

PAN系・ピッチ系炭素繊維の
構造解析法の研究

2025年2月

千葉大学 融合理工学府
先進理化学専攻 共生応用化学コース
仙田 貴滉

(千葉大学審査学位論文)

PAN系・ピッチ系炭素繊維の
構造解析法の研究

2025年2月

千葉大学 融合理工学府
先進理化学専攻 共生応用化学コース
仙田 貴滉

目次

1 緒言.....	1
1.1 炭素繊維.....	1
1.1.1 概要.....	1
1.1.2 開発の歴史.....	3
1.1.3 製造プロセス.....	4
1.2 炭素繊維の構造解析.....	6
1.2.1 PAN系炭素繊維.....	6
1.2.2 ピッチ系炭素繊維.....	8
1.3 炭素繊維の課題.....	10
1.4 本研究の目的.....	11
参考文献.....	12
2 PAN系炭素繊維の構造解析.....	17
2.1 背景.....	17
2.2 実験.....	20
2.2.1 サンプル調製.....	20
2.2.2 分析手法.....	24
2.3 結果と考察.....	25
2.3.1 炭化温度の異なる炭素繊維のラマンスペクトル.....	25
2.3.2 励起波長依存性.....	28
2.3.3 Aバンドの規格化.....	31
2.3.4 差分スペクトルの適用.....	35
2.3.5 構造理解に向けたラマンスペクトルの解釈.....	37
2.4 本章の結論.....	53
参考文献.....	54
3 ピッチ系炭素繊維の酸化構造の解析.....	60
3.1 背景.....	60
3.2 実験.....	65
3.2.1 サンプル調製.....	65
3.2.2 分析手法.....	66
3.2.3 計算条件.....	67
3.2.3.1 IRとラマン、XPSスペクトル.....	67
3.2.3.2 ReaxFF.....	67
3.3 結果と考察.....	68
3.3.1 元素分析とラマンスペクトル.....	68
3.2.2 DRIFTとMS、XPS.....	72

3.3.3 ReaxFF.....	91
3.4 本章の結論.....	94
参考文献.....	95
4 ピッチ系炭素繊維の炭化構造の解析.....	100
4.1 背景.....	100
4.2 実験.....	101
4.2.1 サンプル調製.....	101
4.2.2 分析手法.....	101
4.2.3 計算条件.....	101
4.3 結果と考察.....	103
4.3.1 前駆体ごとの炭素網面の成長挙動.....	103
4.3.2 欠陥生成における前駆体の影響.....	111
4.3.3 酸化ピッチのモデル構造のシミュレーション.....	113
4.3.4 元素分析と XPS スペクトル.....	116
4.4 本章の結論.....	121
参考文献.....	122
5 総括.....	125
業績.....	127
謝辞.....	128

概要

炭素繊維は、比強度や比弾性率に優れており、高い耐腐食性や耐熱性を有することから、航空機や構造補強材、摺動材など多くの用途に使用されている。一方で、その製造プロセスは、原料調製や紡糸、耐炎化（不融化）、炭素化、必要に応じて黒鉛化で構成されており、複雑な構造変化を経由して、製品が得られる。したがって、炭素繊維の構造は非常に複雑である。力学物性やその他の特性向上、製造コストの削減、品質安定化の観点で、炭素繊維の構造を詳細に理解することが重要である。

現在、市販されている炭素繊維は原料によって大きく二つに大別されており、ポリアクリロニトリル（PAN）を原料とする PAN 系炭素繊維と、石油や石炭などの精製残渣であるピッチを原料とするピッチ系炭素繊維である。これらは原料の特性に依存して、炭素繊維としての特性も異なっており、用途によって使い分けられている。PAN 系炭素繊維は、市場規模も大きく、炭素繊維の構造に関して過去に多数の報告例があるが、非晶質領域を含めた微細構造については詳細に把握できていない。また、ピッチ系炭素繊維についても構造は徐々に解明されつつあるが、詳細はまだ議論されている。この要因として、原料のピッチ自体に様々な多環芳香族炭化水素（PAH）を含むことや多段階の工程を経ることが挙げられる。

そこで、本研究では PAN 系炭素繊維については、非晶質領域を含めた構造解析を行い、ピッチ系炭素繊維については原料に含まれる可能性のある種々の PAH を考慮し、工程ごとの構造変化を追跡することで、2種類の炭素繊維の構造解析法を確立した。

PAN 系炭素繊維の非晶質領域を含む構造の解析手法としてラマンスペクトルの新規解析法を検討した。その結果、励起波長依存性と差分スペクトルを用いることで、ブロードなスペクトルに対しても D と G、D'バンドを精度よく分離でき、炭化温度に対する各バンドのピーク強度やピーク位置、FWHM などの変化を強調することが可能となった。

ピッチ系炭素繊維の構造解析として、原料のピッチに含まれるモデル構造として各種多環芳香族化合物（PAH）を用いて、構造変化を追跡した。さらに、大きく構造が変化する不融化と炭素化を分離して、それぞれの反応を解析した。その結果、不融化工程では PAHs の種類によらずキノンが生成し、キノンを起点にエーテル結合が形成され、架橋構造が発達することを明らかにした。炭化工程では、各種 PAHs の反応シミュレーションから得られる構造を平均化した炭素網面が、ピッチ系炭素繊維でも形成されることをモデル的に確認した。また、ピッチ系炭素繊維の各種スペクトルからは、1873 K 以上の温度で熱処理した場合でも欠陥が含まれることが示され、欠陥種にはエッジだけでなく、五員環をはじめとする非六員環構造やわずかな環状エーテルが含まれることが明らかとなった。

1 緒言

1.1 炭素繊維

1.1.1 概要

黒鉛やダイヤモンド、カーボンナノチューブ (CNT)、炭素繊維などで知られる炭素材料は、軽量、高い機械的強度、導電性などの性質から電極、補強材、研磨材などに利用されている[1-3]。これらの炭素材料の中でも、特に炭素繊維はポリマーや芳香族化合物を原料としており、比較的安価に大量合成が可能な材料である[4]。また、炭素繊維は、炭素としての性質と繊維としての性質を併せ持ち、その特有の性質から樹脂や金属などをマトリクスとした複合材料として大量に幅広く用いられている[5, 6]。この炭素繊維は、国際標準化機構により「有機繊維を焼成して得られる炭素含有率が 92%以上の繊維」と定義されている[7]。すなわち、炭素原子のほかに水素原子や酸素原子、窒素原子などを含む前駆体繊維を炭素化して、ほぼ炭素原子のみからなる繊維が炭素繊維である。炭素繊維は、軽量でありながら、高い引張強度と弾性率を有し、導電性や耐腐食性、耐熱性、低摩擦性があるため[5, 6, 8-10]、航空機、自動車、建築補強材、電極、絶縁材、摺動材などの数多くの用途に有用な材料として普及している[8, 11-13]。

現在市場に流通する炭素繊維は原料によって大きく二つに分類される。原料をポリアクリロニトリル (PAN) とする PAN 系と、コークスや石油精製の残渣を化学処理して得られるコールタールピッチとするピッチ系である。両者には物性や製造プロセスの違いがあり、用途によって使い分けがなされている。一般的に、PAN 系は原料が脂肪族であるため、繊維軸方向に分子が成長していることに加え、それらがフィブリルとして絡み合うことで引張強度に優れており[14, 15]、ピッチ系は原料に多環芳香族化合物 (PAHs) を多く含むため、PAN に比べて分子は等方的であるが、芳香族性が高いため結晶構造が発達しやすく、剛性に優れると考えられている[11, 16] (図 1.1)。

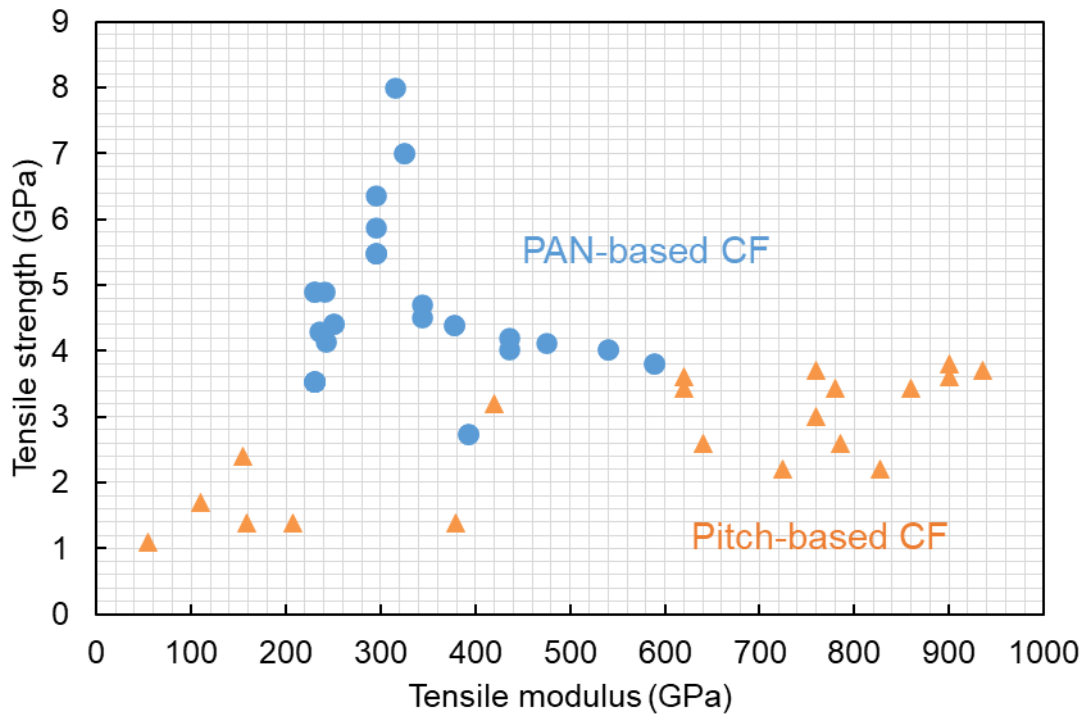


図 1.1 PAN 系炭素繊維とピッチ系炭素繊維の引張強度と引張弾性率[17-19]

(○：PAN 系炭素繊維、△：ピッチ系炭素繊維)

1.1.2 開発の歴史

炭素繊維の起源は、エジソンが19世紀末に白熱灯用フィラメントとして竹を炭素化したことが発端とされているが、実用的な開発は1950年代にさかのぼる。当初は、1959年にユニオンカーバイド（UCC）がレーヨンを原料とする炭素繊維の工業化に取り組んだ[20]。宇宙開発や軍事用途の材料として開発されたが、航空宇宙用途以外にも断熱材などの一般工業用途としても開発が進められた。しかし、機械的特性の観点では十分なものではなかった。このような状況の中、前駆体のスクリーニングも検討され、PAN系炭素繊維[21]とピッチ系炭素繊維[22]が高性能な炭素繊維として開発された。

PAN系炭素繊維は、1962年に大阪工業試験所（現在の国立研究開発法人産業技術総合研究所）の進藤昭男博士らによって開発され、製造技術の基本特許が出願された[23,24]。その後、日本カーボンと東海電極が元々保有していた炭素化の技術を適用して、PAN系炭素繊維を工業化した[25]。1971年には、東レと東海ベスロンが参入した。三菱レイヨンは英国のCourtauldsから炭素繊維を輸入して、炭素繊維強化プラスチックの中間基材となるプリプレグの事業化に取り組むことからはじめ、1982年には米国のHITCOと技術提携することで炭素繊維の製造に成功した[21]。1980年代初頭には、住友化学工業がHerculesとの合弁で中間基材の生産を開始し、旭化成が日本カーボンと旭日本カーボンファイバー設立して炭素繊維分野に参入したが、1990年代には撤退した。米国では、UCCがレーヨンを前駆体とした炭素繊維開発を進めていたため、PAN系炭素繊維の開発は遅れており、東レから技術ライセンスを受けて工業化した[25]。

このような経緯を経て、PAN系炭素繊維の開発は日本が中心となった。当時の炭素繊維市場は産業や民生用が主であったが、ゴルフシャフトや釣り竿といったスポーツ・レジャー用途で着実に実績と技術を蓄積してきた[26]。1970年代後半には、航空機分野への本格採用が進められ、1980年代には大型民間航空機の1次構造材への適用が開始された[27]。1990年代には、冷戦体制が終了したことと相まって、軍事・航空宇宙用途への需要が落ち着いたため、炭素繊維事業においても各社見直しが行われ、最終的には、東レ、東邦レイヨン、三菱レイヨンの3社が世界需要も含めた主な企業として事業を継続してきた[21]。

ピッチ系炭素繊維は、1963年に群馬大学の菅野杉郎教授らによって発明された。ポリ塩化ビニルを窒素雰囲気下で加熱溶解して得られた生成物を原料として用いており、熔融紡糸、不融化（酸化）、炭素化による等方性ピッチ系炭素繊維の製法が報告された[28,29]。その後、等方性ピッチよりも物性の面で炭素繊維に適したメソフェーズピッチが検討されるようになり、菅野教授らによってピッチの処理方法[30,31]や不融化工程の解析などが行われた[32]。1970年代に入ると、呉羽化学工業を筆頭に工業化に向けて21社が参入した[22]。特に石油や石炭を製造・利用する企業が多く、この背景として、副生成物であるピッチを原料に炭素繊維を製造することで高付加価値化する意図があったと考えられる。一方で、事業性や資金不足、技術力の不足などの観点から撤退する企業も多く、現在事業として継続しているのは、クレハや三菱ケミカルをはじめとする6社程度である[22]。

1.1.3 製造プロセス

炭素繊維の一般的な製造工程は、原料調製、紡糸、耐炎化（不融化）、炭素化、表面処理である[8, 33]（図 1.2）。必要とする炭素繊維の物性に応じて、炭素化の後に黒鉛化工程を経る。PAN 系とピッチ系で大きく異なるのは、原料調製と紡糸工程であり、以降の焼成工程は概ね同様の処理を行う。それぞれの工程について以下に記述する。

PAN 系炭素繊維の原料調製は、PAN の重合工程と置き換えることができる。一般的にはアクリロニトリル（AN）に共重合成分を加えることが多い。共重合成分の役割としては、主に耐炎化工程での反応性を高めることが主であるが[33]、重合や紡糸工程のプロセス性を高めることを目的とするものもある[34]。ピッチ系炭素繊維の原料であるピッチの内、低分子量成分の除去などを通じて化学処理し、液晶性を付与したものをメソフェーズピッチ、あるいは異方性ピッチと呼び、メソフェーズピッチ系炭素繊維の前駆体となる[35]。上記の処理をしないピッチを等方性ピッチと呼び、等方性ピッチ系炭素繊維の前駆体となる[36]。

紡糸工程では、調製した原料を繊維化する。PAN 系炭素繊維では、溶媒に PAN を溶解させた紡糸溶液を用いた溶液紡糸が一般的に採用されている[37]。紡糸方法には、湿式紡糸[38]と乾湿式紡糸[39]の二つが主に採用されており、目的とする炭素繊維の物性や形態、プロセスなどを加味して選択される。ピッチ系炭素繊維は、熔融紡糸が採用されており、プロセス性を担保するようなピッチの調製が重要である[40]。一般的な繊維と同様に、主に前駆体繊維の物性を高めるためにプロセス中で延伸される。

耐炎化（不融化）工程では、前駆体繊維を空気雰囲気下 473-573 K で酸化させて、高温加熱に耐え得る架橋構造を形成させる[41]。工業的には空気雰囲気下で加熱することが一般的だが、エネルギー効率の観点などからマイクロ波加熱なども検討されている[42]。

炭素化、黒鉛化工程では、得られた耐炎繊維を不活性雰囲気下で 1273-3273 K の高温加熱を行い、グラファイト構造を発達させる[43]。本工程は炭素繊維の物性に最も影響するため、条件設計が重要である。また、炭素化に伴う分解ガスによって、重量減少が大きい工程でもあるため[44]、適度に延伸して、結晶配向度を高めることが一般的である[45]。

表面処理工程では、マトリクスとの親和性を高めるために、炭素化して不活性となった炭素繊維表面に含酸素官能基などを導入する[46]。一般的には、電解液中に炭素繊維を浸漬し、電気分解する方法が実施される[47]。また、高次加工性を高める目的で炭素繊維表面にサイジング剤を付与することが多い[48]。

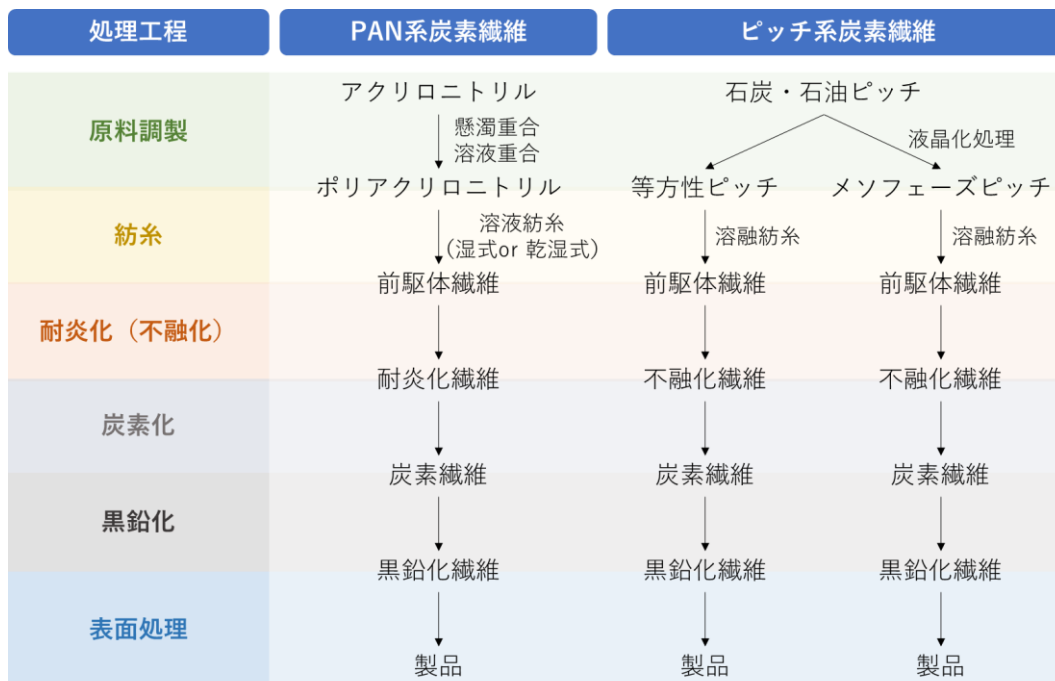


図 1.2 炭素繊維の製造プロセスの概略図

1.2 炭素繊維の構造解析

1.2.1 PAN 系炭素繊維

PAN 系炭素繊維は結晶構造を中心に多数の報告例がある[49-52]。D. J. Johnson は広角 X 線回折 (WAXD) と小角 X 線散乱 (SAXS) の結果と、前駆体繊維の特徴や炭素繊維の物性を考慮して、フィブリル形状をベースに炭素網面が折りたたまれた構造モデルを示した[49]。透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた検討では、炭素網面が複雑に連結した構造であることが理解されている[50-52]。また、ラマン分光法からも解析が行われており、Huang と Young によって炭素繊維断面方向には、表層と中心部で構造の分布があることが報告された[53]。力学特性を説明する観点からも構造解析は検討されており、黒鉛化繊維を高配向な黒鉛結晶の連結としてモデル化し、引張弾性率を記述した例が報告されている[54, 55]。また、力学モデルの改良が進み、結晶子の連結様式をモザイク状とすることで、さらにヤング率の説明精度が改善した[56]。結晶構造に加えて非晶質構造を考慮した森-田中の平均場近似を適用したモデルによる検討もされており、より実際の構造に近いモデルによる力学特性の説明がなされている[57, 58]。

近年では、微細構造を理解するために ReaxFF を用いた反応分子動力学シミュレーションも用いられている[59-64] (図 1.3)。例えば、B. Saha らは PAN 系炭素繊維の炭化反応を解析するために ReaxFF を用いており、窒素の脱離を伴って五員環が生成され[59]、七員環に対して優位に進行することを示した[60]。M. Kowalik らは、ReaxFF のシミュレーションをさらに実プロセスに近づけるため、前駆体のモデル構造として、過去に提案されている PAN の酸化構造を検証するとともに、炭素化反応を促進するために PBO (poly(*p*-phenylene-2,6-benzobisoxazole)) を PAN に混合することが有効であることを示した[61]。J. Zhu らは PAN 系炭素繊維の炭素化工程における網面形成のメカニズムを理解するため、マルチスケールモデリングによる計算と実験値を組み合わせており、原子スケールのシミュレーションとして ReaxFF を適用した。その結果、加熱温度が高いほど環状構造から成るクラスターが多く形成されることを確認しており、黒鉛化構造の発達に寄与すると考察している[62]。実際の PAN 系炭素繊維については、石川らが CNT 内にアクリロニトリルを封入した系の *in-situ* TEM 観察を行い、1173 K 付近での網面の分解と再配列における五員環や七員環を直接観察している[65]。

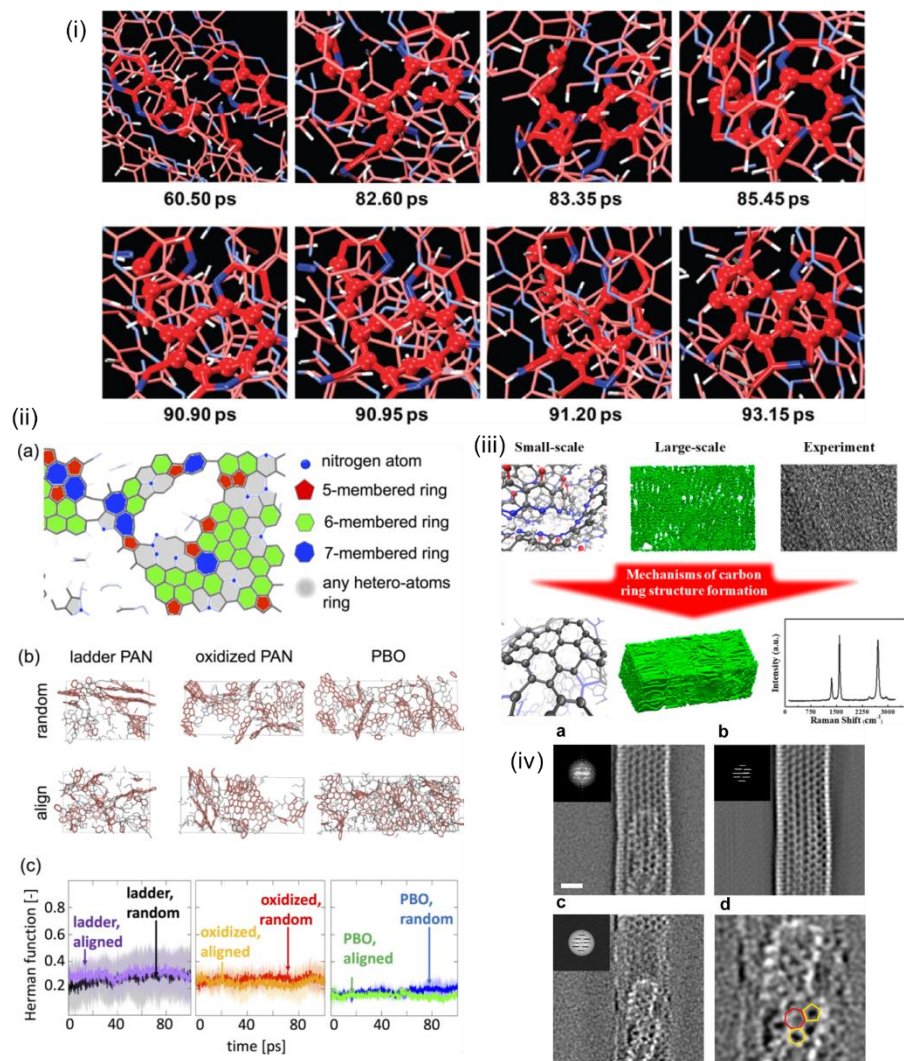


図 1.3 PAN 系炭素繊維の構造解析の検討例。(i) ReaxFF で取得した PAN 分子の炭素化反応のスナップショット。赤い球体が炭素原子、他の原子は直線で表示されており、青が窒素で白が水素[59]。(ii) ラダー状 PAN と酸化 PAN のモデル構造、PAN の代替ポリマーとして文献内で検討されているポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールの ReaxFF による炭素化シミュレーション[61]。(iii) 環状構造の形成過程の解析。原子スケールの反応解析に ReaxFF を適用[62]。(iv) CNT に内包したアクリルニトリル 9 量体 (AN9@CNT) を 1173 K で加熱して得られた高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 画像 STEM[65]。(iv-a) AN9@CNT、(iv-b) フィルター処理によって抽出された CNT 成分、(iv-c) (iv-a) と (iv-b) で得られた CNT 成分の差分画像、(iv-d) (iv-c) の拡大図。五員環と七員環をそれぞれ黄色と赤色の線で強調している。スケールバーは 0.5 nm。Reprinted with permission. Copyright (2024) American Chemical Society.

1.2.2 ピッチ系炭素繊維

ピッチ系炭素繊維の構造解析は広く検討されており[66-70]、製造工程で生じるメカニズムも徐々に解明されつつあるが、詳細はまだ議論されている[71, 72]。大谷は溶融紡糸に適したピッチの調製方法を検討するため、石油アスファルト、コールタールをそれぞれ処理してピッチを調製し、構造解析を行った。その結果、石炭ピッチは芳香族環が多く、アルキル側鎖が短いのにに対して、石油ピッチは芳香族性が低く、アルキル側鎖が長いことが特徴であることを明らかにし、それぞれに適した処理方法を見出した[31]。UCCのA. A. BrightとL. S. Singerらは、ピッチ系炭素繊維の構造理解の中間パラメーターとして電気特性を評価し、炭素繊維断面の黒鉛結晶が放射状である場合、ランダム配向よりも黒鉛化しやすいことを報告した[73]。持田らはピッチ系炭素繊維の内部構造の理解を目的に、種々のサンプルに対して、走査型電子顕微鏡 (SEM) や高分解能 SEM (HR-SEM)、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いた断面観察を行い、横断面のドメイン構造には直線状だけでなく屈曲状やループ状が存在し、縦断面からは zigzag に整列したプリーツ状の構造を確認した[66] (図 1.4 (a))。他にも J. Liu らは、加熱温度に伴う構造変化を考察しており、1073 K までは小さな結晶子が積層し、1773 K にかけて網面サイズが成長するとともに網面内のひずみが緩和され、2173 K では結晶子同士が連結し、褶曲した大きな炭素網面が形成されたのち、さらに高温になると黒鉛構造へと変化するモデルを提案した[67]。J. Choi らは、微細構造にまで解析対象を広げ、メソゲンとマイクロボイドの挙動を WAXD や SAXS、ラマン分光法を用いて解析しており、炭化工程の低温領域での構造変化を考察した[68]。

ReaxFF を用いた反応分子動力学シミュレーションも適用した例があり、原料のモデル構造を用いて、ベリ型 (ベンゼン環を取り囲むように縮合) よりもカタ型 (ベンゼン環が直線的に縮合) の方が炭化収率や結晶性の観点から前駆体として有利であることを報告している[69]。このように、ピッチ系炭素繊維に対して ReaxFF のような反応機構のシミュレーションはごくわずかにしか検討されておらず、実際のピッチ系炭素繊維の構造との整合性に関する検証も不十分である。

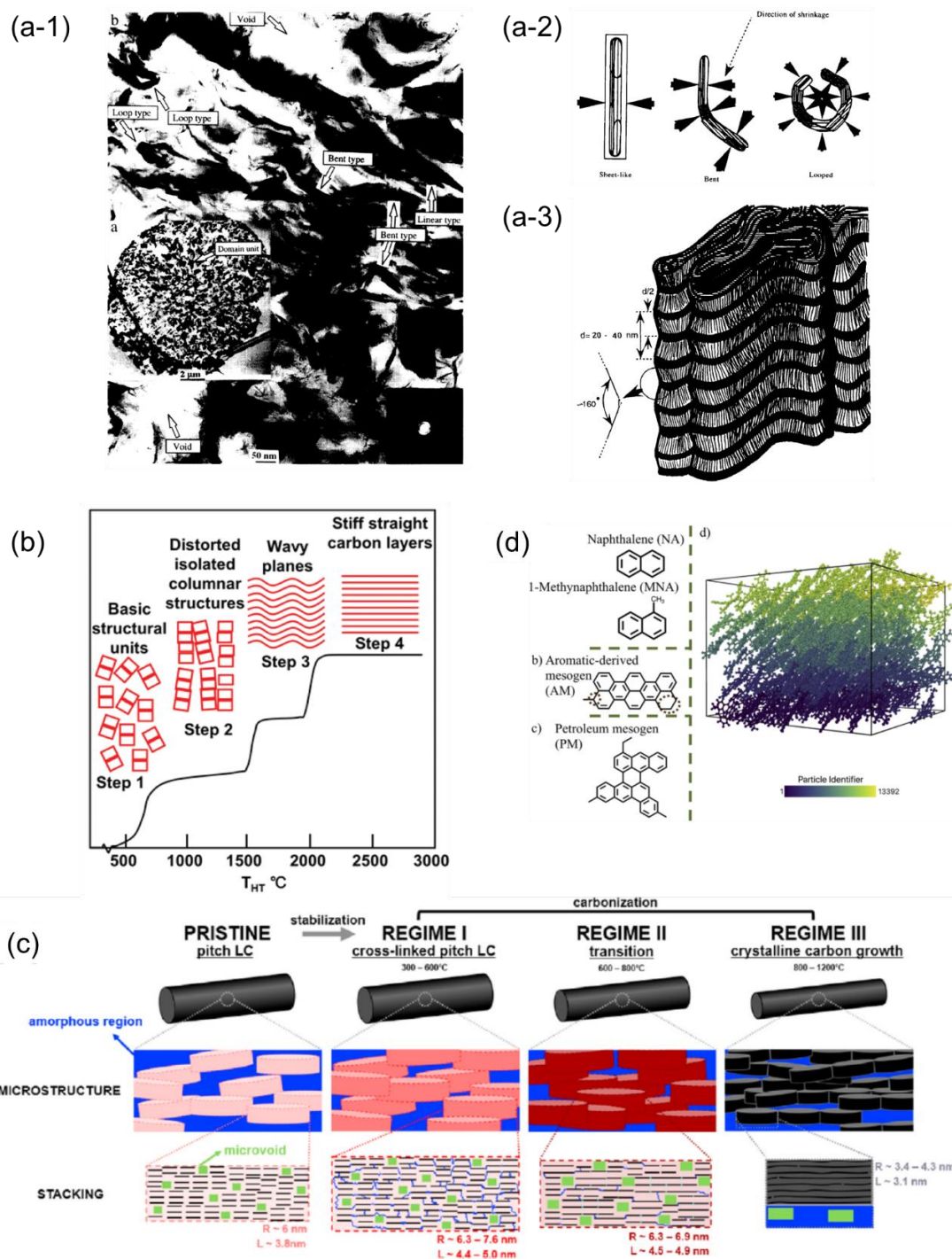


図 1.4 ピッチ系炭素繊維の構造解析の検討例。(a-1) ピッチ系炭素繊維の縦断面 TEM 画像、(a-2) ドメイン構造の模式図、(a-3) 三次元構造の模式図[66] Reprinted with permission. Copyright (1996) Elsevier. (b) 加熱温度に伴う結晶構造の変化[67] Reprinted with permission. Copyright (2020) Taylor & Francis.、(c) 熱処理中における構造発達[68] Reprinted with permission. Copyright (2022) Elsevier.、(d) ピッチのモデル構造を用いたシミュレーションの初期構造 [69] Reprinted with permission. Copyright (2021) Elsevier.

1.3 炭素繊維の課題

PAN 系炭素繊維は市場規模も大きく、炭素繊維の構造に関して過去に多数の報告例があるが[49-65]、非晶質領域を含めた微細構造については詳細に把握できていないため、強度の大幅な向上が困難となっている。

ピッチ系炭素繊維についても構造は徐々に解明されつつあるが、詳細はまだ議論されており[66-72]、強度の点においても向上の余地を残している。この要因として、原料のピッチ自体に様々な多環芳香族炭化水素 (PAH) を含むことや多段階の工程を経ることが挙げられる。

1.4 本研究の目的

炭素繊維は比強度や比弾性率、耐腐食性をはじめとする優れた特性を有する材料として広く用いられており、内部構造に関する検討も多くなされてきた。特に、市場規模の大きい PAN 系炭素繊維とピッチ系炭素繊維は検討例が多く、品種や製造プロセスの改善が進められてきた。これら2種類の炭素繊維は前駆体に特徴づけられた物性を有しており、過去に構造や物性の比較をした報告例が複数あるものの、微細構造の理解が十分ではないため、製造プロセスや物性を改善における障害となっている。したがって、それぞれの炭素繊維の構造解析法を発展させることが重要であり、さらに前駆体の違いが炭素繊維の最終構造に及ぼす影響にまで理解を拡張することができれば、従来にない炭素繊維の設計指針が得られることが期待される。

本研究では、PAN 系炭素繊維とピッチ系炭素繊維の構造理解を深めるため、それぞれの構造解析法の確立を目的とした。PAN 系炭素繊維については、理解が不十分かつ解析法が確立されていない非晶質領域をターゲットとした。原理的に非晶質構造も含めた炭素網面の情報を反映するラマン分光法に着目し、解釈が困難なラマンスペクトルに対して、網羅的なデータ取得と解析手法の工夫による構造との対応を検討した。ピッチ系炭素繊維については、原料ピッチに種々の PAH が含まれることと、それらの製造工程ごとに生じる反応の違いに着目した。そこで、代表的な構造を有するモデル化合物の、各工程における構造変化を追跡し、ピッチ系炭素繊維の解析結果と合わせて検討した。

各章の位置づけと検討内容を示す。第1章では、研究の概要と炭素繊維開発の歴史、現状のプロセスや構造理解について述べ、本研究の目的を示す。第2章では、PAN 系炭素繊維の非晶質領域を含めた構造解析手法として適用したラマン分光法について、取得した多様なスペクトルを示した後、解析戦略とともに抽出したパラメーターによる構造の考察を行った。第3章では、ピッチ系炭素繊維の不融化工程（**図 1.2**）における構造変化を理解するため、モデル化合物の酸化反応の解析を行い、不融化处理後のピッチ系炭素繊維と合わせて考察した。第4章では、ピッチ系炭素繊維の炭素化・黒鉛化工程における構造変化を理解するため、ピッチ系炭素繊維の種々の分析結果に加え、第3章で得られた不融化後のモデル構造を出発原料とした反応分子動力学シミュレーションを実施し、これらを組み合わせて考察した。第5章では、第2章から第4章で得られた結果から、本研究の総括を行った。

参考文献

- [1] X. Huang, Z. Zeng, Z. Fan, J. Liu, H. Zhang, Graphene-based electrodes, *Adv. Mater.* 24 (2012) 5979-6004.
- [2] K. Naito, Y. Tanaka, J.M. Yang, Y. Kagawa, Flexural properties of PAN- and pitch-based carbon fibers, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 186-192.
- [3] G. Li, M.Z. Rahim, W. Pan, C. Wen, S. Ding, The manufacturing and the application of polycrystalline diamond tools – A comprehensive review, *J. Manuf. Process.* 56 (2020) 400-416.
- [4] S. Das, J. Warren, D. West, S.M. Schexnayder, Global carbon fiber composites supply chain competitiveness analysis, Technical report, Oak Ridge National Laboratory (2016).
- [5] D.D.L. Chung, Cement reinforced with short carbon fibers: a multifunctional material, *Compos. B. Eng.* 31 (2000) 511-526.
- [6] S. Chand, Carbon fibers for composites, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 1303-1313.
- [7] P. Morgan, Carbon fibers and their composites, CRC Press, Boca Raton (2005)
- [8] E. Frank, L.M. Steudle, D. Ingildeev, J.M. Sporl, M.R. Buchmeiser, Carbon fibers: precursor systems, processing, structure, and properties, *Angew. Chem. Int.* 53 (2014) 5262-5298.
- [9] Y. Liu, S. Kumar, Recent progress in fabrication, structure, and properties of carbon fibers, *Polym. Rev.* 52 (2012) 234-258.
- [10] X. Huang, Fabrication and properties of carbon fibers, *Materials* 2 (2009) 2369-2403.
- [11] D.D. Edie, The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers, *Carbon* 36 (1998) 345-362.
- [12] M.C. Paiva, C.A. Bernardo, M. Nardin, Mechanical, surface and interfacial characterization of pitch and PAN-based carbon fibres, *Carbon* 38 (2000) 1323-1337.
- [13] K.R. Brown, T.M. Harrell, L. Skrzypczak, A. Scherschel, H.F. Wu, X. Li, Carbon fibers derived from commodity polymers: A review, *Carbon* 196 (2022) 422-439.
- [14] M.S.A. Rahaman, A.F. Ismail, A. Mustafa, A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber, *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 1421-1432.
- [15] Z. Wangxi, L. Jie, W. Gang, Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers, *Carbon* 41 (2003) 2805-2812.
- [16] L.S. Singer, I.C. Lewis, ESR study of the kinetics of carbonization, *Carbon* 16 (1978) 417-423.
- [17] Toray Industries, Inc., Carbon Fiber Composite Materials, Datasheet https://www.cf-composites.toray/ja/resources/data_sheets/pdf/ds_torayca_yarn.pdf (accessed 26 January 2025)
- [18] Mitsubishi Chemical Corporation, Carbon Fiber & Composites, Carbon Fiber Tow, [https://www.m-chemical.co.jp/carbon-fiber/pdf/tow/Carbon%20Fiber%20Tow%20\(Continuous%20Fiber\)%2020230227%20Japanese.pdf](https://www.m-chemical.co.jp/carbon-fiber/pdf/tow/Carbon%20Fiber%20Tow%20(Continuous%20Fiber)%2020230227%20Japanese.pdf) (accessed 26 January 2025).
- [19] Syensqo, Product catalog, <https://www.syensqo.com/en/chemical-categories/our-composite->

[materials-solutions/carbon-fiber/product-catalog](#) (accessed 26 January 2025).

- [20] UCC, 特公昭 36-013113
- [21] 前田豊監修,「炭素繊維 製造・応用技術の最前線」, 株式会社シーエムシー出版 (2013)
- [22] 星島時太郎, 「ピッチ系炭素繊維の系統化調査」, 国立科学博物館, 国立科学博物館技術の系統化調査報告, Vol. 22 (2015)
- [23] O. Nakamura, T. Ohana, M. Tazawa, S. Yokota, W. Shinoda, J. Itoh, Study on the PAN carbon-fiber-innovation for modeling a successful R&D management - An excited-oscillation management model -, *Synthesiol. English Ed.* 2 (2009) 154-164.
- [24] A. Shindo, R. Fujii, T. Sengoku, 特公昭 37-004405.
- [25] F. Tanaka, Pioneering the carbon fiber frontier: A half-century of industry leadership and the road ahead, *Compos. B: Eng.* 281 (2024) 111515.
- [26] J. Zhang, G. Lin, U. Vaidya, H. Wang, Past, present and future prospective of global carbon fibre composite developments and applications, *Compos. B: Eng.* 250 (2023) 110463
- [27] C. Soutis, Carbon fiber reinforced plastics in aircraft construction, *Mater. Sci. Eng. A* 412 (2005) 171-176.
- [28] S. Otani, 特公昭 41-015728.
- [29] S. Otani, On the carbon fiber from the molten pyrolysis products, *Carbon* 3 (1965) 31-38.
- [30] S. Otani, K. Yamada, T. Koitabashi, A. Yokoyama, On the raw materials of MP carbon fiber, *Carbon* 4 (1966) 425-432.
- [31] S. Otani, A. Yokoyama, Characteristic chemical constitution of pitch materials suitable for the MP carbon fiber, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 42 (1969) 1417-1427.
- [32] S. Otani, Mechanism of the carbonization of MP carbon fiber at the low temperature range, *Carbon* 5 (1967) 219-225.
- [33] B.A. Newcomb, Processing, structure, and properties of carbon fibers, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 91 (2016) 262-282.
- [34] P. Bajaj, Acrylic fibers. In: V.B. Gupta, V.K. Kothari, editors. *Manufactured fibre technology*. London: Chapman & Hall, (1997) 406-456.
- [35] I. Mochida, K. Kudo, N. Fukuda, K. Takeshita, R. Takahashi, Carbonization of pitches—IV: Carbonization of polycyclic aromatic hydrocarbons under the presence of aluminum chloride catalyst, *Carbon* 13 (1975) 135-139.
- [36] J.A. Monge, D.C. Amoros, A.L. Solano, A. Oya, A. Sakamoto, K. Hoshi, Preparation of general purpose carbon fibers from coal tar pitches with low softening point, *Carbon* 35 (1997) 1079-1087.
- [37] A. Gupta, I.R. Harrison, New aspects in the oxidative stabilization of PAN-based carbon fibers, *Carbon* 34 (1996) 1427-1445.
- [38] Y. Wang, Y. Tong, B. Zhang, H. Su, L. Xu, Formation of surface morphology in polyacrylonitrile (PAN) fibers during wet-spinning, *J. Eng. Fiber. Fabr.* 13 (2018) 52-57.

- [39] D. Sawai, Y. Fujii, T. Kanamoto, Development of oriented morphology and tensile properties upon superdrawing of solution-spun fibers of ultra-high molecular weight poly(acrylonitrile), *Polymer* 47 (2006) 4445-4453.
- [40] E. Mora, C. Blanco, V. Prada, R. Santamaria, M. Granda, R. Menendez, A study of pitch-based precursors for general purpose carbon fibers, *Carbon* 40 (2002) 2719-2725.
- [41] I. Karacan, G. Erdogan, The Role of thermal stabilization on the structure and mechanical properties of polyacrylonitrile precursor fibers, *Fibers Polym.* 13 (2012) 855-863.
- [42] J. Liu, S. Xiao, Z. Shen, L. Xu, L. Zhang, J. Peng, Study on the oxidative stabilization of polyacrylonitrile fibers by microwave heating, *Polym. Degrad. Stab.* 150 (2018) 86-91.
- [43] S. Chand, Review Carbon fibers for composites, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 1303-1313.
- [44] V. Raskovic, S. Marinkovic, Processes in sulfur dioxide treatment of PAN fibers, *Carbon* 16 (1978) 351-357.
- [45] H. Aso, T. Kannabe, Polyacrylonitrile-based carbon fiber, *TANSO* 227 (2007) 115-121.
- [46] C.L. Weitzsacker, M. Xie, L.T. Drzal, Using XPS to investigate fiber/matrix chemical interactions in carbon-fiber-reinforced composites, *Surf. Interface Anal.* 25 (1997) 53-67.
- [47] J. Liu, Y. Tian, Y. Chen, J. Liang, L. Zhang, H. Fong, A surface treatment technique of electrochemical oxidation to simultaneously improve the interfacial bonding strength and the tensile strength of PAN-based carbon fibers, *Mater. Chem. Phys.* 122 (2010) 548-555.
- [48] M. Sharma, S. Gao, E. Mader, H. Sharma, L.Y. Wei, J. Bijwe, Carbon fiber surfaces and composite interphases, *Compos. Sci. Technol.* 102 (2014) 35-50.
- [49] D.J. Johnson, Structure property relationships in carbon fibres, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 20 (1987) 287-291.
- [50] S.C. Bennett, D.J. Johnson, Electron-microscope studies of structural heterogeneity in pan-based carbon fibres, *Carbon* 17 (1979) 25-39.
- [51] M. Guigon, A. Oberlin, G. Desarmot, Microtexture and structure of some high-modulus, PAN-base carbon fibres, *Fibre Sci. Technol.* 20 (1984) 177-198.
- [52] M. Guigon, A. Oberlin, G. Desarmot, Microtexture and structure of some high tensile strength, PAN-base carbon fibres, *Fibre Sci. Technol.* 20 (1984) 55-72.
- [53] Y. Huang, R. Young, Effect of fiber microstructure upon the modulus of PAN- and pitch-based carbon fibers, *Carbon* 33 (1995) 97-107.
- [54] W. Ruland, X-Ray studies on preferred orientation in carbon fibers, *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 3585-3589.
- [55] M.G. Northolt, L.H. Veldhuizen, H. Jansen, Tensile deformation of carbon fibers and the relationship with the modulus for shear between the basal planes, *Carbon* 29 (1991) 1267-1279.
- [56] M. Shioya, E. Hayakawa, A. Takaku, Non-hookean stress-strain response and changes in crystallite orientation of carbon fibres, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 4521-4532.

