

工
280 函
1-0

「炭素質の多様化因子と新炭素材料」

大 谷 朝 男

目 次

緒 論	1
研究の目的	1
炭素成型品の現状と本研究の立場	1
研究経過の概要	4
第 1 編 炭素質の多様性と炭化初期過程における支配因子	8
第 1 章 緒 言	8
第 2 章 単一芳香族化合物を原料とする炭素質	9
第 1 節 各種芳香族化合物の黒鉛化性とその支配因子	9
第 2 節 テトラベンゾ (a, c, h, j) フェナジンの炭化過程	15
第 3 節 ジベンゾトリブチセンの炭化過程	24
第 4 節 ビレン, クリセンの炭化, 黒鉛化におよぼす塩素, $AlCl_3$ の影響	30
第 5 節 第 2 章のまとめ	39
第 3 章 ビッチを原料とする炭素質	40
第 1 節 コールタールビッチとナフサタールビッチの黒鉛化性	40
第 2 節 ナフサタールビッチの構造の特徴	43
第 3 節 第 3 章のまとめ	47
第 4 章 炭素質の多様性と処理条件	48
第 1 節 コールタールビッチの黒鉛化性におよぼす乾留雰囲気の影響	48
第 2 節 コールタールビッチ, PVC ビッチの黒鉛化性におよぼす オゾン酸化の影響	51
第 3 節 コールタールビッチの黒鉛化性におよぼす $AlCl_3$, S 添加の影響	56
第 4 節 $AlCl_3$ 分解生成物によるコールタールビッチの触媒黒鉛化	61
第 5 節 コールタールビッチの黒鉛化性におよぼす $FeCl_3$ の影響	66
第 6 節 第 4 章のまとめ	68
第 5 章 第 1 編の総括	70
第 2 編 触媒黒鉛化とその支配因子	72
第 1 章 緒 言	72
第 2 章 鉄および珪素による触媒黒鉛化	74
第 1 節 鉄の触媒黒鉛化におよぼす炭素質の種類の影響	74
第 2 節 珪素の触媒黒鉛化におよぼす炭素質の種類の影響	82
第 3 節 第 2 章のまとめ	89

第3章 ニッケルによる触媒黒鉛化	90
第1節 ニッケルの触媒黒鉛化におよぼす炭素質の種類，ニッケル添加方法 の影響	90
第2節 ニッケロセンの触媒黒鉛化におよぼすフェノール樹脂炭の前処理の 影響	98
第3節 木炭の多相黒鉛化	102
第4節 ニッケルによる木炭の触媒黒鉛化	106
第5節 第3章のまとめ	111
第4章 コバルト酸化物上での一酸化炭素からの析出炭素	112
第1節 析出炭素の性状	112
第2節 熱処理にともなう析出炭素のX線パラメーターの変化	119
第3節 第4章のまとめ	123
第5章 第2編の総括	125
第3編 新炭素材の製法とその諸性質	129
第1章 緒言	129
第2章 ビッチカーボンの製法とその諸性質	131
第1節 ビッチカーボンの製法の概要	131
第2節 ビッチカーボンの多様性とその支配因子	133
第3節 ビッチカーボンの実用的性質	156
第4節 第2章のまとめ	166
第3章 ビッチカーボンの実用化に関する検討	169
第1節 高密度等方性ビッチカーボンの試作	169
第2節 高圧成型法による高密度ビッチカーボンの大型化	176
第3節 ビッチカーボンの高密度化に関する検討	182
第4節 第3章のまとめ	190
第4章 TSカーボンの製法とその諸性質	193
第1節 TSカーボン粉末の製法とそのX線パラメーター	193
第2節 TSカーボン成型品の製法とその諸性質	197
第3節 第4章のまとめ	202
第5章 第3編の総括	203
研究の総括と結論	206
著者発表の研究論文	212
謝 辞	214

諸 論

研究の目的

炭素成型品は比較的人目にふれない分野での用途が多いため、専門外の人々の認識は薄い、現在の工業材料の中では不可欠のもの1つである。しかしその用途は電極、機械用カーボン、電刷子などかなり固定化されており、炭素成型品工業の今後の発展は新用途開発の如何にかゝるともいえる。そしてこの用途開発のためには、製法、特性いずれの面においても炭素成型品がもっと多様化される必要がある。この点に関する現状をみると、需要の大半を占める“従来からの人造黒鉛成型品”のほかには、漸く最近になって開発されたガラス状炭素や熱分解黒鉛など2、3の新炭素成型品があるにすぎない。しかしこれまでも原料、焼成条件などの違いによるさまざまな炭素質の存在が断片的に知られており、これら諸因子の総合的な把握と成型法の工夫によって新しい炭素材が開発される可能性がある。

本研究は上述の観点に立って、これまで比較的研究の少ない炭素質の多様性の支配因子を明らかにし、それにもとづく新しい炭素成型品の開発を試みることを目的とした。

炭素成型品の現状と本研究の立場

炭素成型品の分野の現状と今後の新炭素成型品開発の方向について、特性面、製法面から検討し、本研究の立場を明らかにした。

現在の炭素成型品は製法、特性の両面からみて大きく2つの種類に分類される。1つは19世紀末にAchesonによってその製法を確立され、現在に及んでいる“従来からの人造黒鉛成型品”であり、現在でも炭素成型品の需要の大半を占めている。この成型品は骨材（コークス）を結合材（ピッチ）で練り固めたものを成型し、その後ゆっくりと焼成してつくられる。したがって、すでに原料の段階から不均質であり、焼成後は不均質、多孔質な焼結物となる。このような多孔質焼結物は精密な加工や緻密さを要求される用途には不適當であるが、耐熱性や電導性を主とする一般的な用途には充分使用に耐えることが多い。人造黒鉛成型品のこうした構造や製法はレンガなどの窯業製品に近く、このため従来から窯業製品の1つとして位置づけられてきた。またこのようにしてつくられる焼結物は原料が安価で、かつ大型のものがつくりやすく、経済性が高い。

これに対しもう1つの種類の炭素成型品は近年開発されたガラス状炭素である。この成型品は熱硬化性樹脂を適当な形に成型した後、充分に硬化させ炭素前駆体をつくる。これを炭素材の直接の

原料として高温焼成してつくられる。したがってえられる成型品は均質、緻密な構造とガラス状の光沢をもつようになる。しかし原料は一般に高価で、製法がむずかしく、かつ大型化が困難なために、その特異な性質にもかかわらず、現在のところ経済性は低く、需用は限られている。形状は違うが、炭素繊維なども本質的にはこの種に分類される。

さて、こうした炭素成型品の分野の現状からみて、今後の新炭素成型品の開発に2つの方向が示唆される。その1つは上述の新旧両炭素成型品の間には製法的にも特性的にも、また実用面においても大きな隔りがあり、その間に位置する炭素成型品が存在しないことである。そこで両者の中間に位置する炭素成型品、すなわち経済性の高いピッチ原料を用いて、より均質な炭素成型品をつくることを目指す方向である。他の1つはこれまで研究の不足していた炭素質の多様性を支配する因子を総合的に把握することによって、全く新しい発展を期待する方向である。この2つの方向を炭素成型品のこれまでの発展過程からながめてみると、前者の方向は“従来の人造黒鉛成型品”から飛躍的にガラス状炭素へと発展してきた過程を再び戻り、両者の間隙を埋めることにより、炭素成型品製造の幅広い自由度を得ようとする方向であり、後者のそれはこれまでの発展過程をさらにそのまま延長させる方向とみることもできる。こうした方向にそって本研究で用いた方法をより具体的に検討してみた。

まず新旧両炭素成型品の中間に位置する、前者の方向にそった炭素成型品を開発する方法は次のような新旧両炭素成型品の製法の差異から明らかになる。すなわち、ガラス状炭素の製法の特徴は出発原料に合成高分子を用いたこと、および重縮合反応を製法の中に意識的に導入し、均質な炭素前駆体を用意したことである。このことは窯業の1分野であった炭素成型品工業が高分子化学工業の分野の近くまで拡大したこと、すなわち炭素成型品の製法に化学的手法を利用しうることを意味している。原料から均質な炭素前駆体完成までの温度は一般に300℃付近である。この程度の炭化の初期過程で、これまでの炭素成型品の主要原料であるピッチ類を用いて重縮合、その他の化学反応を行なわせることにより前駆体をつくることができれば基本的には目的を達することになる。本研究では具体的にはピッチ類を原料とし、これに種々の処理をほどこしてコークスとピッチの中間の特性をもった、すなわち半融状態を示すピッチ(変質ピッチ)をつくる。ついでこの粉末だけを用いて成型物をつくり、300℃程度まで空気酸化を行なって、まず前駆体をつくり、これを焼成するという方法を開発した。原料には同一処理をほどこした変質ピッチだけを用いたため、一般に従来のコークスとピッチの組合せによる炭素成型品より均質であり、またピッチの処理条件の選定により、最終的にえられる炭素成型品の特性を大きく変えうるということがわかった。その結果、機械的、電気的特性、有孔率などからみて、ガラス状炭素と従来の人造黒鉛成型品の中間領域をうめるものが得られた。

これまで述べた開発は主として炭化過程、特にその初期過程についての研究にもとづくものであり、これと平行して後者の方向にそった新炭素材料を開発するため、高温における、いわゆる黒

鉛化過程についての基礎的研究を行なった。炭化の過程を重縮合を主とする化学反応の過程とすれば、黒鉛化の過程は黒鉛結晶子の成長、再配列の過程である。そして化学組成はほぼ炭素だけになり、化学反応性もほとんどみられなくなる。したがって炭素質の構造や特性の制御のためには炭化過程とは違った方法を用いなければならない。現在のところ、通常の熱処理による黒鉛化過程の変化を意識的に変えうる方法としては高圧下での熱処理と黒鉛化触媒の利用とがある。高圧下での黒鉛化については野田らによってほぼその概観は明らかにされているし、また仮りにこの方法を用いて新炭素成型品が開発されたとしても、装置の問題からその実用化は著しくむずかしくなるとおもわれる。これに対し、触媒黒鉛化に関する研究には追及されるべき多くの余地を残しているようにみえる。例えばニッケルについて Fitzer らはもっとも効果的な黒鉛化触媒であると報告しているのに対し、石川らの結果は全く逆である。また銅についても同様に相反する結果が報告されているといった状態である。こうした2つの方法の現状からみて触媒黒鉛化の中に特異な現象を見出す可能性がたよいとおもわれる。そこでまず黒鉛化触媒についての研究結果の不一致の解明につとめた。その結果、触媒の種類のみでなく、炭素質の種類、触媒の添加方法などにより極めて大きく結果の異なることが明らかとなった。また特に興味あることは、これまで触媒は低温における黒鉛成分の生成に効果があらわれるものとみられていたのに対し、乱層成分に相当する構造の発達を著しく促進する場合のあることを見出した。同時にこの成分は通常の乱層構造成分と異なり3,000℃付近の高温までX線パラメーターの変化をみないほどの高い熱安定性をもつことが明らかとなった。本研究ではこの成分だけからなる新炭素成型品の開発を試みた。したがって結果的には黒鉛化過程を利用して新材料の開発が可能なることを明らかにし、炭素成型品の多様性を拡大する領域が炭化過程だけでなく黒鉛化過程にまで及ぶことを示した。

結局、本研究では炭素の特性を左右する“生れ(原料)”と“育ち(処理条件)”のうち主として後者の過程を炭化初期過程から黒鉛化過程まで一貫して研究し、前駆体生成の過程における条件と高温における触媒作用が特性を支配する重要な要件であることを示した。この具体的な応用例として2種類の新炭素成型品を開発した。これらの事実は今後の炭素成型品の多様性がさらに大きく拡大しうる可能性を示しているものと考えられる。

本研究でえられた基礎的知見が今後の炭素成型品工業の進むべき方向に1つの指針を与え、同時に本研究でえられた新炭素成型品がこの分野の工業の発展の一助となりうれば幸である。

研究経過の概要

第1編 炭素質の多様性と炭化初期過程における支配因子

第1章 緒言

炭化初期過程における黒鉛化性の支配因子およびその制御方法の確立が炭素成型品を多様化するための1つの主要条件であることを中心に第1編の目的を述べた。

第2章 単一芳香族化合物を原料とする炭素質

出発原料に構造既知の単一芳香族化合物を用い、えられる炭素の黒鉛化性の支配因子を明らかにするため4節に分けて検討した。

まず10数種の芳香族化合物を窒素気流中で炭化し、残留炭素質の黒鉛化性をX線的に測定した。その結果、芳香族化合物の性質の中で、分子の平面性と炭化時における熔融状態の有無が残留炭素の黒鉛化性にもっとも大きな影響を与えることを明らかにした。

ついでもっともすぐれた黒鉛化性の炭素を与えるテトラベンゾ(a, c, h, j)フェナジンおよび分子内に四面体形炭素原子をもつため、分子の平面性の著しく低いジベンゾトリプチセンについてその炭化過程を詳細に検討した。

最後にピレン、クリセンを炭化するときに塩素ガスを吹き込むか、または $AlCl_3$ を添加することによって残留炭素質の黒鉛化性を制御する方法、すなわち重縮合のさせ方による黒鉛化性の制御方法を確認した。特に重縮合反応を促進するのに残留炭素の黒鉛化性を低下させない $AlCl_3$ の重縮合触媒機構について詳述した。

第3章 ビツチを原料とする炭素質

第1節でコールタールピッチとナフサタールピッチの黒鉛化性について述べた。特にナフサタールピッチはコールタールピッチに比べて酸素にたいする反応性が著しく高く、その結果、炭素質の黒鉛化性の低下する現象を述べた。第2節では、赤外、核磁気共鳴、元素分析値などからナフサタールピッチの上述の特徴が脂環構造に帰因していることを明らかにした。

第4章 炭素質の多様性と処理条件

第2章の結果を参考にし、実用性を考慮してピッチの炭化初期過程で残留炭素の黒鉛化性を制御する方法について検討した。

まずコールタールピッチの乾留雰囲気を変える方法、原料ピッチにオゾン酸化処理をほどこして含酸素官能基を導入する方法、Sおよび $AlCl_3$ の重縮合促進剤を添加する方法を用いて黒鉛化性制

御の可能性，制御の難易などを検討した。さらにこれらの方法を化学反応の面から言及した。

AlCl_3 の添加は単一芳香族化合物だけでなく，コールタールピッチにおいても重縮合反応を促進させるのに残留炭素の黒鉛化性を低下させない。この原因が AlCl_3 自体による重縮合触媒作用にあることを明らかにした。最後に， AlCl_3 と性質の類似している FeCl_3 を用いてその影響を検討した。その結果， AlCl_3 よりは若干弱い， FeCl_3 も同様の効果を示すことなどを明らかにした。

第5章 第1編の総括

前章までの結果を総括し，炭化初期過程における炭素質の黒鉛化性の支配因子と実用原料であるコールタールピッチの黒鉛化性の制御方法などについて論じた。

第2編 触媒黒鉛化とその支配因子

第1章 緒言

第1編で述べた炭化過程以後の高温の過程における新炭素質作成の可能性について論じた。その中で触媒黒鉛化を用いる方法がもっとも有効と考えられることなどを中心に，第2編の目的を述べた。

第2章 鉄および珪素による触媒黒鉛化

従来の代表的な黒鉛化触媒であるFeとSiを用いた場合，炭素質の種類によって触媒効果がどのような影響を受けるかといった点を中心に検討した。そして，従来言われてきた黒鉛構造成分の析出以外に，数種の触媒効果の存在することを明らかにした。またその触媒機構についても若干検討した。

第3章 ニッケルによる触媒黒鉛化

Niによる触媒黒鉛化を4節に分けて論じた。まずNiによる触媒黒鉛化の効果が使用する炭素質の種類他，Niの添加方法によっても大きく変化すること，特に極微小なNiの均一分散している難黒鉛化性炭素中には熱安定性の乱層構造成分(TS成分)が析出することを中心に，両因子の相互関係を論じた。さらに，フェノール樹脂炭の前処理条件と析出TS成分のX線パラメーターの関係についても言及した。

TS成分の析出機構を多相黒鉛化現象から検討するため，まず木炭の多相黒鉛化が木材の組織の不均一性によるものではないことを示した。ついでNiを添加した木炭の多相黒鉛化と無添加木炭のそれを比較して，TS成分の析出機構について論じた。

第4章 酸化コバルト上での一酸化炭素からの析出炭素

酸化コバルト上にCOガスを通すと350～650℃間で炭素が析出する。この炭素の析出機構が触媒黒鉛化のそれと類似しているところから、第1節では析出炭素の形状、X線パラメーターの特徴を中心に検討した。

第2節では析出炭素を高温で処理し、この炭素のX線パラメーターの変化が小さく、TS成分によく似た挙動を示すことなどを中心に示した。

第5章 第3編の総括

前章までの結果を総括し、触媒黒鉛化にたいする因子として触媒の種類のほか、2,3の因子の存在を、ついで各因子の相互関係を明らかにした。この結果から従来の触媒黒鉛化研究にたいする批判を行ない、さらに、触媒黒鉛化作用による新炭素材作成の可能性について検討した。

第3編 新炭素材の製法とその諸性質

第1章 緒言

現在の炭素成型品分野の現状から新炭素成型品開発の方向を示し、新炭素成型品が第1, 2編の結果を用いて作成可能なことを明らかにした。

第2章 ビッチカーボンの製法とその諸性質

ビッチカーボン製法の最大の特徴が変質ビッチだけを用いる点にあることを示し、製法上の各工程の意義について論じた。ついで各ビッチカーボンの炭化品、黒鉛化品についてそれぞれの特性値（比重、有孔率など）を示し、炭素成型品の分野における大まかな位置づけを行なった。

4つのビッチカーボンの製法を詳述し、それらの比重、有孔率などの諸特性におよぼす諸因子を明らかにし、さらにビッチカーボンの焼結機構についても言及した。

最後にビッチカーボンの曲げ強さ、電気比抵抗、熱膨張率など実用上重要な特性について測定し、それらの支配因子についても検討した。

第3章 ビッチカーボンの実用化に関する検討

ビッチカーボンの実用化について3節に分けて論じた。

まず原子炉用黒鉛を考慮して、ビッチカーボンの配向性におよぼす因子を明らかにし、この結果と第2章の結果に立脚して高密度等方性ビッチカーボンの試作をおこなった。

ついで、高圧成型法によって高密度ビッチカーボンの大型化について検討した。そして、作成し

たピッチカーボンの諸性質を他の炭素材料と比較検討した。

最後に、ピッチ含浸、粒度配合の両面からピッチカーボンの高密度化について検討し、ピッチ含浸処理の有効性を明らかにした。

第4章 TSカーボンの製法とその諸性質

フェノール樹脂中にニッケロセンを添加する方法によってTS成分だけからなる炭素材（TSカーボン）を作成し、X線パラメーターの特異性を明らかにした。ついでTSカーボン成型品を作成し、X線パラメーター以外の若干の性質についても検討した。

第5章 第3編の総括

前章までの結果を総括し、現在の炭素成型品中で占めるピッチカーボン、TSカーボンの特異性について論じた。

総括と結論

各編で述べた結果を総括し、炭素材料の多様化について、原料から黒鉛化過程までを一貫して論じた。

第1編 炭素質の多様性と炭化初期過程 における支配因子

第1章 緒言

緒論で述べたように、炭素成型品工業が今後発展するためには、炭素成型品の特性を多様化する方法を開発することが1つの主要な条件である。ところで、炭素成型品の特性はつぎの2つの構造によって決定される。1つは炭素成型品のマクロな構造、例えばコークス粒子をピッチで練り固めて焼成したときのコークス粒子間の焼結状態、気孔の形状や分布などを制御したり、骨材を用いないマクロ構造をとったり、あるいはフィルムや繊維状にすることなどであり、この問題については第3編で論ずる。他の1つは炭素成型品を構成している炭素質のミクロ構造である。これまで炭素質のミクロ構造は典型的には黒鉛構造、乱層構造および三次元炭素構造の3つに分類されているが、実際に使用されている炭素質の多くは、これらの構造が複雑に入り混じったものである。そして、こうした構造の間には電気抵抗、熱膨張率をはじめ、多くの特性面で差異の存在することが知られており、このため、炭素成型品の特性にも差異があらわれることになる。したがって、炭素成型品の多様性をもたらす1つの方法は炭素質のミクロ構造を広範に、自由に制御する方法を開発することである。

さて、一般的に炭素質のミクロ構造は処理温度の上昇につれて黒鉛構造に近づくことが知られているが、黒鉛構造への近づき易さは炭素質の種類によって異なる。すなわち、炭素質の黒鉛化性の難易である。したがって炭素質のミクロ構造を制御するということは基本的にはその黒鉛化性の難易を制御することである。炭素質の黒鉛化性の難易については、1951年、R. E. Franklin によって初めて報告された。その中で彼女は“炭素質には易黒鉛化性と難黒鉛化性が存在し、前者は炭化時に熔融状態をとるもの、後者は熔融しないもの”とし、炭素質の黒鉛化性を支配する因子として、炭化時における熔融状態の有無を挙げている。Franklin のこの考え方は現在でも支配的であり、これ以外の支配因子の存在の有無についてはほとんど明らかにされていない。また易難両黒鉛化性の中間の黒鉛化性をもつ炭素質の存在の有無についても未解決のままである。以上のような現状からみて、炭素質を多様化するためには、まず炭素質の黒鉛化性の支配因子、それにもなり黒鉛化性の制御方法が明らかにされる必要がある。ところで炭素質は処理温度によって、炭素以外の異種原子を含んだ有機物に近い状態のものから黒鉛まで広範に変化するので、各段階でその制御方法が著しく変わることが考えられる。そこで本研究では炭素質の原料からそれがコークス化するまでの段階、温度的には500～600℃程度までの炭化の初期過程とそれ以上の高温度域の過程とに分け、第1編では前者の過程における黒鉛化性の支配因子とその制御方法を明らかにすることを目的とした。後者の過程については第2編で論じる。

第2章 単一芳香族化合物を原料とする炭素質

第1節 各種芳香族化合物の黒鉛化性とその支配因子

1. 目的

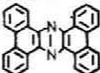
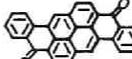
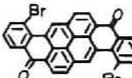
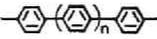
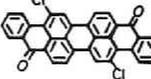
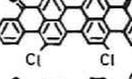
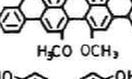
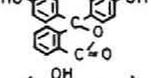
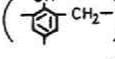
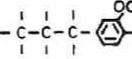
原料物質とえられる炭素質の黒鉛化性の関係について検討するため、12種の純粋な芳香族化合物とリグニンの合計13種の原料を使用し、黒鉛化過程におけるX線パラメーターを測定した。

2. 実験

2・1 試料

実験に使用した試料を表1-1に示した。用いた試料の中、D1、D2、D3、D5、D7、D8は市販の染料であり、精製するため、これらをアルカリ溶液中で次亜硫酸ソーダを加えて溶解した後、空気酸化によって染料だけを沈殿させる。この操作を数回繰り返したものを試料とした。PZはフェナンスラキノンを原料としてJ.SchmidtとJ.Söllの方法¹⁾により合成した。その他はリグニンを除きいずれも試薬

表1-1. 使用した芳香族化合物の種類

化合物名	記号	分子構造	軟化点(°C)	純度(%)
Tetrabenz(a, c, h, j)phenazine	PZ		480	99
1, 8-Diamino-chryszazine	18 DA		400	95
1, 5-Diamino-anthrarufin	15 DA		360	95
Violanthrone	D1		—	96
Pyranthrone	D2		—	97
Dibromo-pyranthrone	D3		—	98
Polyphenylene	PP		—	97
Dichloro-iso-violanthrone	D5		—	98
Dichloro-violanthrone	D7		—	97
Dimethoxy-violanthrone	D8		—	92
Phenolphthalein	PhPh		265	99
Phenol resin	PhRe		—	95
Lignin	Lig		—	95

1級品を使用した。純度は表1-1に示した通りで、不純物の多くは異性体である。また融点については明確な融点を示さないものもあり、明らかに測定できるものだけを記入した。

2・2 加熱方法とX線回折の方法

試料を直径20mm、厚さ2~4mmの小円板に加圧成型し、窒素雰囲気中で1,000℃までは5℃/分、1,000℃以上は20℃/分の昇温速度で加熱した。所定温度での保持時間は10分間とした。

X線回折は粉末法で行なった。用いたX線はNiフィルターされたCu K α 線である。回折強度はローレンツ偏光因子、吸収因子および原子散乱因子について補正した。内部標準としてSi金属を使用した。なお詳細な点については学術振興会第117委員会報告²⁾に従った、以後この方法を学振法とよぶことにする。

さて、一般に結晶子の大きさLは $\beta = \lambda / L \cdot \cos \theta$ を用い、回折線幅 β から求まる。 θ は回折角 λ はX線の波長。しかし実測した回折線幅には結晶子の真の大きさによる幅と格子の歪(層間隔のバラッキ)による幅とが含まれるため、真の結晶子の大きさを求めるためには格子の歪による部分を除かねばならない。水島は $\beta = \lambda / L \cdot \cos \theta$ の式を誘導することによって、真の結晶子の大きさと歪の大きさを求める式

$$1/L_{c(00\ell)} = 1/L_{c0} + (\ell/2) (\epsilon_c / Co(004)) \dots\dots\dots(1)$$

をえた。³⁾すなわち、 $1/L_{c(00\ell)}$ 対 ℓ をプロットすると直線になり、その勾配から格子の歪を表わす ϵ_c がえられ、 $\ell = 0$ に外挿すること、すなわち縦軸との交点によって真の結晶子の大きさ L_{c0} が求められる。

3. 結果

3・1 X線パラメーターの測定結果

表1-1に示した試料のうち、PZからD3までの(002)回折線は対称形で、D5からD8までは λ 対称性がくずれ、Ph-Ph、Ph-Re、Ligの3つは高温で複合図形を示した。⁴⁾図1-1に2800℃処理物の(002)回折線の形による

分類を示した。D1、D2は18DAの1群とPPの1群の中間に位置する。図中の矢印は加熱温度の上昇によるピーク位置の移動の傾向を示している。また1から3までの数字は同一条件で測定したときのピークのおよその面積比である。(004)回折線についても同様の挙動がみとめられた。また、これらの回折線からえられた層間隔 d_{002} の値と結晶子の厚さ $L_{c(002)}$ の値を表1-2に示した。なお炭素質

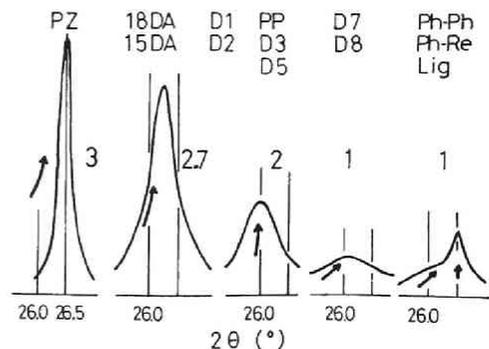


図1-1. 2800℃焼成試料の(002)回折線の処理温度による変化

表 1-2. 処理温度と層面間隔, d_{002} , 結晶子の厚さ $L_c(002)$ の関係

H_{TT}	d_{002} (Å)				$L_c(002)$ (Å)			
	1000°C	2000°C	2400°C	2800°C	1000°C	2000°C	2400°C	2800°C
PZ	3.420	3.421	3.385	3.361	23	250	480	840
18DA	3.412	3.428	3.403	3.400	27	150	200	200
15DA	3.435	3.431	3.409	3.400	22	120	180	220
D1	3.494	3.436	3.424	3.411	20	79	120	130
D2	3.498	3.439	3.422	3.421	21	71	130	140
D3	3.541	3.441	3.427	3.423	19	64	95	120
PP	3.535	3.432	3.422	3.411	20	58	110	120
D5	3.500	3.445	3.437	3.426	18	84	100	110
D7	3.525	3.420	3.423	3.414	15	46	76	85
D8	3.579	3.433	3.431	3.429	19	60	79	82
PhPh	3.512	3.474	$\begin{cases} 3.464 \\ 3.427 \\ 3.363 \end{cases}$	$\begin{cases} 3.454 \\ 3.427 \\ 3.363 \end{cases}$	25	23	$\begin{cases} 22 \\ 97 \\ 320 \end{cases}$	$\begin{cases} 26 \\ 170 \\ 540 \end{cases}$
PhRe	—	3.454	—	$\begin{cases} 3.403 \\ 3.367 \end{cases}$	—	41	—	$\begin{cases} 59 \\ 450 \end{cases}$
Lig	3.594	3.474	$\begin{cases} 3.448 \\ 3.427 \\ 3.363 \end{cases}$	$\begin{cases} 3.427 \\ 3.363 \end{cases}$	21	22	$\begin{cases} 28 \\ 200 \\ 270 \end{cases}$	$\begin{cases} 200 \\ 270 \end{cases}$

が単一成分から構成されていれば, (00 l) は対称図形になるはずである。そこで非対称な (00 l) 回折線がえられた場合には, これを 2 つないし 3 つの対称な図形に分離し, その各々について X 線パラメーターを求めた。この分離の仕方については従来から多くの報告がある。⁴⁾ 本論文では第 4 章第 1 節で詳述した。

(110) 回折線については (004) 回折線とともに回折強度が弱く, 1,000 °C 処理試料では L_a の測定が不可能であった。表 1-3 に 2,000 °C 以上の処理試料の L_a 値を示した。2800 °C 処理試料をみると PZ の 940 Å から Lig, Ph-Ph の 40 Å 程度まであり, 易黒鉛化性炭素から難黒鉛化性炭素まで黒鉛化性が連続している。

つきに水島の式³⁾を用いて L_{c0} および ϵ_c を求めた。 ϵ_c の値を表 1-4 に, L_{c0} の値を図 1-2 に示した。黒鉛化性のよい PZ はすでに 1600 °C で数 1000 Å の L_{c0} 値をもち, それ以上高温で焼成しても L_{c0} 値は変化せず, ϵ_c が小さくなるだけである。このこと

表 1-3. 処理温度と結晶子の大きさ $L_a(110)$ の関係

	2000 °C	2400 °C	2800 °C
PZ	170	480	940
18DA	75	240	290
15DA	55	150	240
D1	49	110	130
D2	42	110	130
D3	38	52	81
PP	41	86	120
D5	41	55	80
D7	34	38	56
D8	43	46	60
PhPh	29	39	42
PhRh	—	—	49
Lig	36	42	43

表 1-4. 処理温度と歪 ϵ_c の関係

	2000°C	2400°C	2800°C
PZ	2.15	0.93	0.47
18DA	3.70	2.66	1.83
15DA	4.39	4.25	3.92
D1	2.95	4.22	4.10
D2	4.73	4.35	3.76
D3	5.20	6.50	4.79
PP	—	4.16	3.48
D6	—	5.18	3.15
D7	—	—	3.14
D8	—	—	2.19
PhPh	—	—	—
PhRe	—	—	—
Lig	—	—	—

は PZ はすでに 1600°C で数 1000 Å の層の厚さをもち、より高温の焼成によっては層自体の厚さは増さず、層間距離のバラッキだけが徐々に整理されていくことを示している。また炭素質の黒鉛化性が低くなると、 L_{co} 値が一定に達する温度がより高温に移行し、高温まで真の結晶子の厚さが増すことを示している。同時に、黒鉛化性の低い炭素質ほど ϵ_c の値も大きく、層間距離のバラッキの大きいことがわかる。

3・2 X線パラメーター相互の関係

面間隔と L_c との関係

図 1-3 に (002) および (004) から求めた L_c と d_{002} との関係を示した。図中の破線は典型的な易黒鉛化性炭素である石油コークスの例³⁾であって、これとの比較から考えると、PZ では同一の面間隔を示す試料の L_c の値がより大きく、かつ 1000~2000 °C 間の処理温度で面間隔がほとんど変わらず L_c のみが増しているのが目立つ。また今回の試料のように、黒鉛化性の異なる試料の場合には、(004) からの測定値によくあらわれているように石油コークス

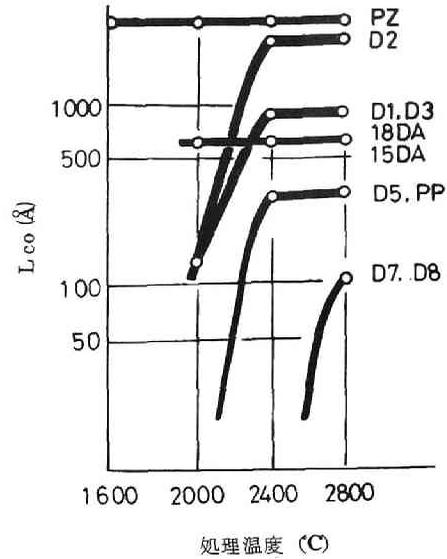


図 1-2. 処理温度による真の結晶子の大きさ L_{co} の変化

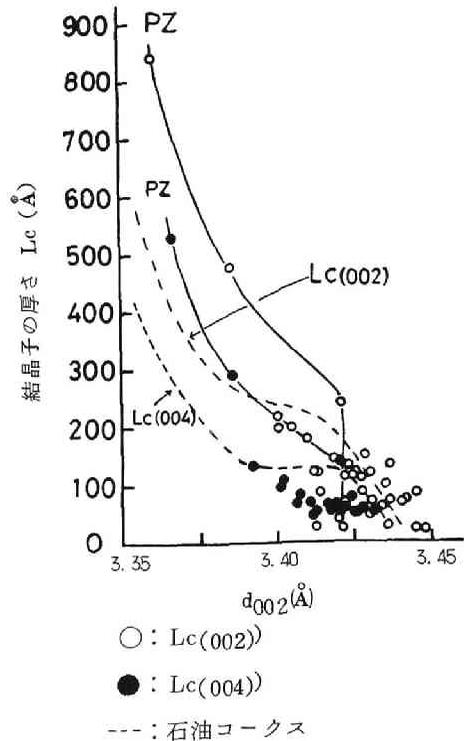


図 1-3. 層間隔と結晶子の厚さの関係

の示す曲線の下側に分布するものが増える。

面間隔とLaとの関係

図1-4に面間隔とLaとの関係を示した。図中の矢印は加熱温度の上昇による変化の方向を示した。面間隔とLaとの関係については、Takahashi et alが(2)式を⁶⁾、稲垣は(3)式を提案している⁵⁾。これらの結果と比較するために、図1-4の横軸には d_{002} の値を2倍した $c\bar{o}$ を用いた。

$$c\bar{o} - 6.708 = 1.9/\sqrt{L_a} \dots\dots\dots (2)$$

$$c\bar{o} - 6.708 = 1.6/\sqrt{L_a} \dots\dots\dots (3)$$

しかし、各種の炭素質についての図1-4の結果によれば、 L_a と $c\bar{o}$ との関係はほぼ3群に分類され、これらの式が炭素質全般に適用しうるものではなさそうである。すなわちPZでは(2)式を上方に平行移動した型になり、18DA、15DA、D3、PPなどは(3)式に近い。D7、D8など黒鉛化性の悪い炭素質の場合は、 $c\bar{o}$ がほとんど変化せず L_a だけが大きくなっている。

L_a と L_c との関係

両パラメーターの相互関係を図1-5に示した。えられた結果から炭素質は3~4群に分けられる。すなわち、 L_a 、 L_c ともに特に大きなPZ、PZとほとんど同じ傾向を示すが絶対値の小さい18DA、15DA、D1、D2、D5、PPの1群、最後はその他である。その他の1群に属するものは L_a の値が小さく、あまり明確なことは言えないが、D3、D7、D8は2800°Cで L_a の増加が認められ、これらとPh-Ph、Ph-Re、Ligとを区別する方が妥当かも知れない。

面間隔と ϵ_c との関係

図1-6に d_{002} と ϵ_c との関係を示した。細かい点をうった曲線部分は稲垣の石油コークスについての結果である⁵⁾。図中の値は2000~2800°C処理物のそれらであるが、PZ以外はいずれも石油コークスについての値よりも ϵ_c の大きい領域に分布する。処理温度の上昇にともなう変化も、PZの場合は面間隔の減少につれて石油コークスの場合と同様な変化の過程をとる。

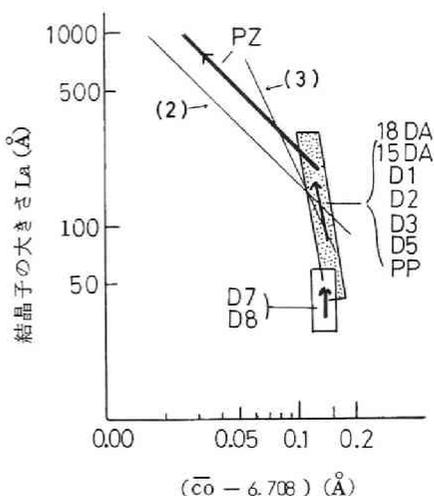


図1-4. 格子間隔と結晶子の大きさ L_a の関係(処理温度: 2000~2800°C)

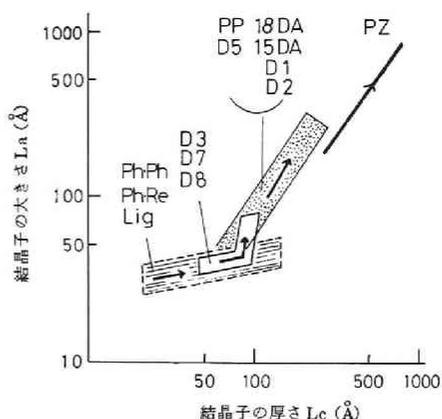


図1-5. 結晶子の厚さ L_c と大きさ L_a の関係(処理温度: 2000~2800°C)

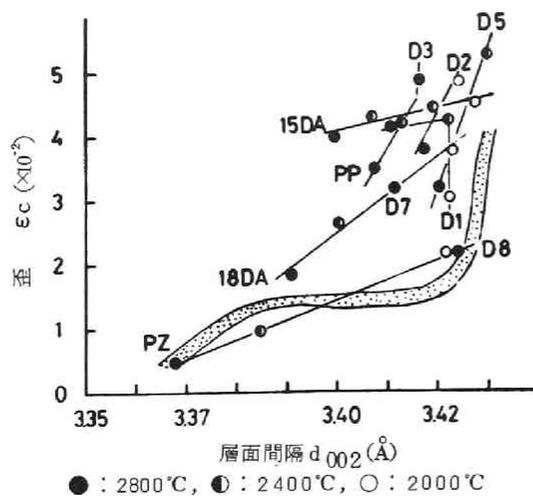


図1-6. 層間隔と歪 ϵ_c の関係

L_a/L_c の比がほぼ1になるような状態を保ちながら結晶が成長する(図1-5)。

18DAと15DAもPZに近い挙動を示すが、 L_a 、 L_c ともに小さく、歪 ϵ_c が大きい。

D1、D2、PP、D3、D5などの1群は2000~2400°Cでようやく500~1000Åの L_{co} を示し、PZと同様に L_a/L_c の比がほぼ1を示しながら結晶成長する傾向を示す。しかし、 L_a 、 L_c の絶対値は小さく、面間隔の減少率も小さい。またD1、D2以外は(002)回折線がやや非対称になってくる場合がある。

D7、D8になると、層構造の発達は極めて悪くなり、2800°C近くまでは L_a の成長よりも L_c の成長がやや優先する傾向を示し、 L_{co} も2800°Cでわずか100Å程度になるにすぎない。

Ph-Ph、Ph-Re、Ligの3者は高温で明らかな多相黒鉛化を示すことが特徴的で、それまでの層構造の発達はもっとも悪い。

これらの結果にもとづいて、黒鉛化性の総合的な分類を試みたのが表1-5である。表中に加熱途中における熔融状態の有無と、原料分子の平面性とを併記した。この結果によれば、熔融粘度が小さく、かつ平面性のよい多環芳香族化合物がもっともすぐれた黒鉛化性を示し、非平面的な多核芳香族化合物は仮りに熔融状態をとることがあっても、えられる炭素質の黒鉛化

しかし、それ以外の試料については様々である。

4. 考察

上述の結果はもっとも黒鉛化性のよいPZから多相黒鉛化を示すフェノールфтаレイン(Ph-Ph)やリグニンまで、ほとんど連続的に黒鉛化性の異なる炭素質が存在することを示している。

もっとも黒鉛化性のよいPZは(002)回折線の強度がもっとも大きく(図1-1)、1600°C付近ですでに1000Å以上の L_{co} を示し(図1-2)、処理温度の増加につれて

表-5. 分子の平面性、熔融状態と黒鉛化性の関係

原料	熔融状態	平面性*	黒鉛化性**
PZ	熔融	++	A
18DA	熔融	+	A
15DA	熔融	+	A
D1	焼結	++	B
D2	焼結	++	B
D3	不融	+	B~C
PP	不融	-	B~C
D5	不融	+	B~C
D7	不融	-	C
D8	焼結	-	C
Ph Ph	熔融	-	D
Ph Re	不融	-	D
Lig	焼結	-	D

* 平面性 高++>+>- 低

** 黒鉛化性 高A>B>B-C>C>D 低

性は極めて悪い。これらの2つの典型的なグループの中間に、分子の平面性と熔融状態の有無などにより、種々の黒鉛化性を示す化合物が存在することになる。

参 考 文 献

- 1) J.Schmidt and J.Shöll, Ber., 40 2456 (1907).
- 2) 日本學術振興会第117委員会 炭素, 46 36. 25 (1963).
- 3) 水島三知, 炭素, 46 52. 9 (1968).
- 4) 小林, 菅原他, 第5回炭素材料に関する夏季セミナーテキスト (1967) p.50 (松島).
- 5) 稲垣道夫, 炭素, 46 53. 61 (1968).
- 6) H.Takahashi, H.Kuroda and H.Akamatsu, Carbon, 2 432 (1965).

第2節 テトラベンゾ (a , c , h , j) フェナジンの炭化過程

1. 目 的

第1節で検討した13種のモデル物質の中で、テトラベンゾ (a , c , h , j) フェナジン (以後PZと略す) が特にすぐれた黒鉛化性を示した。そこで本節ではこうしたすぐれた黒鉛化性を示す炭素質生成の1つの典型的な炭化過程をあきらかにするため、PZの炭化過程について詳細に検討した。

2. 実 験

2・1 試 料

PZの製法^{1,2)} および構造式を図1-7に示した。融点は480°C, 分解温度は約590°Cである。本実験ではニトロベンゼンで再析出を行なって99%以上に精製したPZの粉末をそのまま使用した。

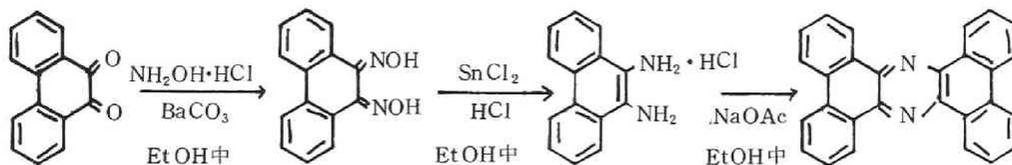


図1-7. テトラベンゾ (a , c , h , j) フェナジンの製法

2・2 加熱方法

図1-8に示した縦型還流式加熱炉を用い、窒素気流中で加熱焼成した。昇温速度は3°C/分, 最高温度での保持時間は30分間とした。

2・3 X線回折, 赤外吸収スペクトルおよび偏光顕微鏡観察

X線回折は学振法に準じて行なった。赤外吸収スペクトルはKBr錠剤法によった。偏光顕微鏡観察用試料はエポキシ樹脂に埋め込んだ炭素試料をアルミナゾルで研摩し、反射式偏光顕微鏡で観察した。

3. 結果

3・1 収率

PZは480°Cで熔融し、570°Cまで粘度の小さい液体である。580°Cで若干粘度が増しビッチ化する。590°Cで30分間保持するとコークス化する。焼成後の加熱装置をみると管底部にビッチ状物質またはコークス化した炭化物が残り、管の上部壁にはPZの昇華物が付着している。ビッチ状物質または炭化物の収率は570°C、30分処理で74%、580°C、30分処理で65%、600°C、30分処理では63%であった。また600°C、30分処理における昇華物は原料の34%であった。

3・2 X線回折

図1-9に原料から600°C炭化物までのX線回折図形を示した。

原料のPZはかなり結晶性のよいものであり、9.4, 22.5, 23.4° (2θ, CuKα)に強い回折線を示す。しかし、これまでのところ、PZの結晶構造は明らかにされていない。さて、PZの回折図形は550°C、30分処理まではほとんど変化しなかったが、570°C、30分処理すると、PZの回折強度が弱くなってくると同時に、回折線

の幅が広がってくる。580°C、30分になるとPZの回折線はわずかに認められる程度にまで小さくなり、かわって炭素に特有な25°および10°付近の回折線があらわれる。25°付近の回折線は炭素の(002)回折線である。590°C、30分処理ではPZの回折線は完全に消失し、炭素に特有な回折線だけとなる。

前節で概略示したが、より詳細に測定した処理温度にともなうPZのX線パラメーターの変化を

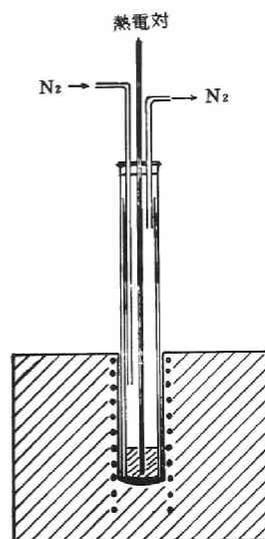


図1-8. 縦型還流式加熱炉

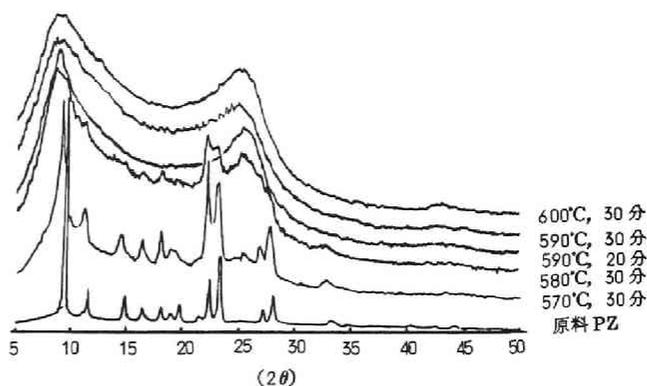


図1-9. PZから600°C炭化物までのX線回折図形の変化

表 1-6 に示した。2800°C で $d_{002} : 3.361 \text{ \AA}$ であり、すぐれた易黒鉛化性炭素であることを示している。

表 1-6. 処理温度による PZ 炭化物の X 線パラメーターの変化

処理温度 パラメーター	800°C	1000°C	1200°C	1400°C	1600°C	1800°C	2000°C	2200°C	2400°C	2600°C	2800°C
d_{002}	3.395	3.420	3.414	3.430	3.428	3.428	3.421	3.425	3.385	3.378	3.361
d_{004}	—	—	—	3.402	3.421	3.428	3.422	3.421	3.386	3.381	3.368
$L_c(002)$	20	23	30	56	100	190	250	310	480	520	840
$L_c(004)$	—	—	—	36	57	95	140	160	290	320	530
L_{co}	—	—	—	130	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000
$\epsilon_c(\times 10^{-2})$	—	—	—	6.74	6.77	3.61	2.15	2.06	0.93	0.83	0.47
L_a	—	—	—	—	65	89	170	230	480	630	940

3・3 赤外吸収スペクトル

図 1-10 に原料から 800°C 処理物までの赤外吸収スペクトルを示した。処理温度の上昇につれて、原料 PZ の吸収ピークが徐々に弱くなっていくが、特に 580°C になると 4 隣接芳香族水素原子にもとづくとおもわれる吸収スペクトル ($720, 755 \text{ cm}^{-1}$) が急に弱くなり、かわって 2 ないし 3 隣接芳香族水素原子にもとづくと考えられる吸収 (810 cm^{-1}) が弱くあらわれてくる。

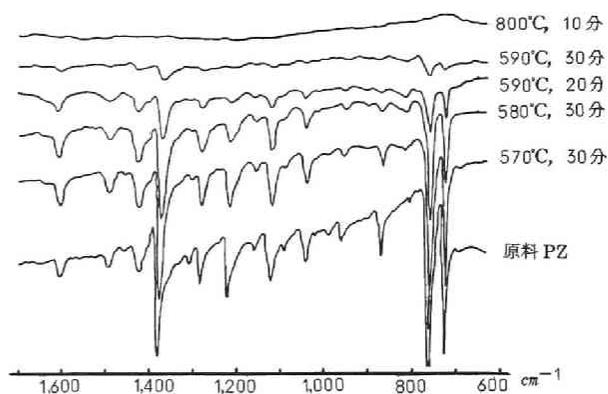


図 1-10. PZ から 800°C 炭化物までの IR スペクトルの変化

3・4 元素分析

表 1-7 に PZ の熱処理にともなう元素分析値の変化を示した。原料は PZ の計算値とよく一致している。原料から 600°C 処理までは C, N の割合はほとんど変化せず、H% が約 0.6% 減少しているにすぎない。580°C、600°C までの水素の減量は PZ 1 分子当たり、3, 3.5 個にそれぞれ相当する。800°C の値はその残渣からみてもあまり精度がよくない。

表 1-7. PZ および炭化物の元素分析値

処理温度°C	C (%)	H (%)	N (%)
原料	88.34	4.25	7.44
550	88.37	4.19	7.44
580	88.42	3.78	7.46
600	88.28	3.64	7.27
800	※87.99	1.37	5.59

※ 800°C, 25 分焼成して残渣数%

3・5 偏光顕微鏡観察

図 1-11(a)~(h) に PZ およびその炭化物の偏光顕微鏡

図 1-11. PZおよび炭化物の偏光顕微鏡写真



(a) 原試料 (×450)



(b) 550°C, 30分加熱 (×450)



(c) 560°C, 30分加熱 (×450)



(d) 570°C, 30分加熱 (×450)



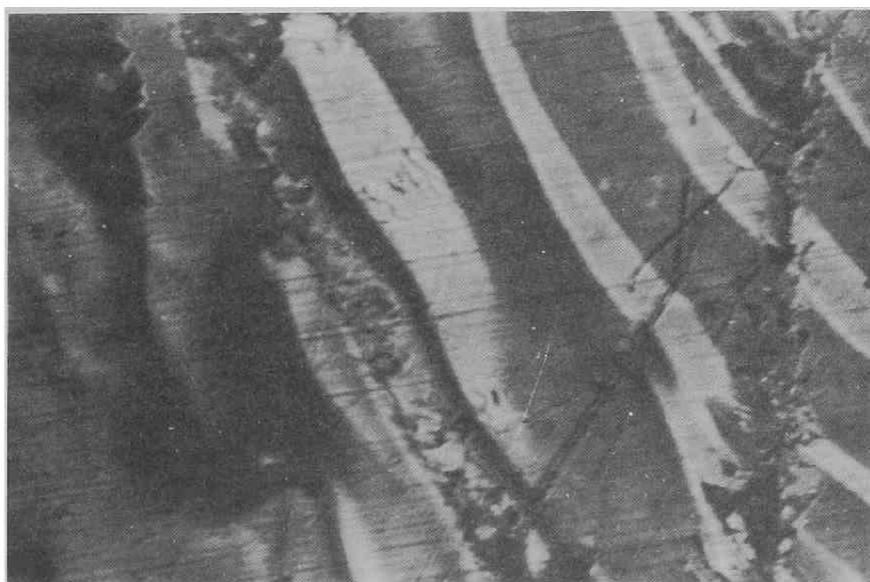
(e) 580°C, 30分加熱 (×450)



(f) 590°C, 20分加熱 (×450)



(g) 590°C, 30分加熱 (×450)



(h) 600°C, 30分加熱 (×450)

写真を示した。(a)は原料PZ, (h)は600°Cで30分間処理した試料であり, この間の熱処理に伴う変化を検討した。まず(a)から(d)(570°C, 30分)の範囲の変化はX線および赤外吸収スペクトルからみて, PZはほぼそのまゝの形で存在している。写真(a)で細長く明るい領域がみられるが, これがPZの結晶である。顕微鏡の試料載台(ステージ)を90°回転させると写真の明暗部分が逆転する。(b)~(d)は1度加熱溶解したPZが冷却したものであり, 若干写真の模様に変化しているが, PZであることに変わりない。ステージを回転すると(a)と同様の現象がみられる。こうした現象は試料全体がPZ分子の配向した状態からなっていることを示している。しかし, 580°C, 30分(e)になると, それまでとはかなり様子が異なってくる。すなわち, ステージを回転すると明暗部が逆転するのは同じであるが, 明るい部分が木の葉模様を示す。これはX線回折からも明らかのようにPZの構造がこわれ, ピッチ化が進んだためである。590°C, 20分ではX線的にPZはほとんど認められず, ピッチ化したとみてよい。こゝでは(e)に比べて偏光領域部分が拡大している。そして(g)(h)とひきつづいて処理温度が上昇するにつれて, 一種のしま模様になり, 分子がこの方向に配向しながら固化していくことがわかる。なお(e)~(h)においてもステージを90°回転することによって明暗部が逆転し, 全面にわたって配向していることがわかる。

4. 考 察

PZからえられる炭素質は表1-6に示したように高い黒鉛化性を示す。そこで, これまでの結果にもとづいてその原因について検討してみた。コールタールピッチやPVCピッチもPZほどではないが易黒鉛化性の炭素を与える。しかし, 偏光顕微鏡で観察した炭化初期までの過程はかなり異なっている。すなわち, コールタールピッチやPVCピッチはほぼ400°C程度の温度で異方性をもった球体(meso phase spherule)が生成し, 処理温度の上昇につれて, これが成長, 合体し, 流れ模様をつくって固化する^{3~5)}。これに対し, PZは図1-11に示したように, この種の球体はあられず, 最初から全面が異方性を示している。これはPZまたはその重合物が異方的な配向をとりやすいためであり, このため, えられる炭素質の黒鉛化性が高くなるものと考えられる。そしてこうした配向性を示すのは, PZが炭化過程で熔融状態をとること以外に, PZおよびその重合物の平面性の高いことに帰因するとおもわれる。PZ重合物の平面性が高いのは炭化過程でPZの構造があまり壊されずにPZ分子間の脱水素縮合で重合していくためである(後述)。PZ中に含まれるN原子は600°Cではほとんどそのまゝ残存している。したがってN原子はピッチが配向性の高い状態で固化したのちに脱離するため, 配向性を低下させる原因とはならない。またPZの重合反応が比較的高い温度で行なわれるにもかゝらず, そのときの熔融粘度が比較的小さいことも配向性が向上する一因と考えられる。

分子構造からみたPZの炭化過程を元素分析, 赤外吸収スペクトル, X線回折, 収率などの結果を総合して推察した。600°C焼成物の元素分析値を原料PZと比較すると, C, Nの含有量はほと

んど変らず，Hのみが減少している。したがってPZの重合反応はPZ分子を単位とした脱水素縮合であると考えられる。その様式を図1-12に示した。(A)においては立体障害をうけているH原子

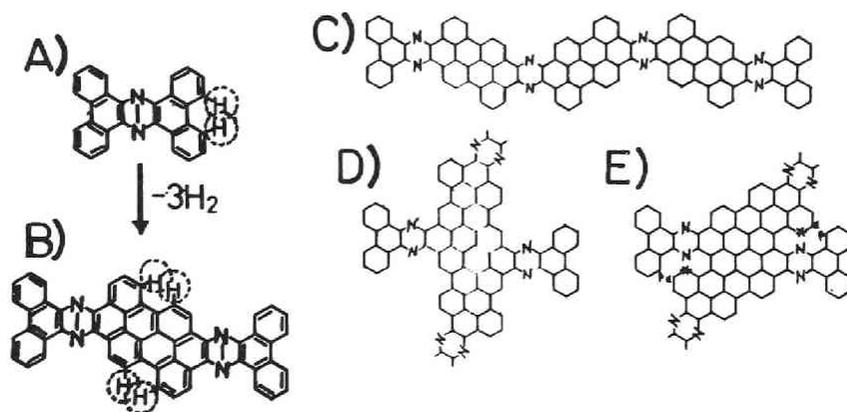


図1-12. PZの重縮合モデル

が活性であるため，加熱によって分子間で脱水素縮合が生じ，2分子のPZがあわさった(B)になる。600℃炭化物の元素分析値から，この段階ではPZ1分子当たり3.5個の水素が抜けていること，および赤外吸収スペクトルから4隣接芳香族水素原子の吸収が著しく弱くなり，2～3隣接芳香族水素原子の吸収があらわれることなどから，600℃炭化物中では(B)と原料PZ分子が混在していると考えられる。X線的にみると600℃では原料PZの結晶構造は完全に壊れている。(B)にも立体障害をうけている水素原子がまだ残存しているため，さらに脱水素縮合してより大きな分子へと成長する。(C)(D)(E)の3つは4分子のPZが脱水素縮合したときの形である。このようにPZはその分子の平面的な基本構造を壊すことなく重縮合し，しかもえられる重合物も平面的であるため，炭化過程ですぐれた配向を示し，えられる炭素質の黒鉛化性が高くなると考えられる。

参考文献

- 1) J.Schmidt and J. Söll, Ber., **40** 2456 (1907).
- 2) R. Pschorr, Ber., **35** 2729 (1902).
- 3) G.H. Tayler, Fuel, **40** 465 (1961).
- 4) B. Alpern, Brennstoff Chem., **37** 402 (1956).
- 5) 成書としては P.L. Walker, Jr 編, "Chemistry and Physics of Carbon" Vol. 4. Marcel Dekker (1968) p243.

