. Rev.* **B26**, 5867 (1982)
- 9) D.W. McKee and V.J. Mimeault, “Chemistry and Physics of Carbon” Vol. 8, Marcel Dekker (1973) P. 151
- 10) K. Kowbel, E. Hippo and N. Murdie, 18th Biennial Conference on Carbon, Worcester, Massachusetts (1987), Proceedings and Program, P. 308
- 11) L.E. Jones and P.A. Thrower, *ibid.*, P. 306
- 12) R. Bacon, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.* **A294**, 437 (1979)
- 13) B. Harris, P.W.R. Beaumont and A. Rosen, *J. Mater. Sci.* **4**, 432 (1969)
- 14) D.W. McKee, *Carbon* **8**, 623 (1970)
- 15) D.W. McKee, *ibid.*, 131 (1970)
- 16) J. Robertson, *Adv. Phys.* **35**, 317 (1986)
- 17) J. Heremans, I. Rahim and M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev.* **B32**, 6742 (1985)
- 18) R.J. Nemanich and S.A. Solin, *Phys. Rev.* **B20**, 392 (1979)
- 19) F. Tuinstra and J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.* **53**, 1126 (1970)
- 20) P. Lespade, R. Al-Jishi and M.S. Dresselhaus, *Carbon* **20**, 427 (1982)
- 21) R. Al-Jishi and G. Dresselhaus, *Phys. Rev.* **B26**, 4514 (1982)
- 22) E.G. Prout, F.C. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.* **40**, 488 (1944)
- 23) G. Katagiri, H. Ishida and A. Ishitani, *Carbon* **26**, 565 (1988)