- [57] F. Tanaka, T. Okabe, H. Okuda, M. Ise, I.A. Kinloch, T. Mori, et al. The effect of nanostructure upon the deformation micromechanics of carbon fibres, *Carbon* 52 (2013) 372-378.
- [58] M. Tane, H. Okuda, F. Tanaka, Nanocomposite microstructures dominating anisotropic elastic modulus in carbon fibers, *Acta Mater.* 166 (2019) 75-84.
- [59] B. Saha, G.C. Schatz, Carbonization in polyacrylonitrile (PAN) based carbon fibers studied by ReaxFF molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. B* 116 (2012) 4684-4692.
- [60] B. Saha, A. Furmanchuk, Y. Dzenis, G.C. Schatz, Multi-step mechanism of carbonization in templated polyacrylonitrile derived fibers: ReaxFF model uncovers origins of graphite alignment, *Carbon* 94 (2015) 694-704.
- [61] M. Kowalik, C. Ashraf, B. Damirchi, D. Akbarian, S. Rajabpour, A.C.T. van Duin, Atomistic scale analysis of the carbonization process for C/H/O/N-based polymers with the ReaxFF reactive force field, *J. Phys. Chem. B* 123 (2019) 5357-5367.
- [62] J. Zhu, Z. Gao, M. Kowalik, K. Joshi, C. M. Ashraf, M. I. Arefev, et al., Unveiling carbon ring structure formation mechanisms in polyacrylonitrile-derived carbon fibers, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 42288-42297.
- [63] Q. Mao, S. Rajabpour, M. Kowalik, A.C.T. van Duin, Predicting cost-effective carbon fiber precursors: Unraveling the functionalities of oxygen and nitrogen-containing groups during carbonization from ReaxFF simulations, *Carbon* 159 (2020) 25-36.
- [64] S. Rajabpour, Q. Mao, Z. Gao, M.K. Talkhonchek, J. Zhu, Y. Schwab, et al., Low-temperature carbonization of polyacrylonitrile/graphene carbon fibers: A combined ReaxFF molecular dynamics and experimental study, *Carbon* 174 (2021) 345-356.
- [65] T. Ishikawa, F. Tanaka, K. Kurushima, Wavy graphene-like network forming during pyrolysis of polyacrylonitrile into carbon fiber, *J. Am. Chem. Soc.* 145 (2023) 12244-12254.
- [66] I. Mochida, S.H. Yoon, N. Takano, F. Fortin, Y. Korai, K. Yokogawa, Microstructure of mesophase pitch-based carbon fiber and its control, *Carbon* 34 (1996) 941-956.
- [67] J. Liu, X. Chen, D. Liang, Q. Xie, Development of pitch-based carbon fibers: a review, *Energ. Source Part A* 46 (2020) 1-21.
- [68] J. Choi, Y. Lee, Y. Chae, S.S. Kim, T.H. Kim, S. Lee, Unveiling the transformation of liquid crystalline domains into carbon crystallites during carbonization of mesophase pitch-derived fibers, *Carbon* 199 (2022) 288-299.
- [69] C. Jian, J.J. Adams, J.C. Grossman, N. Ferralis, Carbon fiber synthesis from pitch: Insights from ReaxFF based molecular dynamics simulations, *Carbon* 176 (2021) 569-579.
- [70] P. Xiao, S. Zhang, Y. Gong, Y. Liu, Z. Li, D. Li, Fractal structure change of pitch-based carbon fiber during high-temperature heat treatment, *Chem. Phys. Lett.* 811 (2023) 140239.
- [71] C. Banerjee, V.K. Chandaliya, P.S. Dash, Recent advancement in coal tar pitch-based carbon fiber precursor development and fiber manufacturing process, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 158 (2021) 105272.

[72] J. Liu, C. Shen, L. Huang, T. Fang, Y. Li, D. Liang, Q. Xie, Preparation of pitch precursor with excellent spinnability for general-purpose carbon fibre using coal tar pitch as raw material, *Chin. J. Chem. Eng.* 54 (2023) 22-28.

[73] A.A. Bright, L.S. Singer, The electronic and structural characteristics of carbon fibers from mesophase pitch, *Carbon* 17 (1979) 59-69.

2 PAN 系炭素繊維の構造解析

2.1 背景

炭素材料の構造解析には汎用性の高さから X 線回折 (XRD) に加えてラマン分光法が一般的に用いられる[1-5]。XRD は結晶の規則性を敏感に反映し、結晶子サイズや面間隔、結晶配向度の評価が可能であるが[6-8]、ラマン分光法は数 nm から μm の空間分解能が得られることに加えて[9-12]、表面感度が高く、開放系での測定が可能である[13, 14]。特に、黒鉛化構造由来であって炭素網面内の E_{2g} モードに起因する G バンド (1580 cm^{-1}) と、エッジや点欠陥などの構造欠陥由来であって A_{1g} モードに起因する D バンド (1360 cm^{-1}) の 2 つが、従来から主に用いられてきた[15-18]。これらのパラメーターは、実験的に D バンドと G バンドの強度比 I_D/I_G が炭素網面の結晶子サイズ L_a に反比例することを明らかにした Tuinstra-Koenig rule (T-K 則) として広く知られている[19]。その後、結晶子サイズが 2 nm 以下の領域にまで関係性が拡張され、その領域においては I_D/I_G は結晶子サイズの二乗に比例する経験式が提示されている[18, 20]。このように、D バンドと G バンドの強度比は、炭素材料の欠陥量の指標として広く用いられている[21]。一方で、半値幅 (FWHM) についても議論されており、D や G バンドの FWHM が結晶子サイズと良好な相関を有することが報告されている[22-24]。以上のように、結晶性黒鉛由来である G バンドと、エッジ部などの黒鉛構造の不規則性由来である D バンドがラマンスペクトルを解析するうえで基準であり、原理上格子振動を捉える分析法であるため、PAN 系炭素繊維の非晶質領域を含む構造解析に有効である可能性が高い。

しかしながら、難黒鉛性の PAN 系炭素繊維のような結晶性が低い炭素材料では、D バンドと同様に、欠陥構造に由来する D' バンド (1620 cm^{-1} 付近) と G バンド (1580 cm^{-1} 付近) からなる疑似 G バンドが非常にブロードであり、ピーク強度やピーク位置、FWHM といった情報の解釈が限定的となる課題があった。これらの欠陥には、官能基や五員環、七員環のような構造が含まれており、G バンドや D バンドのブロード化の要因である。例えば、ラマンスペクトルを解釈するにあたって、T-K 則ではピーク高さそのものを使用するため、ピークフィッティングが重要であるが、ピークフィッティングそのものの精査を行った例は少なく、フィッティングに用いるピークが 2-10 個とさまざまな報告例がある[4, 14, 24-33]。黒鉛化材料の場合、D' バンドも考慮した 3 つのピークでのフィッティングが報告されているが[27, 34]、ブロードな D や G バンドでは、非晶質や不純物由来の A バンド (1450 cm^{-1} 付近) [25, 34] や 1200 cm^{-1} 付近にピークを帰属し[35]、I バンド[4] や D4 バンド[36] として加える例や、D バンドを FWHM の異なる 2 つのピークでフィッティングする例も報告されている[23]。このように、フィッティングするピークが多いほどフィッティングと実際に得られたスペクトルとの誤差は小さくなるものの、それぞれのピークがサンプルの構造情報に正しく基づいていなければ、スペクトルの理解は限定的となってしまうことが危惧されており、種々の PAN 系炭素繊維のラマンスペクトルのフィッティング結果に対する決定係数 R^2 や赤池情報量基準 (AIC)、ベイズ情報量基準 (BIC) を用いて、客観的指標による妥当性の

検討が最近行われている[34, 37]。その結果、高弾性率品種である黒鉛化繊維は、統計的指標の観点からも妥当なフィッティングモデルが提案されているものの[34, 37]、標準・中弾性率品種である低結晶性構造のフィッティングモデルにはまだ妥当性の検証が必要であることが示された。このように、グラファイトなどの結晶性の高い炭素材料については、スペクトルの解釈が進んできたが、低結晶性の炭素材料については、ブロードなスペクトルのためピークフィッティングが恣意的にならざるを得ず、G バンドに隣接する D'バンドを分離できていない例がほとんどであった (図 2.1 (a))。その結果、スペクトルの単純な強度比 $I_{D'}/I_G$ を用いた T-K 則の適用範囲は、結晶子サイズ L_a が大きい場合にのみ制限されており、D'バンドの分離を行ったうえで、低規則性炭素構造を考察することが長年の課題であった。

これらの課題に対して、励起波長依存性は欠陥が導入されたグラフェン[38, 39]やパイロカーボン[40]を通じて理解が進んでおり、紫外線励起では G バンドが、近赤外線励起では D、D'バンドが強調されることを利用して、種々の PAN 系炭素繊維に対する励起波長依存性の解釈が進んでいる[41]。また、ピーク強度だけでなく位置がシフトすることも知られており、D バンドや D'バンドはそれぞれ $43\text{-}48\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ [42, 43]や $10\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ [2]であることが報告されている。G バンドは黒鉛化材料では励起波長依存性を示さないものの[38]、非晶質炭素ではピークシフトが確認されている[21]。このように、励起波長依存性を用いることで、疑似 G バンドに混在している D'バンドの分離が可能になると考えられる。

そこで本研究では、PAN 系炭素繊維の非晶質領域を含む構造を解析するため、ラマンスペクトルの新たな解析方法を検討した。具体的には、D と G バンド間のピークの影響を限定的にするために、1473 K で熱処理した PAN 系炭素繊維を基準として、炭化温度を少しずつ変化させた PAN 系炭素繊維の差分スペクトルを解析することによって、構造成長を評価した (図 2.1 (b))。

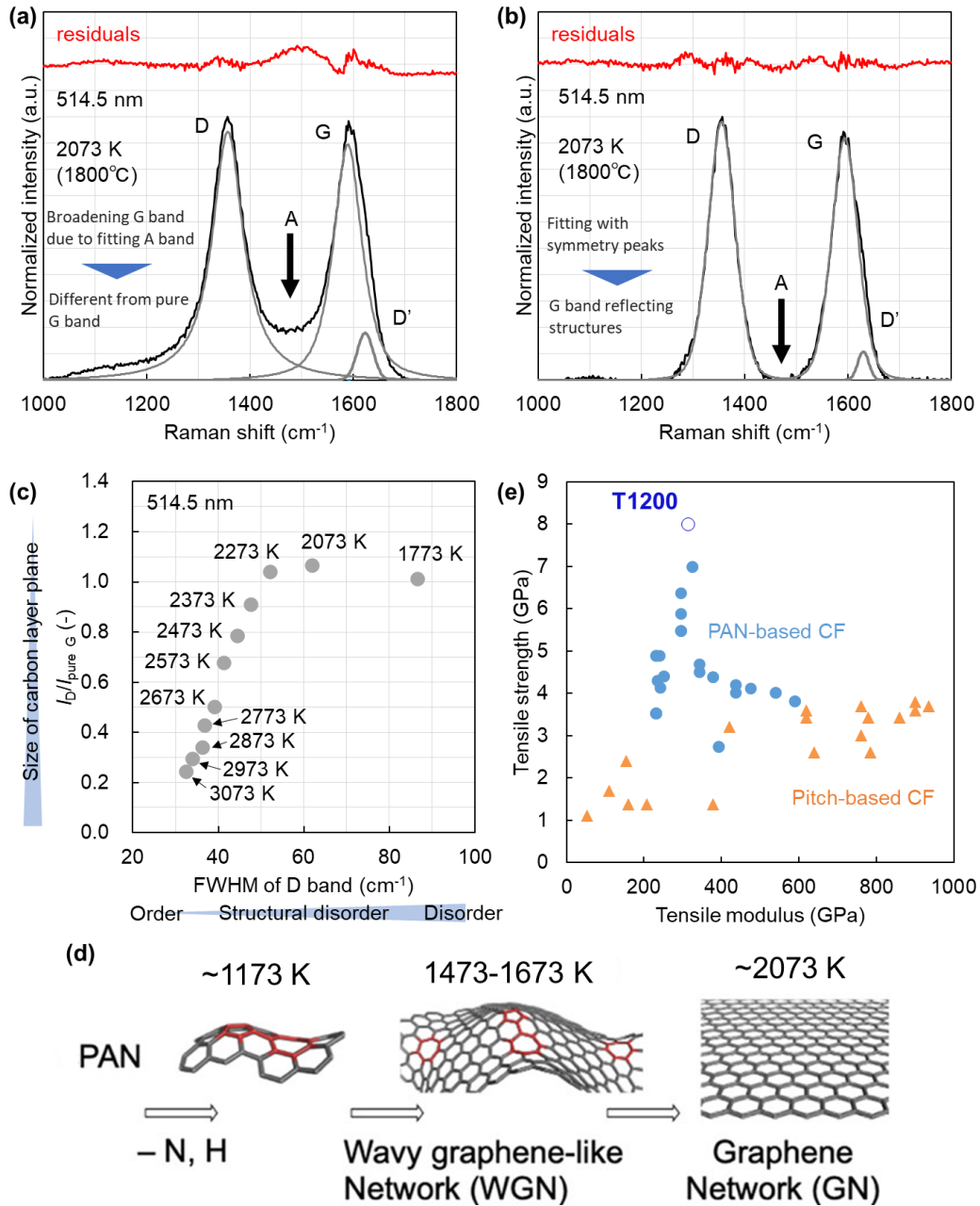


図 2.1 本研究の概要。(a) 2073 K で炭素化した PAN 系炭素繊維の励起波長 514.5 nm のラマンスペクトル、(b) 2073 K で炭素化した PAN 系炭素繊維の励起波長 514.5 nm の差分ラマンスペクトル、(c) 励起波長 514.5 nm における D バンドの FWHM と I_D/I_G の関係、(d) 1173-2073 K で炭素化された PAN 系炭素繊維のグラフェン[49]、(e) PAN 系炭素繊維とピッチ系炭素繊維の引張強度と引張弾性率。(○: PAN 系炭素繊維、△: ピッチ系炭素繊維) [46-48]。

2.2 実験

2.2.1 サンプル調製

サンプルには、1473-3073 K の範囲において 100 K 刻みで炭化温度のみを変更した PAN 系炭素繊維を使用した。前駆体には PAN 繊維を用い、公知の方法で耐炎化処理した前駆体繊維を用いた。なお、炭素繊維製造時の炭化炉内の温度は最高温度で一定として、それぞれ 1 分間熱処理した。PAN 系炭素繊維に含まれる窒素の存在は、ラマンスペクトルの解釈を複雑にする可能性があるため、前駆体由来の窒素原子がほぼ完全に脱離したサンプル[51, 52] を基本的に選定しているが、一部窒素が残存するサンプルも解析した。参考として X 線光電子分光法 (XPS) で評価した窒素原子比率 (N/C) を図 2.2 に示した。なお、XPS の装置は、ULVAC PHI 社製の PHI Quantera SXM を用いており、X 線源は Al K α 、加速電圧は 15 kV、X 線出力は 25 W、Pass energy は 69 eV である。2073 K の N/C は 0.002 であり、1873 K の約半分程度と十分小さい。

本研究で調製した炭素繊維は開放系の黒鉛化炉を用いて製造しており、熱処理温度の変更が容易である。また、炭素繊維の構造そのものを抽出するため、炭化後の電解処理やサイジング付与といった表面処理は行わなかった。市販されている炭素繊維は、複合材料にする際の接着性を考慮して表面処理が行われているために、炭化度の評価には不適である。解析に用いた炭素繊維の代表的な SEM 画像を図 2.3 に示す。なお、SEM の装置としては、日立ハイテック社の S-4800 を用いた。同じ原料を用いているため、繊維径はどのサンプルも概ね 5 μm であり、ラマンスペクトルに反映される炭素繊維表面と内部構造との間には大きな差異はないと考えられる。また、引張弾性率は炭化温度に対して単調に増加しており、2073-3073 K に対して 335-425 GPa である。また、比較対象にピッチ系炭素繊維の代表例として Solvay 製 Thornel P-30 を用いた。P-30 は引張強度 1.38 GPa、引張弾性率 207 GP、比重は 2.00 である。前駆体は異なるものの、弾性率の近いサンプルを選定することで、多面的に構造の違いを議論できるようにした。基本的な結晶構造の情報として XRD で評価した結晶パラメーターを表 2.1 に示した。炭化温度を高めることで結晶子サイズと配向度が徐々に高くなる傾向であり、本検討で用いたサンプルは幅広い炭化度を有していることを確認した。

基準物質として、高配向熱分解黒鉛 (HOPG (ZYB, NT-MDT Spectrum Instruments Ltd., Russia)) とコラニユレン (Purity 97%, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Japan) のラマンスペクトルも取得した。HOPG のベーサル面とエッジ面をそれぞれ測定することで、G バンドと D バンド、D'バンドの位置を把握することができる。また、コラニユレンは、炭素材料の欠陥として比較的多く報告される五員環や C-H[53, 54]を含む多環芳香族化合物であり、五員環と C-H に由来するピークの情報を同時に得ることができる[55, 56]。

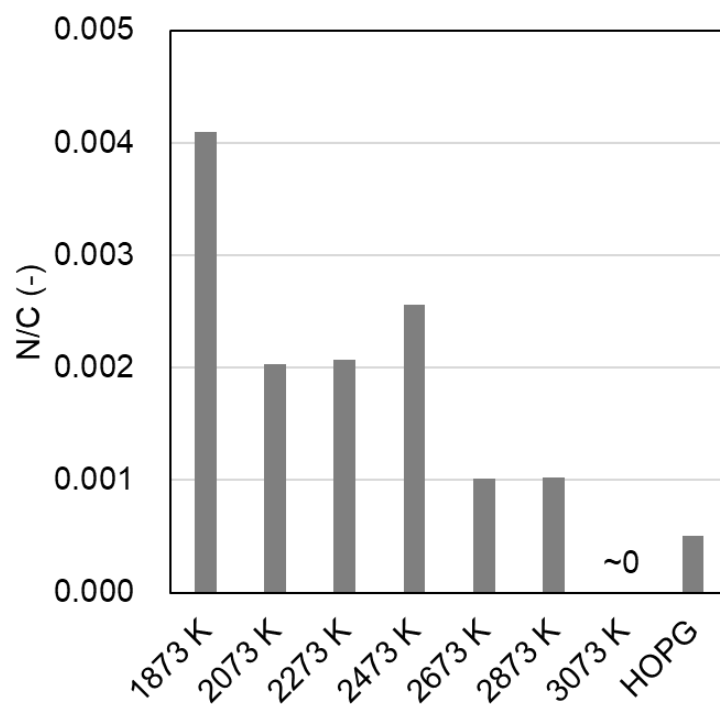


図 2.2 XPS で測定した 1873-3073 K で炭素化した PAN 系炭素繊維の N/C

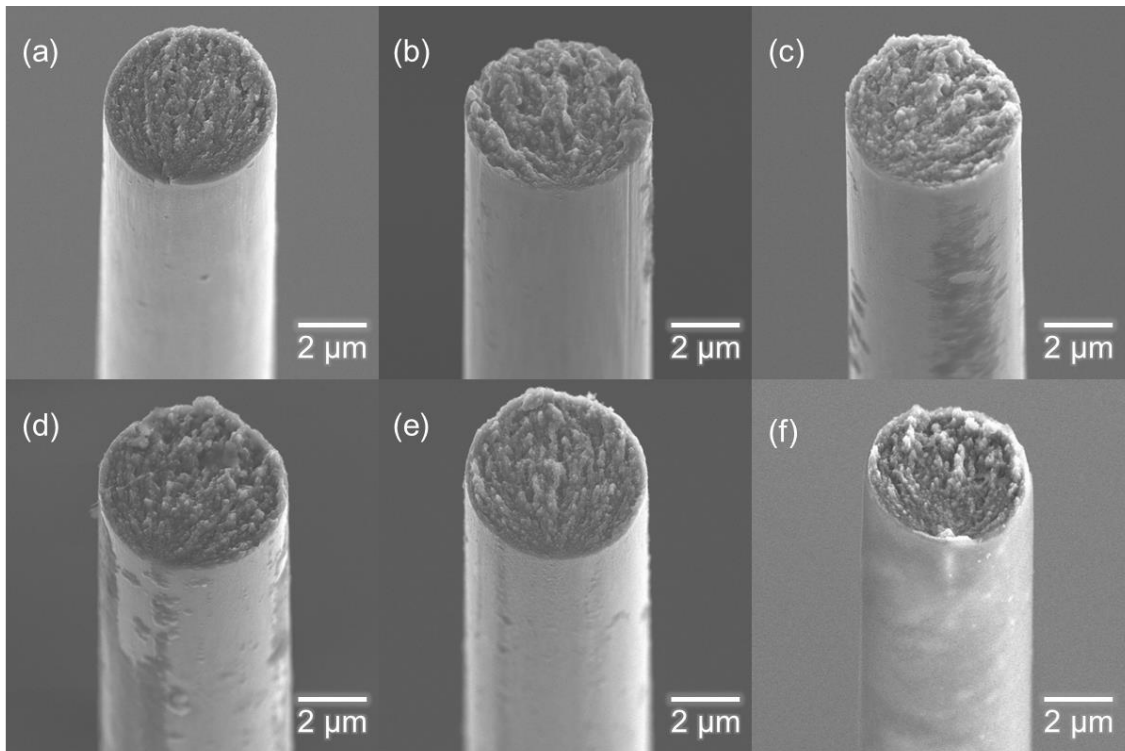


図 2.3 PAN 系炭素繊維の SEM 画像。(a) 2073 K、(b) 2273 K、(c) 2473 K、(d) 2673 K、(e) 2873 K、(f) 3073 K

表 2.1 XRD で測定した炭化温度の異なるサンプルの結晶子サイズ L_c と L_a 、繊維軸方向の結晶配向度 π_{002}

Carbonization temperature / K	L_c / nm	L_a / nm	π_{002} / -
2073	2.6	3.9	0.856
2273	3.0	4.6	0.870
2473	3.6	4.9	0.870
2673	4.3	5.4	0.886
2873	5.2	5.7	0.898
3073	5.8	6.0	0.908

2.2.2 分析手法

ラマン分光分析で用いた励起波長は 363.8 と 457.9、514.5、1064.0 nm の 4 種類であり、1064.0 nm の励起波長は Photon Design 製の PDP1000 を、514.5、457.9 nm は HoribaJobin-Yvon 製の T64000 を、363.8 nm は Photon Design 製の PDP320 を用いてスペクトルを得た。363.8 nm の紫外線励起では G バンドを、1064.0 nm の近赤外線励起では D や D' バンドを強調できるため[3]、分離したい G バンドと D' バンドの挙動を独立して追跡できる。また、一般的に用いられる 514.5 nm に加え、457.9 nm を用いることで、炭化温度だけでなく、励起エネルギーに対するラマンスペクトルの挙動を追跡できる。サンプルの加熱の影響を考慮し、レーザー出力は 0.2 mW 以下となるようにした。レーザー出力を弱めてもピーク位置は変化しておらず、レーザー加熱によるピークシフトの影響がないことを確認した。レーザービーム径はどの励起波長でも 1 μm としており、入射光が炭素繊維の繊維軸に対して直行するようにレーザーを照射した。

本研究では、装置やサンプル特性の影響を考慮し[37, 57]、一般的なピークフィッティングで用いられる Lorentz 関数と Gaussian 関数を畳み込んだ Voigt 関数をフィッティング関数として選定した。これら Voigt 関数で表現された D、G、D' バンド関数を加算して得られた合成関数と測定スペクトルとの誤差は、最小二乗法を用いてフィッティングを行った。なお、D' バンドはエッジの構造（特に armchair エッジなど）によって C=C の結合距離が短くなることに起因する 1600-1620 cm^{-1} 付近にピークを持ち、五員環の歪みによって C=C の結合距離が短くなることに起因するピークが 1620-1670 cm^{-1} 付近に生じることが報告されている[58]。結合距離については式 2.1 の関係であることがよく知られている。

$$\nu = \sqrt{k/\mu}/2\pi c \quad (2.1)$$

ν と k 、 μ 、 c はそれぞれ二原子間の振動に対応する波数、ばね定数、換算質量、光速を表す。しかし、PAN 系炭素繊維ではこれらの構造が複雑に混在するため、D' バンド自体のさらなる分離は行わなかった。また、恣意的なフィッティングを防ぐため、G、D、D' バンドのピーク位置はそれぞれ 1560-1600、1280-1400、1600-1620 cm^{-1} に制限した。

TEM 観察は炭素繊維の縦断面に対して行った。観察用試料は炭素繊維をエポキシ樹脂中に包埋して固定したのち、集束イオンビーム法 (FIB) で薄片化した。FIB 法では、SMI3200SE (SIINT)、FB-2000A Micro Sampling System (日立)、Strata400S (FEI) を用いて試料を作製した。TEM 観察には H9000UHR II (日立) を用い、加速電圧は 300 kV とした。

2.3 結果と考察

2.3.1 炭化温度の異なる炭素繊維のラマンスペクトル

4つの励起波長について炭化温度の異なる炭素繊維のラマンスペクトルを取得し(図2.4)、スペクトル形状の変化から D'バンドの分離の可能性について議論する。図中には基準物質として測定した HOPG とコラニュレンのスペクトルも図示しており、HOPG のスペクトルから得られる D、G、D'バンドを点線で示した。なお、HOPG のスペクトルで強度が低いピークについては、一般的に報告されているピーク位置に点線を図示した。特に D'バンドのピーク位置は、グラファイトのラマンスペクトルとフォノンの分散曲線の両方を用いて報告されている[59]。励起波長によらず、HOPG の D と G バンドのピーク位置に対して、それぞれの炭素繊維のピーク位置は概ね一致しているが、1064.0 nm (図 2.4 (d)) は G バンド強度が小さいため、詳細な解析が必要である。コラニュレンのスペクトルから、D'バンドのピーク位置が HOPG のエッジのピーク位置と異なっており、結晶子と芳香族化合物におけるエッジ構造と五員環構造の違いを反映している可能性がある[55, 56]。さらに、コラニュレンで特徴的な 1430 cm^{-1} 付近の五員環由来のピークは[55, 56]、炭素繊維のスペクトルでは高強度なピークとして検出されなかった。コラニュレンのような小分子中で結合長が整った五員環とは異なり、PAN 系炭素繊維中の五員環は網面内に取り込まれた形で六員環以外の環とも結合し、種々の結合状態で存在すると考えられる。また、網面内にはひずみ分布が生じ、五員環の結合長も広い分布を有することになるため、原理的にもピーク強度の低下が想定される。

それぞれの励起波長ごとに炭化温度とラマンスペクトルの挙動を見てみると、炭化温度の増加にともなって、 1580 cm^{-1} 付近の G バンドのピーク強度に対する 1360 cm^{-1} 付近の D バンドのピーク強度が減少した。炭化温度増加にともなって黒鉛由来の構造が発達するため、黒鉛化構造由来の G バンド強度でスペクトルを規格化した場合、これらの挙動はエッジなどの構造欠陥が黒鉛由来の構造の成長に対して相対的に増加が少ないことを示している。D バンドと G バンド間のブロードなピークは、炭化温度増加にともなって G バンドに対して相対的に減少した。D バンドでは低波数側に C-H の面内変角振動 ($1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) [60-62]と C-N 結合の影響を受けた C=C の伸縮振動 ($1160\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$) が[63, 64]、高波数側 ($1400\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$) では五、七員環由来の C=C 伸縮振動[55, 56, 58, 65]が計算と標準物質のスペクトルから確認されている。また、低波数側では armchair エッジ由来で $1240\text{-}1270\text{ cm}^{-1}$ に [54]、その他エッジの影響も含めると C-H 由来で $1100\text{-}1290\text{ cm}^{-1}$ 付近にまでピークが出現すると報告されており、D バンドのブロード化の原因の一つと説明されている。すなわち、一見 D バンドと G バンド間のブロードなピークが減少するように見える傾向は、D バンドの FWHM が減少したことを反映しており、黒鉛構造の発達と整合する挙動である。

図 2.4 (a, b) のように、励起波長が短い場合、炭化温度が高くても D バンドと G バンドの二つのピークが明確に識別できる。一方、図 2.4 (c, d) のように、励起波長が長い場合、炭化温度が 3073 K のラマンスペクトルには、G バンドの高波数側にもう一つピークがある

ことがわかる。このピークは D'バンドであり、結晶子のエッジ構造や五員環などの構造欠陥によって C=C の結合長が短くなることに対応するピークである[58, 63]。

一方、2073 K のスペクトルでは G バンドと D'バンドが混在しており、その帰属は困難である。2073 K のスペクトルに加えて、励起波長が 1064.0 nm での 2073-2573 K の炭素繊維のスペクトルのように、多くの場合、このようなブロードなピークについて G バンドのみで帰属している[66]。いくつかの例では、G バンドに加えて D'バンドもフィッティングしているが、そのフィッティング結果は一義的に決まっていない[67]。ここで重要なのは、連続的に炭化温度を変化させることでスペクトルも連続的に変化していることであり、ピーク分離をしにくいスペクトルに対してもより高温処理したサンプルのスペクトルの情報からピーク分離にアプローチできる可能性がある。

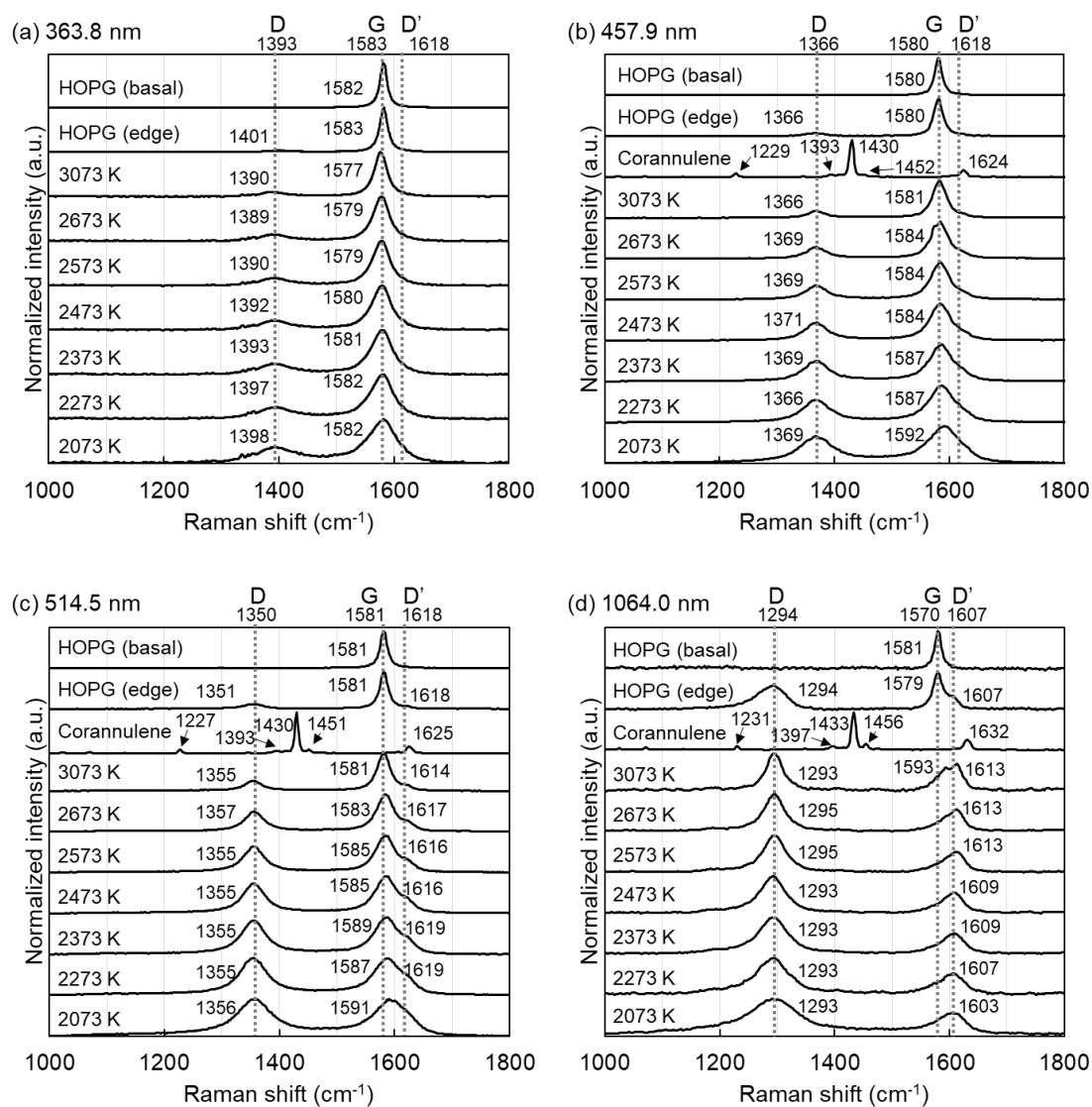


図 2.4 2073-3073 K で炭素化した PAN 系炭素繊維と HOPG、コラニユレンのラマンスペクトル。(a) 363.8 nm、(b) 457.9 nm、(c) 514.5 nm、(d) 1064.0 nm。

2.3.2 励起波長依存性

炭化温度ごとの励起波長依存性という観点から D'バンドの挙動追跡するため、**図 2.4** に示したスペクトルをサンプルごとに並び替え、励起波長の異なるラマンスペクトルを比較した (**図 2.5, 2.6**)。全ての炭化温度において、励起波長が小さくなるにつれて、D バンドが高波数シフトしており、ピーク強度は減少する傾向を示した。この傾向はエッジを含む HOPG でも同様であり (**図 2.6 (a, b)**)、実験的にも同様の結果が報告されている[1]。この挙動については、二重共鳴散乱効果で説明されている。一般的にラマン分光法ではフォノンの運動量が保存される必要があるため、ブリルアンゾーン中心の単一フォノン散乱である G バンドしか得られないが、エッジを含む欠陥が存在する材料では、対称性の欠如から D バンドが生じることが知られている。欠陥構造では弾性散乱が発生するため、フォノンの運動量の和が 0 となればよく、二つのフォノン散乱が観測される。その場合、電子状態のエネルギー分散関係において二つの共鳴状態を経るとされており、二重共鳴散乱効果として説明されている。したがって、D バンドではフォノンの波数ベクトルが 0 ではなく、励起エネルギーに対応してフォノンの散乱ベクトルも増加することがすでに理論的に導かれている[42, 43]。一方で、コラニュレンのスペクトルは励起波長依存性を示しておらず、特に五員環由来のピークは励起波長に関わらず同じ位置に現れており、既に報告されている計算結果とも一致している (**図 2.6 (c)**) [55, 56]。この結果から、五員環由来の D バンドは、結晶子のエッジ構造とは異なるピークであると考えられる。明確な説明が見つからないが、D や D'バンドのような二重共鳴散乱機構の場合は励起エネルギー依存性を示すことを考慮すると、コラニュレンのピークの散乱過程が G バンドと同様に一つの準位における共鳴散乱過程であることを示唆している。

励起波長が 1064.0 nm の場合、G バンドがやや高波数シフトしているように見えるが、G バンドの励起波長によるピークシフトの報告はされておらず、共鳴散乱機構であることから原理的に励起波長依存性は示さないと考えられている[42, 43]。さらに、欠陥構造を含まない HOPG のベーサル面のスペクトルからも G バンドが励起波長依存性を示さないことが明らかである。ここで、励起波長 514.5 nm のラマンスペクトルを見ると、1580 cm^{-1} 付近の G バンドの高波数側に D'バンドが確認できる。励起波長増加に伴って、D バンド強度が増加するため、同様の二重共鳴散乱機構を有する D'バンドに関してもピーク強度が増加したと考えられる。これらのことから、1064.0 nm の高波数シフトしたように見える G バンドは、D'バンドをメインピークとして含むと考えることができる。

このように、単一の励起波長で解析すると G バンドに見えるスペクトルに対しても、異なる励起波長を適用することで 1064 nm では D'バンドが、363.8 nm では G バンドを分離できた。また、各バンドのピークシフトも明確である。以上より、紫外線励起と近赤外励起で明瞭となる D'バンドと G バンドを基準にして、ブロードなスペクトルにおける D'バンドの分離のアプローチが有効であることを明らかにした。

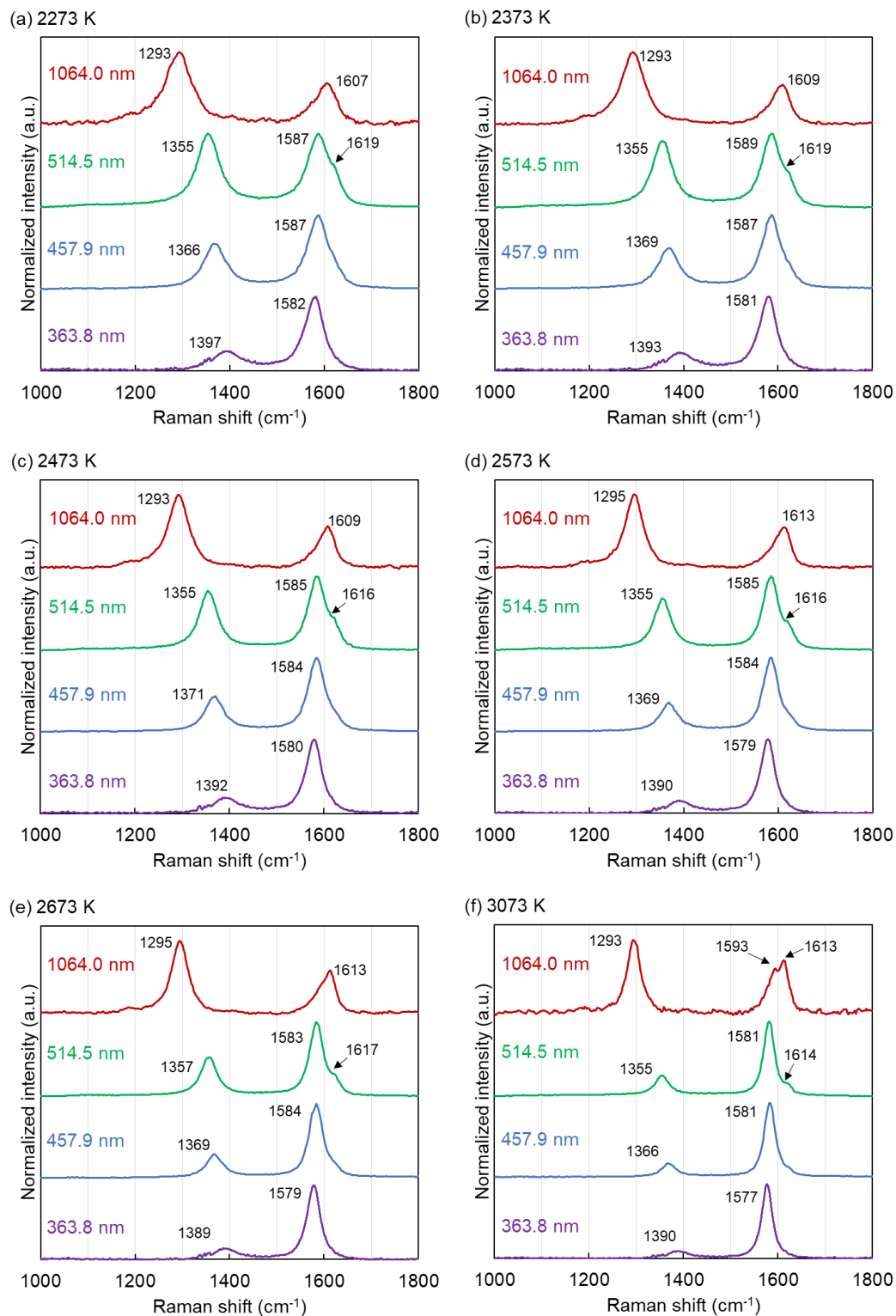


図 2.5 異なる励起波長で測定した PAN 系炭素繊維のラマンスペクトル。(a) 2273 K、(b) 2373 K、(c) 2473 K、(d) 2573 K、(e) 2673 K、(f) 3073 K。

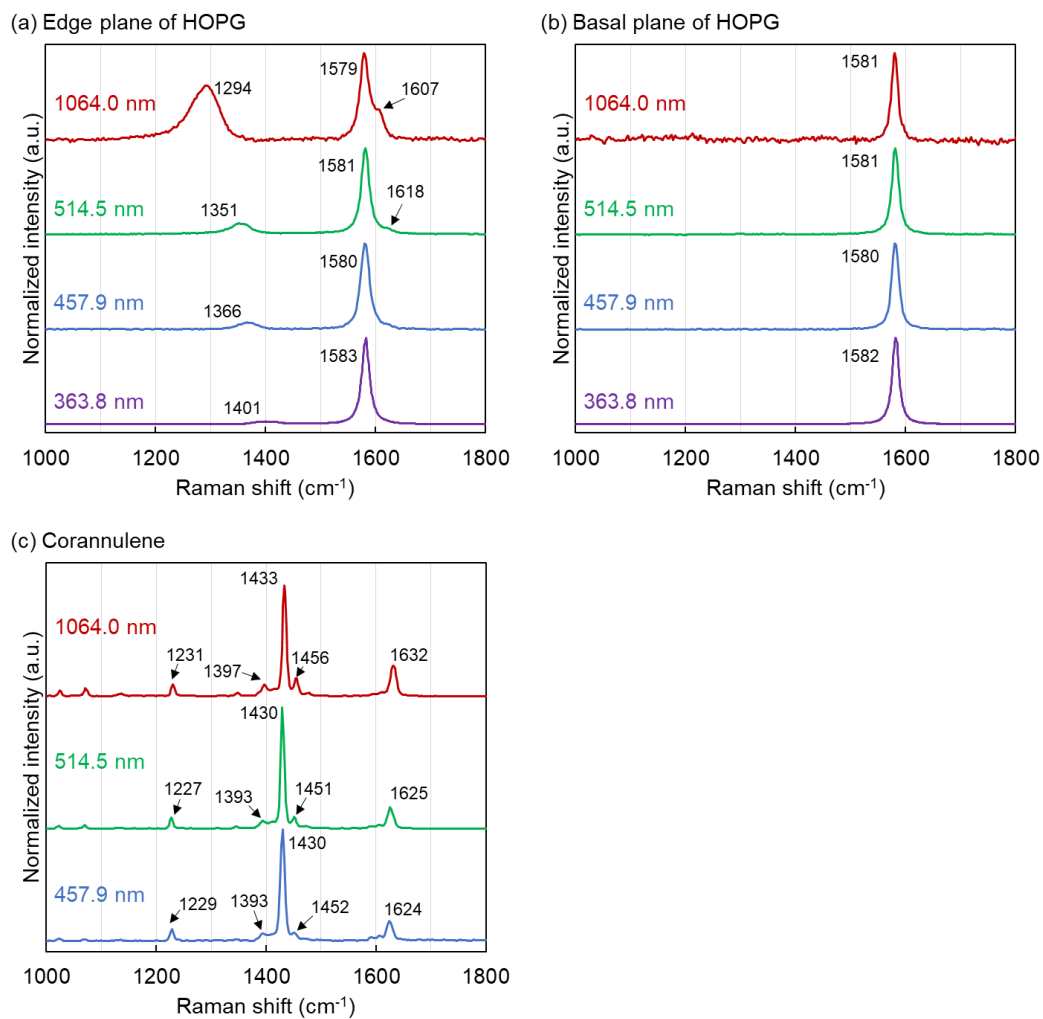


図 2.6 異なる励起波長で測定した標準試料のラマンスペクトル。(a) HOPG のエッジ面、(b) HOPG のベーサル面、(c) コラニユレン。

2.3.3 Aバンドの規格化

D'バンドとGバンドを精度良く分離するために、励起波長 363.8 nm と 457.9 nm では 1480-1490 cm^{-1} 、514.5 nm では 1460-1480 cm^{-1} 、1064.0 nm では 1450-1550 cm^{-1} のラマンスペクトルの強度積分値を規格化し、D や G、D'バンドの挙動を議論する。そのために、GバンドとDバンド間のブロードなAバンドの影響を限定的にするアプローチにより、差分スペクトルを活用する。なぜなら、Aバンドは五員環や七員環のような非晶質構造に由来するピークであり[25, 34, 55, 56, 58]、炭化度の低下に伴い、相対的にそのピーク強度は増加し、隣接するGバンドの解析が困難になるからである。比較として、励起波長を 514.5 nm としたときの各種サンプルのGバンド強度を規格化したラマンスペクトルは、1460-1480 cm^{-1} のピーク強度が高く、特にGバンドのピーク強度に影響するため、フィッティングが困難であることが明らかである(図 2.7 (a))。一方、図 2.7 (b) では、1460-1480 cm^{-1} のピーク強度で規格化しており、炭化温度に対して、各ピーク強度が順に増加する傾向が顕著である。さらに、黒鉛化度が低いサンプルではGバンドは 1590-1600 cm^{-1} のブロードな単一ピークに見えるが、黒鉛化度増加に伴い、徐々にGとD'の二つのピークへスプリットしていく挙動が連続的に確認できる。また、スプリットしたGバンドのピーク位置はブロードだったときに比べて低波数シフトしており、スプリットしてからは黒鉛化度にかかわらず一定の位置である。本来Gバンドのピーク位置は一定だが、五員環などの影響で歪みが生じるとC=Cの結合距離が短くなり、高波数シフトすることが報告されている[58, 62]。したがって、図 2.7 (a) でも黒鉛化度が低いことに起因して、Gバンドの高波数シフトならびにブロード化が生じていると考えられる。

