節のある繊維状炭素の生成と構造

西久保桂子, 今村 健, 山田泰弘,
萩原茂示*, 白石 稔**, 本田英昌***

(平成4年7月28日受理)

Formation and Microstructure of Nodular Filamentous Carbon

Keiko Nishikubo, Takeshi Imamura, Yasuhiro Yamada,
Shigeji Hagiwara*, Minoru Shiraishi** and Hidemasa Honda***

Government Industrial Research Institute, Kyushu,
Shuku-machi, Tosu-shi 841, Japan

*Institute of Industrial Science University of Tokyo,
7-22-1 Roppongi, Minato-ku 106, Japan

**National Institute for Resources and Environment,
Onogawa Tsukuba-shi 305, Japan

***Science University of Tokyo,
Kagurazaka Shinjuku-ku 162, Japan

The stabilized polyacrylonitrile(PAN) fiber being heat-treated in an atmosphere of nitrogen, black color material was formed at 1000~1200°C and white color material was formed at 1300~1400°C on surface of a graphite vessel.

The black color material was investigated with electron microscope; this material was observed as filamentous carbon of diameter 0.1~2 μ m, mainly about 0.5 μ m, which consisted of thin skin and many nodes such as a bamboo. A distance between two nodes was about equal to diameter or a little shorter than diameter. The thin skin of black color material was composed of 10 to 20-sheet carbon layers, of which interlayer spacing was about 0.34nm. The carbon layer of these skin and nodes was arranged such as a bag-like.

The white color material was identified as a silicon-nitride(Si_3N_4) filament of diameter about 1 μ m.

KEYWORDS: PAN fiber, Nodular filamentous carbon, Microstructure, Silicon-nitride filament

1. はじめに

-
- 工業技術院九州工業技術試験所: 〒841 鳥栖市宿町
* 東京大学生産技術研究所: 〒106 港区六本木7-22-1
** 工業技術院資源環境総合研究所: 〒305 つくば市小野川16-3
*** 東京理科大学理学部: 〒162 新宿区神楽坂1-3

気相炭素化法によって種々の形態を有する炭素材が製造されている。この中で、繊維状炭素としては鉄等の遷移金属を触媒とし、ベンゼン等の炭化水素や一酸化炭素を炭素源とした多くの研究が報告されている¹⁾。

この気相炭素化法による長繊維に関して、小山、遠藤ら

による基板上あるいは浮遊状態の鉄粒子を触媒として、ベンゼン等の炭化水素を分解し、炭素を析出、成長させた気相成長炭素繊維(VGCF)の研究²⁾⁵⁾、江頭らによる硫黄化合物共存下で炭化水素を分解し、鉄と硫黄化合物あるいは炭化ケイ素(SiC)を触媒とするVGCFの生成・成長に与える硫黄の効果について一連の研究がある⁶⁾⁹⁾。さらに、最近、鉄または鉄と硫黄化合物を触媒としたVGCFの収率向上等を目的とした研究もなされている¹⁰⁾¹⁴⁾。このVGCFは触媒微粒子が先端にある連続中空孔の繊維であるが、発達した炭素層面が同心円に配列しているため優れた物性を有する。一方、VGCFとは形態の異なるコイル状繊維がニッケル等の遷移金属上でアセチレンの分解によって生成する¹⁵⁾¹⁸⁾。これは通常、2本の繊維が燃りあったものであり、特定の触媒結晶面上に炭素が析出し、結晶面での析出速度の違いによってコイル状になるとされている¹⁸⁾。さらに、Murayamaらは鉄カルボニル($\text{Fe}(\text{CO})_5$)を触媒とし、 CO-H_2 系でリボン状繊維を生成させている¹⁹⁾²⁰⁾。これは炭素層面が繊維軸に対して垂直に配向、積層した構造のものである。

このように、気相炭素化法による繊維状炭素は触媒や炭素源の種類、生成条件によって種々の形態、構造を持つものが生成する。

ここでは、耐炎化処理されたポリアクリロニトリル(PAN)繊維を1000℃以上の温度で熱処理したとき微細な繊維状炭素が生成し、しかもこの繊維は中空で、かつ節のあるものであった。節のある繊維状炭素は従来知られていなかった新しい形態であると考えられるので、その構造および生成要因について検討し、得られた結果について報告する。