第3節 ジベンゾトリプチセンの炭化過程

1. 目的

単一芳香族化合物を出発原料に用いた実験から、えられる炭素質の黒鉛化性は芳香族分子の平面性および炭化過程における熔融状態の有無に主として依存することを明らかにした。ガラス状炭素は固相炭化し、典型的な難黒鉛化性炭素である。この原因の1つは固相炭化すること以外に、ガラス状炭素の構造中には四面体型 (SP^3 型) の炭素が存在し、これが芳香族分子平面の成長や再配列を妨害しているためと考えられている。

そこで第3節では四面体型 (SP^3 型) の炭素原子をもつ、したがって分子の平面性の著しく低いジベンゾトリプチセンを試料として、その炭化過程を検討し、この種の炭素原子の存在が炭素質の黒鉛化性におよぼす影響について調べた。

2. 実験

2・1 試料

ジベンゾトリプチセン (以後 DBT と略す) は融点 350°C の結晶である。図 1-13 に示したように、プロモフェナンスレンとアンスラセンの混合物を 350°C で熔融加熱してつくられる。²⁾ このときに DBT のほかに黒色固体の副生物 (BP と略す) がえられた。

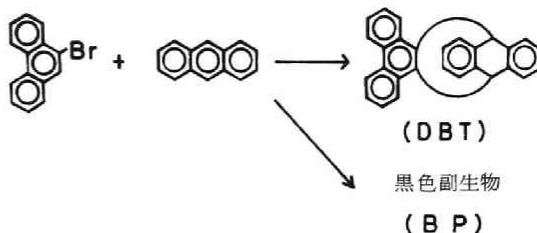


図 1-13. ジベンゾトリプチセンの合成法

2・2 加熱方法

DBT 1g を図 1-8 の装置を用いて焼成した。昇温速度は $25^\circ\text{C}/\text{分}$ 、所定温度における保持時間は 1 時間とし、その間、 $13.4 \text{ l}/\text{分}$ の割合で窒素ガスを流した。

2・3 X線回折、赤外・紫外吸収および偏光顕微鏡観察

X線回折、赤外吸収および偏光顕微鏡観察は第2節と同じ方法で行なった。また分解物、昇華物を同定するため、これらを薄層クロマトグラフィーを用いて展開分離し、分離成分を紫外スペクトルで同定した。

3. 結果

3・1 黒鉛化性

2800°C で処理した DBT および BP の X線パラメーターを表 1-8 に示した。表から明らかなように、DBT は初期の予想に反して易黒鉛化性の炭素質を与え、BP が典型的な難黒鉛化性の炭

素質であった。このことは DBT 中の四面体型の炭素原子が黒鉛化性を低下させる作用をもたないことを示しており、この点を中心に検討した。

3・2 収率と残留物の外観

DBT を各温度で 1 時間加熱焼成したときの残留物の外観を表 1-9 に示した。400°C で幾分黒色をおび、450°C でピッチ状になるところから、DBT の炭化はこの間の温度域で著しく進行することがわかる。またこのときの収率を加熱容器の上部壁に付着した昇華物と底部に残った残留物に分けて図 1-14 に示した。450~500°C 付近とその前後の温度域とでは昇華物と残留物の収率が逆転している。DBT は一般に温度が高い程昇華しやすいが、同時に 400°C 程度になると重縮合反応もはじまり、この反応も処理温度の上昇につれてはげしくなる。しかし、450~500°C 程度までは重縮合反応より昇華の方が支配的なため、図 1-14 のような変化があらわれたものと考えられる。

3・3 X線回折

DBT の原試料から 600°C 焼成試料までの X 線回折図形を図 1-15 に示した。400°C までは原試料と同じ回折図形を示すが、450°C になると原料の履歴は全く残らなくなり、炭素特有の回折線になる。このことから 400~450°C 間で DBT が分解し、重縮合がはじまり、ピッチ化することがわかる。

3・4 赤外吸収スペクトル

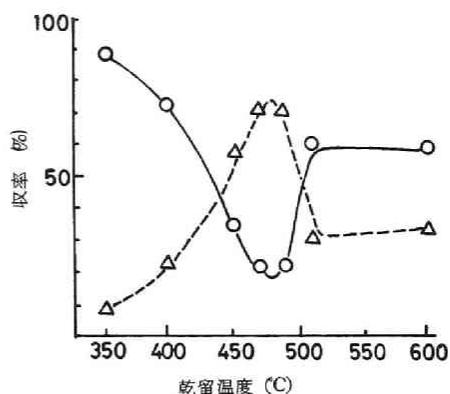
300~600°C 間で焼成した DBT の赤外吸収スペクトルを図 1-16 に示した。400°C 処理試料までは原試料と同じ吸収スペクトルを示し、 2970 cm^{-1} に SP^3 炭素-水素の伸縮振動が認められる。しかし、450°C になると、この吸収は消失し、かわって 880 cm^{-1} に芳香核につく孤立水素の面外振動に帰属する吸収があらわれる。さらに高温で処理した試料での吸収は不明確になってくる。したがって、赤外吸収スペクトルからも DBT の構造が 400~450°C で壊されることがわかる。

表 1-8. 2800°C 処理試料の X 線パラメーター

	Lc(002)	d 002	La(110)
DBT	500 Å	3.37 Å	>1000 Å
BP	80 Å	3.43 Å	-

表 1-9. 炭化物の特徴

HTT (C)	特 徴	備 考
350	原料に用いた DBT と殆ど変わらず	
400	少し黒っぽくなった	
450	こげ茶色のピッチ状	
500	黒色、表面なめらかなピッチ状	油状生成物
600	黒色、ガサガサになって炭化	油状生成物



○：残留物 △：昇華物

図 1-14. 炭化収率と乾留温度の関係

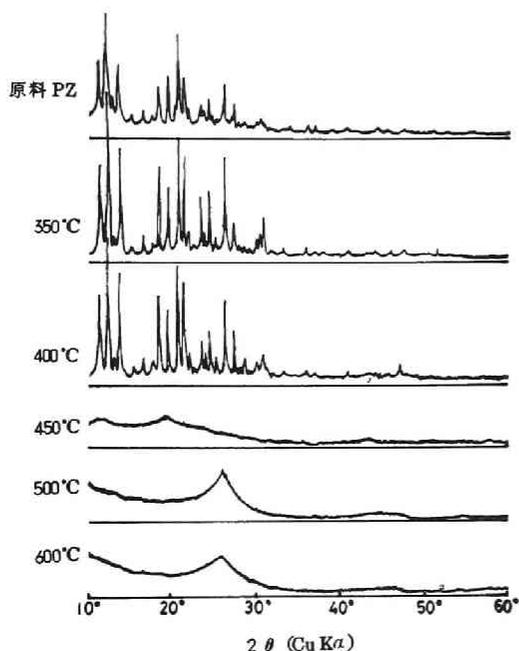


図1-15. DBT炭化物のX線回折図形

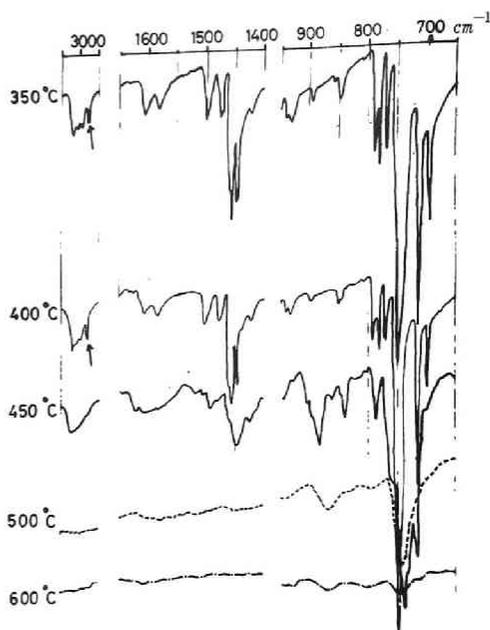


図1-16. DBT炭化物のIRスペクトル

3・5 偏光顕微鏡観察

図1-17(a)~(b)にDBT焼成物の偏光顕微鏡観察の結果を示した。470°Cで1時間焼成したDBTは全く等方性である。しかし、480°Cで30分間焼成すると球体があらわれてくる。(b)に示した球体の中で最大のもは直径が約10μである。加熱をさらに延長して1時間保持すると、(c)に示したように球体は成長する。490°Cで1時間保持すると流れ構造が発達してくる。

3・6 分解生成物の同定

DBTを焼成したときの昇華物および残留物中に存在する分解生成物の紫外吸収スペクトルによる同定結果を図1-18に示した。400°C焼成では昇華物、残留物の両方にDBTが分解せずに残存している。450°Cになると昇華物中にはDBTのほか、DBTが分解して生成したアンスラセン(A)、フェナンスレン(P)およびDBTの四面体型炭素の1つの結合が切断して生ずるフェナンスリルアンスラセン(PA)が認められた。PAについては紫外スペクトルが完全に一致する以外に分子量も一致しており、ほぼ間違いないものとおもわれる。残留物中にはP,Aは存在せず、PAだけが同定された。480°Cで焼成したときも昇華物中に存在する化合物は450°Cの場合と同様であるが、残留物中にはジベンゾペリレン(T)とおもわれる化合物が存在した。

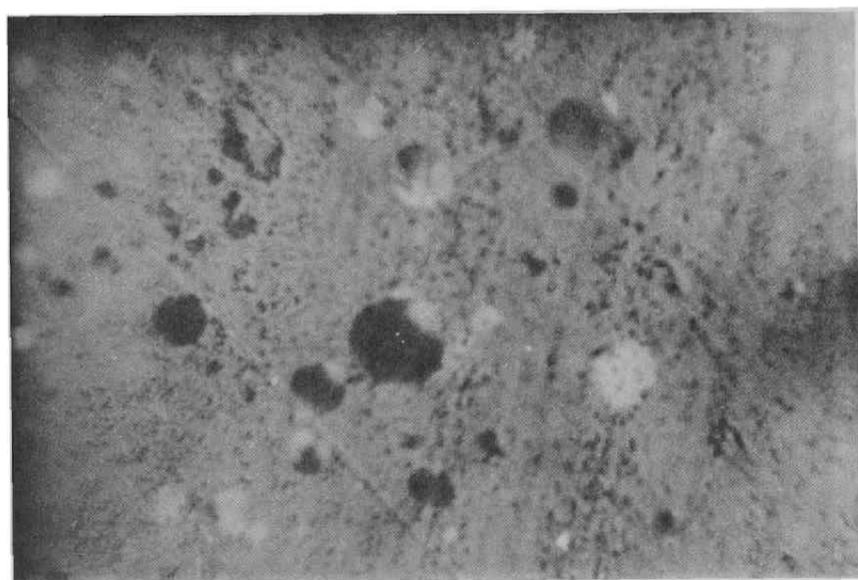
3・7 BPの特徴

DBT合成時にえられるBPは表1-9に示したように難黒鉛化性の炭素を与える。DBTの合成温度が350°Cであるので、BPも350°Cで生成されることになる。BPはその後加熱しても熔融

図 1 - 17. DBT 炭化物の偏光顕微鏡写真



(a) 470°C, 1時間



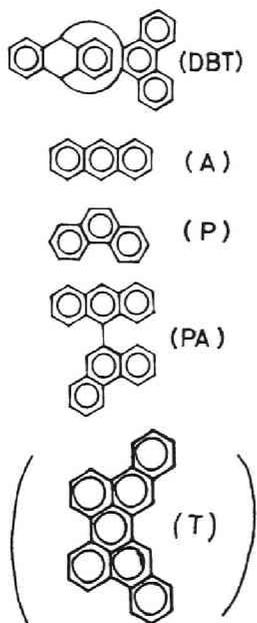
(b) 480°C, 30分



(c) 480°C, 1時間



(d) 490°C, 1時間



温度(°C)	昇華物	残留物
400	DBT	DBT
450	DBT A P PA	PA
480	DBT A P	T PA コークス

図 1-18. DBT 分解生成物の同定結果

せず、偏光顕微鏡で観察した結果は等方性であった。また DBT の赤外吸収で観察された 2970cm^{-1} の SP^3 炭素-水素の伸縮振動による吸収はみられなかった。

4. 考 察

DBT は四面体型 (SP^3 型) の炭素原子をもち、著しく平面性が低いのに、えられる炭素質は典型的な易黒鉛化性を示した。この原因はつぎのように考えられる。すなわち、上述の結果からも明らかのように、DBT は 450°C 付近から

分解してアンスラセン、フェナンスレン、フェナンスリルアンスラセンまたはジベンゾペリレンのような比較的平面的な化合物を生じ、四面体型の炭素原子は消失する。したがって、結果的には平面性の芳香族化合物を用いて炭素質を作成したのと同じことになるため、えられる炭素質は易黒鉛化性となる。しかし、典型的な難黒鉛化性炭素であるガラス状炭素中には四面体型の炭素原子が存在し、この炭素の存在が難黒鉛化性を示す原因と考えられている¹⁾。したがって、DBT を四面体型炭素原子の存在する 450°C 以下で重縮合させることができれば、えられる炭素質は難黒鉛化性を示すかもしれない。

つぎに BP が難黒鉛化性炭素を与える原因について検討した。図 1-19 に示したようにベンザインとアンスラセンの反応には数

種考えられる。その 1 つは (1) のジベンゾトリプチセンを生成する反応である。他の反応としてはベンザインがアンスラセンの 1,2 の位置に付加した場合⁽²⁾ と挿入反応⁽³⁾ である。(1)(2) の反応は可逆反応であるが、(3) は不可逆反応であり、したがってこの化合物 (3) が熱処理の間にかかなりの量で生成することが考えられる。(3) は 500°C 程度

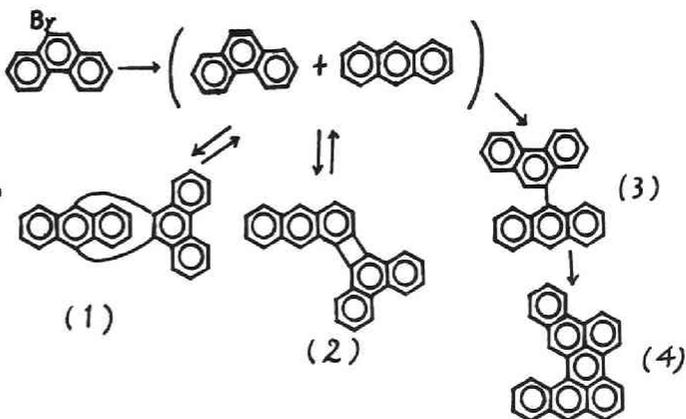


図 1-19. ベンザインとアンスラセンの反応

以上では(4)になるが、350℃程度ではこの反応はむずかしく、ビフェニル結合をもった状態、換言すれば平面性の低い分子の状態では重縮合する可能性が大きい。また、BPは熔融状態をとらない。したがって表1-5に示したように平面性が低く、炭化時に熔融しないため難黒鉛化性炭素を与えらるると考えられる。

参 考 文 献

- 1) T.Noda and M. Inagaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 37 1534 (1964).
古川淳二, 日本結晶学会誌, 6 101 (1964).
- 2) J.Gibson M. Moloman and H.L. Riley, J.Chem. Soc., 456 (1946).
- 3) *ibid.*, p229.
I.M. Aitken and D.H. Reid, J. Chem. Soc., 663, (1960).
A. Lüttinghaus and K. Schubert, Naturwiss., 42 17 (1955).

第4節 ピレン、クリセンの炭化、黒鉛化におよぼす塩素、 $AlCl_3$ の影響

1. 目 的

前節までに各種芳香族化合物からつくられる炭素質の黒鉛化性の支配因子を明らかにし、PZおよびDBTについてはその炭化過程を検討した。これまでの実験はいずれも不活性雰囲気(窒素)下でのものであり、えられる炭素質の黒鉛化性は出発原料の性質にのみ依存するとみてよい。しかし、分子の配向性と黒鉛化性の関係からみて、その炭化過程を適当に制御することにより、えられる炭素質の黒鉛化性を変えることも可能なようにおもわれる。

そこで第4節では四環の芳香族化合物、ピレンとクリセンを用い、その炭化過程を制御して—具体的には炭化時に脱水素作用をもつ Cl_2 を吹き込むこと、炭化収率を著しく向上させることの知られている $AlCl_3$ を添加すること— えられる炭素質の黒鉛化性制御の可能性について検討し、さらにその機構についても言及した。

2. 実 験

2・1 試料の作成

表1-10に示した原料のピレンは試薬1級、クリセンは試薬特級を使用した。また $AlCl_3$ は昇華精製して使用した。

本実験で用いた試料の作成方法はつぎのA, Bの2方法である。A法はピレンまたはクリセンをそのまま図1-8に示した装置に入れ、窒素ガスを流しながら加熱し、試料が熔融したら所定量の $AlCl_3$ を添加し、そのまま窒素ガスを流しながら所定温度まで加熱、焼成した。昇温速度は5℃/分、

表 1-10. 原料ピレンおよびクリセン

化合物	分子式	構造式	融点(°C)	沸点(°C)
ピレン	C ₁₆ H ₁₀		150	400
クリセン	C ₁₈ H ₁₂		250	450

ガス流量は1gにつき6cc/分である。

B法は試料が熔融し、AlCl₃を添加するまではA法と同じであるが、添加後、窒素を塩素に切り変えて、そのまま所定温度まで加熱焼成した。

ガス流量、昇温速度はA法と同じで

ある。試料作成の最終処理温度および保持時間は試料の使用目的によって適宜変えた。それらをまとめて表 1-11 に示した。

表 1-11. 試料の最終処理温度と保持時間

焼成法	試料	可視吸収	残留炭素 塩素定量 偏光観察	X線回折
A	ピレン	210°C, -	400°C, 10分	400°C, 5時間
	クリセン	350°C, -	450°C, 10分	450°C, 5時間
B	ピレン	210°C, -	400°C, 10分	500°C, 10分
	クリセン	350°C, -	450°C, 10分	500°C, 10分

2・2 測定法

○可視吸収スペクトル

AlCl₃を添加した試料は焼成後も

AlCl₃が残存しているため、空気中の水分と反応する。そこで、試料を乾燥箱中で粉碎し、サラン膜で密封してからガラス板にはりつけ、反射法によって可視吸収スペクトルを測定した。

○分別昇華

一端を封管した径8mmのガラス管(長さ約50cm)に試料をつめ、温度勾配をつけた電気炉中に挿入した。ついで6mmHgまで減圧にしてから、5°C/分の昇温速度で最高温部が350°Cになるまで加熱し、高温部の昇華物が明確な境界線を示すまでそのまま保持した。冷却後、各成分の境界でガラス管を切断してそれぞれの昇華物の重量を測定した。

○塩素を定量

AlCl₃を添加、またはCl₂を吹き込んだ場合に発生するHClは水で捕集し、NaOHで滴定した。また試料中に残存する全塩素量はフラスコ燃焼法¹⁾で測定した。さらに試料中の付加塩素については、試料約10mgを約0.1gのNaOHを加えた20ccのインプロピルアルコール中に入れ、湯浴上で3時間還流し、発生した塩素イオンを電位差滴定により定量した。

○偏光顕微鏡観察は第2章第2節で述べた方法にしたがった。X線回折は全て学振法に準じて行なった。

3. 結果

3・1 X線回折

図1-20, 1-21に2400°Cで処理した試料の(002)回折線を示した。また図中に処理方法とAlCl₃の添加量を示した。

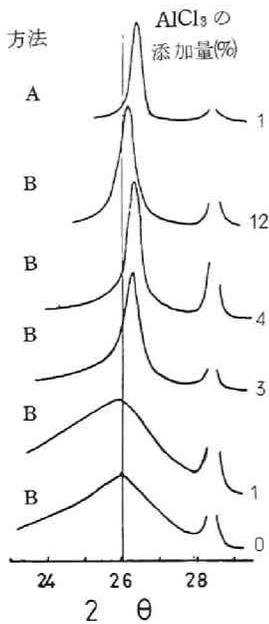


図1-20. ピレン 240°C
焼成物の(002)回折線

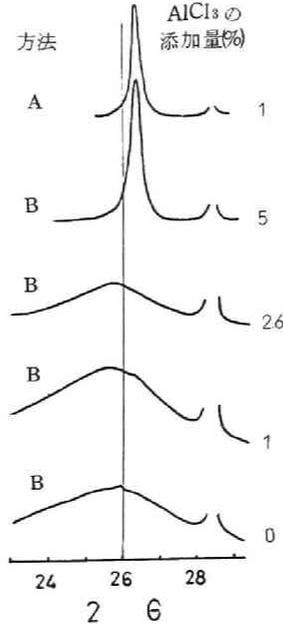


図1-21. クリセン 240°C
焼成物の(002)回折線

から AlCl₃ 3%以上の添加は黒鉛化性の低下をもたらす塩素の作用を押える効果のあることがわかる。ただし AlCl₃ の添加量が 12%と多くなった場合は逆に黒鉛化性は低下する。この傾向は図1-21に示したクリセンの場合もよく似ている。無添加の試料をA法で処理した場合にはピッチ化しなかったために図中には示していない。

このように、Cl₂を吹き込むとえらられる炭素質の黒鉛化性は低下するが、AlCl₃を添加することによってこの効果を押えることも可能である。

3・2 可視吸収スペクトル

図1-22にピレン、ピレン-AlCl₃の常温混合物およびA,B法で210°Cまで加熱した試料の可視吸収スペクトルを示した。まず原料ピレンとピレン-AlCl₃混合物のスペクトルを比較すると、後者に490mμの吸収があらわれている。

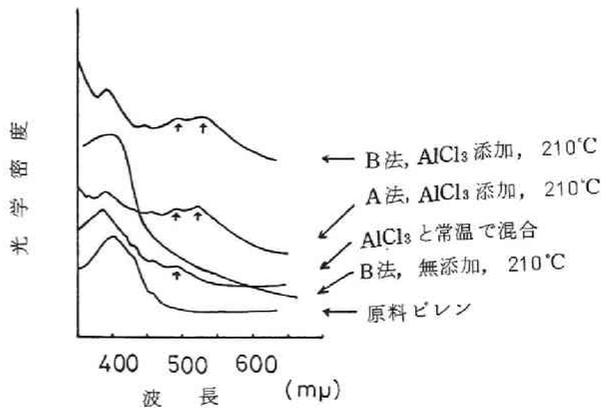


図1-22. ピレンおよびその処理物の可視吸収
スペクトル

図1-20のピレンについてみると、A法で作成した試料は $d_{002}: 3.37 \text{ \AA}$, $L_c(002): 690 \text{ \AA}$ で典型的な易黒鉛化性炭素であるが、AlCl₃を添加していないピレンをB法で処理すると $d_{002}: 3.43 \text{ \AA}$, $L_c(002): 38 \text{ \AA}$ の難黒鉛化性炭素となった。しかしB法で処理した場合でも、AlCl₃の添加量によって可成り異なった値がえられた。すなわち、AlCl₃の添加量が3%以上になるとA法に近いX線パラメーターを示すが、それ以下の添加量ではAlCl₃を添加しない場合の値に近い。この事実

Perkumpus らはピレンと AlCl_3 の間に錯体 (σ 錯体とされている) が生成すると、 $490\text{ m}\mu$ に吸収があらわれることを報告している²⁾。また本実験でも常温で混合するだけで直ちに変色することがみとめられた。したがって、ピレンと AlCl_3 は単に常温で混合するだけで錯体が生成すると考えられる。 AlCl_3 を添加したA法で 210°C まで焼成した試料には上述の $490\text{ m}\mu$ のほかに $520\text{ m}\mu$ にも新たな吸収があらわれる。ピレンの2量体である 1, 14, 10, 11 ジベンゾペロピレンは $520\text{ m}\mu$ 付近に吸収をもつことからみて³⁾、ピレンの2量体が生成しているものと考えられる。また AlCl_3 を添加してB法で焼成した試料は AlCl_3 を添加してA法で焼成した試料とよく似たスペクトルを示す。A, B法の差は AlCl_3 添加後の雰囲気の違いであるので、 AlCl_3 添加後では雰囲気の影響のないことがわかる。無添加ピレンをB法で焼成した試料のスペクトルには $400\text{ m}\mu$ 付近の幅広い吸収以外に特別な吸収はみられず、原料ピレンのそれに近い。したがって、ピレンが溶融したのち、 Cl_2 雰囲気下で 210°C まで加熱しても化合物の共役系はあまり変化していない。すなわち、平面的に環数の増大した高分子量物質は生成していないことがわかる。以上の結果からみて、 AlCl_3 を添加すると常温でピレン- AlCl_3 錯体が生成して 210°C に加熱した後も存在し、同時にピレン分子間の重縮合反応を進行させるようにおもわれる。



1, 14, 10, 11. ジベンゾペロピレン

図 1-23 に示したクリセンの場合も、常温で AlCl_3 と混合するだけで $550, 580\text{ m}\mu$ に新たな吸収があらわれる。クリセン- AlCl_3

錯体の吸収スペクトルは不明であるが、ピレンの結果からみて、この吸収はクリセン- AlCl_3 錯体が生成したためかもしれない。 AlCl_3 を添加してA法で 350°C まで焼成した試料は常温でのクリセン- AlCl_3 混合物とよく似たスペクトルを示しており、 AlCl_3 の添加にかかわらず、クリセンの反応は 350°C までほとんど進んでいないことがわかる。これに対し、B法で作成した試料は AlCl_3 の添加の有無にかかわらず、

よく似たスペクトルを示し、A法とは異なる。A, B両法の差は AlCl_3 添加後の気体の種類の違いであるので、上述のスペクトルの差はクリセンが溶融した後に Cl_2 と反応したことに帰因するとみてよい。

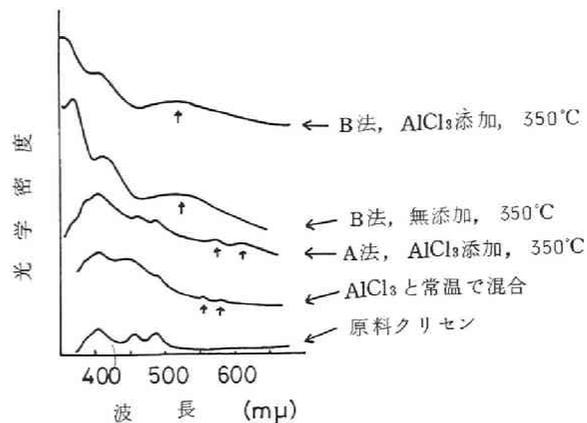


図 1-23. クリセンおよびその処理物の可視吸収スペクトル

3・3 ビッチの分別昇華残留分

$AlCl_3$ の添加量と分別昇華残留分の関係を図 1-24 に示した。最高温度 $400^\circ C$ まで焼成したピレンの場合についてみれば、A法においては $AlCl_3$ を添加しない場合は収率 0 である。しかし、 $400^\circ C$ での保持時間を 20 時間まで延長すると 0.2% の収率で炭化物がえられた。そして A法においては $AlCl_3$ の添加量の増大につれて炭化収率も増大した。B法においては $AlCl_3$ を添加しない場合でも約 84% の収率を示し、 $AlCl_3$ を添加すると収率は減少して $AlCl_3$ 添加量約 2% のところで極小値 20% をとる。以後、 $AlCl_3$ 添加量の増大につれて A法と同じ傾向で収率も増大した。

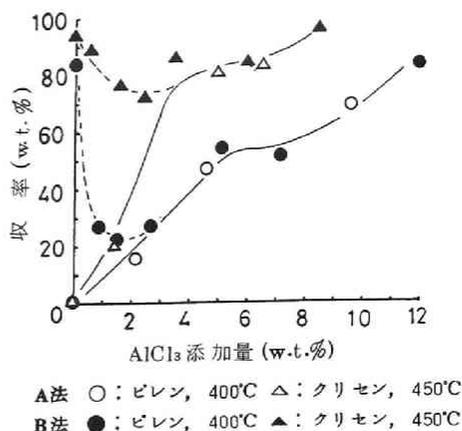


図 1-24. ビレン、クリセン炭化物の収率

クリセンの場合も全体的にはピレンと似た傾向を示したが、同じ $AlCl_3$ の添加量ならば、残留物の収率はピレンよりも大きい。無添加のクリセンを A法で $450^\circ C$ 、20 時間処理したときの収率は 11.8% であった。またピレンを B法で処理した場合、 $AlCl_3$ の添加量 2% 付近で残留物収率の極小値 20% を示したが、クリセンの場合の極小値はほぼ 70% と、ピレンに比べて著しく大きかった。この一因として、クリセンの処理温度がピレンのそれよりも $50^\circ C$ 高かったために、より重縮合反応の進んだことが考えられる。また上述の結果から、3~4% 以上の $AlCl_3$ を添加した試料では、試料が溶融したのち気体の種類を変えてもその影響はほとんどあらわれないことがわかる。

3・4 塩素の定量

ピレンについての結果を図 1-25 に示した。

A法で処理した場合、 HCl の発生量は $AlCl_3$ の添加量によって若干変化するが、ピレン 1 分子につき 0.019~0.045 分子と非常に少なかった。フラスコ燃焼法によって求めた全塩素量と $NaOH$ -イソプロパノール法で求めた Cl 量とはほぼ同じ (ピレン 1 分子につき 0.1~0.4 個) であり、それは添加 $AlCl_3$ 中に含まれる Cl 量にほぼ等しい。

$NaOH$ -イソプロパノール法によって求まる Cl を付加塩素からのものと考えれば全塩素量は発生塩素量の 2 倍となり、添加 $AlCl_3$ 中の Cl 量よりも多いことになる。またこの方法を用いるかぎり置

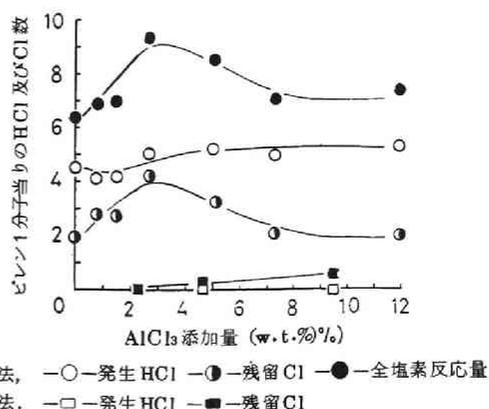


図 1-25. ビレンの加熱変化における塩素の挙動 ($400^\circ C$ 、10 分処理)

換塩素は遊離しない。したがって、ピレンに添加した AlCl_3 は加熱によっても分解せずそのまま存在し、その後、 NaOH -イソプロパノール法で測定するときに分解して Cl を発生すると考えるのが妥当である。

B法で AlCl_3 を添加しない場合、ピレン 1 分子当り発生 HCl 量は 4.5 分子、全残留塩素量は 1.9 原子、その中、 NaOH -イソプロパノール法で測定された付加塩素量は 0.2 原子であった。 AlCl_3 の添加量が増すにつれて、発生する HCl 量、残留炭素量も増大し、 AlCl_3 2.7% で極大値を示す。しかし、さらに AlCl_3 の添加量が増すと逆に減少する。

付加塩素量を図 1-26 に示した。前述のように NaOH -イソプロパノール法では残存 AlCl_3 も分解して測定されると考えられるので、 NaOH -イソプロパノール法で測定した Cl 量から添加 AlCl_3 中の Cl 量を引いて求めた。図から明らかなように、付加塩素量は AlCl_3 の添加量の増大とともに減少し、約 7% で極小値を示したのち再び増大する。

つきにクリセンの結果を図 1-27 に示した。450°C、10分処理の値である。A法ではピレンの場合と同様に HCl 発生量は少なく、クリセン 1 分子について 0.02~0.06 分子であった。これにたいし、B法で処理すると AlCl_3 を添加しない場合でもクリセン 1 分子につき発生 HCl 量は 3.4 分子、残留塩素量は 1.1 原子であった。また AlCl_3 を添加した場合、添加量 3~4% で残留塩素および発生 HCl 量ともに極大値を示した。極大値における残留塩素量はクリセン 1 分子当り 3 原子であった。

3・5 偏光顕微鏡観察

こゝで使用した試料はピレンだけである。焼成条件は 400°C、10分間である。 AlCl_3 を添加していないピレンを B法で処理した試料は偏光領域を示さず、全体が等方性であった。ところが AlCl_3 を最大 4.3% まで添加し、B法で焼成した試料はいずれも偏光下ではモザイク模様を示し、模様の

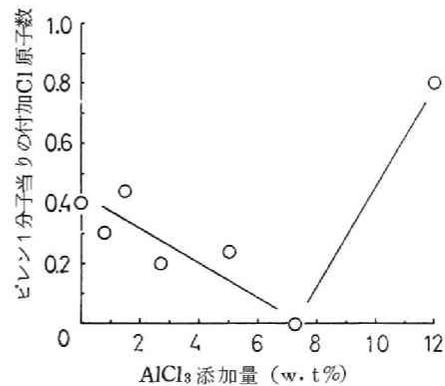
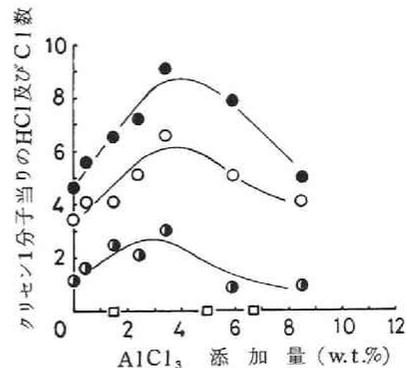


図 1-26. ピレン炭化物中における付加塩素の挙動 (B法, 400°C, 10分)



B法, —○—発生 HCl —●—残留 Cl —●—全塩素反応量
A法, —□—発生 HCl

図 1-27. クリセンの加熱変化における塩素の挙動 (450°C, 10分処理)

大きさは AlCl_3 の添加量が増すにつれて細かくなった。 AlCl_3 の添加量3.3%の例を図1-28に示した。A法を用いた場合は AlCl_3 の添加量1~2%ではピッチ化が完全でなく、原料のピレンの結

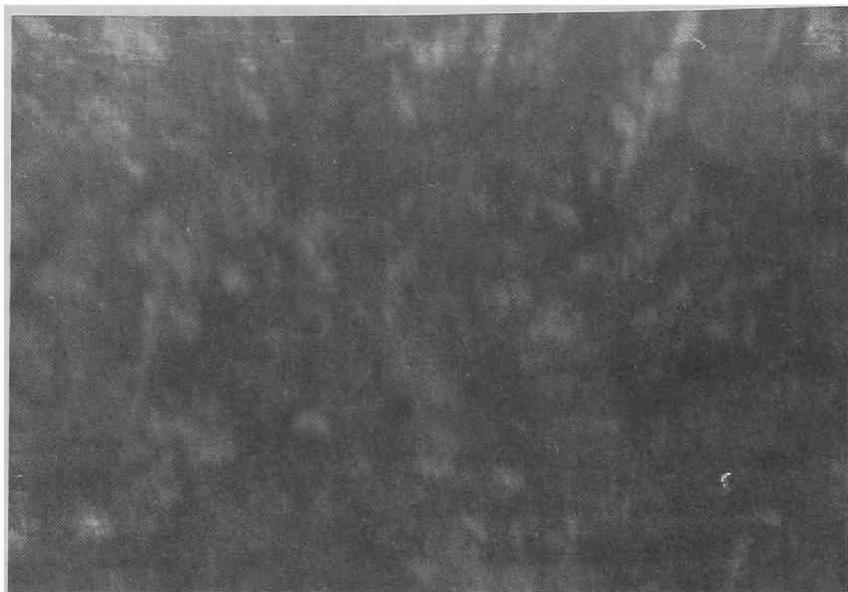


図1-28. 3.3% AlCl_3 添加ピレン (B法) の偏光顕微鏡写真
(400°C, 10分処理)

晶がかなり残存していた。しかし、 AlCl_3 の添加量が増大するとB法と同様にモザイク模様があらわれた。このように AlCl_3 の添加はコールタールピッチや図1-18に示したジベンゾトリブチセン⁴⁾にみられるような球体 (meso phase spherule), あるいはPZにみられた全面偏光 (図1-11) とも異なった。

4. 考 察

上述したようにピレン, クリセンの炭化過程で Cl_2 ガスを吹き込めば難黒鉛化性炭素がえられ、 AlCl_3 を添加して N_2 を吹き込んだ場合には易黒鉛化性炭素がえられる。そして AlCl_3 を添加して Cl_2 を吹き込んだときにはその添加量によって黒鉛化性を連続的に変えることができる。このようにピレン, クリセンのような単一芳香族化合物の炭化過程を制御することによって、炭素質の黒鉛化性を変えうることがあきらかになった。そこでその機構について若干検討した。図1-24の収率においてクリセンよりもピレンの方が AlCl_3 添加量による収率の差が著しくあらわれている。そこで以下ではピレンの結果を中心に検討した。

まずピレンに Cl_2 を吹き込むと黒鉛化性の低い炭素質のえられる現象である。塩素の定量結果から明らかのように、無添加ピレンに Cl_2 を吹き込みながら400°Cで10間加熱処理すると、ピレン1分子当たり4.5個のHClが発生し、約2個のClが残留する。発生したHClの中には Cl_2 の置換反

応によって発生したものと、1度ピレン中に導入されたClが分子内または分子間で脱HCl反応して発生したものが考えられる。分子間脱HCl反応ではビフェニル型結合で結ばれたピレンの重合物を生成する。分子内脱HCl反応はベンザインを生じ、これが前節のDBT合成の場合と同じように反応すると考えられ、これからえられる炭素は易黒鉛化性とBPのように難黒鉛化性のものとが共存する。しかし結果は難黒鉛化性であった。またCl₂を吹き込みながら400°Cで10分間処理した試料の炭化がかなり進んでいることも合せ考えると、分子間の脱HCl反応が主要なものと考えられる。このようにピレンにCl₂を吹き込みながら焼成するとビフェニル型の結合を形成して高分子化していくと考えられる。さて、ヘキサブロモベンゼンを焼成すると多数のビフェニル型結合をもつ炭化物がえられる。この反応機構は明確ではないが多分ラジカル反応によるのであろう。この炭化物はベンゼンが相互にビフェニル結合で結ばれているため、全く不規則な、具体的にはダイヤモンドと黒鉛のちょうど中間的な構造をとる。したがって、その後熱処理しても芳香族平面の成長、配列は行なわれにくく、典型的な難黒鉛化性を示すことになる。⁵⁾ピレンにCl₂を吹き込んだ場合も同じようにビフェニル型結合をとるため、えられる炭素質は難黒鉛化性となる。このことはクリセンにも当てはまる。

つきはAlCl₃を添加した場合である。図1-24よりピレンにAlCl₃を添加した場合、添加量約3%以上ではA、B法に関係なく、その収率はほぼ同じ曲線にのる。しかし図1-25よりわかるように発生するHCl量はA、B両法の間で著しい差異がみられる。したがって、炭化収率にAlCl₃(ただし3%以上)が主要な役割を演じていることがわかる。

さて、A法とB法はAlCl₃添加までは同じ条件であり、添加後、B法は窒素を塩素に切り変えた。その後ピッチと塩素が反応するのは図1-25のピレンにおけるA法とB法とでHCl発生量が著しく異なることから明らかである。このことは図1-26のクリセンの場合も同様である。ところがB法においてはピレンとクリセンとでは若干差がみられるが、AlCl₃の添加効果は添加量3%程度を境にして2つの領域に分けられる。まずAlCl₃の添加量が3%以下の場合である。ここでは図1-20、1-21に示したように、X線的にはB法の無添加と同じく炭素質の黒鉛化性が低く、また図1-24に示した収率でもこの段階ではAlCl₃の添加量が少ないほど収率が多く、無添加の場合に近い。図1-25、1-26に示した反応塩素量もAlCl₃の添加量が少ないほど無添加のものに近い。結局、この段階ではAlCl₃の添加量が少ないとCl₂の影響がより大きくあらわれることがわかる。

AlCl₃を3%程度以上添加した場合にはB法で処理しても易黒鉛化性の炭素質がえられ(図1-25、1-26)、図1-24の収率においてもA法と同じ曲線上にのる。したがって、B法の無添加試料の結果との比較から、AlCl₃添加によって黒鉛化性や収率におよぼすCl₂の作用は押えられているとみてよい。しかし同じ量のAlCl₃を添加した場合、塩素の反応量はA法に比べてB法の方が著しく大きい(図1-25、1-26)。これは塩素による黒鉛化性低下作用が働く以前に、AlCl₃によって

易黒鉛化性炭素の基本構造がつくられているためとおもわれる。このように AlCl_3 の作用はその添加量によって効果の程度も変わってくる。たゞし図 1-25, 1-26 に示したように、塩素反応量が AlCl_3 の添加量 3 割付近で極大を示す原因は明らかでない。

AlCl_3 の作用としては触媒作用が知られている。その 1 つは Friedel-Craft 反応の触媒である。⁶⁾ 図 1-29 のように塩素を吹き込むことによって塩素の付加したピレンが生成し、これが AlCl_3 の触

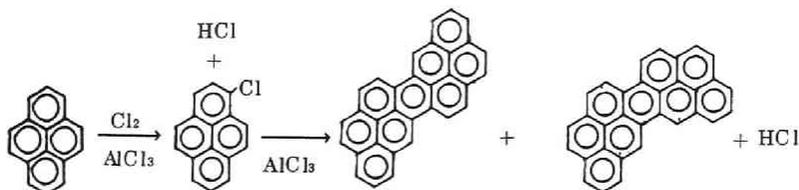


図 1-29. AlCl_3 添加ピレンの重合モデル

媒作用によってピレンと重合するという機構である。しかし塩素を吹き込まない場合でも AlCl_3 の添加によって炭化収率は向上する。したがって AlCl_3 の触媒作用としては Friedel-Craft 反応以外のものを考える必要がある。その作用としては分子間の炭素、炭素を直接結合するときの触媒であ

ろう。例えば  を AlCl_3 の存在下で加熱すると  の、ついで  のえられる

ことが知られている。⁷⁾ 上記の触媒作用のいずれによっても、生成する化合物は平面的であり、偏光顕微鏡観察の結果と一致する。また図 1-20 で AlCl_3 の添加量が 12% になると黒鉛化性が低下する。これは AlCl_3 添加量が増大すると重合の核が多くなることと急速に粘度が増大するため、分子の配向がむずかしくなるためであろう。したがって、偏光顕微鏡下では著しく小さい異方性領域が散在することになる。そして HCl の発生と残存塩素は重合に関係しない塩素置換体の生成によるものか、重合した分子の末端の反応によるものとおもわれる。

図 1-22, 1-23 からみると、 AlCl_3 錯体の影響も考えられる。この場合、ピレン、クリセンと AlCl_3 は σ 錯体を形成するため、²⁾ ピレン、クリセンの π 電子が不足する。このため他のピレンまたはクリセン分子がその上下にサンドイッチ状に重なり、分子の配向性が向上するというものである。しかしこうした錯体が高温まで安定に存在するかどうかは多分に疑問であり、この影響については明らかでない。

参 考 文 献

- 1) 有機微量分析懇談会編, “有機微量定量分析” 南江堂 (1969) p 383.
- 2) H.H.Perkumpus, Z. Physik. Chem. Neue Folge, 38 295 (1963).

- 3) E. Clar, "Polycyclic Hydrocarbons" Vol.2, Academic Press, (1968) p 265.
- 4) P. L. Walker, Jr 編, "Chemistry and Physics of Carbon" Vol. 4. Marcel Dekker (1968) p 243.
- 5) H. B. Palmer, M. Holoman and H. L. Riley, J. Chem. Soc., 456 (1946).
- 6) L. F. Fieser and M. Fieser, "Textbook of Organic Chemistry" Maruzen Co., (1952) p 416.
- 7) E. Clar, "Polycyclic Hydrocarbons" Vol. 2. Academic Press. (1964) p 24.

第5節 第2章のまとめ

前節までの結果から、単一芳香族化合物からえられる炭素質の黒鉛化性を支配する主要因子は、(1)原料の性質、すなわち芳香族化合物の平面性と炭化過程における熔融状態の有無 (2)炭化過程における重縮合のさせ方の2つである。

まず10数種の単一芳香族化合物を不活性雰囲気(窒素)下で炭化し、えられる炭素質の黒鉛化性を検討することにより、原料の性質と黒鉛化性の関係を求めた。その結果、分子の平面性がよく、しかも炭化過程において熔融する化合物からは易黒鉛化性炭素が、平面性が低く、熔融しない化合物からは難黒鉛化性炭素がえられた。フェノールフタレインのように熔融するが分子の平面性が著しく低いものは難黒鉛化性炭素を与えた。そして平面性の程度や熔融の状態または両者の組合せによって炭素質の黒鉛化性は易黒鉛化性から難黒鉛化性まで連続的に変化することが明らかになった。

典型的な易黒鉛化性炭素を与える化合物にPZがある。PZ分子は平面性が高く、しかも炭化過程で平面的な高分子化合物を与える方法で重縮合する。そのときの熔融粘度は小さく、芳香族環中に含まれるN原子も炭化固化したのちに離脱するため、芳香族平面の配向性を妨害することにならない。その結果、典型的な易黒鉛化性炭素がえられるのである。

単一芳香族化合物からえられる炭素の黒鉛化性を支配するもう1つの因子は炭化過程における重縮合の仕方である。例えばDBTは分子の平面性が著しく低いにもかかわらず易黒鉛化性の炭素質を与えた。これは分子の平面性の低下の原因となっているSP³炭素が450°C程度で消失し、その結果、平面性の高い芳香族化合物を生じて、それが重縮合していくためである。しかしDBT合成時に生成するBPのように非平面的で炭化時に熔融しないものは難黒鉛化性炭素を与えた。

この重縮合の仕方を任意に制御することも可能である。すなわち、ピレン、クリセンへのAlCl₃の添加、塩素ガスの吹き込みはいずれも重縮合反応を著しく促進させるのに、前者は易黒鉛化性、後者は難黒鉛化性炭素を与える。AlCl₃はその触媒作用によって平面性の高い重合物を生成するのにたいし、塩素ガスはビフェニル型結合からなる非平面的な重合物を生成するためである。したがって不活性雰囲気下の処理で易黒鉛化性炭素を与える化合物でも重縮合のさせ方を制御することによって、えられる炭素の黒鉛化性を変えることが可能である。

第3章 ピッチを原料とする炭素質

第1節 コールタールピッチとナフサタールピッチの黒鉛化性

1. 目的

第2章では単一芳香族化合物を用いて、えられる炭素質の黒鉛化性を支配する因子について検討した。しかし工業材料という面からみればピッチ類がもっとも重要である。ピッチ類のうちでもこれまで主として利用されてきたのはコールタールピッチと石油アスファルトであるが、近年になって新しい特性をそなえたピッチが出現し、この分野も多様化してきた。こうした原料ピッチの多様化が炭素材料の多様化をもたらすことは明らかであり、本章で論ずるナフサタールピッチからは炭素繊維¹⁾、カーボンビーズ・バルーン²⁾などがつくられている。こうした現状をみるとピッチの分野においても特性と構造との関係をできるだけ明らかにし、こうした基礎データの上に立って任意の特性のピッチを合成することが必要になってくるとおもわれる。

第3章では近年あらわれたピッチの1つであるナフサタールピッチをとりあげ、コールタールピッチとの比較を通してその特性と構造との間の関係を明らかにすることを目的とした。

2. 実験と結果

2・1 試料

ナフサタールピッチは呉羽化学(株)製リガーN(Ligar-N)を使用した。軟化点は195°Cである。比較として用いたコールタールピッチは軟化点75°Cの川鉄製コールタール中ピッチである。原料ピッチの元素分析値を表1-12に示した。ナフサタールピッチはコールタールピッチに比べてC(%)が多く、diff(%)が少ない。

2・2 焼成方法とX線回折

ナフサタールピッチおよびコールタールピッチの酸素との反応性をみるためにつぎの処理を行なった。両ピッチを100メッシュ以下に粉碎したのち、時計皿上にうすくしき、0.8°C/分の昇温速度で空气中にて300°Cまで加熱した。その結

果、ナフサタールピッチは溶融せず、コールタールピッチは溶融した。この時点での収率はナフサタールピッチ97.3%、コールタールピッチ85.8%であり、吸水率はナフサタールピッチ2.1%、コールタールピッチ0%である。元素分析値を表1-12に示した。ナフサタールピッチにおいてC、H以外の割合が著しく増加していることがわかる。

表1-12. 原料ピッチおよび空気酸化後の
元素分析値

ピッチの種類	処理法	C(%)	H(%)	diff.(%) [100-(C+H)(%)]
ナフサ	原料	94.8	4.8	0.4
	空気酸化	80.0	3.7	16.3
コール	原料	91.5	4.6	3.9
	空気酸化	90.9	3.5	5.6

そこで空気酸化後の両ピッチを赤外吸収スペクトルから検討した。空気酸化前のスペクトルは次節の図1-38に示したが、それと比較してコールタールピッチは空気酸化(300°C)することによって単に特性吸収が不明確になってくる。ナフサタールピッチにおいても同様の傾向はみられるが空気酸化によって 1700cm^{-1} (C=O)と 1200cm^{-1} (C-O)の吸収があらわれている。したがっ

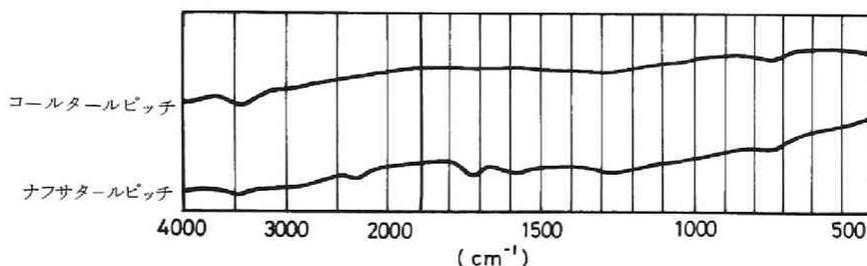


図1-30. 空気酸化後のピッチの赤外吸収スペクトル

て元素分析値におけるC, H以外の割合の増加は空気酸化によって導入された酸素によるものとみてよい。

上述の空気酸化後の試料を窒素中2800°C以下の各温度で焼成し、そのX線パラメーターを学振法にしたがって測定した。また空気酸化の黒鉛化性におよぼす影響を検討するための比較試料として、コールタールピッチおよびナフサタールピッチに窒素を吹き込みながら500°Cで乾留し、生コールクスに近い状態にしたものを窒素中で2800°C以下の各温度で処理した。

図1-31に空気酸化処理試料の(002)回折線を示した。コールタールピッチの回折線は易黒鉛化性のものであり、これにたいし、ナフサタールピッチでは複合図形になった。窒素吹き込み乾留を行なった試料はコールタールピッチ、ナフサタールピッチとも図1-31のコールタールピッチとほとんど同じ回折図形を示した。

つきに、これらの図形から求めたX線パラメーターの値を示す。図1-32, 1-33に示したコールタールピッチの

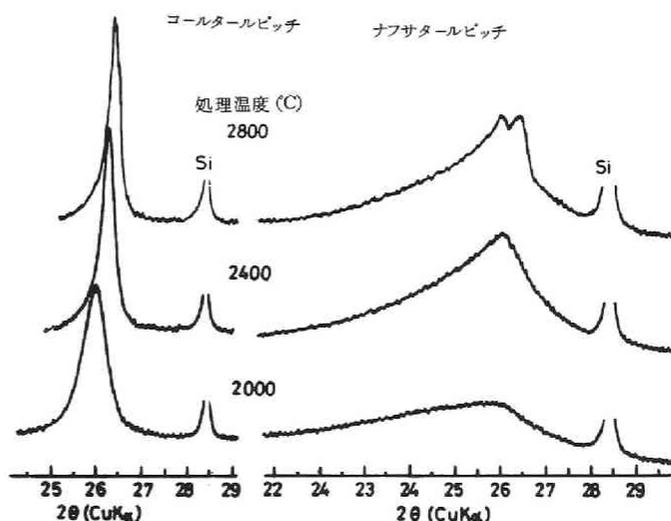


図1-31. 空気酸化ピッチの処理温度による(002)回折線の変化

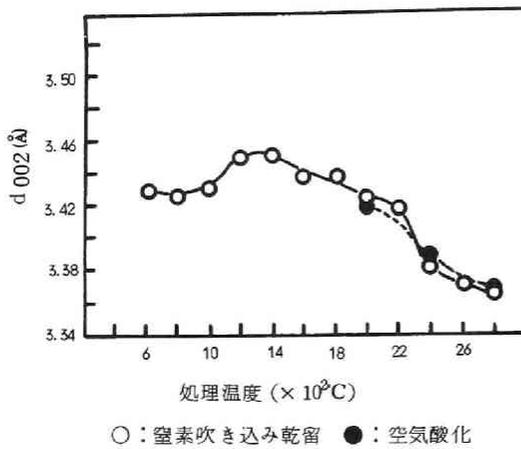


図 1-32. コールタールピッチの熱処理にともなう d_{002} の変化

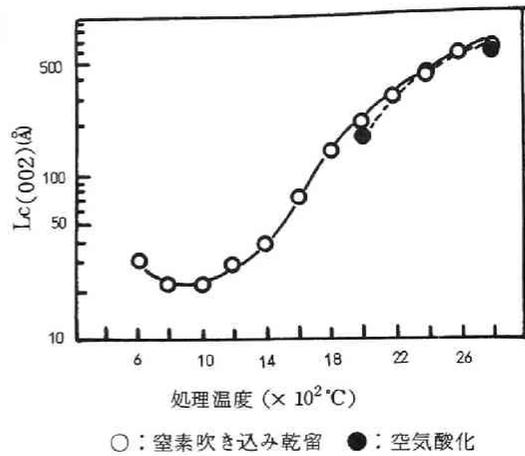


図 1-33. コールタールピッチの熱処理にともなう $L_c(002)$ の変化

場合にはほとんど同じ値を示し、本実験でほどとした程度の空気酸化は黒鉛化性を低下させないことがわかる。しかし次章で論ずるように、より過酷な条件で空気酸化すれば黒鉛化性は低下する。

ナフサタールピッチに窒素を吹き込みながら乾留した試料および空気酸化した試料のX線パラメーターを図 1-34, 1-35 に示した。空気酸化したナフサタールピッチは図 1-31 に示したように複合図形を示したので分離成分の値が示してある。両図からみて空気酸化することによってナフサタールピッチの黒鉛化性が著しく低下することがわかる。

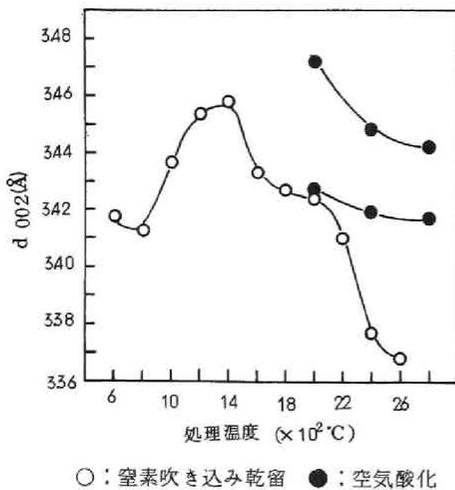


図 1-34. ナフサタールピッチの熱処理にともなう d_{002} の変化

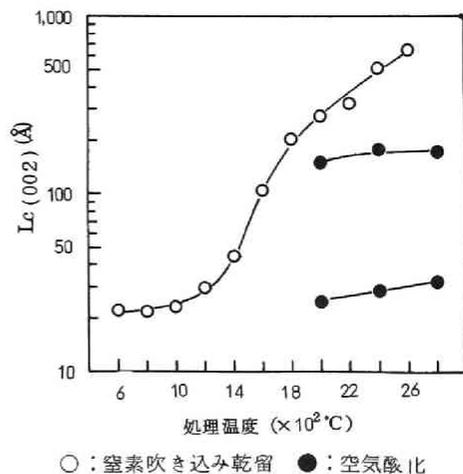


図 1-35. ナフサタールピッチの熱処理にともなう $L_c(002)$ の変化

3. 考 察

表 1-12 に示したように、コールタールピッチに比べてナフサタールピッチは酸素と著しく反応しやすい。その結果、炭素質の黒鉛化性は低下する。これにたいし、ナフサタールピッチの場合と同一条件で空気酸化した限りではコールタールピッチの黒鉛化性は低下しない。また表 1-12 からわかるようにコールタールピッチを空気酸化しても炭素中に酸素は導入されない。

さて、コールタールピッチ、石油アスファルト、PVCピッチの構造についてはかなり詳細な検討が行なわれている。³⁾しかしこれらのピッチは今回のナフサタールピッチにみられた程、酸素との間に著しい反応を示さず、この点、ナフサタールピッチは従来のピッチとは異なった特殊なピッチといえることができる。そして、ナフサタールピッチはコールタールピッチなどに比べて、焼成雰囲気を変えるだけで容易に黒鉛化性を変えうるという利点をもっている。今後、特殊な性質のピッチを合成するためにもナフサタールピッチのこうした特性の帰因する構造を明らかにしておくことが必要である。そこでつぎにナフサタールピッチの構造について検討した。

参 考 文 献

- 1) 成書として、大谷杉郎、木村真，“炭素繊維”近代編集社（1972）。
- 2) 稲田、野口、炭素、*69*, 36（1972）。
- 3) S. Ōtani and A. Yokoyama, Bull. Chem. Soc. Japan, **42** 1417（1969）。

第 2 節 ナフサタールピッチの構造

1. 目 的

第 1 節であきらかにしたように、ナフサタールピッチはコールタールピッチに比べて酸素にたいする反応性が著しく大きい。この特性を化学構造の面から検討することにより、今後、特異な性質をもったピッチを合成するための 1 つの知見がえられるようにおもわれる。そこで第 2 節ではナフサタールピッチの化学構造の特徴について、コールタールピッチ、PVCピッチと比較検討した。

2. 実験と結果

表 1-13. 各種ピッチの化学組成

2・1 ピッチの化学組成	C %	H %	N %	diff %	H/(C+H) %	
表 1-13 に各種ピッチの化学組成を示した。ナフサタールピッチはリガー-N である。PVCピッチ	ナフサピッチ	94.8	4.8	0.17	0.23	37
	PVCピッチ	92.7	6.3	0	1.0	45
	コールタールピッチ(VDR)	92.4	4.2	0.93	2.47	35

は PVC 重合物を窒素中で 400°C で焼成してえたものである。コールタールピッチは軟化点を他のピッチに近づけるため、川鉄製コールタール中ピッチを 380°C で 1 時間乾留したのち、 10^{-3}mmHg の減圧下で 270°C、1 時間処理して低留分を除いたものである。原料コールタールピッチと区別して、これをコールタールピッチ (VDR) で示した。ナフサタールピッチは他のピッチに比べて C% が若干大きく、C, H, N 以外のその他の割合が少ない。

2・2 分別抽出

図 1-36 に示した順序にしたがってピッチの分別抽出を行なった。普通の分別抽出に使用されるソックスレー抽出器による方法では長時間加熱するため、抽出物に変質する可能性がある。そこで各成分の含有率の決定にのみソックスレー抽出器を使用した。他の測定はデカンテーションによって抽出した各成分について行なった。すなわち、粉碎した試料に所定の溶剤を加え、常温で攪拌したのち上澄み液をとり出した。この操作をくり返して得た上澄み液から減圧下で溶媒を除去して試料を採取した。

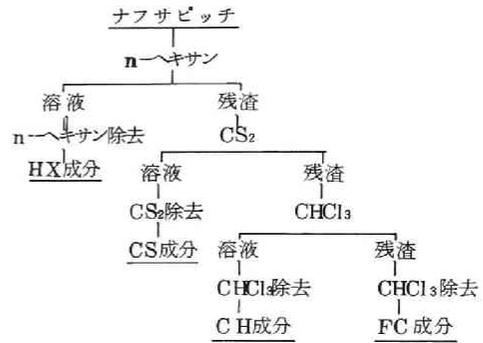


図 1-36. 分別抽出の方法

図 1-37 にソックスレー抽出器を用いて求めた各成分の含有率を示した。平均分子量は蒸気圧分子量測定装置で測定した。ナフサタールピッチは他のピッチに比べて FC 成分が多く、CS, CH 成分の分子量も比較的大きい。

2・3 赤外吸収スペクトル

図 1-38 よりみて、どの成分にも芳香族構造による吸収 ($3030, 1600, 873, 825, 819, 795, 750 \text{ cm}^{-1}$) と飽和脂肪族による吸収 ($2920, 1437, 1372 \text{ cm}^{-1}$) がみとめられる。図中の EXT は抽出操作をする前のナフサタールピッチをそのままクロロホルムに溶解してえられる溶解成分で、全可溶分の混合物である。ナフサタールピッチの EXT および CS, CH 成分は PVC ピッチほどではないが、コールタールピッチと比較して脂肪族 C-H にもとづく吸収 2920 cm^{-1} がかなり強く、特に CH 成分についてみると、脂肪族 C-H 2920 cm^{-1}