このように規格化すると、問題となっていたAピークは黒鉛化度にかかわらずほぼ重なり、DバンドとGバンドが黒鉛化度に対して単調に増加していることが明らかである。また、疑似Gバンドのピーク幅が、黒鉛化度とともにシャープに変化しているが、これはGバンドがD'バンドに対して相対的に強度が増加していると解釈できる。以上より、Aバンドの影響を限定的にした場合、スペクトルの差分を算出することは、各ピークの定量的な変化を議論することを可能にすると考えられる。

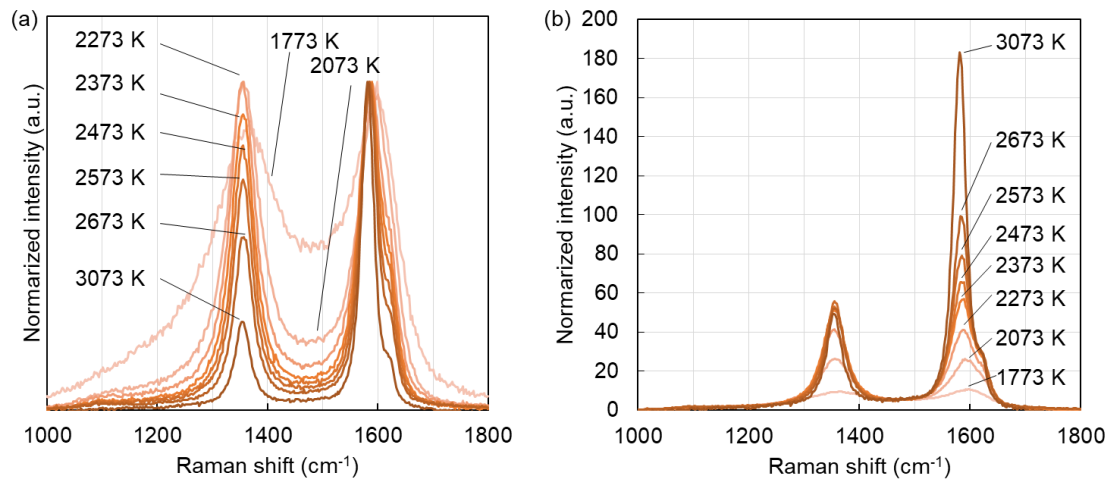


図 2.7 励起波長 514.5 nm で測定した 1773-3073 K で炭素化した PAN 系炭素繊維のラマンスペクトル。(a) G バンド強度で規格化、(b) 1460-1480 cm^{-1} の強度で規格化。

そこで、Aバンドの影響を限定にするため、 $1460\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$ で規格化したスペクトルの比較を他の励起波長にも展開した(図 2.8)。どの励起波長においても、非晶質構造が多いと考えられる 1773 K のスペクトルを参考として示し、炭化温度増加に伴うスペクトル変化の基準とした。図 2.8 (a) より、炭化温度増加に伴う G バンドと D バンドのピーク強度が増加し、特に G バンドが顕著である。図 2.8 (b) も同様の挙動であるが、G バンドの高波数側の強度が 2273 K 以降わずかに高い。高波数側のピーク位置が概ね 1620 cm^{-1} 付近であることから、D'バンド由来と考えられる。図 2.8 (c) では、炭化温度増加にともなって D バンド強度が増加し、2673-3073 K では一定である。図 2.8 (d) の励起波長 1064.0 nm では、D'と D バンド強度が強調されていることが特徴である。また、炭化温度増加にともなって、D バンドと疑似 G バンドのピーク強度は増加し、疑似 G バンドは高波数シフトした。このシフトは、主に D'バンドの増加に起因すると考えられ、図 2.8 (a-c) とは異なる挙動である。2573 K 以降は 1620 cm^{-1} 付近でピーク位置が一定で、形状もシャープであることから、D'バンドが支配的だと考えられる。以上のとおり、A バンドを規格化することで、どの励起波長においても A バンドは黒鉛化度によらず重なっており、D バンド、G バンド、D'バンドのピーク強度がいずれも熱処理温度に伴い単調増加する挙動であることがわかった。

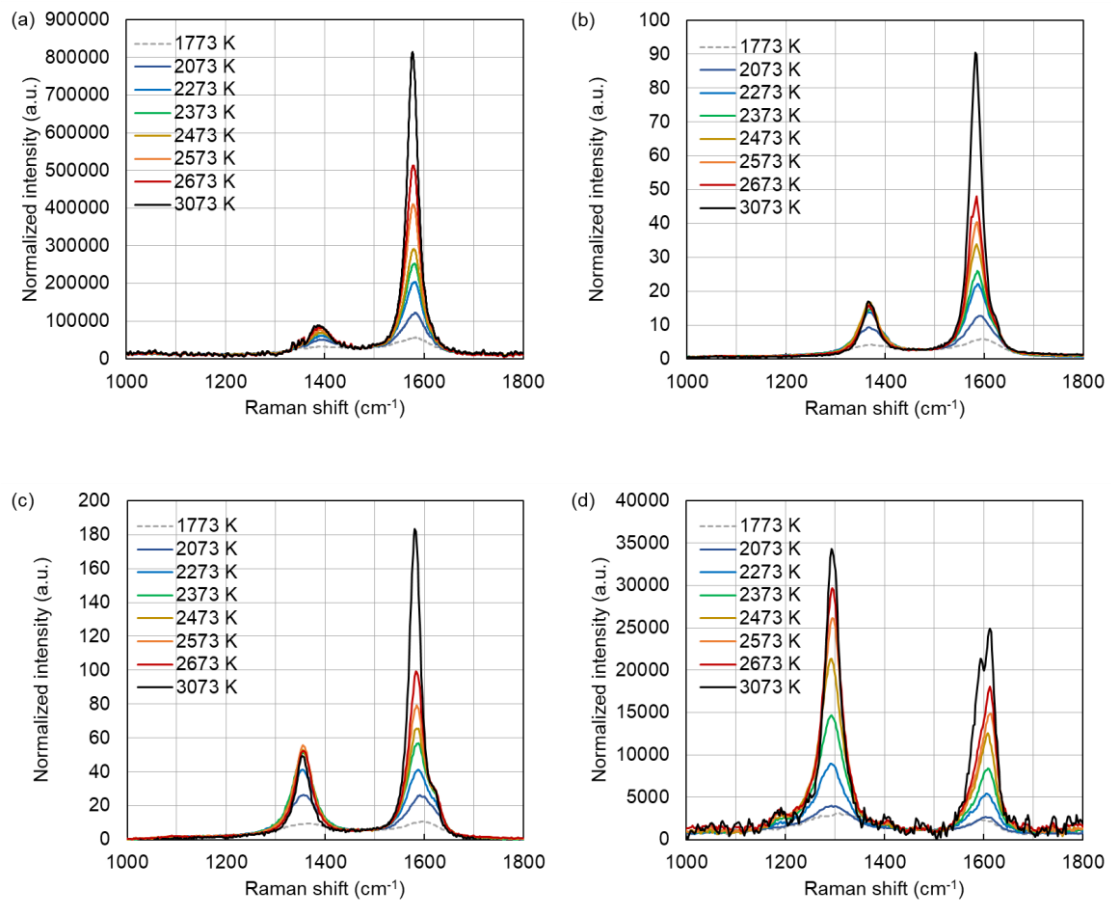


図 2.8 励起波長 363.8 と 457.9 nm では 1480-1490 cm^{-1} 、514.5 nm では 1460-1480 cm^{-1} 、1064.0 nm では 1450-1550 cm^{-1} を規格化した PAN 系炭素繊維のラマンスペクトル。(a) 363.8 nm、(b) 457.9 nm、(c) 514.5 nm、(d) 1064.0 nm。

2.3.4 差分スペクトルの適用

A バンド強度の規格化が有効であることを確認したため、炭化温度に対応するスペクトル形状の変化をさらに詳細に議論するため、1473 K で炭化した炭素繊維を基準に、炭化温度違いのスペクトルの差分スペクトルを算出した (図 2.9)。ただし、励起波長 1064.0 nm については、ベースライン強度が大きく、サンプル由来のスペクトルを解析することが困難だったため、1873 K で炭化した炭素繊維を基準に差分スペクトルを算出した。

D'バンド強度が弱いと考えられる 363.8 nm では、炭化温度が増加するにつれて D と G バンドが単調に増加する挙動を示した (図 2.9 (a))。励起波長が 457.9 や 514.5 nm では (図 2.9 (b, c))、差分スペクトルを算出する前にわずかに確認された D'バンド (図 2.8 (b, c)) がより明確となった。励起波長が 457.9 nm では 2073 K でやや幅広な D バンド (FWHM : 58.8 cm^{-1}) と疑似 G バンド (FWHM : 56.2 cm^{-1}) が差分として見られており、2273 K で 1620 cm^{-1} 付近にショルダーピークを有する 1580 cm^{-1} をピークトップとした疑似 G バンドが検出された (図 2.9 (b))。以降、ショルダーピークの強度は一定で、 1580 cm^{-1} 付近のピーク強度のみが増加した。このショルダーピークは D'バンドであり、2273 K 以降にピーク強度の変化がない D バンドと同様の挙動である。励起波長が 514.5 nm では、2273 K の時点で疑似 G バンドの高波数側にショルダーピークが見られており、これが D'バンドである (図 2.9(c))。D バンドと同様に 2373 K まではピーク強度が増加するが、以降大きな変化はない。励起波長が 1064.0 nm の場合 (図 2.9 (d))、2273 K ではほとんど強度がなく、1873 K との差分はごく少量である。以上の通り、A バンドの規格化に加え、1473 K を基準に差分スペクトルを算出することで、A バンドが混入することなく D バンドと G、D'バンドが完全に分離され、炭化温度に対する D や G、D'バンドのピーク強度やピーク位置、FWHM などの変化を強調することが可能となった。

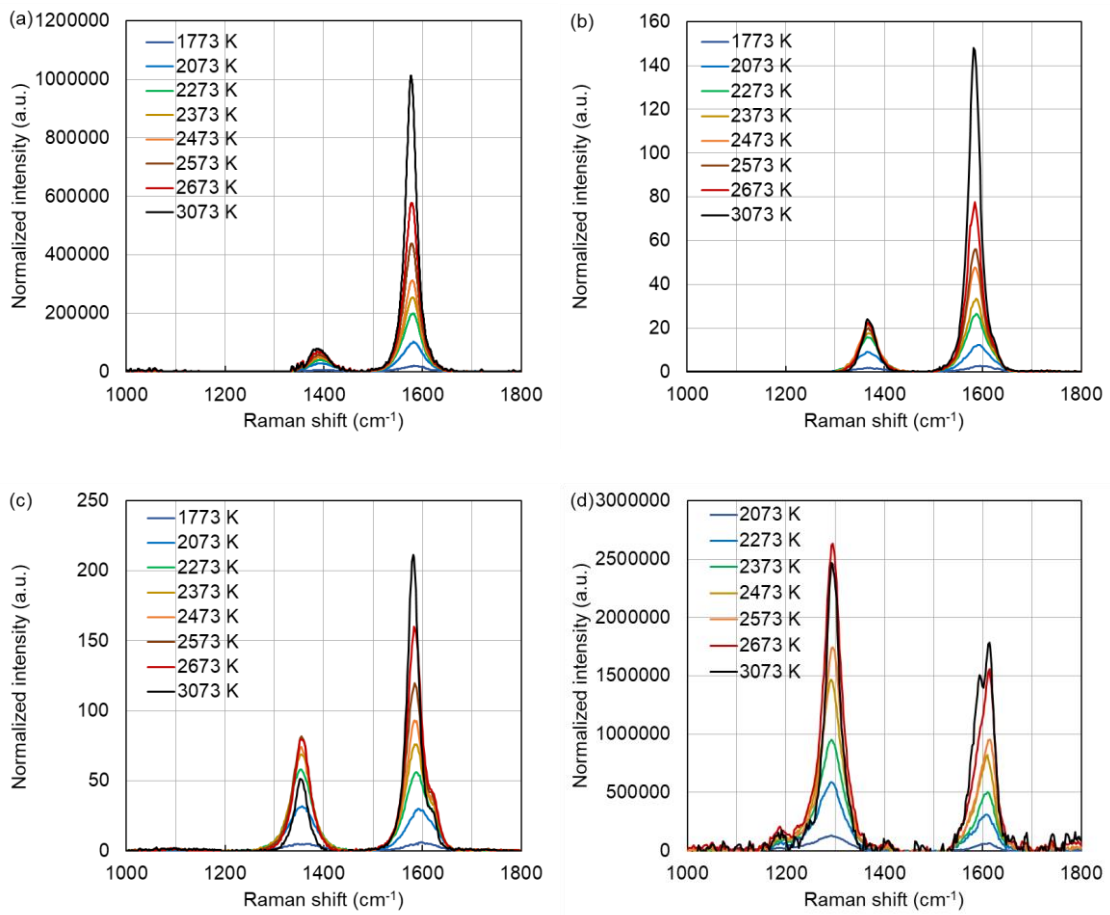


図 2.9 PAN 系炭素繊維の差分スペクトル。(a) 363.8 nm、(b) 457.9 nm、(c) 514.5 nm、(d) 1064.0 nm.

2.3.5 構造理解に向けたラマンスペクトルの解釈

ここまでの結果から、Aバンドの規格化と1473 Kを基準（1064.0 nm励起では1873 K）にした差分スペクトルによって、DとG、D'バンドが完全に独立したピークとなっており、対称性の高いスペクトルが得られた。また、疑似Gバンドに混在するD'バンドを強調できたため、差分スペクトルについてピークフィッティングを行い（図2.10-13）、炭化温度に対するDやG、D'バンドのピーク位置とFWHMの基本的な挙動を概観する（図2.14）。Dバンドのピーク位置は励起波長が大きくなるにしたがって低波数シフトしている。これはDバンドの散乱過程に伴う共鳴状態の波数変化が生じることで、フォノンの運動量に変化することに起因しており、過去の二重共鳴散乱の説明と一致している[2, 68, 69]。Gバンドも励起波長が増加するに伴って、ピーク位置が最大20 cm^{-1} 程度の高波数シフトを示したが、フォノン散乱過程において一つの共鳴状態しか有さないことから、原理上固有のピーク位置であることが知られている[42]。363.8 nm励起から得られた差分スペクトルのGバンド位置が、標準物質であるHOPGから得られるGバンド位置と同等であることと、DバンドとD'バンドの強度が小さいことを踏まえると、励起波長増加によるD'バンドの寄与がわずかに含まれることを示唆しており、さらなる精度向上が課題である。一方で、炭化温度に対してはピーク位置の変化はごくわずかである。ピーク位置については、分子振動のばね定数を含む式1で与えられ、分子間の結合距離が短い場合はばね定数が大きくなるため高波数シフトし、結合距離が長い場合はばね定数が小さくなるため低波数シフトすることが報告されている[58, 62]。したがって、Gバンドのピーク位置が炭化温度に対してわずかに変化している仮説の一つとして、結合距離の変化が挙げられる。他にも、炭素繊維の微細構造解析の一例として中性子散乱が報告されており[70, 71]、特に弾性中性子散乱を用いた半径方向分布解析において、弾性率が255 GPaのT800は弾性率が高いM50 (440 GPa)やP-100 (724 GPa)と比較して、六員環のC=C結合距離がブロードに分布し、ピークがわずかにシフトすることが見いだされた[72]。さらに、炭素繊維は応力によってバンドシフトすることが広く知られているため[73, 74]、残留ひずみなどの影響で結合距離が変化しているものと考えられる。

D'バンドは、炭化温度に対するピーク位置の変化がDバンド ($\pm 0.7 \text{ cm}^{-1}$) やGバンドの変化 ($\pm 4.0 \text{ cm}^{-1}$) に比べるとやや大きい ($\pm 5.0 \text{ cm}^{-1}$) が、Dバンドの挙動と合わせて考えると、フィッティングの誤差であり、概ね一定と解釈できる。励起波長依存性はDバンドほどではないものの、励起波長の増加に伴って、低波数シフトしている。D'バンドの励起波長依存性は、D'バンドの散乱過程に伴う共鳴状態でのフォノンの運動量変化によるもので、Dバンドと同じであり、これまでの二重共鳴散乱の説明と一致する[2, 65, 66]。以上より、炭素繊維の構造変化に伴う結合距離の変化がピーク位置に反映される傾向を得たがその傾向は小さく、今回用いたサンプルでは炭化温度による影響が現れにくかった。炭化温度2073 Kでは窒素原子と sp^3C をほとんど含まない[75]ことから妥当であり、疑似GバンドにおけるD'バンドの混入比率が変化することによるピークシフトの誤差も影響すると考えられる。

各ピークの FWHM の炭化温度に対する挙動は、D や G、D'バンドともに励起波長依存性はほぼ見られない (図 2.14 (c-e))。各バンドは、どの励起波長においても炭化温度に対する挙動が類似しており、炭化温度の増加に伴って FWHM は半分以下に狭くなる傾向を示した。特に、D バンドについてはピーク位置が温度によらず安定して他のピークとの混在がないことから、FWHM はバラつきも小さく、炭化構造をより良く反映している。D バンドを高精度に分離する方法として、D バンドを低波数シフトさせる近赤外の励起波長レーザーを使用する方法、差分スペクトルを用いる方法、フィッティングのピーク数を増やす方法などが挙げられる。以上の通り、差分スペクトルを用いることでブロードな疑似 G バンドにおいても D'バンドを考慮したフィッティングを可能とし、励起波長依存性も含めたラマンスペクトルから得られる有益な情報はピーク強度比以外では D バンドの FWHM であることを明確にした。

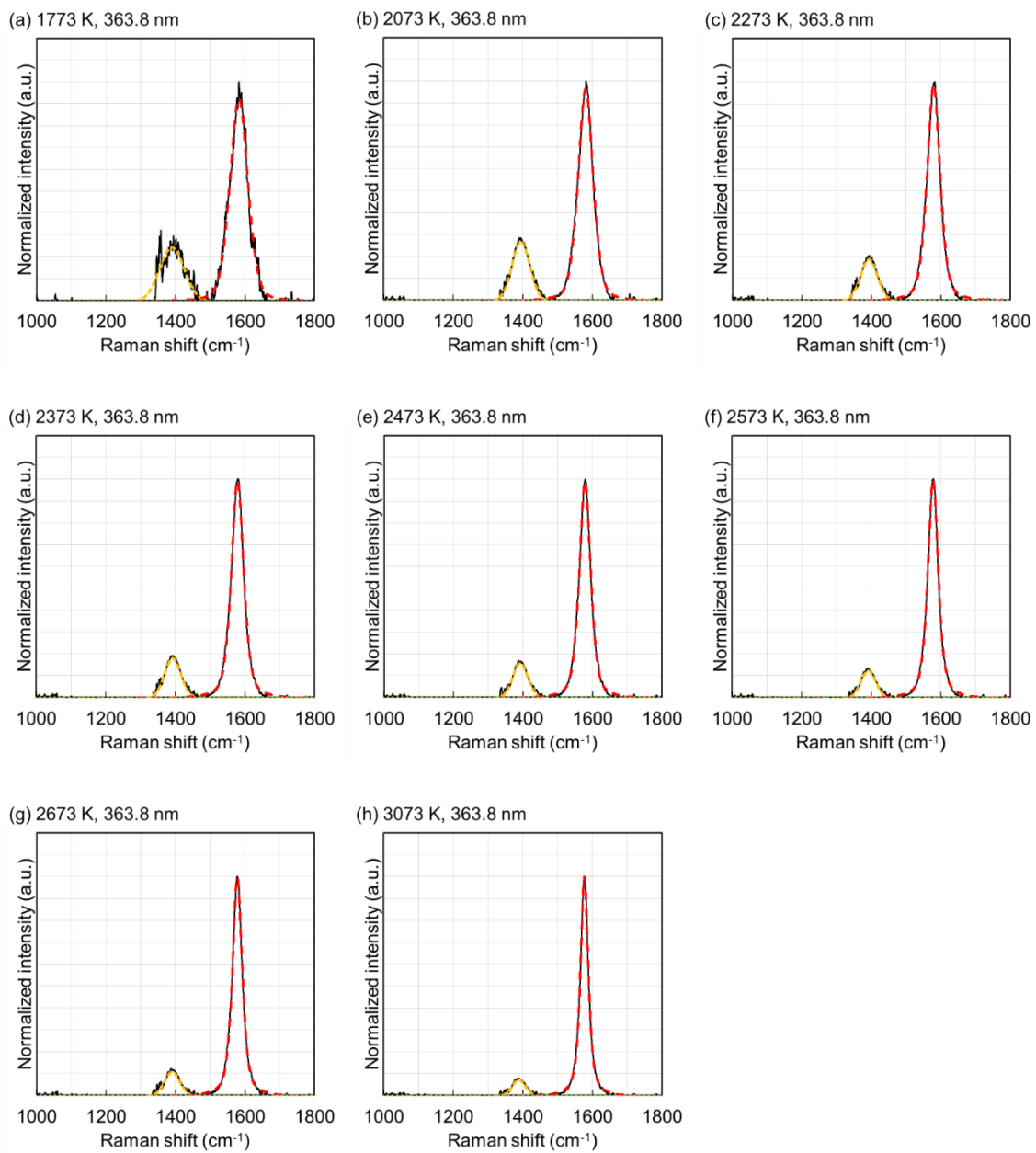


図 2.10 励起波長 363.8 nm で得られた差分スペクトルのフィッティング結果。(a) 1773 K、(b) 2073 K (c) 2273 K、(d) 2373 K、(e) 2473 K、(f) 2573 K、(g) 2673 K、(h) 3073 K。

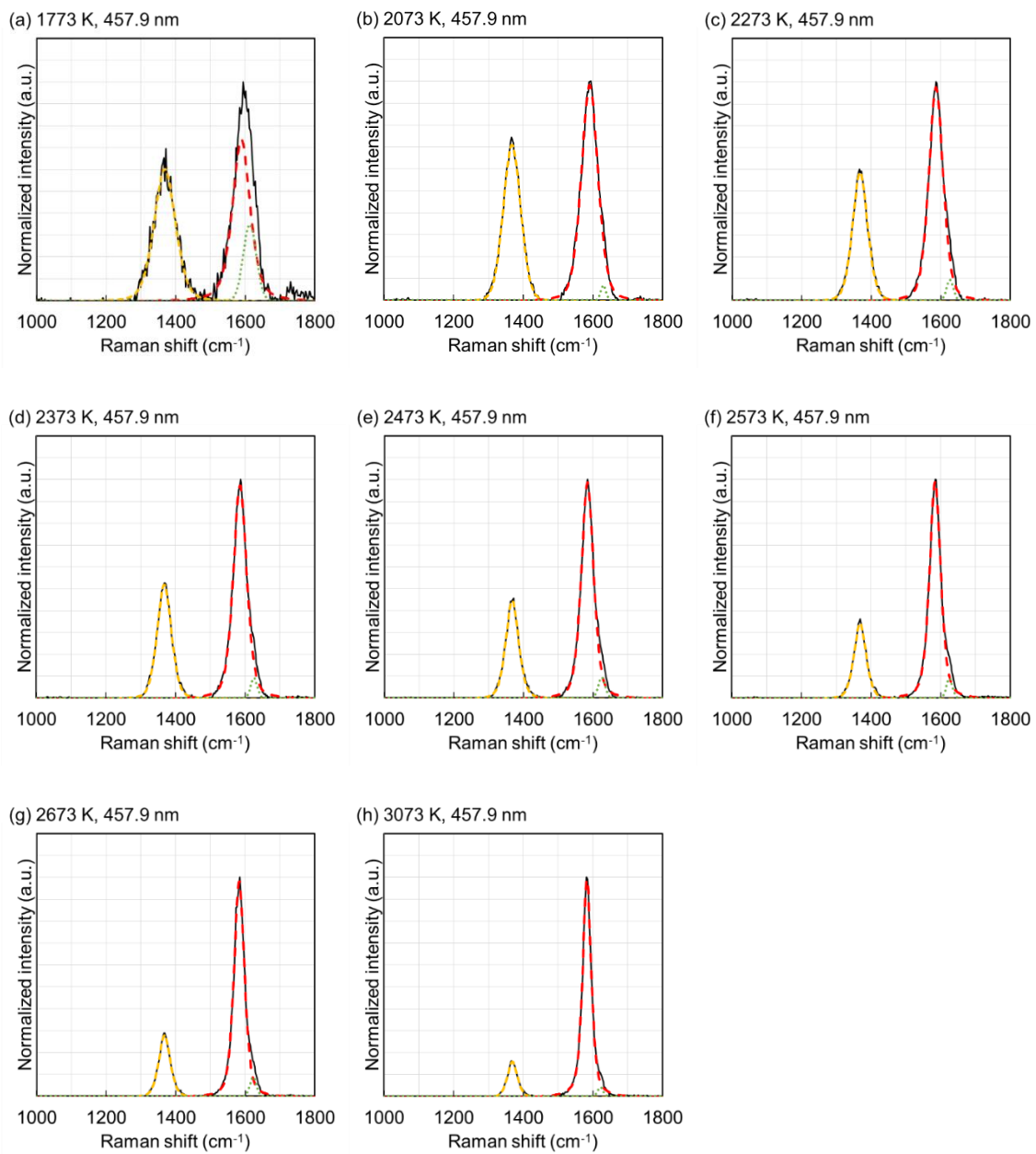


図 2.11 励起波長 457.9 nm で得られた差分スペクトルのフィッティング結果。(a) 1773 K、(b) 2073 K (c) 2273 K、(d) 2373 K、(e) 2473 K、(f) 2573 K、(g) 2673 K、(h) 3073 K。

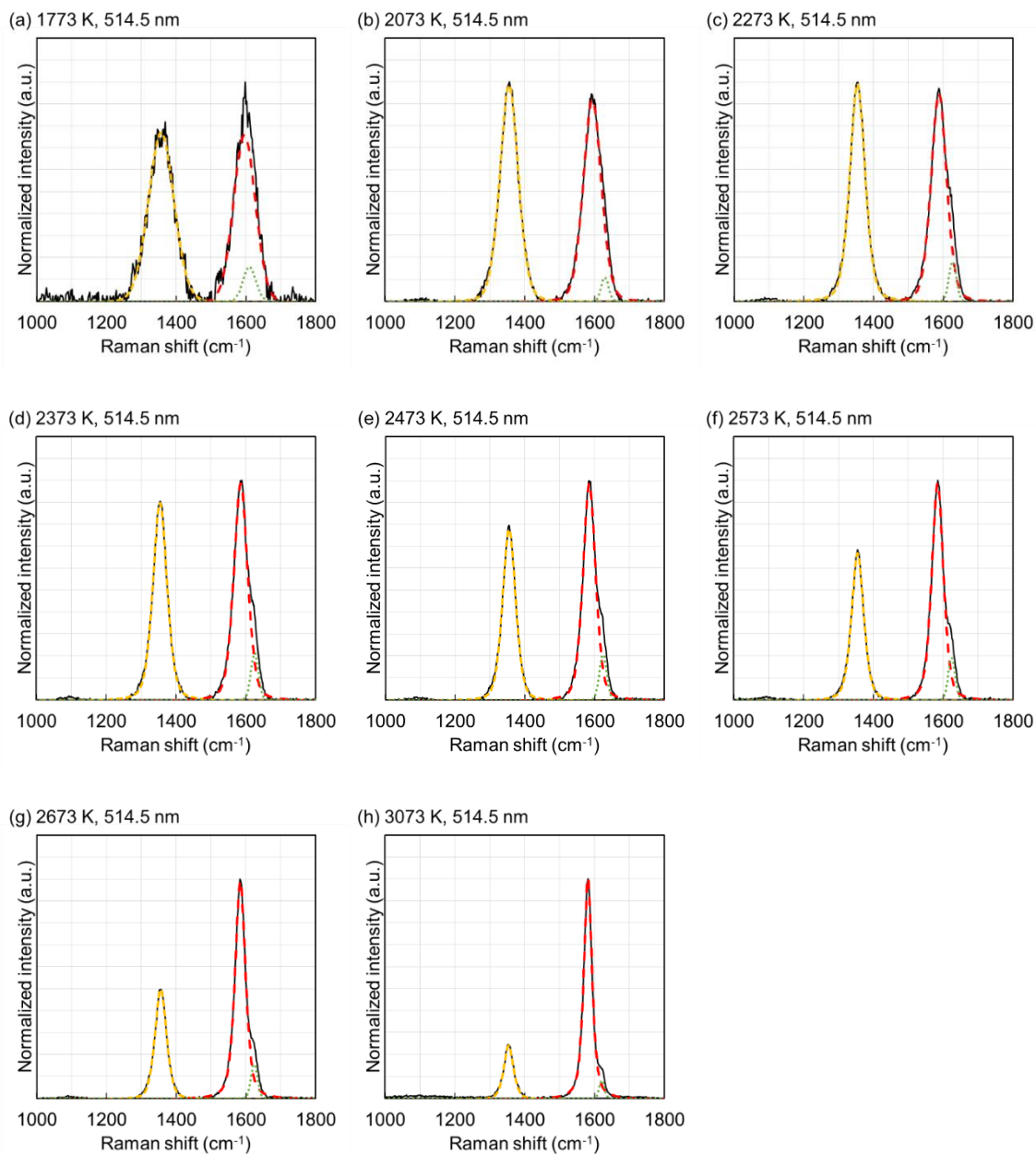


図 2.12 励起波長 514.5 nm で得られた差分スペクトルのフィッティング結果。(a) 1773 K、(b) 2073 K (c) 2273 K、(d) 2373 K、(e) 2473 K、(f) 2573 K、(g) 2673 K、(h) 3073 K。

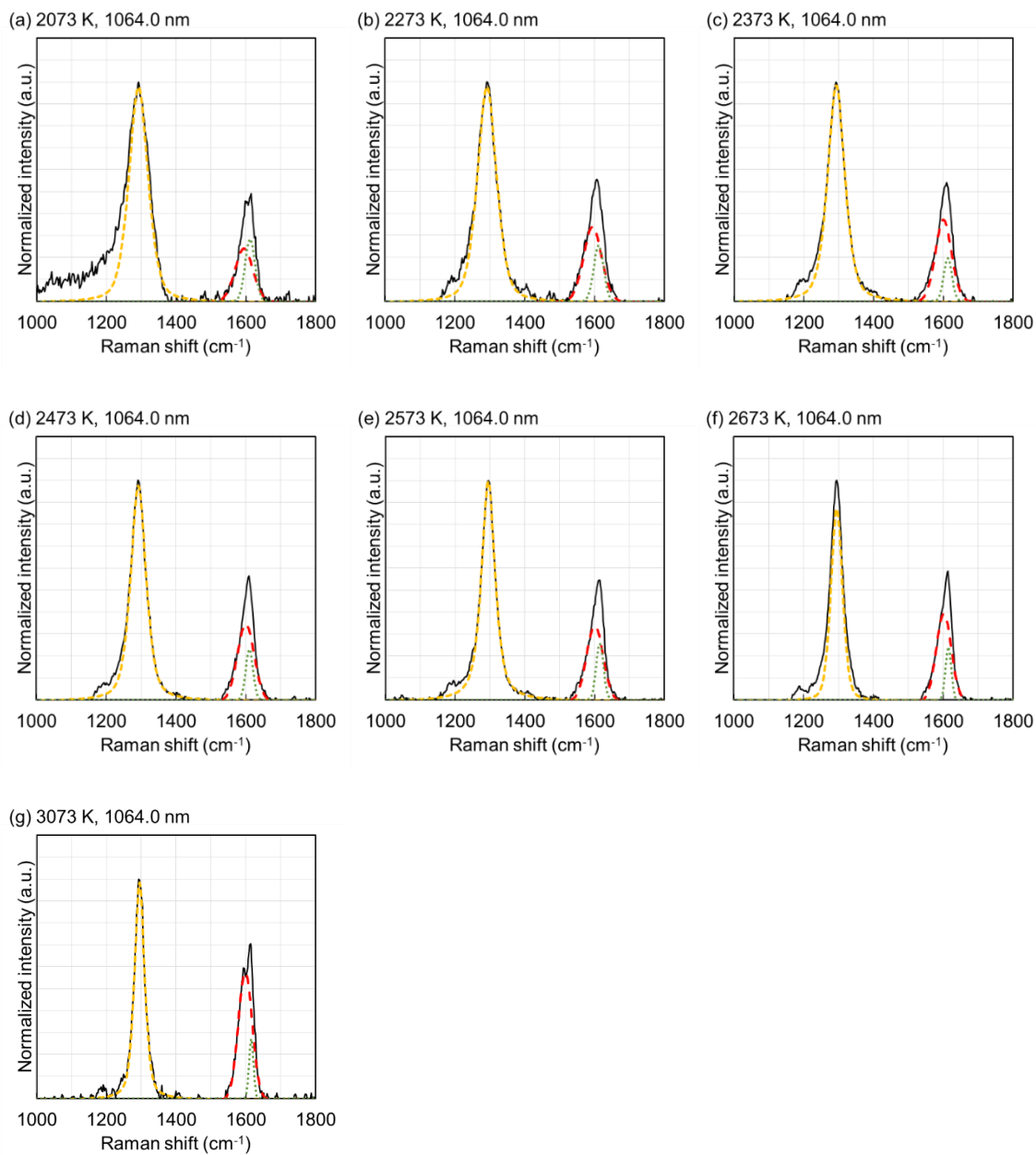


図 2.13 励起波長 1064.0 nm で得られた差分スペクトルのフィッティング結果。(a) 2073 K、(b) 2273 K、(c) 2373 K、(d) 2473 K、(e) 2573 K、(f) 2673 K、(g) 3073 K。

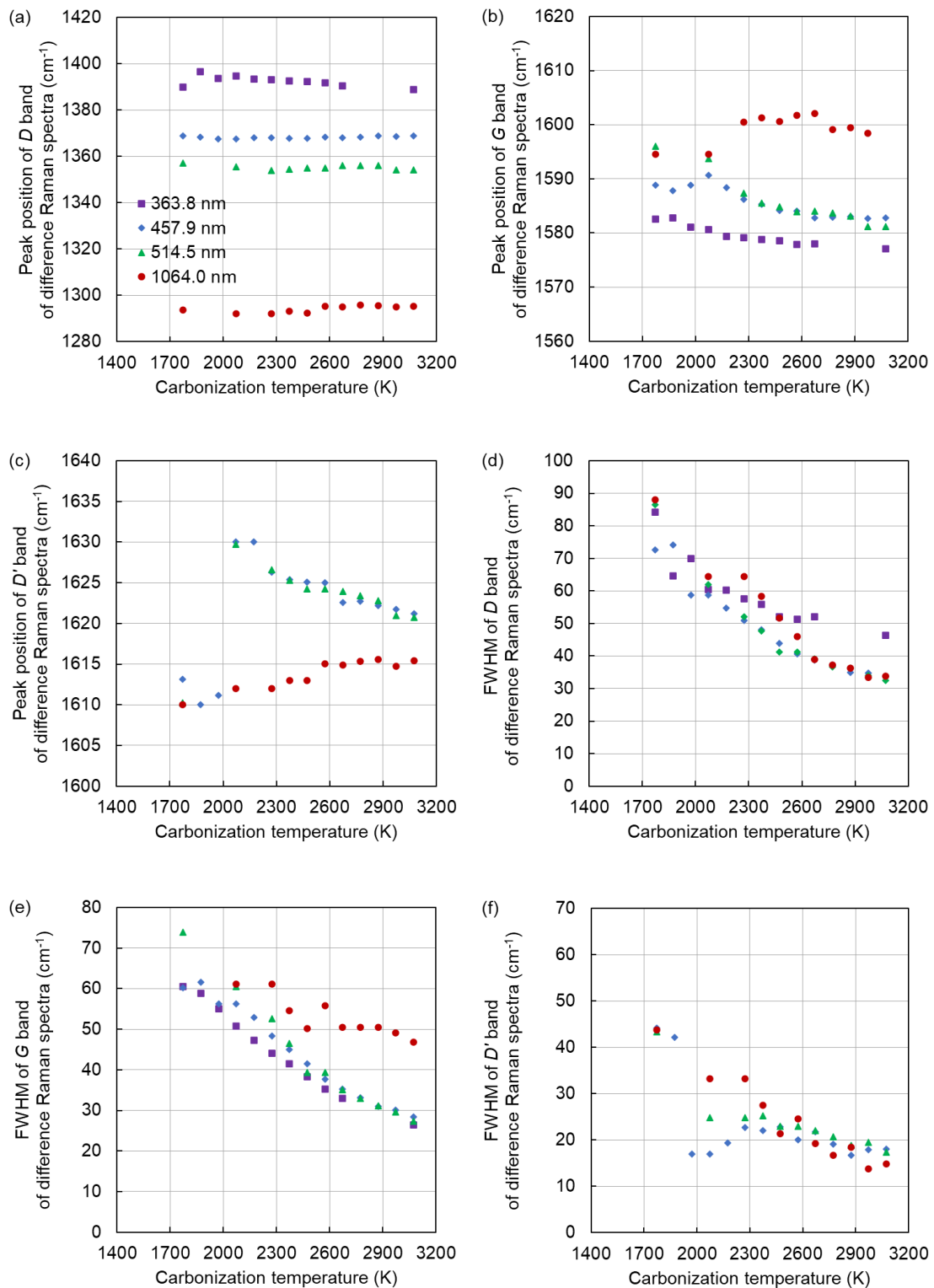


図 2.14 差分スペクトルから解析した各種パラメーターと炭化温度の関係。(a) D バンドのピーク位置、(b) G バンドのピーク位置、(c) D' バンドのピーク位置、(d) D バンドの FWHM、(e) G バンドの FWHM、(f) D' バンドの FWHM。

FWHM 以外に強度比に関する情報を得るために、このフィッティング結果を用いて T-K 則として広く知られている I_D/I_G と結晶子サイズの関係について整理した。T-K 則[19]と同様に結晶子サイズで整理したところ (図 2.15)、励起波長 363.8-514.5 nm の場合は、結晶子サイズの逆数を用いたモデル式である式 2 で実測値を良好に説明でき、PAN 系炭素繊維のようなブロードなスペクトルにおいてもグラファイトなどの炭素材料と同様の取扱いが可能である。なお、式 2.2 の $c(\lambda_{ex})$ と λ_{ex} はそれぞれ、励起波長に依存する関数、励起波長を表す。

$$\frac{I_D}{I_G} = c(\lambda_{ex}) \frac{1}{L_a} \quad (2.2)$$

D バンドがエッジに影響を受けた A_{1g} 振動モードであることを考慮すると、そのピーク強度は結晶子サイズ L_a に比例し、G バンドは結晶子の E_{2g} 振動モードであるため L_a の二乗に比例すると考えられる。すなわち、 I_D/I_G は L_a に反比例の挙動であることが数式としても理解でき、既存の研究では D'バンドが混入していたため信頼性が低かったが、本研究では L_a が 3.9 nm (炭化温度 2073 K) 以上の構造については結晶子サイズの逆数を用いた経験則が成立していることを確認した。したがって、前述の FWHM の議論と合わせると、本検討の範囲では 1773 K 以上の熱処理によって、黒鉛構造が成長し、欠陥が減少すると解釈できる。さらに、363.8 nm のモデル式の実数倍で他の励起波長をフィッティングしたところ、良好な一致を示した (式 2.3)。

$$\frac{I_D}{I_G} = A \left(2.046 \frac{1}{L_a^{0.675}} - 0.536 \right) \quad (2.3)$$

ここで、式 3 中の A は、励起波長 363.8 nm で 1 とした場合の、他の励起波長における実数倍を表している。つまり、同一サンプルで励起波長の異なるラマンスペクトルを取得した場合、励起波長間の I_D/I_G の比率は一定であり、この比率は結晶子サイズ (炭化温度) には依存しないと解釈できる。この結果は過去の文献値の傾向ともほぼ一致しているうえに、本検討により紫外から近赤外まで領域を拡張したため、励起波長が 100 nm 増加するごとに I_D/I_G が 3 倍ずつ強調されていくことが明確となった (図 2.16)。

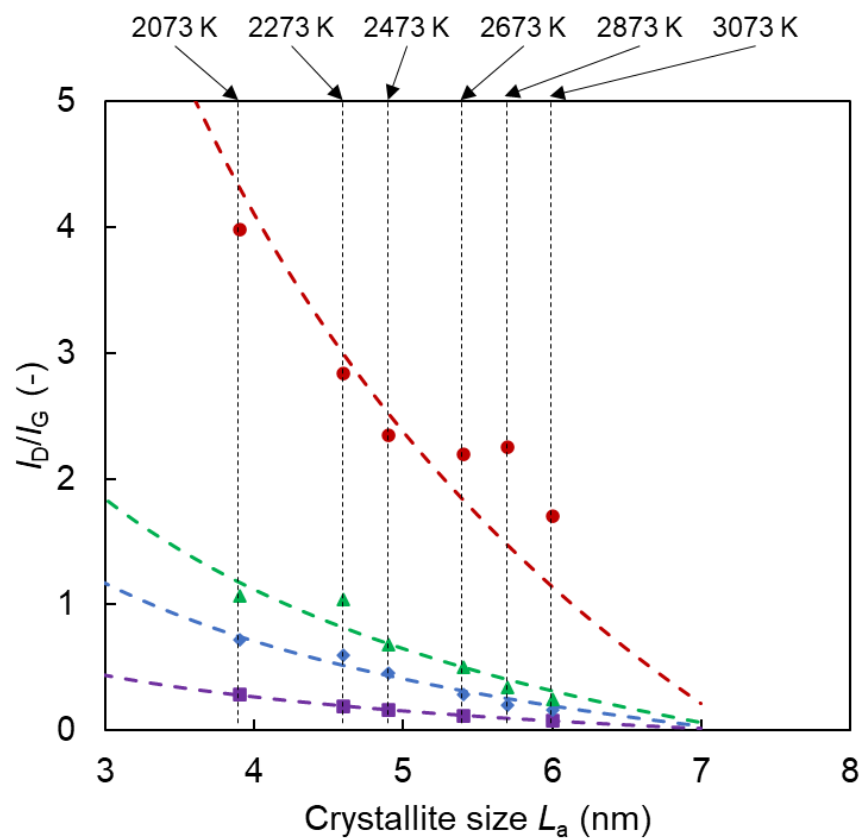


図 2.15 励起波長ごとの I_D/I_G と結晶子サイズ L_a の関係。(□ : 363.8 nm、◇ : 457.9 nm、△ : 514.5 nm、○ : 1064.0 nm)