2. 実験方法

試料のPAN繊維は6000本/束の耐炎化処理されたもので、炭素繊維メーカーから提供されたものをそのまま用いた。

この繊維束(長さ約200mm, 約20束)を黒鉛製角形サヤ(長さ500mm, 高さ30mm)の一端に入れ、黒鉛板で蓋をした。これをシリコニット管状炉に入れ、繊維束側から300ml/minの窒素ガス気流中、昇温速度10℃/minで1000, 1100, 1200, 1300および1400℃まで加熱し、1h保持した。熱処理後、サヤおよび蓋の表面に付着している黒色および白色生成物を別々に分けて鋭利な刃物で採取した。

これらの生成物は走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)および透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope)で観察し、元素組成はこれらに付属しているエネルギー分散型X線分析装置(EDX: Energy Dispersive X-ray Spectrometer)で分析した。SEMは

Fig.1 Formation state of black color material on surface of graphite vessel.

Fig.2 Scanning electron micrographs of (a)black and (b)white color materials.

明石製作所製SIGMA1を、TEMは日本電子製2000FXを、EDXはフィリップス社製PV9900を使用した。

SEMでは採取したものをそのまま、TEMでは軽く粉砕し、水に浮いたものをシートメッシュ上に採取して観察試料を調製した。

3. 結果と考察

3.1 繊維状物の生成状況

耐炎化処理PAN繊維を1000, 1100, 1200, 1300および1400℃に熱処理したとき、サヤおよび蓋の表面には黒色および白色物が少量生成した。これらの生成物は繊維表面ではなく、それから離れたサヤ、蓋の内および外側に多く生成した。生成物は熱処理温度によって異なり、黒色物は1000℃では微量であるが、1200℃以上では斑点状にほぼ全面にわたって生成した。白色物は1300℃以上で生成し、サヤおよび蓋表面の部分的な箇所には薄膜状に生成した。その量は黒色物と比較して少なかった。黒色物の生成状況をFig.1に示す。これは1200℃で黒鉛製蓋表面に生成したもので斑点状に見えるのが黒色生成物である。

3.2 生成物の形状と構造

黒色および白色生成物の形状をSEMで観察した。結果をFig.2に示す。同図(a)は黒色物であり、同図(b)は白色物である。いずれも繊維状であり、その大きさは黒色物では直径約0.5μm, 白色物では約1μmであった。

Fig.3 Transmission electron micrograph of nodular filamentous carbon.

Fig.4 Typical shapes of the nodular filamentous carbon.

3.2.1 黒色生成物の形状と構造

黒色物の形状をTEMでさらに詳細に観察した。その結果をFig.3に示す。繊維の直径としては $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ のものがあるが、大部分はSEMで観察した $0.5 \mu\text{m}$ 前後であった。

Fig.5 Electron diffraction pattern and 002 dark field image of the nodular filamentous carbon. (a)selected-area of diffraction (b)selected-area diffraction pattern (c)002 dark field image of a orthogonal section on 002 diffraction pattern.

この繊維状物は繊維を区分するような仕切り、すなわち、節を持っていることが認められる。節と節の間隔は繊維径と同じかわずかに小さい。そして、Fig.4に示したように、節と腹の状況によって3種類に分けられる。すなわち、第1に、節と節との間隔が規則的で、節および腹部が平滑なもの(同図(a))。この繊維中では側面部が分かれ、そのまま節部へつながって観察される所があった(同図(b))。第2は、節と節の間隔が規則的ではなく、節および側面部の凹凸が著しく、腹部に多くのシワがあるもの(同図(c))。第3は、節と節の間隔が繊維径の $1/2 \sim 1/3$ で、側面部が分岐して節部へ連なったもの(同図(d))である。

これらの繊維の元素組成をEDXで調べると、形状の違いによらずいずれも検出された元素は炭素のみであり、他の元素は検出されなかった。したがって、節のある繊維は炭素で構成されている。

Fig.4(a)で示した繊維の電子線回折および暗視野像を調べた。Fig.5に回折を測定した場所とその回折パターンおよび暗視野像を示す。回折パターンはリング状であり、このパターンは繊維の形状によらなかった。これから求めた面間隔(d)は $0.349, 0.216, 0.175$ および 0.126nm で、これは炭素の(002), (100), (004)および(110)に相当すると考えら

Fig. 6 002 lattice image on side-of-plane of the nodular filamentous carbon.