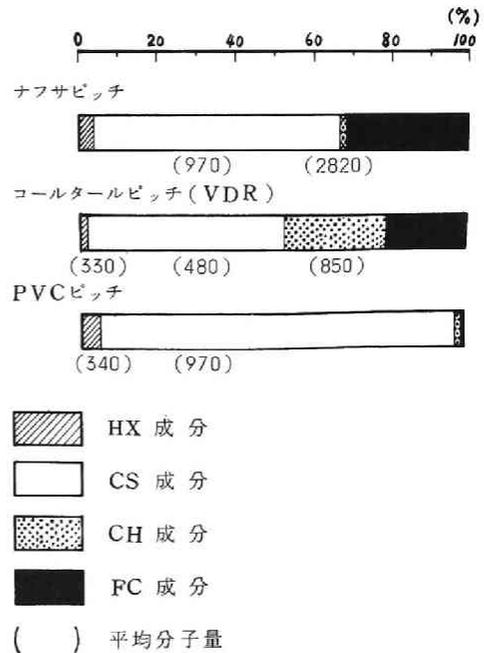


図 1-37. 各種ピッチの成分百分率

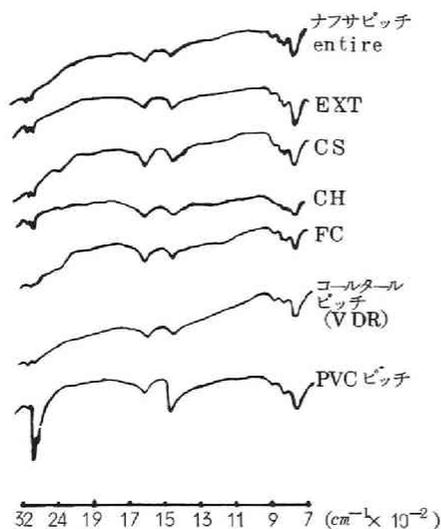


図 1-38. 各種ピッチおよび成分の赤外吸収スペクトル

の吸収の方が芳香族 C-H 3030cm^{-1} の吸収よりも強くなっている。

2・4 紫外, 可視吸収スペクトル

芳香族部についての情報をうるため紫外, 可視吸収スペクトルを観察した。溶媒にはクロロホルムを用いた。図 1-39 に各ピッチのスペクトル

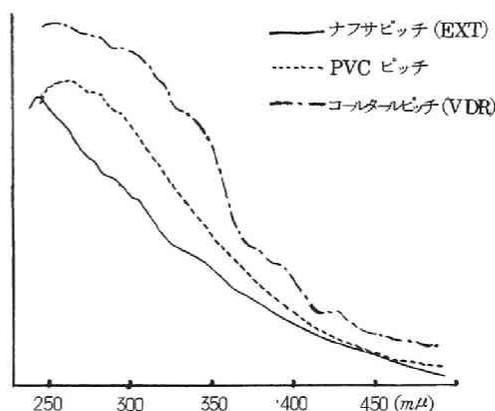


図 1-39. 各種ピッチの紫外, 可視吸収スペクトル

を示した。ナフサタールピッチの平均分子量からみると、大きな環数の芳香族構造の存在も考えられるが、PVCピッチをつくる基本的な芳香核が 3~5 環と考えられているので¹⁾、両スペクトルの比較からみてもナフサタールピッチの芳香環数は 3~5 環よりも小さいと考えられる。

2・5 核磁気共鳴吸収スペクトル

各ピッチの NMR スペクトルを CDCl_3 を溶媒にして測定した。ついで δ 値から芳香族水素と脂肪族水素に分け、積分強度比からそれぞれの割合を求めた。さらに 2, 3 の文献^{2~4)} から δ 値と脂肪族水素の型の間のおよその関係を求め、これにもとづいて各型の脂肪族水素の割合を NMR スペクトルの積分強度から求めた。結果を表 1-14 に示した。この分類にしたがうと、どのピッチも α 位の炭素に結合した水素が多く、コールタールピッチについては α 位の炭素に結合した水素(Ⅳ)と芳香族に直接結合したメチル基の水素(Ⅴ)とでアルキル水素中の 85% 以上を占めている。しかも長鎖のメチル基の水素(Ⅰ)はない。PVCピッチはナフサタールピッチやコールタールピッチと比較して、 H/C+H が大きく、かつ全水素中のアルキル水素の割合も 59% と大きい。また水素の型では長鎖のメチル基の水素(Ⅰ)の多いことが特徴である。ナフサタールピッチの H/C+H はほぼコールタールピッチに等しいが、アルキル型の水素の割合は 34.9% と PVC, コールタール両ピッチのちょうど中間にある。そしてナフサタールピッチは他のピッチに比べて(Ⅰ)(Ⅳ)水素の割には(Ⅱ)(Ⅲ)(Ⅴ)型の水素が多く、ナフサタールピッチの脂肪族水素は脂環構造によるものが多いことを示している。

表 1-14. NMRによるアルキル水素の分類

	H C+H (%)	AlkylH TotalH (%)	AlkylH/TotalH (%)					I AlkylH (%)	II+III AlkylH (%)	IV AlkylH (%)	V AlkylH (%)
			~1.0 (PPM)	1.0~1.5	1.5~2.0	2.0~2.5	2.5~				
			$\text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-$	$\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{Ar}$	$\text{Ar}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$	$\text{Ar}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$	$\text{Ar}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{Ar}$				
			$\text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-$	$-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-$	$\text{Ar}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$	$\text{Ar}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$	$\text{Ar}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{Ar}$				
ナフサピッチ (EXT)	37	34.9	1.8	4.5	4.1	4.2	20.3	5.2	24.6	12.0	58.2
PVCピッチ	45	59	7	11	9	9	22	11.9	33.9	15.3	38.9
コールタールピッチ (VDR)	35	21	0	2	1	6	12	0	14.5	28.6	56.9

2・6 昇華法による検討

図 1-40 に昇華装置とその温度勾配を示した。ガラス管中を 3~6 mm Hg に減圧後、炉(II)の A 点を 62°C に保ち、炉(I)を 120°C まで徐々に上げ、その温度で 2~3 時間保持したところ、(II)のように昇華物が析出した。もっとも温度の低い部分に析出した無色透明な針状結晶は融点、IR, UV, いづれもアセナフテンと一致した。その析出量は全試料の 1% 程度であった。

3. 考察

以上の結果からナフサタールピッチは IR スペクトルからわかるように芳香環と飽和の脂肪族構造とからなり、平均分子量は大きい。しかも UV の結果、芳香環数は 3~5 環以下とあまり大きくなく、このことからすれば水素の量が多くなって然るべきなのに、表 1-13 に示したように他のピッチに比べて特に多くない。したがって、ナフサタールピッチの脂肪族構造は水素量をあまり増加させない結合の仕方であらうと考えられる。また NMR からメチル基の割にはメチレン基および α 位の炭素に結合した水素が多いこと、昇華法によってアセナフテンが単離されたことを考え合わせると、脂肪族構造として芳香核をつむむ形での、例えばテトラデカヒドロ

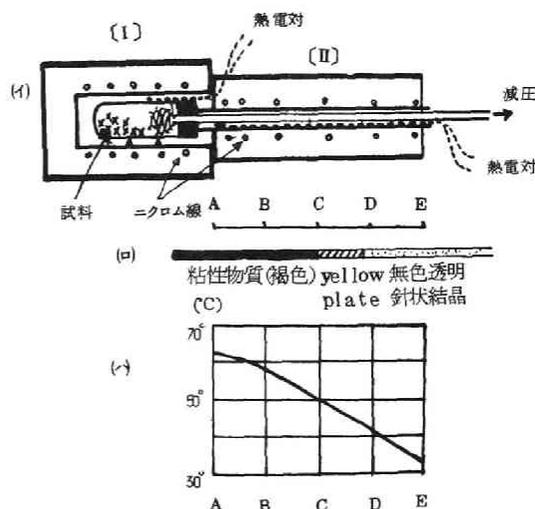
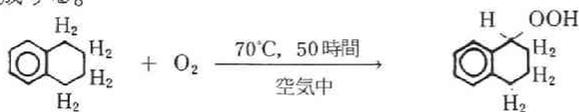


図 1-40. 昇華装置

コローネンのような脂環構造を考える必要があるようにおもわれる。事実、こうした脂環構造は酸化されやすいことが知られており、^{5,6)}例えばテトラリンを70°Cで50時間空气中で処理するとその過酸化物が生成する。⁶⁾



したがって、前節で述べたナフサタールピッチと酸素との高い反応性は脂環構造に帰因しているとみるのがもっとも妥当である。

参 考 文 献

- 1) S. Ōtani and A. Yokoyama, Bull. Chem. Soc. Japan, 42 1417 (1969).
- 2) Silverstein, Bassler 著, 荒木, 益子訳 “有機化合物のスペクトルによる同定法” (第2版), 東京化学同人.
- 3) J. R. Dyer 著, 柿沢訳 “有機化合物への吸収スペクトルの応用” 東京化学同人.
- 4) 日本化学会編, 実験化学講座(続12) “核磁気共鳴吸収” 丸善
- 5) 吉田尚著 “石炭化学と芳香族” 誠文堂新光社 (1962) p 92.
- 6) 梅沢純夫著 “有機化学II” 丸善, (1962) p 294.

第3節 第3章のまとめ

近年あらわれた新しいピッチの1つであるナフサタールピッチについてその構造と特性との間の関係を検討した。

ナフサタールピッチはコールタールピッチなどに比べて軟化点が高い(195°C)。コールタールピッチもナフサタールピッチも窒素中で炭化すればいずれも易黒鉛化性の炭素質がえられる。しかし、空气中における酸素との反応性をみると、ナフサタールピッチはコールタールピッチに比べて著しく大きな反応性を示す。例えばナフサタールピッチは300°Cまで加熱するだけで多量の酸素が導入され、その結果、えられる炭素質は難黒鉛化性となる。コールタールピッチを同一条件で空気酸化しても酸素の導入はないし、炭素質の黒鉛化性も低下しない。

そこでナフサタールピッチの化学構造の特徴を検討した。IR, UV スペクトルより、ナフサタールピッチは芳香環と飽和の脂肪族構造とからなるが、芳香環数はあまり大きくなく、3~5環以下である。またコールタールピッチなどに比べて平均分子量は大きく、水素の割合は少ない。NMRよりメチレン基やα位の炭素に結合した水素の割合が多いこと、アセナフテンの存在を確認できたこと、また脂環構造が酸素と比較的反応しやすいという報告のみられることなどから、ナフサタールピッチの酸素との高い反応性は脂環構造によるものと結論した。

本章の結果から、ある種の化学構造を意識的にピッチ中に導入することにより、ピッチの特性や黒鉛化性を変えうることがあきらかとなり、今後の特殊ピッチの合成にたいして1つの方向を示した。

第4章 炭素質の多様性と処理条件

第1節 コールタールピッチの黒鉛化性におよぼす乾留雰囲気の影響

1. 目的

単一芳香族化合物からつくられる炭素質の黒鉛化性はその化合物の平面性と炭化初期過程における熔融状態の有無およびその重縮合の方法によって主として影響される。したがって同一の出発原料から種々の黒鉛化性の炭素質をつくるためには炭化初期過程を適当に制御することが有効と考えられる。このことは単一化合物の場合だけでなく、ピッチ類にもあてはまるとおもわれる。そこで第4章では実用性も考慮して、原料にコールタールピッチを用いてその黒鉛化性を炭化初期過程で制御する方法について研究した。

まず第1節ではコールタールピッチ乾留時の雰囲気を変えることによって、黒鉛化性を制御する方法を検討した。

2. 実験

使用したピッチは川鉄製コールタール中ピッチである。処理方法を図1-41に示した。A-1, A-2はレトルトを用いて窒素または空気を吹き込みながら図中の条件で乾留した。いずれのピッチも乾留中に流動性を失ない固化した。100メッシュ以下に粉碎後、 $400 \frac{\text{Kg}}{\text{cm}^2}$ の圧力で直径20mm厚さ数mmの小円板を成型した。ついで空气中でA-1は180°Cで1時間(昇温速度 $1.4 \frac{^\circ\text{C}}{\text{分}}$)、A-2は200°Cまで昇温速度 $0.2 \frac{^\circ\text{C}}{\text{分}}$ で加熱焼成した。A-3は大型試験管を用い、塩素ガスを吹き込みながら400°Cで10分間乾留した。固化した残留物を100メッシュ以下に粉碎し、上述の方法で成型物を作成した。以上3種の成型物を2800°C以下の各温度で処理し、X線パラメータを学振法に準じて測定した。

ところでA-1~A-3は乾留雰囲気以外に乾留温度や時間も異なっている。しかし3者とも乾留中に固化した。ピッチ類の加熱変化を偏光顕微鏡で観察すると、一般に第2章第3節で述べたDBTと同じように熔融状態で著しい変化がみられる。すなわち、等方性のピッチ中に異方性の小球体が発生し、これが成長、合体し、ついで流れ構造をつくって固化する。¹⁾もちろん、この間に低留分の除去がある。この固化した試料をさらに加熱していくと、低留分や異種原子の除去などによって減量はつゞくが、固化したときの基本構造—偏光顕微鏡で観察

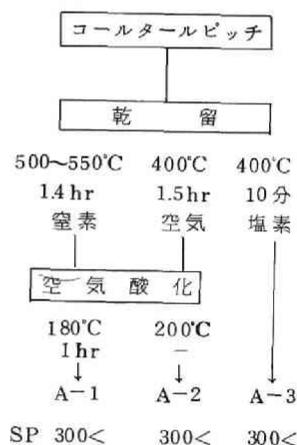


図1-41. 乾留雰囲気を
変えたピッチ
の処理方法

される流れ構造 — にあまり大きな変化はない。この状態がその後高温処理したときの芳香族平面の成長や積み重なり の程度、いわゆる黒鉛化性を主として支配する。このため第4章の黒鉛化性を変える実験はピッチの熔融状態における処理条件を適当に制御して、固化したときの状態を変えることにつとめた。したがって、A-1～A-3の黒鉛化性の差は乾留雰囲気の違いとみることができ る。

3. 結 果

本実験において、コールタールピッチに空気または塩素を吹き込んで乾留したA-2、A-3は複合図形を与えた。そこでA-2の複合図形の分離方法について検討した。A-2の(002)回折線を図1-42に示した。こうした複合図形のあらわれる原因として2つ考えられる。その1つは本質的な炭素の構造に由来するもの、他の1つは乾留時にピッチの流動性が乏しくなって乾留容器の内部と壁部のピッチが不均質になったことである。しかし乾留後、容器の各部の試料についてX線回折を行なっても、いずれもほとんど同じ複合図形を示した。そこでこの原因は本質的な炭素の構造に由来するものと結論した。

複合図形の分離方法については多くの報告がある。²⁾最近では野田らによる高圧下の黒鉛化に関する研究や、³⁾本田らによる各種樹脂炭の研究などがある。⁴⁾野田や本田らによる分離の方法は例外的な場合を除き、 2θ として 26.0° と 26.5° 付近に典型的な乱層構造と黒鉛構造にもとづく回折がある

ことを前提として分離をおこなっている。本田らの場合は、もう1つ 21° から 29° にまたがる極めて幅広いピークを考慮して、全部で3成分に分離している。いずれにしても彼らの扱った(002)回折線には 26.0° と 26.5° の位置に明らかなピークの存在が認められるか、またはその存在が明らかでなくても分離後の結果は総体的にみて妥当なものになっている。ところが図1-42に示した図形を同じ方法、すなわち 2θ として 26.0° と 26.5° にピークがあるものとして2成分に分離しよう とすると、分離後の各成分の回折図形の対称性が著しくわるくなる。また分離後の各成分の対称性を重視すると、さらに多数の対称成分を考えざるをえなくなる。このように多数の成分に分離することはその方法や結果の解釈について詳細を検討を行なう価値のある問題であるが、現在のところ、妥当な方法を得るまでには至っていない。これまでの例ではフェノールホルムアルデヒド系樹脂の 700°C 炭化物の高圧下加熱処理物についてみられる回折線図形がもっとも今回の場合と似ている。²⁾

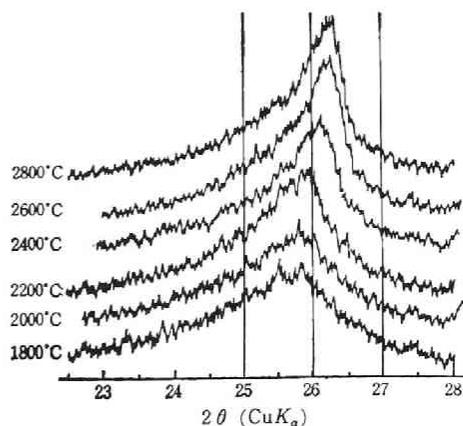


図1-42. 処理温度による(002)回折線の変化

そこでこの例を参考にしながら図 1-42 の図形にもっとも忠実に対称な 2 成分に分離することが現状ではもっとも妥当な方法と考えた。このため、 26.0° 、 26.5° の位置にとらわれず、 1800°C および 2000°C の対称とみられる回折線を 1 つの基準とし、試行錯誤法によって全体的にもっとも無理のないように補正後の回折線を対称な 2 成分に分離することを試みた。図 1-43 に分離の状態を示した。また第 4 章でえられた複合図形の多くもこの方法に準じて分離した。

さて、えられた炭素質の X 線パラメーターの変化を図 1-44、1-45 に示した。窒素ガスをを用いた A-1 はその X 線パラメーターの値からみて典型的な易黒鉛化性炭素である。空気を吹き込んで乾留した場合には図 1-43 の複合図形を示し、明らかに黒鉛化性は低下している。塩素ガスをを用いた A-3 は空気の場合 (A-2) 以上に (002) 回折線の非対称性は著しくなる。A-3 の分離成分の中で大部分の割合を占める低角側の成分は 2800°C 処理で $d_{002} : 3.42 \text{ \AA}$ 、 $L_c(002) : 50 \text{ \AA}$ で 3 者の中ではもっとも黒鉛化性の低いことがわかる。

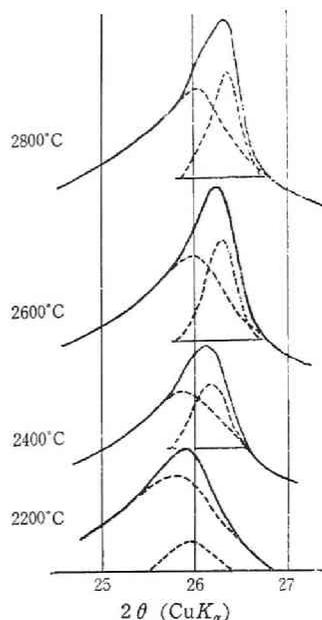
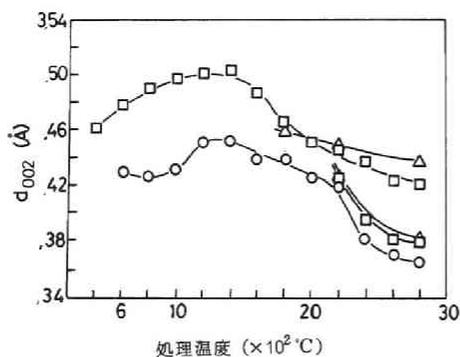
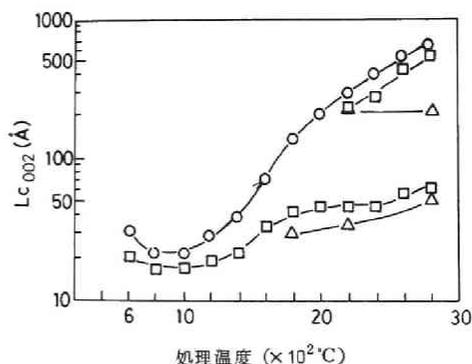


図 1-43. (002) 回折図形の分離



○：窒素(A-1) □：空気(A-2) △：塩素(A-3)

図 1-44. 処理温度による d_{002} の変化



○：窒素(A-1) □：空気(A-2) △：塩素(A-3)

図 1-45. 処理温度による $L_c(002)$ の変化

4. 考 察

本実験で使用したコールタールピッチは窒素ガスを吹き込んで乾留すれば易黒鉛化性 (A-1) を示す。このためコールタールピッチを用いて広範な黒鉛化性をもつ炭素質をつくるためには、コールタールピッチの黒鉛化性の低下をどの程度制御できるかにある。そこで熔融状態のピッチに塩

素や空気を吹き込んで重縮合反応を促進させ、それによって三次元的な不規則構造をつくり、芳香族分子の配向性や平面の成長のしやすさを制御しようと試みたわけである。その結果、易黒鉛化性から難黒鉛化性までの炭素をつくることができた。しかしながら、この方法によって細かく連続的に黒鉛化性を変えるためには、気体流量、処理温度、時間などのほかに、気体組成なども考慮しなければならず、かなりむずかしくなることが考えられる。

参 考 文 献

- 1) P.L.Walker, Jr. 編. "Chemistry and Physics of Carbon" Vol. 4. Marcel Dekker (1968). p 243.
- 2) 小林, 菅原, 神谷他, 第5回炭素セミナー資料, (1967).
- 3) 稲垣, 神谷, 野田, 工化, 71 652 (1968).
- 4) 本田, 小林, 菅原, 学振資料 117-91-A-2 (1966).

第2節 コールタールピッチ, PVCピッチの黒鉛化性におよぼすオゾン酸化の影響

1. 目 的

コールタールピッチやPVCピッチはナフサタールピッチと異なり、空气中で焼成するだけでは酸素はほとんど導入されない。ところがオゾンで酸化すると大量に酸素の導入されることが知られている。¹⁾そこで第2節ではコールタールピッチおよびPVCピッチにオゾン処理をほどこして酸素を導入し、導入酸素がピッチの黒鉛化性に与える影響について検討した。

2. 実 験

図1-46に示した条件下で乾留したコールタールピッチに同一条件でオゾン酸化を行ない、えられた試料の軟化点と黒鉛化性の関係について検討した。オゾン酸化の方法は100メッシュ以下に粉砕した乾留残留物をクロロホルムに溶かし、不溶解分は懸濁状態になる。これに1.5^{mg}/_ℓのオゾンを含む空気を2.5^ℓ/_分の流量で流した。

ついですでに流動性を失なう程度にまで重縮合の進んだ炭素質についてオゾン酸化の影響を検討するため、PVC重合物を窒素气流中で450℃, 30分間保持してえられた炭素質を用いた。この炭素質はすでに固化し、明白な軟化点を示さない生コークス状のものであったので、クロロホルムにはあまり溶解せず、大部分は懸濁状態となった。これを上述の方法によって図1-47の条件でオゾン酸化した。以後の操作は前節と同様に小円板を成型し、2800℃以下の各温度で焼成した。X線パラメーターの測定はすべて学振法に準じた。以後、試料を図中の記号で表示することにする。

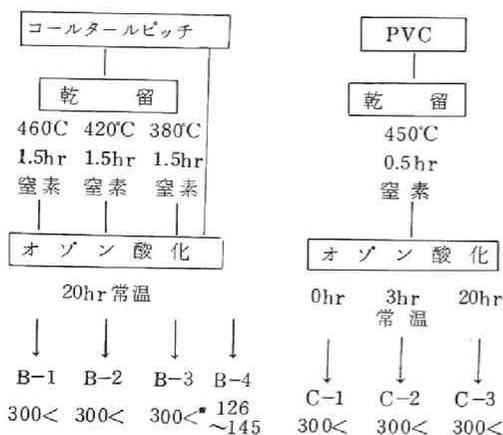


図 1-46. コールタールピッチのオゾン酸化

図 1-47. PVC ピッチのオゾン酸化

3. 結果

コールタールピッチのオゾン酸化前後の元素分析値を表 1-15 に示した。オゾン酸化

表 1-15. オゾン酸化によるコールタールピッチ組成の変化

a) オゾン酸化前				
	乾留温度 (°C)	C (%)	H (%)	その他 (%)
B-1	460	93.65	3.66	2.69
B-2	420	92.16	4.07	3.77
B-3	380	91.54	4.18	4.28
B-4	-	91.54	4.64	3.82
b) 20時間オゾン酸化後				
	乾留温度 (°C)	C (%)	H (%)	その他 (%)
B-1	460	80.57	3.53	15.90
B-2	420	74.58	3.64	21.78
B-3	380	72.71	3.58	23.71
B-4	-	74.76	3.66	21.58

後の C, H 以外の割合の増加は主として導入酸素にもとづくものである。¹⁾ オゾン酸化のうけ易さは原料ピッチを除けば乾留温度の低いものほど大きくなっている。オゾン酸化した B-1~B-4 の 2000°C および 2800°C 焼成試料の (002) 回折線を図 1-48 に示した。乾留温度の低い試料ほど回折線の非対称性が強くなっている。複合図形は図 1-43 に示した方法にしたがって分離した。こゝでもっとも著しい非対称性を示す B-4 の 2800°C 焼成試料が図 1-43 の 2000°C 焼成試料

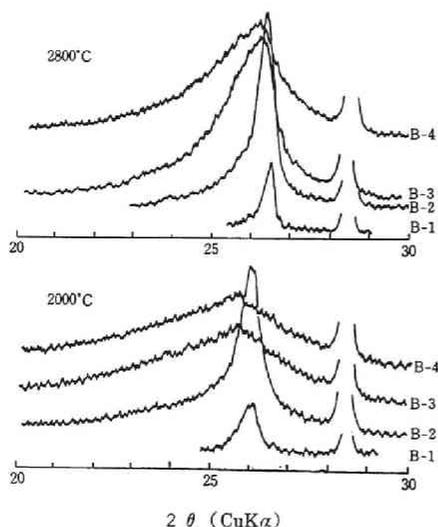
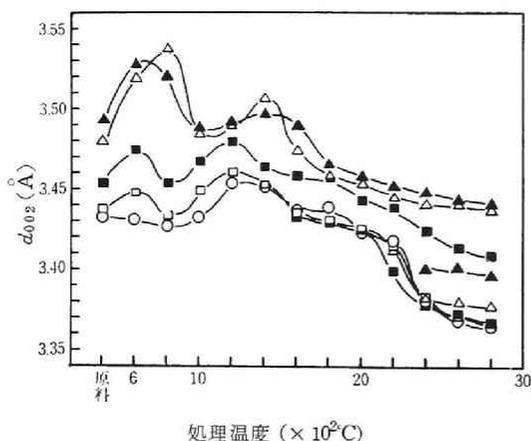


図 1-48. オゾン処理試料の (002) 回折線と乾留温度の関係

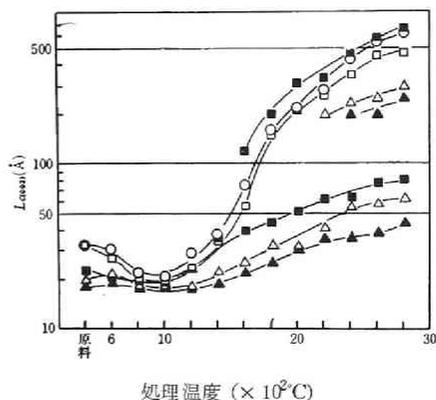
の (002) 回折線に近い。したがってこの分離方法によれば高角側成分の割合はかなり少ない。各成分について測定した d_{002} , $L_c(002)$ の値を図 1-49, 1-50 に示した。比較のために、第 4 章第 1 節の図 1-44, 1-45 で示した典型的な易黒鉛化性炭素である A-1 も一緒に示した。割合の少ない高角側成分を除いて考えれば、B-3, 4 は難黒鉛化性; B-2 は中間の黒鉛化性を示す。この黒鉛化性の順序は乾留温度に関係し、乾留温度の高いものほど黒鉛化性が向上している。上述の分離方法によれば A-1, B-1 および B-2 の高角側成分の d_{002} はほとんど同じ変化を示している。

$L_c(002)$ においても同様で、易黒鉛化性の



○: A-1, □: B-1, ■: B-2, △: B-3, ▲: B-4

図 1-49. オゾン処理試料の d_{002} と乾留温度の関係 (コールタルピッチ)



○: A-1, □: B-1, ■: B-2, △: B-3, ▲: B-4

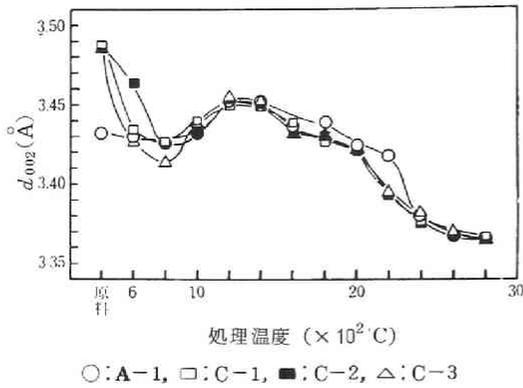
図 1-50. オゾン処理試料の $L_c(002)$ と乾留温度の関係 (コールタルピッチ)

A-1, B-1は熱処理前から 30 \AA と難黒鉛化性のB-3, 4の約 20 \AA より大きい。そして処理温度の上昇につれて $L_c(002)$ は減少し、いずれの試料も 1000°C で極小値を示している。こうした 1000°C 以下での挙動は石炭においてもみられている。²⁾ 1000°C 以上になると低角側成分も漸増するが、B-4などは 2800°C においてもわずか 40 \AA にすぎない。 d_{002} においてはA-1, B-1およびB-2の高角側成分はほぼ同じ挙動を示したが、 $L_c(002)$ においては若干の差異がみとめられた。しかしこの間の差を論議することはX線測定の精度からみてあまり有意義とはおもわれない。結局、図 1-49, 1-50 から乾留温度の低い、換言すれば軟化点の低い、分子量の小さな試料にオゾン酸化したときほど黒鉛化性の低下の大きいことがわかる。

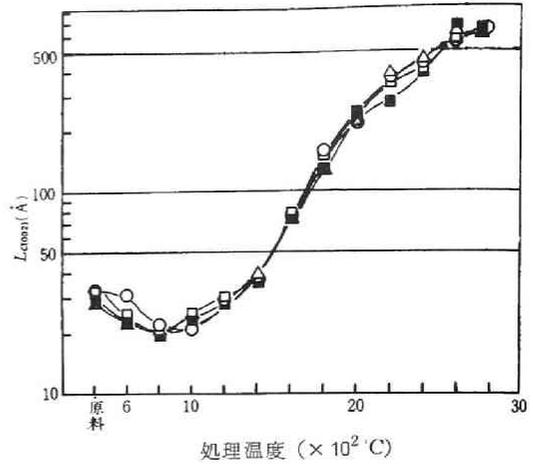
そこでつぎに、PVC重合物を 450°C で炭化固定させ、これに種々の条件でオゾン酸化し、その酸化条件の影響について検討した。まず100メッシュ以下に粉碎した炭化物粉末 20 g をクロロホルム溶液に懸濁させ、前述の条件で20時間までオゾン酸化した(図 1-46)。オゾン酸化による元素分析値の変化を表 1-16 に示した。処理時間が長くなるにつれてC, H以外の割合が増加している。これは導入酸素によるものである。こうした差異にもかかわらず図 1-51, 1-52 に示すように黒鉛化性には差がなく、全てがA-1と同じく典型的な易黒鉛化性炭素である。

表 1-16. オゾン酸化によるPVCピッチ組成の変化

	オゾン酸化時間 (hr)	C (%)	H (%)	Odifff (%)
C-1	0	94.57	4.52	0.91
C-2	3	87.76	4.32	7.92
C-3	20	65.30	4.05	30.65



○:A-1, □:C-1, ■:C-2, △:C-3
 図 1-51 PVC ピッチのオゾン処理条件と d_{002} の関係



○:A-1, □:C-1, ■:C-2, △:C-3
 図 1-52 PVC ピッチのオゾン処理条件と $L_c(002)$ の関係

4. 考 察

PVC ピッチを原料とした炭素繊維にオゾン酸化処理をほどこして不融化した例はすでに S. Ōtani によって報告されている。¹⁾それによると、オゾン酸化による架橋結合の生成過程の詳細はまだ不明な点が多いとされているが、概略はつぎのように考えられている。すなわち、PVC ピッチ繊維を 70°C でオゾン酸化すると表面に不融性の殻が生ずる。これは過酸化物型の架橋結合が生じたためであり、これ以外にもオゾニド、ケトン、アルデヒドなどの含酸素官能基の生成がみとめられる。その後、250°C まで空気酸化したところ、さらに不融化が進み、同時に OH の存在が減少して、酸無水物の吸収があらわれる。したがって 2 つのカルボキシル基間の脱水による架橋結合が生じたものとみている。260°C 以上を窒素中で焼成しているが、こうした架橋結合が分解して新しい結合を生じ、分子はより接近するようになる。このように低温の段階で 3 次元的不規則構造をとるため、えられる炭素繊維は難黒鉛化性を示すという。

本実験ではオゾン酸化したのちに空気酸化をしていないが、本質的には Ōtani の実験と同じであり、含酸素官能基を導入し、その後の焼成によって架橋結合を生成させ、黒鉛化性を低下させようとするものである。前節で述べた空気吹き込み乾留の場合も空気中の酸素によって架橋結合の形成を促進させようとした点で基本的には両方法は同じである。しかし、空気吹き込みの場合、架橋結合の形成の促進をはかるためには比較的高い温度を必要とし、また処理後の残留物中にはほとんど酸素が導入されない。

さて、本実験の結果からみてオゾン酸化によって黒鉛化性を変える方法に 2 つ考えられる。その 1 つは軟化点の異なったピッチに同一条件でオゾン酸化する方法であり、他は同一ピッチを種々の

条件下でオゾン酸化し、具体的には導入酸素量を変える方法である。前者の例はコールタールピッチを用いた表 1-15, 図 1-49, 1-50 の場合である。乾留温度 460°C で乾留時に固化した試料 (B-1) は典型的な易黒鉛化性を示し、乾留温度の低い試料ほど黒鉛化性は低下する。オゾン酸化は炭素質の種類によってクロロホルム中に溶解または懸濁した状態で行なったが、B-3, B-4 は数%の不溶分を残すのみで、逆に B-1 は数%溶解するだけで残りは懸濁する。B-2 はその中間である。したがって乾留温度が低く、溶解性のよいものほどオゾン酸化によって黒鉛化性が低下することになる。そして B-1 のように乾留段階で固化した試料ではオゾン酸化の影響はあらわれない。この理由はつぎのように考えられる。偏光顕微鏡で観察したコールタールピッチの加熱変化は図 1-17 に示した DBT の場合とほとんど同じ挙動を示す。すなわち等方性のマトリックス中に異方性の球体が発生し、ついで球体が成長、合体しながらついに流れ構造をとって固化する。³⁾ このことは乾留温度が低い状態ほどピッチ構成分子は小さく、また異方性も小さいことを示している。したがってこうした状態の乾留ピッチはクロロホルムに溶解して、分子またはそれに近い状態に分散する。このためオゾンは個々の分子と反応し、含酸素官能基が導入される。¹⁾ そしてその後加熱焼成することによって前述したように架橋結合が生成し、軟化点が上昇する。極端な場合には固化することが考えられる。分子平面も小さく、三次元的に不規則な状態のままで架橋結合で結ばれるため、えられる炭素質の黒鉛化性は低下する。これにたいし、コールタールピッチを窒素中で乾留して固化させると、芳香族分子平面が配向した流れ構造をとることが知られている。こうした構造をもつ過程ではすでに溶解性が乏しくなり、溶媒中に粒子を懸濁させてオゾン酸化しても含酸素官能基が導入されるのは粒子の表面だけであり、またその後の加熱で溶解しないため、炭化時につくられた異方性をもった基本構造は壊されない。このため、オゾン酸化の影響があらわれないと考えられる。

オゾン酸化によって炭素質の黒鉛化性を変えるもう 1 つの例は同一ピッチに種々の条件下でオゾン酸化することである。コールタールピッチを窒素中で乾留すると易黒鉛化性炭素がえられた (A-1)。ところがオゾン酸化したものを焼成すると黒鉛化性は低下した (B-4, 3, 2)。したがって、オゾン酸化によって導入酸素量を変えてやればその後の加熱によって架橋結合の濃度も変るのでえられる炭素質の黒鉛化性を変えうるはずである。PVC ピッチでは種々の条件下でオゾン酸化をしたにもかかわらず、黒鉛化性には変化がみられず、いずれも易黒鉛化性を示した。これは炭素試料が乾留中にすでに固化してしまったために導入されたオゾンの影響があらわれないのであり、前述の考え方を支持するものである。

参 考 文 献

- 1) S. Ōtani, Carbon, **3** 213 (1965).
- 2) R. Diamond and P.B. Hirsch, Ind. Carbon and Graphite (London) (1958) P 197.
- 3) P.L. Walker, Jr 編, "Chemistry and Physics of Carbon" Vol 4. Marcel Dekker (1968). P 243.

第3節 コールターールピッチの黒鉛化性におよぼす AlCl_3 , S 添加の影響

1. 目 的

第1,2節では気体を用いてコールターールピッチの黒鉛化性の制御を試みた。そこで第3節では固体の添加剤を用いて、コールターールピッチの黒鉛化性の制御方法について検討した。用いた添加剤の1つは炭化初期過程で重縮合反応を促進し、その結果、えられる炭素質の黒鉛化性を低下させることが知られている S^1 である。他の1つは AlCl_3 で、第2章第4節で述べたように、重縮合反応を促進するが、えられる炭素質の黒鉛化性を低下させないという、S と逆の結果を与えるものである。以前は単一芳香族化合物を用いたが、本節では実用性を考慮してコールターールピッチを用いることにした。

2. 実 験

添加による脱水素量およびえられる残留炭素の軟化点を検討するため、コールターールピッチに S または AlCl_3 を表 1-17 に示した量だけ添加し、図 1-8 に示した装置を用いて窒素ガスを吹き込みながら、所定温度で1時間乾留した。昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{分}$ である。そしてこの間に発生する HCl は水に吸収させて NaOH で、また H_2S は標準ヨウ素溶液に吸収させて、過剰のヨウ素をチオ硫酸ソーダで滴定した。ついで残留炭素の軟化点を針入度法で測定した。

上述の実験とは別に、 AlCl_3 または S のコールターールピッチの黒鉛化性におよぼす影響を検討するため、図 1-53, 1-54 に示した方法で試料を作成した。使用装置は図 1-8 のものである。雰囲気は窒素気流中であり、S および AlCl_3 の添加はピッチの熔融粘度の小さくなった $220\sim 230^\circ\text{C}$ 間で行なった。その後、 400°C まで加熱し、30分間保持した。しかし S または AlCl_3 を 20% 添加すると (図 1-53, 1-54), ピッチの固化温度が著しく低下する。

表 1-17. コールターールピッチにたいする AlCl_3 , S の添加量

記 号	添 加 物	添加量(%)
S-1	S	3.2
S-2	S	6.4
S-3	S	12.8
Al-1	AlCl_3	8.9
Al-2	AlCl_3	17.8
Al-3	AlCl_3	35.6

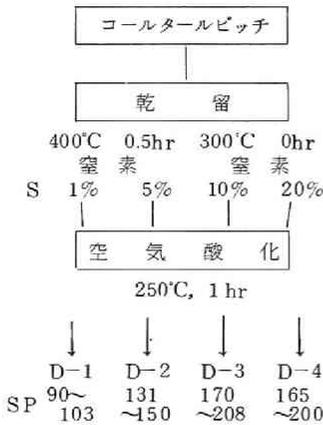


図 1-53. S の添加法

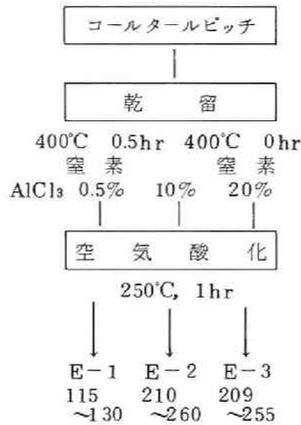


図 1-54. AlCl₃ の添加法

そこで処理後のピッチの軟化点が他の添加量のものと同様になるように、S 20% 添加試料は 300°C、AlCl₃ 20% 添加試料は 400°C まで加熱し、直ちに放冷した。えられた試料を 100メッシュ以下に粉碎し、前節で述べたように小円板に成型してから空气中で

1.5°C/分の昇温速度で 250°C まで焼成した。これはその後の焼成で小円板が発泡しないための処置である。この試料を 2800°C 以下の各温度で焼成して X 線パラメーター d_{002} , $L_c(002)$ を学振法に準じて測定した。

3. 結果

3・1 残留ピッチの軟化点と脱水素量

図 1-55 に S または AlCl₃ を添加したコールタルピッチの乾留残留物の軟化点を示した。S, AlCl₃ とともに添加量の増大につれて軟化点が増加しており、S, AlCl₃ の添加効果がみられる。

つきに図 1-56 に H₂S または HCl の型で発生した H の量を示した。AlCl₃ の添加量と発生する H の量の間には比例的な関係はない。しかし S の添加と比較すると、一般的に AlCl₃ の方が HCl としての H の発生量は少ないのに、図 1-55 の軟化点の上昇効果は大きい。したがって、AlCl₃ の作用は単なる HCl の型での水素引き抜きだけでなく、第 2 章第 4 節で示したように重縮合触媒作用を考えるべきである。

3・2 残留ピッチの黒鉛化性

AlCl₃ を添加した場合 (E-1 ~ E-3) は添加量に関係なくいずれも易黒鉛化性を示した。

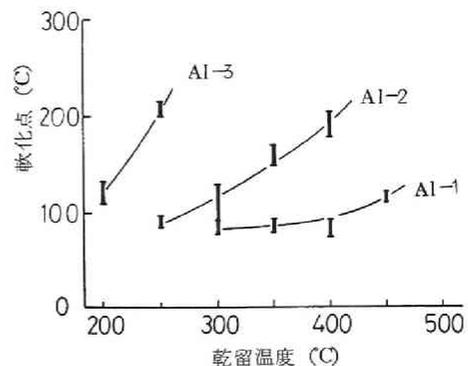
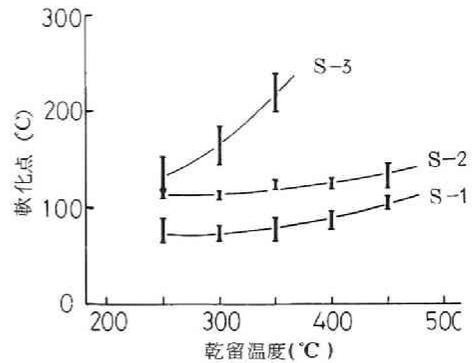


図 1-55. 乾留温度と残留ピッチの軟化点

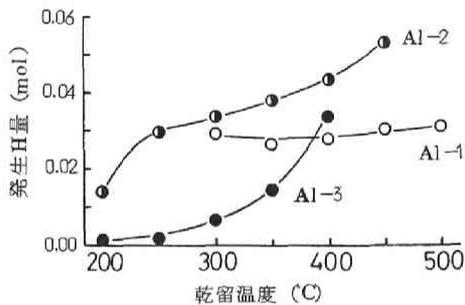
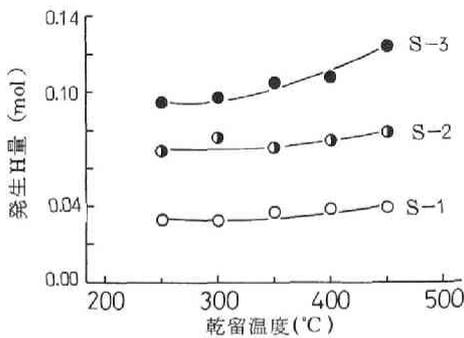
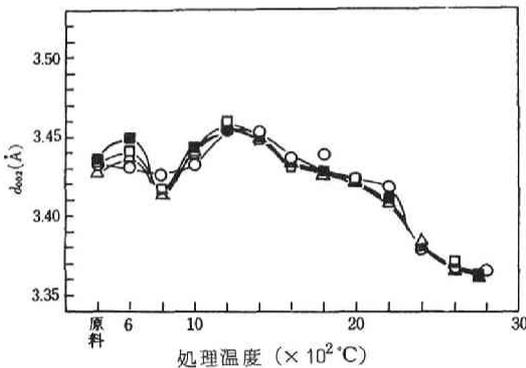


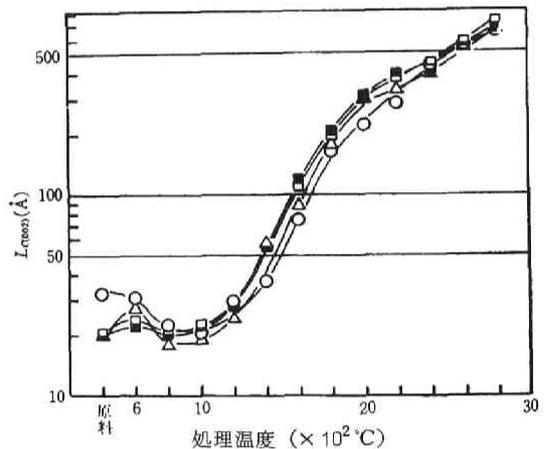
図 1-56. 乾留温度とH発生量



○: A-1, □: E-1, ■: E-2, △: E-3

図 1-57. AlCl₃添加コールタールピッチの d₀₀₂ と AlCl₃添加量の関係

図 1-57 に d₀₀₂, 1-58 に L_c(002) と処理温度との関係を示した。AlCl₃の添加量によって、800°C以下のd₀₀₂値には差があるが、それ以上の高温では差がなくなり、その値は第1節で示したA-1と全く同じである。800°Cで極小点、1200°Cで極大点を示すこともコールタールピッチを原料とする易黒鉛化性の炭素質でよくみられる傾向である。L_c(002)は添加量による差はないが、A-1と比較すると2、3の点で異なる。例えばA-1が800°Cまで減少をつづけるのにたいし、AlCl₃を添加した試料は600°Cに極大点をもつこと、1200°Cから2200°C間での成長がA-1の方が小さいことなどである。2800°Cではいずれも650 Å以上の値を示し、典型的な易黒鉛化性炭素質であることを示している。



○: A-1, □: E-1, ■: E-2, △: E-3

図 1-58. AlCl₃添加コールタールピッチの L_c(002) と AlCl₃添加量の関係

Sを添加した場合の(002)回折線の変化を図1-59に示した。Sの添加量が5%以上になると図1-42で示したのと類似した形の複合図形がみられた。そこで図1-43の方法にしたがって2成分に分離した。えられたd₀₀₂, L_c(002)の処理温度による変化を図1-60, 1-61に

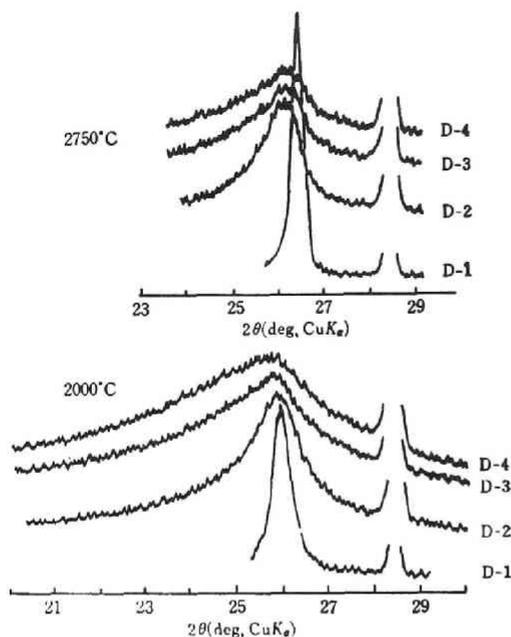
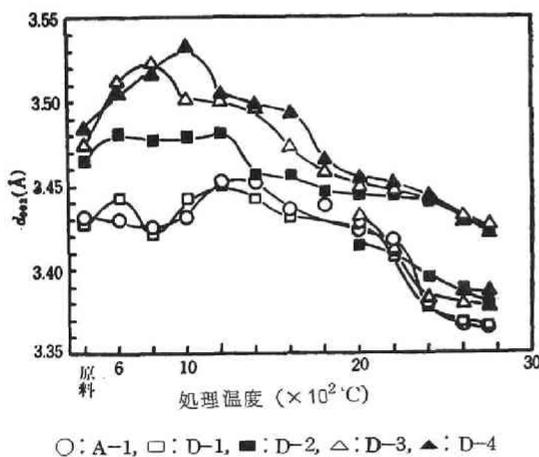
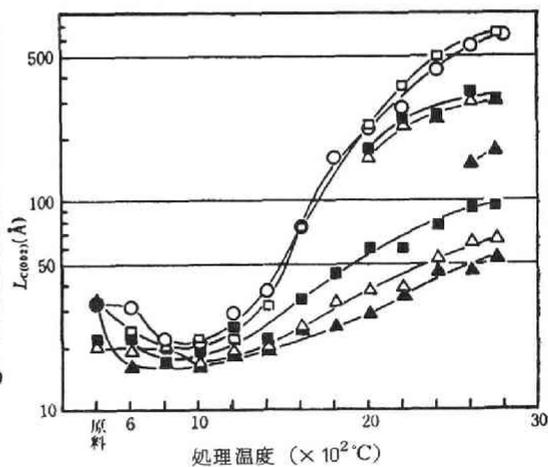


図 1-59. S 添加コールタールピッチの (002) 回折線



○: A-1, □: D-1, ■: D-2, △: D-3, ▲: D-4

図 1-60. S 添加コールタールピッチの d_{002} と S 添加量の関係



○: A-1, □: D-1, ■: D-2, △: D-3, ▲: D-4

図 1-61. S 添加コールタールピッチの $L_c(002)$ と S 添加量の関係

示した。 d_{002} の値をみると比較的低い温度域から添加の効果がみられ、添加量の増加にしたがって d_{002} 値は連続的に大きくなっている。また分離した低角側成分は2つのグループ、すなわち A-1, D-1 のグループと D-2, 3, 4 のグループに大別される。そして 2750°C における値は前者が 3,365 Å 程度、後者が 3,42 Å 程度である。オゾン酸化のときは図 1-49, 1-50 の B-2 のように中間的な黒鉛化性を示すものがみられたが、S の添加においてはそういった種類の炭素質はえられなかった。また、この分離法による高角側成分の d_{002} は A-1 よりも若干大きな値を示した。 $L_c(002)$ についても d_{002} の場合と同様に2つのグループに大別され、その差が明確になるのは 1400°C 程度以上からである。このように S の添加は 5% 以上とそれ以下とでは明確な差がある。

Kipling¹⁾らは PVC ピッチを用いて meso phase に関する実験を行ない、S 添加量が増大するにつれて 400°C 以上であらわれる meso phase の大きさは小さくなり、特に S 5% 添加を境にしてこの傾

向が顕著になる。また5%以上のSを添加した場合、えられる炭素質の黒鉛化性が著しく低下することを報告している。

4. 考 察

Sを添加したコールタールピッチを乾留すると、図1-56からわかるように H_2S の型で水素引抜き反応が行なわれる。そして残留炭素の軟化点は上昇する。黒鉛化性はSの添加量の増大につれて低下するが、図1-60, 1-61をみると添加量1%と5%の間にはっきりとした差異がみられる。前述したKiplingらの¹⁾報告と合せ考えると、5%のS添加を境にして黒鉛化性がはっきりと異なり、その結果、Sを用いるかぎり、残留炭素の黒鉛化性を連続的に変えることができないとも考えられる。こうした現象についてはより詳細な検討が必要である。しかし、こうした添加による方法は気体を用いた場合に比べて定量化しやすく、再現性があり、また添加によって効果的にピッチの軟化点を上昇できるので、不融性の炭素質(例えば第3編で述べるピッチカーボンの原料である変質ピッチ)をうるには処理温度が低く、処理時間が短かくてよいという利点もある。

$AlCl_3$ の添加はピレン、クリセンに添加した場合と同様にその炭化(重縮合)を著しく促進させるが、えられる炭素質の黒鉛化性は低下しない。これはコールタールピッチの構造が側鎖は少なく、4~5環程度の多環化合物からなる多核化合物と考えられるので、²⁾第1章第4節で述べたピレン、クリセンの場合と同じく、 $AlCl_3$ の触媒作用によるのであろう。一般にピッチの軟化点を効果的に上げ、炭化収率を向上させるためには重縮合反応を促進させる必要がある。しかし本節のS添加や前節までの結果からも明らかなように、多くの場合、えられる炭素質の黒鉛化性は低下する。この点、 $AlCl_3$ の効果は特異であり、実用的にも興味ある添加物といえる。

さて、第1~3節までの結果を総合的にまとめたのが表1-18である。 $AlCl_3$ の添加以外のい

ずれの方法を用いても炭素質の黒鉛化性を変えることが可能であり、しかもその黒鉛化性は易黒鉛化性から難黒鉛化性にまで及ぶ。たゞどの程度厳密に黒鉛化性を制御できるか、すなわち再現性という点からみれば、Sの添加がもっともすぐれた方法といえよう。

表 1-18. 黒鉛化性制御方法の比較

制御方法	黒鉛化性 の変化	再現性	ピッチの軟化 点上昇の効果
雰 囲 気	○	×	○
オゾン酸化	○	×	○
S の 添 加	○	○	○
$AlCl_3$ の 添 加	×	○	○

参 考 文 献

- 1) J. I. Kipling, P. V. Shooter and R. N. Young, Carbon. 4 333 (1966)
- 2) S. Ōtani and A. Yokoyama, Bull. Chem. Soc. Japan, 42 1417 (1969).