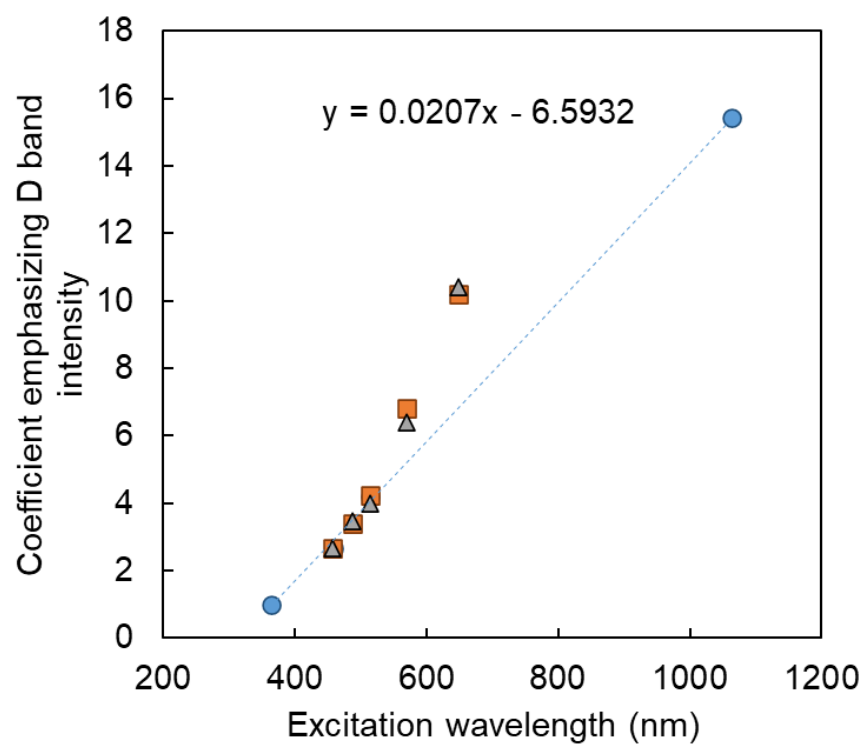


図 2.16 励起波長と D バンドの強調係数の関係。(○：本研究、□：ポリパラフェニレン由来の黒鉛[76]、△：ダイヤモンドライクカーボン[77])

I_D/I_G は現象論的には欠陥の密度と炭素網面の大きさに起因し[78]、DバンドのFWHMは、五員環や七員環、C-Hやヘテロ原子などの構造の乱れ[54-56, 58, 60-62]などの欠陥に伴う逆格子空間の非局在化や[23]、格子歪み分布[72]を反映することが報告されている。図 2.17 より、2073 K 以上の欠陥と関連づけることで、基本的に両者の間には一定の対応関係が認められた。2073 K 以下の3つの低温プロットでは、 I_D/I_G の変化はほとんど無視できる傾向にあり、炭素網面の大きさが維持されていることが示唆される。直近の石川らの検討では、2073 K 以下で存在する五員環と七員環によって生成される「wavy graphene-like network」構造が引張強度を増加させることが示されている[45]。五員環や七員環を含む欠陥の不均一性の減少をDバンドのFWHMの減少と解釈すると、最近のTEM研究[45]と同様の挙動を示す。この結果は、炭素網面を大きく保ち、歪み分布のような構造的な無秩序性を適度に有することで、引張強度を高めることができることを示唆する。具体的には、一般的に用いられる励起波長 514.5 nm の場合、Dバンドの半値幅を 50 cm^{-1} 以上に維持することが強度の観点では好ましいと考えられる。構造乱れをより具体的に理解することが今後の課題である。

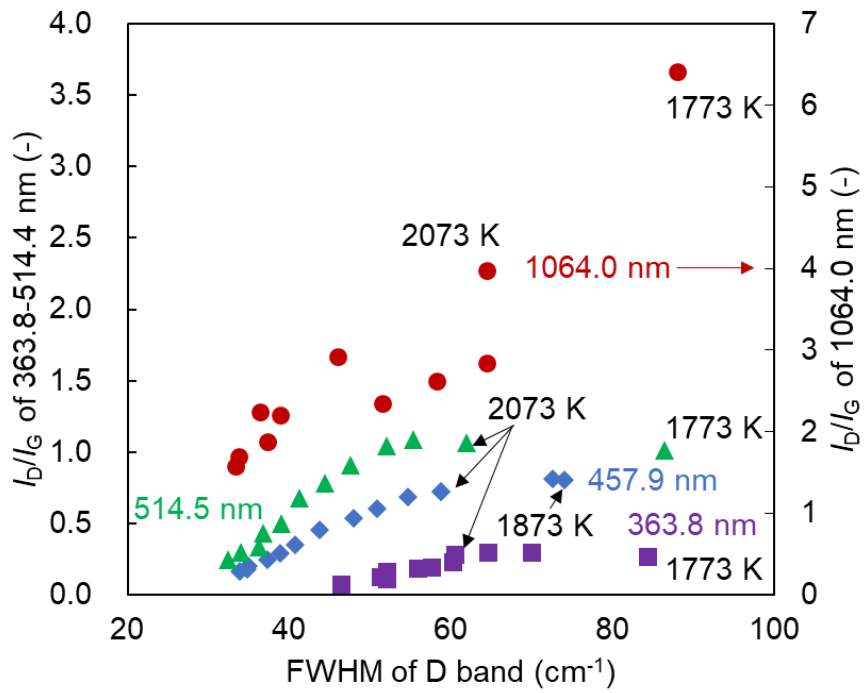


図 2.17 励起波長ごとの D バンドの FWHM と I_D/I_G の関係。(□ : 363.8 nm、◇ : 457.9 nm、△ : 514.5 nm、○ : 1064.0 nm)

炭素繊維の欠陥構造をさらに調査するため、 I_D/I_G と $I_{D'}/I_G$ の関係を整理し、低炭化度では sp^3C 、vacancy defects、grain boundary などのさまざまな欠陥構造が混在し、結晶の成長とともにエッジ欠陥を含む grain boundary へと変化する挙動を確認した (図 2.18)。Eckmann らは、異なる欠陥を導入したグラフェンのラマンスペクトルから、欠陥種ごとの D バンドと D'バンドの強度比を報告している[76]。励起波長依存性は D バンドと D'バンドで異なるため、本研究では Eckmann らの条件と近い 514.5 nm 励起の結果のみを用いた。1773-2373K での挙動は sp^3C と grain boundary が混在しているが、2473 K 以上の温度では grain boundary のみに分類されており、炭化度が高い場合と低い場合では構造変化の挙動に違いがあることが示唆される。また、HOPG のエッジ部のスペクトルは grain boundary の値 (~3.5) に近いことから、エッジ部は grain boundary のグループに分類されると考えられる。

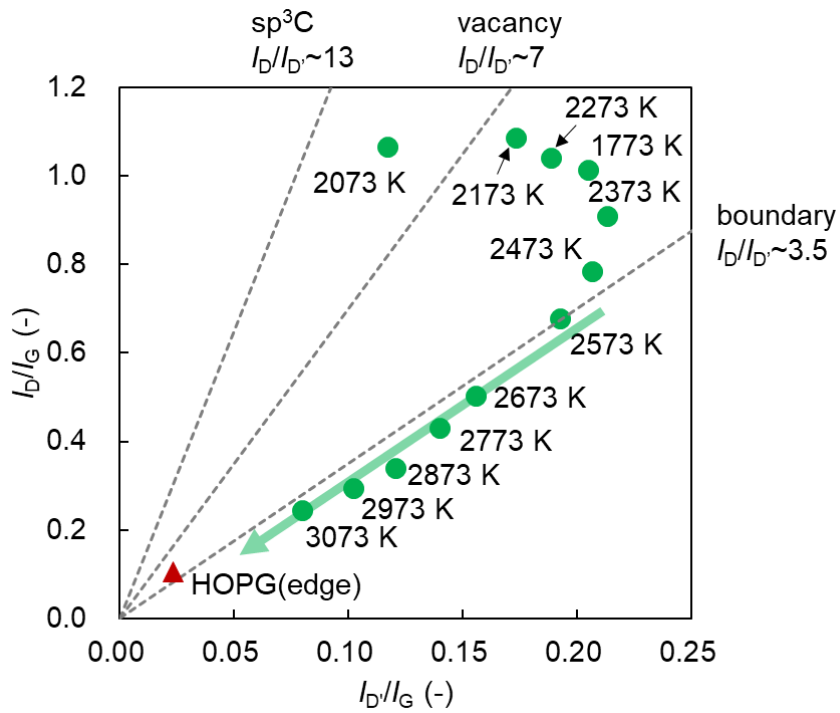


図 2.18 PAN 系炭素繊維のラマンスペクトルにおける I_D/I_G と $I_{D'}/I_G$ の関係。点線は Eckmann らが報告した欠陥の種類ごとの I_D/I_G と $I_{D'}/I_G$ の関係を示す[79]。(○：本研究の PAN 系炭素繊維、△：標準試料の HOPG)

最後に、高分解能 TEM (図 2.19) とそのフーリエ変換像 (図 2.19 の inset) を用いて、本研究で調製した炭化温度の異なる PAN 系炭素繊維と市販のピッチ系炭素繊維 (Solvey 社の P-30) 縦断面を対比した (図 2.19)。ピッチ系炭素繊維である P-30 の弾性率は 207 GPa[50] であり、1473 K で熱処理した PAN 系炭素繊維の弾性率 271 GPa に近い¹ため、主な比較対象とした。TEM 画像からは、炭化温度が高まるにつれて網面が成長し、配向していく挙動が確認された。ピッチ系炭素繊維である P-30 は、1473 K で熱処理した PAN 系炭素繊維に近い画像である。水準間の差異を際立たせるためフーリエ変換像を比較すると、炭化温度の増加に伴って結晶配向する挙動は TEM 画像の結果と同様であり、P-30 は回折強度がやや小さいものの、2273 K 同等の配向であることが読み取れる。

定量的にサンプル間の違いを評価するため、フーリエ変換像から得られた空間周波数を実空間距離に換算した結果を図 2.20 に示す。ピークトップが 002 面の面間隔を示すと考えることができ、PAN 系炭素繊維は高温になるにつれて 002 面の面間隔が狭くなる挙動であった¹。特に 3073K では層間距離が約 0.315-0.323 nm であるが、画像処理における相対値であり、ピクセルの空間分解能に基づくため絶対値としての議論は不適である。カタログ値では、P-30 の引張強度は 1.38 GPa、引張弾性率は 207 GPa であり[50]、同等の弾性率を有する 1473 K で熱処理した PAN 系炭素繊維の方が引張強度は高い (5 GPa)。すなわち、PAN 系炭素繊維の高い引張強度は結晶子の大きさだけでは説明できないことを示している。したがって、バルク繊維の TEM 画像から得られる定性的な情報だけでなく、ラマンスペクトルから議論される構造乱れを合わせて理解することが重要である。

マクロな欠陥がない場合には、PAN 系炭素繊維の到達可能強度は分子動力学 (MD) シミュレーションにより 19-36 GPa と予測されており[80-82]、市販品の最大値である 8 GPa[47] とは乖離があることから、今後の高強度化の進展が期待されている。PAN 系炭素繊維の引張強度が高い理由として、連続した結晶子の集合体が応力を集中させないように分配していることで主要構造がグラフェン並みの応力負担を達成しているためと考えられている[46]。今回の解析結果と合わせると、結晶子の体積分率や結晶子サイズは I_D/I_G に関係し、五員環や七員環によって誘起される褶曲構造は、動径分布解析によって検出される C=C 結合距離の分布として FWHM に関係すると推定される。以上より、ラマンスペクトルから得られる詳細情報は炭素繊維の構造設計に重要な役割を果たすことが期待できる。

¹ 導出した面間隔は相対値であり、ピクセル数に影響を受けるため、絶対値の議論は不適である。

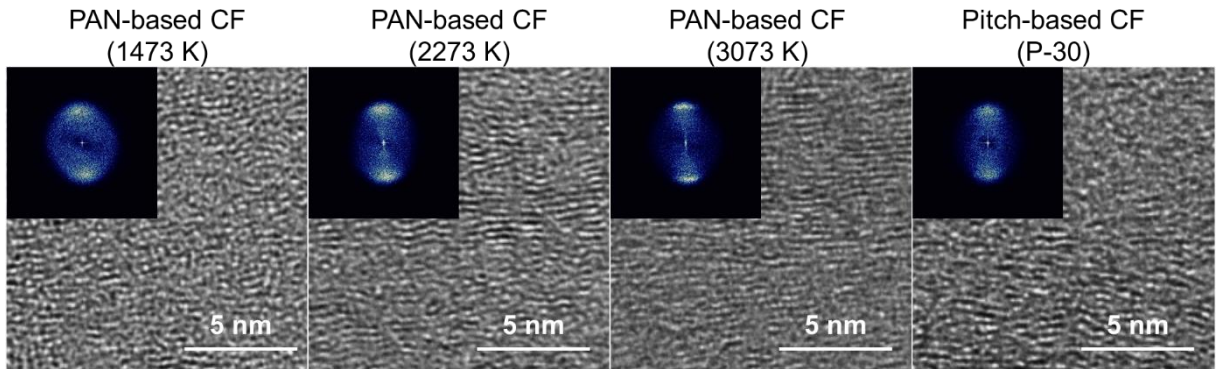


図 2.19 1473-3073 K で炭素化した PAN 系炭素繊維とピッチ系炭素繊維 (P-30) の TEM 画像。各画像の左上の挿入図は TEM 画像のフーリエ変換像。

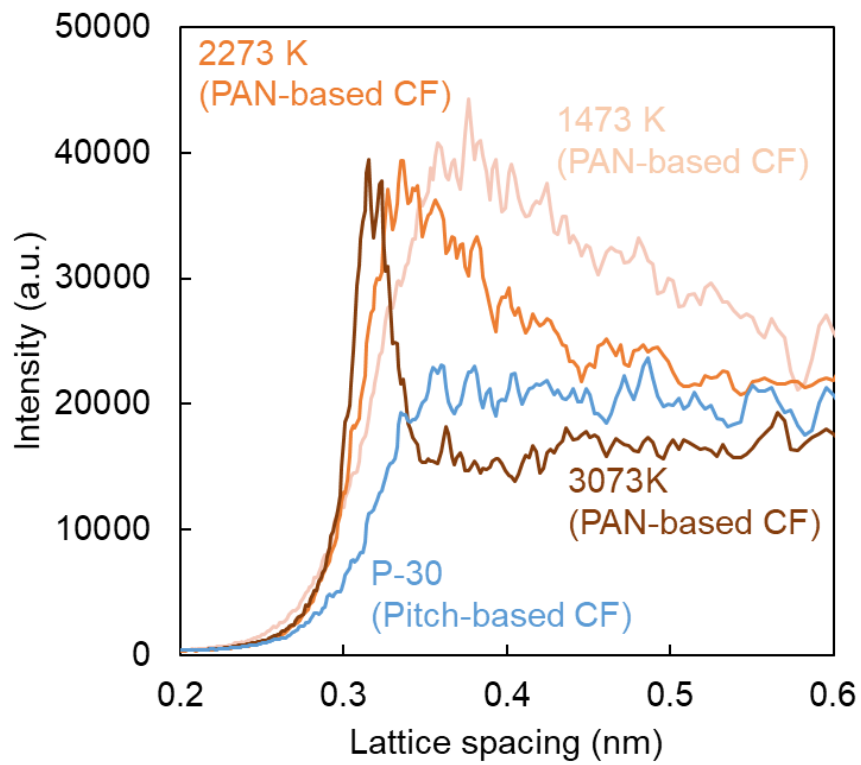


図 2.20 TEM 画像のフーリエ変換で得られた繊維軸方向のパワースペクトル。

2.4 本章の結論

PAN 系炭素繊維のラマンスペクトルがブロードであるため、スペクトルから得られる情報が限定的であったという課題に対して、連続的に炭化温度を変えた炭素繊維について励起波長の異なるラマンスペクトルを取得し、A バンド強度で規格化した差分スペクトルを解析した。結論は、以下の通りである。

(1) 調製温度の異なる炭素繊維のラマンスペクトルを D バンドと G バンドの間に生じる A バンドで規格化し、1473 K を基準に差分スペクトルを算出することで、A バンドが混入することなく D と G、D' バンドが完全に分離され、炭化温度に対する各バンドのピーク強度やピーク位置、FWHM などの変化を強調することが可能となった。

(2) 励起波長依存性も含めた差分スペクトルのフィッティング結果から、ピーク強度比以外では D バンドの FWHM が炭化温度を反映する指標であることを明確にした。

(3) I_D/I_G と D バンドの FWHM は、それぞれ炭素網面のサイズと五員環や七員環に起因する褶曲構造を反映すると考えられ、炭化温度に対するこれらパラメーターの挙動は、ピッチ系炭素繊維に対して PAN 系炭素繊維の引張強度が高いことを支持する「wavy graphene-like network」構造の存在を示唆する。

参考文献

- [1] Y. Wang, D.C. Alsmeyer, R.L. McCreery, Raman spectroscopy of carbon materials: Structural basis of observed spectra, *Chem. Mater.* 2 (1990) 557-563.
- [2] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cancado, A. Jorio, R. Saito, Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1276-1291.
- [3] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Phys. Rep.* 409 (2005) 47-99.
- [4] A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martinez-Alonso, J.D. Tascón, Raman microprobe studies on carbon materials, *Carbon* 32 (1994) 1523-1532.
- [5] Z.Li, L. Deng, I.A. Kinloch, R.J. Young, Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibers, *Prog. Mater. Sci.* 135 (2023) 101089.
- [6] O. Paris, D. Loidl, H. Peterlik, Texture of PAN- and pitch-based carbon fibers, *Carbon* 40 (2002) 551-555.
- [7] D. Loidl, H. Peterlik, M. Muller, C. Riekkel, O. Paris, Elastic moduli of nanocrystallites in carbon fibers measured by in-situ X-ray microbeam diffraction, *Carbon* 41 (2003) 563-570.
- [8] D. Loidl, O. Paris, M. Burghammer, C. Riekkel, H. Peterlik, Direct observation of nanocrystallite buckling in carbon fibers under bending load, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 225501.
- [9] M. Kawakami, H. Kanba, K. Sato, T. Takenaka, S. Gupta, R. Chandratilleke, et al., Characterization of thermal annealing effects on the evolution of coke carbon structure using Raman spectroscopy and X-ray diffraction, *ISIJ Int.* 46 (2006) 1165-1170.
- [10] A.G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C.B. Huffman, F.J. Rodriguez-Macias, et al., Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization, *Appl. Phys. A* 67 (1998) 29-37.
- [11] M. Yoshikawa, M. Murakami, Y. Fujita, Structural characterization of intersections between semiconducting and metallic carbon nanotubes using tip-enhanced Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* 53 (6) (2022) 1048-1054.
- [12] M. Yoshikawa, M. Murakami, Y. Fujita, Characterization of inhomogeneity at edges of graphene oxide films using tip-enhanced Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* 53 (8) (2022) 1394-1401.
- [13] M. Inagaki, F. Kang, Graphene derivatives: graphene, fluorographene, graphene oxide, graphyne and graphdiyne, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 13193-13206.
- [14] R.S. Weatherup, C. Baetz, B. Dlubak, B.C. Bayer, P.R. Kidambi, R. Blume, et al., Introducing carbon diffusion barriers for uniform, high-quality graphene growth from solid sources, *Nano. Lett.* 13 (2013) 4624-4631.
- [15] J. Robertson, Amorphous carbon, *Adv. Phys.* 35 (1986) 317-374.
- [16] M. Couzi, J.L. Bruneel, D. Talaga, L. Bokobza, A multi wavelength Raman scattering study of

defective graphitic carbon materials: The first order Raman spectra revisited, *Carbon* 107 (2016) 388-394.

[17] J.R. Dennison, M. Holtz, G. Swain, Raman spectroscopy of carbon materials, *Spectroscopy* 11 (1996) 38-45.

[18] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B* 61 (1999) 14095-14107.

[19] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman spectrum of graphite, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126-1130.

[20] G.A. Zickler, B. Smarsly, N. Gierlinger, H. Peterlik, O. Paris, A reconsideration of the relationship between the crystallite size L_a of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, *Carbon* 44 (2006) 3239-3246.

[21] A.C. Ferrari, J. Robertson, Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond-like carbon, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 075414.

[22] K. Nakamura, M. Fujitsuka, M. Kitajima, Disorder-induced line broadening in first-order Raman scattering from graphite, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 12260-12263.

[23] P. Mallet-Ladeira, P. Puech, C. Toulouse, M. Cazayous, N. Ratel-Ramond, P. Weisbecker, et al., A Raman study to obtain crystallite size of carbon materials: a better alternative to the Tuinstra-Koenig law, *Carbon* 80 (2014) 629-639.

[24] S. Meškiniš, R. Gudaitis, A. Vasiliauskas, S. Tamulevičius, G. Niaura, Multiwavelength Raman scattering spectroscopy study of graphene synthesized on Si(100) and SiO₂ by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Phys. Status Solidi RRL* 14 (2020) 1900462.

[25] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information, *Carbon* 43 (2005) 1731-1742.

[26] V. Chabalala, N. Wagner, S. Potgieter-Vermaak, Investigation into the evolution of char structure using Raman spectroscopy in conjunction with coal petrography; Part 1, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 750-756.

[27] O. Frank, M. Mohr, J. Maultzsch, C. Thomsen, I. Riaz, R. Jalil, et al., Raman 2D-band splitting in graphene: theory and experiment, *ACS Nano* 5 (2011) 2231-2239.

[28] O. Beyssac, B. Goffé, C. Chopin, J. Rouzaud, Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer, *J. Metamorph. Geol.* 20 (2002) 859-871.

[29] N. Larouche, B.L. Stansfield, Classifying nanostructured carbons using graphitic indices derived from Raman spectra. *Carbon* 48 (2010) 620-629.

[30] X. Li, J.I. Hayashi, C.Z. Li, FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a Victorian brown coal, *Fuel* 85 (2006) 1700-1707.

[31] F. Vautard, S. Ozcan, F. Paulauskas, J. Spruiell, H. Meyer, M.J. Lance, Influence of the carbon fiber surface microstructure on the surface chemistry generated by a thermo-chemical surface

- treatment, *Appl. Surf. Sci.* 261 (2012) 473-480.
- [32] J.Y. Cai, J. McDonnell, C. Brackley, L. O'Brien, J.S. Church, K. Millington, et al., Polyacrylonitrile-based precursors and carbon fibers derived from advanced RAFT technology and conventional methods—The 1st comparative study, *Mater. Today Commun.* 9 (2016) 22-29.
- [33] F. Vautard, J. Dentzer, M. Nardin, J. Schultz, B. Defoort, Influence of surface defects on the tensile strength of carbon fibers, *Appl. Surf. Sci.* 322 (2014) 185-193.
- [34] T. Wu, C. Lu, T. Sun, Y. Li, Study on Raman multi-peak fitting and structure quantitative analysis of PAN-based carbon fibers, *J. Mater. Sci.* 57 (2022) 15385-15412.
- [35] B. Dippel, H. Jander, J. Heintzenberg, NIR FT Raman spectroscopic study of flame soot, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 4707-4712.
- [36] F. Yang, G. Hu, H. He, M. Yi, Y. Ge, L. Ran, et al., Effect of amorphous carbon on the tensile behavior of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fibers, *J. Mater. Sci.* 54 (2019) 8800-8813.
- [37] Z.E. Brubaker, J.J. Langford, R.J. Kapsimalis, J.L. Niedziela, Quantitative analysis of Raman spectral parameters for carbon fibers: practical considerations and connection to mechanical properties, *J. Mater. Sci.* 56 (2021) 15087-15121.
- [38] R. Vidano, D.B. Fischbach, Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites, *Solid State Commun.* 39 (1981) 341-344.
- [39] L.G. Cançado, A. Jorio, E.H.M. Ferreira, F. Stavale, C.A. Achete, R.B. Capaz, et al., Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies, *Nano Lett.* 8 (2011) 3190-3196.
- [40] P. Mallet-Ladeira, P. Puech, P. Wisbecker, G.L. Vignoles, M. Monthieux, Behavior of Raman D band for pyrocarbons with crystallite size in the 2-5 nm range, *Appl. Phys. A* 114 (2014) 759-763.
- [41] H. Okuda, R. J. Young, D. Wolverson, F. Tanaka, G. Yamamoto, T. Okabe, Investigating nanostructures in carbon fibres using Raman spectroscopy, *Carbon* 130 (2018) 178-184.
- [42] M.J. Matthews, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, M. Endo, Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials, *Phys. Rev. B* 59 (1999) R6585.
- [43] I. Pocsik, M. Hundlhausen, M. Loos, L. Ley, Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite, *J. Non Cryst. Solids* 227 (1998) 1083-1086.
- [44] Z.E. Brubaker, A. Miskowicz, J.L. Niedziela, Insights into the thermal history of carbon fibers using Raman spectroscopy and a novel kinetic model, *J. Mater. Sci.* 58 (2023) 7613-7619.
- [45] Toray Industries, Inc., Toray Develops TORAYCA™ T1200, the Ultra-High-Strength Carbon Fiber, <https://www.toray.com/global/news/article.html?contentId=bj7fv9n1> (accessed 26 January 2025).
- [46] Toray Industries, Inc., Carbon Fiber Composite Materials, Datasheet https://www.cf-composites.toray/ja/resources/data_sheets/pdf/ds_torayca_yarn.pdf (accessed 26 January 2025)
- [47] Mitsubishi Chemical Corporation, Carbon Fiber & Composites, Carbon Fiber Tow,

- [https://www.m-chemical.co.jp/carbon-fiber/pdf/tow/Carbon%20Fiber%20Tow%20\(Continuous%20Fiber\)%2020230227%20Japanese.pdf](https://www.m-chemical.co.jp/carbon-fiber/pdf/tow/Carbon%20Fiber%20Tow%20(Continuous%20Fiber)%2020230227%20Japanese.pdf) (accessed 26 January 2025).
- [48] Syensqo, Product catalog, <https://www.syensqo.com/en/chemical-categories/our-composite-materials-solutions/carbon-fiber/product-catalog> (accessed 26 January 2025).
- [49] T. Ishikawa, F. Tanaka, K. Kurushima, A. Yasuhara, R. Sagawa, T. Fujita, R. Yonesaki, K. Iseki, T. Nakamuro, K. Harano, E. Nakamura, Wavy graphene-like network forming during pyrolysis of polyacrylonitrile into carbon fiber, *J. Am. Chem. Soc.* 145 (2023) 12244-12254.
- [50] M. Tane, H. Okuda, F. Tanaka, Nanocomposite microstructures dominating anisotropic elastic modulus in carbon fibers, *Acta Mater.* 166 (2019) 75-84.
- [51] E. Fitzer, Pan-based carbon fibers-present state and trend of the technology from the viewpoint of possibilities and limits to influence and to control the fiber properties by the process parameters, *Carbon* 27 (1989) 621-645.
- [52] P. Xiao, Y. Gong, D. Li, Z. Li, In-situ SAXS study on pore structure change of PAN-based carbon fiber during graphitization, *Microporous Mesoporous Mater.* 323 (2021) 111201.
- [53] M. Terrones, A.R.B. Mendez, J.C. Delgado, F.L. Urias, Y.I.V. Cantu, F.J.R. Macias, et al., Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications, *Nano Today* 5 (2010) 351-372.
- [54] Y. Yamada, M. Kawai, H. Yorimitsu, S. Otsuka, M. Takanashi, S. Sato, Carbon materials with zigzag and armchair edges, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 40710-40739.
- [55] N. Diana, Y. Yamada, S. Gohda, H. Ono, S. Kubo, S. Sato, Carbon materials with high pentagon density, *J. Mater. Sci.* 56 (2021) 2912-2943.
- [56] I. Kuno, A. Sato, S. Gohda, S. Sato, Y. Yamada, Bottom-up synthesis of carbon materials with an exceptionally high percentage of pentagons or tertiary nitrogen by brominating precursors, *Carbon* 213 (2023) 118188.
- [57] Z.E. Brubaker, A. Miskowicz, J.L. Niedziela, Raman spectroscopy of thermally perturbed carbon fibers: Discriminating spectral responses of modulus classes and defect types, *Phys. Rev. Mater.* 6 (2022) 073603.
- [58] A. Sato, M. Nakamura, S. Sato, Y. Yamada, Bottom-up synthesis of carbon materials with high proportions of pentagons and heptagons using brominated precursors, *Carbon Rep.* 3 (2024) 77-96.
- [59] R.J. Nemanich, S.A. Solin, First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite, *Phys. Rev. B* 20 (1979) 392-401.
- [60] T. Kato, Y. Yamada, Y. Nishikawa, H. Ishikawa, S. Sato, Carbonization mechanisms of polyimide: Methodology to analyze carbon materials with nitrogen, oxygen, pentagons, and heptagons, *Carbon* 178 (2021) 58-80.
- [61] T. Kato, Y. Yamada, Y. Nishikawa, T. Otomo, H. Sato, S. Sato, Origins of peaks of graphitic and

- pyrrolic nitrogen in N1s X-ray photoelectron spectra of carbon materials: quaternary nitrogen, tertiary amine, or secondary amine?, *J. Mater. Sci.* 56 (2021) 15798-15811.
- [62] A. Sato, K. Gotoh, S. Sato, Y. Yamada, Toward strategical bottom-up synthesis of carbon materials with exceptionally high pyrrolic-nitrogen content: development of screening techniques, *Carbon* 222 (2024) 118904.
- [63] Y. Yamada, Structural control and structural analyses of defects in carbon materials, *Carbon Rep.* 3 (2024) 101-112.
- [64] Y. Yamada, H. Tanaka, Y. Tanaka, S. Kubo, T. Taguchi, S. Sato, Toward strategical bottom-up synthesis of carbon materials with exceptionally high pyridinic-nitrogen content: development of screening techniques, *Carbon* 198 (2022) 411-434.
- [65] Y. Yamada, H. Sato, S. Gohda, T. Taguchi, S. Sato, Toward strategical bottom-up synthesis of carbon materials with exceptionally high basal-nitrogen content: development of screening techniques, *Carbon* 203 (2023) 498-522.
- [66] D.G. McCulloch, S. Praver, A. Hoffman, Structural investigation of xenon ion-beam-irradiated glassy carbon, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 5905-5917.
- [67] R. Murray, O. O'Neill, E. Vaughan, D. Iacopino, A. Blake, C. Lyons, et al., Direct-write formation of integrated bottom contacts to laser-induced graphene-like carbon, *Nanotechnology* 33 (2022) 405204.
- [68] R. Saito, A. Jorio, A.G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, M.A. Pimenta, Probing phonon dispersion relations of graphite by double resonance Raman scattering, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2001) 027401.
- [69] C. Thomsen, S. Reich, Double resonant Raman scattering in graphite, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 5214-5217.
- [70] Z.E. Brubaker, A.J. Miskowicz, Y.Q. Cheng, L. Daemen, J.L. Niedziela, Inelastic neutron spectra of polyacrylonitrile-based carbon fibers, *Phys. Rev. Mater.* 6 (2022) 013609.
- [71] Z.E. Brubaker, S.B. Isbill, A.J. Miskowicz, W.S. Charlton, L. Daemen, J.L. Niedziela, Connecting mechanical properties to hydrogen defects in PAN-based carbon fibers, *Phys. Rev. Mater.* 7 (2023) 093603.
- [72] K. Ono, H. Okuda, M. Nakada, F. Tanaka, Nanostructure analysis in PAN-based carbon fibers focused on amorphous carbon, *TANSO* 285 (2018) 185-196.
- [73] I.M. Robinson, M. Zakikhani, R.J. Day, R.J. Young, Strain dependence of the Raman frequencies for different types of carbon fibres, *J. Mater. Sci.* 6 (1987) 1212-1214.
- [74] C. Galiotis, D.N. Batchelder, Strain dependences of the first- and second-order Raman spectra of carbon fibres, *J. Mater. Sci.* 7 (1988) 545-547.
- [75] P. Xiao, Y. Gong, D. Li, Z. Li, In-situ SAXS study on pore structure change of PAN-based carbon fiber during graphitization, *Microporous Mesoporous Mater.* 323 (2021) 111201.

- [76] K. Sato, R. Saito, Y. Oyama, J. Jiang, L.G. Cançado, M.A. Pimenta, et al., D-band Raman intensity of graphitic materials as a function of laser energy and crystallite size, *Chem. Phys. Lett.* 427 (2006) 117-121.
- [77] L.G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, et al., General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 163106.
- [78] M.M. Lucchese, F. Stavale, E.H.M. Ferreira, C. Vilani, M.V.O. Moutinho, R.B. Capaz, et al., Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene, *Carbon* 48 (2010) 1592-1597.
- [79] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K.S. Novoselov, et al., Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy, *Nano Lett.* 12 (2012) 3925-3930.
- [80] A. Ito, S. Okamoto, Using molecular dynamics to assess mechanical properties of PAN-based carbon fibers comprising imperfect crystals with amorphous structures. *Int. J. Mech. Mechatron. Eng.* 7 (2013) 1840-1845.
- [81] E. Penev, V.I. Artyukhov, B.I. Yakobson, Basic structural units in carbon fibers: Atomistic models and tensile behavior, *Carbon* 85 (2015) 72-78.
- [82] M. He, M.I. Arefev, K. Joshi, L.V. Zhigilei, Atomistic modeling of tensile deformation and fracture of carbon fibers: Nanoscale stress redistribution, effect of local structural characteristics and nanovoids, *Carbon* 202 (2023) 528-546.

3 ピッチ系炭素繊維の酸化構造の解析

3.1 背景

等方性ピッチ系炭素繊維は、ピッチの酸化、紡糸による繊維生成[1, 2]、約 603K でのさらなる酸化（不融化）[3, 4]、および 1073-2773 K までの高温での炭化（**図 3.1 (a)**）[5, 6]によって製造される。したがって、酸化（不融化）工程における架橋構造の起源を段階的に明らかにすることが、炭化・黒鉛化後の炭素繊維の詳細な解析につながる[7-11]。

近年、PAN 系炭素繊維の酸化過程が徐々に明らかにされつつあるが[12, 13]、ピッチ系炭素繊維の酸化過程は詳細には研究されていない[14-16]。例えば、酸化反応による架橋度は元素分析や赤外 (IR) 分光法などで研究されているが[17-19]、酸化ピッチの構造については言及されていない。

ピッチの酸化後の構造が不明確な理由の一つは、ピッチがフルオレン (m/z 166) [20, 21] やメチルアントラセン (m/z 192) [20, 21]、ピレン、フルオランテン (m/z 202) [20-24]、トリフェニレン、ナфтаセン[20, 22, 23, 25]、クリセン[20, 22-25] (m/z 228)、ベンゾピレンとペリレン (m/z 252) [20-24]、ジベンゾピレン (m/z 302) [22, 23]などの多様な PAHs の混合物であることが挙げられる。また、一般にコールタールピッチは sp^3CH_2 や sp^3CH_3 などの sp^3C-H をわずかに含む芳香環を含むのに対し、石油ピッチは $-CH_2-$ 、 CH_3 、 $-CH_2CH_3$ 、 $>CHCH_3$ 基などの脂肪族炭素を含むことが知られている[22, 24, 26]。ピッチにはこのような様々な化合物が存在するため、酸化構造が不明確になる。したがって、モデル化合物を解析し、酸化反応や架橋反応の反応経路を詳細に理解する必要がある。しかし、多様な構造が混在する固体材料の酸化過程の解析はほとんど不可能であった。酸化反応を明らかにするためには、実際のピッチに加えてモデル化合物を用いた分析と、量子化学計算によるスペクトル計算や ReaxFF を用いた反応分子動力学シミュレーションなどを組み合わせる必要がある。

官能基やエッジ構造のような詳細な構造の解析を可能とする観点から、密度汎関数法 (DFT) による量子化学計算を用いた PAH や炭素材料の赤外分光法 (IR) から得られるスペクトルの計算が近年注目を集めている[27, 28]。例えば、**図 3.2 (1)** に示すように、隣接する炭素-水素結合の数を示す SOLO、DUO、TRIO、QUATRO のようなエッジ構造は、IR スペクトルの sp^2C-H の面外変角振動から解析することができる[29]。単一の芳香族環内で隣接する sp^2C-H が存在しない場合は SOLO ($860-910\text{ cm}^{-1}$)、二つが隣接する場合は DUO ($800-860\text{ cm}^{-1}$)、三つが TRIO ($750-810\text{ cm}^{-1}$)、四つが QUATRO ($720-770\text{ cm}^{-1}$) である。さらに、 $1000-1800\text{ cm}^{-1}$ の範囲には $1000-1250\text{ cm}^{-1}$ 付近の sp^2C-H 面内変角、 $1300-1540\text{ cm}^{-1}$ 付近の $C=C$ の semicircle 伸縮振動、 $1540-1690\text{ cm}^{-1}$ 付近には $C=C$ の quadrant 伸縮振動が報告されており[30]、大部分がこれらのピークで説明ができる (**図 3.2 (2)**)。 $C=C$ 振動に関して、semicircle 伸縮振動は一つの対称軸を、quadrant 伸縮振動は二つの対称軸を有している振動である。当研究室では、zigzag エッジの sp^2C-H 面内伸縮振動が $3001-3014\text{ cm}^{-1}$ 、armchair エッジが $3060-3097\text{ cm}^{-1}$ 、そのほかのエッジ構造が $3022-3067\text{ cm}^{-1}$ に現れることを報告している[31] (**図 3.2 (3)**)。さらに、 $2923-2935\text{ cm}^{-1}$ 、 $2956-2958\text{ cm}^{-1}$ のピークはそれぞれ sp^3CH_2 と sp^3CH_3 の $C-$

H 伸縮振動であることも報告している[32]。これらのピーク帰属に計算スペクトルを組み合わせることで、IR スペクトルのさらに詳細なピーク帰属が可能である。しかし、IR の計算スペクトルのみでは、実際のスペクトルを再現するのに多種類の分子量の大きな構造が存在する場合、多大な時間とコストを要することが課題である。

ReaxFF を用いた反応分子動力学シミュレーションが近年活用されているが[25, 28, 33-39]、シミュレーションの信頼性を高めるためには他の分析手法と組み合わせることが重要である。特に、IR 分光法は最も有効な手法の一つであり、先行研究でも複数の報告例がある[25, 28]。IR 分析は古くから用いられる手法だが[40-42]、炭素材料をはじめとする複雑なピークの詳細な解釈は困難であった。しかし、計算化学との併用によって PAH や炭素材料に対するスペクトルの理解は深まってきた[25, 27, 28, 31, 43-45]。したがって、ReaxFF による反応機構の計算と IR の計算スペクトルとを組み合わせることが有効であり、さらに実測データとして元素分析や質量分析 (MS)、ラマン分光法、XPS も用いることで、酸化後のピッチの構造を多面的に解析することが可能である (図 3.1 (b))。

本研究では、モデル化合物としてピッチ中に含まれることが報告されているピレンとトリフェニレン、9-メチルアントラセン、フルオレンを選定した。ピレンは zigzag エッジを、トリフェニレンは armchair エッジを有しているため、エッジ構造の比較の観点で選定した。9-メチルアントラセンとフルオレンはいずれも sp^2C-H に比べて反応性が高い sp^3C-H を有しているが、9-メチルアントラセンはメチル基に、フルオレンは五員環に sp^3C-H が含まれている点で異なっており、この違いが酸化反応に与える影響を比較するため選定した。これらサンプルをそれぞれ酸素雰囲気下で加熱することで酸化させ、得られた酸化物の構造解析を行った。

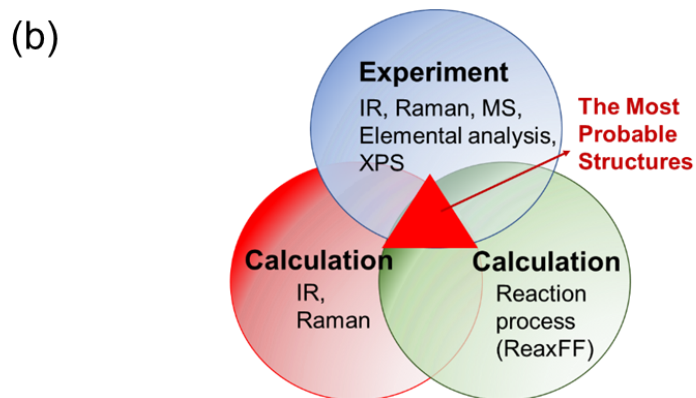
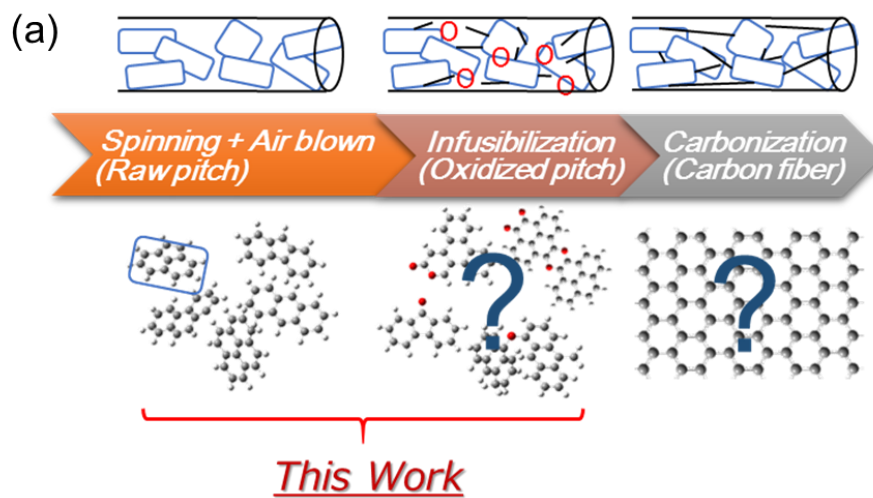
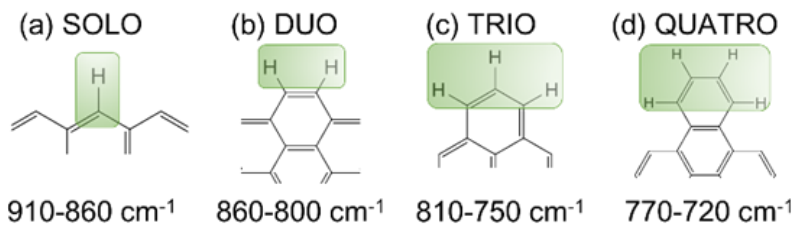
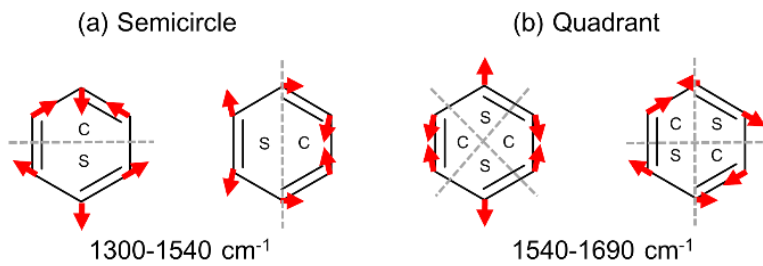


図 3.1 本研究のコンセプト。(a) 等方性ピッチ系炭素繊維の製造工程。(b) 本研究のアプローチ[25]。

(1) Out-of-plane sp^2C-H bending vibration



(2) C=C stretching vibration



(3) In-plane sp^2CH , sp^3CH_2 , and sp^3CH_3 stretching vibration

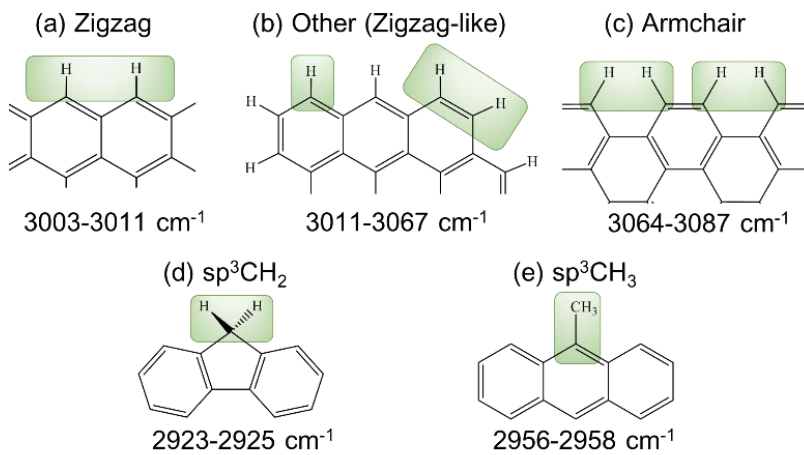


図 3.2 分子間の振動の種類。(1) sp^2C-H 面内変角振動の種類[29]、(2) 炭素間二重結合の種類[30]、(3) sp^2C-H 面内伸縮振動の種類[31, 32]