Fig. 7 Micro-beam diffraction pattern of several spots of the nodular filamentous carbon.

Fig. 8 002 lattice image on cross-section of the nodular filamentous carbon.

れる。(002)回折線はリング状であるが、繊維軸方向およびそれと直交する部分で特に強い回折を示した。この部分に直径 $10\mu\text{m}$ の対物絞りを挿入して暗視野像を観察する

と、絞り方向が繊維軸と垂直方向では側面部が、繊維軸方向では節部が明るく見える。このことから、側面部では繊維軸方向に、節部では繊維軸と垂直方向に炭素層面が配列していると考えられる。Fig. 4(a)の側面部の(002)格子像をFig. 6に示す。1~3nmの広がりを持つ層面が10~20枚積み重なって繊維軸にはほぼ平行に配向しており、その層面間隔は約0.34nmであった。

さらに腹、節および側面部の構造を詳しく調べた。Fig. 7に電子線回折(マイクロビーム回折)を行った場所とその回折パターンを示す。同図(a)の平滑な腹部では斑点からなるリング状の回折パターンであった。パターンから求められる面間隔から回折線は炭素の(100)および(110)に相当する。(d), (g)の腹部では一列に並んだスポットとそれに平行な直線の回折パターンを示した。スポットは炭素の(00l)に、直線は炭素の(100)および(110)に相当する。(b), (f)の側面部では節部と同様に炭素の(00l)および(100)と(110)に相当する回折を示した。(c), (e)の節と側面部が交差するところでは2組の(00l)回折を示し、これらのなす角は側面部と節部での層面配列がなす角とほぼ一致した。したがって、節および側面部では炭素の(00l)面が、腹部では(hk0)面であることから、炭素層面は袋状に配列しているといえる。

次に、この繊維の断面をFig. 8に示す。この図から繊維は中空であることが分かった。また、この面間隔が0.338 nmであることから、(002)格子像を観察していると考えられる。したがって、炭素層面が繊維表面に平行、かつ、円形に配列しているといえる。

以上のことから、この節のある繊維は袋状に配列した炭素層面が連なって繊維を形成していると考えられる。

この繊維を1500, 2000および2800℃で熱処理し、形状および構造の変化を調べた。Fig. 9に2800℃で熱処理した繊維の形状、回折を測定した場所およびその回折パターンを示した。繊維の形状は同図(a)の明視野像から明らかのように、熱処理によってほとんど変化しない。一方、回折パターンは2000℃まではリング状であるが、2800℃になると斑点からなるリング状となる。このことから、処理温度が高くなると炭素層面が発達し、黒鉛構造に近づいていくことが分かる。

3.2.2 白色生成物の形状と構造

白色生成物の形状はFig. 2(b)に示したように、繊維状である。この繊維の元素組成をEDXによって調べると、検出された元素は主としてSiであり、少量のAl, SnとC, Nが存在した。Fig. 10(b)にSiの組成像をSEM像と共に示したが、大部分の繊維はSiから構成されていることが分かる。

Fig. 11にTEMによる明視野像、格子像および粉末X線回折図形を示す。この結果から、この白色生成物は結晶性に

Fig.9 Transmission electron micrographs of nodular filamentous carbon heat-treated at 2800°C.
(a) bright-field image (b) selected-area of diffraction
(c) selected-area diffraction pattern

Fig.11 Transmission electron micrographs and X-ray diffraction pattern(c) of white color filaments.
(b) is lattice image of (a).

Fig.10 Scanning electron micrographs(a) and Si image(b) of white color filaments.