第4節 AlCl₃ 分解生成物によるコールタールピッチの触媒黒鉛化

1. 目的

AlCl₃ を添加した有機化合物やピッチを加熱すると、炭化初期過程で重縮合反応が著しく進行するのに、残留炭素質の黒鉛化性は低下しない。この効果はAlCl₃ の炭化過程における重縮合触媒作用によるものと考えられる。しかし、AlCl₃ の分解生成物の触媒黒鉛化作用によって、¹⁾ AlCl₃ 添加による上述の効果があらわれることも1つの可能性として無視できないようにおもわれる。そこで第4節ではAlCl₃ の添加によってコールタールピッチの触媒黒鉛化が起りうるか否かを中心に検討した。

2. 実験

コールタールピッチを図1-8に示した装置を用いて乾留した。乾留条件を表1-19に示した。

表1-19. ピッチの乾留条件

添加物 (%)	雰囲気	温度 (°C)	保持時間 (min)	記号
無添加	N ₂	500	30	O-N ₂ -○-
	Cl ₂	400	0	O-Cl ₂
Al粉末 {	7.1 N ₂	500	30	Al-N ₂ -●-
	3.6 Cl ₂	400	30	Al-Cl ₂
AlCl ₃ {	36.5 N ₂	400	30	AlCl ₃ -N ₂ -□-
	36.5 Cl ₂	500	0	AlCl ₃ -Cl ₂ -△-
	36.5 N ₂ , Cl ₂	500	0	AlCl ₃ -N ₂ , Cl ₂ -▲-
Al(OiPr) ₃ {	53.5 N ₂	500	0	Al(OiPr) ₃ -N ₂ -■-
	53.5 Cl ₂	500	0	Al(OiPr) ₃ -Cl ₂

ピッチへの各試薬の添加方法はつぎのとおりである。まずAl粉末(150~200μ)はピッチ20gに表1-19に示した所定量を添加し、室温で約1時間攪拌した後、乾留した。AlCl₃ は空気中の水分によって分解されやす

いので、乾燥箱中で混合した。アルミニウムトリイソプロポキシド(Al(OiPr)₃)の場合はAl(OiPr)₃ とコールタールピッチをクロロホルムに溶解し、ついで減圧下でクロロホルムを除去してから乾留した。乾留の温度、保持時間を表1-19に示した。またAlCl₃-N₂, Cl₂ とあるのはAlCl₃ を添加し、250°Cまでは窒素、それ以上は塩素で乾留した試料で、250°C以上でのAlCl₃ とCl₂ の効果を検討するためのものである。

こうしてえられた残留ピッチを50メッシュ以下に粉碎し、直径20mm、厚さ数mmの小円板に成型して焼成した。X線回折は全て学振法にしたがっておこなった。各添加物の効果についてはX線パルメーターd002, Lc(002)および(002)回折線の型から検討した。

3. 結果

各試料のd002, La(002)の値を図1-62, 1-63に示した。また無添加のピッチを乾留した残

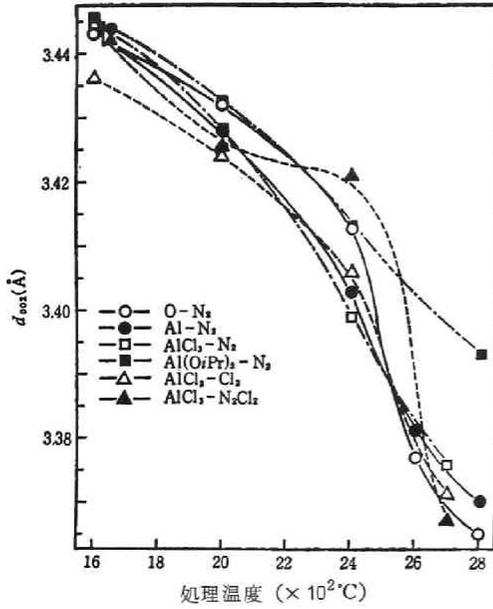


図 1-62. ビッチの乾留条件と d_{002} の関係

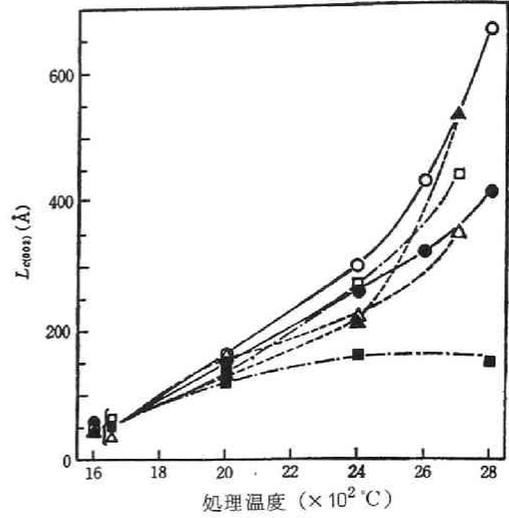


図 1-63. ビッチの乾留条件と $L_c(002)$ の関係 (記号は図 1-62 と同じ)

留炭素の(002)回折線を図 1-64, 1-65 に示した。図 1-64 は無添加ビッチに窒素を吹き込んだ場合で、(002)回折線は対称であり、 d_{002} , $L_c(002)$ の値からみても易黒鉛化性炭素であることがわかる。同じ無添加でも塩素を吹き込んで乾留したものは図 1-65 のように(002)回折線は複合図形になった。

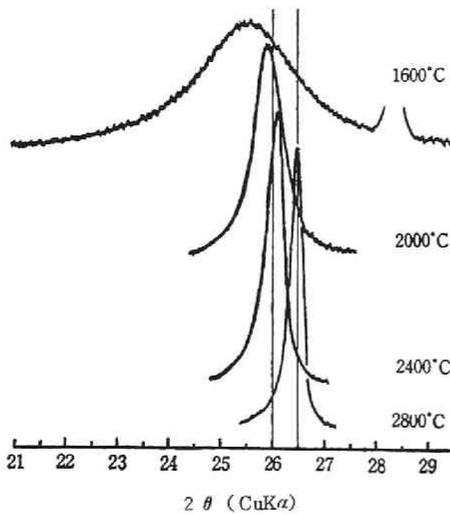


図 1-64. (002) 回折線の変化 (乾留条件: 無添加, N_2)

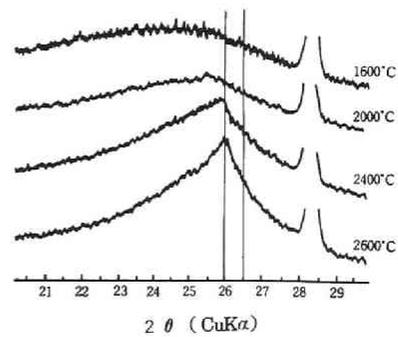


図 1-65. (002) 回折線の変化 (乾留条件: 無添加, Cl_2)

Al 金属粉末を7.1%添加し、窒素を吹き込みながら乾留したものからえられた回折線は図1-66のようになる。1600°Cで焼成した試料の25.5°(2θ, CuKα)付近に小さいピークがみられるが、

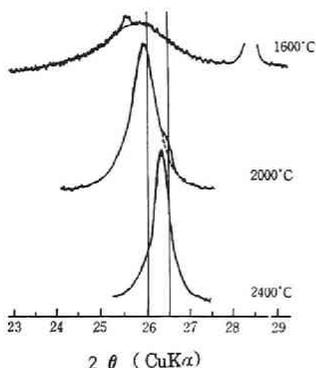


図1-66. (002)回折線の変化
(乾留条件: Al 粉末 7.1%, N₂)

これは α-Al₂O₃ の(012)面の回折線であり、これを除けば回折線は対称である。2000°Cになると26.5°に肩があらわれ、黒鉛成分の生成が認められる。しかし2400°Cで焼成すると消失する。図1-62, 1-63から、無添加ピッチに窒素を吹き込んで乾留したものと比較すると、d002では1800°C程度まであまり差がなく、2000, 2400°CにおいてはAl添加試料の方が小さなd002の値を示している。しかし、2600, 2800°Cでは両者の値は逆転している。これにたいしLc(002)は無添加試料の方が大きな値を示し、処理温度の上昇につれてその差は大きくなる。しかし同じ

Al粉末を添加しても塩素を吹き込んで乾留した場合には窒素の場合(図1-66)とは全く異なった回折線(図1-67)を示す。図1-67はAl粉末3.6%添加、塩素吹き込み乾留試料の(002)回折線である。しかし図1-67に示した回折線も点線で示したように2成分に分離すれば26.5°に位置する、いわゆる黒鉛成分と低角側成分とになる。低角側成分の回折線の形は図1-65の無添加で塩素吹き込み乾留した試料のそれと同じであり、Al粉末添加の影響は単に26.5°の黒鉛成分を生成したにすぎないことがわかる。ここでAl粉末の添加量を7.1%にしても黒鉛成分の割合が増加するだけで、回折線に本質的な変化はみられない。1例としてAl粉末の添加量を変えて2600°Cで焼成した場合の回折線の変化を図1-68に示した。

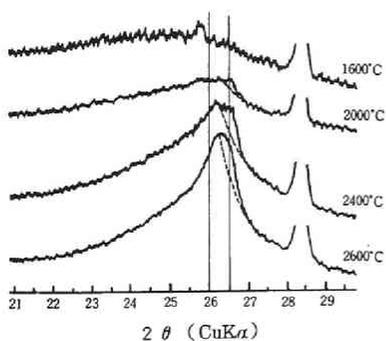
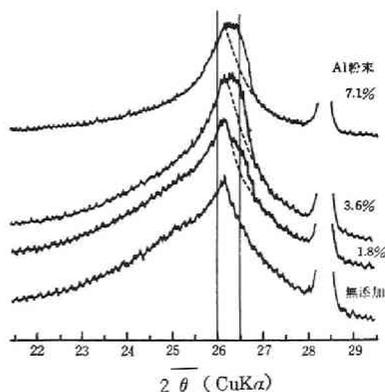


図1-67. (002)回折線の変化
(乾留条件: Al 粉末 3.6%, Cl₂)



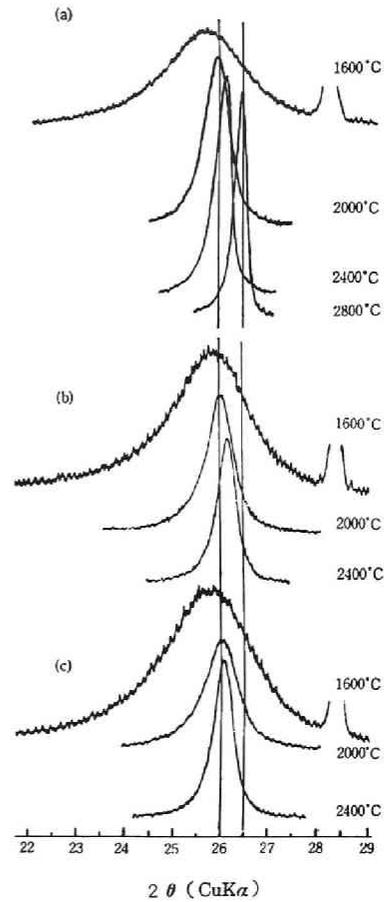
(焼成温度: 2600°C 乾留雰囲気: Cl₂)
図1-68. Al粉末添加量による(002)回折線の変化

AlCl₃ 35.6% は Al に換算すると 7.1% に相当し、またピッチの平均分子量を 340 とすれば、²⁾ピッチ 1 分子に AlCl₃ 1 分子が存在することになる。AlCl₃ を 35.6% 添加し、窒素を吹き込んで乾留した炭素の (002) 回折線は図 1-69(a) で、対称な回折線である。d₀₀₂ の値からみて易黒鉛化性炭素であることがわかる。同量の AlCl₃ を添加したピッチに塩素を吹き込んで乾留した場合も図 1-69(b) のように対称な回折線を示し、d₀₀₂ の値からみて易黒鉛化性である。2700°C における Lc(002) は 350 Å である。

つぎに 35.6% の AlCl₃ を添加したピッチに最初窒素を吹き込みながら 250°C まで加熱し、10 分間保持したのち塩素に切り替え、以後 500°C まで乾留した例 (AlCl₃-N₂, Cl₂) を図 1-69(c) に示した。d₀₀₂ は 2400~2700°C 間で著しく減少し、3.36₆ Å にまで達する。2700°C における Lc(002) は 530 Å である、すなわち、塩素は最初から吹き込んでも途中から吹き込んでも AlCl₃ が添加してあればいずれも易黒鉛化性になることを示し、またいずれの回折線にも 26.5° の肩はみられなかった。

最後に Al(OiPr)₃ を 53.5% 添加した例を示す。53.5% の Al(OiPr)₃ は Al に換算すると 7.1% に相当する。図 1-70 に示したように窒素を吹き込んで乾留したピッチは対称な (002) 回折線を示したが、図 1-62 の d₀₀₂ 値からみると 2400°C までは無添加のものと同様一致し、それ以上高温ではあまり減少せず、2800°C でも 3.39₃ Å である。

Lc(002) (図 1-63) についても大きな成長はみられず、2400, 2800°C でも 150 Å 付近である。上記の試料に塩素を吹き込むと図 1-71 のような複合図形を呈する。これ無添加で塩素を用いた場合と比較すると 2400°C, 2600°C において 26.2° 付



(a) AlCl₃ · 35.6%, N₂
 (b) AlCl₃ · 35.6%, Cl₂
 (c) AlCl₃ · 35.6%, N₂, Cl₂

図 1-69. (002) 回折線の変化

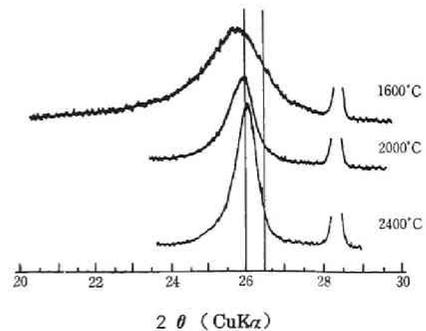


図 1-70. (002) 回折線の変化
 (乾留条件: Al(OiPr)₃ 53.5%, N₂)

近の回折強度が大きく、若干黒鉛化性のすぐれていることを示している。26.5°の肩はいずれの場合もみられない。

4. 考察

以上の結果から(002)回折線の対称性、26.5°にあらわれる黒鉛成分生成の有無、およびd₀₀₂, Lc(002)からみた黒鉛化性の難易をまとめると表1-20のようになる。表1-20よりみて無添加のコールタールピッチに窒素を吹き込みながら乾留した場合には易黒鉛化性を示すが、塩素を用いると難黒鉛化性になる。これは第2章第4節で述べたのと同じように、塩素によってピッチからの水素引抜きが行なわれるためである。ところがAlCl₃を35.6%添加すると、塩素、窒素のいずれを用いてもえられる炭素は易黒鉛化性である。また第2章第4節の結果からみてAlCl₃の添加量の影響を無視で

きないが、250℃までは窒素、ついで塩素を用いた場合もえられる炭素質は易黒鉛化性を示した。このように塩素を吹き込んで乾留しても残留炭素が易黒鉛化性を示す1つの可能性としてAlCl₃の分解生成物がその後の焼成過程で黒鉛化触媒として作用し¹⁾、黒鉛化性を向上させると考えたわけである。AlCl₃がピッチ中で分解した場合、金属AlまたはAl化合物のいずれの形で存在するか不明であるが、金属Alと仮定して、まずピッチに金属Al粉末を添加してその影響を検討した。その結果は前述したように窒素を吹き込みながら乾留すると易黒鉛化性炭素となるが塩素では難黒鉛化性炭素となって、AlCl₃添加の場合とは異なった結果がえられた。しかし、ここで考慮しなければならないのはAlCl₃を添加した場合、その分解生成物の分散状態がAl粉末を添加したときよりも均一で、こうした分散状態の差が前述の黒鉛化性の差の原因になっているとも考えられる。事実、Niを用いた場合にはこの影響の著しいことが明らかになった(第2編第3章)。そこでAlCl₃と同様の分散状態が期待されるAl(OiPr)₃を用いたわけである。この場合、800℃においてAl金属やその化合物の回折線がみられなくなるのはAlCl₃添加の場合と同じであり、Al(OiPr)₃はAlCl₃と同じ分散状態にあるとみられる。しかし表1-20に示したように塩素を用いて乾留した場合の(002)回折線は非対称になり、難黒鉛化性であった。一方、窒素を用いた場合の(002)回折線は対称ではあるが、X線パラメーターからみると難黒鉛化性と考えられる。これはAl(OiPr)₃中の酸素また

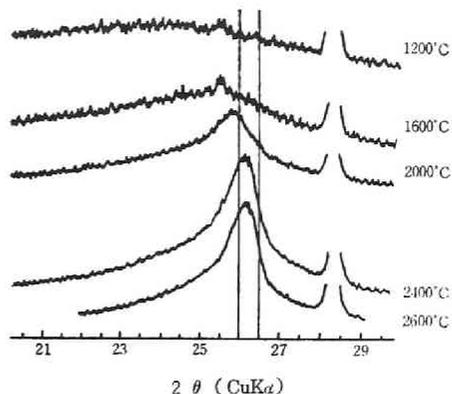


図1-71. (002)回折線の変化
(乾留条件: Al(OiPr)₃ 53.5%, Cl₂)

表1-21. (002)回折線と乾留条件の関係

乾留条件		(002)回折線		黒鉛化性の難易
添加物	雰囲気	対称性	26.5°成分の有無	
無添加	N ₂	対称	無	易
	Cl ₂	非対称	無	難
Al粉末	N ₂	対称	有	易
	Cl ₂	非対称	有	難
AlCl ₃	N ₂	対称	無	易
	Cl ₂	対称	無	易
	N ₂ Cl ₂	対称	無	易
Al(OiPr) ₃	N ₂	対称	無	難
	Cl ₂	非対称	無	難

は分解生成物ラジカルが炭化過程で作用したためであろう。しかし AlCl_3 の作用がその分解生成物の触媒黒鉛化作用によるとするならば、 $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ を添加した試料においても同様の効果が期待されるので、乾留雰囲気に関係なく、いずれも易黒鉛化性炭素となって然るべきである。

以上の結果を総合すると、 AlCl_3 を添加したピッチに塩素を吹き込んで乾留してもその黒鉛化性が低下しないのは第2章第4節の AlCl_3 の重縮合触媒作用に起因し、 AlCl_3 分解生成物による触媒黒鉛化作用によるものではないと結論できる。

参 考 文 献

- 1) 総説として吉沢, 石川, 材料, 17 (178) 595 (1968)。
- 2) 例えば T. Noda, K. Kamiya and M. Inagaki, Bull. Chem. Soc. Japan. 41 485 (1968) をはじめ一連の研究がある。

第5節 コールタールピッチの黒鉛化性におよぼす FeCl_3 の影響

1. 目 的

炭化初期過程で重縮合反応を促進させると、多くの場合、難黒鉛化性炭素がえられるのに、 AlCl_3 添加においては易黒鉛化性炭素がえられた。これは炭化初期の重縮合の過程で AlCl_3 が触媒として作用し、平面的な重縮合物を与えるためであり、黒鉛化過程で AlCl_3 の分解生成物が触媒黒鉛化をもたらしたためではない。したがって、 AlCl_3 と同じような特性の化合物を用いれば AlCl_3 と同じような効果が期待される。

第5節では FeCl_3 、Fe金属粉末添加、無添加の3種の試料を比較検討することによって FeCl_3 の効果について調べた。

2. 実 験

コールタールピッチの軟化点上昇にたいする FeCl_3 の添加効果を調べるために残留炭素の軟化点と乾留温度の関係を検討した。すなわち、 FeCl_3 を10%添加したコールタールピッチ約10gを図1-8で示した装置を用いて乾留した。所定温度までの昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 、所定温度における保持時間は10分間である。比較のため100メッシュ以下に粉碎したFe金属粉末を5%添加した試料および無添加試料も作成した。また乾留時に発生するHClを定量するため、コールタールピッチ10gに FeCl_3 を1g添加し、 550°C まで $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で加熱した。この間発生するHClを 50°C 間隔で水で捕集し、NaOHを用いて滴定した。

最後に残留炭素の黒鉛化性におよぼす添加物の影響を検討するため、表 1-21 に示した添加物、雰囲気のもとで 550°C、10 分間乾留した。その後 2400°C 以下で焼成し、学振法にしたがって X 線パラメーターを測定した。

表 1-21 乾留雰囲気と添加物, 添加量

添加物	雰囲気	
	N ₂	Cl ₂
Fe	3.44	0.69, 1.72, 3.44, 17.21
FeCl ₃	2, 5, 10, 50,	2, 5, 10, 50

3. 結果

残留炭素の軟化点におよぼす FeCl₃ 添加の影響を図 1-72 に示した。乾留温度が 150°C 以上になると FeCl₃ を添加した残留炭素の軟化点が著しく上昇することがわかる。

HCl 発生量も図 1-72 に示した。HCl は 250~350°C 間で著しく発生した。しかし 550°C における発生量は添加 FeCl₃ 中の Cl の約 17% にすぎない。特に興味ある現象は 250°C 以下の乾留温度でも残留炭素の軟化点がかかなり大きく上昇するのに、HCl 発生量が少ないことである。

処理温度にともなう X 線パラメーター d_{002} および $L_c(002)$ の変化を図 1-73 に示した。乾留雰囲気はいずれも窒素である。添加物の種類や量に関係なくすべて易黒鉛化性を示している。

一方、コールタールピッチに塩素を吹き込んで乾留した場合は添加物の種類や量に関係なく、(002) 回折線は非対称になった。回折線図形を図 1-74 に示した。前節で AlCl₃ を添加した場合には易黒鉛化性の炭素質がえられていることと比べ興味深い。

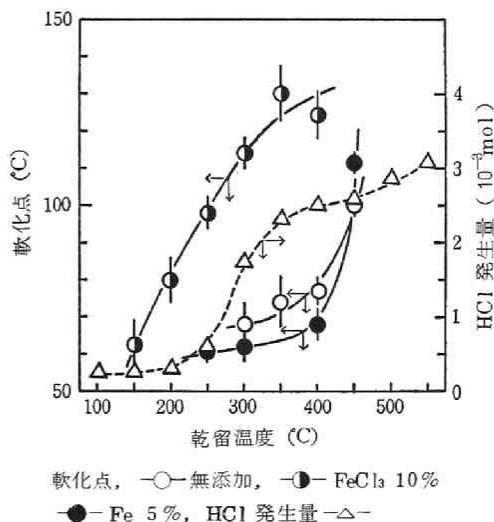


図 1-72. 軟化点, HCl 発生量と乾留温度の関係

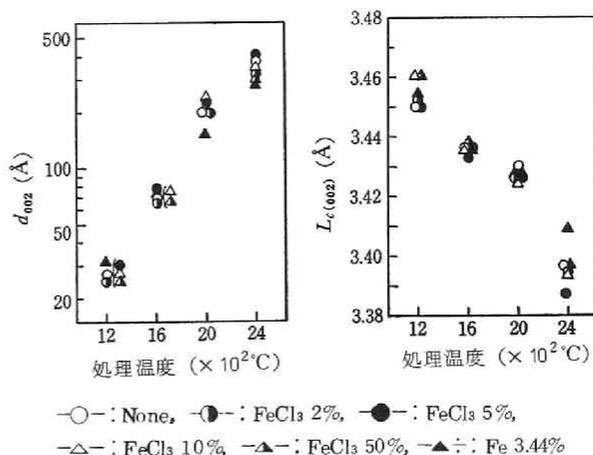


図 1-73. 窒素吹き込み乾留残留ピッチの X 線パラメーター

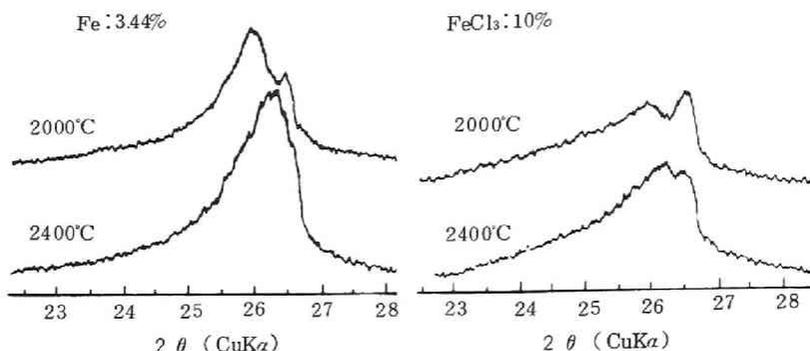


図 1-74. 塩素吹き込み乾留残留ピッチの(002)回折線

4. 考 察

上述の結果から FeCl_3 の添加は乾留時におけるコールタールピッチの軟化点を上昇させるにもかかわらず、えられる残留炭素の黒鉛化性を低下させない。特に 250°C 以下においては FeCl_3 添加ピッチからの HCl 発生量が非常に少ないにもかかわらず、残留炭素の軟化点には著しい上昇がみられた。Fe 金属粉末の添加が軟化点上昇に効果を示さないところからみて、 FeCl_3 添加による上述の効果は FeCl_3 の分解によって生成する可能性のある Cl や Fe の作用によるものではなく、 FeCl_3 分子によるものとみてよいだろう。そしてこの効果は前述した AlCl_3 と同じものである。したがって機構的には第 2 章第 4 節で示した AlCl_3 のそれと同じとみられる。

第 6 節 第 4 章のまとめ

第 2 章の結果および実用性を考慮してコールタールピッチの炭化過程を制御して、えられる炭素質の黒鉛化性を変える方法について検討した。

まずコールタールピッチ乾留時の雰囲気を変える方法を検討した。その結果、窒素吹き込み乾留では易黒鉛化性、塩素では難黒鉛化性、空気を用いた場合には両者の中間の黒鉛化性を示す炭素質がえられた。しかし、さらに細かく炭素質の黒鉛化性を変えるためには、この方法はかなりむずかしいとおもわれる。

オゾン酸化による方法は原料中に含酸素官能基を導入し、架橋結合の促進をはかって黒鉛化性を低下させようとするものである。黒鉛化性を制御する 1 つの方法は軟化点の異なったコールタールピッチに同一条件でオゾン酸化することである。その結果、低軟化点のピッチほど黒鉛化性が低下

し、加熱時に固化した炭素質ではオゾン酸化の影響はあられず黒鉛化性は低下しなかった。もう1つの方法は同一ピッチに種々の条件でオゾン酸化することである。オゾン酸化量が多いほど黒鉛化性は低下するが、加熱固化した炭素質を用いた場合には黒鉛化性を変えることは不可能である。

以上の方法は気体を用いた方法であるが、第3節では固体を使用した。まずSの添加においては添加量が増大するにつれて H_2S の発生量も多くなり、残留ピッチの軟化点も上昇する。同時に炭素質の黒鉛化性は低下する。この方法は固体状物質を添加するため定量化しやすく、かつ再現性もあり、実用的な方法といえる。 $AlCl_3$ の添加は第2章のピレン、クリセンを用いた場合と同じく残留ピッチの軟化点は著しく増大するが、炭素質の黒鉛化性は低下しない。

上述の方法のうちではS添加法がコールタールピッチの黒鉛化性を制御するのに最適の方法といえる。

$AlCl_3$ の特異な作用については第2章で検討したが、炭化時の触媒作用のほか、 $AlCl_3$ 分解生成物の触媒黒鉛化作用が考えられる。そこで、この可能性について検討した。コールタールピッチに $AlCl_3$ を36%添加した場合、塩素を吹き込んで乾留しても、えられる炭素質の黒鉛化性は低下しない。 $AlCl_3$ が分解してAl金属が生成するものと仮定してAl金属粉末をコールタールピッチに添加し、塩素を吹き込んで乾留したが、炭素質は難黒鉛化性であった。さらに、 $AlCl_3$ からの生成物がAl金属粉末に比べて極微小であると考えて、同様の状態のAlが生成される $Al(OiPr)_3$ をコールタールピッチに添加し、塩素を吹き込んで乾留した。しかしこゝでも難黒鉛化性の炭素質がえられた。これらの結果より、 $AlCl_3$ 分解生成物の触媒黒鉛化作用はほとんど影響しないものと結論した。

$AlCl_3$ と類似した性質をもつ $FeCl_3$ を用いて、コールタールピッチの炭化、黒鉛化におよぼす影響を検討した。 $FeCl_3$ を添加したコールタールピッチに塩素を吹き込んで乾留すると、残留ピッチの軟化点は著しく上昇するのにその黒鉛化性は低下しない。しかし $FeCl_3$ 添加コールタールピッチに塩素を吹き込んで乾留すると難黒鉛化性炭素となる。このことから $FeCl_3$ は $AlCl_3$ と同じ効果をもつが $AlCl_3$ に比べてその効果の若干弱いことがわかる。

第5章 第1編の総括

前章までの結果から、炭化初期過程における炭素質の黒鉛化性を支配する因子およびその制御方法を総括するとつぎのようになる。

炭化初期過程における炭素質の黒鉛化性の支配因子を明らかにするため、単一芳香族化合物を用いて実験した。その結果、支配因子は出発原料の性質—分子の平面性と炭化過程における熔融状態の有無—と炭化過程における重縮合のさせ方の2つであることが明らかになった。

まず出発原料の性質のうち、炭化時に熔融し（液相炭化）、しかも分子の平面性の高い芳香族化合物からは典型的な易黒鉛化性炭素がえられた。逆に炭化時に熔融せず（固相炭化）、分子の平面性が低い場合には難黒鉛化性炭素がえられた。これは偏光顕微鏡観察からも明らかのように、芳香族分子平面の層状配向の難易に関係する因子であり、炭化時に熔融し、しかも分子の平面性が高いものは分子が層状に配向しやすいためである。

以上の因子は出発芳香族分子の性質に依存するものであるが、炭化過程の重縮合のさせ方によっても炭素質の黒鉛化性を変えることが可能である。すなわち、同じ芳香族化合物を用いても、 $AlCl_3$ のように平面的な重縮合物を生成するような重縮合を促進すれば易黒鉛化性の炭素が、逆に塩素を吹き込んだ場合のように非平面的な重合物の生成を促進すると難黒鉛化性炭素になる。この因子も芳香族分子の配向性を律する因子である。

このように単一芳香族化合物からえられる炭素の黒鉛化性はその支配因子である出発芳香族分子の平面性の程度や熔融状態の程度によって易黒鉛化性から難黒鉛化性まで連続的に存在することが明らかとなった。また同じ芳香族化合物を用いても炭化過程の重縮合のさせ方を制御することによって、種々の黒鉛化性の炭素質を得ることができる。そこで、2, 3の化合物について、より詳細にこれらの諸因子の影響を検討した。まずPZは典型的な易黒鉛化性炭素を与える。PZは平面的な分子構造をもち、炭化過程で熔融し、その上平面的な重合物を生成しながら重縮合する結果、黒鉛化性を向上させるための上記の諸因子を全て満足することになる。このため、典型的な易黒鉛化性炭素を与えることになる。

DBTは分子の平面性が低いにもかかわらず易黒鉛化性炭素を与える。これは分子の平面性低下の原因となっている SP^3 炭素が $450^\circ C$ 程度で消失して平面的な芳香族化合物を与えるため、実際には平面的な芳香族化合物を出発原料に用いたのと同じことになるためである。しかし、DBT合成時に副生するBPは非平面的で炭化時にも熔融しないため、難黒鉛化性炭素となる。

単一芳香族化合物を用いた実験から、炭素質の黒鉛化性を支配する諸因子は、いずれも炭化時における分子の層状配向のしやすさを律する因子であることが明らかになった。したがって炭素質の黒鉛化性の制御は基本的には炭化過程における芳香族分子の層状配向の程度を制御することである。この制御は分子の易動度の大きい熔融状態で行なう方が容易であり、固相炭化するものや、すでに

コークス化して流動性のないものではむずかしい。

そこで、単一芳香族化合物を用いたときの結果にもとづいて、実用材料であるコールタールピッチの黒鉛化性を炭化過程で制御する方法について検討した。コールタールピッチを不活性雰囲気下で処理すると易黒鉛化性炭素を与えるので、具体的にはピッチの炭化過程を制御して炭素質の黒鉛化性を任意な程度にまで低下させる方法を見出すことであった。そして、(i)熔融状態のピッチに塩素、空気を吹き込んで重縮合反応を促進させる。(ii)オゾン酸化処理によって原料中に含酸素官能基を導入し、その後焼成して熔融時に重縮合反応を促進させる。(iii)Sのような脱水素剤を添加するなどの方法を示した。(i)~(iii)の方法はいずれも分子が層状配向をしていない段階で架橋結合を生じさせ、非平面的な重合物を与えて三次元的な不規則構造を形成しようとするものである。そして架橋結合の濃度を制御して種々の黒鉛化性の炭素質をうるることが可能となった。しかし逆に、不活性雰囲気下での処理で難黒鉛化性を示す炭素質を易黒鉛化性に変える方法は現在のところあきらかでない。たゞ AlCl_3 や FeCl_3 の添加は炭化時における重縮合を著しく促進するにもかかわらず、えられる炭素質の黒鉛化性は低下しない。従来の重縮合促進作用がいずれも難黒鉛化性炭素を生成することから考えると、 AlCl_3 や FeCl_3 は実用的にも興味ある炭化促進剤といえる。

さて、上述のピッチの処理方法とは異なり、原料ピッチに脂環構造を導入することによっても黒鉛化性を変えることができる。すなわち、従来のピッチ類とは異なり、ナフサタールピッチのようにピッチの製造過程で脂環構造を導入されてあるピッチは酸素との反応性が著しく高く、その結果えられる炭素質の黒鉛化性は低下する。この現象は実用性という観点から炭素質の多様化をながめるときに、今後の1つの方向を示しているといえる。

結局、第1編において、炭素成型品多様化の1因子である炭素質のマイクロ構造(黒鉛化性)の多様化因子とその制御方法を確立することができた。

第2編 触媒黒鉛化とその支配因子

第1章 緒言

第1編で炭化の初期過程における炭素質のマイクロ構造の多様性（黒鉛化性）の支配因子とその制御方法を明らかにした。

さて、炭素質を約600℃以下程度で炭化した後、ひきつきより高温で熱処理していくと、結晶子は成長、再配列しながら黒鉛構造へと近づくことが知られている。いわゆる1,500℃程度までの前黒鉛化と、それ以上高温の黒鉛化の過程である。この過程における操作によって炭化の初期過程と同様に炭素質のマイクロ構造の多様性をもたすことができれば炭素質の多様性は一層拡大することが期待できる。勿論、前述したように通常の方法によって加熱処理を行なっても、処理温度の上昇につれて炭素質のマイクロ構造は変化するが、この変化の様式は基本的には第1編で示した炭化初期過程までの炭素質の状態によって決定されており、このため、通常の加熱処理を用いるかぎり、第1編で示した炭素質の多様性の範囲を越えることは不可能である。

そこで第2編では炭化初期過程以後の前黒鉛化－黒鉛化の過程において、通常の加熱処理方法とは異なった方法を用い、第1編で示した方法では作成できなかった特異なマイクロ構造、黒鉛化性をもった炭素質をつくることを最終的な目的とした。

さて、有機物を熱処理していくと反応性に富んだ部分から優先的に反応が行なわれるため、炭化の初期過程を終了するまでに炭素質の反応性はかなり失われる。同時に炭化初期過程までは溶融していた炭素質も固化してくる。このため、この過程では第1編で用いたような、いわゆる化学的手法を用いて炭素質のマイクロ構造を変えることは極めてむずかしくなる。現在までのところ、前黒鉛化－黒鉛化の過程において通常の熱処理とは異なった方法で炭素質のマイクロ構造を変えうるものとしては高圧下で熱処理する方法および黒鉛化触媒を用いる方法が主要なものとして知られている。そこで本研究ではこのいずれかの方法を採用して新炭素質を作成することにした。

まず高圧下で熱処理する方法であるが、この方法は野田らによってすでにその概観が明らかにされている。それによると、高圧下で熱処理すると難黒鉛化性の炭素質だけでなく、易黒鉛化性の炭素質においても多相黒鉛化現象がみられ、また多相黒鉛化の開始温度が難黒鉛化性炭素質を通常の方法で熱処理したときに比べ、著しく低くなることが特徴であるという。したがって、マイクロ構造的にみれば、多相の炭素質をより低温で作成することであり、今のところ、この方法を用いて特異なマイクロ構造、特性をもった炭素質はつくられていない。また仮りに、この方法によって今後新しい特性をもった炭素質がつけられたにしても、装置的にみて試料の大きさに厳しい制限があり、実用

化という点からみればあまり有利な方法とは言い難い。むしろこの現象は黒鉛化機構の解明に大きな示唆を与えているようにおもわれる。

これに対し、触媒黒鉛化は炭素質にある種の添加物（黒鉛化触媒）を加えて焼成したときに、無添加の試料に比べて、より低温で黒鉛構成成分が析出する現象である。古くは高温焼成技術があまり発達していなかったためもあり、電極などのように電気抵抗の小さな性質が要求される用途においては、実用上黒鉛化触媒は重要であった。こうした背景のもとに、触媒黒鉛化に関する研究は古くより数多く行なわれ、すでに19世紀末にはAchesonによって特許が得られている。その後、高温焼成技術が向上するにつれて黒鉛化触媒は徐々に使用されなくなり、現在では実用的にはほとんど利用されていない。しかし現在でも、原子炉用黒鉛中における不純物の除去、炭化物の生成機構、鋳鉄中における炭素の析出、黒鉛化機構の解明といった方向に沿って、触媒黒鉛化の研究が行なわれている。このように古くから数多くの研究が行なわれているにもかかわらず、触媒黒鉛化のもっとも基本的な知見、すなわち、ある種の物質が触媒黒鉛化作用を有するか否かといった点においてすら、研究結果が必ずしも一致していないのが現状である。例えばNiやCuに関して、効果的であるという報告と効果なしという報告がみられている。この原因として古くは触媒黒鉛化効果の判定に炭素質の電気比抵抗や比重を用いた結果、その精度が低かったことや、X線的手法にしても現在ほど精度が高くなかったことが考えられる。しかし最近においてもなお研究結果が一致していないところからみると、むしろ炭素質の種類や触媒の添加方法、焼成条件などに対して十分な考慮がはらわれていないことに最大の原因があるようにおもわれる。したがって、こうした諸点に留意した実験を行なうことによって、従来の研究結果の不一致の原因が明らかになることが期待される。また、得られた結果を総括的に検討することにより、これまでになかった新しい特性をもった炭素質をつくりうる可能性が見出されるかもしれない。

そこで第2編ではFe、Ni、Siの3種の金属を用いて触媒黒鉛化におよぼす諸因子の影響、特に触媒の添加方法と炭素質の種類の影響について検討し、さらにCo金属上でのCOガスからの分解析出炭素の性状についても検討した。そして、これらの結果を総括的に検討することにより、従来みられなかった特異なミクロ構造、黒鉛化性を有する炭素質を作成することにつとめた。

第2章 鉄および珪素による触媒黒鉛化

第1節 鉄の触媒黒鉛化におよぼす炭素質の種類の影響

1. 目的

触媒黒鉛化に関する研究は古くから数多く行なわれているにもかかわらず¹⁾、現在でも触媒効果に関する研究結果は必ずしも一致していない^{2~6)}。この原因の1つとして、使用する炭素質の種類に問題があるようにおもわれる。すなわち、原料炭素質の黒鉛化性の違いによって、触媒との間の反応性にも差異が生じ、その結果、触媒効果の異なることが考えられるからである。

さて、現在の触媒黒鉛化の機構は大きくつぎの3つに分類されている。

(1) 融体機構：触媒金属融体中に結晶性の低い炭素質が溶解し、黒鉛構造炭素として再析出するという機構で、溶解—再析出が等温下で連続的に行なわれる。Fe、Niがこの機構にもとづく代表的な触媒とされている。

(2) 中間体生成—分解機構：触媒と炭素質とが反応して中間体を生成し、この中間体が分解して黒鉛構造炭素が生成するという機構である。中間体としては炭化物が多いので炭化物機構とも言われており、本論文でも以下では炭化物機構の名称を用いることにする。Siがこの種の代表的触媒とされている。

(3) (1)と(2)の中間の触媒機構：炭素の溶解—再析出が炭化物を径由して連続的に等温下で行なわれる場合で、ちょうど(1)と(2)の中間の機構である。現在のところ、明確な名称があるわけではない。TiやVの炭化物がこの機構に属するものとして知られている。

そこで、まず第1節では融体機構の代表的触媒であるFeを用い、炭素質の種類が触媒黒鉛化に与える影響について検討した。

2. 実験

2.1 炭素試料の作成

黒鉛化性の異なった4種の炭素質をつぎの方法で作成し、使用した。

№1：コールタール中ピッチに窒素を吹き込みながら500℃で30分間乾留した残留物。

№2：コールタール中ピッチに空気を吹き込みながら380℃で90分間乾留し、えられた残留物を100メッシュ以下に粉碎し、ついで空气中で270℃で90分間焼成した。

№3：コールタール中ピッチに塩素を吹き込みながら500℃で30分間乾留した残留物。

№4：フェノールホルムアルデヒド樹脂を窒素中で500℃、30分間焼成した。

以上4種の炭素をその後窒素中で900℃まで加熱焼成し、ついで100メッシュ以下に粉碎して以後の実験に供した。

2.2 鉄粉末の添加

325 メッシュ以下に粉碎した還元鉄を上記の炭素粉末に添加混合した。Fe の添加量は 1, 3.5 % とし、1 部は 10 % の Fe を添加した試料についても検討した。

2.3 熱処理

Fe 添加炭素粉末を粉末状態のまま黒鉛製のカプセルにつめ、窒素気流下で 1,200, 1,400, 1,600, 1,800°C の各温度でそれぞれ 1 時間熱処理した。昇温速度は 50°C/分である。

2.4 X線パラメーターの測定

熱処理後の試料は 1 部焼結するので、再び 100 メッシュ以下に粉碎し、ついで残存する Fe を除去するため塩酸溶液中で煮沸した。X線回折は学振法に準じて行ない、 d_{002} , $Lc(002)$ を求めた。

また(002)回折線にみられる複合図形については第 1 編で示したように 2~3 の対称成分に分離し、1 部はそのピーク面積比から各成分の存在量を求めた。しかし(002)回折線の場合、学振法では補正係数が $20 \sim 30^\circ(2\theta)$ の範囲内に限られている。このため、観測プロファイルから補正プロファイルを求めベースラインを引くと難黒鉛化性炭素にみられるようなブロードな回折線では図 2-1 に示したように、実際のベースライン(図中(2))よりも高い位置にベースライン(図中(1))をとることになる。

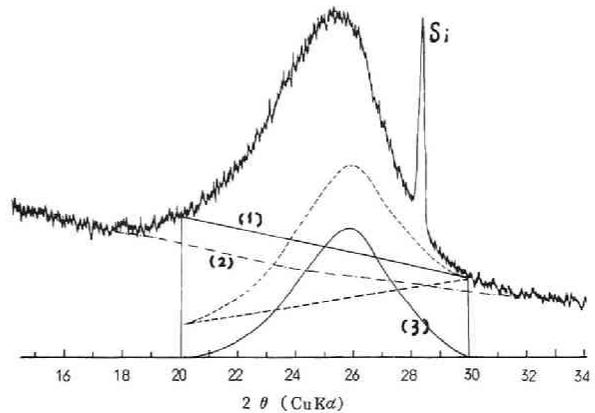


図 2-1. 学振法による幅広い(002)回折線の補正例

- (1) 学振法によるベースライン
- (2) 実際のベースライン
- (3) 補正後の図形

ことになる。したがって後述する図 2-5 のような分離図形では A 成分の割合が実際よりも減少し、相対的に G, T 成分の割合が増すことになる。また各成分の X線反射に寄与する構造因子の相異および X線回折時における試料ホルダー内での選択的配向度の相異により、必ずしも X線回折強度比がそのまま存在量比になるとはいえないが、回折強度比の変化は定性的に存在量比の変化を示すものとみてよいと考える。

3. 結果

3.1 炭素試料の黒鉛化性

Na 1 ~ 4 の d_{002} , $Lc(002)$ の値を図 2-2 に示した。Na 1 は易黒鉛化性、Na 4 は難黒鉛化性、Na 2, 3 は両者の中間であるが、Na 2 は Na 1 に、Na 3 は Na 4 に近い黒鉛化性を示す。

3.2 複合図形の分離と析出相

炭素質は大きくは易黒鉛化性と難黒鉛化性に分類される。一般に易黒鉛化性炭素の(002)回折線は左右対称に近い図形を示し、これが処理温度の上昇につれて鋭くなりながら高角側へ移行し、徐々に $26.5^\circ(2\theta, \text{CuK}\alpha)$ に近づく。一方、難黒鉛化性炭素においてもある温度まではほぼ対称な(002)回折線を示す。図2-2に示した値はいずれもこの温度域のものである。ところがある温度以上になると、 26.5° と 26.0° 付近に新たに鋭いピークがあらわれる。この新しいピークが出現する温度はフェノールホルムアルデヒド樹脂炭では $2800^\circ\text{C}^7)$ 、また木炭ではほぼ 1800°C である⁸⁾。したがって、こうした非対称図形(複合図形)は 26.5° と 26.0° 付近のするどい2つのピークの成分と残りの幅広い回折線を示す成分に分離することができる。その1例を図2-3に示した⁷⁾。 26.5° の成分はそのX線パラメーターが黒鉛のそれに相当するところから黒鉛構造をもつ成分と考えられる。これにたいし、上述のフェノールホルムアルデヒド樹脂炭や木炭にみられる 26.0° 付近の成分は処理温度の上昇にもかかわらずその回折角はほとんど変化しない。これは易黒鉛化性炭素の回折線が処理温度の上昇につれて連続的に高角側へ移行するのと大きな差異であり、またそのX線パラメーターからみて乱層構成成分と考えられる。各成分のX線回折強度比からみると、一般にはこの両成分の存在量は少なく、大部分は残りの幅広い回折線を示す成分である。

ところが本実験のようにFeを添加すると、無添加の状態では対称な回折線図形を示すものが複合図形を示した。その1例を図2-4に示した。(a)はNa 4の炭素粉末にFe粉末を5%添加し、 1800°C で1時間熱処理したものである。また(c)は無添加の試料を同じ条件で焼成したもので、(b)は(c)に天然黒鉛を添加したものである。(a)と(c)の比較からFe粉末を添加することによって 26.5°

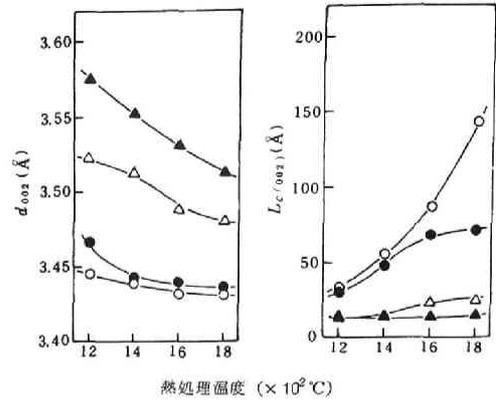


図2-2. 試料炭素の d_{002} , $L_c(002)$ の変化

—○—: №1, —●—: №2,
—△—: №3, —▲—: №4

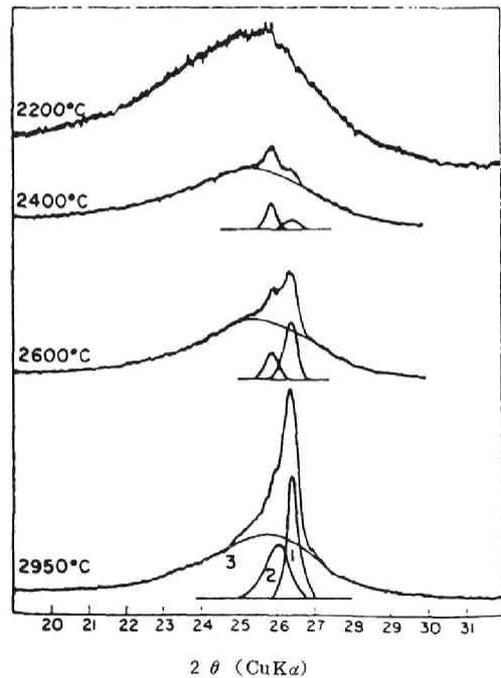


図2-3. アセトン-フルフラール樹脂炭の複合図形の分離例

付近に鋭いピークのあらわれることがわかる。また(a)と(b)の比較から(a)には 26.0° 付近にも回折ピークが存在するようにおもわれた。そこで(a)と(b)について定時計数法(fixed time法)でさらに詳細に検討した。その結果を図2-5(a)(b)に示した。両者の回折線図形の比較から(a)は 26.5° 付近の鋭いピークのほかに 26.0° 付近にも1つのピークを考え、これら2つのピークと幅広い回折線を示す成分に分離することがもっとも妥当とおもわれる。こゝでも分離後の各成分の積分強度比からみれば 26.5° 、 26.0° 付近の成分の残りの幅広い回折線を示す成分が多くを占めており、後述するように、この成分のX線パラメーターは処理温度の上昇とともに変化している。以後これらの各成分を図中に示したA・T・Gの各記号で表示することにする。

表2-1には上述の分離方法にしたがって求めたT・G各成分の析出と処理条件の関係を示した。次章第1節で詳述するが、乱層構造を有するT成分は2種に分けられる。すなわち、その後の高温処理でX線パラメーターの変化しないTS成分と連続的に変化するTN成分とである。こゝで述べるT成分は析出温度によって d_{002} 値が変化しないことなどからTS成分とみた方が妥当のようにおもわれる。

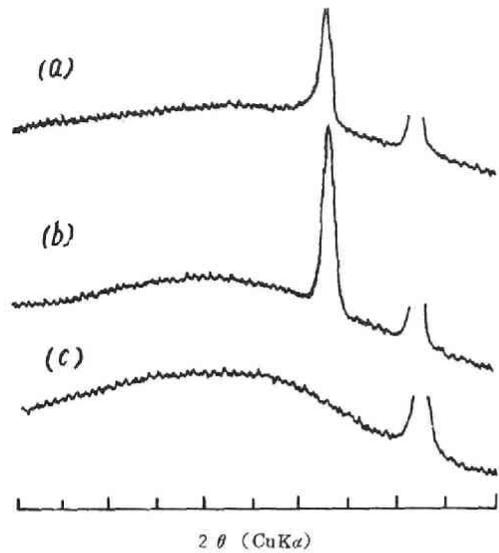


図2-4. 1800°C で熱処理されたNa4炭素の(002)回折線

- (a) Fe粉末5%添加
- (b) (c)+天然黒鉛
- (c) 無添加

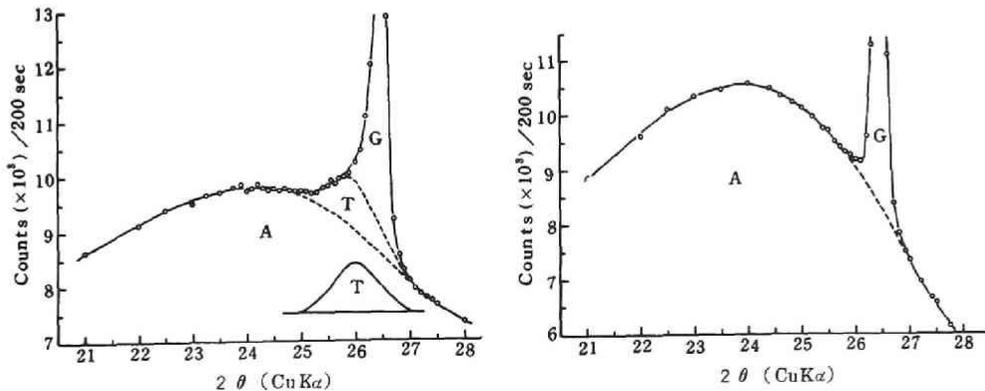


図2-5. 定時計数法による(002)回折線
(左:図2-4(a)) (右:図2-4(b))

表 2-1. G, T 両成分の析出と試料の処理方法

Feの添加量(%)	処理温度(°C)	炭素試料			
		Na 1	Na 2	Na 3	Na 4
無添加	1200	-	-	-	-
	1400	-	-	-	-
	1600	-	-	-	-
	1800	-	-	-	-
1	1200	-	-	-	-
	1400	-	-	G	G
	1600	-	-	G	G
	1800	-	-	G	G
3	1200	G	G	G	G
	1400	G	G	G	G, T
	1600	G	G	G, T	G, T
	1800	G	G	G, T	G, T
5	1200	G	G	G	G
	1400	G	G	G	G, T
	1600	G	G	G, T	G, T
	1800	G	G	G, T	G, T

3・3 Fe添加によるX線パラメーターの変化

図 2-6 に Na 1 炭素に Fe 粉末を添加した場合の A 成分の X 線パラメーターの変化を示した。Na 1 では表 2-1 に示したように Fe の添加量にかかわらず T 成分の生成はみられず、G 成分が 3% 以上の Fe の添加によってあらわれ、A 成分の回折線にも影響がみられた。G 成分はいずれも 3.357 Å 付近の d_{002} 値と 1000 Å 以上の

$L_{c(002)}$ 値を示し、処理温度や Fe の添加量の差によってその X 線パラメーターはほとんど変化しなかった。そこで G 成分の X 線パラメーターは図中に示さなかった。G 成分のこうした挙動は他の炭素試料 Na 2, 3, 4 の場合にも全く同様であった。さて A 成分の d_{002} 値をみると、1400 °C 以上で Fe の添加効果があらわれている。すなわち、全体的にみて、Fe の添加量の増大につれて d_{002} 値は小さくなっている。Fe の添加によって生じたこうした d_{002} 値の差は 1400 °C 以上ではほとんど変化しない。これに対し、 $L_{c(002)}$

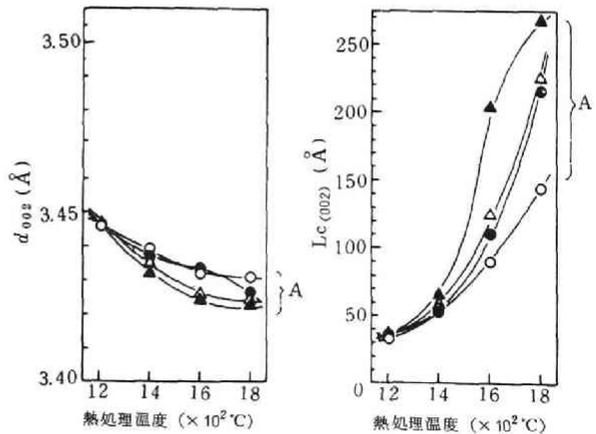


図 2-6. 熱処理温度による Na 1 炭素の d_{002} ,

$L_{c(002)}$ の変化

- : 無添加, ●: Fe 1%,
- △: Fe 3%, ▲: Fe 5%

に対するFeの添加効果は1600°C以上で明確になり、Fe添加量の増大は $L_{c(002)}$ 値の増大をもたらした。この間、G成分の析出量は増大している(図2-10参照)。

Na 1より若干黒鉛化性の低いNa 2の結果を図2-7に示した。この場合もFeを添加した試料中においてA成分のX線パラメーターが変化するとともに、1200°C以上でG成分が析出した。A成分の d_{002} 値をみると1200°Cですでに添加効果がみられる。しかし処理温度が上昇してもその効果はあまり変わらない。 $L_{c(002)}$

にたいする影響は1600°C以上で顕著になり、Fe添加量の増加につれて $L_{c(002)}$ 値も増大し、また処理温度の上昇につれて添加量による差が明確になってくる。

以上のようにNa 1や2のような比較的黒鉛化性の高い炭素では3%以上のFe添加によって1200°CからG成分の析出がみられるほか、1400~1600°C程度からA成分への効果もあらわれてくる。

同じコールタールピッチを原料とした炭素の中でもっとも黒鉛化性の低いNa 3の結果を図2-8に示した。G成分は1%Fe添加試料中にも析出し、同時に1600°C以上で焼成した3.5%Fe添加試料中には図2-5(a)で示したようなT成分の析出とA成分のX線パラメーターの変化がみとめられた。図中にはA成分とともにT成分の値を示した。さてA成分のX線パラメーターのバラツキが大きいのが、この原因の1つはT成分の分離の困難さによるものである。しかし全体的にみれば、Feの添加量の増大はA成分の d_{002} 値の減少をもたらすことがわかる。A成分の $L_{c(002)}$ 値はFeの添加量の増加につれて増大しているが、Na 1や2ほどには著しくない。1600°C以上で析出したT成分の d_{002} 値は処理温度が上昇しても変化しないが、 $L_{c(002)}$ 値にはかなりの増大がみられた。

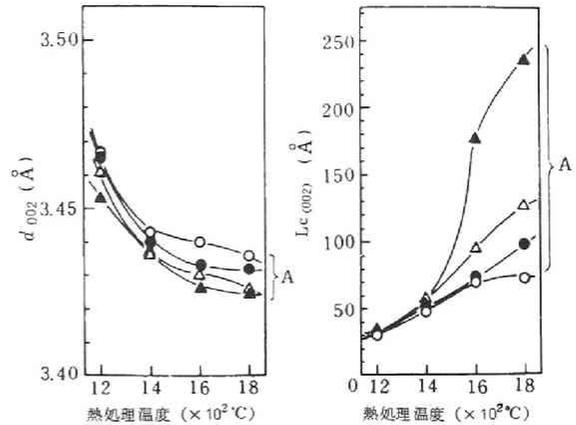


図2-7. 熱処理温度によるNa 2炭素の d_{002} , $L_{c(002)}$ の変化

○: 無添加, ●: Fe 1%
△: Fe 3%, ▲: Fe 5%

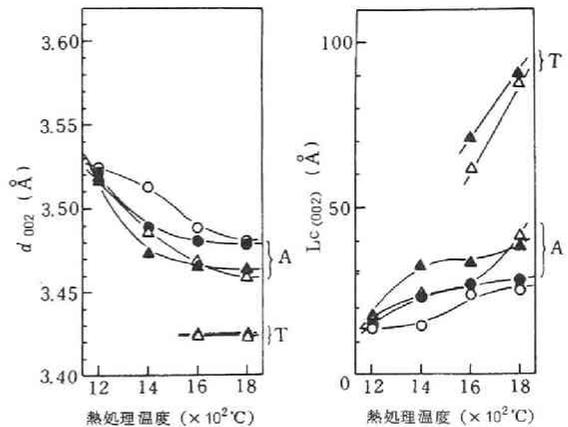


図2-8. 熱処理温度によるNa 3炭素の d_{002} , $L_{c(002)}$ の変化

○: 無添加, ●: Fe 1%
△: Fe 3%, ▲: Fe 5%

Na 4 の結果を図 2-9 に示した。A 成分への添加効果は d_{002} 値で明確にあらわれ、また $L_c(002)$ においても 1400°C 以上でその効果がみとめられた。同時に 3.5% Fe 添加試料中には T 成分が析出し、処理温度の上昇につれて d_{002} 値は減少の傾向を、 $L_c(002)$ 値は増大の傾向を示した。

以上の結果より、Fe 粉末を添加すると黒鉛化性の低い炭素では G 成分のほかにも T 成分もあらわれるが、その反面、黒鉛化性の高い炭素に比べて A 成分への影響は小さくなった。

3・4 G 成分生成量と処理温度の関係

図 2-10 に Fe を 3% 添加した各炭素試料の処理温度と G 成分生成量の関係を示した。図からみて、Na 1, 2 と Na 3, 4 の 2 つのグループに分けられ、黒鉛化性の低い炭素程、G 成分の生成量が多い。また処理温度の上昇につれて生成量は増加している。特に Na 3, 4 の 1600~1800°C 間の増加が著しいが、この原因については明らかでない。し

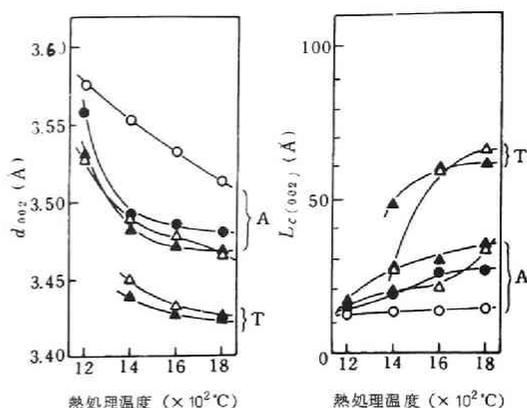


図 2-9. 熱処理温度による Na 4 炭素の d_{002} , $L_c(002)$ の変化

○—: 無添加, ●—: Fe 1%
△—: Fe 3%, ▲—: Fe 5%

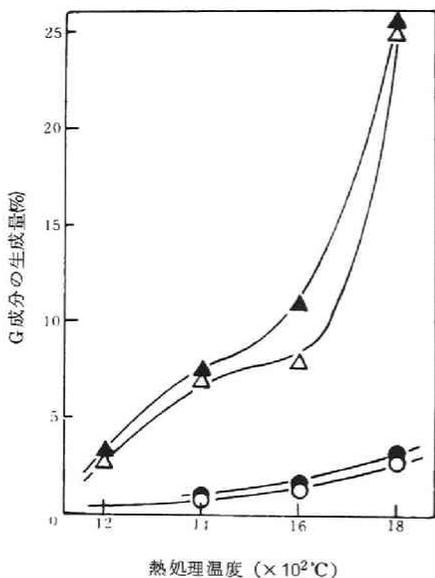


図 2-10. G 成分の生成量と熱処理温度の関係 (Fe 3%)

○—: Na 1, ●—: Na 2
△—: Na 3, ▲—: Na 4

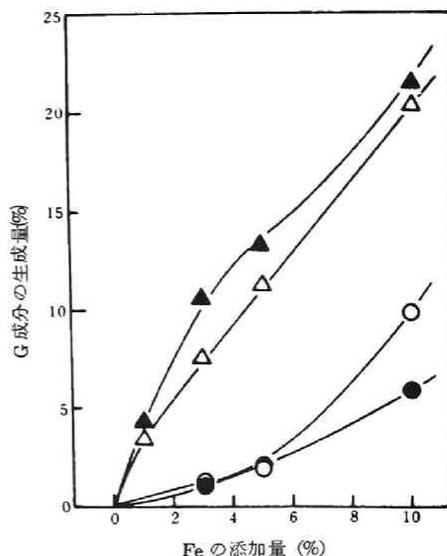


図 2-11. G 成分の生成量と Fe 添加量の関係 (処理温度: 1600°C)

○—: Na 1, ●—: Na 2
△—: Na 3, ▲—: Na 4

かし幅広い回折線を示す成分を含む図形の中での各成分の生成量の測定については、X線パラメーターの項で述べたように、その解析法に問題が残る。したがって図2-10の結果は定性的な傾向を示すものと理解するにとどめるのが妥当であろう。この点に関しては図2-11についても同様である。

3・5 Fe添加量とG成分生成量の関係

図2-11に1600°Cで焼成した場合のFe添加量とG成分生成量の関係を示した。いずれの試料もFeの添加量が増すにつれてG成分の生成量が増加している。またNo.1と2の生成量はほぼ同程度であるが、No.3,4に比べると少ない。

4. 考 察

以上の結果よりFeの触媒作用はつぎの3つに分けられる。すなわちA成分の結晶性を向上させる作用(d_{002} の減少と $L_{c(002)}$ の増大)、G成分を析出させる作用およびT成分を析出させる作用である。この中、A成分の結晶性を向上させる作用は全ての炭素質において観察された。G成分の析出も全ての炭素質でみとめられ、その生成量は黒鉛化性の低い炭素質ほど顕著であった。T成分はその分離法に若干問題はあるが、難黒鉛化性の炭素でのみその析出がみられた。このように触媒黒鉛化作用は炭素質の黒鉛化性の差によってかなり大きな影響を受けることが明らかになった。

また本実験の分離方法によればT成分が析出した。黒鉛化触媒を用いてT成分を析出させたという報告は最近までみられなかったが、Oberlinらは砂糖炭(難黒鉛化性炭素)にFeを10%添加し、1600, 1800°Cで焼成したときに乱層構造成分(本実験におけるT成分に相当する)があらわれることを報告している⁹⁾。この機構はFeと炭素との間に不安定なFe-炭素錯体が生成し、これが分解して α -Feと乱層構造炭素になるというものである。しかし第2編の結果を全体的に検討した場合、T成分の生成の原因としてはFe蒸気による架橋結合炭素などの黒鉛化の進行を妨害している炭素の除去を考えた方が妥当とおもわれる。これについては第3章第4節で述べる。

参 考 文 献

- 1) E. G. Acheson, U. S. Pat., 568, 326 (1896).
- 2) P. W. Jackson and J. M. Morioram, Nature, 218 83 (1968).
- 3) E. Fitzer and B. Kegel, Carbon, 6 433 (1968).
- 4) 石川, 吉沢, 工化., 66 929 (1963).
- 5) R. L. Courtney and S. F. Duliere, Carbon, 10 65 (1972).
- 6) C. Yokokawa, K. Hosokawa and Y. Takegami, Carbon, 4 459 (1966).
- 7) H. Honda, K. Kobayashi and S. Sugawara, Carbon, 6 517 (1968).
- 8) 稲垣, 神谷, 炭素, 66, 76 (1971).
- 9) A. Oberlin and F. Rousseaux, C. R. Acad. Sc. Paris, 265C 436 (1967).