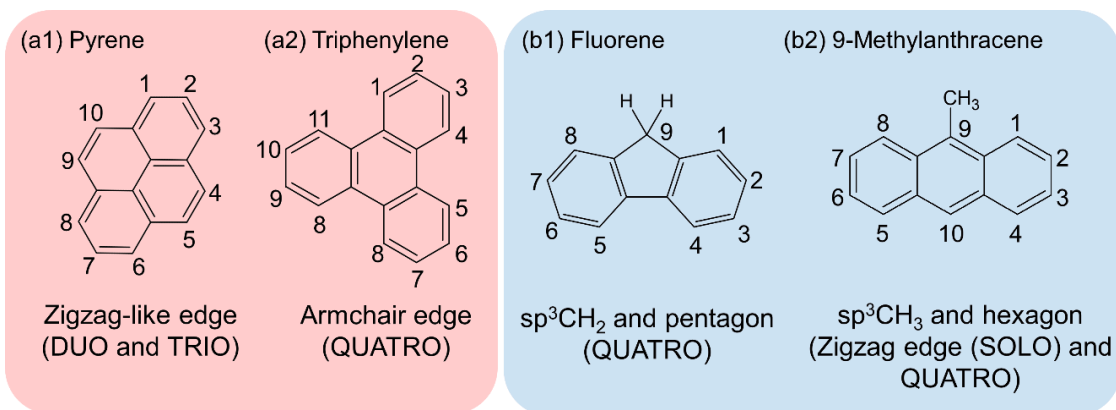


図 3.3 本研究で分析した化合物。(a1) ピレン、(a2) トリフェニレン、(b1) フルオレン、(b2) 9-メチルアントラセン。エッジ構造の比較として、zigzag エッジを持つピレンと armchair エッジを持つトリフェニレンを、 sp^3C の結合状態の比較として、五員環内の sp^3CH_2 を持つフルオレン、メチル基の sp^3CH_3 を持つ 9-メチルアントラセンを選定した。

3.2 実験

3.2.1 サンプル調製

ピッチのモデル化合物として四つの化合物を選定した (図 3.3)。ピレンと 9-メチルアントラセンは和光純薬、フルオレンとトリフェニレンはシグマアルドリッチから購入し、いずれも純度は 98.0%より高い試薬である。各サンプルはガラス管に 0.13 mmol となるように秤量して加え、333-373 K で一時間減圧乾燥した。乾燥後のガラス管に、0.9 atm となるよう酸素を充填した後、封管してアンプル管とした。所定量のサンプルと酸素が導入されたアンプル管は 603 K で四時間加熱し、酸化処理した。得られた酸化物は、未反応の原料を除去するために減圧下で融点での加熱を一時間行った (図 3.4)。

コールタールピッチの酸化条件は機密事項のため開示できないが、ピッチは報告されているコールタールピッチ (軟化点 (SP) = 356 K、キノリン不溶分 (QI) = 0.0 wt%、キノリン可溶分-ベンゼン不溶分 (QS-BI) = 15.1 wt%) と同等であり [15]、SP=355 K、QI=0.0 wt%、QS-BI = 18.3 wt% [46]、ベンゼン不溶分 (BI) = 18.1 wt% およびキノリン不溶分 (QI) = 0.0 wt% [47]) であった。ピッチの酸化は、従来の開放型反応器を用い、空気気流条件下で行った。酸化ピッチの特性は、報告されている酸化ピッチ (QI=44.2 wt%、QS-BI=12.7 wt% [46]、SP = 575 K、BI = 86.8 wt%、QI = 38.1 wt% [47]) に近いものであった。

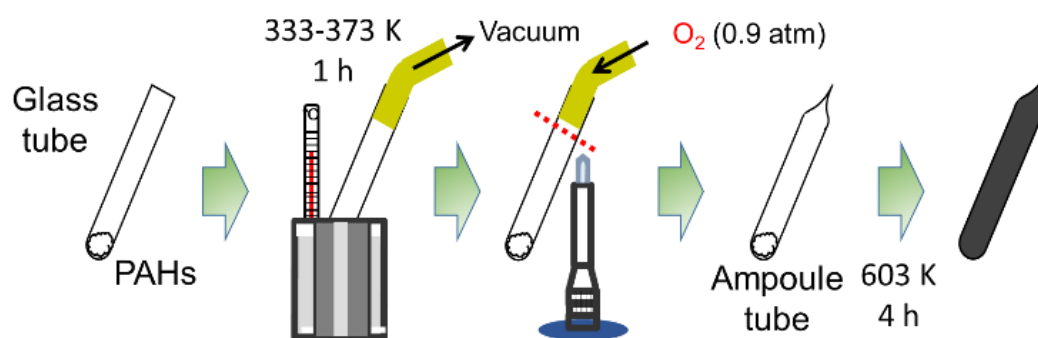


図 3.4 サンプルの調製方法

3.2.2 分析手法

原料の PAHs や酸化後の PAHs、エアブロン前後のピッチ、不融化後のピッチは、元素分析 (CE-440F, Exeter Analytical, Inc.) と拡散反射フーリエ変換赤外分光法 (DRIFTS) (FT/IR-4200, JASCO Corp.)、ラマン分光法 (NRS-2100, JASCO Corp.)、XPS (Mg at 10 mA and 10 kV and pass energy of 40 eV, Axis Ultra D1d, Shimadzu Corp.)、MS (Exactive, Thermo Fisher Scientific Inc.) を用いて分析した。元素分析は燃焼法とし、試料を完全燃焼させて得られる二酸化炭素 (CO₂)、水 (H₂O) を定量することで、試料中の炭素 (C)、水素 (H) の重量比を求めた。また、分析する試料の重量と完全燃焼によって得られたガスとの差分から C や H に分類できないものは酸素 (O) とした。DRIFT スペクトルの標準物質として、ピレン-4,5-ジオン (純度: 不明 (N.A.)) とビジベンソフラン (N.A.) を Sigma-Aldrich Co. から、クマリン (>99.0%) と 9,10-アントラキノン (>96.0%)、9-フルオレノン (>98.0%) は東京化成工業株式会社から購入した。

酸化後の PAHs の推定構造の妥当性を評価する指標として、式 3.1 に示すように、MS スペクトルと DRIFT スペクトルから評価される推定構造の妥当性指標 (V. I.) をそれぞれ用いて数値化した。MS で分子量が得られた推定構造の妥当性指標を 100 とし、MS で分子量が得られなかった推定構造の妥当性指標を 0 とした。また、DRIFT スペクトルに関して、酸化 PAHs のピーク位置とほぼ一致する推定構造の妥当性指標を 100、一致しない場合の推定構造の妥当性指標を 0 とした。なお、酸化 PAHs のピーク位置と部分的に一致する推定構造は妥当性指標を 50 とした。

$$(V.I.) = \frac{(MS) \times (DRIFT)}{100} \dots (3.1)$$

3.2.3 計算条件

3.2.3.1 IR とラマン、XPS スペクトル

原料の PAHs とそれらの酸化物の推定構造について構造最適化計算と、振動数計算、軌道エネルギー計算を行った。計算ソフトウェアとして Gaussian09 を、密度汎関数には B3LYP を、基底関数には 6-31g(d) を用いており、計算の集束条件を厳しくするために $\text{integral=grid=ultrafine}$ を計算条件に加えた[43, 44, 48-50]。得られた計算 IR スペクトルの FWHM は 15 cm^{-1} とした。また、計算値と実測値の誤差を調整するために二つのスケーリングファクターで補正した。第一スケーリングファクターは 700-1000、1000-1800、2600-3500 cm^{-1} の領域においてそれぞれ 1.057、0.96、0.796 とし横軸に乗じた。得られた計算 IR スペクトルに対して、さらに第二スケーリングファクターとして、700-1000、1000-1800、2600-3500 cm^{-1} の領域においてそれぞれ 60、6、502 を横軸に足した。

3.2.3.2 ReaxFF

本研究では ReaxFF (ADF Modeling Suite released in 2016) を用いて反応機構のシミュレーションを実施した。原料の PAHs の酸化反応では、30 個の原料分子と 150 個の酸素分子を $2.5 \times 2.5 \times 2.5\text{ nm}^3$ の系にランダムに配置し、力場には「CHO.ff」を、方法は「Velocity Verlet+Berendsen」を用いて[46]、1000-2000 K で加熱した。架橋反応では、ピレンとトリフェニレン、フルオレン、9-メチルアントラセンの推定酸化構造 15 分子を $2.5 \times 2.5 \times 2.5\text{ nm}^3$ の系にランダムに配置し、力場には「dispersion/CHONSSi-lg.ff」を、方法は「Velocity Verlet+Berendsen」を用いて[51]、2500-2700 K で加熱した。前駆体構造によって反応性が異なるため、加熱温度は適宜変更した。

ピッチのモデル構造として、ピレン、トリフェニレン、フルオレン、9-メチルアントラセン、フルオランテン、ベンゾピレン、ペリレン、ジベンゾ[a,e]ピレン、ジベンゾ[a,h]ピレンの 9 種類の PAHs の混合物の酸化反応では、 $2.8 \times 2.8 \times 2.8\text{ nm}^3$ に 180 個の酸素分子をランダムに配置し、力場には「CHO.ff」を、方法は「Velocity Verlet+Berendsen」を用いて、2000 K で加熱した。この計算は初期配置をランダム変更して 2 回行った。架橋反応では、ピレン、トリフェニレン、フルオレン、9-メチルアントラセン以外の PAH の推定酸化構造 15 分子を $2.5 \times 2.5 \times 2.5\text{ nm}^3$ の系にランダムに配置し、力場には「dispersion/CHONSSi-lg.ff」を、方法は「Velocity Verlet+Berendsen」を用いて 2500 K で加熱した。

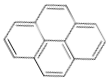




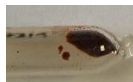
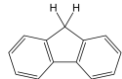


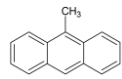


3.3 結果と考察

3.3.1 元素分析とラマンスペクトル

酸化前後の PAHs の元素分析の結果と外観を表 3.1 に示す。ピレンを 603 K で酸化した結果、水素の組成は 9.9 から 7.7 に減少し、酸素は 0.1 から 3.7 に増加した。トリフェニレンを酸化すると、水素は 11.9 から 11.8 とごくわずかに減少した。酸素数は 0.1 から 0.6 に増加した。これらの結果から、zigzag エッジを持つピレンの酸化度は armchair エッジを持つトリフェニレンよりも高いことが示された。この反応性の傾向は、Mulliken 電荷によって説明できる (図 3.6)。例えば、トリフェニレンの 3 位と 4 位の Mulliken 電荷は -0.132 と -0.202 であった。これはそれぞれ炭素原子上の電子 6.132 個と 6.202 個に相当する。一方ピレンの 1 位と 10 位の Mulliken 電荷は -0.226 と -0.195 であった。このように、ピレンの zigzag エッジの反応性が高いことは、トリフェニレンの armchair エッジに比べて電子密度が高いことから説明される。ピレンの高い酸化反応性は、ラマンスペクトルによっても確認された (図 3.7)。他の酸化化合物のラマンスペクトルとは異なり、酸化ピレンのスペクトルには 1374 cm^{-1} と 1597 cm^{-1} にそれぞれ D バンドと G バンドの明確なピークを示した。ラマン分光法では、格子振動による分極率変化を検出するため、サンプルの分子構造の対称性が強度に大きく影響する。したがって、酸化後のピレンは他サンプルに比べて対称性が高いと解釈でき、これは酸化反応による架橋構造の発達を示唆する。これらの結果から、ピレンはトリフェニレンよりも酸化反応性が高く、さらに架橋構造も発達していると推定される。

フルオレンを 603 K で酸化すると、フルオレン中の水素の数は 10.0 から 7.5 に減少し、酸素の数は 0 から 0.6 に増加した。9-メチルアントラセンを酸化すると、水素の数は 12.1 から 10.4 に減少し、酸素数は 0 から 1.2 に増加した。五員環中の sp^3CH_2 を有するフルオレンの酸化反応性よりも、六員環に結合する sp^3CH_3 を有する 9-メチルアントラセンの酸化反応性の方が高かった。9-メチルアントラセンの酸化反応性の高さは、Mulliken 電荷計算の結果、9-メチルアントラセンの sp^3C の電子密度 (Mulliken 電荷: 0.54) がフルオレンの sp^3C (0.42) よりも高いことで一部説明できる (図 3.6)。

表 3.1 酸化前後の PAHs の組成と外観

Structure and name of precursor	Appearance and composition	
	As- received ^{*2}	Oxidized at 603 K ^{*3}
 Pyrene $C_{16}H_{10}^{*1}$	 Yellow $C_{16}H_{9.9}O_{0.1}$	 Black $C_{16}H_{7.7}O_{3.7}$
 Triphenylene $C_{18}H_{12}^{*1}$	 White $C_{18}H_{11.9}O_{0.1}$	 Black $C_{18}H_{11.8}O_{0.6}$
 Fluorene $C_{13}H_{10}^{*1}$	 White $C_{13}H_{10.0}O_{0.0}$	 Black $C_{13}H_{7.5}O_{0.6}$
 9-Methyl anthracene $C_{15}H_{12}^{*1}$	 Yellow $C_{15}H_{12.1}O_{0.0}$	 Black $C_{15}H_{10.4}O_{1.2}$

*¹ Values calculated from chemical structures.

*² Samples in vials.

*³ Samples in ampoule tubes.

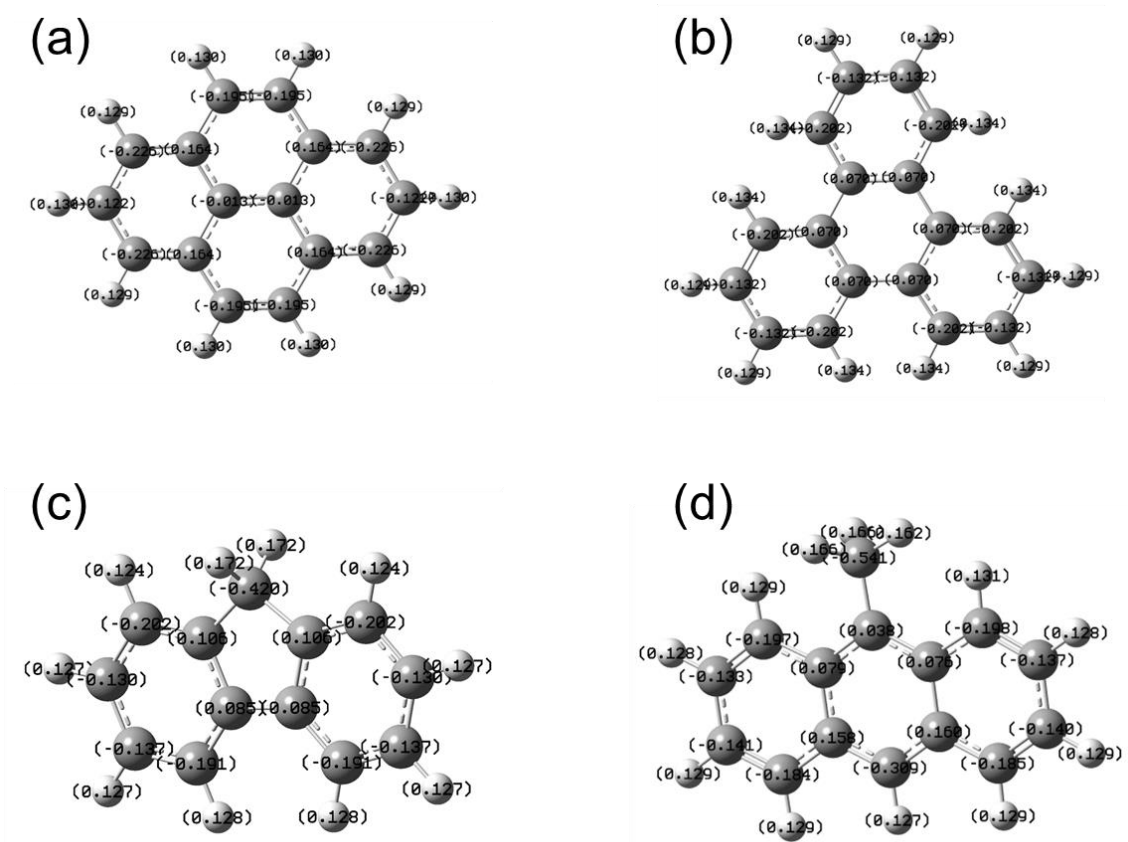


図 3.5 本研究で使用了した PAHs の電荷分布。(a) ピレン、(b) トリフェニレン、(c) フルオレン、(d) 9-メチルアントラセン。括弧内は Mulliken 電荷を記載

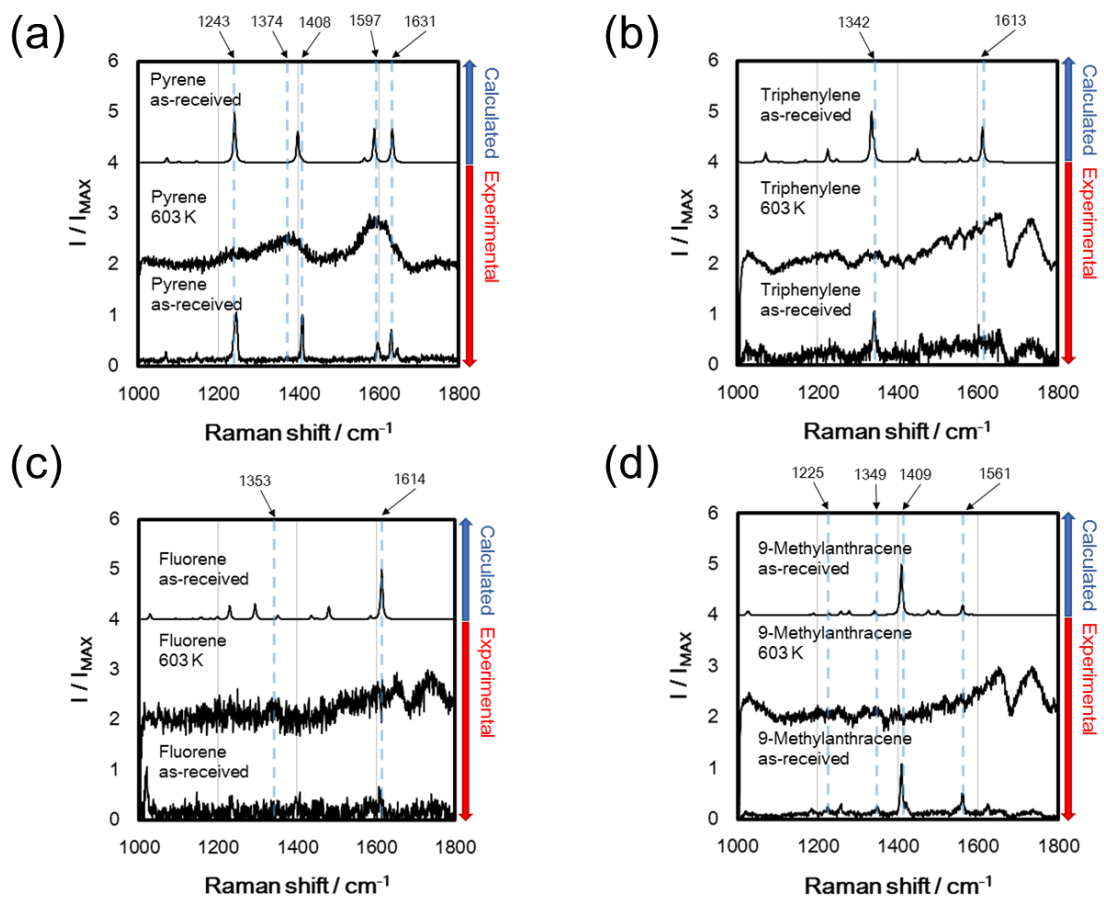


図 3.6 酸化前後の PAHs のラマンスペクトルと計算スペクトル。(a) ピレン、(b) トリフェニレン、(c) フルオレン、(d) 9-メチルアントラセン。

3.2.2 DRIFT と MS、XPS

図 3.7 にピレン、603 K で酸化したピレン、およびピレン-4,5-ジオンの DRIFT スペクトルを示した。酸化ピレンにはピレンジオンが含まれる可能性があるため、酸化ピレン-4,5-ジオンの実験スペクトルも示した。MS 分析の結果として推定された構造は、図 3.7 と表 3.2 の右側に示されている。図 3.7 (a) において、ピレンは DUO や TRIO に由来するピークを示した (711 , 742 , 841 cm^{-1})。 742 cm^{-1} のピークは、隣接するキノン (ピレンジオン)、エーテル (PY1-PY4)、ラクトン (PY5 と PY6) の存在によって 760 cm^{-1} にシフトした。 742 cm^{-1} から 730 - 737 cm^{-1} にシフトしたピークは、おそらくラクトン (PY5 と PY6) の生成によるもので、MS でも確認された (表 3.2)。 図 3.7 (b) では、酸化後のピレンの実測スペクトルが、この領域にブロードなピークを示した。 1278 - 1431 cm^{-1} のピークは、C=C の semicircle 伸縮と C-O-C に関連するピークに対応する。C-O-C の存在は、O1s XPS スペクトルでも確認された (図 3.8 (b))。O1s スペクトルにおけるラクトン由来の C-O-C は 25%であり、分子間架橋由来の C-O-C は 37%であった。 1000 - 1100 cm^{-1} のピークは、エーテルと面内 $\text{sp}^2\text{C-H}$ 変角振動に対応する (図 3.7 (b))。 1602 - 1650 cm^{-1} のピークは、ピレンの C=C の quadrant 伸縮に対応する。 1673 および 1718 - 1766 cm^{-1} のピークは、それぞれキノンおよびラクトンの C=O に対応する。特にラクトンの C=O に由来するピークは水素結合の影響を受けており、二分子間の水素結合により 1766 (PY5) から 1747 cm^{-1} (PY6) にシフトしている。さらに水素結合は、後述の図 3.9 (b) でクマリンの実測ピークを 1718 cm^{-1} にシフトさせた。 図 3.7 (c) では、 $\text{sp}^2\text{C-H}$ 伸縮振動に由来するピレンの実測ピークが、酸化後に 3014 cm^{-1} と 3074 cm^{-1} の 2 つのピークに分裂した。より高い波数 (3074 cm^{-1}) へのシフトは、計算で確認されたように、エーテル (PY1-PY4) と水素結合を持つラクトン (PY6) が形成されたためと考えられる。

表 3.2 に DRIFT スペクトルと MS の類似性の比較から得られた酸化ピレンの推定構造の妥当性を示した。MS の結果、前駆体を除き、表 3.2 に示した構造がすべて検出された。酸化後に推定された構造のうち、ほとんどの構造の計算 IR スペクトルは、実測 DRIFT スペクトルと類似していた。これらの結果は、キノン、ラクトン、エーテルが生成物である可能性を示している。ピレンが酸化され、酸化によりピレン-4,5-ジオンが生成することが報告されており [52-54]、本結果とも整合する。したがって、酸化後は、ピレン-4,5-ジオン、PY5 (ラクトン)、PY6 (水素結合を有するラクトン)、PY1-PY4 (エーテル) が生成すると考えられる。

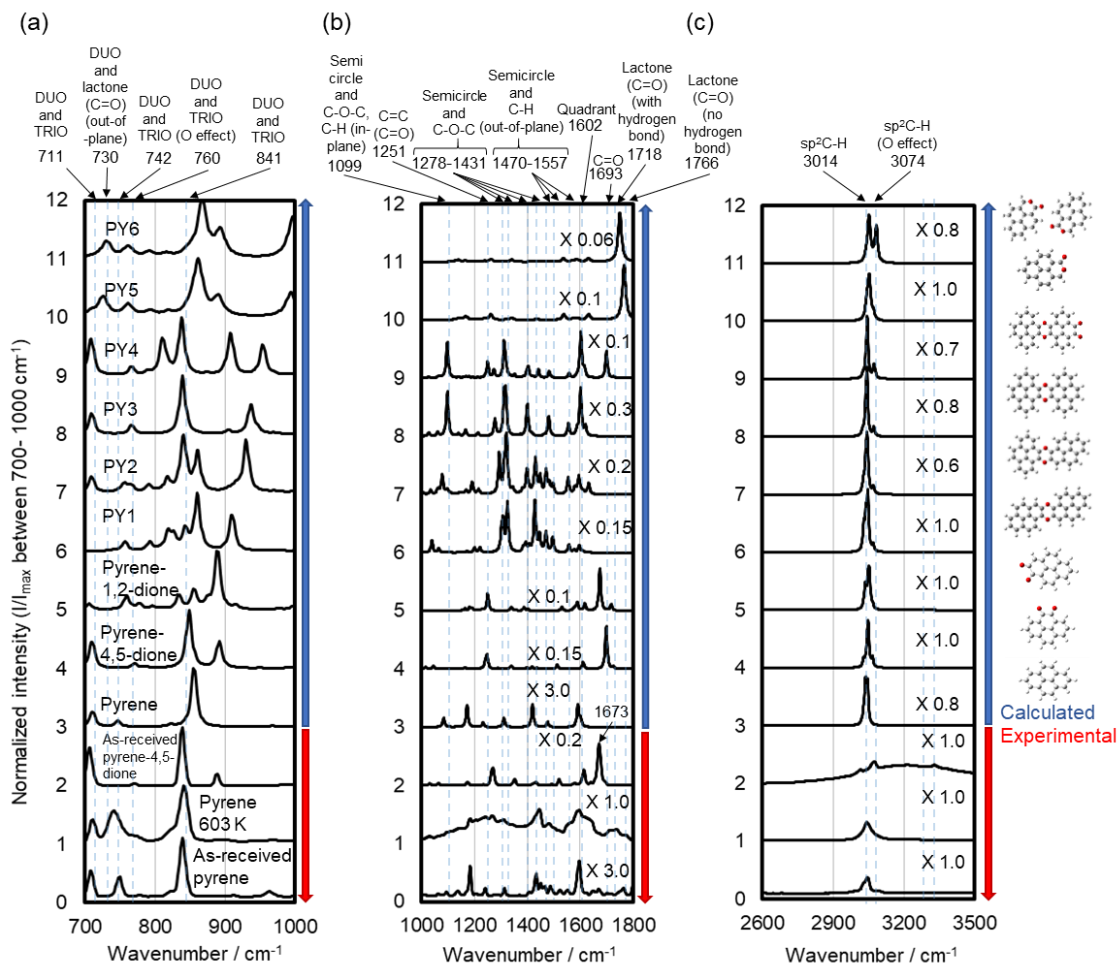
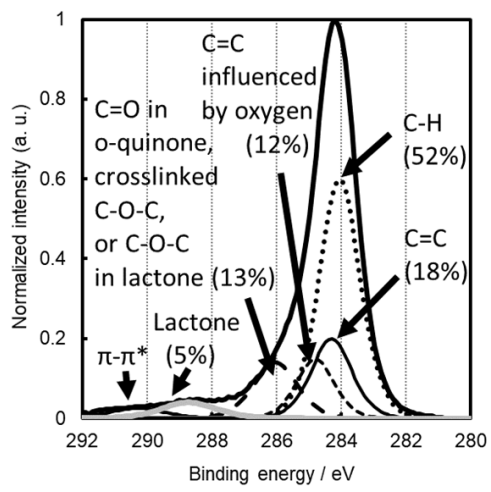


図 3.7 酸化前後のピレンの DRIFT スペクトルと計算スペクトル。(a) 700-1000 cm^{-1} 、(b) 1000-1800 cm^{-1} 、(c) 2600-3500 cm^{-1} 。計算スペクトルの各モデル構造の名称は図中 (a) と表 3.2 に記載。標準試料としてピレン-4,5-ジオンの DRIFT スペクトルも図示。

(a) C1s



(b) O1s

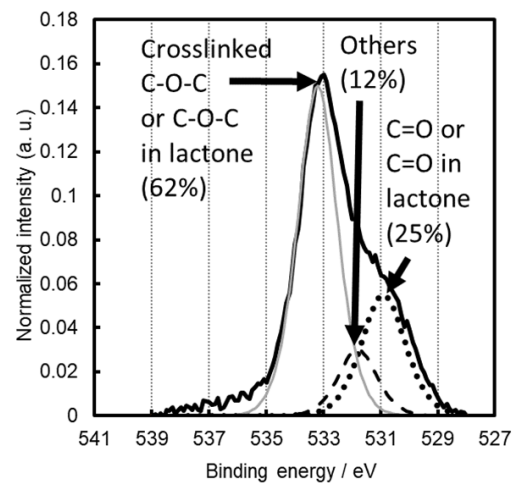
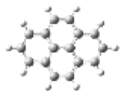
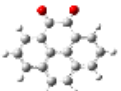
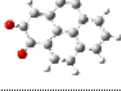
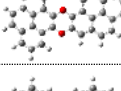
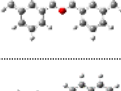
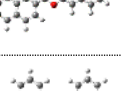
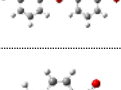
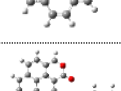
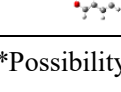


図 3.8 酸化後のピレンの XPS スペクトル。(a) C1s、(b) O1s

表 3.2 MS と DRIFT から推定されるピレンの酸化物の構造。推定構造の白が水素原子、灰色が炭素原子、赤が酸素原子を示す。

Estimated structure	Name of structure	Possibility of the presence of structure/%*		
		MS	DRIFT	Total
	Pyrene	0	0	0
	Pyrene-4,5-dione	100	100	100
	Pyrene-1,2-dione	100	0	0
	PY1	100	50	50
	PY2	100	50	50
	PY3	100	50	50
	PY4	100	50	50
	PY5	100	50	50
	PY6	100	50	50

*Possibility of detected molecular weight by MS was written as 100%, whereas that of undetected molecular weight by MS was written as 0%. In case of no similarity between experimental and calculated DRIFT spectra, the possibility was written as 0%. In case of some similarities, the possibility was written as 50%. In case of high similarity for especially characteristic peaks, the possibility was written as 100%. Total possibility was obtained by multiplying possibilities of MS and DRIFT.

図 3.9 にトリフェニレン、603 K で酸化したトリフェニレン、およびラクトン構造を有する標準物質としてクマリンの DRIFT スペクトルを示した。図 3.9 (a) より、トリフェニレンは、QUATRO (741 cm^{-1}) に由来するピークを示した。酸化されたトリフェニレンのスペクトルでは、 717 と 746 、 763 、 816 cm^{-1} に新しいピークが現れた。ラクトン (TR1 および TR2) とエーテル (TR4) の存在により、 741 cm^{-1} の QUATRO のピークの FWHM が大きくなったことを示唆する。酸化トリフェニレンの実測スペクトルに現れた 717 cm^{-1} のピークは、計算結果 (TR1 および TR2) によるとラクトンに由来すると考えられる。 746 cm^{-1} のピークはキノン (TR3) またはエーテル (TR4) の存在によるものと考えられるが、MS の結果からはキノンは検出されなかった。 763 cm^{-1} のピークはラクトン (TR1 および TR2) とおそらくエーテル (TR4) に起因することが計算スペクトルから推定された。また、 816 cm^{-1} のピークはラクトン (TR1 および TR2) とエーテル (TR4) の存在に起因する。 1299 cm^{-1} のピークは C-O-C の影響を受けた semicircle 伸縮によるものだが、酸化後のトリフェニレンのスペクトルでは明確なピークを示さなかった (図 3.9 (b))。一方、O1s XPS スペクトルでは C-O-C に由来するピークを検出した (図 3.10 (b))。酸化後のトリフェニレンの架橋構造由来の C-O-C の割合はピレンよりも少なく、5%程度であった (図 3.10 (b))。 1430 および 1490 cm^{-1} のトリフェニレンのピークは、面内 $\text{sp}^2\text{C-H}$ 変角振動と C=C の semicircle 伸縮に対応している (図 3.9 (b))。 1430 cm^{-1} のピークは、酸素含有官能基の存在下で 1400 および 1452 cm^{-1} にシフトした。一方、 1490 cm^{-1} のピークは、酸素含有官能基の存在下で明確なシフトを示さなかった。トリフェニレンの酸化後、quadrant 伸縮に対応する 1604 cm^{-1} のトリフェニレンのピークの強度が増加したが、これはラクトン (TR2) やキノン (TR3) などの酸素含有官能基が quadrant 伸縮の強度に影響するためである[55]。ラクトンの C=O に由来するピークは水素結合の影響を受け、ピレン (図 3.9 (b)) と同様に 1766 cm^{-1} から 1718 cm^{-1} にシフトした (図 3.10 (b))。ラクトンの水素結合によるピークの負のシフトは報告されており、本結果と整合する[55]。図 3.10 (c) では、トリフェニレンの酸化前後でピーク形状に大きな違いはなく、それぞれ 3042 と 3079 cm^{-1} に armchair エッジに由来するピークが検出された。

表 3.3 は、DRIFT スペクトルと MS の類似性の比較から得られた酸化トリフェニレンの推定構造の妥当性を示した。トリフェニレンは、ピレンと比較して Clar's 則の観点から安定である 3 つの孤立したベンゼン環を持っているため[56]、酸化されにくいと考えられる。ここまでの結果から、キノン (TR3) は検出されなかったが、ラクトン (TR1 と TR2) とエーテル (TR4) が生成したと考えられる。また、酸化によってラクトンが形成され、水素結合の影響を受け、ピークシフトを生じた (TR2)。TR2 は、酸化トリフェニレンで最も可能性の高い構造の 1 つである。また、エーテルで架橋された二量体 (TR4) も妥当性は高く、妥当性指標は 50%であった。トリフェニレン-2,3-ジオン (TR3) は検出されておらず、これは後述の ReaxFF の結果として説明されるが、架橋構造 (TR4) はトリフェニレン-2,3-ジオン (TR3) を介して形成されるためと考えられる。

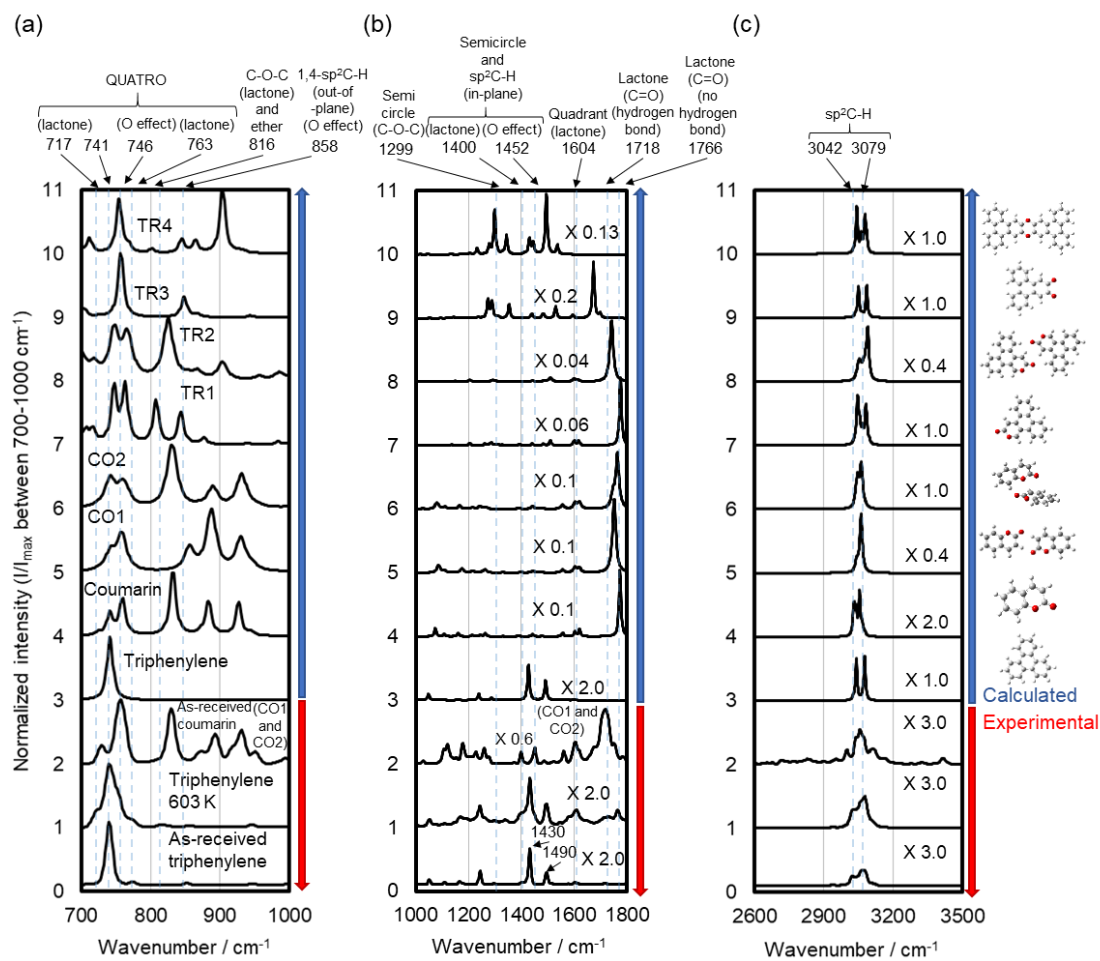
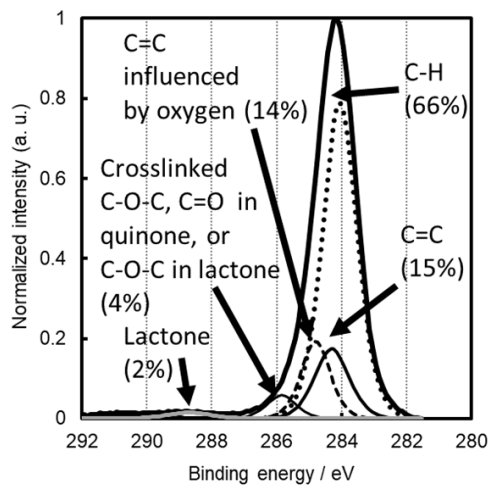


図 3.9 酸化前後のトリフェニレンの DRIFT スペクトルと計算スペクトル。(a) 700-1000 cm^{-1} 、(b) 1000-1800 cm^{-1} 、(c) 2600-3500 cm^{-1} 。計算スペクトルの各モデル構造の名称は図中 (a) と表 3.3 に記載。標準試料としてクマリンの DRIFT スペクトルも図示。

(a) C1s



(b) O1s

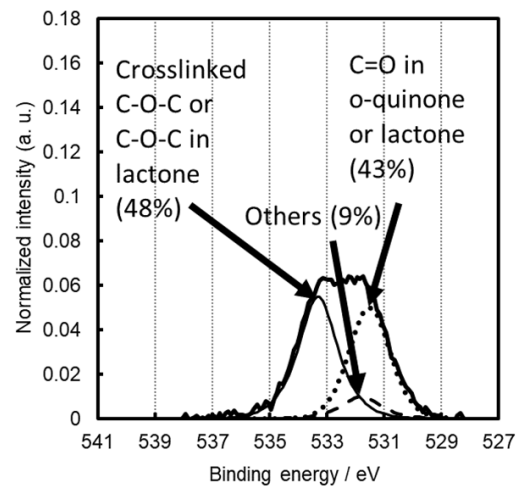
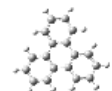
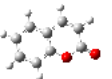
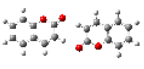
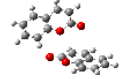
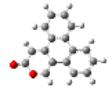
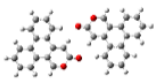
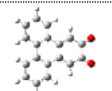
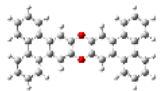


図 3.10 酸化後のトリフェニレンの XPS スペクトル。(a) C1s、(b) O1s

表 3.3 MS と DRIFT から推定されるトリフェニレンの酸化物の構造。推定構造の白が水素原子、灰色が炭素原子、赤が酸素原子を示す。

Estimated structure	Name of structure	Possibility of the presence of structure/%*		
		MS	DRIFT	Total
	Triphenylene	0	0	0
	Coumarin	0	100	0
	CO1	0	100	0
	CO2	0	100	0
	TR1	100	50	50
	TR2	100	100	100
	TR3	0	50	0
	TR4	100	50	50

*Possibility of detected molecular weight was written as 100%, whereas that of undetected molecular weight was written as 0% for MS. In case of no similarity between experimental and calculated DRIFT spectra, the possibility was written as 0%. In case of some similarity, the possibility was written as 50%. In case of high similarity for especially characteristic peaks, the possibility was written as 100%. Total possibility was obtained by multiplying possibilities of MS and DRIFT.

図 3.11 にはフルオレンと 603 K で酸化したフルオレン、標準物質としてキノンを有する 9-フルオレノン、フラン環を有するジベンゾフランの DRIFT スペクトルを示した。図 3.11 中の計算スペクトルの右側の構造は、MS の結果から酸化されたフルオレンに存在すると予想される構造である。図 3.11 (a) では、酸化後のフルオレンの実測スペクトルから、 917 cm^{-1} に C=O (フルオレノン) と C=C が混在した振動ピークが検出されたが、QUATRO (739 cm^{-1}) に由来するピークも検出された。したがって、QUATRO の位置の酸化ではなく、五員環の $\text{sp}^3\text{C-H}$ が主に酸化されて C=O に置き換えられたと考えられる。また、603 K で酸化されたフルオレンのスペクトルは、9-フルオレノンのスペクトルとほぼ一致した。図 3.11 (b) では、酸化後に C=O と $\text{sp}^2\text{C-H}$ の混合振動の強度 (1191 cm^{-1}) が減少し、 1714 cm^{-1} に 9-フルオレノンのような C=O に由来するピークが現れた。また、O1s XPS スペクトルを解析すると、C=Oに加えて C-O-C の形成も観察された (図 3.12 (b))。フルオレン分子間の架橋に起因する C-O-C の割合は 37%であった。酸化後にフルオレン外観の色が白から黒に変化したことから、架橋構造の存在が示唆される (表 3.4)。フルオレンの sp^3CH_2 に由来するピーク (2921 cm^{-1}) は酸化後にほとんど消失したが (図 3.12 (c))、他のピークの形状に大きな変化は確認されず、 sp^3CH_2 以外の構造は酸化後も概ね同等であると考えられる。

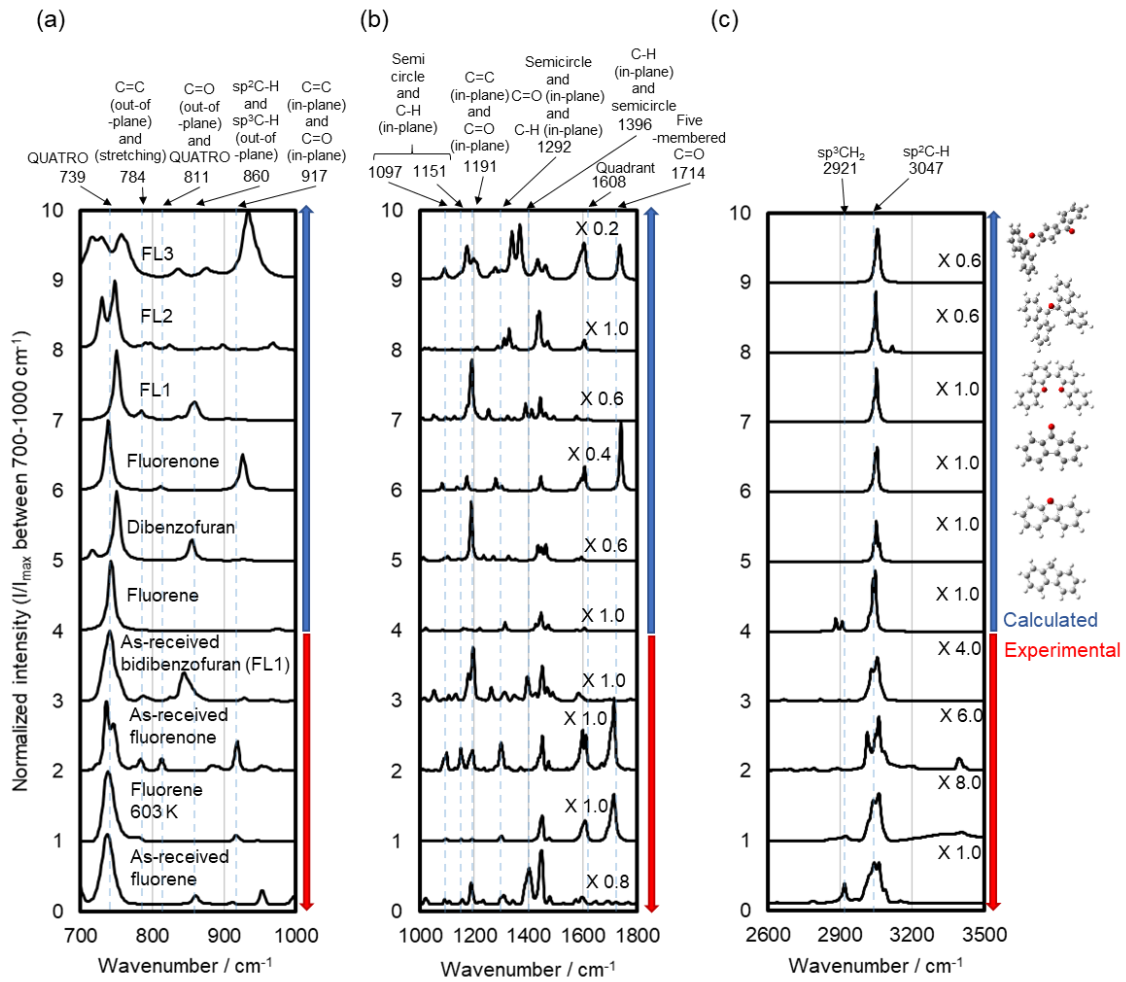
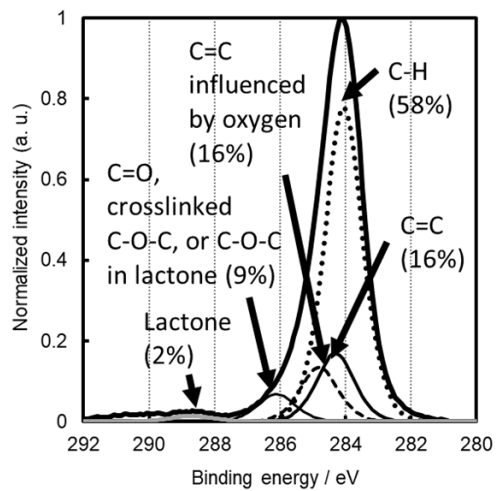


図 3.11 酸化前後のフルオレンの DRIFT スペクトルと計算スペクトル。(a) 700-1000 cm^{-1} 、(b) 1000-1800 cm^{-1} 、(c) 2600-3500 cm^{-1} 。計算スペクトルの各モデル構造の名称は図中 (a) と表 3.4 に記載。標準試料としてフルオレノンとジベンゾフランの DRIFT スペクトルも図示。

(a) C1s



(b) O1s

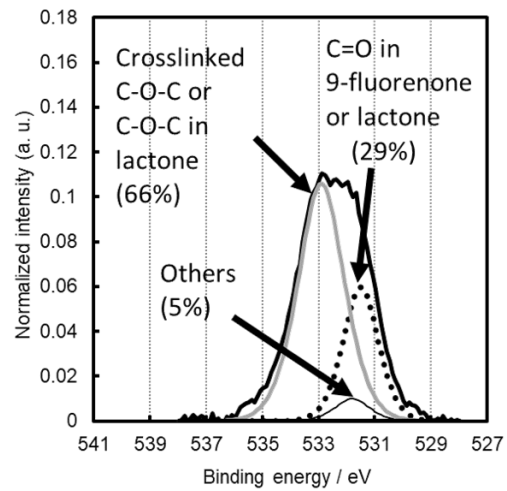
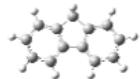
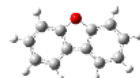
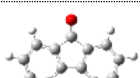
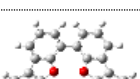
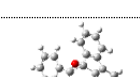



図 3.12 酸化後のフルオレンの XPS スペクトル。(a) C1s、(b) O1s

表 3.4 MS と DRIFT から推定されるフルオレンの酸化物の構造。推定構造の白が水素原子、灰色が炭素原子、赤が酸素原子を示す。

Estimated structure	Name of structure	Possibility of the presence of structure/%*		
		MS	DRIFT	Total
	Fluorene	0	0	0
	Dibenzofuran	0	0	0
	Fluorenone	100	100	100
	FL1	0	0	0
	FL2	0	0	0
	FL3	0	100	0

*Possibility of detected molecular weight was written as 100%, whereas that of undetected molecular weight was written as 0% for MS. In case of no similarity between experimental and calculated DRIFT spectra, the possibility was written as 0%, whereas in case of high similarity for especially characteristic peaks, the possibility was written as 100%. Total possibility was obtained by multiplying possibilities of MS and DRIFT.