優れたものであった。X線回折図形から求めた d 値と相対強度は $(\text{Si}_3\text{N}_4)28\text{H}$ とはほぼ一致した。したがって、白色生成物は Si_3N_4 のホイスカーであるといえる。なお、それぞれの指数は図中に示した。

一方、耐炎化PAN繊維の表面をEDXで調べると、検出された元素はC、OおよびSiであった。

3.3 繊維状物の生成要因の検討

耐炎化PAN繊維を1000～1200°Cで熱処理すると、節のある繊維状炭素が生成し、1300～1400°Cでは Si_3N_4 ホイス

カーが生成した。

繊維状物の生成要因の検討に先立ち、これまでの実験結果から次のことがいえる。すなわち、

- ① Fig.1に示した生成状況から見ると、これらの繊維状物は気相状態で生成したと考えられる。
- ② 耐炎化PAN繊維の表面にはSiが残存すること並びに Si_3N_4 ホイスカーが生成することから、Si化合物が出発原料である耐炎化PAN繊維表面に塗布されていると考えられる。

3.3.1 熱処理条件の検討

繊維状物が気相状態で生成すると考えられることから、耐炎化PAN繊維を順次温度を上げて熱処理し、その温度で分解、逸散する成分を除去した場合の繊維状物の生成について検討した。

あらかじめ800°Cで熱処理した耐炎化PAN繊維を N_2 ガス気流中、1000°C、1h処理し、冷却後、再び1200°C、ついで、1400°Cで順次処理した。その結果、1000および1200°Cでは繊維状炭素が生成し、1400°Cでは Si_3N_4 のみが生成した。これから、繊維状物の生成には各温度で熱処理したときに発生する成分が関与することが知られた。

3.3.2 耐炎化PAN繊維の前処理の影響

耐炎化PAN繊維表面に塗布されているSi化合物をあらか

Fig.12 Changes of carbon(C:●), hydrogen(H:○) and nitrogen(N:□) content of PAN fiber and mesophase pitch fiber as a function of heat-treatment temperature(HTT).

(—:PAN fiber, ----:pitch fiber)

じめ除去した場合の繊維状物の生成の有無について検討した。

塗布されているSi化合物は有機物であると想定し、これを分解して無機Si化合物にするために耐炎化PAN繊維を800°Cで焼成し、フッ化水素酸(HF)で処理した後、1200および1400°Cで熱処理した。その結果、1200°Cでは斑点状の黒色物が極微量生成し、1400°Cでは白色物の生成は認められなかった。

このことを更に確かめるために、HF処理した800°C焼成のPAN繊維およびコールタール系メソフェースピッチを紡糸したピッチ繊維にポリシロキサン(東レシリコン製, SH-1107)の10%トルエン溶液を塗布し、N₂ガス気流中、1200および1400°Cで熱処理した。その結果、耐炎化PAN繊維の場合、1200°Cでは節のある繊維状炭素が、1400°CではSi₃N₄が生成した。これはポリシロキサンを塗布した繊維を空气中、300°Cで60min耐炎化処理しても同様であった。一方、ポリシロキサンを塗布後、空气中、300°Cで60min不融化处理したメソフェースピッチ繊維の場合、1200°Cでは生成物は認められなかったが、1400°CではPAN繊維の場合より微量の白色物が生成した。

以上の結果から、繊維状物の生成にはSi化合物の存在が必要であることが知られた。

なお、耐炎化PAN繊維をアセトン、トルエン中、それぞれの沸点温度で抽出処理したが、Si化合物を除去することができなかった。そのため、この繊維を1200および1400°Cで熱処理したとき繊維状物が生成した。

3.3.3 熱処理による元素組成の変化

1000~1200°Cの熱処理によって繊維状炭素が生成するためにはこの温度域において炭素源の存在が必要である。この炭素源としてはPAN繊維そのものとPAN繊維の分解によって生成する成分が考えられるが、前者ではメソフェースピッチ繊維の場合でも繊維状物が生成してよいと考えられるので後者であろう。そこで、1400°C以下の各温度で熱処理したPAN繊維およびピッチ繊維の元素分析から元素組成の変化を調べ、Fig.12に示す。PAN繊維の場合、800°C以上で熱処理温度と共に水素、窒素量が急激に減少し、1400°Cではほとんど炭素のみとなる。これに対して、ピッチ繊維では1000°Cですでに水素、窒素共に非常に少ない。このことは、繊維状物が生成する1000°C以上の温度で発生する炭素源となる成分がPAN繊維では存在するが、ピッチ繊維では存在しないことを示している。