第2節 珪素の触媒黒鉛化におよぼす炭素質の種類の影響

1. 目的

前節で述べたように融体機構に属する黒鉛化触媒であるFeを用いた場合、その触媒黒鉛化現象は用いる炭素質の種類に大きく影響される。そこで第2節では炭化物機構の代表的触媒とされているSi金属¹⁾を用い、Feと同様に触媒黒鉛化におよぼす炭素質の種類の影響について検討した。

2. 実験

使用した4種の炭素質試料の作成は第1節の方法に準じた。またその試料番号№1～4も第1節と同じである。

800℃で焼成した上述の炭素質(100メッシュ以下)にSi金属(325メッシュ以下)を5～25%添加し、機械乳鉢を用いて15分間混合した。えられた混合物を窒素中で1800～2600℃間の各温度でそれぞれ1時間焼成した。学振法に準じてX線回折を行ない d_{002} 、 $Lc_{(002)}$ を測定した。炭素中のSiの分散状態をX線マイクロアナライザー(EPMA)を用いて観察した。ついで炭素中におけるSi金属の処理温度にともなう変化を顕微鏡、X線回折およびEPMAを用いて検討するため、つぎのように試料を作成した。100℃で加熱して軟化させてあるフェノール樹脂にSi金属粉末(100メッシュ以下)を添加し、十分に攪拌混合したのち、樹脂が発泡しないようにゆっくりとした昇温速度で500℃まで加熱、炭化した。ついで試料を所定の各温度で処理したのち、樹脂に埋め込み、アルミナで表面を研磨した。

3. 結果

触媒を添加しない4種の炭素質を2400℃で1時間処理したときの(002)回折線を図2-12に点線で示した。黒鉛化性は№1>№2>№3>№4の順に低下していることがわかる。また図2-12中に実線で示した回折線は5%のSi金属を添加した各種炭素質を2400℃で1時間処理した試料の(002)回折線である。点線で示した場合と比較すると、黒鉛化性の低い炭素質ほど両者の差が著しく、Siの触媒効果は黒鉛化性の低い炭素質程、より効果的にあらわれていることがわかる。

図2-13はもっとも顕著に触媒効果のあらわれた№4に5%のSi金属を加えた試料の処理温度にともなう(002)回折線の変化を示している。点線は無添加の場合である。2200℃で 2θ (2θ , $CuK\alpha$)より若干高角側に新しい成分があらわれ、処理温度の上昇につれて徐々に強くなっていくが、その回折角は変化しない。

図2-14は№1にSiを添加したときのX線パラメーター d_{002} と $Lc_{(002)}$ の処理温度にともなう変化を示している。Si25%添加の2600℃処理試料の d_{002} を除けばSiの添加量にかかわらず、炭素質№1のX線パラメーターには影響はみられない。

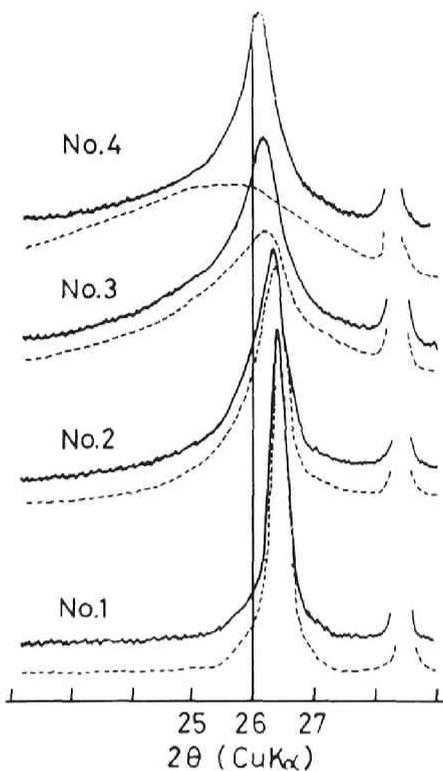


図 2-12. 2400°Cで熱処理した各炭素質の(002)回折線
(-: 5%Si添加, ...: 無添加)

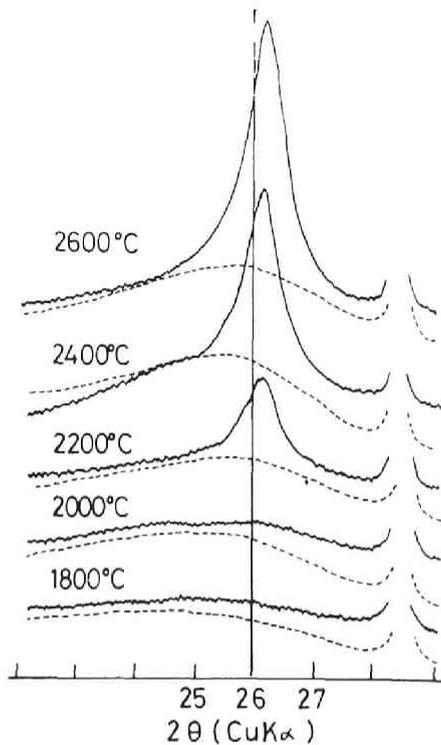


図 2-13. 熱処理温度によるNo. 4炭素の(002)回折線の変化
(-: 5%Si添加, ...: 無添加)

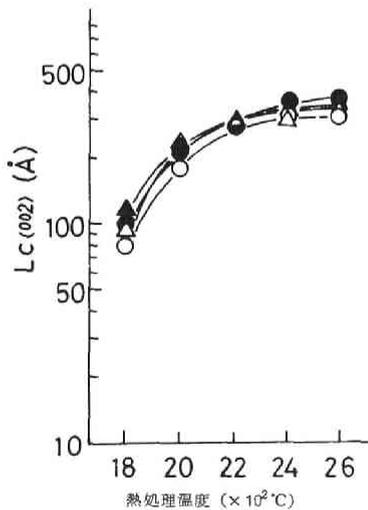
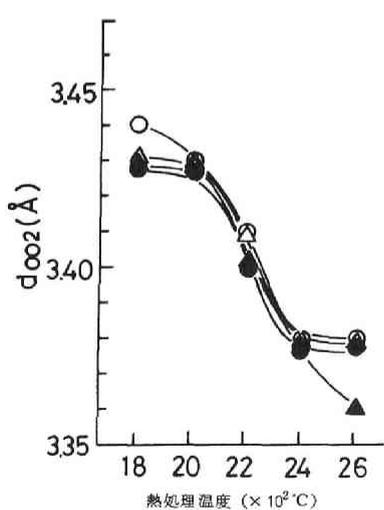


図 2-14. 熱処理温度によるNo. 1炭素の d_{002} , $L_{c(002)}$ の変化
(○: 無添加, ●: Si 5%, △: Si 10%, ▲: Si 25%)

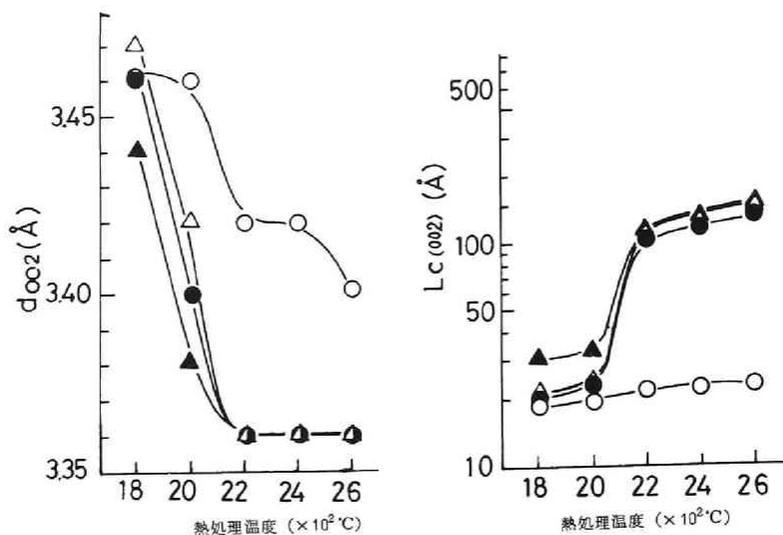


図 2-15. 熱処理温度によるNa₄炭素の d₀₀₂, L_{c(002)}の変化
(○: 無添加, ●: Si 5%, △: Si 10%, ▲: Si 25%)

図 2-13 に示した Na₄ の (002) 回折線は複合図形なので、これらの回折線は無添加の場合のそれを参考にして 2 つの対称成分、1 つは 26.0° 付近に回折角をもつ成分、他は残りの幅広い回折線からなる成分に分離した。図 2-15 で 2200°C 以上の値は分離成分のうち 26.0° 付近のものの値を示している。Si 添加によって析出した成分の d₀₀₂ は Si の添加量に関係なくほぼ一定であり、また L_{c(002)} は 100~200 Å 間にある。これらの値は乱層構造のそれに相当している。

X線回折の結果では炭素中における Si 金属はすでに 1400°C で SiC に変化し、2600°C までの処理温度の上昇とともにその回折強度は徐々に弱くなった。また Si を含む炭素を 2200°C 以上で熱処理した場合、熱処理後、炉の出口（窒素の流出口）に針状の SiC 結晶の析出がみられた。

つぎに 5% の Si 粉末を添加した Na₄ 炭素粉末を各焼成温度でそれぞれ 30 分間保持した。これらの X線マイクロアナライザー写真を図 2-16 に示した。図中の白い点が Si をあらわしている。熱処理前の炭素中には種々の大きさの Si 金属が存在している。2000°C になると個々に分散した微小な白点とその集積物（SiC 結晶）が共存している。しかし 2200°C になると小白点の集積物はなくなり、微小な白点が散在するようになる。2600°C では Si は完全に除去されている。

図 2-17 は Si 金属粉末をフェノール樹脂中に混合したのち炭化した試料を種々の温度で処理したものの内部の研磨面の光学顕微鏡写真である。800°C で処理した試料中には種々の大きさの Si 粒子が存在し、2000°C では SiC に変化している。2600°C で 1 時間処理した試料中には灰色の円がみられる。(002) 回折線との比較検討から、これが 26.0° 付近にピークをもつ新たに析出した成分であることがわかる。黒色の部分は気孔である。

図 2-17 に示した 2600°C 処理試料についての EPMA 写真を図 2-18 に示した。同図中の円形部

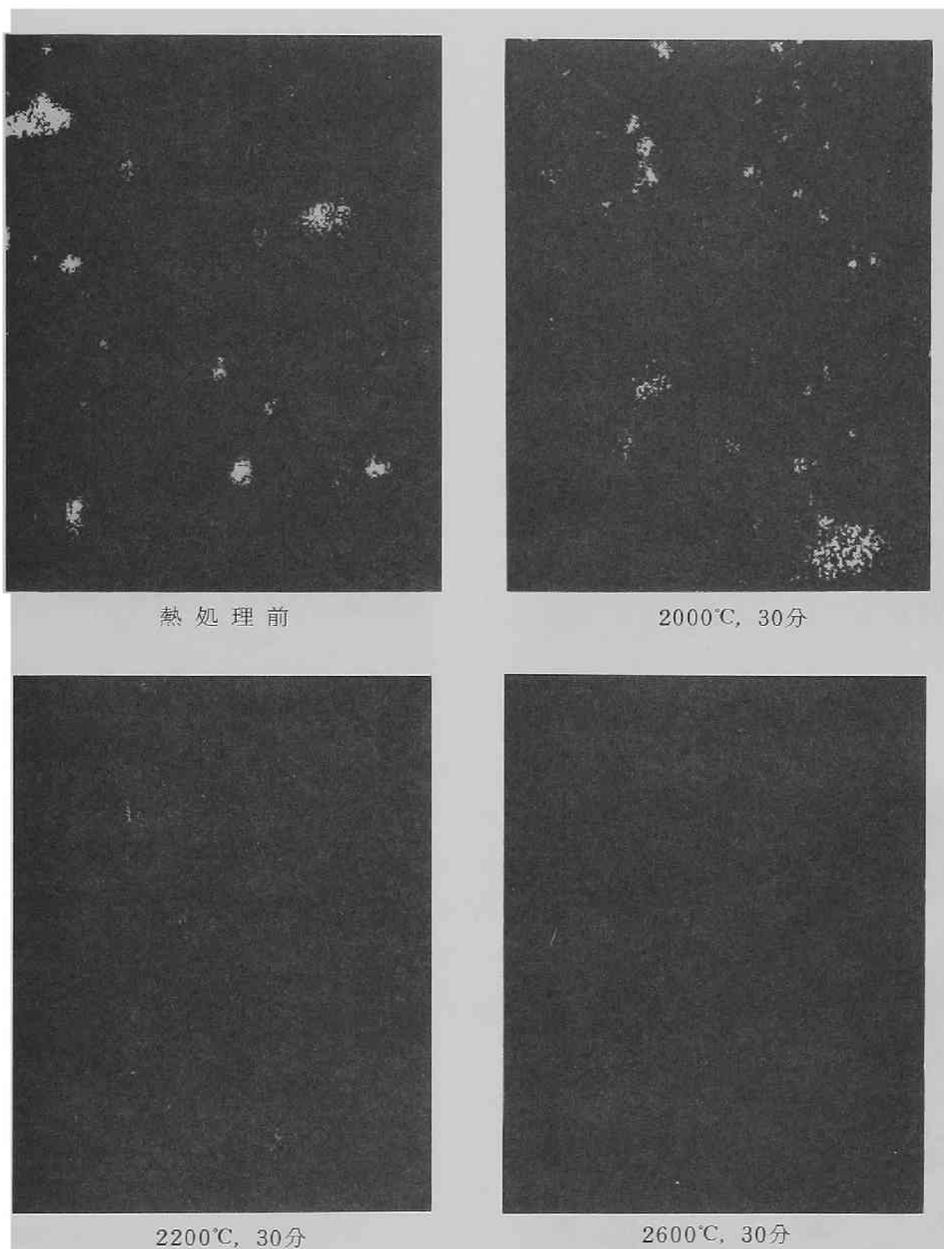
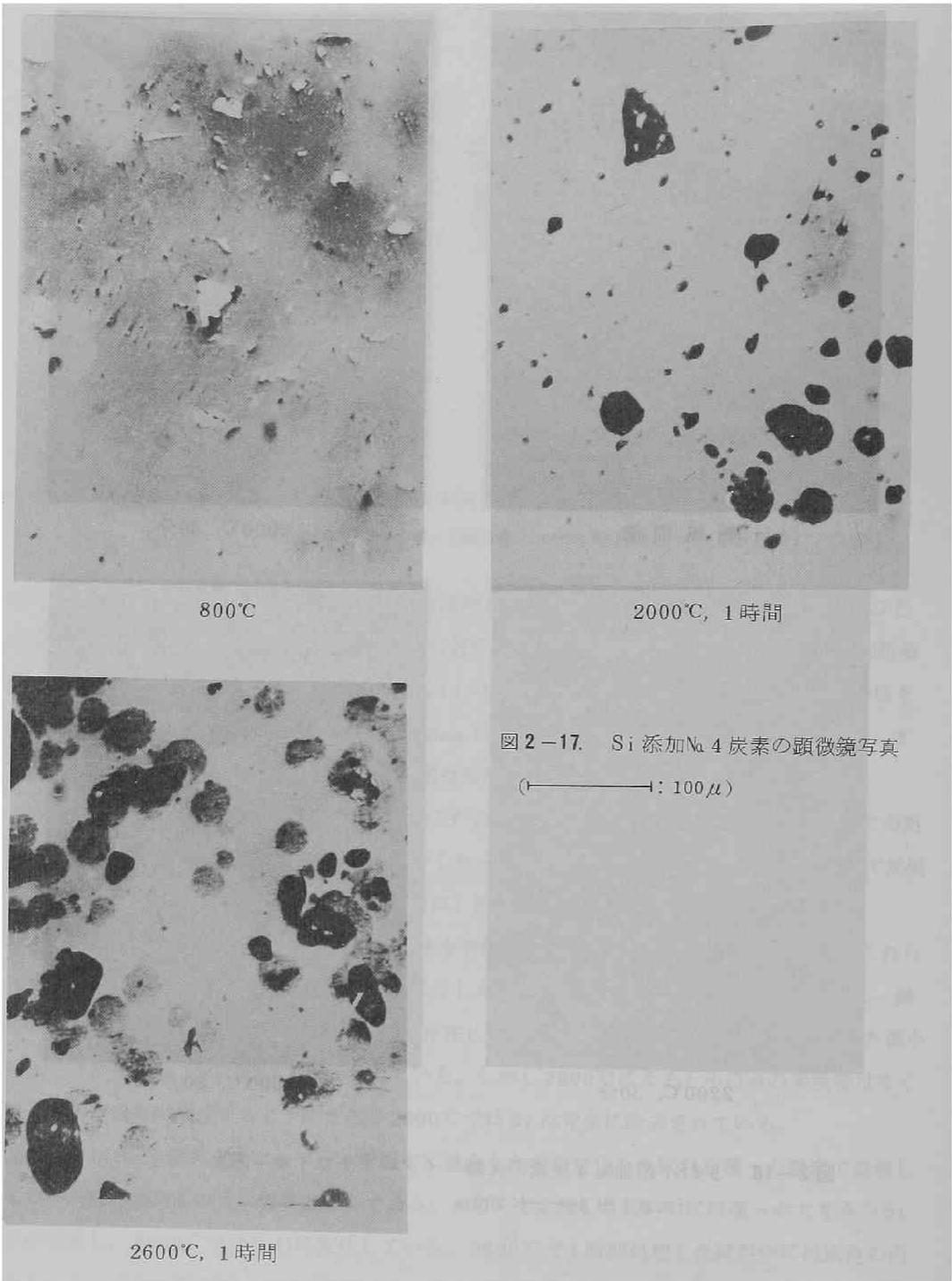


図 2-16. 5%Si 添加 4 炭素の X 線マイクロアナライザー写真
(白点: Si) 1: 200 μ



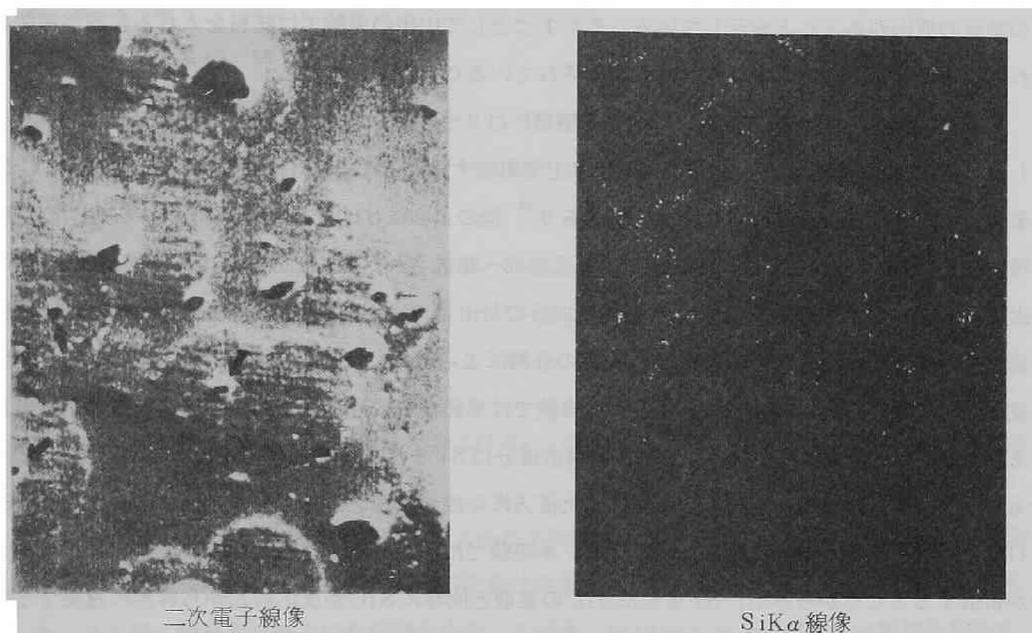


図 2-18. Si 添加 No. 4 炭素の X 線マイクロアナライザー写真 (2600°C, 1 時間処理)

分が図 2-17 の灰色部分に相当する。図 2-18 の二次電子線像から明らかなように、多くの円のほぼ中心に小さな気孔 (矢印) が観察される。この気孔はフェノール樹脂中に添加した Si 金属粒子の飛散した跡と考えられる。Si K α 線像中の白点の様子は二次電子線像のそれとよい相関を示し、両者を重ね合わせると二次電子線像中の円の最外部にそって Si が存在している。図 2-16 では Si 添加試料を 2600°C で処理すると完全に Si が除去されることから、樹脂中に埋没した Si は除去されていくと考えられる。さらに図 2-18 から Si 金属は熱処理によってフェノール樹脂炭中を拡散していくことがわかる。

4. 考 察

図 2-14 の結果から Si による触媒黒鉛化も Fe と同じように黒鉛化性の低い炭素質において、より効果的にあらわれることがわかった。

山田はカーボンブラックに 200 メッシュ以下の Si 金属粉末を約 24% 添加し、2200°C 以上で黒鉛構造成分 (G 成分) の析出をみとめている¹⁾。これにたいし、本研究では Si を添加した難黒鉛化性炭素中に乱層構造成分 (d_{002} : 3.41 Å, $L_{c(002)}$: 100~200 Å) が析出したが、このことは山田の報告と比較して興味深い。触媒黒鉛化は使用する炭素質の種類によって著しく影響を受けることは本研究で明らかにされた。そこで本研究でも山田と同じくカーボンブラックに 24% の Si 金属を添加し、本実験で用いた方法で熱処理してみた。しかし析出した成分は上述の乱層構造成分のみであり、本実験と山田の結果は一致しなかった。このことは炭素質の種類、触媒の添加方法以外に両者

の差異の原因があることを示している。その1つとして山田の実験では試料を入れる容器が密閉されているのにたいし、本実験の容器は開放されていることが考えられる。

SiCの結晶から黒鉛構造炭素の析出する機構には2つ考えられる。その1つは焼成によって生成したSiC結晶を分解温度（ほぼ2200°C）以上で処理することによりSiCが分解し、生成したCが集合して黒鉛構造成分が残るとい機構であり²⁾、他の1つはSiC結晶の分解によって生じた化学種、例えばSi₂CやSiC₂が気体状態でより低温部へ輸送され、そこで分解して黒鉛構造成分が析出するという機構である³⁾。山田は黒鉛構造成分の析出量だけから、このG成分の析出は前者の機構によることを推定している。たゞしSiCの分解によって生じたSiが再びCと反応してSiCを生成する可能性は否定している。ところが本実験では黒鉛構造成分ではなく、乱層構造成分が析出し、また図2-17、2-18に示したように乱層構造成分はSiまたはSiC（常温ではSiCが生成しているが高温の状態は不明）が炭素中を拡散した後方に生成することから、前述した2つのSiによるG成分の析出機構とは全くことになっている。本実験では前述したように炉芯管の流出口にSiC結晶が析出するところからみて、SiまたはSiCの拡散と同時にSiCが反応容器から容易に逸脱するのにたいし、容器が密閉されている山田の実験ではSiCが逸脱しにくいという差はある。しかし容器が密閉されているためにSiまたはSiCが炭素中を拡散しなくなるとは考えにくい。したがって両者の実験結果の差異の原因を明らかにするためには、まず山田の実験装置を用いた反応中間過程を顕微鏡的に観察することが必要とおもわれる。

第2章第1節で述べたように、TiやVの炭化物は融体機構と炭化物機構の中間の機構を示す⁴⁾。すなわち等温下で炭下物のある面から結晶性の低い炭素が溶解し、他の面から黒鉛構造成分が析出するという構造である。したがって本実験のSiと同じくTiやVは炭素中を拡散することになる。しかしSiの場合には黒鉛構造成分ではなく乱層構造成分が析出し、しかもそれはTS成分であった。このことはSiの触媒作用によって生成した炭素がその後の熱処理で成長しにくい構造、すなわち結晶子が配向していない構造を有していることを示唆している。GillotらのいうTiやVの炭化物径由の溶解-再析出ではそうした構造の炭素の析出を考えにくい。したがって、TS成分の析出のためには別の機構が考えられるべきである。

Siの触媒作用のあらわれる2200°Cになると、生成したSiCの昇華と同時にSiCの分解も開始される。したがって昇華と同時にSiCの分解によってSiとCが生成し、さらにこのSiが炭素中の活性点（例えば黒鉛化の進行を妨害している架橋結合炭素など）と反応することが考えられ、このようなSiCの分解-生成を繰り返してSiが徐々に炭素中を拡散するとみる方が現在のところ妥当のようにおもわれる。活性点炭素の除去が何故TS成分を生成することになるかという問題については次章以下の結果も加味して考えることにするが、難黒鉛化性炭素ほどSiの触媒効果が顕著なのは難黒鉛化性炭素ほど活性炭素の濃度が大きいためであろうし、また高温ほど効果が大きいのはSiの拡散速度が増大するためと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 山田公, 炭素, 43, 18 (1965).
- 2) D.W. Badami, Carbon, 3 53 (1965).
- 3) 石井, 電気化学, 35 688 (1967).
- 4) J. Gillot, B. Lux, P. Cornuault and F. Chaffaut, Ber. Deut. Keram. Ges., 45 224 (1968).

第3節 第2章のまとめ

触媒黒鉛化機構の異なるFe (融体説) およびSi (炭化物説) を用い, その触媒黒鉛化におよぼす炭素質の種類の影響を検討した。

Fe 粉末を用いた場合, もっとも明確にあらわれる触媒黒鉛化効果は1200°C以上でみられる黒鉛構造成分 (G成分) の析出であるが, その析出量は黒鉛化性の低い炭素質ほど多いことが明らかになった。また極く微量ではあるが乱層構造成分 (T成分) が1400°C以上で処理した難黒鉛化性炭素中で析出した。さらに, G, T成分を除いた残りの成分 (A成分) の結晶性を向上させる作用 (d_{002} の減少, $L_{c(002)}$ の増大) もみられたが, これは易黒鉛化性炭素質ほど顕著であった。

Si 金属粉末を用いた場合には2200°C以上の処理でTS成分 ($d_{002} : 3.41 \text{ \AA}$, $L_{c(002)} : 100 \sim 200 \text{ \AA}$) が析出し, 処理温度の上昇につれて析出量は増大した。またその析出量は黒鉛化性の低い炭素質を用いた場合ほど多く, 典型的な易黒鉛化性の炭素質ではこうした効果はみられなかった。従来 of Si 金属を用いた実験ではG成分の析出がみとめられている。さらに本実験ではSi が炭素中を拡散した後方にTS成分が生成した。こうした現象からみて, 本実験でのSi の触媒機構は従来のようにSiC結晶からSi が抜け, 残った炭素原子が集積してG成分を生成したり, Si_2O や SiC_2 などの化学種が低温部で分解してG成分を生成するものではなく, さらにSiCを径由しての等温溶解-再析出機構でもなかった。そして現在のところでは2200°C以上でSiCの昇華分解によって生じたSi による架橋結合炭素のような黒鉛化の進行を妨害している炭素の除去による機構を考えるのがもっとも妥当である。

このように触媒黒鉛化は従来報告されているG成分の析出のほか, TS成分の析出, A成分の結晶性を向上させる作用のあること, また全体的にみて, 黒鉛化性の低い炭素質ほど触媒作用が効果的にあらわれることが明らかになった。またこれまでに報告されているNi やCuのほかSi においても実験条件によっては全く異なった結果のあらわれることを示した。

第3章 ニッケルによる触媒黒鉛化

第1節 ニッケルの触媒黒鉛化におよぼす炭素質の種類，ニッケル添加方法の影響

1. 目的

Ni は Fe とともに融体機構に属する代表的な黒鉛化触媒といわれているが^{1,2)}、逆に Ni には触媒黒鉛化作用がないという報告もみられる³⁾。この原因の1つとして、前章で指摘した炭素質の差異のほか、触媒の添加方法によって触媒の粒子径が異なるため、その反応性に差があらわれ、その結果、黒鉛化触媒の効果が異なってくることが考えられる。

第3章第1節では上述の2つの因子、炭素質の種類と触媒の添加方法、の触媒黒鉛化におよぼす影響について検討した。

2. 実験

2・1 炭素質の作成

本節で使用した4種の炭素質は前章で使用した炭素質とほぼ同じ条件で作成した。ただし、前章とは最終処理温度が異なり、本章では1000°Cとした。また炭素質の試料番号No.1～4も前章に準じた。

2・2 Ni 触媒の添加方法

Ni 触媒の添加は次の3方法で行なった。また、以後特に指摘しないかぎり、Ni の添加量はいずれも3%である。

(A) Ni 金属粉末の添加

Ni 金属粉末（粒径：約50 μ ）を上述の炭素質粉末に添加し、乳鉢を用いて混合した。

(B) Ni 化学メッキ

NiSO₄・6H₂O 30g, NaH₂PO₄・H₂O 10g, CH₃COONa 7g および Na₂C₆H₅O₇・H₂O 10g を1ℓの水に溶解し、メッキ浴とした。炭素質粉末をメッキ浴中に浸漬し、98～99°Cに加熱して化学メッキした⁴⁾。Ni の析出量はジメチルグリオキシムを用いて定量した。また析出量が3%になるようにメッキの処理時間を調節した。

(C) ニッケロセンの添加

炭素質粉末をニッケロセン（C₅H₅NiC₅H₅，Cp₂Ni と略す）^{5,6)}のクロロホルム溶液に浸漬した。Cp₂Ni がNi に換算して炭素質粉末の3%になるように使用した。ついでクロロホルムを除去し、さらにその後の焼成過程でCp₂Ni が昇華するのを防止するため空气中に放置し、Cp₂Ni を酸素で分解したのち焼成した。

2・3 熱処理

2・2の方法にしたがって作成した試料を窒素中で1200~1800°C間で熱処理した。昇温速度は50°C/分、所定温度における保持時間は5時間とした。比較のために無添加の試料も同じ方法で熱処理した。

2・4 X線パラメーターの測定

X線回折はすべて学振法に準じておこなった。Niを添加した炭素質においてはしばしば複合(002)回折線が観測された。したがって、これらは2つまたは3つの対称成分

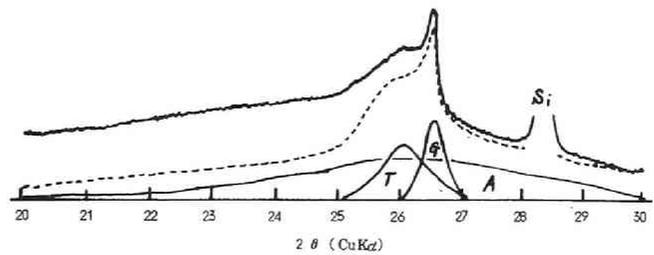


図2-19. 3成分複合図形の分離例

に分離した。分離成分の1つは

26,5°(2θ, CuKα)付近に回折角

をもつ、いわゆる黒鉛構成成分(G)で、もう1つの成分(T)はほぼ26.0°付近に位置した。残りの成分(A)は難黒鉛化性炭素においては非常に幅広い回折線をあたえた。易黒鉛化性炭素のA成分はかなりシャープであった。これらの各成分を以後()内の記号で表示することにする。図2-19は典型的な複合図形の分離例を示している。また各分離成分のそれぞれについて結晶子の格子面間隔 d_{002} と厚さ $L_c(002)$ を求めた。

2・5 炭素中におけるNiの存在状態

熱処理にともなう炭素中のNi存在量の変化は蛍光X線分析を用いて測定した。またNiの粒子の大きさやその分布状態はX線マイクロアナライザー(EPMA)によって検討した。処理温度にともなう炭素中の $C_{p2}Ni$ の変化を高温X線を用いて検討した。

3. 結果

3・1 試料炭素の黒鉛化性

無添加試料炭素の d_{002} 値の処理温度にともなう変化を図2-20に示した。これらの試料は前章のものと同条件で作成したが、そのX線パラメーターには若干の差がみられる。そしてNa1は易黒鉛化性、Na4は難黒鉛化性、Na2,3は両者の中間である。

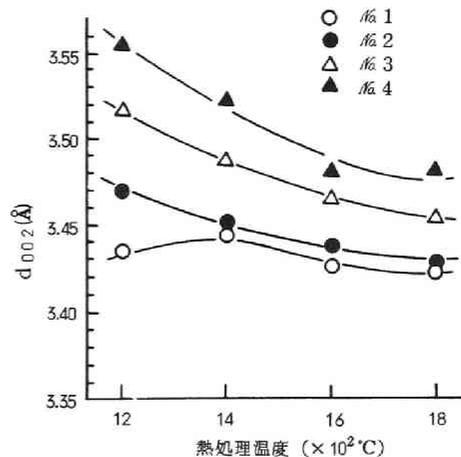


図2-20. 試料炭素の d_{002} の変化

3・2 (002)回折線図形とT成分のX線パラメーター

3%のNiを添加した試料の(002)回折線を図2-

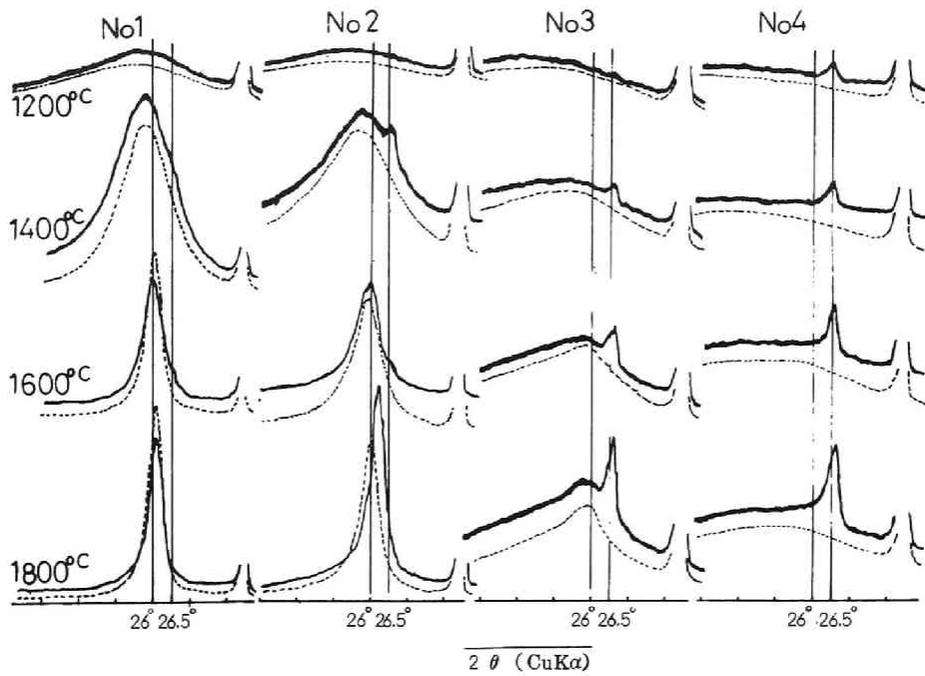


図 2-21.(a) ニッケル粉末添加炭素試料の(002)回折線 (.....無添加)

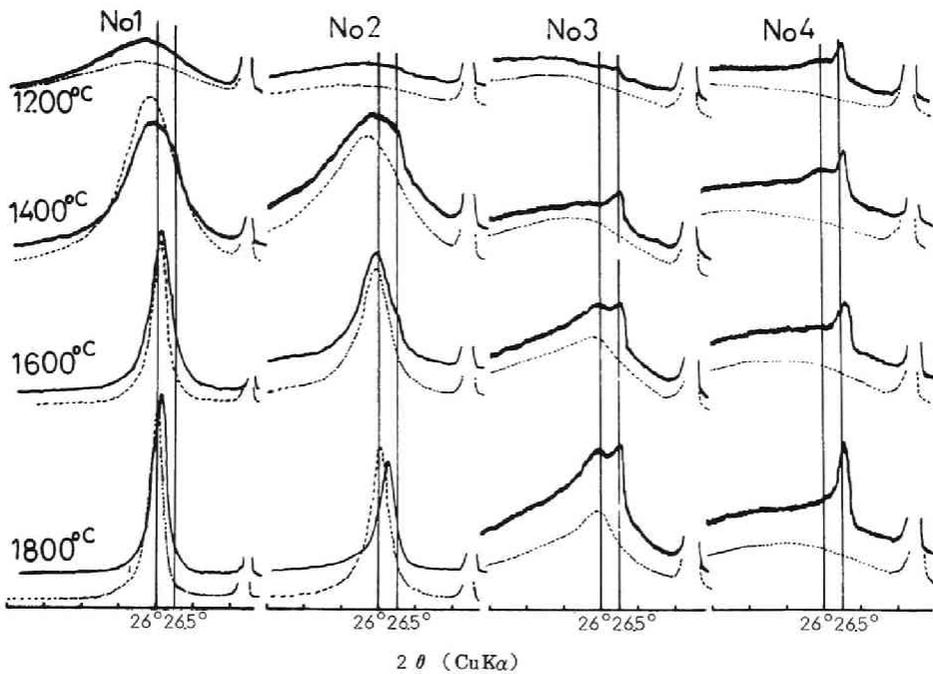


図 2-21.(b) ニッケル化学メッキ炭素試料の(002)回折線 (.....無添加)

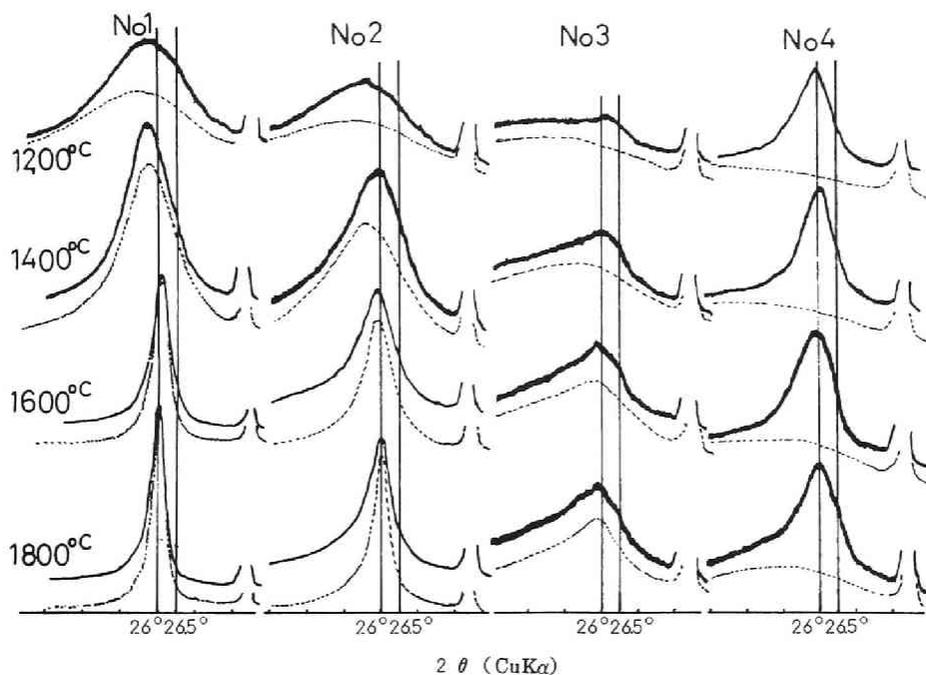


図 2-21.(c) ニッケロセン添加炭素試料の(002)回折線 (.....無添加)

21(a)~(c)に示した。同図中の点線は無添加試料のものである。図 2-21(a)から明らかなように、炭素試料への Ni 粉末の添加は No. 1, 2 においてはあまり顕著ではないが、全ての試料に G 成分の析出をもたらした。しかし黒鉛化性の低い炭素程析出量は多かった。これに対し、T 成分の析出はいずれの炭素質においても明確にはみとめられなかった。

図 2-21(c)に示した Cp_2Ni 添加の場合は 1600°C 以上の高温で処理した No. 1, 2 を除き、全ての炭素質で T 成分が析出した。G 成分は 1600°C, 1800°C で処理した No. 3 に若干析出しているようにおもわれるが、明確でない。

図 2-21(b)の化学メッキした炭素質では(A)と(C)法のちょうど中間の結果がえられた。

さて、本実験での乱層構造成分 (T 成分) は

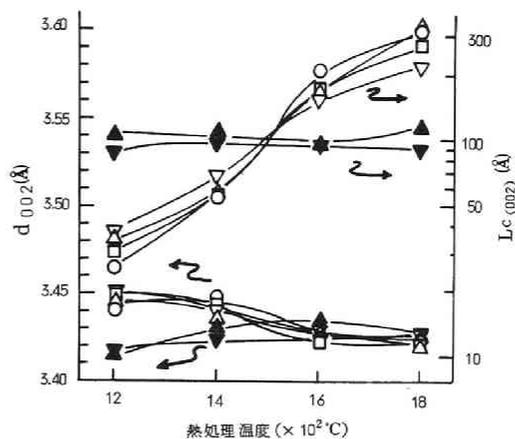


図 2-22. 熱処理温度による TN, TS 成分の X 線パラメーター

TS 成分: ▲, ▼ (No. 3, 4)

TN 成分: ○: 無添加, □: Ni 粉末

△: Ni メッキ

▽: Cp_2Ni (No. 1)

図2-22の結果からわかるように2種類に分けて考える方が妥当とおもわれる。すなわち、Na 1の炭素質にあらわれる乱層構造成分では添加法にかかわらず、処理温度の上昇につれて d_{002} は減少し、 $L_c(002)$ は増大した。同じ傾向はNa 2においても観察された。これにたいし(B) (C)法を用いたNa 3またはNa 4に析出した乱層構造成分は処理温度が上昇してもほとんど変化しなかった。両者の差は2000°C以上の高温で処理するとより明確になる。例えば図2-23で示したように(C)法によりNa 4に析出した成分は2850°Cで処理してもそのX線パラメーターは変化しない。したがってこうした高い熱安定性をもつ乱層構造成分と易黒鉛化性炭素中に析出し、その後の高温処理によってX線パラメーターが連続的に変化する成分とを区別し、前者をTS成分、後者をTN成分とよぶことにした。前章第2節でSiを添加したときに難黒鉛化性炭素中に析出した26°付近の成分も析出温度によって d_{002} は全く変化しない。したがって、TS成分とみなしたわけである。またFe粉末を添加した難黒鉛化性炭素中に析出した26°付近の成分もそのX線パラメーター d_{002} は析出温度によって変化しないことからみて、TS成分に相当するものとおもわれる。

以上のNiの触媒黒鉛化効果をまとめて表2-2に示した。

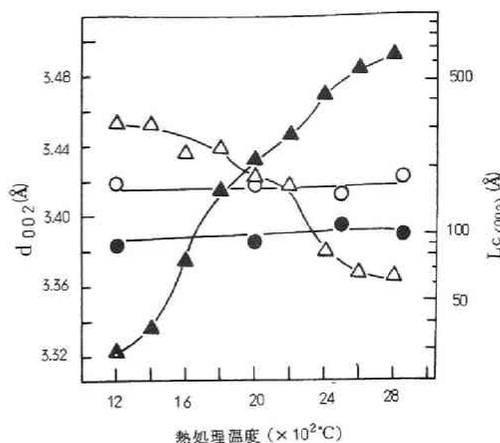


図2-23. 熱処理温度によるTN, TS成分のX線パラメーター

TS成分(Na4) ○: d_{002} , ●: $L_c(002)$
 TN成分(Na1) △: d_{002} , ▲: $L_c(002)$

表2-2. G, TN, TS成分の析出と試料の処理条件

添加法	温度(°C)	Na 1	Na 2	Na 3	Na 4
Ni 粉末	1200	-	-	G	G
	1400	G	G	G	G
	1600	G	G	G	G
	1800	-	-	G	G
Ni 化学メッキ	1200	TN	-	TS, G	TS, G
	1400	G	G	TS, G	TS, G
	1600	-	G	TS, G	TS, G
	1800	-	-	TS, G	TS, G
Cp ₂ Ni	1200	TN	TN	TS	TS
	1400	-	TN	TS	TS
	1600	-	-	TS, G	TS
	1800	-	-	TS, G	TS

3・3 処理温度にともなう炭素中でのNi量の変化

図2-24は各温度で5時間焼成したときの炭素中のNi量の変化を示している。1200~1400°Cの処理温度においてはNiの添加方法に関係なく全ての炭素中でNi量は減少していない。1600°Cでも2, 3の炭素中でNiは残存している。しかし1800°Cで処理した炭素中からはNiは完全に消失している。

3・4 炭素中におけるNiの存在状態

炭素中におけるNiの存在状態を検討するため、上述の3方法でNiを添加した試料を1400°Cまで加熱した。これらの試料のX線マイクロアナライザ写真を図2-25に示した。図中の白い点がNiをあらわしている。Ni粉末を添加した試料中には約50 μ 程度のNi粒子の存在がみとめられる。また同時に非常に細かいNi粒子が炭素中に粗に分散している。ところがCp₂Ni添加試料中にはこうした大きな粒子は全く存在せず、かわって極微小なNi粒子が全体にわたってかなり密に存在している。

化学メッキした試料中では極微小Ni粒子の存在濃度は前二者の間であるが、約20 μ 程度のNi粒子が共存している。熱処理前の試料および1400°Cで5時間焼成後の試料についても検討したが、同一添加方法の試料を比較するがぎり図2-25とほとんど変りなかった。

3・5 Cp₂Ni分解生成物の影響

これまでの結果から、難黒鉛化性炭素へのCp₂Niの添加は大量のTS成分の析出をもたらした。そこでこのTS成分がCp₂Niの分解物から生成する可能性について検討した。

まずCp₂Niを空气中に放置し分解した。分解物を1400°Cで1時間焼成した。えられた試料の(002)回折線を図2-26(a)に示したが、これはG, TS両成分を含む複合図形である。つぎに、Cp₂Niの分解物をHClで処理してNiを除き、同様に処理した。図2-26(b)のようにわずかにTS成分の析出がみられた。最後にNi除去後のCp₂Ni分解物を6%, Na 4に添加し、ついで1400°Cで1時間焼成した。えられた炭素からはTS成分は観察されなかった(図2-26(c))。

3・6 処理温度にともなう炭素中のCp₂Niの変化

観測精度を上げるために、Na 4炭素にCp₂Niを58.6% (Niに換算して18.3%)添加した。この試料を高温X線回折装置を用いて1360°C (昇温速度: 10°C/分)まで加熱し、その間のCp₂Ni

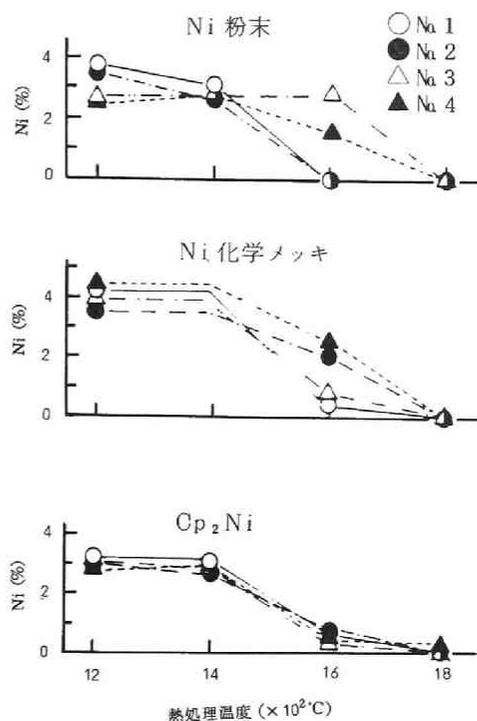


図2-24. 熱処理温度によるNi含有量の変化

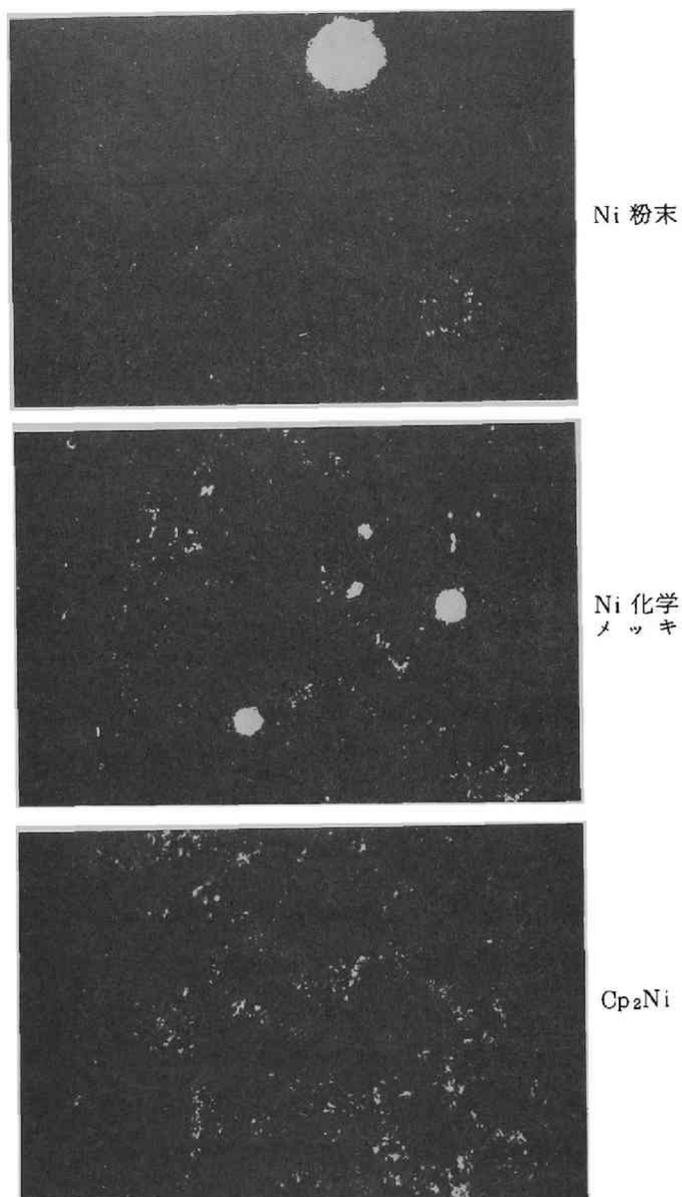


図 2-25. Ni 添加フェノール樹脂炭の X 線
マイクロアナライザー写真
(白点: Ni)
(←: 50 μ)

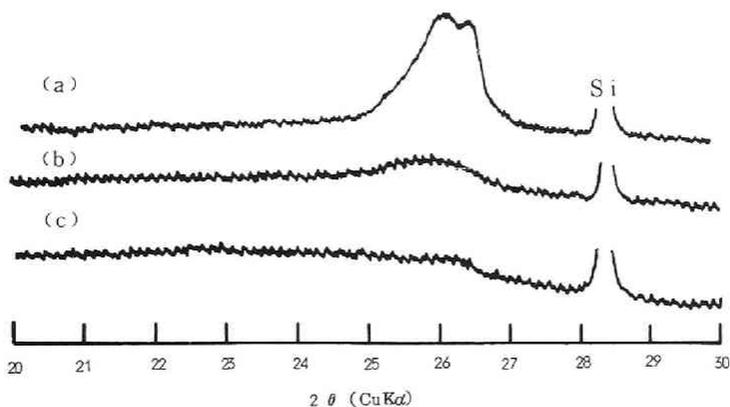


図 2-26. 種々の処理をほどこした Cp_2Ni の (002) 回折線

- (a) Cp_2Ni 分解物：1400°C，1 時間
 (b) Ni を除去した Cp_2Ni 分解物：1400°C，1 時間
 (c) 炭素 4% に Ni を除去した Cp_2Ni 分解物 6% 添加
 ：1400°C，1 時間

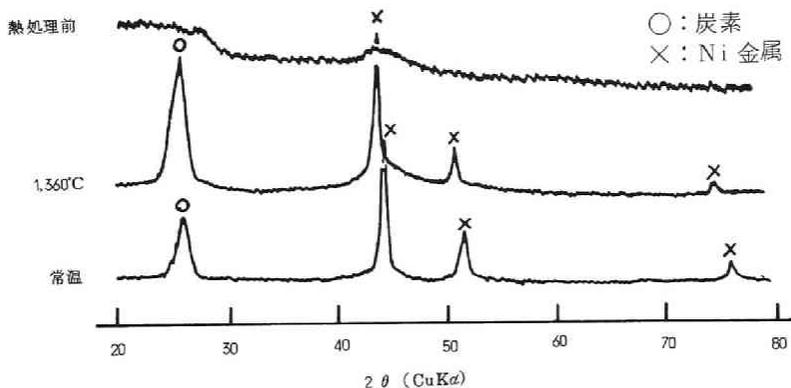


図 2-27. Cp_2Ni 添加 4% 炭素の高温 X 線回折図形

(Cp_2Ni の添加量：58.6%，昇温速度：10°C/分)

の変化を観察した。図 2-27 から明らかなように熱処理前の試料からは炭素以外の回折線はみられなかった。Ni 金属の回折線は約 300°C からあらわれ、900°C までは温度の上昇とともに強くなった。900°C から 1360°C までの Ni の回折線は徐々に弱くなり、その回折角は低角側へ移行した。

4. 考 察

以上述べたように Ni を添加した炭素の触媒黒鉛化は用いる炭素質の種類だけでなく、触媒の添加方法によっても大きな影響を受けることが明らかになった。特に難黒鉛化性炭素に Cp_2Ni を添

加した結果、多量のTS成分が析出したことは興味ある現象である。

Cp₂Niの分解生成物を1400°Cで処理すると26.0°(TS)と26.5°(G)の成分からなる複合(002)回折線を与える。したがって仮りにTS成分がCp₂Niの分解生成物の加熱変化によるのみ生成されるとするならば、TS成分と同時にG成分も析出しなければならない。ところが図2-21(c)に示したようにNo.4中には多量のTS成分が析出するにもかかわらず、G成分は析出していない。さらにNo.4にCp₂NiをNiにして3%添加し、1400°Cで焼成した試料の(002)回折線をTS成分と未変化成分に分離し、その面積比からTS成分の割合を算出したところ約60%であった。ところが添加したCp₂Ni中の全ての炭素原子がそのまま炭素中に残存したとしても全炭素中の約6%であり、Cp₂Ni中の炭素がTS成分に変化したとみるのは妥当でない。Niを除去したCp₂Niの分解物はほとんどTS成分に変化しないし、またTS成分析出の触媒としても作用していない(図2-26)。高温X線回折からみて触媒効果のまだみられない300°CにおいてもCp₂Niを添加した炭素中にすでにNi金属の回折線がみられる。したがって、TS成分の析出はCp₂Niそれ自体ではなく、Cp₂Niから生じた極微細なNi金属に帰因しているものと考えられる。易黒鉛化性炭素にCp₂Niを添加すると、比較的低い焼成温度で普通の乱層構造成分(TN成分)の析出量が增大するが、TS成分は析出しない。したがって、TS成分が析出するためには極微細なNi金属と難黒鉛化性炭素とが必要な条件であることがわかる。TS成分の析出機構については本章第4節で検討した。

参 考 文 献

- 1) P. L. Jackson and J. M. Morioram, *Nature*, **218** 83 (1968).
- 2) E. Fitzer and B. Kegel, *Carbon*, **6** 433 (1968).
- 3) 石川, 吉沢, *工化*, **66** 929 (1963).
- 4) 呂成辰“防錆メッキと化学メッキ”日刊工業新聞社(1967). p.305.
- 5) F. Cordes, *Chem. Ber.*, **95** 3084 (1962).
- 6) G. Wilkinson, P. L. Powson and F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **76** 1970 (1954).