図 3.13 には、9-メチルアントラセンと 603 K で酸化した 9-メチルアントラセン、標準物質としてキノンを有している 9,10-アントラキノンの DRIFT スペクトルを示した。図 3.13 (a) では、QUATRO に由来するピークが、アルデヒド (ME1) や架橋構造由来の C-O-C (ME4) などの酸素含有官能基の存在の影響により、 730 cm^{-1} から 758 cm^{-1} にシフトすることを確認した。さらに、 885 cm^{-1} の SOLO の強度は酸化後に減少しており、10 位の炭素原子が酸化されたことを示す。図 3.13 (b) では、 1670 cm^{-1} のピークは C=O に由来し、C=O の存在 (1594 cm^{-1}) の影響を受けた C=C の quadrant 伸縮ピークの強度が増加した。 $1284\text{-}1315\text{ cm}^{-1}$ に観測された複数のピークには C=C の semicircle 伸縮が含まれており、これはキノン中のエーテルや C=O の影響を受けていることが計算スペクトルから示された。アントラセンやエチルアントラセンの酸化によるアントラキノンの形成が報告されている[56-60]。ここまでの結果を踏まえると、酸化後の 9-メチルアントラセンのピーク変化はアントラキノンの形成が主要因と考えられる。O1s XPS スペクトルの解析をすると、C=O に加えて架橋構造由来の C-O-C のピークが検出され、酸素官能基の 50%程度が架橋構造由来の C-O-C であった (図 3.14 (b))。図 3.13 (c) では、 sp^3CH_3 の対称および非対称伸縮振動に由来するピーク (2879 および 2938 cm^{-1}) の強度が酸化後に減少した。以上の結果から、 $\text{sp}^3\text{C-H}$ がエーテルや C=O に置換されたと考えられる。表 3.5 には、DRIFT スペクトルと MS の結果から推定される酸化後の 9-メチルアントラセンの構造と妥当性指標を示した。酸化物に含まれる構造として、最も可能性の高いのはアントラキノンや ME2、ME4 であるが、表 3.5 に示されている他の構造も MS の結果からは存在する可能性がある。

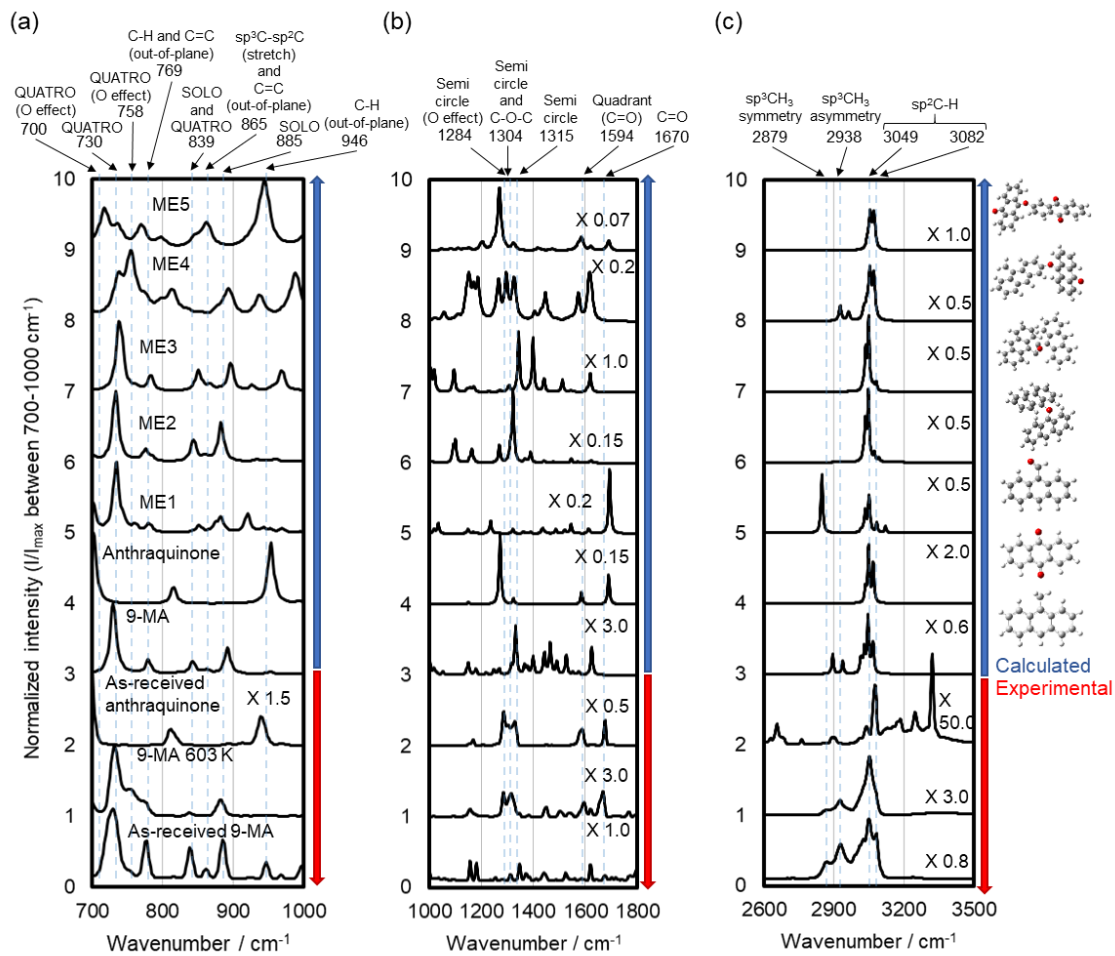
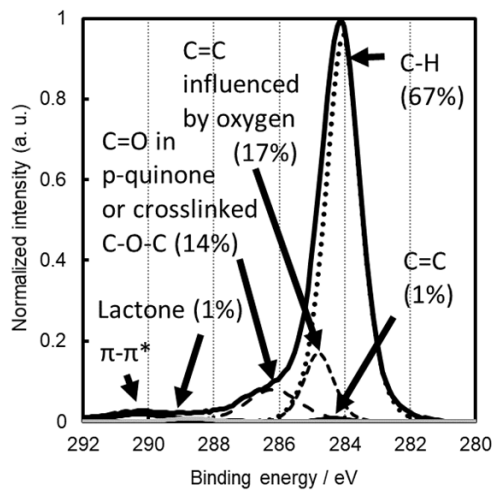


図 3.13 酸化前後の 9-メチルアントラセンの DRIFT スペクトルと計算スペクトル。(a) 700-1000 cm⁻¹、(b) 1000-1800 cm⁻¹、(c) 2600-3500 cm⁻¹。計算スペクトルの各モデル構造の名称は図中 (a) と表 3.5 に記載。標準試料としてアントラキノンの DRIFT スペクトルも図示。

(a) C1s



(b) O1s

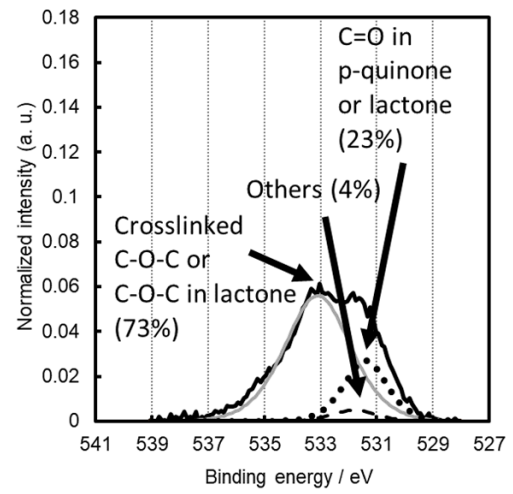
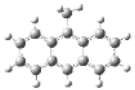
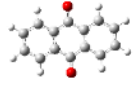
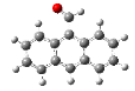
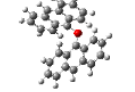
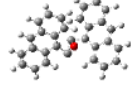
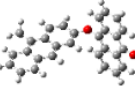
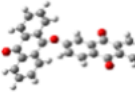


図 3.14 酸化後の 9-メチルアントラセンの XPS スペクトル。(a) C1s、(b) O1s

表 3.5 MS と DRIFT から推定される 9-メチルアントラセンの酸化物の構造。推定構造の白が水素原子、灰色が炭素原子、赤が酸素原子を示す。

Estimated structure	Name of structure	Possibility of the presence of structure/%*		
		MS	DRIFT	Total
	9-Methylanthracene	100	0	0
	Anthraquinone	100	100	100
	ME1	100	50	50
	ME2	100	100	100
	ME3	100	0	0
	ME4	100	100	100
	ME5	100	50	50

*Possibility of detected molecular weight was written as 100%, whereas that of undetected molecular weight was written as 0% for MS. In case of no similarity between experimental and calculated DRIFT spectra, the possibility was written as 0%. In case of some similarity, the possibility was written as 50%. In case of high similarity for especially characteristic peaks, the possibility was written as 100%. Total possibility was obtained by multiplying possibilities of MS and DRIFT.

図 3.15 には 4 種類の PAHs (ピレンやトリフェニレン、フルオレン、9-メチルアントラセン) とそれらの酸化物の合成 DRIFT スペクトルを示した。各酸化物のスペクトルの合成比率は、ピレンとトリフェニレン、フルオレン、9-メチルアントラセンがそれぞれ、50 : 5 : 12 : 400 とした。また、エアブロン前後のピッチの DRIFT スペクトルと、比較のために不融化ピッチの DRIFT スペクトルも示した。これらの酸化前後の PAHs の合成スペクトルは、実際のピッチのスペクトルを解析するために算出した。図 3.15 (a) では、4 種類の酸化後の PAHs の合成スペクトルのピーク位置と不融化ピッチのスペクトルは、TRIO と QUATRO を除いて概ね一致した。PAHs の合成スペクトルでは QUATRO に由来するピークが検出されたが、不融化ピッチからは QUATRO のピークは検出されなかった。この理由としては、ピッチ中の QUATRO の位置には一般的にメチル基をはじめとするアルキル鎖が存在することが挙げられる[28, 60]。さらに別の理由として、ペリレンやペロピレンなどの QUATRO を含まない、あるいはフルオランテンやベンゾピレン、ジベンゾピレンなどの QUATRO が少ない化合物がピッチに存在することが報告されており[20-24, 61]、これらの化合物の存在により QUATRO のピーク強度が低下したことも要因として考えられる。図 3.15 (b) では、不融化ピッチのスペクトル中にラクトンと五員環の C=O に由来する実測ピーク ($1714\text{-}1766\text{ cm}^{-1}$) とエーテルに由来する実測ピーク (1099 cm^{-1}) が検出された。O1s XPS スペクトルの結果もこれらの結果と整合しており、酸化ピッチ中の架橋構造に由来する C-O-C の割合は 17%であった (図 3.16 (b))。図 3.15 (c) では、PAH の合成スペクトルで 2879 、 2921 、および 2938 cm^{-1} の $\text{sp}^3\text{C-H}$ に由来するピークが観察されたが、不融化ピッチや酸化後の PAH の合成スペクトルではピーク強度は低下した。一方で、酸素含有官能基の影響を受けた $\text{sp}^2\text{C-H}$ に由来するピークが 3074 cm^{-1} に現れた。これは zigzag 状のエッジにキノンが形成されたことに対応する (図 3.7 (c))。不融化ピッチは $3208\text{-}3644\text{ cm}^{-1}$ にピークを示しており、 3644 cm^{-1} のピークは水素結合のない OH 基であることが知られているが[62]、 $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ のブロードな領域のピークは水素結合を伴う OH 基または吸着水のいずれかである。

図 3.15 (b)、(c) の結果は、 $\text{sp}^3\text{C-H}$ が酸化され、主に五員環の C=O やラクトンが形成されたことを示している。不融化ピッチのスペクトルのピーク位置のほとんどは QUATRO を除いて、酸化後の PAHs の合成スペクトルのピーク位置と類似しており、本研究の分析方法は不融化ピッチの構造分析に有効であることを示した。

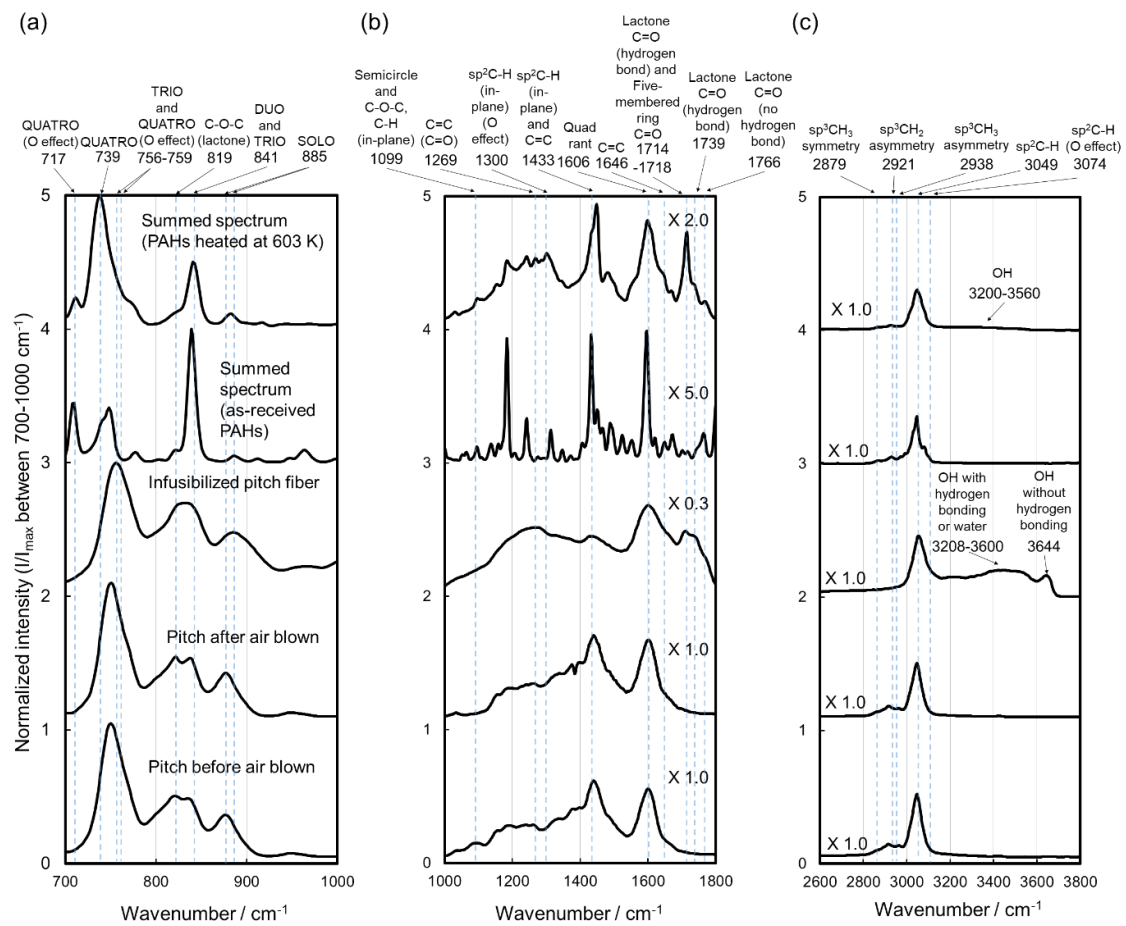
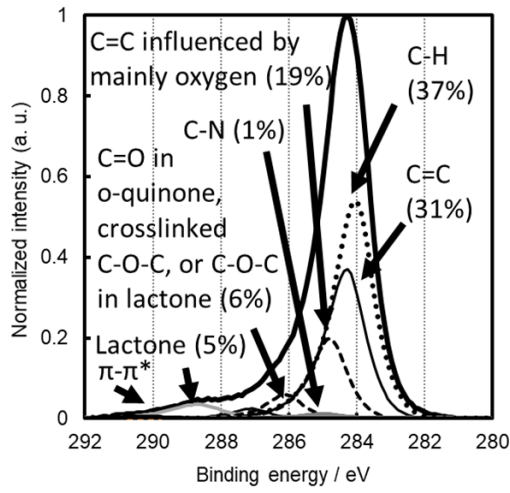


図 3.15 エアブロン前後のピッチと不融化ピッチの DRIFT スペクトルと、本研究で用いた 4 種の PAHs の合成 DRIFT スペクトルと酸化後の PAHs の合成 DRIFT スペクトル。(a) 700-1000 cm⁻¹、(b) 1000-1800 cm⁻¹、(c) 2600-3500 cm⁻¹

(a) C1s



(b) O1s

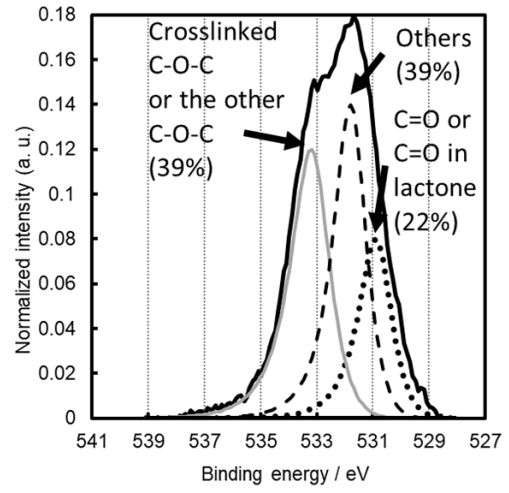


図 3.16 不融化ピッチの XPS スペクトル。(a) C1s、(b) O1s

3.3.3 ReaxFF

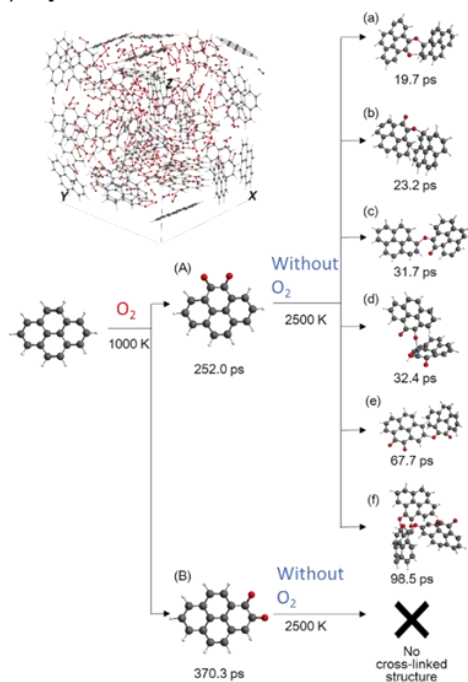
図 3.17 には ReaxFF を用いて、それぞれ 1000、2000、1500、1500 K で酸化したピレン、トリフェニレン、フルオレン、9-メチルアントラセンの反応経路を示した。原料の反応性が異なるため、酸化の加熱温度は原料によって 1000-2000 K の範囲で異なる。反応性が高いほど低い温度でも反応が進行するため、同じ加熱温度で反応時間を比較すると、9-メチルアントラセンはフルオレンよりも速く反応が進行することを確認した。したがって、この計算における反応性は、酸化しやすい順にピレン、9-メチルアントラセン、フルオレン、トリフェニレンであった。酸化後に得られたピレン、トリフェニレン、フルオレン、9-メチルアントラセンの酸化物は、それぞれ 2500、2700、2500、2500 K でさらに加熱すると、架橋構造が得られた。反応温度と反応時間から、ピレン、9-メチルアントラセン、フルオレン、トリフェニレンの順に架橋反応が進行しやすいが、その差は酸化の場合よりも小さかった。

Zigzag エッジと armchair エッジで生じる反応性の違いについて検討した。図 3.17 (i) (B) のピレンの酸化構造は、計算時間中に分子間架橋を伴う二量体は形成しなかった。一方で、図 3.17 (i) (A) は種々の二、三量体を形成した。図 3.17 (ii) (A) のトリフェニレンの酸化構造は二量体を形成しなかったが、図 3.17 (ii) (B) のトリフェニレンの酸化構造は、いくつかの二量体を形成した (図 3.17 (ii) (a)、(b))。これらの二量体と三量体は、エーテル結合を介した架橋構造によって形成された。図 3.17 (ii) では、トリフェニレンの酸化によってキノンとラクトンの2つの構造が形成された (図 3.17 (ii) (A)、(B))。ラクトン (図 3.17 (ii) (A)) の熱処理では架橋は形成されなかったのに対して、キノン (図 3.17 (ii) (B)) の熱処理では架橋が形成された。しかし、分解が優位であり、架橋構造は極わずかであった。

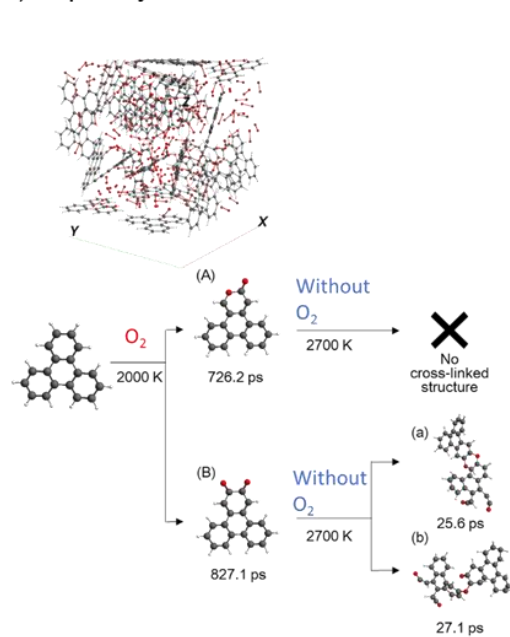
続いて、 sp^3C の結合状態による反応性の違いを検討した。フルオレンの酸化により、 sp^3C-H_2 が酸化され、9-フルオレノンが形成された (図 3.17 (iii))。さらに、酸素分子がない系での熱処理後、9-フルオレノンは互いに反応し、図 3.17 (iii) (a) ~ (f) のようなさまざまな構造が形成された。例えば、 $C=O$ 内の酸素原子が六員環中の C と結合し (図 3.17 (iii) (a)、(b))、 $C=O$ 内の酸素原子が水素終端されていない谷部分の炭素原子と結合した構造も得られた (図 3.17 (iii) (f))。グラフェンでは、反応性の観点から谷の位置はエッジよりもベール面に近い。グラフェンや CNT、フラーレンのベール面の酸化は報告されており [63-65]、谷の位置も反応し得るが、エネルギー的には不安定である。したがって、ReaxFF で得られたこれらの構造は実際の加熱後には残らない可能性がある。種々の二量体 (図 3.17 (iii) (a) ~ (d)、(f)) と三量体 (図 3.17 (iii) (e)) も見られたが、ReaxFF での加熱によって得られた類似の構造は少数であったことから、架橋反応を通じて特定の架橋構造が得られるのではなく、種々の結合状態が少量ずつ存在することが示唆された。したがって、フルオレノンが主な生成物であり、表 3.1 でフルオレンは酸化後に茶色に変化したことから、様々な架橋化合物も存在するはずであるが、MS および IR からは構造をはっきりと特定できなかった。9-メチルアントラセンの酸化により、アントラキノンが形成された (図 3.17 (iv))。アントラキノンはエーテル結合を介して架橋し、様々な構造 (図 3.17 (iv) (a) - (f)) が形

成された。フルオレンやピレンと同様に、酸素分子の非存在下での熱処理により、様々な架橋構造が形成された。したがって、 sp^3CH_3 の架橋は sp^3CH_2 よりも進行しやすい傾向がある。

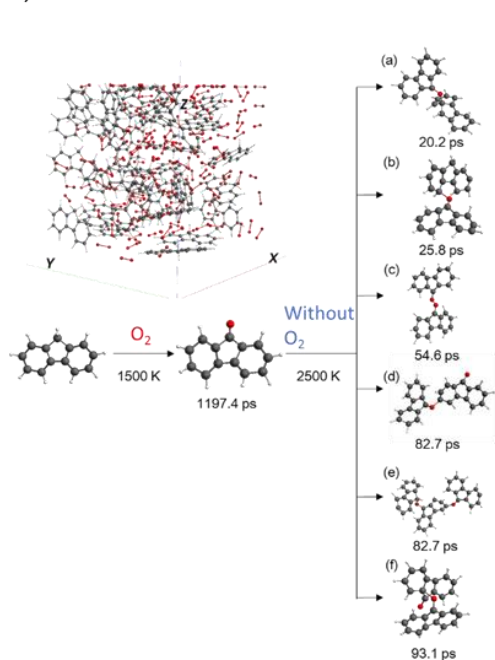
i) Pyrene



ii) Triphenylene



iii) Fluorene



iv) 9-Methylantracene

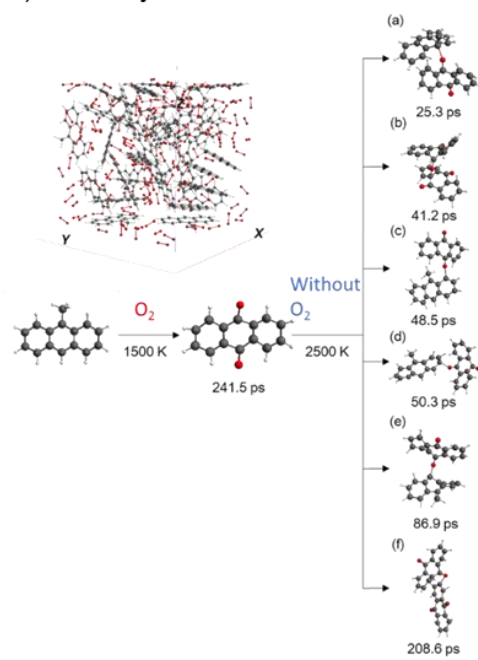


図 3.17 ReaxFF を用いた反応シミュレーション結果。(i) ピレン、(ii) トリフェニレン、(iii) フルオレン、(iv) 9-メチルアントラセン

3.4 本章の結論

ピッチ系炭素繊維の構造理解に向け、製造途中工程である不融化処理後の酸化ピッチの構造解析に取り組んだ。構造解析の大きな課題である、原料ピッチに種々の PAH を含むことに対しては、代表的な構造を有する四つの化合物を選定し、エッジ構造の違いや sp^3C の結合状態の違いがピッチの酸化反応に及ぼす寄与についても検討した。

- (1) DRIFT において、酸化後の PAHs の合成スペクトルと、不融化後のピッチのスペクトルは概ね一致しており、本手法による解析の妥当性が示された。
- (2) 酸化構造を解析した結果、酸化架橋の経路として、PAHs によらずキノンが生成し、キノンを起点にエーテル結合が形成されることを明らかにした。
- (3) 種々の分析に加えて、スペクトル計算や反応機構のシミュレーションを組み合わせることで、zigzag エッジを有するピレンが、armchair エッジを有するトリフェニレンよりも酸化反応性が高く、主にエーテル結合を介する架橋反応が進行していることを示した。
- (4) (3) と同様に sp^3CH_3 を有する 9-メチルアントラセンは、 sp^3CH_2 を有するフルオレンよりも酸化反応性が高く、主にエーテル結合を介する架橋反応が進行していることが判明した。

参考文献

- [1] D.D. Edie, M.G. Dunham, Melt spinning pitch-based carbon fibers, *Carbon* 27 (1989) 647-655.
- [2] T. Hamada, T. Nishida, Y. Sajiki, M. Matsumoto, Structures and physical properties of carbon fibers from coal tar mesophase pitch, *J. Mater. Res.* 2 (1987) 850-857.
- [3] H. Sasaki, T. Sawaki, Method of manufacturing of pitch-base carbon fiber. US patent 4948574, 1990.
- [4] C.Q. Yang, J.R. Simms, Infrared spectroscopy studies of the petroleum pitch carbon fiber-I. The raw materials, the stabilization, and carbonization processes, *Carbon* 31 (1993) 451-459.
- [5] A.A. Bright, L.S. Singer, The electronic and structural characteristics of carbon fibers from mesophase pitch, *Carbon* 17 (1979) 59-69.
- [6] I. Mochida, S.H. Yoon, N. Takano, F. Fortin, Y. Korai, K. Yokogawa, Microstructure of mesophase pitch-based carbon fiber and its control, *Carbon* 34 (1996) 941-956.
- [7] G. Yuan, X. Li, X. Xiong, Z. Dong, A. Westwood, B. Li, et al., A comprehensive study on the oxidative stabilization of mesophase pitch-based tape-shaped thick fibers with oxygen, *Carbon* 115 (2017) 59-76.
- [8] J. Zhu, S.W. Park, H.I. Joh, H.C. Kim, S. Lee, Study on the stabilization of isotropic pitch based fibers, *Macromol. Res.* 23 (2015) 79-85.
- [9] S. Otani, S. Watanabe, H. Ogino, K. Iijima, T. Koitabashi, High modulus carbon fibers from pitch materials, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 3710-3714.
- [10] S.Y. Jang, S. Ko, Y.P. Jeon, J. Choi, N. Kang, H.C. Kim, et al., Evaluating the stabilization of isotropic pitch fibers for optimal tensile properties of carbon fibers, *J. Ind. Eng. Chem.* 45 (2017) 316-322.
- [11] J. Yang, K. Nakabayashi, J. Miyawaki, S.H. Yoon, Preparation of isotropic pitchbased carbon fiber using hyper coal through co-carbonation with ethylene bottom oil, *J. Ind. Eng. Chem.* 34 (2016) 397-404.
- [12] E. Frank, L.M. Steudle, D. Ingildeev, J.M. Sporn, M.R. Buchmeiser, Carbon fibers: precursor systems, processing, structure, and properties, *Angew. Chem. Int.* 53 (2014) 5262-5298.
- [13] E. Frank, F. Hermanutz, M.R. Buchmeiser, Carbon fibers: precursors, manufacturing, and properties, *Macromol. Mater. Eng.* 297 (2012) 493-501.
- [14] J. Drbohlav, W.T.K. Stevenson, The oxidative stabilization and carbonization of a synthetic mesophase pitch, part I: the oxidative stabilization process, *Carbon* 33 (1995) 693-711.
- [15] I. Mochida, H. Toshima, Y. Korai, Oxygen distribution in the mesophase pitch fibre after oxidative stabilization, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 389-394.
- [16] T. Tomioka, Y. Arai, T. Hamada, Pitch-based carbon fibres derived from thermoset fibres oxidized with Cl₂ containing air, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 1570-1576.
- [17] J.V. Ibarra, R. Moliner, M.P. Gavilan, FT-i.r. investigation on char formation during the early

stages of coal pyrolysis, *Fuel* 70 (1991) 408-413.

[18] E.M. Suuberg, D. Lee, J.W. Larsen, Temperature dependence of crosslinking processes in pyrolysing coals, *Fuel* 64 (1985) 1668-1671.

[19] X. Li, Z.Q. Zhu, K. Okuda, Z. Zhang, R. Ashida, H. Yao, et al., Preparation of carbon fibers from low-molecular-weight compounds obtained from low rank coal and biomass by solvent extraction, *N. Carbon Mater.* 32 (2017) 41-47.

[20] C.G. Blanco, J. Blanco, P. Bernard, M.D. Guillen, Capillary gas chromatographic and combined gas chromatography-mass spectrometric study of the volatile fraction of a coal tar pitch using OV-1701 stationary phase, *J. Chromatogr.* 539 (1991) 157-167.

[21] M.D. Guillen, M.J. Iglesias, A. Dominguez, C.G. Blanco, Polynuclear aromatic hydrocarbon retention indices on SE-54 stationary phase of the volatile components of a coal tar pitch, *J. Chromatogr.* 591 (1992) 287-295.

[22] S.M. Zeng, T. Maeda, K. Tokumitsu, J. Mondori, I. Mochida, Preparation of isotropic pitch precursors for general purpose carbon fibers (GPCF) by air blowing-II. Air blowing of coal tar, hydrogenated coal tar, and petroleum pitches, *Carbon* 31 (1993) 413-419.

[23] S. Tago, I. Imai, K. Sato, Den kai datsuri shitsuryo supekutoruhou niyoru koruta-ru oyobi sekiyutaru kakupitchi no takan houkouzoku bunnseki, *J. Jpn. Petrol. Inst.* 27 (1984) 341-347.

[24] A. Dominguez, C. Blanco, R. Santamaria, M. Granda, C.G. Blanco, R. Menendez, Monitoring coal-tar pitch composition changes during air-blowing by gas chromatography, *J. Chromatogr. A* 1026 (2004) 231-238.

[25] Y. Yamada, M. Kawai, H. Yorimitsu, S. Otsuka, M. Takanashi, S. Sato, Carbon materials with zigzag and armchair edges, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 40710-40739.

[26] J.R. Kershaw, K.J.T. Black, Structural characterization of coal-tar and petroleum pitches, *Energy Fuels* 7 (1993) 420-425.

[27] M. Tommasini, A. Lucotti, M. Alfe, A. Ciajolo, G. Zerbi, Fingerprints of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in infrared absorption spectroscopy, *Spectrochim. Acta* 152 (2016) 134-148.

[28] Y. Yamada, S. Gohda, K. Abe, T. Togo, N. Shimano, T. Sasaki, et al., Carbon materials with controlled edge structures, *Carbon* 122 (2017) 694-701.

[29] A. Centrone, L. Brambilla, T. Renouard, L. Gherghel, C. Mathis, K. Mullen, et al., Structure of new carbonaceous materials: the role of vibrational spectroscopy, *Carbon* 43 (2005) 1593-1609.

[30] P.J. Larkin, M.P. Makowski, N.B. Colthup, The form of the normal modes of striazine: infrared and Raman spectral analysis and ab initio force field calculations, *Spectrochim. Acta* 55 (1999) 1011-1020.

[31] T. Sasaki, Y. Yamada, S. Sato, Quantitative analysis of zigzag and armchair edges of carbon materials with and without pentagons using infrared spectroscopy, *Anal. Chem.* 90 (2018) 10724-10731.

- [32] M. Steglich, C. Jager, F. Huisken, M. Friedrich, W. Plass, H.J. Rader, et al., The abundances of hydrocarbon functional groups in the interstellar medium inferred from laboratory spectra of hydrogenated and methylated polycyclic aromatic hydrocarbons, *Astrophys. J.* 208 (2013) 26.
- [33] B. Saha, G.C. Schatz, Carbonization in polyacrylonitrile (PAN) based carbon fibers studied by ReaxFF molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. B* 116 (2012) 4684-4692.
- [34] A.C.T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, W.A. Goddard III, ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons, *J. Phys. Chem.* 105 (2001) 9396-9409.
- [35] B. Saha, A. Furmanchuk, Y. Dzenis, G.C. Schatz, Multi-step mechanism of carbonization in templated polyacrylonitrile derived fibers: ReaxFF model uncovers origins of graphite alignment, *Carbon* 94 (2015) 694-704.
- [36] K. Chenoweth, A.C.T. van Duin, W.A. Goddard III, ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation, *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 1040-1053.
- [37] A. Beste, ReaxFF study of the oxidation of lignin model compounds for the most common linkages in softwood in view of carbon fiber production, *J. Phys. Chem.* 118 (2014) 803-814.
- [38] X.M. Cheng, Q.D. Wang, J.Q. Li, J.B. Wang, X.Y. Li, ReaxFF molecular dynamics simulations of oxidation of toluene at high temperatures, *J. Phys. Chem.* 116 (2012) 9811-9818.
- [39] S.G. Srinivasan, Hyperthermal oxidation and pyrolysis of carbon based materials: chemistry and dynamics using the ReaxFF reactive force field, PhD thesis, Penn State Univ, 2014.
- [40] G.W. Chantry, A. Anderson, D.J. Browning, H.A. Gebbie, The far infra-red spectrum of anthracene, *Spectrochim. Acta* 21 (1965) 217-220.
- [41] S. Singh, C. Sandorfy, Infrared spectra of photodimers of anthracene, benzo[a]anthracene, and tetracene, *Can. J. Chem.* 47 (1969) 257-263.
- [42] F.C. Witteborn, S.A. Sandford, J.D. Bregman, L.J. Allamandola, M. Cohen, D.H. Wooden, et al., New emission features in the 11-13 micron region and their relationship to polycyclic aromatic hydrocarbons, *Astrophys. J.* 341 (1989) 270-277.
- [43] Y. Yamada, H. Yasuda, K. Murota, M. Nakamura, T. Sodesawa, S. Sato, Analysis of heat-treated graphite oxide by X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 8171-8198.
- [44] J. Kim, Y. Yamada, Y. Suzuki, J. Ciston, S. Sato, Pyrolysis of epoxidized fullerenes analyzed by spectroscopies, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 7076-7084.
- [45] M. Acik, G. Lee, C. Mattevi, M. Chhowalla, K. Cho, Y.J. Chabal, Unusual infrared absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide, *Nat. Mater.* 9 (2010) 840-845.
- [46] C. Yamaguchi, H. Matsuyoshi, J. Mondori, S. Baba, H. Kumagai, Y. Sanada, Properties and molecular structure of pitches produced in air-blowing reaction, *Tanso* 162 (1994) 78-83.
- [47] T. Maeda, S.M. Zeng, K. Tokumitsu, J. Mondori, I. Mochida, Preparation of isotropic pitch precursors for general purpose carbon fibers (GPCF) by air blowing-I. Preparation of spinnable isotropic pitch precursor from coal tar by air blowing, *Carbon* 31 (1993) 407-412.

- [48] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, et al., Gaussian 09, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [49] Y. Yamada, S. Sato, Structural analysis of carbon materials by X-ray photoelectron spectroscopy using computational chemistry, *Tanso* 269 (2015) 181-189.
- [50] Y. Yamada, J. Kim, S. Matsuo, S. Sato, Nitrogen-containing graphene analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy, *Carbon* 70 (2014) 59-74.
- [51] L. Liu, Y. Liu, S.V. Zybin, H. Sun, W.A. Goddard III, ReaxFF-1g: correction of the ReaxFF reactive force field for London dispersion, with applications to the equations of state for energetic materials, *J. Phys. Chem.* 115 (2011) 11016-11022.
- [52] J.M. Casas-Solvas, J.D. Howgego, A.P. Davis, Synthesis of substituted pyrenes by indirect methods, *Org. Biomol. Chem.* 12 (2014) 212-232.
- [53] Y. Liang, D.R. Gardner, C.D. Miller, D. Chen, A.J. Anderson, B.C. Weimer, et al., Study of biochemical pathways and enzymes involved in pyrene degradation by mycobacterium sp. strain KMS, *Appl. Environ. Microbiol.* 72 (2006) 7821-7828.
- [54] J.S. Seo, Y.S. Keum, Q.X. Li, Bacterial degradation of aromatic compounds, *Int. J. Environ. Res. Publ. Health* 6 (2009) 278-309.
- [55] E. Fuente, J.A. Menendez, M.A. Díez, D. Suarez, M.A. Montes-Moran, Infrared spectroscopy of carbon materials: a quantum chemical study of model compounds, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 6350-6359.
- [56] A. Mendez, J. Bermejo, R. Santamaria, C.G. Blanco, R. Menendez, Selective oxidation of PAH with RuO₄ as a preliminary step in the characterization of polymerized pitches, *Energy Fuels* 14 (2000) 936-942.
- [57] S.P. Forsey, N.R. Thomson, J.F. Barker, Oxidation kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons by permanganate, *Chemosphere* 79 (2010) 628-636.
- [58] X. Liao, D. Zhao, X. Yan, S.G. Huling, Identification of persulfate oxidation products of polycyclic aromatic hydrocarbon during remediation of contaminated soil, *J. Hazard Mater.* 276 (2014) 26-34.
- [59] T. Kadri, T. Rouissi, S.K. Brar, M. Cledon, S. Sarma, M. Verma, Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by fungal enzymes: a review, *J. Environ. Sci.* 51 (2017) 52-74.
- [60] K.E. Hammel, B. Green, W.Z. Gai, Ring fission of anthracene by a eukaryote, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 88 (1991) 10605-10608.
- [61] J.R. Kershaw, The chemical composition of a coal-tar pitch, *Polycycl. Aromat. Comp.* 3 (1993) 185-197.
- [62] A.M. Fedor, M.J. Toda, Investigating hydrogen bonding in phenol using infrared spectroscopy and computational chemistry, *J Chem. Educ.* 91 (2014) 2191-2194.
- [63] J. Chen, Y. Zhang, M. Zhang, B. Yao, Y. Li, L. Huang, et al., Water-enhanced oxidation of graphite

to graphene oxide with controlled species of oxygenated groups, *Chem. Sci.* 7 (2016) 1874-1881.

[64] K.H. Wu, D.W. Wang, I.R. Gentle, Revisiting oxygen reduction reaction on oxidized and unzipped carbon nanotubes, *Carbon* 81 (2015) 295-304.