PAN繊維の熱処理による元素組成の変化と発生するガス成分はすでに調べられている^{21),22)}。これによると、各元素の熱処理温度による変化はFig.12と同様であるが、900~1100°Cの温度範囲で発生するガス成分は窒素(N₂)、シアニ化水素(HCN)、一酸化炭素(CO)であり、炭素源となる成分はHCNおよびCOであると考えられる。

以上の結果から、節のある繊維状炭素の生成にはPAN繊維から分解によって発生する成分とSi化合物の両者が関与するといえる。

3.3.4 節のある繊維状炭素中のSiの存在状態

上述のように、節のある繊維状炭素の生成にはSi化合物が必要であるが、これはVGCFのFe粒子の場合と同様に触媒として作用すると思われる。そこで、節のある繊維状炭素中のSiの存在状態をTEMで調べた。

耐炎化PAN繊維を1200°Cで熱処理するとき、サヤ中に約5mm角の黒鉛板を置き、この板表面に繊維状炭素を生成させた。これを破壊しないようにシートメッシュ上に移し、TEMで観察した。その結果、Fig.13に示したように、1本の繊維中の腹の部分に電子線が透過しにくい場所があり、この場所をEDXで分析したところSiであることが知られた。この不透過部分、すなわち、Siは同図(a)のように先端部分に存在する場合もあるが、存在しない場合が多い。むしろ、同図(b)に見られるように、1本の繊維中の節と節の間、すなわち腹に存在する場合が多い。このSi部分の電子線回折図形は非常にブロードであり、無定形のSiではないかと考えられる。

一方、節のある繊維状炭素の中に微量ではあるが、節のない繊維状炭素が認められる。そのTEM写真をFig.14に示す。この繊維の先端には電子線不透過部分があり、この部分のEDX分析からFeであることが知られた。したがって、Feの場合には節を形成しないと思われる。

Fig.13 Transmission electron micrographs of filamentous carbon including Si-compound.
(a) is top of fiber, (b) is within fiber.

Fig.14 Transmission electron micrographs of filamentous carbon including Fe.

以上の結果に基づいて、節のある繊維状炭素の生成を推定すると次のようになる。すなわち、1000~1200℃で熱処理したときPAN繊維から発生する成分が繊維表面に存在するSi化合物の微粒子表面で分解し、炭素となる。この炭素はSi微粒子を包むように生成して袋状炭素となり、これが浮遊、沈積して連結し、繊維状になると推定される。節の部分は袋状炭素が連結した部分である。さらに、節のある繊維状炭素はPAN繊維の表面ではなくそれから離れた場所に生成する。Si化合物は無機化合物であるので蒸発による移動は考えにくい、微粒子である場合は対流を含めた炉内のガスの動きによって浮遊し、移動すると推定される。さらに、Fig.13に見られるように、すべての袋状炭素内にSiが存在するのではない。これは、Si微粒子表面で生成した袋状炭素が浮遊するとき、Si粒子を内蔵する場合としない場合があるためではないかと推定される。

一方、含硫黄芳香族原料からのVGCFの生成には炭化ケイ素(SiC)が成長点になると考えられている⁹⁾。この場合、生成する繊維は連続中空孔を有するものであり、節のある繊維の生成は認められていない。したがって、節のある繊維を生成するSi化合物はSiCではなく、酸化物ではないかと考えられる。その理由は3.3.2で述べたように、HFに可溶であることおよびポリシロキサンは分解によってSiO₂を生成する²³⁾ことによる。さらに、VGCFの場合、熔融した鉄や硫化鉄に炭素が溶解、析出する機構が考えられている^{1),8)}。ここでのSi化合物の場合、同様の機構で炭素を析出させるかどうかは分からない。上記の推論も含めて今後の検討課題である。