第2節 ニッケロセンの触媒黒鉛化におよぼすフェノール樹脂炭の前処理の影響

1. 目的

TS成分はフェノール樹脂炭(ガラス状炭素)にニッケロセンを添加した場合にもっとも大量に析出し、従来の炭素質にはみられなかった高い熱安定性を示す成分である。このため、炭素質の多様化という観点からみれば第2編第1章に述べた目的によく合致する新炭素材料であり、さらにTS成分の析出条件について検討することが必要とおもわれる。

触媒黒鉛化現象が使用する炭素質の種類によって大きく影響されるという事実から、第2節では

フェノール樹脂炭を種々の条件下で前処理し、これにニッケロセンを添加焼成して析出成分のX線パラメーターとの関係について検討した。

2. 実験

前節で使用したフェノール樹脂に窒素を吹き込みながら500°Cで30分間炭化し、ついで100メッシュ以下に粉碎した。えられた粉末を600~1800°C間の200°C間隔でそれぞれ1時間熱処理し、試料とした。Cp₂Niをこれまでと同じ方法で10% (Niにして約3.3%)、炭素粉末に添加した。これらの試料を1200, 1400, 1600°Cの各温度で5時間処理し、X線回折に供した。

一方、フェノール樹脂を熱硬化させると三次元網目構造が発達する。この影響を検討するため上記のフェノール樹脂を100°Cで最長100時間まで熱硬化処理した。これら試料にCp₂Niを前節の方法で10%添加し、1400°Cで1時間焼成した。

3. 結果

まずフェノール樹脂の熱硬化の影響であるが、硬化時間に関係なく、Cp₂Ni添加フェノール樹脂炭中に析出するTS成分はいずれもほぼ同じX線パラメーターを示した。例えば100時間硬化処理した炭素中に析出したTS成分のd₀₀₂は3.414 Å, Lc₍₀₀₂₎は84 Åであり、熱硬化しない樹脂を原料とする炭素を用いたときのそれはd₀₀₂: 3.41 Å, Lc₍₀₀₂₎は90 Åであった。

つぎに前処理温度にともなうフェノール樹脂炭のX線パラメーターの変化を図2-28に示した。なおフェノール樹脂炭の低温処理物のように非常にブロードな回折線は図2-1で示したように学振法による測定では精度が低い。そこで図2-28だけは図2-1で示した(2)のようにベースラインを引き求めた値である。前処理温度の上昇につれてd₀₀₂は減少し、Lc₍₀₀₂₎は増大するが、1400~1600°C間での変化が大きい。600°C処理試料は(002)回折線が明確でなく測定不可能であった。

つぎに1例として種々の前処理温度の炭素粉末にCp₂Niを添加し、添加後1600°Cで処理した場合の(002)回折線を図2-29に示した。前処理温度がほぼ1200~1400°Cの範囲以下では差がないが、それ以上になるとTS成分の(002)回折線は徐々に鋭くなりながら高角側へと移行している。図2-29に示した結果を前処理温度とX線パラメーターの関係として図2-30に示した。全体的にみると1200~1400°Cの範囲以上の前処理温度においてd₀₀₂の値は減少し、Lc₍₀₀₂₎の値は増大し

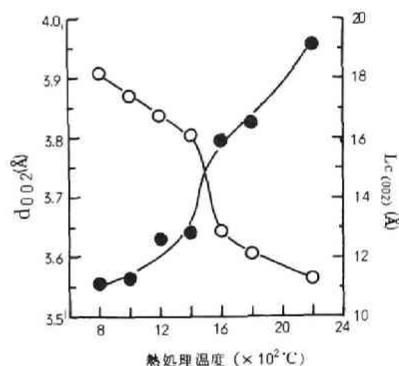


図2-28. 熱処理温度によるフェノール樹脂のX線パラメーターの変化
(○: d₀₀₂, ●: Lc₍₀₀₂₎)

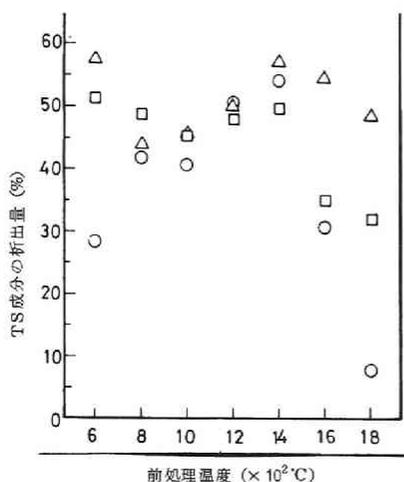


図 2-31. フェノール樹脂炭の前処理温度と TS 成分の析出量

添加後の処理温度：○：1200°C
□：1400°C
△：1600°C

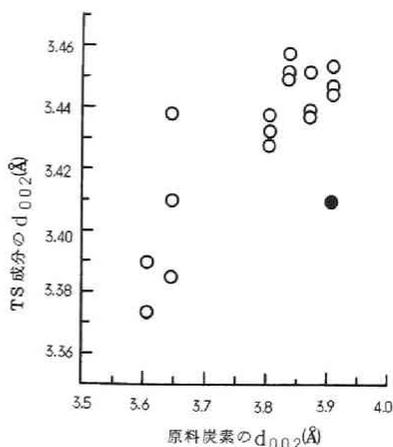


図 2-32. 原料炭素と析出 TS 成分の d_{002} の関係

(○：Cp₂Ni，●：Si)

の小さな、 $L_{c(002)}$ の大きな原料炭素中には d_{002} の小さな $L_{c(002)}$ の大きな TS 成分が析出する。具体的には d_{002} が 3.6 \AA 程度の原料炭中には 3.37 \AA 程度の TS 成分が、 3.9 \AA のものからは 3.46 \AA 程度の TS 成分が析出した。一方、 $L_{c(002)}$ が 10 \AA の原料炭中には 80 \AA 、 17 \AA の原料中には 140 \AA の TS 成分が析出した。 d_{002} が 3.6 や 3.9 \AA 、あるいは $L_{c(002)}$ が 10 \AA や 17 \AA という値をもつ構造を層構造とみなしてよいかどうかは多分に問題である。しかし、析出 TS 成分はその X 線パラメーターの値からみて層構造を考慮してよいであろう。したがって極微細な Ni 金属の作用は層構造を乱している結晶子周辺部分の炭素を整理して、層構造をもたらす作用と考えることもできる。

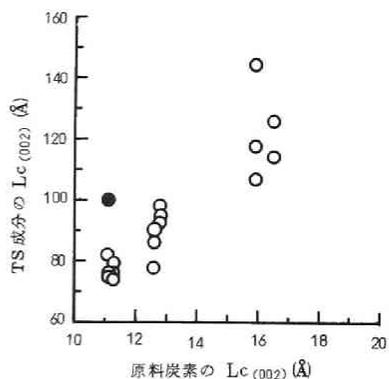


図 2-33. 原料炭素と析出 TS 成分の $L_{c(002)}$ の関係

(○：Cp₂Ni，●：Si)

また図中の黒丸印は前章第 2 節の Si の場合の結果である。原料炭素には 800°C で処理したフェノール樹脂炭の値を、析出 TS 成分は Si 添加フェノール樹脂炭を 2200°C で処理したときの TS 成分の値を用いた。Cp₂Ni を用いた場合と比較して原料炭素の d_{002} 値が大きいの析出 TS 成分の d_{002} 値は小さく、逆に $L_{c(002)}$ では原料炭素の値が小さいのに析出 TS 成分の値は大きい。Cp₂Ni 添加による触媒効果が 1000°C からあらわれるのにたいし、Si では 2200°C である。したがって、 800°C で焼成した原料炭素も 2200°C までの昇温過程でかなりの構造変化をとまらう。このことが Si が Cp₂Ni の場合の関係に合致しない原因と考えられる。

第3節 木炭の多相黒鉛化

1. 目的

触媒黒鉛化現象の大きな特色の1つはそれが多相黒鉛化を示すことである。木炭は熱硬化性の樹脂炭とともに触媒を添加しなくても多相黒鉛化を示す典型的な炭素質である^{1,2)}。しかし、その多相黒鉛化の開始温度は1800°Cで、フェノール樹脂炭の2800°C^{3,4)}に比較して約1000°Cも低い。したがって触媒を用いた多相黒鉛化と比較検討するには木炭は都合のよい炭素質である。ところが、木炭の多相黒鉛化の原因は明らかでなく、原因の1つとして木炭の原料である木材の不均一性（セルロース、リグニン、樹脂などの幾つかの成分から構成されている）が考えられる。そこで、まず本節では木炭の多相黒鉛化の原因が木材の不均一性にあるか否かを明白にするため、木材中の各成分を1つ1つ除去していき、その結果あらわれる黒鉛化性の変化から上述の可能性について検討した。

2. 実験

試料の作成方法を図2-34に示した。原料にはアラスカヒノキをカンナで薄くけずったもの（試料Na 1）を使用した。まず原料中の樹脂成分を除去するため約40gのアラスカヒノキにベンゼン-メタノール（2:1）混合溶液750ccを加え、100時間還流したのち、数回水洗を行った（Na 2）。つづいてTAPPI法⁵⁾にしたがって塩素

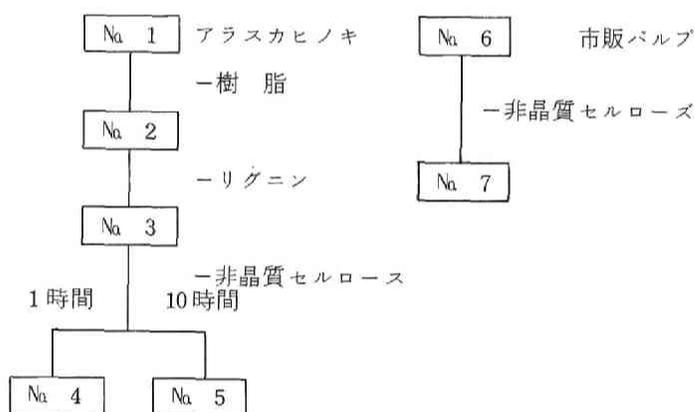


図2-34. 試料の作成方法

処理、エタノールアミン抽出を繰り返して木材中のリグニンを除去した（Na 3）。その後さらに非晶質セルロースを除去するため、リグニン除去試料約4gに3規定の塩酸1ℓを加え、1時間（Na 4）および10時間（Na 5）それぞれ煮沸を行ない、最後に2規定のアンモニア溶液で洗浄した。以後これらの試料を図中のNa 1～5の各記号で表示することにする。樹脂成分の抽出量は極くわずかである。一方、その他の成分の収率は樹脂成分抽出後のNa 2にたいし、Na 3は56%、Na 4は36%、そしてNa 5は25%であった。また比較のために市販の工業用バルブ（Na 6）（処理順序からすればNa 3に相当する）およびその硝酸処理物（Na 7）についても検討した。硝酸処理も塩酸処理と同様に非常質セルロースの除去を目的としたもので、10%硝酸で6時間煮沸した。収率は約50%であった。

上述のように作成した試料を窒素気流中で5°C/分で800°Cまで加熱処理した。炭化後の収率はNa 1, 2, 7が約20%, Na 3, 4, 5, 6は約15%であった。ついでこれら炭化物を窒素またはアルゴン中で3000°C以下の各温度で処理し、学振法に準じてX線回折をおこなった。

3. 結果

セルロースの結晶化度の測定法は提案されているが⁶⁾、本実験では各試料間の相対的差異だけを比較する意味から、単にその回折線図形だけを図2-35に示した。原料木材は樹脂およびリグニン除去を行なってもその回折線図形はほとんど変化しないが、塩酸で処理することによって22°(2θ, CuKα)付近のピークが大きくなり、結晶化度の向上したことがわかる。しかしこの結晶化度も工業用パルプおよびその硝酸処理物に比較すればかなり低い。

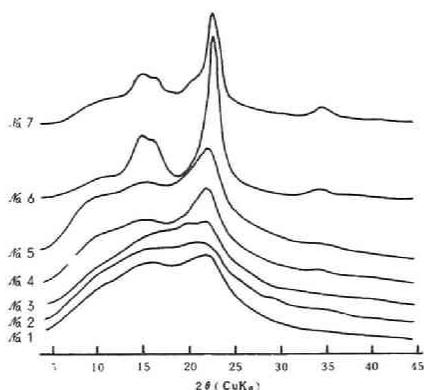


図2-35. 炭素原料のX線回折図形

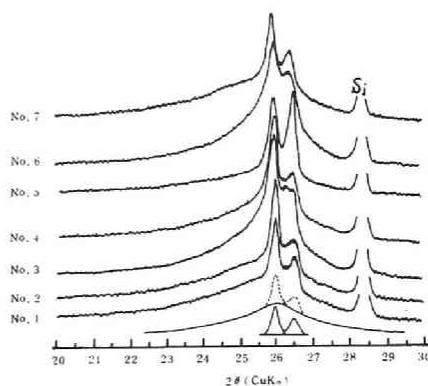


図2-36. 3000°C処理炭素の(002)回折線

3000°Cで処理した各試料の(002)回折線図形を図2-36に示した。いずれの試料も従来報告されているような複合図形を示した^{1,2)}。したがって、図中のNo. 1の例で示したように26.0°(2θ)付近と26.5°(2θ)付近のすどいピークとその残りの幅広い回折線の3つの対称成分に分離した。その結果、木炭中に析出する26°付近の成分は処理温度が上昇しても回折角が変化せず、その上、乱層構造であるので、前節まで述べたTS成分とみてよいだろう。たゞ前節までのTS成分に比べると $L_c(002)$ の値が著しく大きく、500Å以上を示す。図2-36で26.5°の成分および残りの成分はこれまでと同じようにG, A

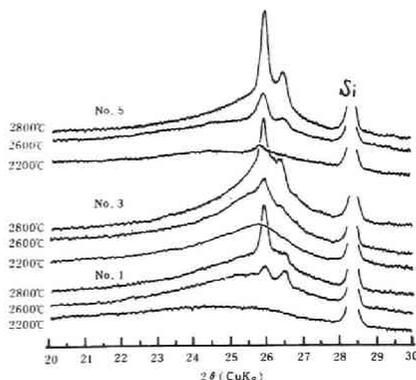


図2-37. 熱処理温度によるNa 1, 3, 5炭素の(002)回折線の変化

成分とそれぞれよぶことにする。この図からNa 5は他試料に比べてG成分の割合が比較的大きく、またNa 3, 6は他試料よりもA成分の成長の大きいことがわかる。残りのNa 1, 2, 4, 7はよく類似している。

そこでNa 1, 3, 5の処理温度にともなう(002)回折線の変化を図2-37に示した。図2-36の3000°C処理試料の回折線からも予測されるように、Na 3のA成分はすでに2200°Cにおいて他試料より若干大きな成長を示し、これにたいし、Na 5のG成分の割合は2800°Cで他試料より大きいようにおもわれる。こうした分離に際しては特にA成分のとり方に問題があり、したがってA成分のX線パラメーターおよびG, TS成分の存在量などのバラッキはまぬがれなかった。しかしG, TS成分は比較的すどいピークを示すので、これら成分の d_{002} についてはA成分のとり方による影響は比較的小さかった。図2-38, 図2-39に各試料の処理温度にともなう d_{002} の変化を示し

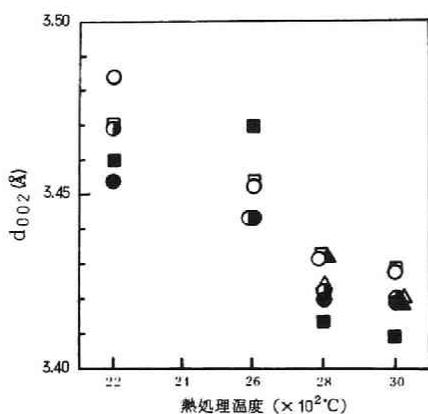


図2-38. 熱処理温度によるA成分の d_{002} の変化

○: Na 1, ◐: Na 2, ●: Na 3
◑: Na 4, ■: Na 5, △: Na 6
▲: Na 7

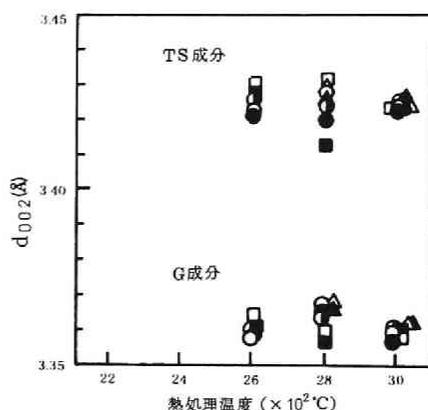


図2-39. 熱処理温度によるG, TS成分の d_{002} の変化

○: Na 1, ◐: Na 2, ●: Na 3
◑: Na 4, ■: Na 5, △: Na 6
▲: Na 7

た。分離した成分の中で図2-39のG, TS成分はいずれの試料もそれぞれ3.36₀, 3.42₅ Å付近の値を示し、ほぼ一定である。これにたいし、図2-38のA成分の d_{002} は試料によって比較的大きな差異がみとめられるが、これらの値と図2-38の結晶化度との相関性は明白でない。

回折線図形を分離し、その積分強度比から求めたG, TS成分の割合を図2-40に示した。Na 5の3000°C処理試料のそれが13%と大きい以外、他の試料間の差異は極めて小さい。一方、TS成分においては試料間の差はG成分のそれよりも大きい、こゝでも図2-35に示した結晶化度との相関性を見出すことはできなかった。

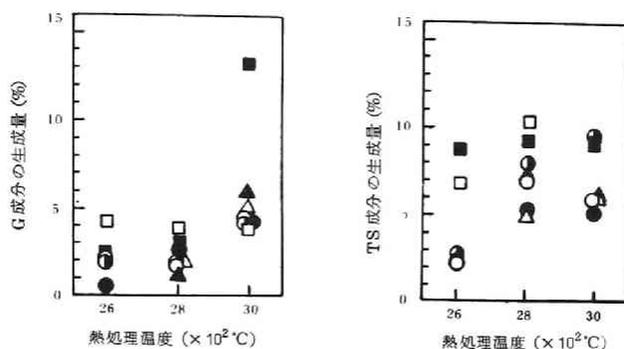


図 2-40. 熱処理温度による G, TS 成分の生成量の変化

○: No. 1, ●: No. 2, ●: No. 3, □: No. 4
 ■: No. 5, △: No. 6, ▲: No. 7

4. 考 察

木材からリグニンを除き、セルロース部分の残っている No. 3, 6 の試料は炭化前の回折線図形がかなり異なっているにもかかわらず、ともに A 成分が他試料のそれに比べて多いようにおもわれる。その他にも各試料間の黒鉛化性に若干の差異がみとめられた。しかしこれらの差は炭化前の試料間の差に比べれば著しく小さく、しかも原料の結晶化度とえられる炭素質の黒鉛化性との間の相関性も明白でなかった。したがって、回折線図形の分離にともなう不正確さを考慮しても、木炭の多相黒鉛化の原因を木材組織の不均一性、すなわち木材を構成する各成分間の黒鉛化性の差異によるものとするのは妥当とおもわれぬ。木材およびその処理物の炭化に際しては、CO や CO₂ の発生で基本的な単位構造が壊され、収率も 20% 以下と小さい。このことが炭化前の細かい構造や組織の差が炭化後まで有効な構造上の差として残りにくい有力な原因の 1 つと考えられる。したがって木炭の多相黒鉛化はその本質的な構造に依存するとみてよいだろう。

現在までのところ、木炭やフェノール樹脂炭のような難黒鉛化性の炭素が触媒なしでも多相黒鉛化を示す原因については不明な点が多い。しかし、炭素質を高圧下で熱処理すると、易難いずれの黒鉛化性の炭素質も 1500°C 程度の低い温度から多相黒鉛化現象を示す。この試料を偏光顕微鏡で観察すると炭素粒子の接点から黒鉛化の進行していることがわかる⁷⁾。また難黒鉛化性の炭素質を摩砕すると多相黒鉛化のあらわれる温度が低下し、かつまた顕著になる現象も報告されている⁸⁾。フェノール樹脂炭の構造は小さな結晶子が不規則に配置され⁹⁾、その間が架橋結合によってむすばれているため、熱処理によっても結晶子の再配列や成長がしにくいと考えられている。これらのことからみて、熱処理によって難黒鉛化性炭素中に熱応力が発生すると、ある点に応力集中がおこる。そしてこの応力がある限度以上になると、この部分（高圧下の黒鉛化の際にみられる炭素粒子の接点に相当）で黒鉛化が急速に進み、多相黒鉛化現象を呈するものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 野田, 稲垣, 藤沢, 工化., **64** 1370 (1961).
- 2) 稲垣, 神谷, 炭素, **16** 66, 76 (1971).
- 3) K. Kobayashi, S. Sugawara, S. Toyoda and H. Honda, Carbon, **6** 359 (1968).
- 4) H. Honda, K. Kobayashi and S. Sugawara, Carbon, **6** 517 (1968).
- 5) F. E. Brauns, "The chemistry of lignin" Academic Press, (1952) p94.
- 6) 万木, 紙パ技協誌, **14** 835 (1960).
- 7) K. Kamiya, M. Inagaki and T. Noda, Carbon, **9** 287 (1971).
- 8) 小林, 白石, 真田, 学振資料 117-111-A-1.
- 9) G. M. Jenkins and K. Kawamura, Nature, **231** 176 (1971).

第 4 節 ニッケルによる木炭の触媒黒鉛化

1. 目 的

前節で示したように, 木炭の多相黒鉛化は木材組織の不均一性によるものではなく, より本質的な構造に依存している。そこで本節では炭素質試料として木炭を用い, 無添加およびこれに 2 種の方法で Ni を添加した試料を焼成し, その際析出する成分の X 線パラメーターの比較検討から触媒黒鉛化によって析出する成分の X 線の特徴を明らかにすることを目的とした。さらに, 第 1 ~ 4 節までの結果を総合して触媒黒鉛化機構について論じた。

2. 実 験

市販のバルブを窒素中, 800°C で熱処理し, 100 メッシュ以下に粉碎した。この段階の炭化収率は 17% であった。この試料を用いて次の 2 つの実験を行なった。

2・1 上記の炭素粉末に Ni 金属粉末 (<325 メッシュ) および Cp_2Ni を第 2 節で述べた方法で添加した。添加量は Cp_2Ni で 15%, Ni に換算して 5% である。この試料を窒素中 3000°C 以下の各温度で熱処理した。所定温度までの昇温速度は約 100°C/分, 保持時間は 3000°C の 5 分を除き, いずれも 10 分間とした。

2・2 高温処理した木炭にたいする Cp_2Ni の添加効果および木炭中に析出した TS 成分のその後の高温処理による影響を検討した。上記の 800°C 処理木炭を窒素中約 100°C/分の昇温速度で 3000°C まで加熱, そのまゝ 5 分間保持して多相構造を有する木炭を作成した。この試料に Cp_2Ni を 15% 添加し, 1000°C で 1 時間焼成した。逆に 800°C 処理木炭に Cp_2Ni を Ni にして 5% 添加して 1000°C で 1 時間焼成したのち, 3000°C で 5 分間処理した。昇温速度はいずれも 100°C/分である。

3. 結果

3・1 実験2・1の方法で熱処理したNi粉末添加, Cp₂Ni添加および無添加の木炭の1200°C, 10分および3000°C, 5分処理試料の(002)回折線を図2-41に示した。1200°C焼成試料についてみると, Cp₂Niを添加した試料中に26.0°(2θ)付近に, またNi粉末を添加した試料中には26.5°付近に回折線があらわれる。3000°Cで処理した無添加の試料にも26.0°, 26.5°付近に鋭い2つの回折線がみられる。Ni粉末添加試料は無添加の場合の回折線に近い。Cp₂Niを添加した試料にも26.0° 26.5°付近に2つの回折線があらわれるが, 前の2つの試料と比較すると26.0°の回折線の幅は広く, 26.5°の回折強度は著しく弱い。これらの複合図形は対称な各成分に分離し, (図2-36に分離例を示した) その各々の成分についてX線パラメーターを測定した。

さて, えられたd₀₀₂と処理温度の関係を図2-42に示した。また第2節で述べたフェノール樹脂炭にCp₂Niを添加したときの値も図中に合せて示した。Cp₂Ni添加木炭中に析出した26.0°付近の乱層構造成分は処理温度に関係なく, 3.42Å前後の値を示した。無添加, Ni粉末添加木炭中に析出した乱層構造成分もd₀₀₂は3.42~3.43Åで処理温度に関係なく一定であった。したがって前述したCp₂Ni添加フェノール樹脂炭中に析出したTS成分と同じように, 木炭中に析出した成分もTS成分とみてよいだろう。これにたいし, 1200°C以上で焼成したNi粉末添加木炭, 2400°C以上で焼成した無添加木炭中に析出した成分はd₀₀₂:3.35~3.36Åを示す黒鉛構造成分(G成分)である。G, TS成分を分離した残りの幅広いA成分は処理温度の上昇につれてその

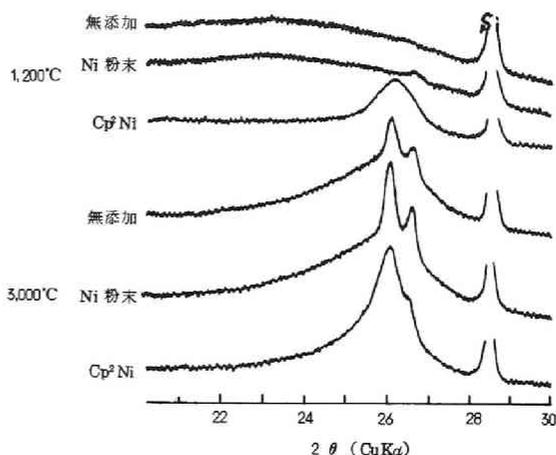


図2-41. 無添加, Ni粉末添加, Cp₂Ni添加木炭の(002)回折線

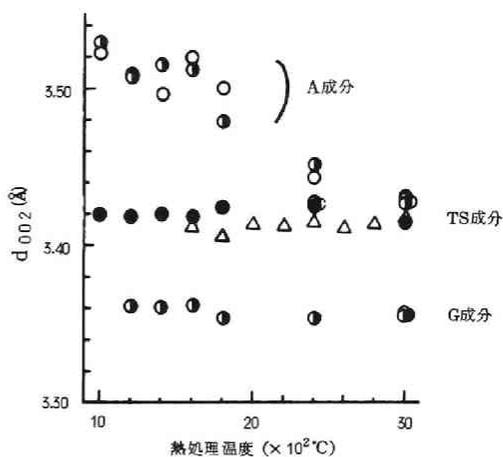


図2-42. 無添加, Ni粉末添加, Cp₂Ni添加木炭, Cp₂Ni添加フェノール樹脂炭のd₀₀₂の変化
(○:無添加, ●:Ni粉末, ●:Cp₂Ni)
(△:Cp₂Ni添加フェノール樹脂炭)

d_{002} が徐々に減少する。

図 2-43 に $L_c(002)$ 値を示した。1000 Å 以上の値はその測定精度からみて $>1000 \text{ \AA}$ とした。Cp₂Ni 添加木炭中に析出した TS 成分の d_{002} 値と、Ni 粉末添加または無添加木炭中に析出した TS 成分の d_{002} はほぼ同じ値であったが、 $L_c(002)$ 値では前者の成分が 80~100 Å なのに対し、後者は 500 Å 以上の値を示している。Cp₂Ni を添加したフェノール樹脂炭中に析出した TS 成分は約 100 Å であった。

小林らが示した各種樹脂炭の d_{002} ~ $L_c(002)$ の関係図¹⁾上に本実験で析出した成分の値をプロットしたのが図 2-44 である。図中に易黒鉛化性炭素の変化を破線で示した。それによると処理温度の上昇につれて最初は d_{002} の減少が大きく、ついで $L_c(002)$ の増加が大きくなり、

$L_c(002)$:100 Å, d_{002} :3.415 Å 程度になる。その後さらに処理温度を上げると連続的に d_{002} は減少し、 $L_c(002)$ は増大する。これに対し、難黒鉛化性炭素の X 線パラメーターの変化は横線の入った円で示したように変る。すなわち、比較的低い温度域では易黒鉛化性炭素と同様に変化し、 d_{002} :3.41~3.42 Å, $L_c(002)$:約 40 Å 程度になる。さらに処理温度を上昇させると易黒鉛化性炭素のように連続的には変化せず、多相黒鉛化現象がみられるようになる。図示したように、炭素中に新たに TS 成分 (d_{00} :3.41~3.42 Å, $L_c(002)$:約 300 Å) と G 成分 (d_{002} :3.354 Å, $L_c(002)$:約 500 Å) が析出する。その後、処理温度を上昇させると各成分の X 線パラメーターは変化せず、量的に G 成分が増加する。これにたいし、Cp₂Ni 添加によって生じた TS 成分は易黒鉛化性炭素の X 線パラメーターが急に変化する位置 (d_{002} :3.41~3.42 Å, $L_c(002)$:100 Å) 近くにある。

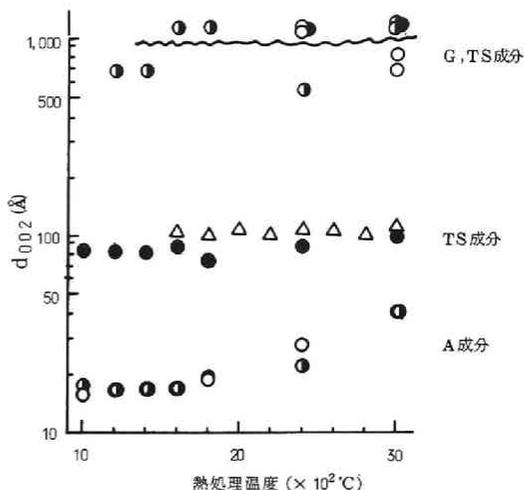


図 2-43. 無添加, Ni 粉末, Cp₂Ni 添加木炭, Cp₂Ni 添加フェノール樹脂炭の $L_c(002)$ の変化
(○:無添加, ●:Ni 粉末, ●:Cp₂Ni)
(△:Cp₂Ni 添加フェノール樹脂炭)

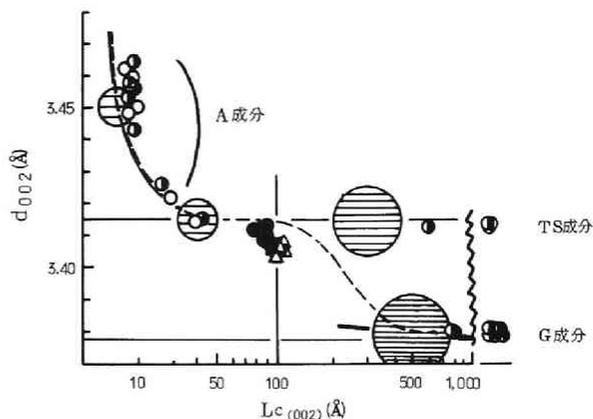


図 2-44. 各析出成分の $L_c(002)$ ~ d_{002} の関係
○:無添加木炭, ●:Ni 粉末添加木炭
●:Cp₂Ni 添加木炭
△:Cp₂Ni 添加フェノール樹脂炭

3・2 図2-45は木炭の処理条件とCp₂Ni添加の影響の関係を示している。この結果から、3000°Cで処理した多相構造をもつ木炭はその後、Cp₂Niを添加して焼成しても触媒効果はほとんどみられず、逆にCp₂Niを添加した木炭(800°C処理)を1000°Cで焼成するとTS成分が析出するが、その後3000°Cで処理してもその回折線はほとんど変化しないことがわかる。

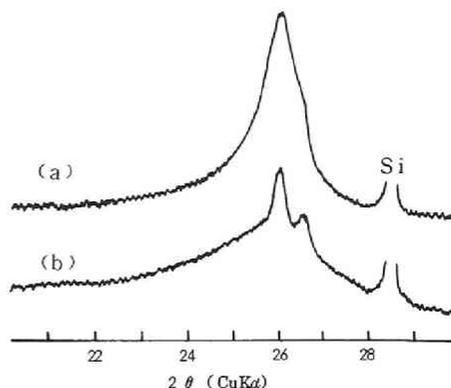


図2-45. Cp₂Ni添加木炭の(002)回折線

- (a) Cp₂Ni添加木炭を1000°Cで焼成、ついで3000°Cで焼成。
 (b) 3000°C焼成木炭にCp₂Niを添加後、1000°Cで焼成。

4. 考察

本節および前節までの結果からNiの触媒黒鉛化機構について検討した。

これまでもNi金属粉末を用いた触媒黒鉛化に関する実験は多く、いずれの場合もG成分の析出がみとめられている²⁾。本実験でもNi粉末を用いた場合にはG成分の析出がみとめられた。第1節の図2-21(a)、図2-25よりみて、G成分の析出には粒径の大きなNi粒子の存在が必要なことは明らかである。NiによるG成分の析出機構は融体説によるとされており、それによると、結晶性の低い炭素(A成分)がNi融体中に溶け込んで飽和に達すると、自由エンタルピーの差により、安定なG成分の型で等温析出するというものである³⁾。しかし第1節および本節ではNi金属の融点1450°C⁴⁾、Ni-C系の共融点1314°C⁴⁾よりも低い温度でもG成分が析出している。また図2-27に示した高温X線回折によれば触媒効果のみられる1360°CにおいてもNi金属の回折線がみとめられた。さらにNi金属固体中への炭素の溶解度がかなり大きいところからみて⁴⁾、G成分は固体状態のNi金属を径由しても上述の機構で等温析出すると考えられる。

木炭にCp₂Niを添加した場合にはフェノール樹脂炭にCp₂Niを添加した場合に析出したTS成分とほぼ同じX線パラメーターをもつ成分が析出した。Cp₂Niを添加した試料中に極微小なNi金属が均一分散することはすでに図2-25で示した。そこで第1節から本節までの結果にもとづいて、Cp₂Ni添加によるTS成分の析出機構について検討した。

まず、第2章第1節で述べた従来の触媒機構によるTS成分析出の可能性について検討した。

融体機構、炭化物機構またはその中間の機構のいずれにおいても析出成分はこれまでG成分である。またこれらの機構では原料炭素の構造が完全に分解された後に析出するため、原料炭素の構造の差が析出炭素に影響を与えるとは考えにくい。ところが本実験でCp₂Niを添加した場合、易黒鉛化性炭素中にはTN成分が、難黒鉛化性炭素中にはTS成分が析出すること、図2-32、2-33

に示したように析出成分と原料炭素のX線パラメーターが相関性を示すことなどからも明らかのように、析出TS成分は原料炭素の構造の履歴をつよく受けついでいる。したがって、従来の触媒機構ではTS成分の析出を説明することはできない。Baranieckiらは融体機構に属するFe粉末を用いたときに、Fe粉末の粒径が小さくなるにつれて析出するG成分のsizeも小さくなることを報告している⁵⁾。したがって、本実験の Cp_2Ni 添加の場合のように、Ni粒子が極度に微小化した場合にはG成分のわかりにTS成分が析出することも1つの可能性として考えられる。しかしこの場合でも、融体説にしたがうとすれば、原料炭素の履歴は残らないはずである。

そこで考えられるのは前章で述べたSiの作用と同じように、Niが活性炭素（架橋結合炭素のように黒鉛化の進行を妨害している炭素）を切断するという機構である。野田らは空气中（1気圧～ 10^{-2} 気圧）で黒鉛化を行なうと酸素によって活性炭素が切断されるために黒鉛化の活性化エネルギーが低下することを報告している⁶⁾。しかし Cp_2Ni を用いることによってNi金属を極微小に、また均一分散させたとしても、酸素と同様の効果を示すことはむずかしい。Niが酸素と同様の効果を示すためにはNiが蒸気となることが必要とおもわれる。Ni金属の蒸気圧は $1979^{\circ}C$ で5 mmHg、 $1810^{\circ}C$ で1 mmHgである⁷⁾。1400～1500 $^{\circ}C$ でもNiの蒸気圧は $10^{-2}\sim 10^{-3}$ mmHg程度であるので、この温度域ではNi蒸気による架橋結合の切断効果を考えてよいであろう。Niの触媒効果のあらわれる1000 $^{\circ}C$ におけるNiの蒸気圧は明らかでないが、Ni粒子が極微小化すると、その蒸気圧が増大することは十分に考えられる。

こうした機構によってTS成分が析出するとするならば、TS成分に前述した原料炭素の履歴が残ることは当然である。また木炭（800 $^{\circ}C$ 処理）とフェノール樹脂炭（1200～1400 $^{\circ}C$ の範囲以下の処理）中に析出したTS成分のX線パラメーターにほとんど差のない現象は炭素質の履歴を受けついでいないのではなく、図2-32で示したように、この程度で処理した難黒鉛化性炭素はその構造にほとんど差がないためである。

Siを使用した場合にも難黒鉛化性炭素中にTS成分が析出した現象との関連からみても、 Cp_2Ni を添加した場合の触媒黒鉛化機構をそのNi蒸気による架橋結合の切断とみるのが妥当のようにおもわれる。たゞし、 Cp_2Ni の場合と異なってSiの触媒効果のみられる温度は2200 $^{\circ}C$ 以上と高いため、昇温過程で800 $^{\circ}C$ 処理原料炭素の構造が変化すると考えられる。したがって、結果的には、両者の間には原料炭素の履歴の残り方に差がみられるのであろう。

さらにFeの触媒作用で、処理温度を高くすると難黒鉛化性炭素中にTS成分とおもわれる乱層構造成分が極くわずかに析出した現象も、温度上昇によるFe蒸気圧の増大とみれば説明しやすい。

参 考 文 献

- 1) K. Kobayashi, S. Sugawara, S. Toyoda and H. Honda, Carbon, 6 359 (1968).
- 2) 例えばW. Weisweiler, High Temp.-High Press, 2 187 (1970).

- 3) E. Fitzer and B. Kegel, Carbon, 6 433 (1968)
- 4) T. Y. Kosolapova, "Carbides" Plenum Press, (New York-London) (1971) p 178.
- 5) C. Baraniecki, P. H. Pinckbeck and F. B. Pickering, Carbon, 7 213 (1969).
- 6) T. Noda and M. Inagaki, Carbon, 2 127 (1964).
- 7) 日本化学会編 “化学便覧, 基礎編II” 丸善(1966) p 557.

第5節 第3章のまとめ

Ni 金属を用いて, その添加方法および炭素質の種類が触媒黒鉛化におよぼす影響, さらにNiの触媒黒鉛化機構について検討した。

Ni を用いた触媒黒鉛化効果としては黒鉛構造成分 (G成分) の析出, 易黒鉛化性炭素と同じ挙動を示す乱層構造成分 (TN成分) の析出のほか, 熱的に安定な乱層構造成分 (TS成分) の析出の3種がある。析出する炭素成分の種類はNiの添加方法 (実際にはNi金属粒子の大きさ) と用いる炭素質の種類 (黒鉛化性の差) によって決定され, G成分はNi金属粉末のように比較的大きい粒径のNiを添加した全ての炭素質中で析出する。しかしその析出量は黒鉛化性の低い炭素質ほど多かった。TN成分はニッケロセン (Cp_2Ni) を用いて, 極微小なNi金属を均一分散させた易黒鉛化性炭素において1200~1400°Cで析出した。またこれまで触媒黒鉛化によってその析出が明確に知られていなかったTS成分は難黒鉛化性炭素 (特にフェノール樹脂炭) に Cp_2Ni を用いて極微小なNi金属を均一分散させた場合に析出した。析出は1200~1800°C間でみられたが, その後, 1000°Cでも析出することが明らかとなった。また析出TS成分は2850°Cで熱処理しても1000°CにおけるX線パラメーターが全く変化しなかった。

TS成分の析出条件をより詳細に検討するため, 炭素質として種々の前処理をほどこしたフェノール樹脂炭を使用した。その結果, フェノール樹脂炭の d_{002} や $Lc_{(002)}$ の大きさに比例したTS成分が析出し, TS成分が原料炭素の履歴を受けつことが明らかになった。

Niの触媒黒鉛化機構を明らかにするため, 木炭を用いて多相黒鉛化現象の面から検討した。まず木炭の多相黒鉛化がその原料である木材の組織の不均一性に依存するものではないことを明らかにした。ついでNi金属粉末によるG成分の析出のためには, Niは必ずしも熔融状態にある必要はなく, 固体状態でもG成分が析出することを示した。

従来の触媒黒鉛化機構による析出炭素は原料炭素の構造の履歴を残さない。したがって, TS成分の析出には新しい機構を考える必要がある。この機構についてはまだ断定はしにくい, Siの場合もTS成分が析出することとの関連から, NiによるTS成分の析出もNi蒸気による架橋結合炭素の切断, 除去を考えるのが, 現状においてはもっとも妥当とおもわれる。

第4章 コバルト酸化物上での一酸化炭素からの析出炭素

第1節 析出炭素の性状

1. 目的

乱層構造でありながら高い熱安定性を示すTS成分はSi金属や極微小なNi金属の触媒作用によって析出する。遷移金属上にCOガスを通すと遷移金属の炭化物が生成し、この炭化物を径由して炭素の析出が行なわれるにもかかわらず、析出炭素は黒鉛構造をもたないことが知られている¹⁾。したがって、こうした析出炭素はTS成分と同じように何らかの特異な性質を示す可能性が考えられる。ところで、COガスからの析出炭素については古くから多数の研究があるのに^{1~4)}、その特性、特に黒鉛化性についてはほとんど報告されていない。そこで第4章ではこの種の析出炭素について総合的な検討を加えることにした。COガスから炭素を析出させる触媒としてFe, Ni, Coの遷移金属が有効なことは以前から知られている⁵⁾。そこでまず各種の金属酸化物を用いて本文中で述べる装置(図2-46)で予備実験を行なった。その結果、500°Cで多量の析出炭素のみられるものはFe₂O₃, NiOおよびコバルト酸化物(CoOとCo₃O₄の混合物)で、V₂O₅は微量の析出がみられ、CuO, ZnO, Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, Sb₂O₃などは炭素の析出がみとめられなかった。また多量の析出炭素のみられる上記3種の酸化物を触媒とし、500°Cで析出させた炭素のX線パラメーターは表2-3の通りであり、コバルト酸化物を用いた場合の析出炭素の結晶性をもっとも高かった。そこで以後の実験ではコバルト酸化物を触媒として使用した。

表2-3. 析出炭素のX線パラメーター

触媒	d ₀₀₂ (Å)	Lc ₍₀₀₂₎ (Å)
Fe ₂ O ₃	3.39 ₇	87
NiO	3.39 ₅	77
CoO+Co ₃ O ₄	3.38 ₅	100

析出温度：500°C

2. 実験

2-1 炭素析出装置および方法

炭素析出装置の概要を図2-46に示した。まずシリカゲル中を通すことによって水分を除いたCO₂ガスを1100°Cに加熱した活性炭素中を通し、COガスに変換した。未変換のCO₂ガスは30% KOH水溶液中を通して除去し、その後再びシリカゲルで水分を除いてから反応炉に導入した。COガス含有率は約99%であった。反応炉中には市販酸化コバルト(CoOとCo₃O₄の混合物)約0.3gを底に薄くしきつめた磁製ボートを入れ、その中に炭素を析出させた。所定の析出温度に達してから10分間はN₂を流し、その後COガスに切り換えた。所定時間の析出を終ったのちは再びN₂に切り換え、常温まで冷却して試料をとり出した。図2-47に上方からみた析出状態の一例を示した。炭素はコバルト酸化物上でのみ析出するが、析出状態は一様でなかった。

析出量は析出した炭素の重量で示し、変換率は次式より求めた。

$$\text{変換率} = \frac{\text{析出炭素量} \times 100 (\%) }{\text{送入COガス中の全炭素量}(\text{g})}$$

2・2 X線回折と電子顕微鏡観察

析出炭素は塩酸溶液で洗浄し、触媒を除去してからX線回折に供した。X線回折およびパラメーターの測定は学振法にしたがった。

一方、電子顕微鏡用の試料は塩酸溶液で洗浄し、触媒を除去した析出炭素を水中で超音波を用いて分散させ、炭素蒸着膜上で乾燥させることによって作成した。

3. 結果

3・1 COガス流量と析出量の関係

コバルト酸化物粉末0.3g、温度500℃でCOガス流量を変えて4時間析出をおこなったときの析出量と変換率の関係を求めた。結果を図2-48に示した。この結果からCOガス流量として50 ml/分を以後の実験で用いることにした。

3・2 析出温度と変換率の関係

コバルト酸化物粉末0.3g、COガス流量50 ml/分、析出時間4時間における析出温度と変換率の関係を図2-49に示した。炭素の析出する温度は350℃から650℃までであり、その間、400℃および500℃に極大が、450℃に極小がみられた。最大の変換率は500℃でみられ、約22%であった。図2-49の析出温度と変換率の関係については数回実験を試みたが、いずれもほぼ同じ結果がえられ、常に450℃に変換率の極小が観察された。

3・3 反応時間と析出量の関係

COガス流量50 ml/分、反応温度500℃における反応時間と析出量の関係を図2-50に示した。析出は約30分間の誘導期間をおいて始まり、時間の経過とともに析出速度は徐々に低下するが、5時間後でもその速度に著しい低下はみられなかった。

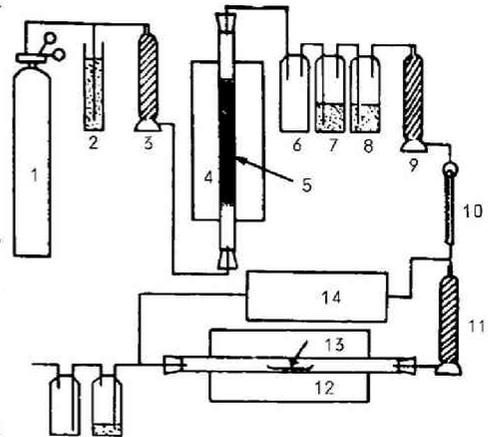


図2-46. 炭素析出実験装置

- 1: CO₂ポンプ, 2: 圧調整,
3, 9, 11: シリカゲル, 4: COガス生成炉, 5: 活性炭, 6: 逆流防止器, 7, 8: 30% KOH水溶液, 10: 流量計, 12: 反応炉
13: 磁製ポート, 14: ガス分析装置

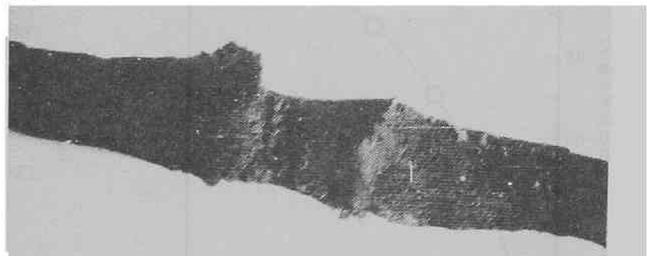


図2-47. 炭素の析出状態

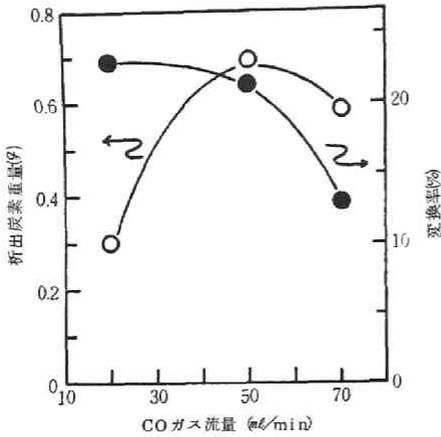


図 2-48. CO ガス流量と析出炭素量の関係
 反応温度：500°C
 反応時間：4 時間

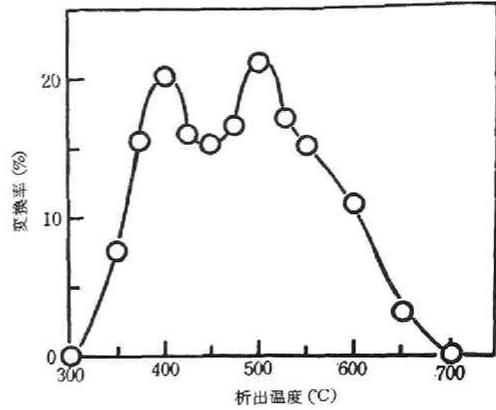


図 2-49. 析出温度と変換率の関係
 CO流量：50 ml/min
 反応時間：4 時間

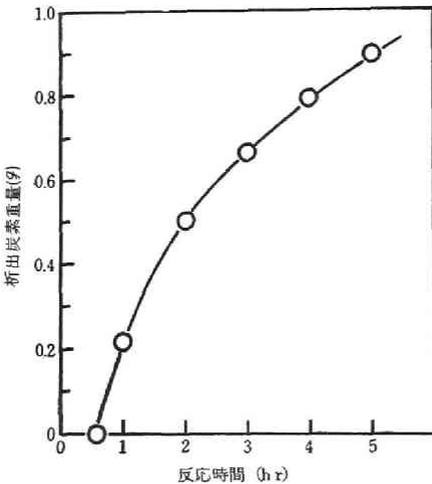


図 2-50. 反応時間と析出炭素量
 の関係
 CO流量：50 ml/min
 反応温度：500°C

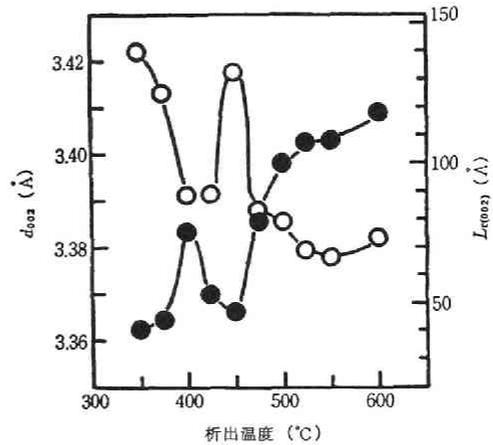


図 2-51. 析出温度と d_{002} , $L_{c(002)}$
 の関係
 ○—: d_{002} , ●—: $L_{c(002)}$

3・4 析出炭素の X線パラメーター

析出温度と析出炭素の間隔 d_{002} および結晶子の厚さ $L_{c(002)}$ の関係を図 2-51 に示した。析出温度にたいする両パラメーターの関係はほぼ対応し、 d_{002} の小さい試料ほど $L_{c(002)}$ が大きくなる。また全体としては析出温度が高くなるにつれて d_{002} は小さく、 $L_{c(002)}$ は大きくなる傾向にあるが、

図2-49で変換率の極小を示した450°Cでの析出炭素は大きな d_{002} と小さな $L_{c(002)}$ を示した。また400°C以上の温度における析出炭素からは(004)(100)(101)および(110)の回折線がみとめられた。(004)回折線から求められる面間隔と結晶子の大きさは析出温度にたいして(002)回折線からえられるそれらの値と同様の変化を示したが、絶対値としてはいずれも小さかった。図2-52に(002)および(004)回折線から求めた c_0 と $L_{c(000)}$ の値を示した。図中の易黒鉛化性炭素⁶⁾についての値と比較すると本実験でえられた試料は全般的にみて d_{002} が小さいにもかかわらず、 L_c もまた小さい点に特徴がある。

つぎに析出温度と析出炭素の d_{110} および $L_{a(110)}$ との関係を図2-53に示した。 d_{110} は450~475°C間で著しい増大がみられた。 $L_{a(110)}$ も425°Cで約70Åから析出温度の上昇につれてほぼ直線的に増大した。

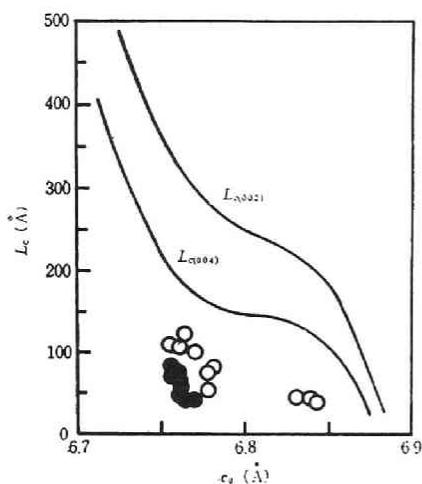


図2-52. 結晶子の大きさ L_c と格子定数 C_0 の関係
(○: $L_{c(002)}$, ●: $L_{c(004)}$)

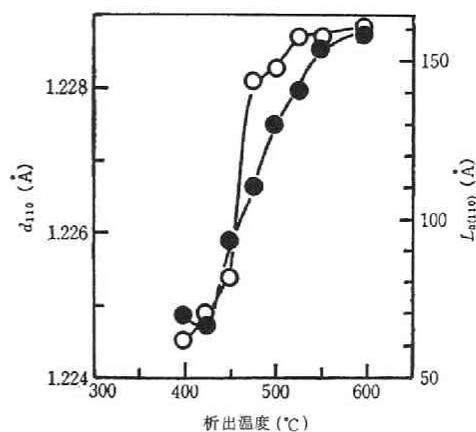


図2-53. 析出温度と d_{110} , $L_{a(110)}$ の関係
(○: d_{110} , ●: $L_{a(110)}$)

3・5 析出炭素の電子顕微鏡による観察

同一温度で析出した炭素中にも種々の形態のものがみとめられた。そこで各析出温度における代表的な炭素の電子顕微鏡写真を次に示した。

まず350~400°Cで析出した炭素は図2-54で図したように輪かく不明瞭な小粒状炭素からなり、それらが集積して一見ひも状を呈しているのが特徴的で、これ以外のものは見当らなかつた。これについて制限視野回折を行なったところ、炭素にもとづくのみられる幅広い回折線のみで、 C_0 金属の回折線はみとめられなかつた。析出温度が450°Cになると、こうした輪かく不明瞭な小粒状炭素のほか、輪かくの明瞭な小円板状または球状とおもわれる炭素(図2-55)が、これよりも大

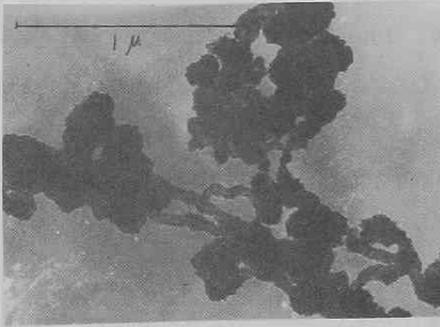


図 2-54. 350°C析出炭素

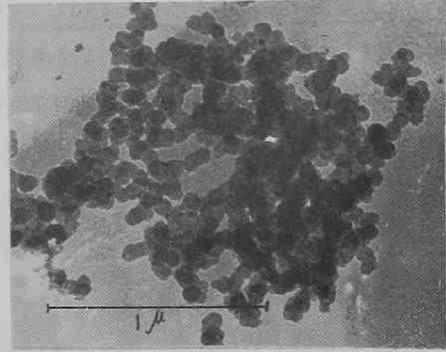


図 2-55. 450°C析出炭素

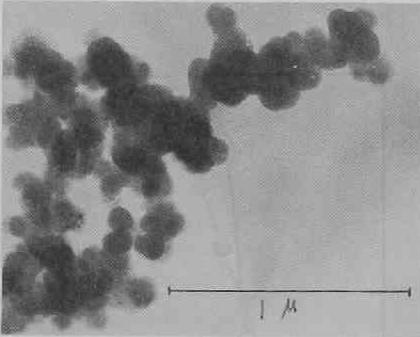


図 2-56. 450°C析出炭素

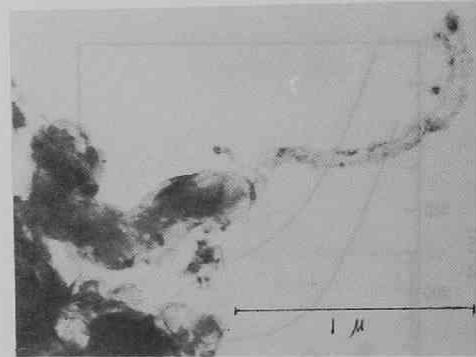


図 2-57. 500°C析出炭素

きいが輪かくのや、明瞭でない板状または球状とみられる炭素の集積した状態のもの（図 2-56）がみとめられるようになる。

500°Cで析出した炭素中には図 2-57 で示したような中空円筒状ともみられる炭素と薄膜状炭素の集積物が新たに認められるようになる。また写真中央部をはじめ、ところどころに 350°Cで観察された輪かく不明瞭な小粒状炭素に似た形態のものもみられる。

525°Cでも基本的には 500°Cと大差なく、図 2-58 に示したような太い中空フィラメント状や膜状炭素の割合が多い。550°Cではフィラメント状炭素の割合がより多く、その形態もや、変って図 2-59 の中空ラセン状フィラメントや図 2-60 の中空直線状フィラメントなどがあらわれる。これらは Ruston ら⁷⁾が Fe を触媒に用いたときに見

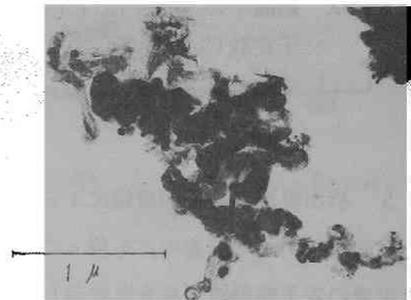


図 2-58. 525°C析出炭素

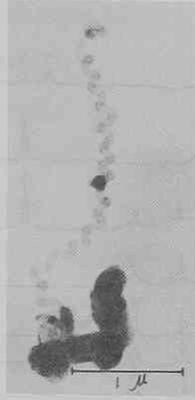


图 2-59. 550°C析出炭素



图 2-60. 550°C析出炭素

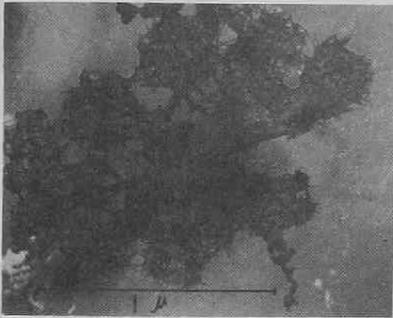


图 2-61. 600°C析出炭素

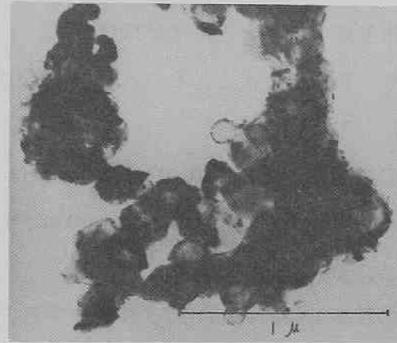


图 2-62. 600°C析出炭素

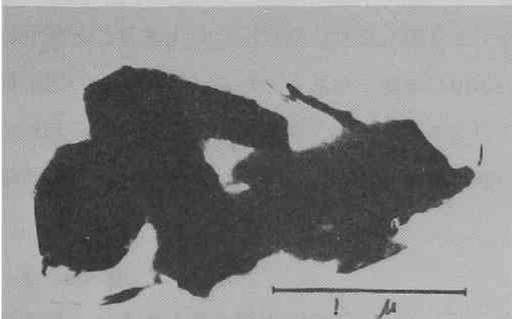


图 2-63. 600°C析出炭素

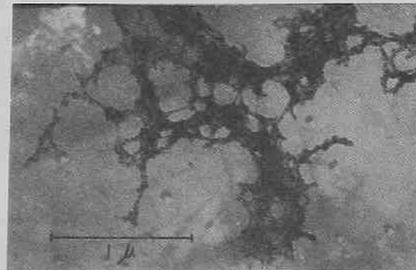


图 2-64. 600°C析出炭素

出したものによく類似している。

析出温度を600°Cにまで上げると析出炭素の形態はますます多様化する。しかしこれらは図2-61~2-64に示した4種に大別されるようにおもわれる。すなわち、図2-61の細いフィラメント状炭素からなる集積物、図2-62の円筒状炭素の集積物、図2-63のような大きな板状炭素、そして図2-64の図2-54で示した炭素よりも幾分輪かく明瞭な小粒状炭素が針状に配列したものなどである。

以上総括すると350~425°Cでは輪かく不明瞭な小粒状炭素の集積で、450°Cからは小円板状または球状とみられる炭素が、500°C以上では各種のフィラメント状炭素が析出しはじめ、析出温度の上昇とともに多様化した。

3・6 析出温度にともなうコバルト酸化物の変化

触媒の出発物質として用いた市販の Co_2O_3 の析出温度にともなうX線回折図形の変化を図2-65に示した。実験条件はCOガス流量50 ml/分、反応時間30分後の状態のもので、炭素の析出開始直後にあたる。

市販の試薬1級の Co_2O_3 はX線的にみると Co_3O_4 と CoO の混合物であった。この Co_3O_4 と CoO の混合物は300°Cでほとんど CoO に還元され、炭素の析出が始まる350°Cになると CoO のほかに Co 金属の回折線があらわれる。しかしこの段階での Co 金属の回折線は非常にブロードであり、結晶性の低いことがうかがわれる。400°C以上の析出温度では CoO の回折線は消失し、 Co 金属だけの回折線が残るが、この回折線は温度の上昇につれてより鋭くなり、結晶性の向上することを示している。また図中↓印で示した3つの弱い回折線が350°C程度からあらわれる。特に①②の回折線は析出温度範囲にある。これらが何に帰属するか不明であるが、ほぼ炭素析出温度域にあらわれていることから考えて、炭素析出に関係する化合物の回折線であろう。

4. 考 察

図2-63で炭素析出のはじまる350°Cでは結晶性の低い Co 金属の回折線がみとめられ、析出温度の上昇につれて結晶性が改善され、650°C以上で炭素の析出がなくなる。この事実は炭素析出のためには結晶性の低い、換言すれば活性度の大きい Co 金属の存在が必要なることを示すものである

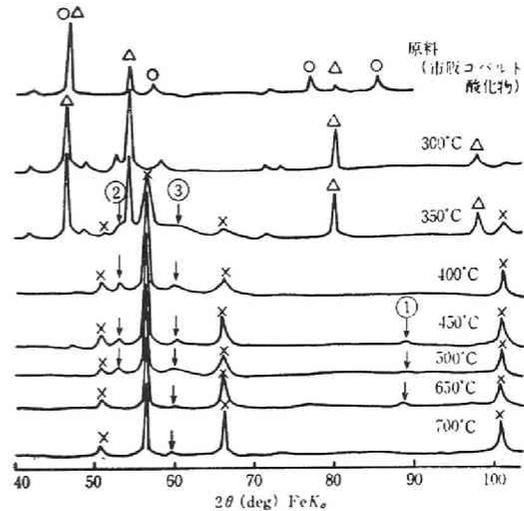


図2-65. COガス雰囲気下でのコバルト酸化物の加熱変化
(O: Co_3O_4 , Δ: CoO)
(X: Co (Cubic))

う。したがって本実験では酸化コバルトを用いているが、実際は還元されたCo金属による触媒作用と言う方が妥当とおもわれる。

FeやNi触媒によるCOガスからの気相分解炭素の析出の際には炭化物の生成がみとめられている。⁵⁾⁸⁾ 本実験でも図2-65に↓印で示した回折線があらわれ、これらはコバルト金属、酸化物および3種のコバルト炭化物(Co_3C , Co_2C , CoC)⁹⁾の中、準安定相の Co_3C 、不安定相の Co_2C にも該当せず、勿論、炭素の回折線でもない。もう1つの準安定相である CoC については詳細な報告がなく決定できない。しかし炭素とコバルト金属の反応開始温度が 218°C であり⁶⁾、Fe, Co, Ni間の性質の類似性、Fe, Co, Niを用いた場合の析出炭素の性質の類似性などからみて⁵⁾、炭化物を径由して炭素が析出する可能性が強い。炭素析出後の触媒は炭素中にほぼ均一に分布し、析出炭素の表層部または下層部に集積していなかった。

また本実験結果の中で、もう1つの興味ある現象は 450°C 程度を境にして、その上下で析出炭素の性状の異なる点である。今回の実験でこれに関係する可能性のある現象は図2-63の結果からわかるように、 350°C の触媒中に CoO の存在がみられること、Co金属の結晶性が低温ほど小さいこと、および↓印①の回折線が 400°C 以下で認められず、↓印②の回折線が 350°C から認められることなどである。これらの結果からみて触媒の状態の差が中間物の差となってあらわれ、このため析出機構に影響していると推測される。

参 考 文 献

- 1) P. L. Walker, Jr., J. F. Rakaszawski and G. R. Imperial, J. Phys. Chem., **63** 133 (1959).
- 2) E. E. Glenda Hughes and J. M. Thomas, Fuel, **41** 297 (1962).
- 3) 三根, 鈴木, 清山, 坂井, 工化., **64** 1908, 1914 (1961).
- 4) R. F. Potnik and R. B. Sosman, J. Am. Ceram. Soc., **32** 133 (1949).
- 5) L. J. E. Hofer, E. Sterling and J. J. McCartney, J. Phys. Chem. **59** 1153 (1955).
- 6) 福垣, 炭素, **53**, 61 (1968).
- 7) W. R. Ruston, M. Warzee, J. Hennaut and J. Waty, Carbon, **7** 47 (1969).
- 8) 三根, 鈴木, 清山, 坂井, 工化., **65** 473 (1962).
- 9) R. E. Nightingale "Nuclear Graphite" Academic Press. (1962). p143.