[65] S. Das, S. Halder, K. Kumar, A comprehensive study on step-wise surface modification of C60: effect of oxidation and silanization on dynamic mechanical and thermal stability of epoxy nanocomposite, *Mater. Chem. Phys.* 166 (2015) 144-152.

4 ピッチ系炭素繊維の炭化構造の解析

4.1 背景

等方性ピッチ系炭素繊維の構造解析は広く検討されており[1, 2]、製造工程で生じるメカニズムも徐々に解明されつつあるが、詳細はまだ議論されている[3-5]。これまでに我々は、DFT や ReaxFF を用いた反応分子動力学計算とともに、さまざまな解析手法を用いて酸化ピッチを解析し、zigzag エッジや sp^3CH_3 などの反応性の高い部位は容易に酸化され、キノンと他の前駆体との架橋反応からエーテルが生成することを明らかにした[6]。これらの酸化後の構造を考慮した炭素化反応のメカニズムを検討することは、従来難しかったピッチ系炭素繊維の微細構造を理解することに有効と考えられる。

この複雑な炭素材料の分光分析のスペクトル計算を用いた構造解析の信頼性を向上させるためには、逆問題（スペクトル化を行うことは容易でも、類似の結合状態が多い炭素材料において得られたスペクトルから構造を推定することが困難）を解決するため、炭素化の反応過程を考慮した議論が必要になる[6, 7]。炭素材料の反応過程を議論するためには、DFT 計算と反応分子動力学シミュレーション (ReaxFF) が利用されている。しかし、多種多様の官能基の変化を伴う炭素材料の反応は極めて複雑であり、DFT 計算によるエネルギー計算では多くの時間を要するため[8-10]、近年では DFT 計算よりも ReaxFF が頻繁に利用され、先行研究である芳香族化合物の酸化反応や[6]、PAN 系炭素繊維[11-16]、ポリイミド由来の黒鉛[17, 18]、その他の種々の炭素材料において報告されている[7, 19-23]。

我々の研究グループは、ReaxFF から得られた構造を参考にし、DFT による XPS[17, 24, 25] や赤外分光法[26, 27]、ラマン分光法、核磁気共鳴法 (NMR) などのスペクトル計算とそれぞれの分光分析の実測や燃焼元素分析法を組み合わせ、炭素材料の精密解析と、炭素材料の複雑な構造を徐々に明らかにしてきた[7, 17-20, 28, 29]。しかし、これまでにピッチ系炭素繊維の炭素化過程についての議論は行っていなかった。

本研究では、等方性ピッチ系炭素繊維の分光分析を行うとともに、酸化ピッチのモデル構造を用いて ReaxFF による炭素化反応をシミュレーションし、実測値と計算値を合わせて考察することで、等方性ピッチ系炭素繊維の炭素化反応を解析した。

4.2 実験

4.2.1 サンプル調製

ピッチ系炭素繊維として、不融化ピッチ繊維をアルゴン雰囲気下、温度 773-3173 K で加熱処理した。なお、不融化ピッチの製造条件は機密事項であり、3.2.1 項に記載のとおりである。

4.2.2 分析手法

加熱処理したピッチ系炭素繊維は、元素分析 (vario EL cube, Elementar Analysensysteme GmbH) と XPS (AXIS ULTRA DLD, Shimadzu Corp., X-ray Gun: Mg, pass energy: 40 eV) を用いて分析した。XPS の標準物質として、HOPG (ZYB, NT-MDT Co.)を用いた。

4.2.3 計算条件

種々の欠陥を導入したモデル構造の XPS スペクトルをシミュレーションするため、構造最適化計算と、軌道エネルギー計算を行った。計算ソフトウェアとして Gaussian09 を[30]、密度汎関数には B3LYP を、基底関数には 6-31g(d)を用いており、計算の集束条件を厳しくするために `integral=grid=ultrafine` を計算条件に加えた。

炭素化反応のシミュレーションの前駆体として、酸化後ピッチのモデル構造を用いた (図 4.1)。これらの構造は前章で検討した酸化後のピッチに含まれると推定される可能性の高い構造を選定した。反応シミュレーションには ReaxFF (ADF package released in 2016) を用いた。各原料は、 $2.2 \times 2.2 \times 2.2 \text{ nm}^3$ の空間にランダムに配置し、空間の密度が 1.0 mg/nm^3 に近くなるように分子個数を調整した。加熱プロファイルは図 4.2 のとおりであり、2200-3000 K の温度で加熱した。昇温速度は 0.1 フェムト秒あたりに 4 K とし、2200 K では 0.625 ナノ秒の間、加熱処理を実施した。その後、2400 K まで昇温したのち、0.250 ナノ秒の間加熱し、3000 K まで昇温して、0.625 ナノ秒の保持を 4 回実施した。使用した力場は "dispersion/CHONSSi-1g" (dispersion.ff) であり、方法は "Velocity Verlet + Berendsen" とした[31]。dispersion.ff はロンドン分散補正項を含む力場であり、C=C 結合の開裂を抑制し、脱水素反応が進行しやすいことが先行研究でも確認されている[7, 17-20, 28, 29]。本研究では、炭素化にともなう網面内の欠陥生成を捉えることが狙いの一つであるため、当該力場を選定した。

炭素化後のピッチの構造を再現するため、酸化ピッチのモデル構造 (ピレン-4,5-キノン、トリフェニレン-2,3-キノン、9-フルオレノン、9,10-アントラキノン、ベンゾ[a]ピレン-7,12-キノン、1,6,7-トリヒドロキシジベンゾ[a,e]ピレン、2,6-ジヒドロキシジベンゾ[a,h]ピレン) を $2.2 \times 2.2 \times 2.2 \text{ nm}^3$ の空間にランダムに配置し、空間の密度が 1.0 mg/nm^3 に近くなるように分子個数を調整した。なお、どのモデル構造も分子個数は同じとした。他の計算条件は、個別のモデル構造の反応分子動力学シミュレーションと同じとした。

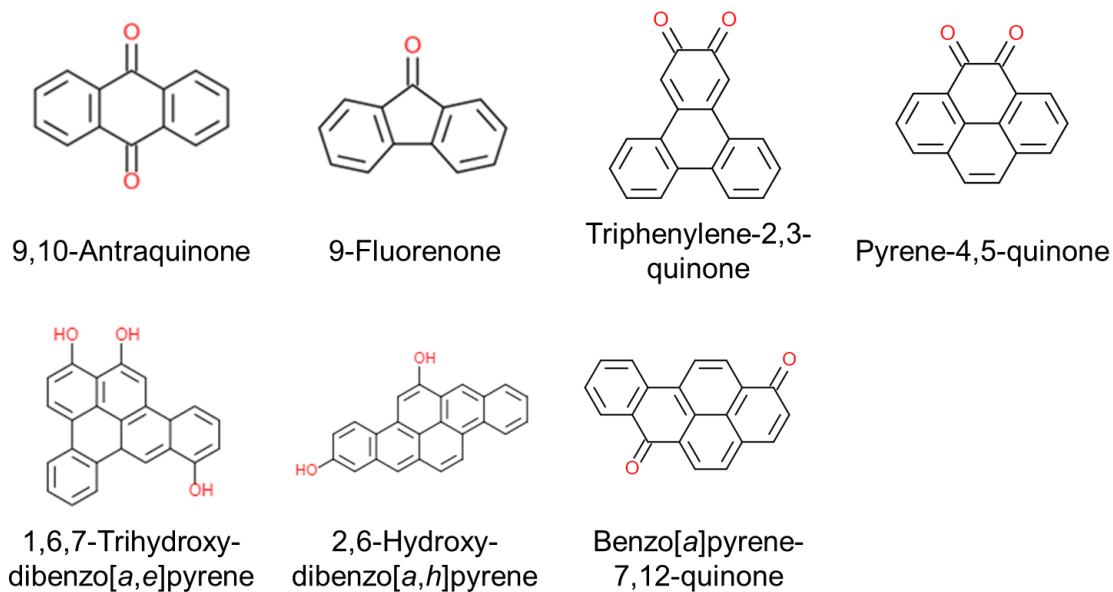


図 4.1 ReaxFF を用いた反応機構のシミュレーションの初期構造

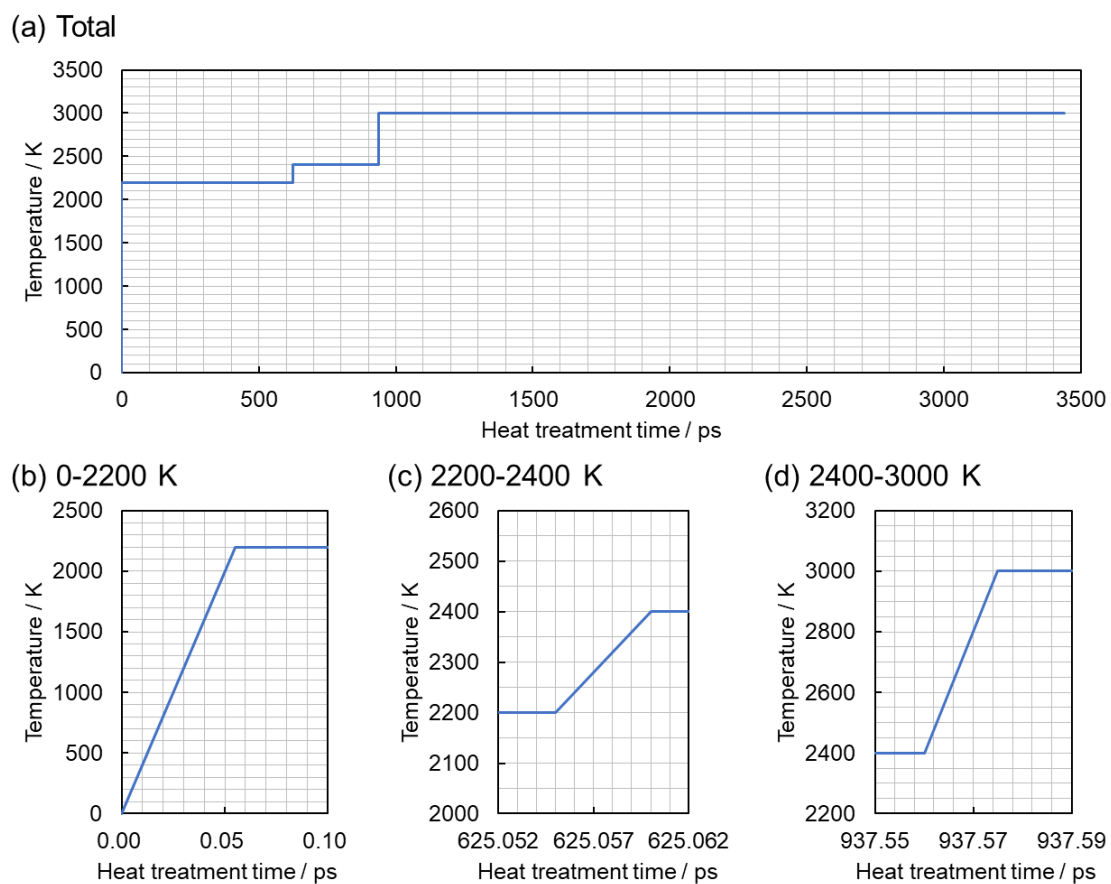


図 4.2 ReaxFF の温度プロファイル

4.3 結果と考察

4.3.1 前駆体ごとの炭素網面の成長挙動

ReaxFF で得られた反応シミュレーションの結果として、**図 4.3, 4.4** にモデル構造ごとに計算前後の反応系を示した。シミュレーション後の系において、対になっていない不完全に見える結合が散見されるが、本シミュレーションの系は周期境界条件を課しているため、これら結合は完結していると考えられる。いずれの前駆体においても、シミュレーション前に配置されたモノマーが、熱処理によって縮合し、大きな網面を形成した。また、シミュレーション前後で酸素分子は減少しており、ガス化して脱離したことを示す。網面形成に伴うガス化の挙動を定量的に評価するため、反応系の密度を熱処理時間に対して整理した (**図 4.5**)。どの前駆体も熱処理時間が増加するにつれて、密度が低下する挙動である。これは、分子間縮合に伴う分解ガスの発生を示唆する結果である。密度の経時変化は前駆体ごとに傾向が異なっており、9,10-アントラキノンとトリフェニレン-2,3-キノン、2,6-ヒドロキシ-ジベンゾ[a,h]ピレンは 2200-2400 K の熱処理で密度が低下した。一方、9-フルオレノンやピレン-4,5-キノン、1,6,7-トリヒドロキシ-ジベンゾ[a,e]ピレン、ベンゾ[a]ピレン-7,12-キノンは 2200-2400 K での密度変化はごくわずかであり、3000 K で加熱してから明確に減少する傾向であった。ただし、ピレン-4,5-キノンや 1,6,7-トリヒドロキシ-ジベンゾ[a,e]ピレンは、3000 K で加熱した場合の密度の低下幅が大きく、処理時間が長くても減少する挙動であったため、熱力学的には反応は進行しやすいと考えられる。ベンゾ[a]ピレン-7,12-キノンは類似しているが、密度の低下幅が小さかった。一方、9-フルオレノンは 3000 K での加熱初期に大きな密度低下を示すが、反応中期以降で密度の大きな変化は見られなかった。これらの結果から、前駆体ごとに反応性に差異があると考えられ、網面の生成挙動の違いが推定される。

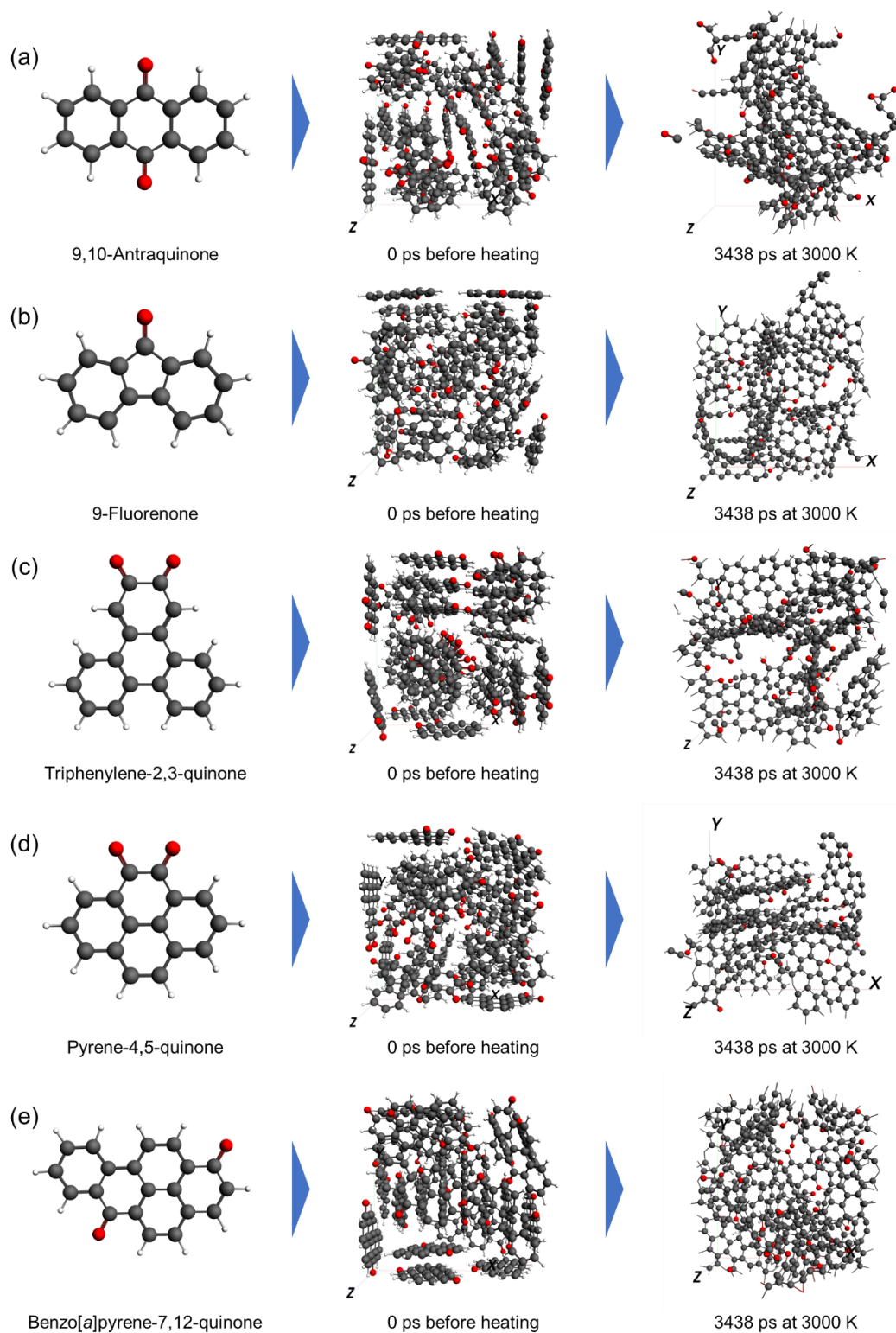


図 4.3 ReaxFF による反応機構のシミュレーションの結果。(a) 9,10-アントラキノ、(b) 9-フルオレノン、(c) トリフェニレン-2,3-キノ、(d) ピレン-4,5-キノ、(e) ベンゾ[a]ピレン-7,12-キノ

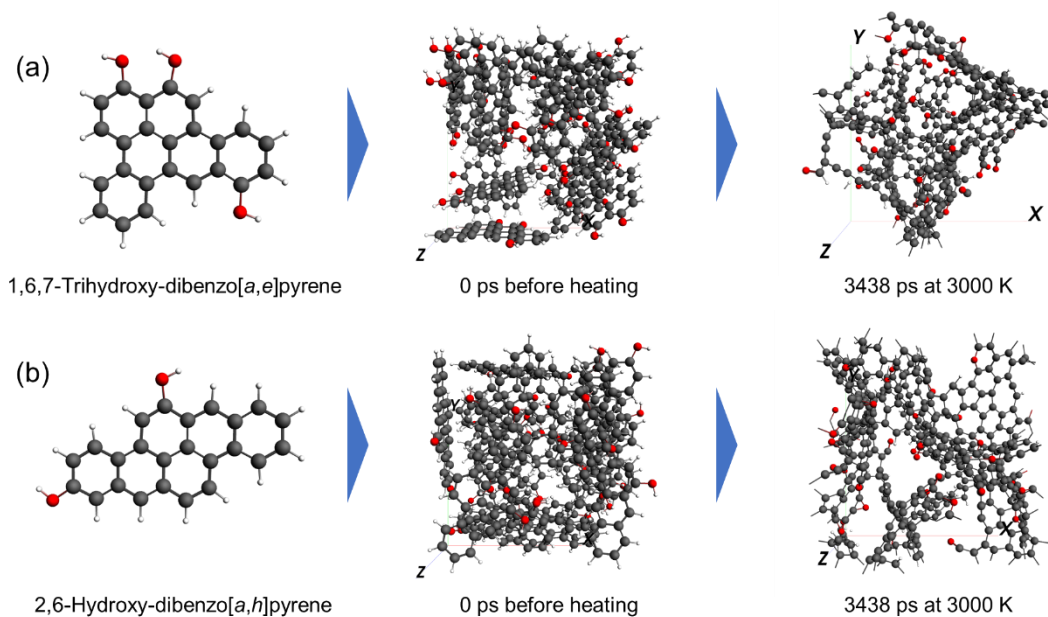


図 4.4 ReaxFF による反応機構のシミュレーションの結果。(a) 1,6,7-トリヒドロキシ-ジベンゾ[a,e]ピレン、(b) 2,6-ヒドロキシ-ジベンゾ[a,h]ピレン

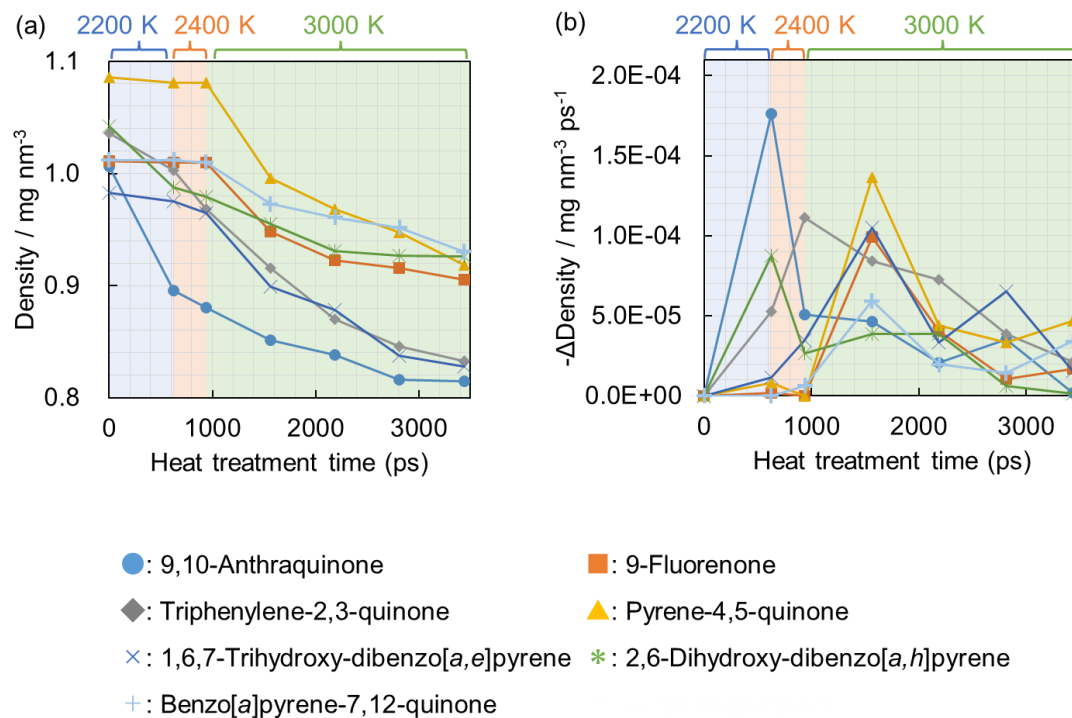


図 4.5 ReaxFF の計算結果から得られた加熱時の系の密度変化。(a) 密度、(b) 密度の減少量変化

前駆体ごとの網面形成挙動を調べるため、網面サイズの経時変化を追跡した。具体的には、計算ステップごとに各フラグメントの炭素原子数と炭素原子数ごとのフラグメントの数を集計した (図 4.6)。いずれの前駆体においても、加熱開始直後に原料の構造は減少傾向にあり、加熱時間の増加に伴い炭素数の大きな分子が生成した。一方で、生成した分子量の大きな分子は、さらに加熱時間が増えると炭素数が減少する傾向であった。このことから、加熱初期は前駆体構造が分子間縮合によって大きなネットワーク構造を形成し、さらに加熱を進めることによって、分解ガスを伴う分子内縮合が進行していることが示唆される。

続いて、各前駆体について解析し、網面形成挙動に関して議論する。9,10-アントラキノンは反応初期から炭素数 14 の分子が減少し、2200 K で全て消失した (図 4.6 (a))。一方で、炭素数 410 の分子が 2200 K の加熱後に生成されており、前駆体が全て縮合して大きなネットワーク構造が形成されていると推定される。ここで、シミュレーション前の全炭素原子数は 420 個であったが、2200 K での加熱後には 410 個に減少しており、差分の 10 原子は分解ガスとして除去された。以降、加熱シミュレーションを進めていくにつれて、大きなネットワーク構造の炭素数が減少する傾向であり、3000 K で最終的に生成した分子の炭素数は 389 であった。このことから、加熱初期は前駆体と同程度のサイズの分子が、炭素や酸素を含む分解ガスの発生を伴う分子間縮合によって急激に成長し、加熱中期以降は形成された大きなネットワークの分子内で分解ガスを伴う網面発達の進行が示唆された。

続いて、9-フルオレノンの結果を示す (図 4.6 (b))。9,10-アントラキノンの概ね同様の傾向であるが、2200-2400 K の加熱では原料の 2-3 量体や生成しており、3000 K の加熱によって炭素数が 100 以上の大きな分子が得られた。また、3000 K での加熱直後に炭素数 386 の分子を生成しており、さらに加熱すると 2-3 量体と縮合して炭素数 457 の大きな分子を生成した後、炭素数は 452 へと減少した。このことから、9-フルオレノンは分子間縮合によって 2-3 量体など小分子は生成しやすいが、炭素網面のような大きな分子の生成に対する反応性は低いことが示唆された。密度の変化とも合わせると、加熱初期は脱水素による分子間縮合が主要であり、3000 K で炭素や酸素を含む分解ガスを伴った分子間縮合が進行し、さらに加熱することで大きな分子内での脱水素縮合が進行すると考えられる。

トリフェニレン-2,3-キノンは 9-フルオレノンの挙動に近く、炭素数が 100 を超える大きな分子は 3000 K での加熱で生成した (図 4.6 (c))。2400 K までの加熱では 2-4 量体だけでなく、それらのフラグメントも多く混在した。密度変化とも合わせると、炭素や酸素を含む分解ガスを伴ったフラグメント化や分子間縮合が進行していると考えられる。また、9-フルオレノンと同じく、3000 K での加熱初期に炭素数 395 の分子を形成した後、さらに大きな分子 (炭素数 420) へと成長した。処理時間の増加に伴って、分子サイズは小さくなり、炭素数は 408 となった。9,10-アントラキノンのように 9-フルオレノンと比べて、縮合反応だけでなく、原料分子内の炭素間結合の開裂や再結合を伴う網面成長が進行していることが示唆される。

ピレン-4,5-キノンは 2400 K までの加熱では 2,3 量体を生成し、3000 K 以降で炭素数が多

い分子を形成した (図 4.6 (d))。一方で、3000 K での加熱初期で生成した大きな分子は、すでに系内のすべての炭素で構成されており、加熱時間にもよって減量する挙動を示した。これは、9-フルオレノンやトリフェニレン-2,3-キノンではなく、9,10-アントラキノンに近い挙動である。このことと密度の変化と合わせると、ピレン-4,5-キノンは 2200-2400 K での処理では脱水素縮合が限定的に進行するが、3000 K での加熱によって炭素や酸素を含む分解ガスの生成を伴った分子間縮合が急激に進行すると考えられる。また、ピレン-4,5-キノンは 3000 K での処理時間に対する炭素原子数の減少が緩やかであることが特異的である。この点についての考察は後述するが、前駆体の構造の違いが、3000 K での加熱初期に形成する大きなネットワーク構造に反映されており、分子内縮合の反応性に寄与することが考えられる。

1,6,7-トリヒドロキシ-ジベンゾ[a,e]ピレンは、トリフェニレン-2,3-キノンの挙動に近く、2200 K で 2-4 量体を生成したのち、2400 K で一部がフラグメント化し、残りは炭素数 143 と 169 の中サイズの分子へと成長した (図 4.6 (e))。その後、3000 K での加熱初期に炭素数 422 の大きな分子を生成し、処理時間とともに炭素数が減少する挙動であった。密度の変化挙動とも整合しており、分子内縮合における分解ガス中に炭素や酸素などの大きな元素が含まれていると考えられる。また、炭素数 143 や 169 は原料の 6、7 量体に該当し、他の前駆体に比べて徐々に環数を増加させる点が異なる。

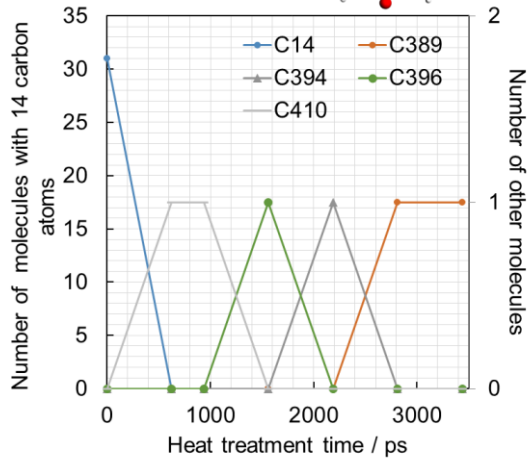
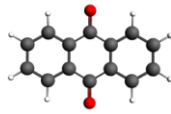
2,6-ヒドロキシ-ジベンゾ[a,h]ピレンは、ピレン-4,5-キノンと類似の挙動であるが、5 量体のフラグメントを生成する点で小さな差異があった (図 4.6 (f))。また、3000 K の加熱初期で生成したサイズの大きな分子 (C448) は、加熱時間が増えても炭素数の変化が見られず、縮合反応がさほど進行していないと考えられる。密度変化とも合わせると、2200-2400 K の加熱では 5 量体までの分子間縮合が進行するが、特に 2200 K では酸素や炭素を含む分解ガスを伴う。また、ピレン-4,5-キノン同様に 3000 K の加熱初期に生成する大きな分子は比較的安定な構造であると考えられる。

ベンゾ[a]ピレン-7,12-キノンは、ピレン-4,5-キノンの挙動に類似しており、2200-2400 K では 2, 3 量体を生成し、3000 K での加熱初期で炭素数 456 の大きな分子を形成した (図 4.6 (g))。その後、処理時間に伴って炭素を含む分解ガスが発生するが、炭素原子数の減少は比較的緩やかであった。密度変化の挙動と合わせると、2200-2400 K では分子間の脱水素縮合が進行し、3000 K では適度に炭素や酸素を含む分解ガス生成を伴う分子内縮合が進行したと考えられる。

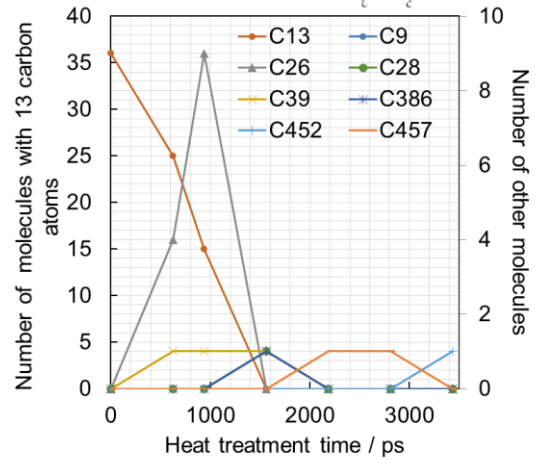
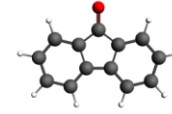
ここまでの結果から、前駆体の構造による炭素網面の成長挙動に関して考察する。9,10-アントラキノンとトリフェニレン-2,3-キノン、2,6-ヒドロキシ-ジベンゾ[a,h]ピレンは 2200-2400 K の加熱で炭素や酸素を含む分解ガスが発生する挙動であるが、網面成長の挙動には違いがあった。9,10-アントラキノンは C=O が 9,10 位に付加しており対称性が高いことに加え、立体障害が小さいことから、C=O を起点に分子間重合が進行しやすく、2200 K でも容易にネットワーク構造を形成したと考えられる。一方、トリフェニレン-2,3-キノンは 2200-

2400 K で炭素と酸素を含む分解ガスを伴う分子間縮合とフラグメント化が進行した。2,6-ヒドロキシ-ジベンゾ[*a,h*]ピレンは、二つのヒドロキシ基が離れているため、脱水縮合時の立体障害の影響を受けにくく、比較的低温でも反応が進行したと考えられる。また、3000 K 初期に形成した炭素数 448 の大きな分子の分子内縮合反応は生じておらず、原料の炭素骨格の対称性に起因して、網面の構造もエネルギー的に安定であったと推定される。ピレン-4,5-キノンは 2400 K の加熱でも密度変化はほとんどなかったが、2-3 量体を生成していた。これは、zigzag エッジに由来して、分子間の脱水素縮合の反応性が高いことと整合する。また、2,6-ヒドロキシ-ジベンゾ[*a,h*]ピレンと同様に 3000 K で生成した大きな分子の炭素数は処理時間を長くしてもさほど減少しておらず、エネルギー的に安定な網面構造を形成していると推定される。このことから、環数が多く、対称性の高い構造は構造欠陥が少なく、エネルギー的に安定な網面を形成しやすい可能性がある。9-フルオレノンは 2200-2400 K の密度変化は極わずかだが、2,3 量体を生成しており、分子間の脱水素縮合が生じていると推定される。3000 K の加熱初期では密度が大きく減少するとともに、炭素数 386 の大きな分子を形成しており、炭素や酸素を含む分解ガスの発生を示唆した。その後の密度変化は小さいものの、炭素数が 457 へと増加しており、主に分子間の脱水素縮合によって網面が発達したと考えられる。1,6,7-トリヒドロキシ-ジベンゾ[*a,e*]ピレンは、トリフェニレン-2,3-キノンの同様に 2200-2400 K で一部フラグメント化した構造を生成した。また、3000 K 加熱初期で生成した炭素数 422 の分子は加熱時間にもなって炭素数が減少しており、密度の減少挙動とも整合した。前駆体の構造として環数が多く、比較的低温でも分子間縮合は進行すると考えられる。一方、前駆体の構造の対称性が低いことに起因して、3000 K の加熱で形成した大きな分子の構造はエネルギー的に安定性が低いため、炭素間開裂を伴った分解ガスを生じて分子内縮合が進行している可能性がある。

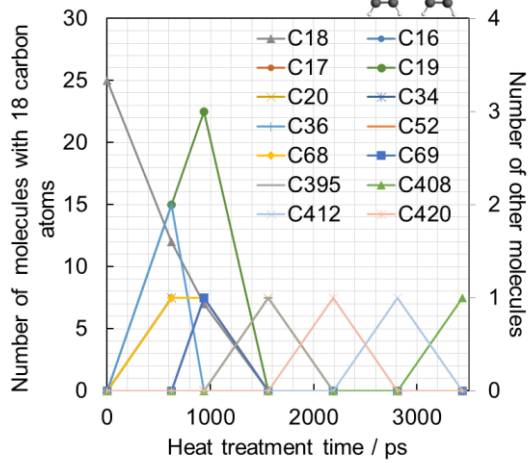
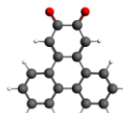
(a) 9,10-Antraquinone



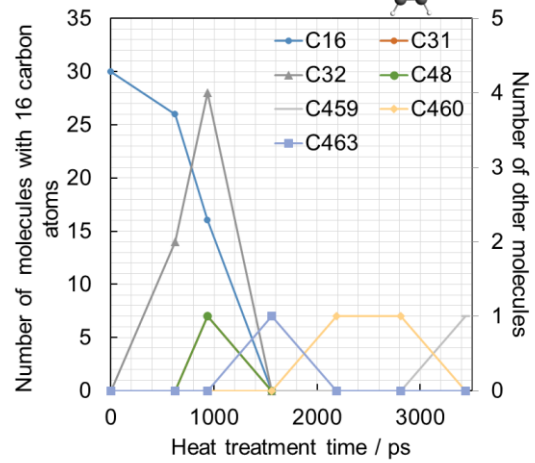
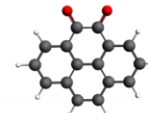
(b) 9-Fluorenone



(c) Triphenylene-2,3-quinone



(d) Pyrene-4,5-quinone



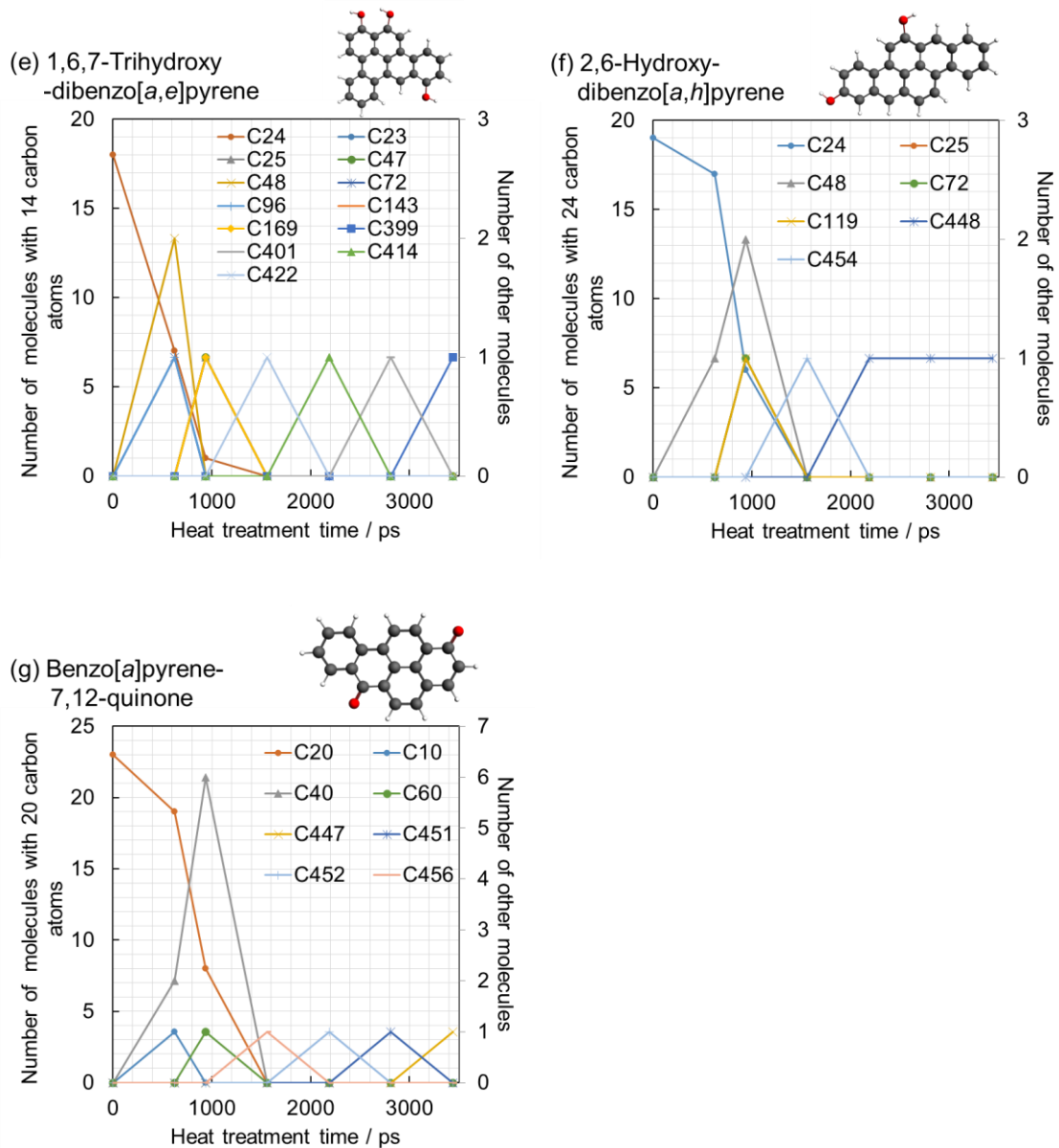
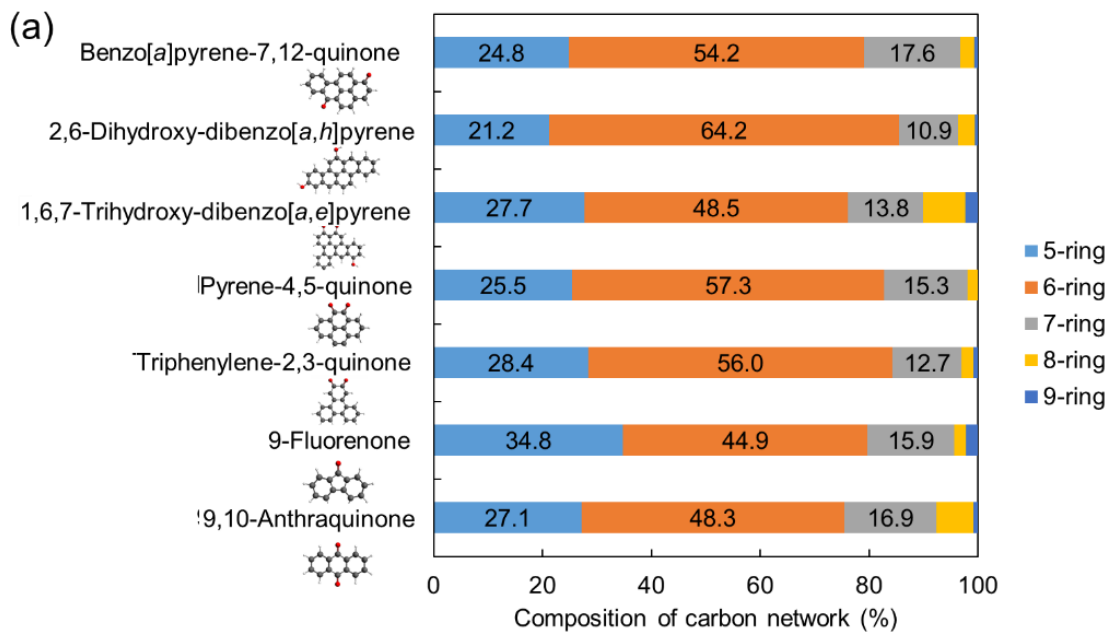


図 4.6 ReaxFF の計算から得られた加熱時間に伴う各種分子数の変化。(a) 9,10-アントラキノ、(b) 9-フルオレノン、(c) トリフェニレン-2,3-キノ、(d) ピレン-4,5-キノ、(e) 1,6,7-トリヒドロキシ-ジベンゾ[*a,e*]ピレン、(f) 2,6-ヒドロキシ-ジベンゾ[*a,h*]ピレン、(g) ベンゾ[*a*]ピレン-7,12-キノ

4.3.2 欠陥生成における前駆体の影響

炭素網面内の欠陥生成に対する前駆体構造の影響を調査するため、加熱シミュレーションで得られた最終構造の欠陥の種類とその存在比率を解析した(図 4.7)。最終構造で得られた芳香環の環数は九員環までであり、シミュレーション過程で一時的に十員環以上の構造を生成している可能性もあるが、エネルギー的に不安定な構造であるため実際の系における存在確率は低いと考えられる。全体的には、六員環の比率が最も多く、炭素網面としては妥当性の高い結果であった。一方で、9-フルオレノンとは他の前駆体と比べて、五員環の比率が多いことが特徴である。縮合の過程で形成される五員環に加えて、原料の構造に五員環を含んでいることが要因と考えられる。また、六員環の比率が他の前駆体と比べて低いことも、五員環比率が多いことに起因していると考えられる。ここで、六員環の比率に関しては二つのグループに大別される。六員環が比較的少ないグループは、9-フルオレノンに加えて、9,10-アントラキノンと 1,6,7-トリヒドロキシ-ジベンゾ[*a,e*]ピレンである)。一方、六員環が多いグループはトリフェニレン-2,3-キノンとピレン-4,5-キノン、ベンゾ[*a*]ピレン-7,12-キノン、2,6-ヒドロキシ-ジベンゾ[*a,h*]ピレンである。これら二つのグループ間の六員環の比率差は約 6-20%程度であった。六員環の比率差が生じる要因としては、前駆体の構造の等方性が反映されると考えられる。トリフェニレン-2,3-キノンやピレン-4,5-キノン、2,6-ヒドロキシ-ジベンゾ[*a,h*]ピレンは比較的アスペクト比が低く、等方性の高い構造を有しているため、網面形成において、等方的に反応が進行しやすいが、9,10-アントラキノンのような異方性の高い構造は一定の方向への縮合反応が進みやすいことが想定される。



(b)

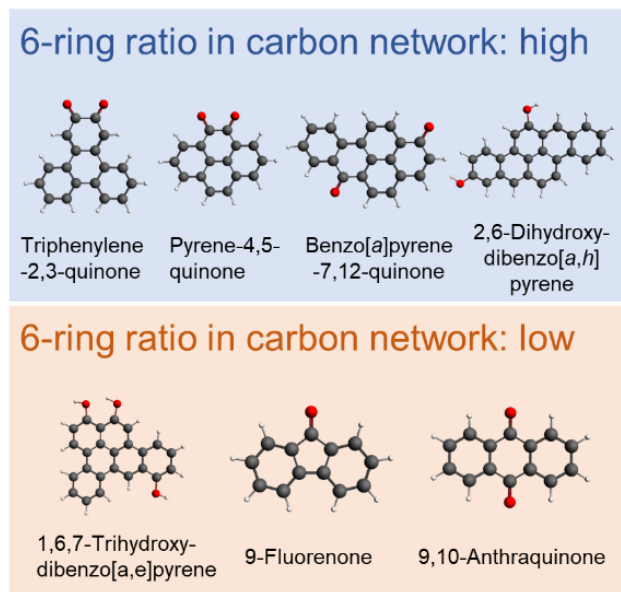


図 4.7 PAHs の酸化後のモデル化合物を ReaxFF により 3000 K で加熱して得られた炭素網面の大きさの異なる環（五員環～九員環）の比率。(a) 前駆体ごとの欠陥比率、(b) 得られた炭素網面内における六員環の比率の多いグループと少ないグループ