4. まとめ

以上の結果をまとめると、次のようである。

- (1)シリコン化合物が塗布された耐炎化PAN繊維を熱処理したとき、1000~1200℃で黒色の、1300~1400℃で白色の繊維状物が生成した。
- (2)黒色繊維状物は節のある繊維状炭素で、繊維径は0.1~2μmの範囲にあり大部分は約0.5μmであった。この繊維状炭素は節と節の間隔は繊維径とほぼ同じかわずかに短く、かつ、円形中空体であった。この構造は繊維軸に対して節の部分は炭素層面が垂直に、他の部分は平行に配列したものであり、その結晶性はかなり優れたものであった。また、黒鉛化処理すると、形状の変化は認められなかったが、炭素層面は発達し、黒鉛構造に近づくことが知られた。
- (3)節のある繊維状炭素の生成条件を検討した結果、炭素源とSiの両者の存在が必要であることが知られた。また、Siは繊維状炭素の先端に存在する場合としない場合があり、しかも、1本の繊維中の節と節との間に存在する場合が多かった。これらのことから、Si粒子の周囲に袋状の炭素が生成し、これが連結して節のある繊維状炭素を形成する機構が推定された。
- (4)白色生成物は径約1μmのSi₃N₄の単結晶であった。

文 献

- 1) R.T.K.Baker and P.S.Harris, Chemistry and Physics of Carbon 14(Edited by P.L.Walker,Jr. and J.A.Thrower) (1978) p.83-164, Marcel Dekker.
- 2) T.Koyama, Carbon 10 (1972)757-758.
- 3) 小山恒夫, 遠藤守信, 応用物理 42(1973)690-696.
- 4) M.Endo, M.Shikata, T.Momose and M.Shiraishi, 17th Biennal Conference on Carbon, Lexington, 1985, 6, 16-21, 295-296.
- 5) 遠藤守信, 百瀬 徹, 浪江健史, 山本 宏, 加藤厚

- 志, 白石 稔, 第12回炭素材料学会年会, 東京, 1985, 12, 11-13, 1B21.
- 6) H.Katsuki, K.Matsunaga, M.Egashira and S.Kawasumi, *Carbon* **19** (1981)148-150.
- 7) 勝木宏昭, 小川泰樹, 林 隆介, 江頭 誠, 川角正八, 石油学会誌 **25** (1982)371-375.
- 8) 江頭 誠, 勝木宏昭, 林 隆介, 川角正八, 石油学会誌 **26** (1983)247-252.
- 9) 勝木宏昭, 内田芳次, 江頭 誠, 川角正八, 炭素 **1984** [No.118]117-123.
- 10) T.Masuda, S.R.Mukai and K.Hashimoto, *Carbon* **30** (1992)124-126.
- 11) T.Kato, K.Haruta, K.Kusakabe and S.Morooka, *Carbon* **92**, International Carbon Conference, Essen, 1992, 6, 22-26, P-E4.
- 12) T.Okada, M.Ishioka, K.Matsubara and M.Endo, 19th Biennal Conference on Carbon, University Park, 1989, 6, 25-30, 422-423.
- 13) T.Masuda, S.R.Mukai and K.Hashimoto, *Carbon* **92**, International Carbon Conference, Essen, 1992, 6, 22-26, E3.
- 14) G.G.Tibbet, R.L.Alig and D.W.Gorkiewicz, *Carbon* **92**, International Carbon Conference, Essen, 1992, 6, 22-26, 8-10.
- 15) H.P.Boehm, *Carbon* **11** (1973)583-590.
- 16) 元島栖二, 川口雅之, 岩永 浩, 現代化学 **1990**(9) 12-18.
- 17) S.Motojima, M.Kawaguchi, K.Nozaiki and H.Iwanaga, *Carbon* **29** (1991)379-385.
- 18) 元島栖二, 川口雅之, 岩永 浩, 炭素 **1992** [No.151] 41-50.
- 19) H.Murayama and T.Maeda, *Nature* **345** (1990)791-793.
- 20) H.Murayama and T.Maeda, *Carbon* **90**, International Carbon Conference, Paris, 1990, 7, 16-20, 588-589.
- 21) 森田健一, 炭素繊維産業, (1984), p.62-67, 近代編集社.
- 22) K.Morita, H.Miyachi and T.Hiramatsu, *Carbon* **19** (1981)11-18.
- 23) 例えば, 瓜生敏三, 和田 正, 半場 瑛, 工化誌 **60** (1957)1274-1277.