第2節 熱処理にともなう析出炭素のX線パラメーターの変化

1. 目 的

前述した析出炭素は析出温度が低いにもかかわらず高い結晶性を示すことや、特殊な形状を有することなどからみて、その後の熱処理にともなう変化の挙動にも一般炭素材にはみられない特異性があるようにおもわれる。しかし、この変化についてはWalkerらがFeを触媒とした析出炭素に

ついて極く簡単にふれているにすぎない¹⁾。そこで本節では各温度で析出した炭素を2600°C以下の各温度で処理し、X線パラメーターの変化を求めた。さらにX線パラメーターの相互関係からその特異性を検討した。

2. 実験

析出炭素中にCo金属が存在すると、その後の処理中に触媒黒鉛化作用をひきおこす可能性がある。そこで析出炭素をHCl溶液で煮沸し、Coを除去してから使用した。洗浄後の炭素は窒素中で2600°C以下の各温度で焼成した。X線パラメーターの測定は学振法にしたがった。

3. 結果

析出炭素の(002)回折線を図2-66に示した。図からあきらかなように、いずれの回折線も左右対称である。このことは(004)回折線および熱処理後の炭素の回折線においても同様であった。

図2-67に析出炭素の熱処理にともなう d_{002} の変化を示した。変化の全体的な傾向は1500~2000°Cで極大点をもち、それ以上高温では再び減少している。また2400~2600°Cで処理してもその d_{002} 値が析出状態のものと同程度ないしはむしろ大きい。また450°C以下の析出炭素は加熱による変化が大きく、475°C以上の析出炭素の変化は比較的小さい。

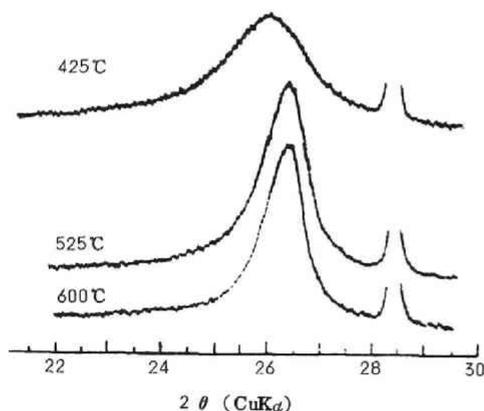


図2-66. 析出炭素の(002)回折線

図2-68に処理温度にともなう d_{004} の変化を示した。350および375°Cでの析出炭素はそれぞれ1500または2000°Cで処理するまで測定可能な(004)回折線を示さなかった。図中では d_{002} との比較が容易なように $2 \times d_{004}$ の値を示した。475°C以上の析出炭素の変化は小さい。これ以下の温度で析出した炭素の変化は大きく、450°C析出炭素を除き、2000°Cに極大をもっている。処理温度にともなうこうした変化は図2-67の d_{002} の場合と異なってい

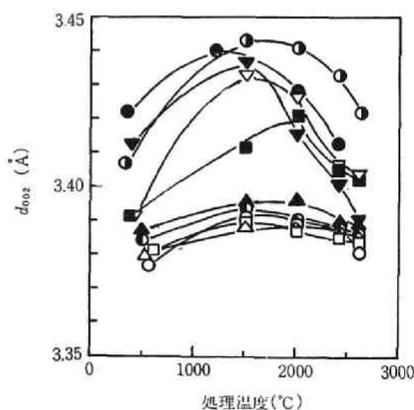


図2-67. 処理温度と d_{002} の関係

析出炭素(°C) ●:350 ○:375
 ■:400 ▽:425
 ▼:450 ▲:475
 ⊙:500 △:525
 ⊖:550 □:600

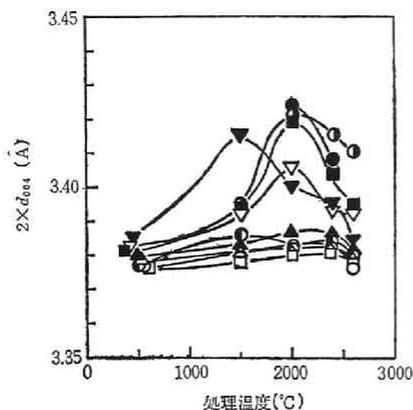


図 2-68. 処理温度と $2 \times d_{004}$ の関係

る。また d_{002} と $2 \times d_{004}$ の値を比較すると、 $2 \times d_{004}$ の方がかなり小さいことがわかる。

次に析出炭素を処理温度別に $L_{c(002)}$ と $c_0 - 6.708$ の関係を求め、図 2-69 に示した。点線は易黒鉛化性炭素の 3.5 ジメチルフェノールホルムアルデヒド樹脂炭 (3.5 DMPF) の値であり²⁾、屈曲点が 2000°C の処理温度にあたり、処理温度の上昇につれて、矢印のように変化する。析出時の炭素は 2000°C 以下の 3.5 DMPF とほぼ平行関係にあるが、 c_0 が著しく小さく、処理温度の上昇につれてその傾きを徐々に 2000°C 以上の 3.5 DMPF の直線に平行に変えながら接近していく傾向がみとめられる。

$L_{a(110)}$ と $c_0 - 6.708$ の関係を処理温度別に図 2-70 に示した。一般の易黒鉛化性炭素についての両者の関係が炭素質によらず直線関係 $d_{002} = 3.354 + 9.5/La$ (ただし La は 110 Å 以上) を示すことが高橋らによってすでに報告されている³⁾。また難黒鉛化性炭素については点線であらわされることをすでに第 1 編第 2 章で報告した。本実験での結果は図か

ら明らかのように、いずれの処理温度の試料も c_0 の値に比べて La が小さいが、高橋らの式とはほぼ平行関係を取り、処理温度の上昇につれて高橋らの式に接近していくことがわかる。図 2-69、2-70 からこの種の析出炭素は一般的にみて La 、 L_c が小さいにもかかわらず面間隔が小さく、加熱処理によって次第に一般の易黒鉛化性炭素質の関係に近づく傾向を示す。

また C 軸方向の格子歪 (ϵ_c) を計算したが、これによると変化は 450°C 以下と 500°C 以上の析出

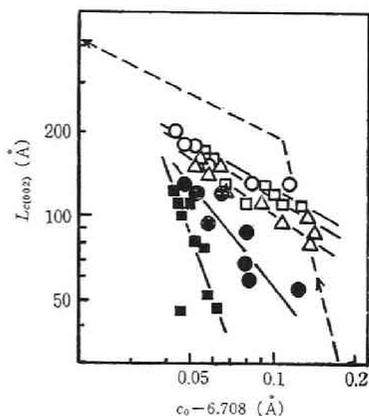


図 2-69. $L_{c(002)}$ と $(c_0 - 6.708)$ の関係

---: 3.5 DMPF⁴⁾, ■: 析出状態
●: 1500°C 処理, △: 2000°C 処理
□: 2000°C 処理, ○: 2600°C 処理

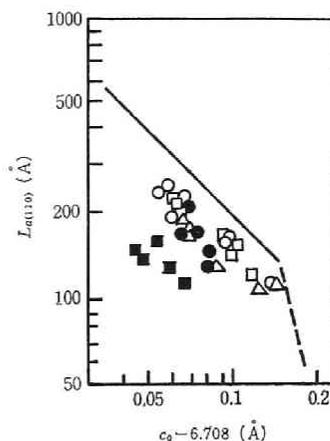


図 2-70. $La_{(110)}$ と $(c_0 - 6.708)$ の関係

—: 高橋らの式⁵⁾, ■: 析出状態
●: 1500°C 処理, △: 2000°C 処理
□: 2400°C 処理, ○: 2600°C 処理

炭素の2つのグループに分けられる。前者の変化はかなり大きい。一方、後者のグループでは ϵ_c はいずれも0.02₀~0.03₅の範囲内にあった。

4. 考 察

析出温度によって析出炭素のその後の熱的挙動に差異がみとめられたが、他の炭素材と比較すればその特異性は明確である。このような熱処理にともなう変化の特異性を説明するのに2つの考え方が可能であろう。その1つは同一温度で析出した炭素が何種類かの異なった構造をもつ炭素質の集合体からなると考えることである。すなわち d_{002} と d_{004} から求めた面間隔に大きな差のみられる場合が多かったことや、第1節の電子顕微鏡写真から異なった形態の析出物の混在がみられたことなどがこの立場を支持するものである。

もう1つの考え方はこうした析出炭素が本質的に一般の炭素質とは異なった構造をもつとみることである。このことは図2-66で示したように全ての析出炭素の d_{002} 、 d_{004} 回折線が全く対称であること、また第1節で述べた電子顕微鏡写真で輪かく不明瞭な小粒子だけからなり、混合物とはみとめ難い425°C以下の析出物において d_{002} と d_{004} から求めた面間隔の差がもっとも大きかったことなどから支持される。これまでの実験事実からみると後者の方が主要な原因と考えられる。

この析出炭素の基本的構造を明示することはできないが、析出時の結晶子の大きさが小さいにもかかわらず、小さな面間隔を有し、その後の加熱によって L_a 、 L_c が増大するにつれて面間隔が大きくなりながら一般炭素材の關係に近づくことから、析出時においては L_c 、 L_a の大きさの割に面間隔を小さく抑制するような構造が存在し、これが1500~2000°C以上での加熱によって逐次解消されるものと考えられる。

さて、析出温度475°C以上の炭素はその後の熱処理にともなうX線パラメーターの変化が小さく、この点、前述したTS成分に類似している。したがって、この方法により、もう1つの熱安定炭素の存在とその製法が明らかになった。

参 考 文 献

- 1) P. L. Walker, Jr, J. F. Rakaszawski and J. R. Imperial, J. Phys. Chem., **63** 133 (1959).
- 2) K. Kobayashi, S. Sugawara, S. Toyoda and H. Honda, Carbon, **6** 359 (1968).
- 3) H. Takahashi, H. Kuroda and H. Akamatsu, Carbon, **2** 432 (1965).

第3節 第4章のまとめ

遷移金属上にCOガスを通したときに析出する炭素は炭化物を径由して析出するとされているのに黒鉛構造をもたない。したがってTS成分のように何らかの特異な性質をもつことが期待される。そこでCo上でのCOガスからの析出炭素について総括的な検討を加えた。

コバルト酸化物上にCOガスを通すと350~650°C間で炭素が析出する。この間、コバルト酸化物は還元されて結晶性の低いコバルト金属の状態で存在する。炭素の析出速度は時間の経過とともに若干低下するにすぎない。しかし析出温度との関係を見ると450°Cで析出量の極小点がみられる。析出炭素のX線パラメーターは析出温度の上昇につれて d_{002} は減少(3.42Å→3.38Å), $L_{c(002)}$ は増大(40Å→120Å)するが、450°C析出炭素だけはその前後の温度における析出炭素より d_{002} は大きく、 $L_{c(002)}$ は小さな値を示した。X線パラメーターの相互関係からみると、この炭素は前述したTS成分に近く、他の炭素質に比べると $L_{c(002)}$ の大きさの割に d_{002} の小さい点が特徴的である。

析出炭素の形状は析出温度により大きく変化する。350~400°Cでは10~20 *mlu*程度の小粒状炭素の集積物であり、450°Cになると、これ以外に小円板または小球の炭素が共存するようになる。500°C以上では各種のフィラメント状炭素が析出し始め、析出温度の上昇につれて析出炭素の形状は多様化する。

これらの析出炭素を2600°C以下の温度で処理して、X線パラメーターの変化を測定した。X線パラメーターの変化は析出温度450°Cを境にして、その前後で析出した炭素では異なる。 d_{002} の変化をみると、450°C以上の析出炭素は析出時の値が3.38Å程度であり、その後2600°Cまで処理してもあまり大きな変化を示さず、TS成分ほど一定ではないが、かなり似た挙動を示した。これにたいし、450°C以下の析出炭素は析出温度によってかなり異なった d_{002} 値を示すが、いずれもその後の熱処理温度1500°Cで極大値を示した。X線パラメーターの相互関係からみると、全体的には結晶子の大きさの割に面間隔が小さく、これが高温処理によって徐々に普通の炭素質の関係に近づくことが明らかになった。

以上のように第4章ではTS成分類似のもう1つの熱安定性炭素の存在とその製法を示した。

(付)

第2編で使用した各成分をまとめて示す。

G成分：一般に d_{002} :3.35Å, $L_{c(002)}$:>500Åで黒鉛構造を有する。処理温度が上昇してもそのX線パラメーターは変化しない。天然黒鉛と類似した構造である。

T成分： $L_{c(002)}$ 値には大きな差異があるが、 d_{002} はほぼ3.41Å前後の値を示す。G成分とは

異なり，3次元的な規則性をもたない，いわゆる乱層構造を有する。熱処理にともなうX線パラメーターの挙動からTSとTNの2つの成分に分けられる。

TS成分：乱層構造を有するのに，その後高温で処理してもX線パラメーターが変化しない。

TN成分：乱層構造を有するが，TS成分とは異なり，処理温度の上昇につれて，X線パラメーターが連続的に変化する。

A成分：非常に幅広いX線回折線を与える。T成分より結晶性が低く，SP³型炭素やピフェニル型結合を多く含む。熱硬化性樹脂の低温炭化物がこの典型である。処理温度の上昇につれてX線パラメーターは連続的に変化する。

第5章 第2編の総括

第2編ではこれまで触媒黒鉛化作用をもつと報告されているものの中から、Fe, Ni, Siの3種をえらび、これらの触媒黒鉛化作用におよぼす諸因子の影響について検討した。ついで、Co上でのCOガスからの析出炭素についても総括的な検討を加えた。また一連の研究を通して新炭素材作成の可能性について言及した。

これまで触媒黒鉛化作用は比較的低い温度で炭素中に黒鉛構造成分（G成分）を析出させる作用とされてきた。しかし、本研究ではこれ以外にも3種の触媒黒鉛化作用が観察され、合計4つの作用がみられた。すなわち、

(i) G成分の析出：これは従来報告されてきた作用であり、 $d_{002}:3.35\sim 3.36\text{ \AA}$ 、 $L_{C(002)}:>500\text{ \AA}$ のG成分が析出する。

(ii) TS成分の析出：TS成分のX線パラメーターは炭素質の前処理条件によって若干変化するが、ほぼ $d_{002}:3.41\text{ \AA}$ 、 $L_{C(002)}:100\text{ \AA}$ の値をもつ。ただしSiを用いた場合には $L_{C(002)}$ は最大 200 \AA にまで達した。この成分は乱層構造をもつにもかかわらず、その後 2850°C の高温で処理してもX線パラメーターが変化しないという特徴をもつ。

(iii) TN成分の析出：TN成分のX線パラメーターは析出温度によって若干変化するが、 $d_{002}:3.44\text{ \AA}$ 、 $L_{C(002)}:50\text{ \AA}$ 程度の値をもつ乱層構造成分である。TS成分とは異なり、その後高温で熱処理すると易黒鉛化性炭素と同様にX線パラメーターは連続的に変化する。

(iv) A成分の結晶性の向上：G, TS, TNなどの成分が新たに析出するのではなく、炭素マトリックスの d_{002} が減少し、 $L_{C(002)}$ が増大する。

以上のような4種の触媒作用の中で、いずれの作用がどの程度効果的にあらわれるかは単に触媒の種類だけでなく、他の因子によっても大きく影響される。表2-4に触媒の種類、その添加方法および炭素質の種類と触媒作用の関係を示した。さらに効果温度も示したが、上限の温度については充分検討していないので不等記号 $>$ で示した。表中には典型的な例のみを示したため、中間の黒鉛化性をもつ炭素質にたいする効果とNi化学メッキの結果は除外した。

さて、表より触媒黒鉛化作用を支

表2-4. 触媒黒鉛化効果のまとめ

触媒	添加法	黒鉛化性	触媒作用	効果温度(°C)
Fe	粉末 (<325 メッシュ)	易	Gの析出	>1200
			Aの結晶性向上	>1400
		難	Gの析出	>1200
			TSの析出	>1400
Si	粉末 (<325 メッシュ)	易	効果なし	—
		難	TSの析出	>2200
Ni	粉末 (<325 メッシュ)	易	Gの析出	$1400\sim 1600$
		難	Gの析出	>1200
	Cp ₂ Ni (極微小)	易	TNの析出	$1200\sim 1400$
		難	TSの析出	>1000

配するつぎの諸因子が明らかになった。

(i) 触媒の種類：325メッシュ以下に粉碎した金属粉末を添加しても、Fe、Niの場合にはG成分が析出するのに、Siの場合はTS成分が析出した。

(ii) しかし、同じ種類の触媒であっても、その添加方法によって全く異なった触媒作用があらわれる。Ni金属粉末を用いると、易難両黒鉛化性の炭素中にG成分が析出するのに、 Cp_2Ni を添加することによって極微小なNi金属を均一分散させると、易黒鉛化性炭素中にはTN成分、難黒鉛化性炭素中にはTS成分といずれも乱層構造成分が析出した。

(iii) 触媒黒鉛化は炭素質の種類によっても大きく影響される。すなわち、極微小なNi金属を均一分散させた場合、難黒鉛化性炭素中にはTS成分が、易黒鉛化性炭素中にはTN成分が析出すること、Si金属粉末添加において、難黒鉛化性炭素中にはTS成分が析出するのに、易黒鉛化性炭素においては効果のみられないことである。また同一種類の炭素質であっても前処理温度によって影響される。 Cp_2Ni 添加において、フェノール樹脂炭の前処理温度が1200~1400°Cの範囲以上になると、析出するTS成分の d_{002} が減少し、 $L_{c(002)}$ が増大すること、木炭に Cp_2Ni を添加した場合、800°C処理木炭では効果があるが、3000°C処理木炭では効果のないことなどからわかる。またG成分のように全ての炭素質で析出する成分の析出量は黒鉛化性の低い炭素質ほど多い。

(iv) 処理温度も触媒作用の種類を決定する1つの因子である。難黒鉛化性炭素にFe金属粉末を添加すると、G成分は処理温度の上昇につれてより多量に析出するが、ある温度以上になるとG成分のほかにもTS成分が析出するようになる。

このように触媒黒鉛化作用は触媒の種類とその添加方法、炭素質の種類、処理温度などが相互に影響し合った結果としてあらわれる。このため、従来のように単に炭素質にある種の触媒を添加して焼成するだけではその効果を正確に評価することはできない。したがって同じ触媒を用いたにもかかわらず、従来の研究結果が必ずしも一致していないのは、こうした諸因子を考慮していないことからみてむしろ当然の結果ともいえる。

触媒黒鉛化の機構は従来までの結果および本研究の結果からみてつぎのように総括される。触媒黒鉛化機構の第1はFeやNi金属粉末を用いた場合にみられる融体機構である。この機構は以前から代表的な触媒機構とされ、析出する成分はG成分である。たゞ本実験ではNiの場合にみられたように触媒が固体状態であっても同様の効果がみられた。融体機構では炭素が触媒中に溶解-再析出するため、原料炭素の構造の履歴は残らないが、析出量は黒鉛化性の低い炭素質ほど顕著であった。

これにたいし、従来提唱されてきたもう1つの代表的な触媒黒鉛化機構である炭化物機構は本実験においては観察されず、これまで炭化物機構の代表的触媒とされてきたSi金属も後述するように別の機構を示した。

第3の機構である融体説と炭化物説の中間説も本実験で用いたFe、Ni、Si触媒ではみられなか

った。実験条件は全く異なるが、機構的にはむしろ Co 金属上での CO ガスからの分解炭素がこれに近いと考えられる。しかしこの場合の析出炭素は G 成分ではなく、 $d_{002}: 3.38 \sim 3.42 \text{ \AA}$ の範囲の成分であった。この中、 450°C 以上で析出した比較的 d_{002} 値の小さい成分は TS 成分とよく似た高い熱安定性を示した。

さて、以上 3 つの従来からの触媒黒鉛化機構では説明が困難なものに TS 成分の析出機構がある。TS 成分は Si 金属粉末または Cp_2Ni を添加した難黒鉛化性炭素中に析出した。

Si 金属粉末の添加は SiO の昇華と同時に分解が始まる 2200°C 以上で触媒効果を示し、また TS 成分は Si が炭素中を拡散した後方に析出した。さらに TS 成分が難黒鉛化性炭素中でのみ析出する現象や、従来、酸素が架橋結合を切断して黒鉛化の活性化エネルギーを低下させる現象などを考慮して、Si の触媒機構として SiO の昇華分解によって生じた Si 蒸気が架橋結合を切断する機構を提起した。

Cp_2Ni を用いた実験から TS 成分は難黒鉛化性炭素中でのみ析出し、またその X 線パラメーターがフェノール樹脂炭の構造の履歴を残すことが明らかになった。しかしその残り方は Si と Cp_2Ni を用いた場合とは異なった。これは Si の効果のあらわれる温度が Cp_2Ni 添加の場合のそれに比べてかなり高いために、昇温過程で原料炭素の構造が変わるためと考えられる。そして、こうした現象は従来の機構、すなわち原料炭素の履歴が全く残らない機構、では説明できない。したがって、 Cp_2Ni を用いた場合の触媒機構を前述した Si のそれと同じように Ni 蒸気による架橋結合炭素の切断、除去と考えれば、TS 成分に原料炭素の構造の履歴が残ることも説明できる。また G 成分以外の TN 成分が触媒作用によって易黒鉛化性炭素から析出しても不思議でない。たゞ、Si と異なり、 1000°C 程度の Ni がこうした触媒効果のあらわれるほどの蒸気圧を有するか否かは明白でないが、 Cp_2Ni の添加の場合のように Ni 粒子が微小になればその蒸気圧も増大することが考えられる。また同様のことは Fe 金属粉末の場合にもあてはまる。すなわち、難黒鉛化性炭素に Fe 金属粉末を添加すると、高温度域の焼成によって極くわずかながら TS 成分とおもわれる乱層構造成分が析出した。このことは温度上昇にもなって Fe 蒸気圧が増大したためと考えられる。

このように現在までのところ、確証されてはいないが、TS 成分の析出機構としては架橋結合炭素の選択的切断、除去という第 4 の新しい触媒黒鉛化機構を考えるのがもっとも妥当な様である。そのように考えれば、析出成分が熱的に安定な乱層構造成分 (TS 成分) となる理由も説明される。すなわち、炭素を加熱したときに熱応力の生じやすい部分 (例えば架橋結合部分)、換言すれば黒鉛化の進行の拠点が選択的に除去されるため、応力の発生しにくい構造となる。また難黒鉛化性炭素は黒鉛化の進行しにくい、結晶子の無配向状態にあるが、上述の触媒機構によって架橋結合が除去されても、こうした無配向状態はそのまま残る。このため黒鉛化が進行しにくいのであろう。たゞ、この架橋部分の切断は金属蒸気による可能性がもっとも強いと考えているが、その機構についてはさらに検討する必要がある。

以上の一連の研究を通して、TS成分という乱層構造でありながら著しく熱的に安定な成分の存在とその析出条件を明らかにした。このため、初期の目的であった新炭素材作成の端緒がえられた。また、このことは黒鉛化触媒の新しい利用法を開発したことにもなり、今後、黒鉛化触媒がこうした分野で発展する可能性をもたらした。さらに、TS成分と同じように熱安定性の炭素がCo上でのCOガスの分解によっても生成することを示した。

第3編 新炭素材料の製法とその諸性質

第1章 緒言

第3編では第1, 2編の結果に立脚して、実際に新しい炭素成型品を作成し、諸性質を検討することによってその特徴を明らかにすることを目的とした。

現在、炭素成型品の分野はかなり多様化してきているが、大きく分類すれば2つになるようにおもわれる。その1つは現在の炭素成型品の需用の大半を占めている、いわゆる“従来からの人造黒鉛成型品”であり、他はガラス状炭素である。前者はコークス粒をピッチで練り固めたものを成型し、その後ゆっくりと焼成してつくられるため、不均質、多孔質な焼結物である。コークス粒のかわりにカーボンブラックを用いて組織を均一にしたり、成型物に熱硬化性の樹脂を含浸して不透過性を賦与したりすることも行なわれているが、いずれも骨材を結合材で固めている点において、その基本的構造は同じである。もう1つの分野のガラス状炭素は熱硬化性樹脂を適当な型に成型したのち、十分に熱硬化させて炭素の前駆体をつくり、これを炭素材の直接の原料として高温焼成してつくられる。このため、成型物は均質、緻密な構造とガラス状の光沢をもつようになる。この場合も出発原料の樹脂の種類を変えることによって若干性質の異なったガラス状炭素をつくることのできる。また上述した両分野の炭素材を経済性の両から比較すると、ガラス状炭素は従来の普通の人造黒鉛に比べて原料価格が高く、また焼成方法もむずかしいため著しく経済性が低く、現在のところ、その需用は極く限られている。

このように両炭素成型品の分野の間には製法的にも特性的にも大きな断層があり、実用面からみると、いずれの炭素成型品にも一長一短がある。したがって、製法、特性などの面からみて、両炭素成型品の間位置するような炭素成型品が開発されれば、炭素成型品の分野が多様化すると同時に、その予測される特性からみて、実用面でも大きく発展することが期待される。

さて“従来からの人造黒鉛成型品”とガラス状炭素の中間の炭素成型品とは、具体的には経済性の高いピッチを原料とした均質、緻密な成型品ということになる。こうした均質な炭素成型品をつくるためには、従来の人造黒鉛のようにピッチとコークスという異なった原料を併用する方法ではむずかしく、ガラス状炭素の原料である熱硬化性樹脂の場合と同じようにピッチだけを用いて均質な炭素前駆体をつくる必要がある。ところで第1編で述べたように、ピッチの炭化過程を適当に制御すれば、生コークスに近い状態の炭素質ができ、さらにこうした炭素質はそれ自体、自己焼結性を有することが知られた。したがって焼成条件を適当に制御してやれば、この原料だけを用いて緻密な、均質な炭素成型品をつくりうる可能性があると考えた。また第1編第4章で述べた

ように、ピッチの炭化過程を適当に制御することによって、その黒鉛化性もいろいろと変えることができるので、えられる炭素成型品の特性をマイクロ構造の面からも広範に変えうることが期待される。したがって第3編ではこの種の炭素成型品（ピッチカーボンと名付けた）の製法を確立し、ついでその諸特性について検討することを1つの目的とした。

第2編では乱層構造をもちながら1000~2850°C間で構造の変化しない熱安定性の高い特異な成分（TS成分）の存在とその析出条件を明らかにした。従来の炭素に関する概念からすれば、炭素の構造は最高処理温度によって決定されるのが普通であるから、TS成分が乱層構造成分であるにもかかわらず2850°Cでもその構造が変化しないことは構造面からみて非常に興味深い。また実用面からみれば、仮りにこうした炭素成型品が開発されれば、低温処理するだけで高温まで使用できる、従来みられなかった炭素材料となることが期待される。ところが第2編での試料は炭素粉末にニッケロセンを添加したため、試料全体をTS成分に変えることができなかった。また試料が粉末状態であったために、X線の特性以外の特性については検討していない。そこでTS成分だけからなる炭素成型品（TSカーボンと名付けた）の製法を開発し、えられたTSカーボン成型品の諸特性について検討することを第3編のもう1つの目的とした。

第2章 ピッチカーボンの製法とその諸性質

第1節 ピッチカーボンの製法の概要

本節では種々の検討の結果確立されたピッチカーボンの基本的な製法について概略示した。そして代表的な個々の製法については次節で詳述した。

ピッチカーボンの製法の特徴は適当に変質させたピッチ（生コークスに近い状態のもの）の粉末だけを原料とし、骨材（コークス）や結合材（ピッチ）を本質的には必要としないことである。この標準的な製法を図3-1に示した。本研究では主として軟化点75°Cの川鉄製コールタール中ピッチ、1部は呉羽化学製の軟化点195°Cのナフサタールピッチを出発原料に用いているが、これ以外の石油アスファルトやその他のピッチ類を原料とすることも勿論可能である。これらの場合は主として前処理条件（第1編で述べた炭化初期過程の処理に相当する）が異なってくるが、基本的な製法は同じである。つぎに各工程の意義について述べる。

(1) 原料の前処理

出発原料ピッチを前処理して成型用原料をつくる。成型用原料に適した生コークス状のピッチ（変質ピッチとよぶ）の最大の要件は軟化点がアスファルトやコールタール中ピッチなどに比べて高いということである。ピッチ類の軟化点は普通ボール・アンド・リング法で測定されるが、こゝで問題となる軟化点の範囲は主として200°C以上であり、この方法では測定困難である。そこで本研究では次節で述べる針入度法を用いて測定した。

本研究で試みたコールタールピッチの前処理の代表的な方法については次節で述べるが、ナフサタールピッチのようにそのままでも軟化点が高く、また酸素との反応性が著しく大きいもの（第1編第3章参照）では前処理をなしで、そのままピッチカーボンの原料として使用できる。変質ピッチに要求される最低限の軟化点は成型圧、成型後の予備焼成過程の諸条件に関係するので必ずしも一定ではない。しかし大まかにはほぼ200°C程度である。こうした原料の前処理方法やその処理条件が最終的にえられる焼成物（ピッチカーボン）の諸性質に大きな影響を与えることになる。

本研究で試みたコールタールピッチの前処理の代表的な方法については次節で述べるが、ナフサタールピッチのようにそのままでも軟化点が高く、また酸素との反応性が著しく大きいもの（第1編第3章参照）では前処理をなしで、そのままピッチカーボンの原料として使用できる。変質ピッチに要求される最低限の軟化点は成型圧、成型後の予備焼成過程の諸条件に関係するので必ずしも一定ではない。しかし大まかにはほぼ200°C程度である。こうした原料の前処理方法やその処理条件が最終的にえられる焼成物（ピッチカーボン）の諸性質に大きな影響を与えることになる。

(2) 粉碎および成型

変質ピッチを粉碎後成型する。本研究では100メッシュ以下に粉碎することを標準としているが、

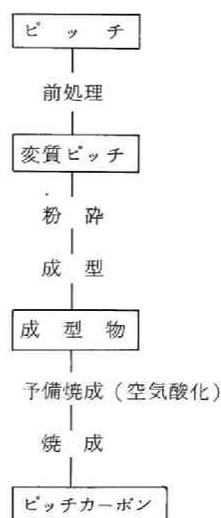


図3-1. ピッチカーボンの標準的製法

成型物の大型化に関する研究（第3章第3節）では種々の粒径の変質ピッチを使用した。また次節以下で行なった成型法は全て加圧成型法である。2, 3の成型物を図3-2に示した。これ以外にも泥漿鑄込成型法¹⁾が可能であり、この方法を用いると複雑な形状の炭素成型品をつくることもできる。成型品の1例を図3-3に示した。押出成型法による方法も適当な潤滑剤さえ見つければ可能であろうが、現在のところ試作を行っていない。

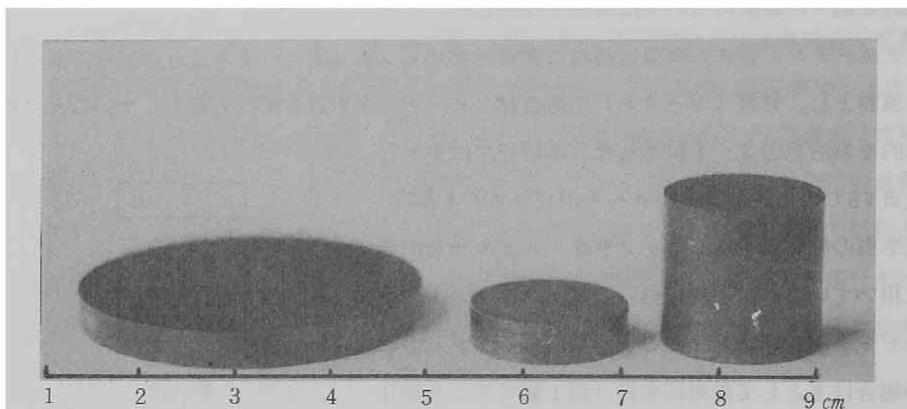


図3-2. 加圧成型法によるピッチカーボン

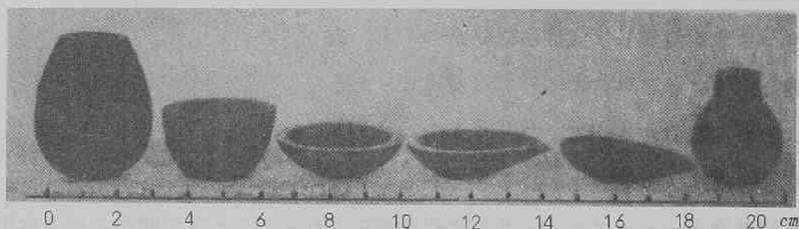


図3-3. 泥漿鑄込法によるピッチカーボン

(3) 予備焼成

比較的高軟化点の変質ピッチを原料とした場合は成型後、直ちに不活性雰囲気中で焼成することが可能である。しかし軟化点の低い変質ピッチを用いた場合には、あらかじめ成型物を空気中で加熱酸化し、分子間の橋かけ結合を形成させることによって軟化点を上げておかないと脹れ上りや変形などがみられるようになる。この空気中での加熱過程を予備焼成とよぶ。この予備焼成は成型物（ピッチカーボン）の諸性質を変える上からも重要な過程である。また焼成温度の上限は必要に応じて180～300℃の範囲内で変えられた。

(4) 炭化・黒鉛化

予備焼成を終わったもの、または予備焼成を必要としないものはそのまま不活性雰囲気中で焼成する。予備焼成が不十分な場合はこの段階でも昇温速度を小さくする必要がある。本研究では1000℃までを5℃/分、それ以上を50℃/分で昇温することを標準とした。また焼成温度を変えることによってピッチカーボンの炭化品、黒鉛化品をつくることができる。

参 考 文 献

- 1) 窯業協会編 “窯業工学ハンドブック” 技報堂(1966) p1152.

第2節 ピッチカーボンの多様性とその支配因子

1. 目 的

前節で示したように、ピッチカーボンの製法の最大の特徴は適当に変質されたピッチ(変質ピッチ)の粉末だけを用いて炭素成型品をつくることである。したがって、ピッチカーボンの製造法は変質ピッチの作成法、その後の予備焼成の方法などによって種々考えられる。

本節ではその中で代表的な4つの方法を用いてピッチカーボンを作成し、えられたピッチカーボンの基本的な特性、すなわち比重、有孔率、硬度などの支配因子を明らかにし、同時に処理温度にともなうこれら特性の変化から、ピッチカーボンの焼結機構についても若干の検討を加えることにした。また実用上重要な電気、機械、化学的性質などについては次節で検討した。

2. ピッチカーボンの製法

本実験で用いた4つのピッチカーボンの製法を図3-4～3-7に示した。以下その各製法について述べる。

2・1 オゾン酸化変質ピッチからのピッチカーボン

図3-4はオゾン酸化変質ピッチからのピッチカーボンの製法である。まず川鉄製コールタール中ピッチ500gを1ℓレトルトに入れ、窒素を吹き込みながら460℃で90分間乾留した。収率は約70%であった。えられた乾留ピッチ50gを100メッシュ以下に粉碎後、500ccのクロロホルムに溶解または懸濁させ、これに1.5mg/ℓのオゾンを含む空気を2.5ℓ/分の流量で2.5, 5, 10, 20の各時間、常温で吹き込んでオゾン酸化した。オゾン酸化後、クロロホルムを減圧下で除去し、残留物を100メッシュ以下に粉碎して原料とした。これらの変質ピッチからつくられるピッチカーボンを図中の各記号で表示することにする。変質ピッチ約1.5gを用い、400kg/cm²の圧力で直径20mm、厚さ数mmの小円板に成型した。その後、N-4とN-5の成型物は室温から窒素中で焼成し

たが、N-2とN-3は同一条件下で焼成したところ、200~300°Cで発泡した。そこで発泡を防止するため、あらかじめN-2は240°C、N-3は220°Cまで約1.4°C/分の速度で空気中で昇温し、その温度で1時間保持（予備焼成）した。この予備焼成を行なったのち、N-4、N-5と同じ条件下で窒素中で焼成した。焼成は2800°C以下の200°C間隔で行なった。

オゾン酸化およびその後の予備焼成の影響を検討するための比較試料として、つぎのピッチカーボンを作成した。上述の乾留装置を用い、窒素を吹き込みながら、500~550°C間で80分間乾留し、えられた残留物をオゾン酸化することなくそのまま粉砕して、上記と同じ条件で小円板に成型した。ついで180°Cで1時間空気中で予備焼成したのち、2800°C以下で焼成した。このピッチカーボンをN-1とよぶことにする。

2・2 空気吹き込み乾留変質ピッチからのピッチカーボン

図3-5には空気吹き込み乾留変質ピッチからのピッチカーボンの製法を示した。1ℓレトルトに川鉄製コールタール中ピッチ700gを入れ、空気を吹き込みながら400°Cで80分間乾留した。収率は約70%であった。このままでは軟化点が低すぎて成型物を焼成することがむずかしいため、100メッシュ以下に粉砕したのち、空気中で1.0~1.5°C/分の昇温速度で200°Cまで加熱した。この粉末を用いてNシリーズと同様に小円板を成型し、窒素中で焼成したところ発泡、変型がみられた。そこで成型物を再び空気中で0.2°C/分で300°Cまで予備焼成した後、2800°C以下の各温度で焼成した。このピッチカーボンをA-1とよぶことにする。

2・3 塩素化ピッチからのピッチカーボン

図3-6は塩素化ピッチを原料としたピッチカーボンの製法である。普通、レトルト中にピッチ

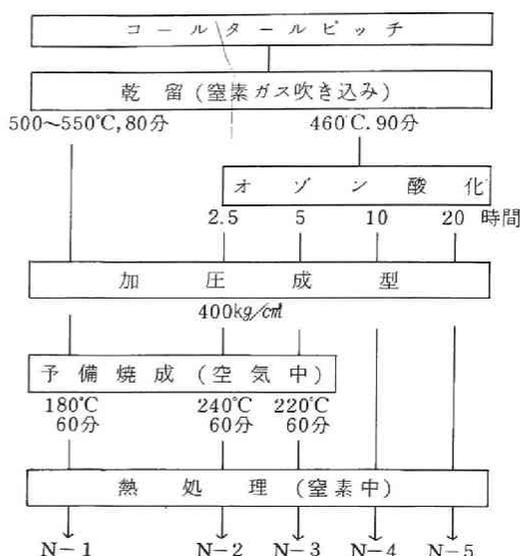


図3-4. オゾン酸化変質ピッチからのピッチカーボンの製法

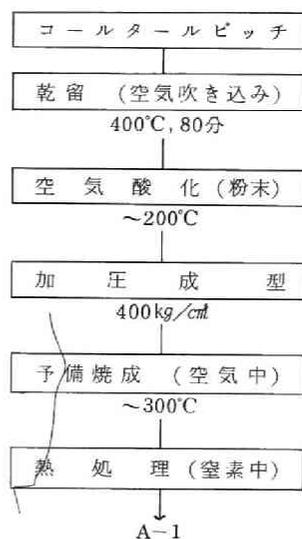


図3-5. 空気吹き込み乾留変質ピッチからのピッチカーボンの製法

を入れ、これに塩素を吹き込みながら加熱すると、ピッチが流動している間は均一な塩素化が行われるが、反応の進行とともにピッチの粘度が増加して攪拌されなくなり、塩素と接触している部分のピッチのみが塩素化されるため均質な塩素化ピッチはえられなくなる。そこで均質な塩素化ピッチをつくるために図3-8に示した流動床方式を採用した。なお、ここで述べる均質とは粒子をマクロ的にみた場合、すなわち各粒子相互の状態が同じであることを意味しており、個々の粒子をミクロ的にみれば粒子表面は内部よりも塩素化されるために必ずしも均質とは言えない。さて、この方法は粉末状のピッチを入れた反応容器を回転させることによって攪拌し、均質な塩素化処理を行なおうとするものである。しかしこの方法でも加熱中にピッチが軟化熔融すれば容器壁に付着して攪拌されなくなるので均質に塩素化することはむずかしくなる。そこで、あらかじめ乾留して軟化点を上げたコールタルピッチを使用した。乾留は2・1で用いたレトルトを用い、窒素を吹き込みながら460℃で90分間および500℃で60分間の2通りで行なった。前者の残留物は若干、後者のそれはほとんどコークス化した。流動床方式による塩素化条件は100メッシュ以下に粉碎した上記の乾留試料150gにつき、塩素流量

約0.4ℓ/分、昇温速度1~2℃/分であり、500℃乾留試料は250、200、150℃の各温度でそれぞれ30分間保持した(C-1~C-3)。これに対し460℃での乾留試料は500℃乾留試料の場合と同じ条件で塩素化すると、190℃付近で若干軟化するため均質な塩素化ピッチがえられなくなった。そこで1つは190℃まで加熱、塩素化し、乾留試料が軟化した直後に塩素化を止め、取り出して再び100メッシュ以下に粉碎してから、さらにもう1度200℃まで加熱、塩素化した。このため図3-6には190、200℃の2つの温度を記入した(C-5)。他の1つは軟化したままの状態ですら200℃まで加熱、塩素化したため不均質となった(C-4)。なお、460℃乾留試料を塩素化する場合是最

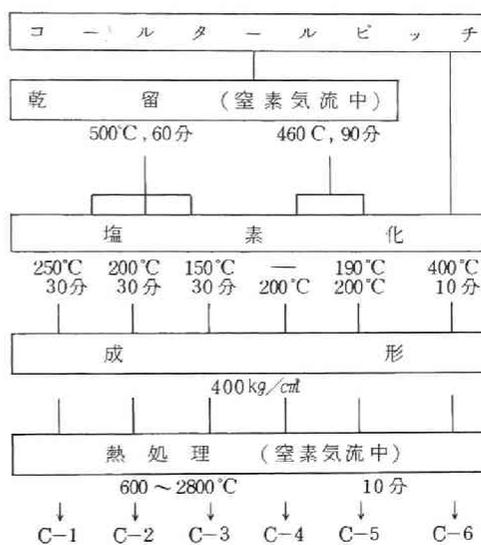


図3-6. 塩素化ピッチからのピッチカーボンの製法

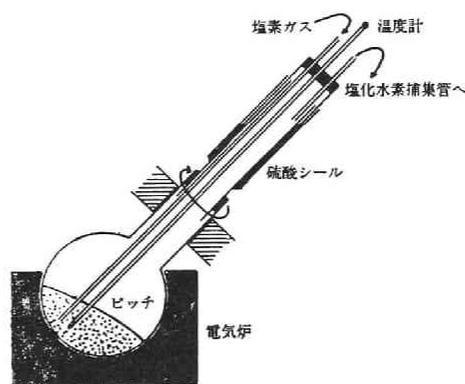


図3-8. 流動床式塩素化装置

高温度における保持はしていない。この他に、大型試験管にコールタールピッチを入れ、塩素を吹き込みながら加熱し、400°Cで10分間保持した不均質な塩素化ピッチも作成した（C-6）。

以上のようにして作成した各種の塩素化ピッチを前述と同様に100メッシュ以下に粉碎し、小円板に成型してから2800°C以下の各温度で焼成した。これらのピッチカーボンを図中のC-1からC-6の各記号で表示した。

2・4 ナフサタールピッチからのピッチカーボン

最後に第1編第3章で述べたナフサタールピッチ（呉羽化学製リガーN）を用いてピッチカーボンを作成した。製法を図3-7に示した。まず原料のナフサタールピッチを100メッシュ以下に粉碎し、400 kg/cm²の圧力で小円板を成型した。このまま窒素中で焼成すると発泡するので、予備焼成として空气中で300°Cまで7時間を要して加熱した。特に180～230°C間は約0.3°C/分と非常に遅い速度で昇温した。ついで2600°C以下の各温度で窒素中で焼成した。このピッチカーボンをL-1とよぶことにする。



図3-7. ナフサタールピッチからのピッチカーボンの製法

3. ピッチカーボンの諸性質とその測定法

3・1 諸性質の測定法

(1) 変質ピッチの軟化点

鉄のブロックにあけた直径8 mm、深さ10 mmの孔に試料を充填し、空気と接触しないようにウッドド氏合金で覆う。針入度試験用の針を試料に垂直におき、60 gの加重をかけた後、鉄ブロックの温度を5°C/分の速度で上げ、針が沈みはじめる温度と2 mm沈みおわる温度を観測し、軟化温度範囲とした。

(2) 重量減少および径収縮率は変質ピッチの成型直後の試料に対する焼成後の値である。径収縮率はノギスを用いて数ヶ所を測定し、その平均値から算出した。

(3) 有孔率および比重

乾燥重量を測定後、水中で約3時間煮沸し放冷した。その後10時間以上放置した。ついで水中重量、飽水重量を測定し、これらの値から見掛け有孔率、見掛け真比重および嵩比重を算出した。

(4) ショアー硬度

島津製作所製硬試験器ショアー式D型を用い、同一試料について表裏各3点ずつ測定してその平均を求めた。

(5) 表面積の測定

表面積はBET表面積測定装置を使用し、二酸化炭素を吸着ガスとして-78°Cで測定した。試

料は50~60メッシュに整粒したものを使用した。

(6) 光学顕微鏡観察

光学顕微鏡を用いてピッチカーボンの内部組織を観察した。試料の作成はまずピッチカーボンのほぼ中心部分までサンドペーパーで研磨し、ついで酸化鉄、アルミナゾルの順で表面を研磨した。このとき試料表面の気孔中に研磨剤や炭素微粒子の埋没することが考えられるので研磨後、電子顕微鏡用レプリカ膜に用いるアセチルセルロースを4~5回塗布、剝離して埋没した微粉末を除去した。

(7) X線パラメーターの測定

X線回折の方法はすべて学振法に準じた。

なお(2)~(4)についてはいずれも4~5個の試料の平均値を示した。

3・2 ピッチカーボンの諸性質の概観

上述の製法にもとづいて作成したピッチカーボンの基本的性質（比重、有孔率、黒鉛化性など）が現在の炭素成型品の中でどのような位置を占めるのかという点について概略検討した。表3-1にピッチカーボンの1000℃および2800℃（一部は2600℃であるが特性値にはほとんど差がない）焼成品の特性値を示した。この中、C-5の試料だけは若干変形している。比較のために、現在の炭素成型品分野の代表的材料である、いわゆる“従来からの普通の人造黒鉛”とガラス状炭素の1つであるビトロカーボンの値も示した。普通の人造黒鉛成型品は黒鉛質電極と炭素質電極の値であり、処理温度は必ずしも明確ではない。

表3-1. ピッチカーボン、その他の炭素材の諸性質

	嵩比重 (g/ml)		見掛け有孔率(%)		ショア-硬度		d_{002} (Å)		$L_c(002)$ (Å)	
	1000℃	2800℃	1000℃	2800℃	1000℃	2800℃	1000℃	2800℃	1000℃	2800℃
N-1	1.34	1.51	27	26	67	35	3.43 ₂	3.36 ₆	21	650
N-2	1.44	1.60	21	18	96	59	3.45 ₀	3.36 ₆	21	440
N-3	1.46	1.64	20	18	100	57	3.44 ₈	3.36 ₈	20	480
N-4	1.54	1.63	15	14	106	72	3.45 ₆	3.36 ₈	21	440
N-5	1.27	1.40	29	24	70	43	3.44 ₈	3.36 ₇	20	480
A-1	1.43	1.56	26	12	125	105	3.48 ₈	(3.42 ₃ 3.37 ₈)	18	(60 420)
C-1	0.99	1.22	47	42	40	20	3.43 ₆	3.36 ₁	20	780
C-2	1.06	1.32	43	37	45	30	3.44 ₅	3.36 ₅	20	730
C-3	1.15	1.38	37	34	46	33	3.43 ₁	3.37 ₁	21	710
C-4	1.24	1.53	48	—	90	68	3.43 ₆	3.37 ₃	15	320
C-5	0.95	—	34	19	—	—	3.46 ₂	3.36 ₇	22	520
C-6	1.31	1.37	29	15	96	94	—	(3.38 ₇ 3.43 ₇)	—	(240 47)
L-1	1.20	1.24	33	20	82	56	—	(3.43 ₁ 3.41 ₉ 3.36 ₅)	—	—
人造黒鉛	1.5~1.6	1.5~1.6	20~30	20~25	20~30	45~50	—	3.38	—	480
ビトロ	1.28	1.30	13	12	100~120	90~110	3.58 ₇	3.41 ₇	12	53

表3-1に示した各特性値間の関係を図3-9~3-11に図示した。図3-9は見掛け有孔率と嵩比重の関係である。ビトロカーボンの嵩比重は 1.3 g/ml 、有孔率は10数%であり、これに対し普通の人造黒鉛は嵩比重 $1.5\sim 1.6\text{ g/ml}$ で、有孔率は20~30%である。図からも明らかなようにピッチカーボンの諸性質の値は非常に広範にわたっており、人造黒鉛、ビトロカーボンの中間に位置するものもみられた。

図3-10は嵩比重とショアー硬度の関係を示している。一般に炭化品の方が黒鉛化品よりも大きなショアー硬度をもつ現象はいずれの炭素材でも共通している。図3-10に示した関係からみても、ピッチカーボンの性質はビトロカーボンと普通の人造黒鉛の間に散在していることがわかる。特性値をみると、これまででもっとも高硬度を有するとされているビトロカーボン以上の硬度を有するピッチカーボンもみられた。

図3-11に有孔率とショアー硬度の関係を示した。全体的にみてピッチカーボンの炭化品は他の炭素材に比べて高硬度、高有孔率である。ところがピッチカーボンの黒鉛化品はビトロカーボンと

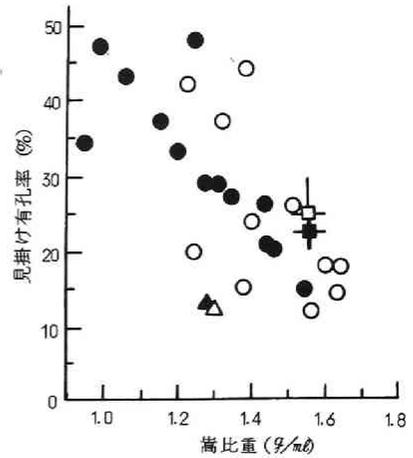


図3-9. 嵩比重と見掛け有孔率の関係
ピッチカーボン ○: 黒鉛化品, ●: 炭化品
人造黒鉛 □: 黒鉛化品, ■: 炭化品
ビトロカーボン △: 黒鉛化品, ▲: 炭化品

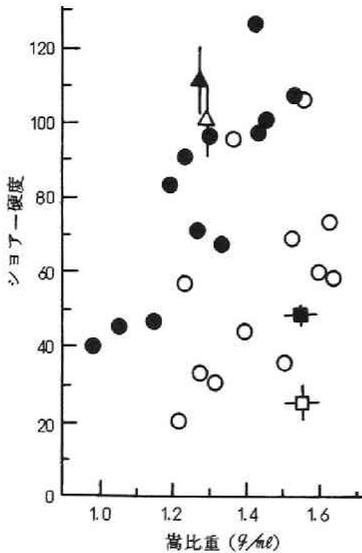


図3-10. 嵩比重とショアー硬度の関係
ピッチカーボン ○: 黒鉛化品, ●: 炭化品
人造黒鉛 □: 黒鉛化品, ■: 炭化品
ビトロカーボン △: 黒鉛化品, ▲: 炭化品

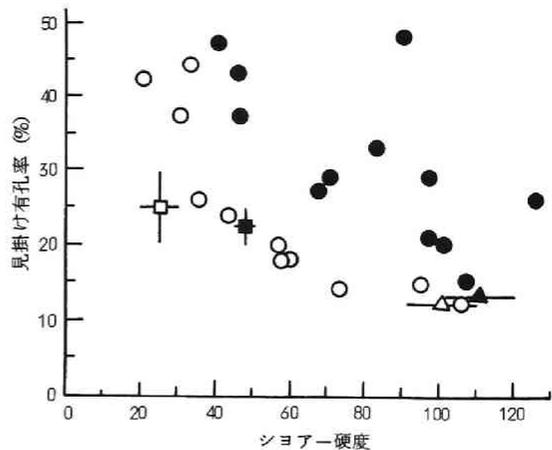


図3-11. ショアー硬度と見掛け有孔率の関係
ピッチカーボン ○: 黒鉛化品, ●: 炭化品
人造黒鉛 □: 黒鉛化品, ■: 炭化品
ビトロカーボン △: 黒鉛化品, ▲: 炭化品

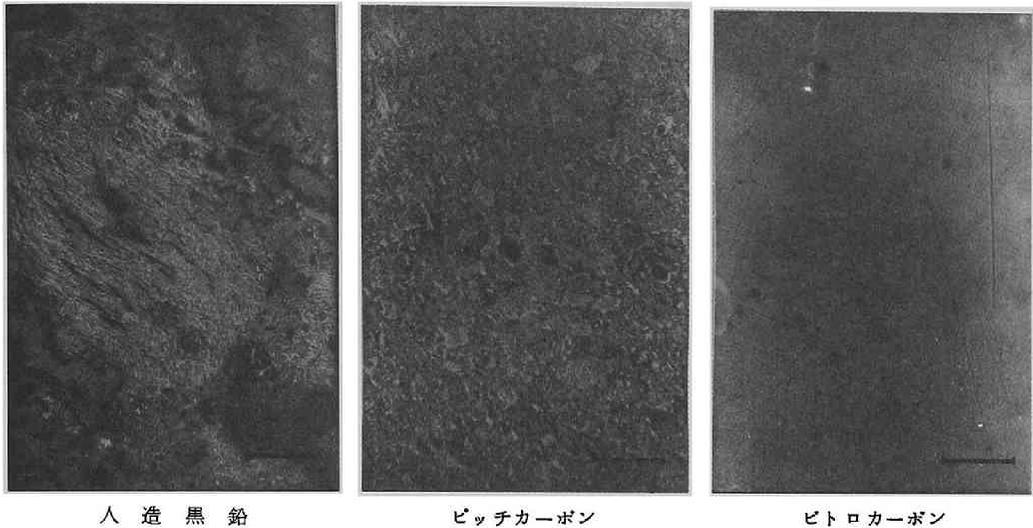


図 3-12. 各種炭素材 (1600°C 処理) の内部組織の顕微鏡写真
(←→: 200 μ)

普通の人造黒鉛を結ぶ直線上にあるものが多く、このことは上述した他の関係と同じくピッチカーボン (黒鉛化品) が他の 2 種の炭素材の中間の性質をもつことを示している。

つぎに図 3-12 に各炭素材の内部組織の顕微鏡写真を示した。人造黒鉛でも粒度配合などによって組織の状態を変えることが可能であるし、また同様のことはピッチカーボンについても言える。図 3-12 に示したのはそれらの炭素材の極く平均的なものである。ガラス状炭素、ピッチカーボン、人造黒鉛の順に組織は粗になっており、ピッチカーボンはガラス状炭素と人造黒鉛のちょうど中間的な組織である。

ピッチカーボンの黒鉛化性は易黒鉛化性から難黒鉛化性まで連続的に変えることが可能である (表 3-1)。ビトロカーボンは典型的な難黒鉛化性炭素であり、普通の人造黒鉛は易黒鉛化性炭素であるので、黒鉛化性の面からもピッチカーボンはビトロカーボンと人造黒鉛の間に連続的に存在することになる。なお、ピッチカーボンの黒鉛化性の支配因子については第 1 編で述べたコールタールピッチの黒鉛化性の制御方法と同じであるので第 3 編では詳述しないことにする。

概観すればほとんど全ての性質においてピッチカーボンはビトロカーボンと人造黒鉛を連続させるような形で存在している。

つぎに各ピッチカーボンの特徴について検討した。まず N シリーズであるが、X 線パラメーターからみてすべてのピッチカーボンが易黒鉛化性である。黒鉛化性以外の性質も加味して総合的に検討すると N-4 がもっとも特徴的なピッチカーボンである。すなわち N-4 の 1000°C 焼成品ではショア硬度 106、見掛け有孔率 15.2% であり、これらの値はビトロカーボンの値に近い¹⁾。しかし N-4 が易黒鉛化性であるのに対し、ビトロカーボンは典型的な難黒鉛化性炭素である。普通、