4.3.3 酸化ピッチのモデル構造のシミュレーション

酸化ピッチの炭素化反応挙動を解析するため、モデル構造として、前節までに検討した7種の前駆体を3分子ずつ混合した系を作製し、ReaxFFを用いて4.2節で記載の条件でシミュレーションした。その結果、各前駆体の結果と同様に、すべての炭素原子が結合した大きなネットワーク構造を形成した(図4.8)。また、密度の経時変化は9-フルオレノンやベンゾ[a]ピレン-7,12-キノンに類似しているが、2400 Kでも密度が低下する点で異なる(図4.9)。網面形成挙動と合わせて考えると(図4.10)、2200 Kで2-3量体を生成していることから、分子間の脱水素縮合が進行していると考えられる。また、2400 Kでは炭素数が108の大きな分子を生成しており、密度が減少する挙動と合わせると、炭素や酸素を含む分解ガスと伴う分子間縮合が生じていることを示唆する。3000 Kでの加熱初期では炭素数438の大きなネットワーク構造を形成し、処理時間にもよって炭素数が減少する挙動である。ただし、密度は3000 Kでの加熱初期で減少するが、中期以降で大きな減少はしていないことと合わせると、3000 Kの加熱初期は酸素原子を伴う分解ガスが主であったと考えられる。

シミュレーションで得られた炭素化後の酸化ピッチの欠陥構造は、それぞれ7種の前駆体から得られる炭素化後の欠陥構造の概ね平均値であった(図4.11)。このことから、酸化ピッチの炭素化後の欠陥生成に関して、特定の前駆体が支配的ということではなく、多様な原料の平均構造を形成することが計算上は示唆された。すなわち、網面中の五員環や七員環などの欠陥構造を減少したい場合は、2,6-ヒドロキシ-ジベンゾ[a,h]ピレンのような構造の比率を高め、9-フルオレノンのような構造を減らすことが重要であると考えられる。

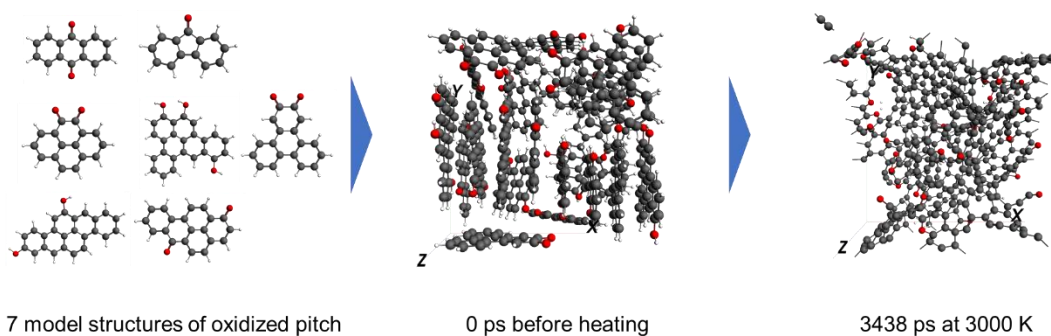


図4.8 酸化ピッチのモデル構造を用いた ReaxFF の反応機構のシミュレーションの結果

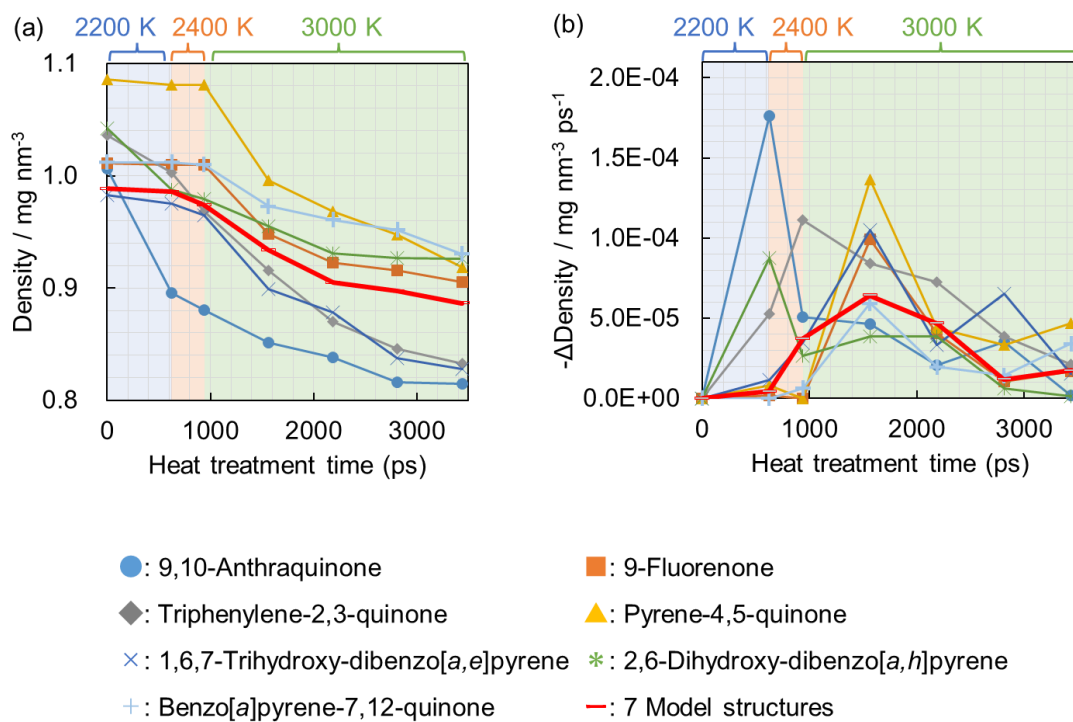


図 4.9 ReaxFF による加熱時の系の密度変化。(a) 密度、(b) 密度の減少量変化

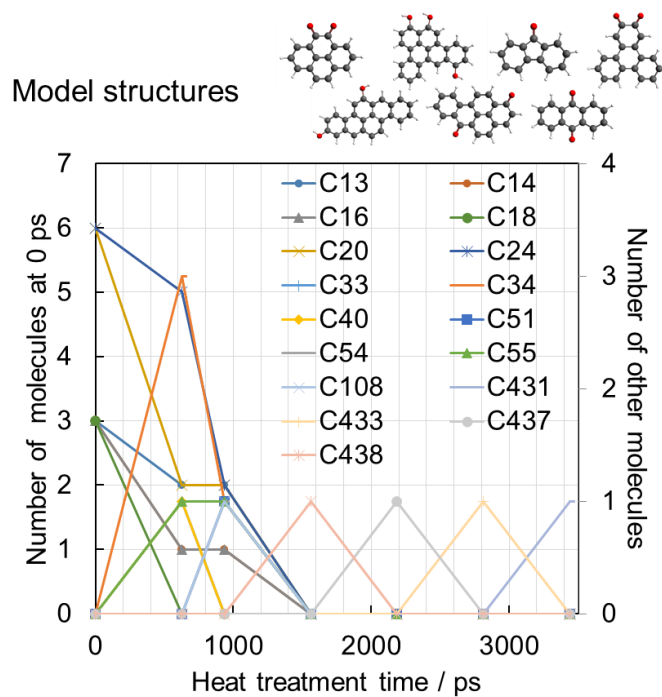


図 4.10 ReaxFF による加熱時間に伴う各種分子数の変化

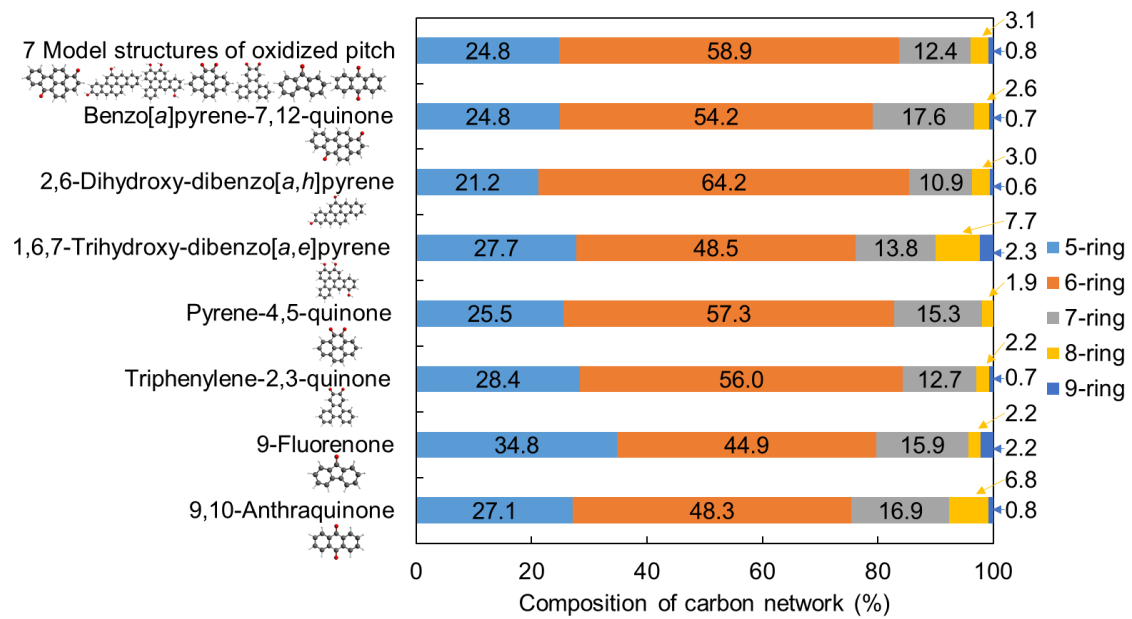


図 4.11 酸化ピッチのモデル構造の ReaxFF により 3000 K で加熱して得られた炭素網面の大きさの異なる環（五員環～九員環）の比率

4.3.4 元素分析と XPS スペクトル

炭化構造変化の基本的な情報として、元素分析による組成変化を解析した (図 4.12)。不融化したピッチ中の酸素原子濃度 (O/C 比) は 8.4% であるが、炭化温度 773 K で処理すると 4.8% まで低下しており、酸素が脱離することを示した。一方で、水素原子濃度 (H/C 比) は 39.7% から 39.2% とわずかに減少したのみであった。さらに高温の 1073 K では、O/C 比は 1.4% まで低下するだけでなく、H/C 比が 13.6% まで減少しており、酸素だけでなく水素も脱離することが明らかとなった。1473 K では水素と酸素はほとんど脱離しており、炭素網面の発達度合いは極めて大きいと解釈できる。このことから、773 K までは酸素原子の脱離が主反応であり、1473 K にかけて酸素と水素の脱離による炭素網面の成長が示唆された。

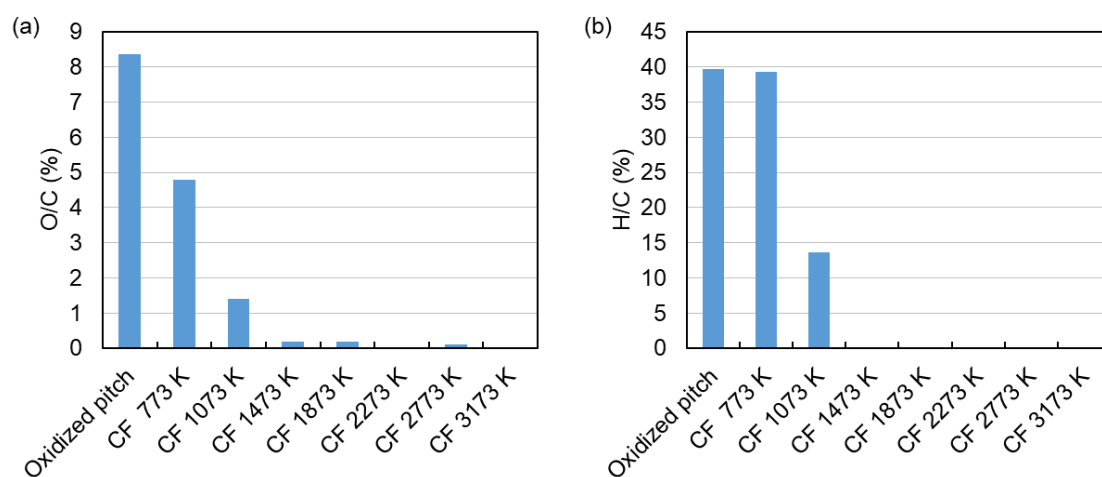


図 4.12 酸化後のピッチと異なる温度で炭素化したピッチ系炭素繊維の O/C 比と H/C 比

サンプルの詳細な構造を評価するため、C1s XPS スペクトルによる解析を行った。不融化後のピッチには酸素含有官能基が含まれているため、炭素化の途中構造や最終構造に影響することが想定される。そこで、酸素含有官能基をはじめとする種々の欠陥を導入したグラフェンをモデル構造として、計算スペクトルを算出した (図 4.13)。C1s XPS スペクトルでは、欠陥の影響を受けにくい 284.3 eV のピークを C=C の基準ピークとして設定した。過去の検討例として、グラフェンに個別に導入された五員環[32,33]および七員環[32,34]のピーク位置と、五員環と七員環の両方[35,36]が含まれる構造のピーク位置が報告されている。しかし、これらの欠陥が混合された構造のピーク位置については十分に検討されていないため、計算のモデル構造とし、実測の C1s XPS スペクトルのピーク帰属の参考とした。

不融化後のピッチと 773-3137 K で調製された炭素繊維の C1s と O1s XPS スペクトルを示した (図 4.14, 4.15)。また標準物質として、HOPG のベール面とエッジ面の C1s XPS スペクトルも合わせて示した。Voigt 関数における Lorentz 関数と Gaussian 関数の比率を L/G、非対称係数は α として図中に示した。なお、ピークの帰属において、酸素や水素との結合ピークが他のピークと重複することがあるため、元素分析の結果を用いて帰属を行った。ベール面とエッジ面の C1s XPS スペクトルは互いに同じ形状を示し、エッジ構造による FWHM への影響が限定的であると解釈できる。図 4.13, 14 に記載されている「Defect1」、 「Defect2」、および「5 ring」は、五員環や七員環、八員環が混合した欠陥である。

HOPG のベール面およびエッジ面の C1s XPS スペクトルの FWHM はいずれも 1.1 eV だが、3173 K 以下で調製された炭素繊維の FWHM は 1.2 eV 以上であった (図 4.14)。このことから、3173 K 以下で調製された炭素繊維にはエッジ以外の欠陥が存在することが明らかとなった。計算結果から、2273-3173 K で調製された炭素繊維の実験スペクトルでは、284.6 eV の「Defect1」や 285.1 eV の「Defect2」と記載されたピークが含まれ、粒界欠陥や七員環、八員環、複数の環構造で構成される欠陥などが存在することを示す。O1s XPS スペクトルからは、3173 K で調製された炭素繊維に環状エーテルに由来するピークが検出された。元素分析では、検出限界により酸素原子は定量できなかったものの、炭素繊維の欠陥構造として環状エーテルがわずかに存在する可能性を示唆する結果である。以上より、2273-3173 K で調製された炭素繊維には、粒界や七員環、八員環、複数の環構造で構成される欠陥に加えて、極わずかな環状エーテルが含まれていることが示唆された。

1873 K で調製された炭素繊維の C1s XPS スペクトルについては、284.6 eV の「Defect1」に加えて、285.1 eV の「Defect2」が含まれることが示された。O1s XPS スペクトルでは、C=O および環状エーテル由来のピークが 1873 K の炭素繊維で観察された (図 4.15)。すなわち、1873 K で調製された炭素繊維には、粒界や七員環、八員環、複数の環構造で構成される欠陥に加えて、C=O および環状エーテルが含まれていると推定される。なお、環状エーテルの安定性は、活性化エネルギーを計算することで説明されている[8]。

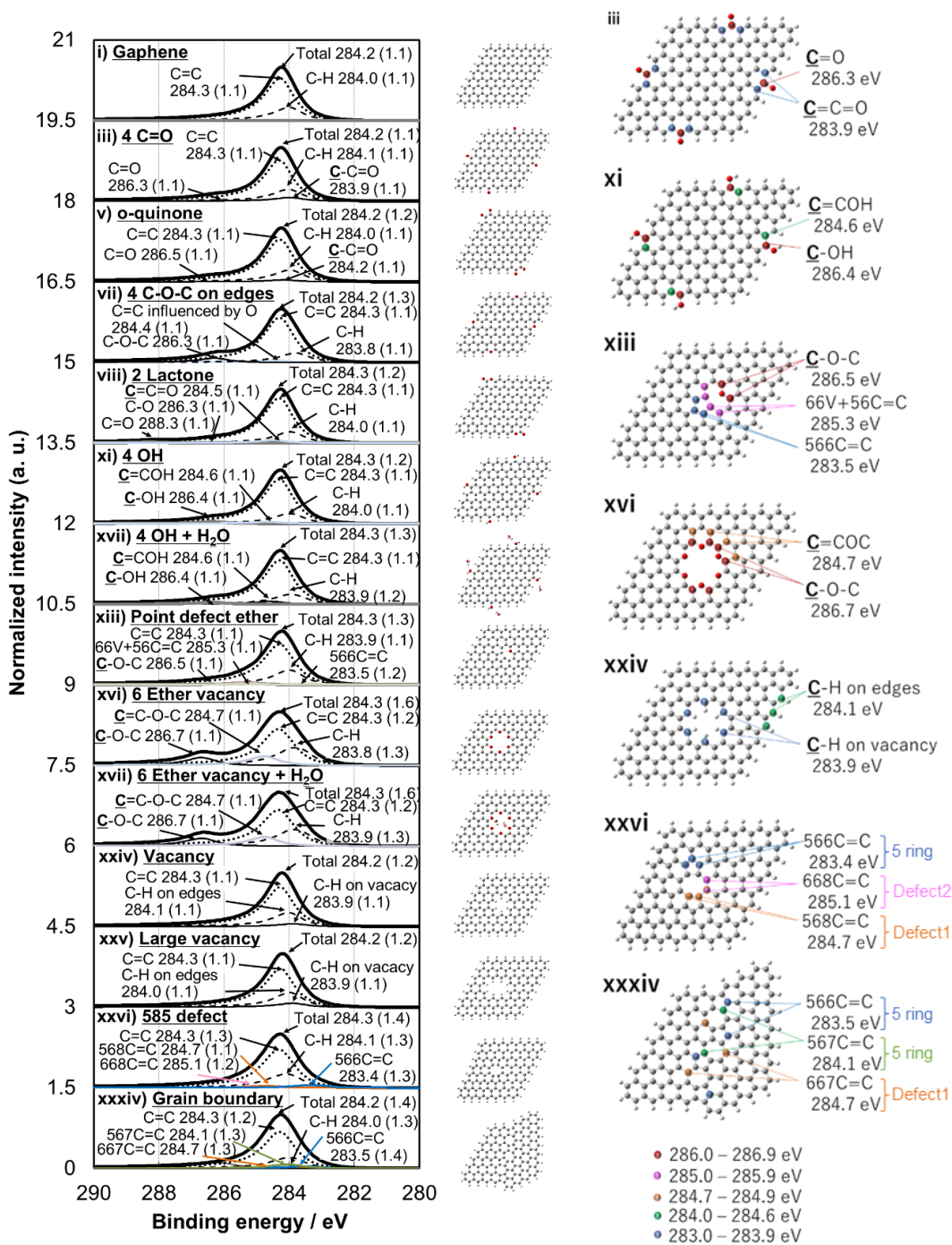


図 4.13 種々の欠陥を導入したグラフェンモデルの C1s XPS スペクトルの計算結果

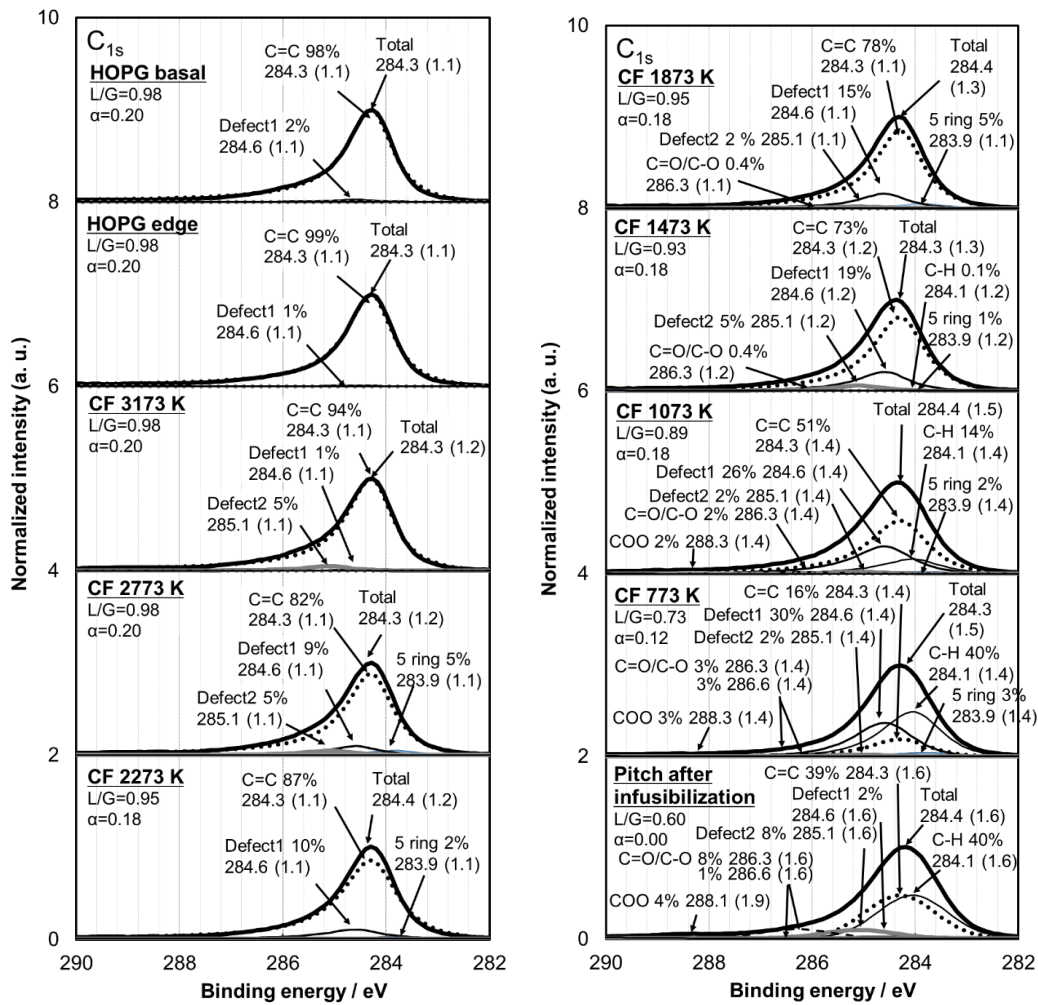


図 4.14 異なる炭化温度で調製した炭素繊維と不融化ピッチ、HOPG の C1s XPS スペクトル

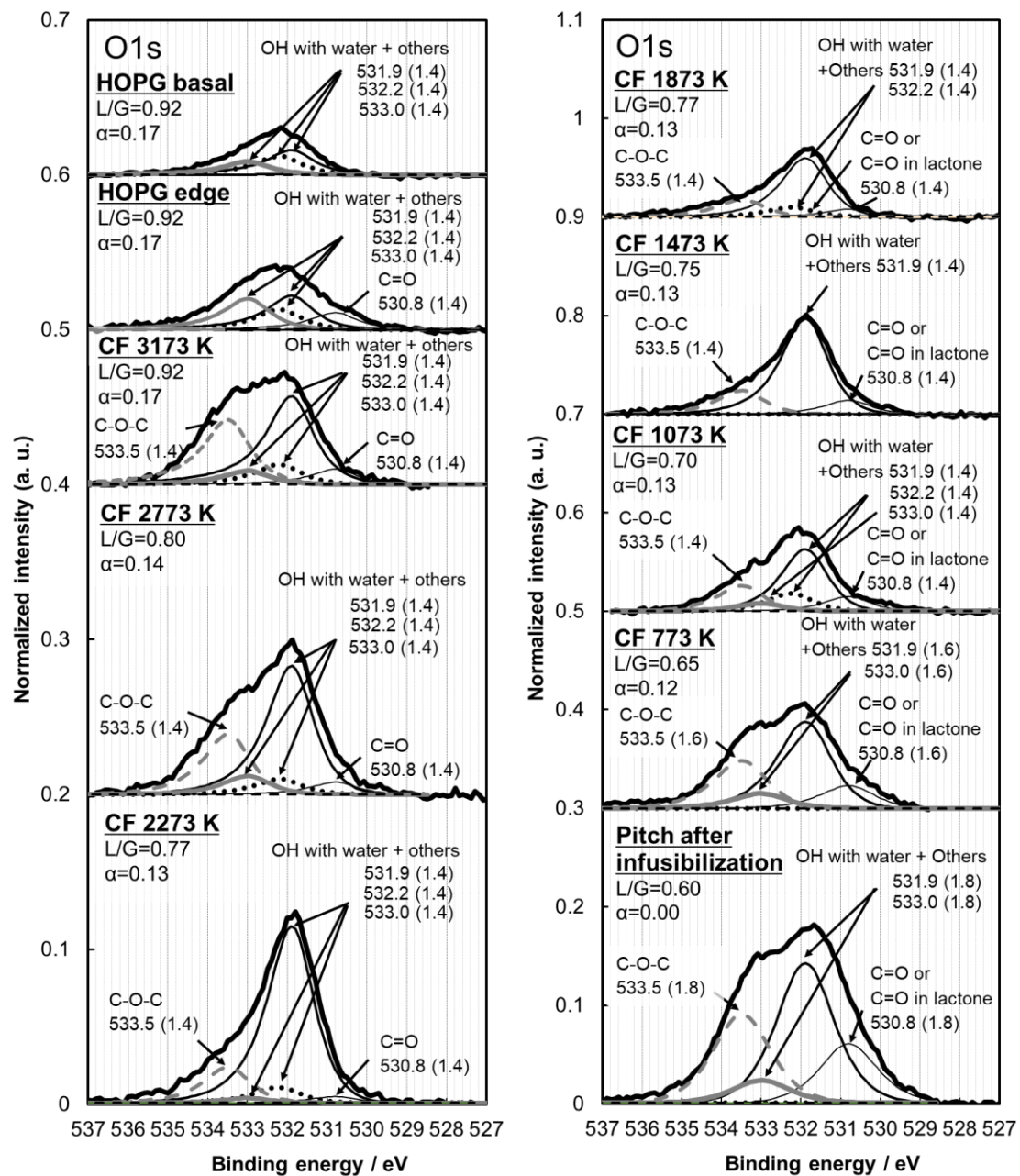


図 4.15 異なる炭化温度で調製した炭素繊維と不融化ピッチ、HOPG の O1s XPS スペクトル

4.4 本章の結論

前章で解析した 7 種の酸化ピッチの構造モデルを用いて、炭素化反応を ReaxFF で追跡し、各種モデル構造を混合した系を酸化ピッチのモデル構造として炭素化反応のシミュレーションによって、網面成長挙動や欠陥生成について考察した。また、ピッチ系炭素繊維の分析結果とシミュレーション結果を合わせて、微細構造を解析した。

- (1) 前駆体ごとに分解ガスの発生や網面の成長挙動に差異が確認され、ヒドロキシ基よりもキノンを有する構造の方が低温でも反応が進行しやすい傾向にあった。
- (2) 前駆体の環数が多いことに加え、前駆体の構造が直線型のカタ型よりもペリ型の方が、形成する炭素網面中の五員環や七員環などの欠陥構造が抑制される傾向が確認された。
- (3) 酸化ピッチのモデル構造を用いて炭素化反応をシミュレーションすると、各種前駆体構造の特徴が平均化された炭素網面が形成されることを確認し、酸化ピッチの構造設計が得られるピッチ系炭素繊維の構造に重要である。
- (4) ピッチ系炭素繊維の各種スペクトルからは、1873 K 以上の温度で熱処理した場合でも欠陥が含まれることが示され、欠陥種にはエッジだけでなく、五員環をはじめとする非六員環構造やわずかな環状エーテルが含まれることが明らかとなった。

参考文献

- [1] C. Jian, J. J. Adams, J. C. Grossman, N. Ferralis, Carbon fiber synthesis from pitch: Insights from ReaxFF based molecular dynamics simulations, *Carbon* 176 (2021) 569-579.
- [2] P. Xiao, S. Zhang, Y. Gong, Y. Liu, Z. Li, D. Li, Fractal structure change of pitch-based carbon fiber during high-temperature heat treatment, *Chem. Phys. Lett.* 811 (2023) 140239.
- [3] C. Banerjee, V. K. Chandaliya, P. S. Dash, Recent advancement in coal tar pitch-based carbon fiber precursor development and fiber manufacturing process, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 158 (2021) 105272.
- [4] J. Liu, C. Shen, L. Huang, T. Fang, Y. Li, D. Liang, Q. Xie, Preparation of pitch precursor with excellent spinnability for general-purpose carbon fibre using coal tar pitch as raw material, *Chin. J. Chem. Eng.* 54 (2023) 22-28.
- [5] J. Zhang, Y. Qi, J. Yang, K. Shi, J. Li, X. Zhang, Molecular structure effects of mesophase pitch and isotropic pitch on morphology and properties of carbon nanofibers by electrospinning, *Diamond Relat. Mater.* 126 (2022) 109079.
- [6] T. Senda, Y. Yamada, M. Morimoto, N. Nono, T. Sogabe, S. Kubo, S. Sato, Analyses of oxidation process for isotropic pitch-based carbon fibers using model compounds, *Carbon* 142 (2019) 311-326.
- [7] Y. Yamada, M. Kawai, H. Yorimitsu, S. Otsuka, M. Takashi, S. Sato, Carbon materials with zigzag and armchair edges, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 40710-40739.
- [8] Y. Yamada, K. Murota, R. Fujita, J. Kim, A. Watanabe, M. Nakamura, et al., Subnanometer vacancy defects introduced on graphene by oxygen gas, *J. Am. Chem. Soc.* 136(6) (2014) 2232-2235.
- [9] J. Kim, Y. Yamada, S. Sato, Oxygen migration and selective CO and CO₂ formation from epoxidized fullerenes, *J. Phys. Chem. C* 118(13) (2014) 7085-7093.
- [10] Y. Yamada, S. Matsuo, K. Abe, S. Kubo, S. Sato, Selective doping of nitrogen into carbon materials without catalysts, *J. Mater. Sci.* 51(19) (2016) 8900-8915.
- [11] B. Saha, G. C. Schatz, Carbonization in polyacrylonitrile (PAN) based carbon fibers studied by ReaxFF molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. B* 116 (2012) 4684-4692.
- [12] B. Saha, A. Furmanchuk, Y. Dzenis, G. C. Schatz, Multi-step mechanism of carbonization in templated polyacrylonitrile derived fibers: ReaxFF model uncovers origins of graphite alignment, *Carbon* 94 (2015) 694-704.
- [13] M. Kowalik, C. Ashraf, B. Damirchi, D. Akbarian, S. Rajabpour, A. C. T. van Duin, Atomistic scale analysis of the carbonization process for C/H/O/N-based polymers with the ReaxFF reactive force field, *J. Phys. Chem. B* 123 (2019) 5357-5367.
- [14] J. Zhu, Z. Gao, M. Kowalik, K. Joshi, C. M. Ashraf, M. I. Arefev, et al., Unveiling carbon ring structure formation mechanisms in polyacrylonitrile-derived carbon fibers, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 42288-42297.
- [15] Q. Mao, S. Rajabpour, M. Kowalik, A. C. T. van Duin, Predicting cost-effective carbon fiber precursors: Unraveling the functionalities of oxygen and nitrogen-containing groups during

carbonization from ReaxFF simulations, *Carbon* 159 (2020) 25-36.

[16] S. Rajabpour, Q. Mao, Z. Gao, M. K. Talkhoncheh, J. Zhu, Y. Schwab, et al., Low-temperature carbonization of polyacrylonitrile/graphene carbon fibers: A combined ReaxFF molecular dynamics and experimental study, *Carbon* 174 (2021) 345-356.

[17] T. Kato, Y. Yamada, Y. Nishikawa, T. Otomo, H. Sato, S. Sato, Origins of peaks of graphitic and pyrrolic nitrogen in N1s X-ray photoelectron spectra of carbon materials: quaternary nitrogen, tertiary amine, or secondary amine? *J. Mater. Sci.* 56 (2021) 15798-15811.

[18] T. Kato, Y. Yamada, Y. Nishikawa, H. Ishikawa, S. Sato, Carbonization mechanisms of polyimide: methodology to analyze carbon materials with nitrogen, oxygen, pentagons, and heptagons, *Carbon* 178 (2021) 58-80.

[19] Y. Yamada, H. Tanaka, Y. Tanaka, S. Kubo, T. Taguchi, S. Sato, Toward strategical bottom-up synthesis of carbon materials with exceptionally high pyridinic-nitrogen content: Development of screening techniques, *Carbon* 198 (2022) 411-434.

[20] Y. Yamada, H. Sato, S. Gohda, T. Taguchi, S. Sato, Toward strategical bottom-up synthesis of carbon materials with exceptionally high basal-nitrogen content: development of screening techniques, *Carbon* 203 (2023) 498-522.

[21] Y. Yamada, S. Gohda, K. Abe, T. Togo, N. Shimano, T. Sasaki, et al., Carbon materials with controlled edge structures, *Carbon* 122 (2017) 694-701.

[22] I. Kuno, A. Sato, S. Gohda, S. Sato, Y. Yamada, Bottom-up synthesis of carbon materials with an exceptionally high percentage of pentagons or tertiary nitrogen by brominating precursors, *Carbon* 213 (2023) 118188.

[23] A. Sato, K. Gotoh, S. Sato, Y. Yamada, Toward strategical bottom-up synthesis of carbon materials with exceptionally high pyrrolic-nitrogen content: development of screening techniques, *Carbon* 222 (2024) 118904.

[24] Y. Yamada, H. Tanaka, S. Kubo, S. Sato, Unveiling bonding states and roles of edges in nitrogen-doped graphene nanoribbon by X-ray photoelectron spectroscopy, *Carbon* 185 (2021) 342-367.

[25] Y. Yamada, J. Kim, S. Matsuo, S. Sato, Nitrogen-containing graphene analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy, *Carbon* 70 (2014) 59-74.

[26] Y. Yamada, S. Masaki, S. Sato, Brominated positions on graphene nanoribbon analyzed by infrared spectroscopy, *J. Mater. Sci.* 55 (2020) 10522-10542.

[27] T. Sasaki, Y. Yamada, S. Sato, Quantitative analysis of zigzag and armchair edges on carbon materials with and without pentagons using infrared spectroscopy, *Anal. Chem.* 90 (2018) 10724-10731.

[28] R. Kawai, Y. Yamada, S. Gohda, S. Sato, Bottom-up synthesis of pyridinic nitrogen-doped carbon materials using dibenzacridine isomers with zigzag and armchair edges, *J. Mater. Sci.* 57 (2022) 7503-7530.

- [29] N. Diana, Y. Yamada, S. Gohda, H. Ono, S. Kubo, S. Sato, Carbon materials with high pentagon density, *J. Mater. Sci.* 56 (2021) 2912-2943.
- [30] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, et al., Gaussian 09, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [31] L. Liu, Y. Liu, S.V. Zybin, H. Sun, W.A. Goddard III, ReaxFF-Ig: correction of the ReaxFF reactive force field for London dispersion, with applications to the equations of state for energetic materials, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 11016-11022.
- [32] J. Kim, N. Lee, D.Y. Choi, D.Y. Kim, R. Kawai, Y. Yamada, Pentagons and heptagons on edges of graphene nanoflakes analyzed by X-ray photoelectron and Raman spectroscopies, *J. Phys. Chem. Lett.* 12 (2021) 9955-9962.
- [33] J. Kim, Y. Yamada, M. Kawai, T. Tanabe, S. Sato, Spectral change of simulated X-ray photoelectron spectroscopy from graphene to fullerene, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 6739-6747.
- [34] J. Kim, J.W. Han, Y. Yamada, Heptagons in the basal plane of graphene nanoflakes analyzed by simulated X-ray photoelectron spectroscopy, *ACS Omega* 6 (2021) 2389-2395.
- [35] A. Sato, M. Nakamura, S. Sato, Y. Yamada, Bottom-up synthesis of carbon materials with high proportions of pentagons and heptagons using brominated precursors, *Carbon Rep.* 3 (2024) 77-96.
- [36] Y. Yamada, H. Yasuda, K. Murota, M. Nakamura, T. Sodesawa, S. Sato, Analysis of heat-treated graphite oxide by X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 8171-8198.

5 総括

本論文の第 2 章では、PAN 系炭素繊維の非晶質領域を含む構造解析の手法として、炭素材料の分析で最も使用される分光装置の 1 つであるラマン分光法に着目し、従来の理解が不十分であったブロードなスペクトルから、さらなる解釈を可能とするための解析手法を検討した。具体的には、構造に対応するスペクトルの変化を詳細に追跡できるよう、加熱温度を細かく (50 K) 変化させた炭素繊維を調製し、ラマン分光分析におけるレーザーの励起波長の異なるスペクトルを取得してピークシフトを解析した。また、D バンドと G バンドの間のブロードなピーク (A バンド) の影響を限定的とするため、差分スペクトルを取得して解析した。その結果、G と D' バンドを高精度に分離することが可能となり、各種ピークのピーク位置や強度比、FWHM を構造理解の指標として、有効に用いることが可能となった。

第 3 章では、ピッチ系炭素繊維の製造プロセスでも構造変化が大きい不融化工程の構造解析を行った。ピッチのモデル構造として 4 種の PAH (ピレン、トリフェニレン、フルオレン、9-メチルアントラセン) の酸化前後の構造を、分光学的手法に加えて、DFT 計算と ReaxFF を用いた反応機構のシミュレーションを組み合わせて解析した。その結果、いずれの PAH においても酸化反応ではキノンを生成したのち、キノンを介してエーテル結合による架橋反応が進行することを明らかにした。また、zigzag エッジは armchair エッジに比べて、メチル基の sp^3CH_3 は五員環内の sp^3CH_2 に比べて、酸化反応性が高く、架橋反応も進行しやすいことを解明した。

第 4 章では、第 3 章で明らかにした酸化ピッチに含まれると推定されるモデル構造を用いて、炭素化反応を解析した。その結果、ヒドロキシ基よりもキノンを有する構造の方が縮合反応は進行しやすい傾向にあることが分かった。また、前駆体の六員環比率と六員環数が多い方が、縮合して得られる炭素網面中の五員環や七員環などの欠陥構造が低減することが判明した。多数の酸化された芳香族化合物を含む酸化ピッチのモデル構造から得られる炭素網面は、各種前駆体構造の特徴が平均化された構造であり、酸化ピッチの構造設計が重要である。ピッチ系炭素繊維の各種スペクトルからは、1873 K 以上の温度で熱処理した場合でも欠陥が含まれることが示され、欠陥種にはエッジだけでなく、五員環をはじめとする非六員環構造やわずかな環状エーテルが含まれることが明らかとなった。

本論文で議論した研究を通じて、PAN 系とピッチ系の 2 種の炭素繊維の解析手法を確立した。さらに、本手法を用いた構造解析の結果から明らかとなった、PAN 系炭素繊維とピッチ系炭素繊維の構造を **図 5.1** に整理した。従来はシミュレーションやモデル検討で報告されていた PAN 系炭素繊維の褶曲構造を、ラマン分光法の直接評価によって明らかにした。この知見から、炭素網面の褶曲構造と高次構造との関連性や炭素網面内の欠陥構造と褶曲構造との関係性の解明へと拡げていくことが今後の課題である。また、ピッチ系炭素繊維に関しては、五員環や七員環などの欠陥とともに、環状エーテルが存在する可能性を示したが、モデル化合物の炭化構造を実際の系で評価し、本結果との整合性を評価することが必要で

ある。今後の展望として、本研究で確立した解析手法を用いて、PAN系炭素繊維とピッチ系炭素繊維の詳細な違いを議論し、新たな炭素繊維の設計指針をもとに高性能な炭素繊維を開発することを検討する。

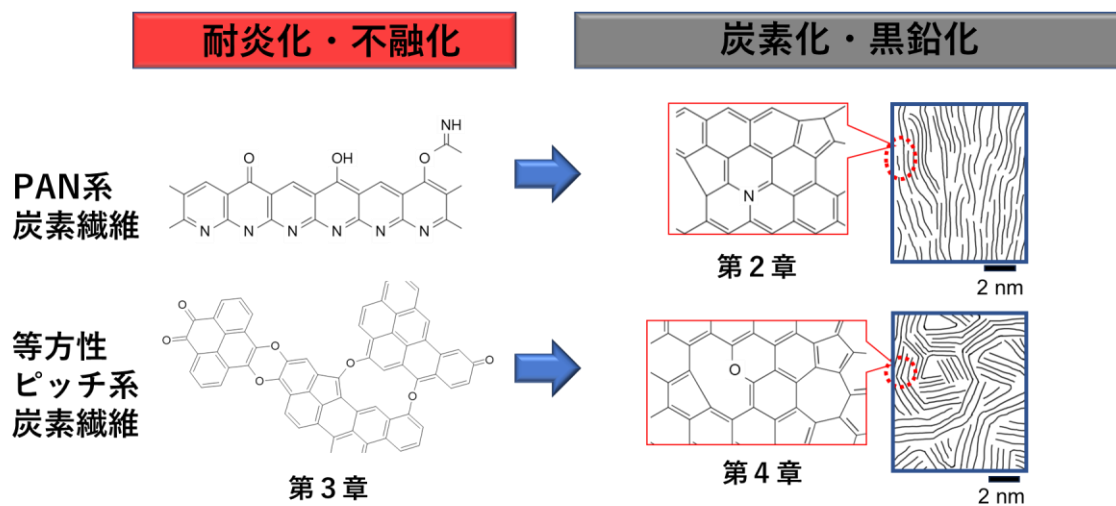


図 5.1 PAN系炭素繊維と等方性ピッチ系炭素繊維の構造の違い

業績

投稿論文

- [1] **T. Senda**, Y. Yamada, M. Morimoto, N. Nono, T. Sogabe, S. Kubo, S. Sato, Analyses of oxidation process for isotropic pitch-based carbon fibers using model compounds, *Carbon* 142 (2019) 311-326.
- [2] **T. Senda**, F. Tanaka, T. Ishikawa, S. Okino, M. Murakami, Y. Yamada, Developing a novel evaluation technique of Raman spectra for PAN-based carbon fibers using dependence of excitation wavelength and differential spectra, *Carbon* 234 (2025) 119970.
- [3] Y. Yamada, M. Morimoto, **T. Senda**, S. Sato, S. Kubo, T. Sogabe, Spectroscopic analyses of isotropic pitch-based carbon fiber using calculation: Methodology to analyze carbon materials with oxygen, pentagon, heptagon, and octagon using Raman, infrared, and X-ray photoelectron spectroscopy, *submitted*.
- [4] **T. Senda**, S. Sato, Y. Yamada, Analysis of carbonization reaction of isotropic pitch-based carbon fiber using molecular dynamics simulation with ReaxFF, *in preparation*.

学会発表

- [1] **T. Senda**, F. Tanaka, H. Okuda, M. Murakami, Y. Yamada, The novel analytical method of Raman spectra using PAN-based carbon fiber, Carbon2023, Cancun, Mexico, July. 2024, oral presentation.
- [2] **T. Senda**, M. Morimoto, T. Sogabe, Y. Yamada, Structural analyses of isotropic pitch-based carbon fibers using calculation, Carbon2023, Cancun, Mexico, July. 2024, oral presentation.

謝辞

本研究を行うにあたり、日頃からご指導頂きました千葉大学大学院工学研究院、山田泰弘准教授、佐藤智司教授に心から感謝致します。研究者として極めて重要な視点やアプローチ、考え方を学ぶことができました。また、使用機器の使い方などを丁寧にご教示くださった学生の皆様にも心から感謝致します。

千葉大学大学院工学研究院の町田基教授、佐藤智司教授、三野孝教授、中村将志教授、山田泰弘准教授には大変お忙しい中、学位審査をお引き受けいただきまして大変感謝致します。