人造黒鉛のショアー硬度は低い²⁾。易黒鉛化性炭素の中でこうした高い値のショアー硬度をもつものを捜せば熱分解黒鉛 (PG) がある³⁾。しかし PG は結晶子が著しい配向を示す。したがって、N-4 は当初の目的である“ピッチを原料としたガラス状炭素”で、しかも易黒鉛化性を示す興味深い材料といえる。N シリーズの他のピッチカーボンは N-4 ほど高硬度、低有孔率ではない。

N-4 に近い性質をもつピッチカーボンに A-1 がある。しかし A-1 は難黒鉛化性であり、そのため、ビトロカーボンと同様に処理温度を上げててもその硬度の低下が小さく、この点で N-4 とは異なる。すなわち、1000°C 焼成品のショアー硬度は 125 で、ビトロカーボンの値よりも大きいし、2800°C で処理しても 105 で、ビトロカーボンと同じである。また 2800°C に焼成した A-1 の見掛け有孔率 12% はちょうどビトロカーボンの値と同じである。たゞ嵩比重がビトロカーボンよりかなり大きい、他の特性はもっともビトロカーボンに近いといえる。

C シリーズでは 2 種の特徴的なピッチカーボンがえられた。すなわち 1 つは C-6 で、N-4、A-1 と同様に高硬度のピッチカーボンである。他の 1 つは C-1、C-2、C-3 でその硬度は C-6 の半分以下で、また有孔率が 35~45% と大きい。一般の多孔質炭素は嵩比重 1.0 前後、有孔率は最大で 50% 程度といわれている。したがって C-1 などはほとんどこれに匹敵する。たゞ、こうした特性を利用するには単に有孔率の大きさだけでなく、孔径やその均一性をはじめとして多くの特性が要求される。しかし、ピッチカーボンの場合、成型圧、変質ピッチ、焼結性などを変えることによって、こうした特性もかなり任意に制御できるので、この分野においても興味ある炭素材となるようにおもわれる。

L-1 は他のピッチカーボンとは異なって、内部に閉孔のある構造を有している。そして従来からの人造黒鉛と比較すれば嵩比重が小さいにもかかわらず、比較的硬度の大きい点が特徴的である。ビトロカーボンの組織が非常に均質なのにたいし、L-1 は内部に閉孔をもった不均質な材料である。このため、L-1 に関してはむしろこうした閉孔を増すことによって軽量炭素材への方向が示唆される。

以上述べたように、ピッチカーボンは全体的にみて、普通の人造黒鉛とビトロカーボンの中間の炭素材と考えられる。そして個々のピッチカーボンをみればビトロカーボンに非常に近い性質のものから、普通の人造黒鉛、多孔質炭素材に近いものまでえられた。

そこで以下ではピッチカーボンの特性の支配因子を明らかにし、ついでこれらの結果にもとづいて次章でピッチカーボンの試作を行なった。

4. 各種変質ピッチからつくられるピッチカーボンの諸性質とその支配因子

4・1 オゾン酸化変質ピッチを原料とするピッチカーボン

原料の川鉄製コールタール中ピッチおよび N シリーズの変質ピッチの元素分析値と軟化点を表 3-2 に示した (図 3-4 参照)。原料ピッチおよび N-1 に比べてオゾン酸化処理した変質ピッチ

はC, H以外の割合が増えている。これはオゾン酸化によって含酸素官能基が導入されたためである⁴⁾。またN-2, N-3の比較からオゾン酸化時間が増すにつれて導入酸素量が増し、その結果、軟化点も高くなっている。

表 3-2. 変質ピッチの元素分析値と軟化点

	C%	H%	100-(C+H)% (A)	軟化点 (°C)
原料	91.54	4.64	3.84	75
N-1	92.74	3.11	4.15	> 300
N-2	89.40	3.24	7.36	160~194
N-3	86.84	3.16	10.00	185~215
N-4	85.91	4.07	10.02	> 300
N-5	76.32	3.17	20.51	> 300

図 3-13, 3-14 に処理温度にともなう重量減少, 径収縮率の変化を示した。絶対値は大幅に異なるが、いずれの試料もよく似た傾向を示している。重量減少, 径収縮率ともに1400°Cまで増加し、それ以上の高温ではほぼ一定になる。普通、人造黒鉛では750~900°Cの焼成品をつくるのに10%程度の重量減少がみられる。したがってもっとも重量減少の少ないN-1と同程度である。人

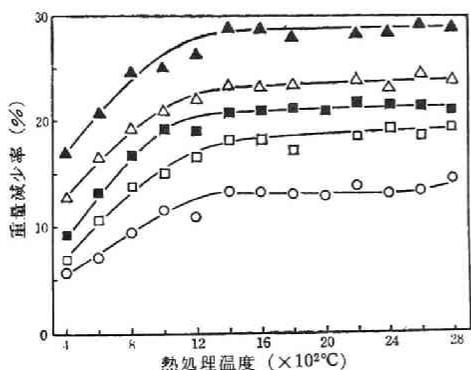


図 3-13. 熱処理温度による重量減少率の変化

○: N-1, □: N-2, ■: N-3
△: N-4, ▲: N-5

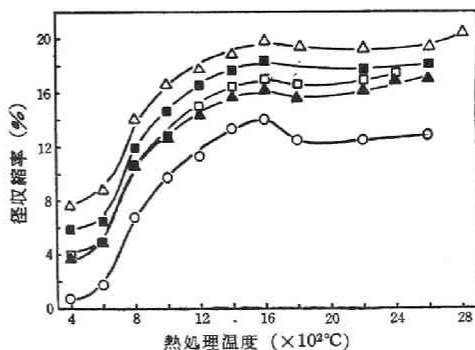


図 3-14. 熱処理温度による径収縮率の変化

○: N-1, □: N-2, ■: N-3
△: N-4, ▲: N-5

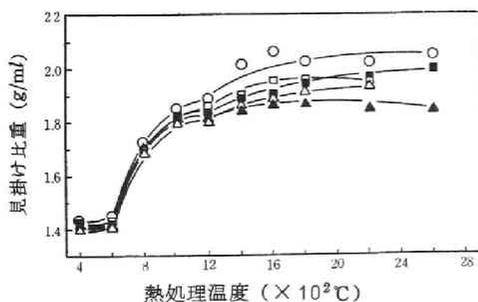


図 3-15. 熱処理温度による見掛け比重の変化

○: N-1, □: N-2, ■: N-3
△: N-4, ▲: N-5

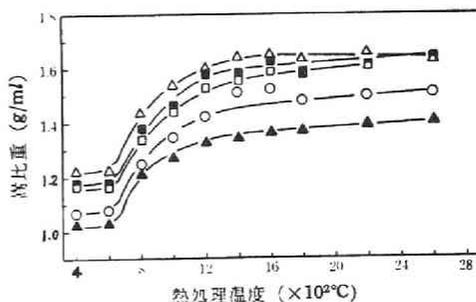


図 3-16. 熱処理温度による嵩比重の変化

○: N-1, □: N-2, ■: N-3
△: N-4, ▲: N-5

造黒鉛の重量減少の少ないのはすでに高温で焼成してあるコークスを骨材に用いているためである。

図3-15, 図3-16には見掛け真比重と嵩比重の変化を示した。嵩比重の変化はいずれの試料も同一の傾向であり、600°Cから増加し始め、ほぼ1400°Cまで続き、それ以上高温では変化せずに重量減少、径収縮率と相関している。これに対し、見掛け真比重は1200°Cにクニックをもつ点が特徴的である。

見掛け有孔率の変化を図3-17に示した。

N-1を除けば1200°Cまでの傾向はいずれも類似している。すなわち、1000°Cまで増加したのち1000~1200°C間で急激に減少している。それ以上高温ではN-5を除き、いずれも漸増の傾向にある。

図3-18に示したショアー硬度はピッチカーボンの特異な性質の1つであるが、処理温度にともなう変化をみると、800°Cに1つの極小値を示す。さらに1600°C以上になると硬度は減少するが、2200~2600°C間での減少が特に著しい。

N-1とN-2の処理温度による表面積の変化を図3-19に示した。600°Cで極大値を示したのち1200°Cまで減少し、それ以上高温では一定となる。厳密にはN-2の変化がN-1のそれよりも若干高温側に移行している。

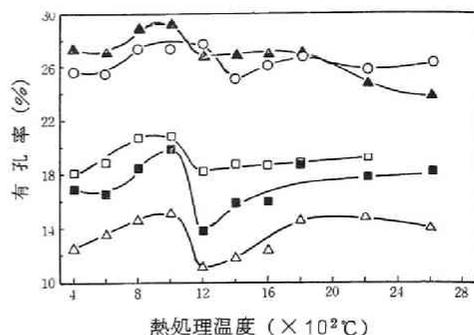


図3-17. 熱処理温度による有孔率の変化
○:N-1, □:N-2, ■:N-3
△:N-4, ▲:N-5

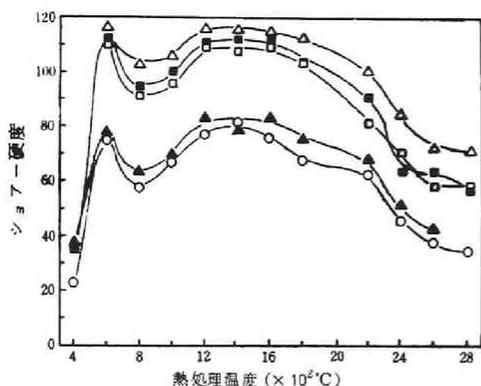


図3-18. 熱処理温度によるショアー硬度の変化
○:N-1, □:N-2, ■:N-3
△:N-4, ▲:N-5

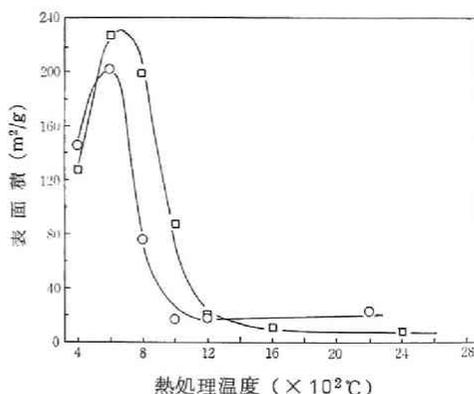


図3-19. 熱処理温度による表面積の変化
○:N-1, □:N-2

N-1 と N-4 の 800°C 焼成物の内部組織の顕微鏡写真を図 3-20 に示した。400°C 処理の段階では N-1 よりも N-4 の方が明らかに緻密で N-1 には明確な形状をもった大きな粒子が多数みられた。800°C 処理では図からもわかるように、N-4 では粒子相互が焼結して新しい骨核をつくっているのに対し、N-1 は 400°C の場合とあまり変わっていない。800°C 以上でも温度の上昇につれて N-4 では緻密化していくのに対し、N-1 ではほとんど変化しなかった。

X線パラメーター d_{002} , $L_c(002)$ の変化を図 3-21, 3-22 に示した。いずれの試料も同じ傾向を示し、その値よりみて易黒鉛化性炭素であることがわかる。

さて、表 3-3 に変質ビッチの前処理条件とえられるビッチカーボンの特性値の関係を一括して示した。この表でオゾン酸化処理時間のもっとも長い N-5 を特殊例と考えると、いずれの性質も N-4, N-3, N-2, N-1 の順に配列されている。すなわちオゾン酸化時間の順である。そしてオゾン酸化時間が長く、重量減少の大きなものほど収縮率、高比重、硬度が大きく、逆に見掛け有孔率と見掛け真比重は小さくなっている。特にはっきりした対応のみられるのは見掛け有孔率 (図 3-17) と硬度 (図 3-18) で、800~1000°C における有孔率の極大が硬度の極小に対応

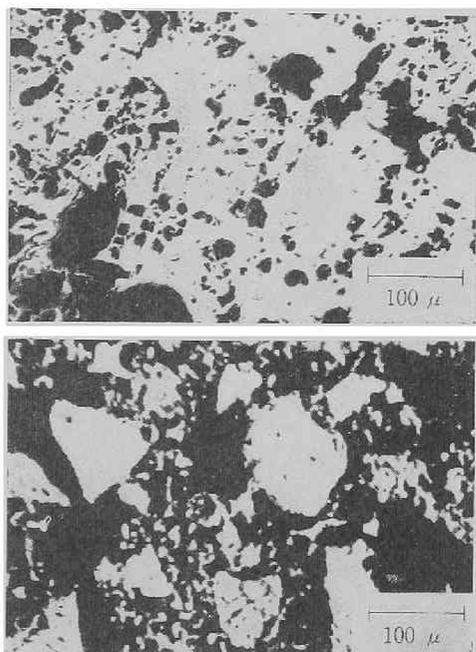


図 3-20. 炭素試験片内部の顕微鏡写真
(上) N-4 800°C 焼成物
(下) N-1 800°C 焼成物

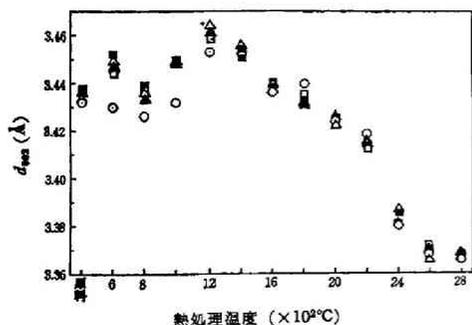


図 3-21. 熱処理温度による d_{002} の変化
○: N-1, □: N-2, ■: N-3
△: N-4, ▲: N-5

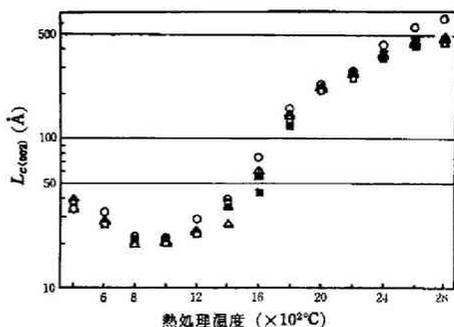


図 3-22. 熱処理温度による $L_c(002)$ の変化
○: N-1, □: N-2, ■: N-3
△: N-4, ▲: N-5

4・2 空気吹き込み乾留変質ピッチを原料とするピッチカーボン

原料のコールタール中ピッチおよび空気吹き込み乾留後粉碎し、200°Cまで空气中で予備焼成した試料(図2-5参照)の元素分析値を表3-4に示した。元素分析の測定誤差(C:±0.3%, H:±0.1%)を考慮に入れると、空気吹き込み乾留や200°Cまでの空气中での予備焼成は水素引き抜きによる重縮合反応の促進にだけ作用し、軟化点を上昇させるが、オゾン酸化とは異なって含酸素官能基の導入効果はほとんどないことがわかる。赤外吸収スペクトルでも両ピッチ間の差はみられない。

表3-4. 変質ピッチの化学組成

	C %	H %	100-(C+H) %
原料コールタールピッチ	91.5	4.6	3.9
変質ピッチ	92.0	3.9	4.1

つぎに熱処理温度にともなう諸性質の変化を示した。図3-23に示した重量減少および径収縮率はいずれの場合も2800°Cまでわずかながら増加し、1400°C以上でほとんど変化のみられなかったNシリーズとは異なった傾向を示す。比重、有孔率、硬度の変化を図3-24に示した。見掛け真比

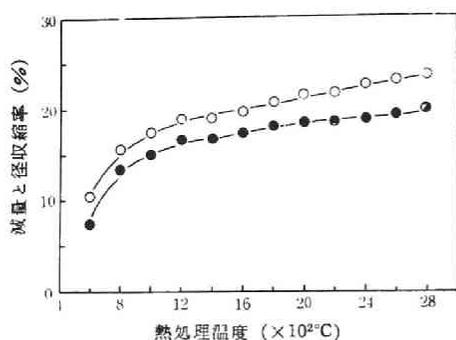


図3-23. 熱処理温度による減量と径収縮率の変化
○:重量減少率, ●:径収縮率

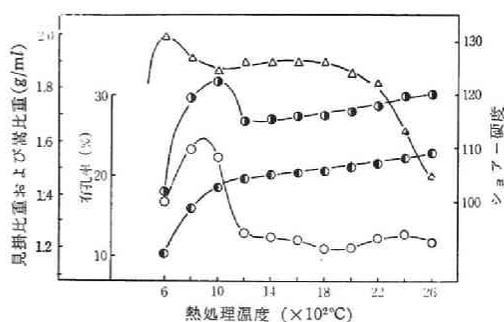


図3-24. 熱処理温度による諸性質の変化
○:見掛け有孔率, ●:見掛け真比重
●:嵩比重, △: Shore硬度

重と見掛け有孔率はいずれも1000°C付近で極大値を示す。しかし1200°C以上で見掛け有孔率がほぼ一定なのに対し、見掛け真比重は漸増している。嵩比重は1200°Cまでの増加が大きく、それ以上の高温領域においては漸増し、2600°Cで1.56 g/mlとなる。Shore硬度は600°Cで最大値131を示し、それ以上高温で減少し、2000°C以上になるとその減少が急になる。しかし2600°Cでも100以上である。

熱処理温度と表面積の関係を図3-25に示した。比較のためにN-1, N-2も併記した。いずれの試料も600~800°C間で極大値を示し、1200°C以上では10~20 m²/gで一定になる。この測定の際、CO₂ガス圧が200 mmHgに達するまで小さな圧力から順次5点の測定圧を選び、各CO₂ガス圧において吸着平衡に達するまでに要する時間の合計を求め、これをもって吸着速度を比較した。

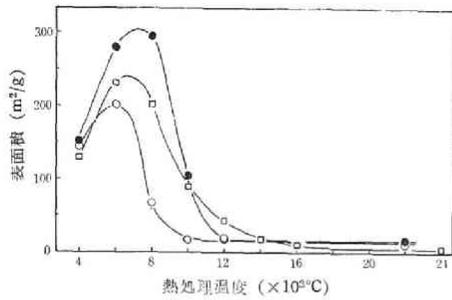


図 3-25. 熱処理温度による表面積変化
●: A-1, ○: N-1, □: N-2

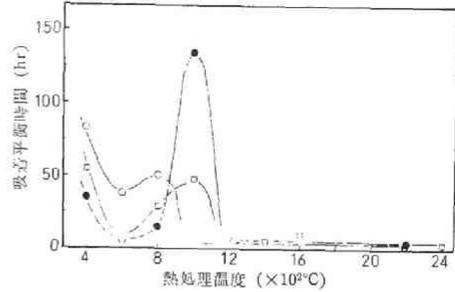


図 3-26. 熱処理温度による吸着平衡時間の変化
●: A-1, ○: N-1, □: N-2

その結果を図 3-26 に示した。いずれの試料も表面積の変化と対応し、表面積が極大値を示す温度で吸着速度は極小値を示し、表面積が急激に減少する温度範囲で極大値を示している。

処理温度にともなう X 線パラメーターの変化を図 3-27 に示した。2200°C 以上の値は複合図形の分離成分の値を示してある。

(第 1 編第 3 章第 1 節参照)。d₀₀₂, Lc(002) の値からみると典型的な難黒鉛化性炭素よりも若干良い黒鉛化性を示している。

顕微鏡写真の結果を図 3-28 に示した。

予備焼成後の 300°C の段階ですでに個々の粒子の粒界は明確でなく、半融状態をともなう焼結の行なわれたことがわかる。400°C でもよく似た状態が続く。400~600°C 間で構造が大きく変り、多数の細孔をもった一種のスポンジ状になり、局部的にやゝ大きな空隙が発生する。800°C も総体的な様子は似ているが、600°C よりも小さな細孔を多数もった構造となり、1200°C 以上ではこれまでの傾向とは逆に全体の構造が密になり、写真にあらわれる細孔部分の面積は小さくなる。

さて、A-1 の場合も粉末成型物から出発しているため、N シリーズの場合と同様に焼成の初期段階での半融状態の生成と橋かけ結合の増加によって焼結が充分に行なわれることが高硬度、低有孔率のピッチカーボンをつくるための必要な条件であり、事実、図 3-28 からわかるように、A-1 の内部組織の焼結は充分に進んでいる。たゞ A-1 で用いた変質ピッチは酸素を含まず、熱反応性の大きい基の存在が考えられない。このため、橋かけ結合を充分に多くし、過度の溶融による脹れ上りを防ぐためには空气中での予備焼成段階で 0.2°C/分という小さな昇温速度をとることが

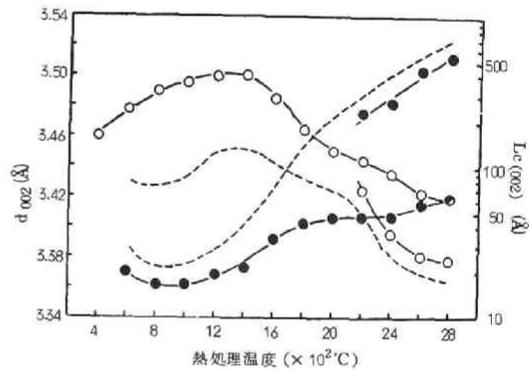


図 3-27. 熱処理温度による X 線パラメーターの変化
○: d₀₀₂, ●: Lc(002); ---: N-1

いると考えられる。

図3-30に重量減少の変化を示した。いずれの試料も800°Cまでの重量減少が大きく、その後漸増してほぼ1600°Cで一定値に達している。減少量は塩素化時の重量増加と対応し、例えば2800°C処理試料についてみると、C-1では塩素化時24%の増加にたいし27%の減少、C-2では41%の増加で37%の減少、C-3は40%の増加で42%の減少、C-4は37%の増加で43%の減少、C-5は33%の増加で34%の減少である。このことは重量減少の主要原因が導入塩素であることを示している。C-6は塩素化温度が400°Cと高く、すでに塩素化段階で導入塩素が脱離してしまったために焼成時の重量減少も小さいと考えられる。

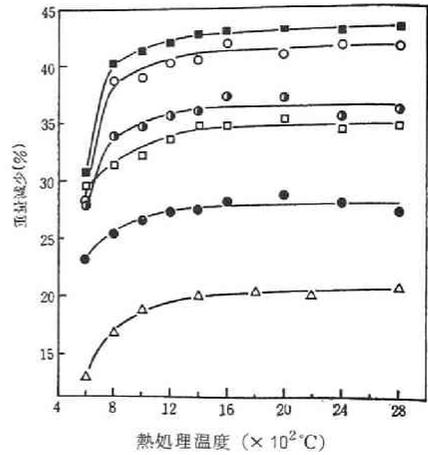


図3-30. 熱処理温度による重量減少の変化

○:C-1, ●:C-2, ●:C-3
□:C-4, ■:C-5, △:C-6

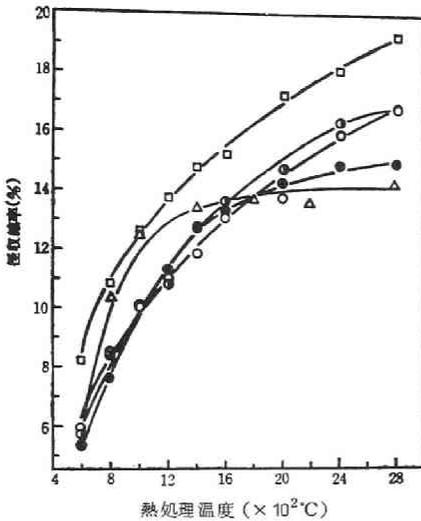


図3-31. 熱処理温度による径収縮率の変化

○:C-1, ●:C-2, ●:C-3
□:C-4, ■:C-5, △:C-6,

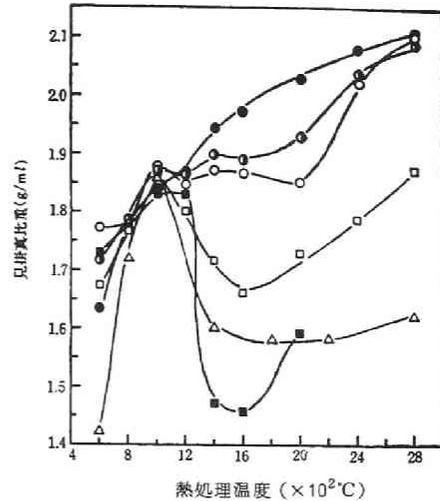


図3-32. 熱処理温度による見掛け真比重の変化

○:C-1, ●:C-2, ●:C-3
□:C-4, ■:C-5, △:C-6

図3-31に示した径収縮率ではC-6以外の試料は減量のみられなくなった2000°C以上でも大きく収縮している。径収縮率の大きさと重量減少量とは必ずしも比例していない。重量減少が導入塩素量にほぼ比例することはすでに述べた。したがって導入塩素量の多いことが必ずしも高硬度、

高密度のピッチカーボンをつくる条件ではない。

図3-32に示した見掛け真比重において、いずれの試料も1000°Cまでは処理温度とともに上昇する。それ以上高温になるとC-1, -2, -3は極くわずかに、または全く減少せずに再び増大するので、C-4, -5は著しく減少してから増大する。C-6はC-4, -5に比べて1600°C以上の増大量が小さい。

図3-33に示した見掛け有孔率において、C-1, -2, -3は800°C付近で極大を示し、それ以上の高温では一定または漸減する。C-4, -5, -6は1000~1200°C程度から著しく減少し、特にC-5の減少量が大きい。

ピッチカーボンのショア硬度を図3-34に示した。3・2でも述べたように、C-5だけは若干変型したのでショア硬度の測定精度がわるく、除外した。熱処理温度にともなう変化の傾向はC-1, -2, -3とC-4, -6に分けられ、C-1, -2, -3の試料の中には測定中に壊れるものもかなりみられた。C-4とC-6とでは1800°C以上で著しい差異があらわれた。

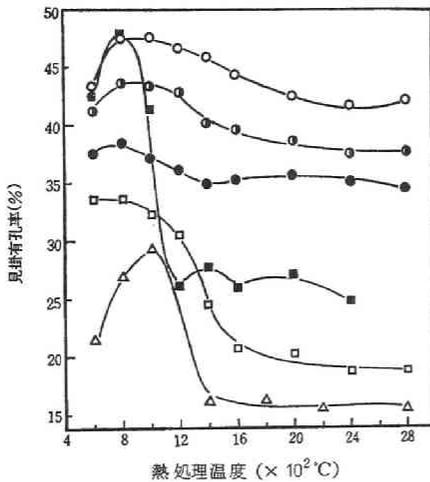


図3-33. 熱処理温度による見掛け有孔率の変化

○:C-1, ○:C-2, ●:C-3
□:C-4, ■:C-5, △:C-6

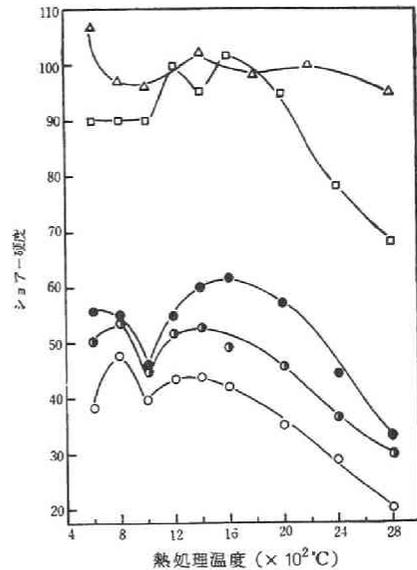


図3-34. 熱処理温度によるショア硬度の変化

○:C-1, ○:C-2, ●:C-3
□:C-4, ■:C-5, △:C-6

図3-35にC-2, C-4, C-6の内部組織の顕微鏡写真を示した。焼成温度は2800°Cである。C-2は焼結が進行せず、個々の粒子がみられる。C-6は焼結によって個々の粒子の履歴が全く消失し、50μ程度の気孔が発生している。C-4は両者の中間的な状態である。

図3-36に示した d_{002} は1600°C以下の変化が著しい。しかし2800°CではC-1, -2, -3が

な収縮率を示すわけではない。図3-32, 3-33 からみて, 1600°C以上では見掛け有孔率の変化がほとんどないのに, 見掛け真比重が増大していることを合せ考えると, 収縮しながらわずかつ閉孔が開かれていくと推察されるが, これが塩素化ビッチのどのような性質に依存しているかは明らかでない。たゞ実験の項で述べたように流動床方式でつくられた粒子はその内部がほとんど塩素化されていないと考えられるので, このことが原因しているのかもしれない。

Cシリーズのもう1つの特徴はC-4とC-6のショア硬度の変化が1800°C以上で明確に差のあらわれる現象である。Nシリーズで述べたように, ショア硬度を支配する最大の因子は変質ビッチの有孔率であるが, 1600°C以上になるとそれ以外にX線の構造の変化があらわれてくる。この場合も1800°C以上であられる差異であるので, X線的構造の変化と関連づけて考えれば, C-4は図3-36, 3-37に示したように, この温度域でかなり黒鉛化が進行したため, ショア硬度も低下し, C-6は黒鉛化があまり進まなかったために硬度の低下も小さかったと考えられ, Nシリーズの場合の結果とよく一致する。

4・4 ナフサタールビッチを原料とするビッチカーボン

ナフサタールビッチを用いるとコールタールビッチの場合と異なり, 何らの予備処理を行なうことなく, ビッチカーボンを作成することが可能である(図3-7参照)。これは第1編第3章で述べたナフサタールビッチと酸素との高い反応性に依存している。

さて, 図3-38に示したように, えられたビッチカーボンの特徴は比重が小さいにもかかわらず比較的ショア硬度の大きいことである。

そこでその内部組織を調べたのが図3-39の顕微鏡写真である。300°Cで予備焼成した成型物中には写真中央部にみられるような未変形の角張った粒子のほか, 閉孔らしきもの存在

する粒子も若干みられる。ところが600°Cで焼成したビッチカーボンでは比較的大きな粒子の大多数に閉孔が発生し, この閉孔は処理温度の上昇につれて大きくなる。こうした現象はこれまでのコールタールビッチ系のビッチカーボンにはみられなかった。また焼結状態も比較的よい。比重が小さい割にショア硬度が大きいのはこうした構造に依存するためである。

4・3で述べたように, オゾン酸化変質ビッチを原料とするビッチカーボンの性質は成型後の予備焼成, すなわち成型物を空气中で酸化し, 架橋結合の形成をはかる操作よりも, オゾン酸化による導入酸素量によってより大きな影響を受けた。またA-1の元素分析値からも明らかのように,

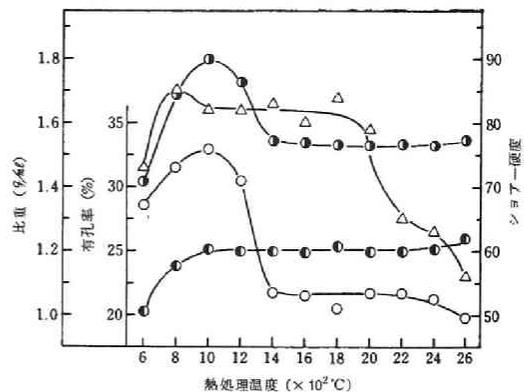
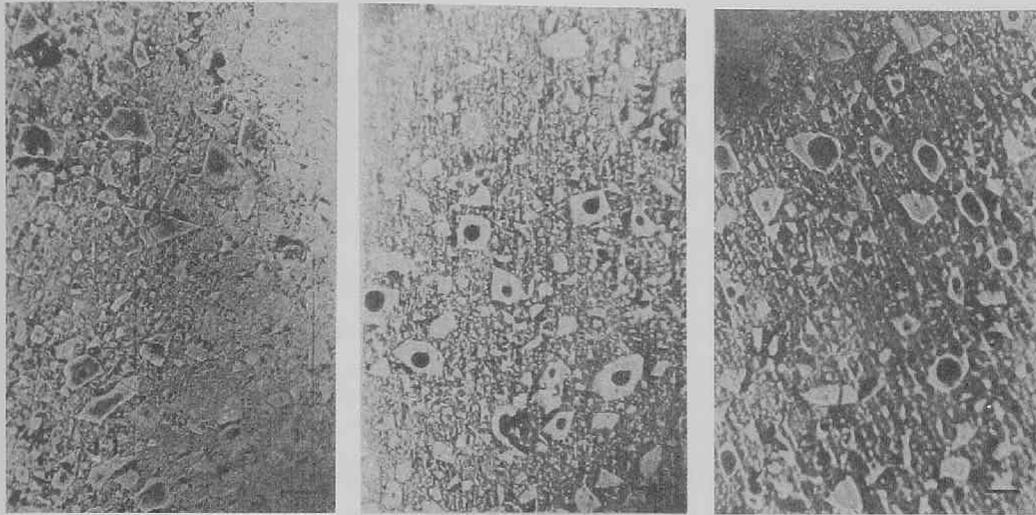


図3-38. 熱処理温度による諸性質の変化

○—: 見掛け有孔率, ●—: 高比重
●—: 見掛け真比重, △—: ショア硬度



(a) 予備焼成後

(b) 800°C

(c) 1,000°C

図 3-39. ビッチカーボン L-1 の内部組織の顕微鏡写真 (←→: 100 μ)

コールタールピッチを空气中で熱処理しても酸素の導入がほとんどないのに対し、第1編第3章で述べたようにナフサタールピッチは酸素との間に著しい反応性を示し、含酸素官能基が多量に導入される。一方、ナフサタールピッチの成型物を最初から窒素中で焼成した場合には発泡や変形がみられる。したがってナフサタールピッチ成型物の予備焼成では4・3で述べたN-4と同じように、ナフサタールピッチが半融状態を示すと同時に予備焼成によって導入された含酸素官能基や空气中の酸素によって分子間や粒子間に架橋結合が形成される。このためビッチカーボンはすぐれた焼結性を示すことになる。たゞオゾン酸化処理変質ピッチを用いた場合には成型物の内部にまで含酸素官能基が存在することになるので、内部でも架橋結合の形成、軟化点の上昇という効果がみられる。これに対し、ナフサタールピッチの成型物ではまず外部から酸素との反応、焼結の進行による緻密化がおこるため、どうしても成型物の内部にまで酸素が入りにくくなる。このため成型物内部で発泡することがあり、特に形状が大きくなるにつれて著しくなる。これを防止するためには予備焼成時の昇温速度を小さくしたり、成型圧を小さくして成型物内部にまで酸素が入りやすいようにすることが必要である。

これと類似した現象は個々の粒子についても言える。すなわち、ナフサタールピッチ粒子表面が酸素と反応して不融性の緻密な殻を形成する。さらに空气中で加熱を続けてもこの殻によって粒子内部への酸素の拡散が押えられるため、この殻上に内部のピッチが固化、収縮する。その結果として、図3-39に示したような閉孔が発生するのであろう。ビッチ系炭素繊維を不融化するときにも繊維径が大きいと最初、繊維表面に生成した殻によって内部まで酸化が進まず、そのまま加熱を続けると内部のピッチが溢れ出して、空洞のサヤがつけられる⁵⁾。

A-3が高い。

2・2・2 電気比抵抗

各ピッチカーボンの電気比抵抗と熱処理温度の関係を図3-40に示した。600°Cで処理したピッチカーボンの抵抗は本実験装置の測定可能範囲以上に大きく、測定不可能であった。いずれのピッチカーボンも600~1200°C間で比抵抗が著しく低下する。1200°C以上における比抵抗の変化をみると2つのグループに分けられる。その1つはN-6, A-2およびC-7もこれに属するとおもわれるが、さらに高温で熱処理してもほとんど比抵抗の変化しないものである。他のグループはN-7, A-3であり、比抵抗の絶対値は異なっているが、いずれも2000°C以上で徐々に抵抗が低下している。前者はガラス状炭素などの難黒鉛化性炭素に類似した変化であり²⁾、後者の変化は易黒鉛化性炭素でみられる³⁾。表3-6の d_{002} の値と合せて考えると、ピッチカーボンの変化もほゞこうした分類にあてはまることがわかる。これにたいし、普通の人造黒鉛の値は黒鉛化品で $1 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 程度、また多くのガラス状炭素のそれは $4 \sim 5 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ であるので⁴⁾、A-3だけがガラス状炭素と普通の人造黒鉛の中間にあり、他のピッチカーボンの値はガラス状炭素のそれよりもいずれも大きい。

2・2・3 曲げ強さ

曲げ強さの結果を図3-41に示した。ほゞ50~700 kg/cm^2 の範囲内にある。全体的にみれば軟化点の低い変質ピッチからつくられたピッチカーボンほど強度が大きい。またもっとも高強度の炭素材といわれているガラス状炭素ではCellulose Carbon:1800 kg/cm^2 , Carbon Vitreux:500~800 kg/cm^2 , Glassy Carbon GC-30S:500~800 kg/cm^2 である⁴⁾。たゞこの種の性質は試験条件、試片の大きさなどによっても影響されるため、厳密な比較は困難であろうが、えられた最強のピッチカーボンはほゞCarbon VitreuxやGlassy Carbon GC-30Sと同程度、また従来からの普通の人

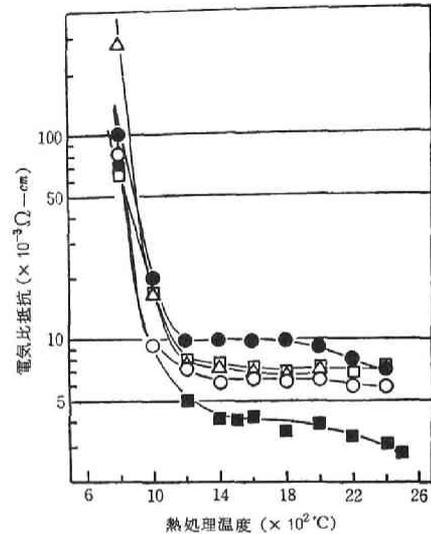


図3-40. 熱処理温度による電気比抵抗の変化

○:N-6, ●:N-7
□:A-2, ■:A-3
△:C-7

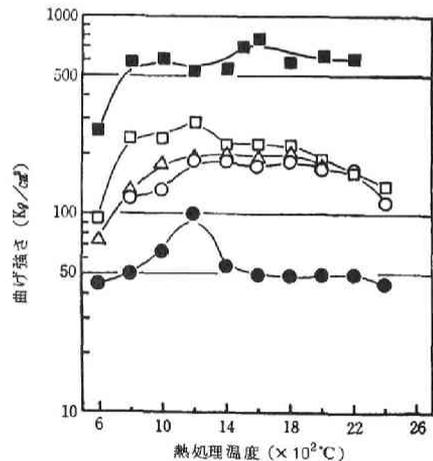


図3-41. 熱処理温度による電気比抵抗の変化

○:N-6, ●:N-7
□:A-2, ■:A-3
△:C-7

造黒鉛のほゞ2～3倍とみてよいだろう。

2・3 考察

図3-40、3-41から曲げ強さの大きいビッチカーボンほど低い電気比抵抗を示すことがわかる。そして2000℃以上での電気比抵抗を除けば、これらの性質は嵩比重や黒鉛化性よりも使用した原料変質ビッチの軟化点に密接に関係していることがわかる。すなわち、低軟化点の変質ビッチからつくられるビッチカーボンが高強度、低電気比抵抗を示している。すでに述べたように、軟化点の低い変質ビッチほど良好な焼結状態を示すことから、曲げ強さや電気比抵抗は変質ビッチの焼結性に関係していることがわかる。ビッチカーボンは普通の人造黒鉛製造に用いられる結合材と骨材の両性質を兼ね備えた変質ビッチだけを用いているため、変質ビッチ粒子間の焼結の状態がこれらの諸性質を決定する主要因子となるのであろう。たゞO-7のように軟化点の異なる変質ビッチの混合物を用いたときには、軟化点の低い変質ビッチが結合材的に、また軟化点の高い変質ビッチが骨材的に作用すると考えられる。

3. 熱膨張率

3・1 実験

使用原料はコールタールビッチを大型試験管を用い表3-7に示した条件下で乾留してえた変質ビッチとナフサタールビッチ（呉羽化学製リガーN）である。変質ビッチの粉碎粒度、製法は前述の2と同じであり、試料の形状は幅、厚さが約10mm、長さ60mmの角棒である。以後これらの試料を表3-7中に示した各記号で表わすことにする。なお比較試料としてビトロカーボン(V)と炭素電解板(E)をビッチカーボンと同様に熱処理して使用した。

測定は石英管押棒式熱膨張計を用いて行なった。測定時の雰囲気は空気であるため、熱膨張率は約450℃までの直線部分から求めた。昇温速度は5℃/分である。

3・2 結果

試料の熱膨張率と熱処理温度の関係を図3-42に示した。いずれの試料も600～1000℃間で著しい減少を示し、1000℃以上での変化は小さい。しかしその値をみるとビトロカーボンより若干大きい程度のもので、電解板の2倍程度のものまでかなり広範囲にわたっている。

3・3 考察

ビッチカーボンの熱膨張率にもっとも大きな影響をおよぼす因子を検討するため、X線バロメーターをはじめ、幾つかの性質との相関性を調べた。その結果、図3-43に示したように嵩比重との間によい相関性がみとめられた。たゞし、破線内で示した値は熱処理温度が1000℃以上の試料で

表3-7. ビッチの種類と乾留条件

記号	原料 ビッチ	乾留条件		
		雰囲気	温度(℃)	時間(分)
N-8	コール	N ₂	400	0
A-4	コール	空気	450	0
C-8	コール	Cl ₂	500	30
L-2	ナフサ	—	—	—

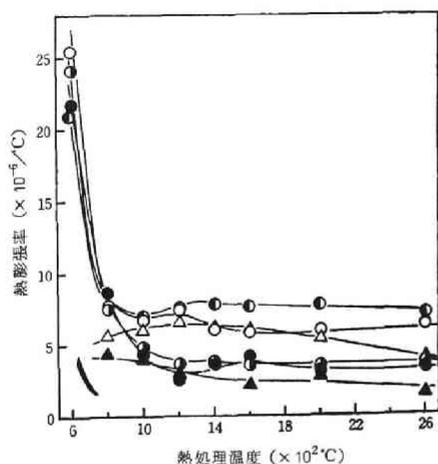


図 3-42. 熱処理温度による熱膨張率の変化

○:A-4, ●:C-8, ◐:L-2
 ●:N-8, △:E, ▲:V

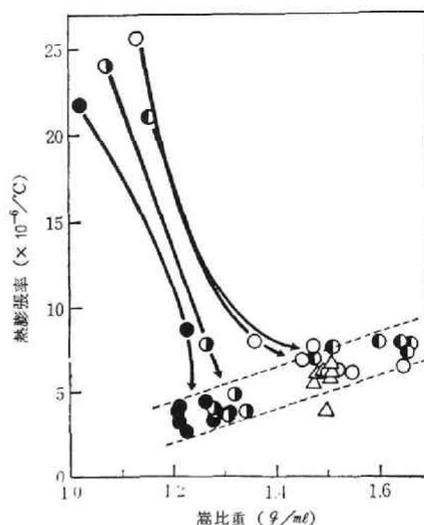


図 3-43. 嵩比重と熱膨張率の関係

○:A-4, ●:C-8, ◐:L-2
 ●:N-8, △:E, ▲:V

あり、これ以下の温度では相関性はみられなかった。また電解板はピッチカーボンと同様の傾向を示している。熱硬化性樹脂を原料とするガラス状炭素はSP³型炭素の存在が著しく多い特異な構造を有している。ところがピッチカーボンと電解板はいずれもピッチを原料としているため、その製法は異なってもミクロな基本的な構造は類似していると考えられる。このことが両者が同様の傾向を示した原因であろう。

4. 空気中での耐酸化性

4・1 実験

3と同じ変質ピッチを用いて作成したピッチカーボン（熱処理温度：800, 1600, 2600°Cの3種）を9～12メッシュに粉砕し、空気中での耐酸化性の測定に供した。測定には熱天秤を用い、測定の間、空気を約30cc/分で送入了。まず金製のケージに上記の炭素粉末0.5gを入れ、5°C/分で昇温して重量減少曲線を求めた。つぎに所定温度で時間-重量減少の関係を求めたところ、直線関係を示したので、各温度における重量減少速度を算出し、これから見掛けの活性化エネルギーを求めた。また比較試料として前述した電解板とピトロカーボンについても同様の測定をおこなった。試料の記号はすべて表3-7と同じである。

4・2 結果

2600°C処理試料の温度-重量減少の関係を図3-44に示した。いずれもほぼ600°C前後から減

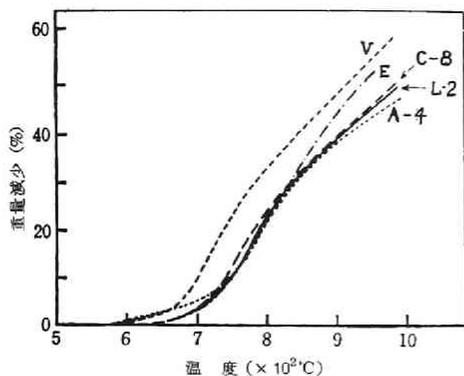


図 3-44. 温度と重量減少の関係

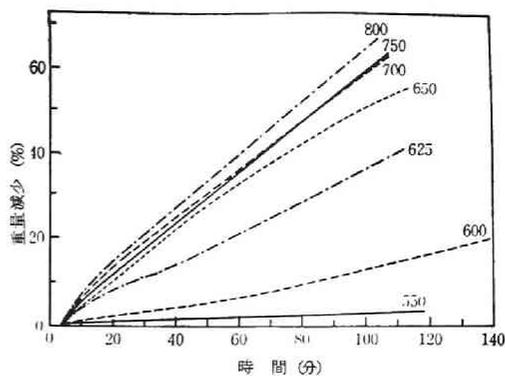


図 3-45. 時間と重量減少の関係
(C-8, 1800°C 処理試料)

量しはじめ、それ以上高温度域での重量減少はビトロカーボンが最大で、他の試料は大差ない。図中には示さなかったが、800°C 処理試料ではビトロカーボンの重量減少がもっとも大きい点は変りないが、電解板の重量減少がピッチカーボンのそれよりも小さかった。これは電解板中には高温で処理した骨材（コークス）が含まれているためと考えられる。

つぎに時間-重量減少の関係の 1 例をピッチカーボン C-8 の 1600°C 処理試料について図 3-45 に示した。いずれの測定温度でもほぼ直線関係がえられる。この直線から重量減少速度を求め、温度の逆数にたいしてプロットした。1 例としてピッチカーボン C-8 の場合を図 3-46 に示した。他の試料もすべて C-8 と同様に屈曲点をもつ直線となる。そこでえられた結果から見掛けの活性

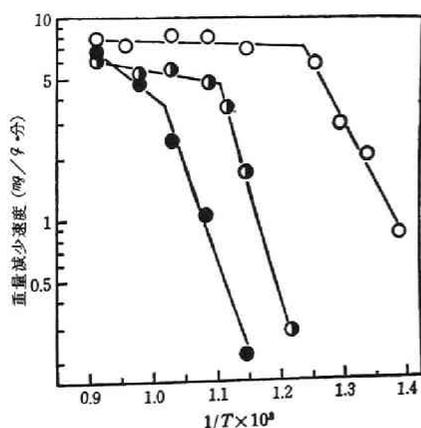


図 3-46. 酸化による重量減少のア
ルレニウスプロット
熱処理温度 ○: 800°C
○●: 1600°C, ●: 2600°C

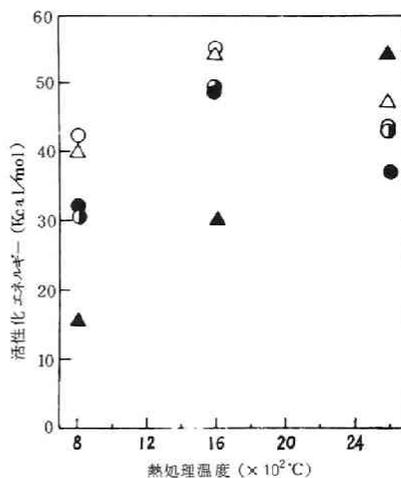


図 3-47. 空気中における酸化の活
性化エネルギー
○: A-4, ○●: C-8, ●: L-2
△: E, ▲: V

化エネルギーを求めた。屈曲点より高温側でのピッチカーボンの活性化エネルギーは 800°C, 1600°C 処理試料ではすべて数 K cal/mol 以下, また 2600°C 処理試料はいずれも約 10 K cal/mol であった。電解板のそれは 800°C が約 1 K cal/mol, 1600, 2600°C 処理試料は約 3 K cal/mol, ビトロカーボンでは処理温度に関係なく 1 K cal/mol 以下であった。

図 3-47 には屈曲点より低温側での活性化エネルギーを示した。熱処理温度にともなう活性化エネルギーの変化からみて, 2つのグループに分けられる。その1つはビトロカーボンであり, 処理温度の上昇につれて活性化エネルギーもほぼ直線的に増加している。他の試料は 800°C から 1600°C まで活性化エネルギーは増加するが, 2600°C になると再び減少する。

4・3 考察

図 3-46 において屈曲点があらわれるのは屈曲点以下の温度域では反応律速, 以上では拡散律速と反応の律速段階が異なるためである⁵⁾。また, いずれの試料でも処理温度の上昇につれて屈曲点が高温度側へと移行しており, 高温で焼成した試料ほど高温まで反応律速にしたがうことがわかる。このことは耐酸化性の向上と考えてもよいだろう。

さて, ピッチカーボンはビトロカーボンとは異なり, 電解板とほぼ同じ酸化挙動を示した。これは熱膨張率の場合と同様にピッチカーボンが電解板と同じくピッチを出発原料としているため, 焼成後の両炭素のミクロな基本的構造, 例えば熱硬化性樹脂を出発原料とするガラス状炭素のように多量の SP³ 型炭素をもたないことなどにおいて類似しているためと考えられる。また酸化挙動と X線パラメーター (d_{002}) との間の関係も検討したが, 相関性はみられなかった。

つぎに見掛けの活性化エネルギーの大きさであるが, 乾燥空気中では多くの炭素材料が 43 K cal/mol を示したとの報告がある⁶⁾。しかし活性化エネルギーの大きさは実験条件によって変化しやすいため, 一般には 50~60 K cal/mol の値の報告が多いようである⁷⁾。これらの値に比べて, 本実験でえたピッチカーボンの値は若干小さい。

5. 細孔率分布

5・1 実験

大型試験管を用いた変質ピッチの作成法および軟化点を表 3-8 に示した。この軟化点は針入度法を用いて測定した値である。変質ピッチを 100 メッシュ以下に粉碎後, 表 3-8 に示した圧力で直径 20 mm, 厚さ約 5 mm の円板に成型した。以後, 前述の方法によって空气中で 300°C まで予備焼成し, つい

表 3-8. ピッチの乾留条件と残留物の軟化点およびピッチカーボンの成型圧

記号	原料 ピッチ	乾留条件			乾留物の 軟化点 (°C)	成型圧 (kg/cm ²)
		雰囲気	温度(°C)	時間(分)		
N-9	コール	N ₂	500	30	—	400
A-5	コール	空気	450	30	—	{ 100 400 1600
A-6						
A-7						
C-9	コール	Cl ₂	400	30	208~225	400
L-3	ナフサ	—	—	—	206~223	400

で窒素中で焼成した。焼成後の試料を直径数mmの粒子に破碎し、細孔率分布測定用試料とした。なお比較試料は前述のピトロカーボン(V)と電解板(E)である。ピッチカーボンは表3-8に示した記号で表示することにする。

測定には水銀圧入式ポロシメーター(カルロ・エルバ社製)を用いた。測定可能な細孔半径は75~75000Åである。

5・2 結果

図3-48に2600°C処理試料の細孔率分布曲線を示した。ピッチカーボンの細孔径はピトロカーボンと電解板の中間にある。細孔容積50%における細孔半径を平均細孔半径と定義すれば、いずれの試料の平均細孔半径も熱処理温度による変化は小さかった。すなわち、A-6:0.45~0.50 μ , L-3:0.28~0.33 μ , E:0.18~3.0 μ , V:0.01 μ である。

図3-49は細孔容積20%と80%間に含まれる細孔半径の範囲を示したものである。いずれの試料の細孔率分布も処理温度によってあまり変化しないことがわかる。またピッチカーボンA-6の細孔率分布の均一性(細孔径の均一の程度)はピトロカーボンほどではないにしても普通の人造黒鉛に比較すればはるかによい。

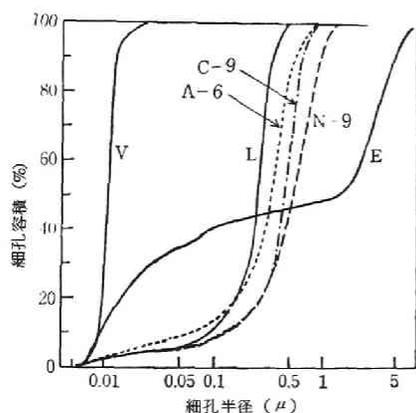


図3-48. 細孔率分布曲線

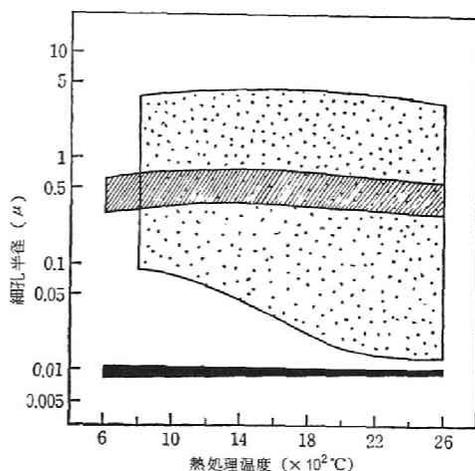


図3-49. 熱処理温度による細孔半径の変化

▨ : A-6, ▩ : E, ■ : V

図3-50に細孔容積と熱処理温度の関係を示した。いずれのピッチカーボンも600~800°C間で細孔容積が減少し、より高温では増大して1000~1400°C間で極大値を示す。これに対し試料は異なるが、ピッチカーボンの表面積は図3-25に示したように600~800°Cで極大値を示し、1000~1400°Cでは表面積は急激に減少している。また800°Cと極大値の間の細孔容積の差は炭素試料の黒鉛化性と関係している。すなわち、2600°C処理試料の d_{002} はA-6:3.370Å, C-9:3.440Å, N-9:3.372Å, L-3:3.420Åであり、黒鉛化性の低いピッチカーボンほど800°Cと極大値の間の

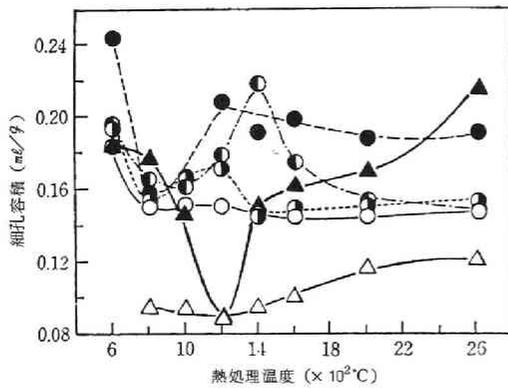


図 3-50. 熱処理温度による細孔容積の変化

○:A-6, ●:C-9, ●:N-9
●:L-3, △:E, ▲:V

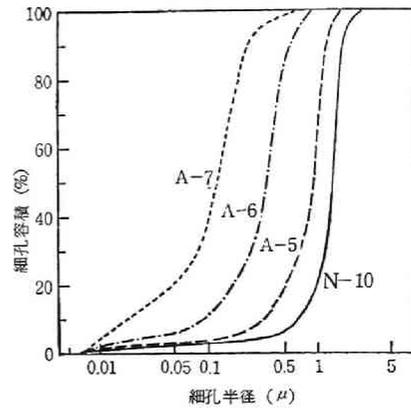


図 3-51. 細孔率分布曲線

細孔容積の差は大きい。電解板、ピッチカーボンの 800°C 以上の変化はピッチカーボンとは逆に 1200°C で極小値を示している。

図 3-51 は 2600°C で処理したピッチカーボンの細孔率分布曲線と成型圧の関係を示したものである。成型圧が増大するにつれて細孔率分布の均一性は低下し、同時に細孔径は減少の傾向を示す。すなわち、平均細孔径は A-5:1.0 μ , A-6:0.4 μ , A-7:0.1 μ である。また細孔容積は成型圧の増大とともに減少し、A-5:0.26cc/g, A-6:0.18cc/g, A-7:0.05cc/g である。

つぎに上述のピッチカーボンと同程度の細孔径と均一性をもち、その上、細孔容積の大きなピッチカーボンの作成を試みた。上述した A-5, -6, -7 の細孔容積の結果から、ピッチカーボンの細孔容積を増大させるためには成型圧を低くする必要がある。そこでピッチカーボン N-9 の原料変質ピッチを数 10kg/cm² で成型し、焼成した。ところがえられたピッチカーボンは非常にもろく、細孔率分布測定用試料をつくろうとすると微粉化してしまう。そこで、さらに大型試験管を用い、コールタールピッチ中に窒素を吹き込みながら 500°C まで加熱し、軟化点 180~195°C の変質ピッチを作成した。この変質ピッチとピッチカーボン N-9 の原料変質ピッチを 1:1 の割合に混合して原料とした。製法はこれまでと同じであるが、成型圧は数 10kg/cm²、試料の大きさは 10×10×60 mm の角棒である。また処理温度は 2600°C とした。えられたピッチカーボンの細孔率分布曲線を N-10 の記号を付して図 3-51 に示した。またその他の若干の性質を表 3-9 に示した。細孔容積の増加とともに平均細孔径も増大したが、細孔の均一性という点ではむしろ向上した。

5・3 考 察

以上の結果から、ピッチカーボンの細孔率分布の特徴

表 3-9. ピッチカーボン N-10 の諸性質

嵩比重	見掛有孔率	細孔容積
1.23 g/ml	40.2 %	0.384 ml/g
平均細孔半径		電気比抵抗
1.5 μ		$1.17 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$

はその平均細孔半径がほぼ0.1~1.0 μ 間にあり、しかしその細孔の大きさがかなり均一なことである。また試作ピッチカーボンN-10のように、原料変質ピッチや成型圧を適当に変えることによってその細孔径、容積、分布などを広範に変えることが可能である。全体的にみれば電解板などの従来の普通の人造黒鉛とピトロカーボンのちょうど中間の性質をもつ炭素材である。こうした特徴を有する炭素材の用途として、現在もっとも興味のもたれるのは燃料電池用電極であり、こうした電極についてはすでに報告がある⁸⁾。こゝで示されている性質は本ピッチカーボンについて測定した性質とは必ずしも同一でないが、2・3の性質についてみると、ピッチカーボンN-10はこれらの燃料電池用電極に比べ細孔容積は若干少ないが(燃料電池用電極は0.6~1.0 cm^3/g)、細孔の均一性という点ではむしろすぐれている。

6. ピッチカーボンの実用的性質の特徴

ピッチカーボンがコールタールピッチ、1部はナフサタールピッチを出発原料にしている点は普通の人造黒鉛と特に変わっていない。ピッチカーボンの最大の特徴はその製法、すなわち、これらの原料を骨材と結合材の両性質を兼ね備えた変質ピッチとしたのち、成型、焼成する点にある。したがって、ピッチカーボンの幾つかの性質は変質ピッチ粒子間の焼結状態に大きく影響された。その顕著なものが曲げ強さと電気比抵抗であり、一般的には低軟化点の焼結性のすぐれた変質ピッチから高強度、低電気比抵抗のピッチカーボンがえられた。焼結状態によって比抵抗の絶対値は左右されるが、2000 $^{\circ}C$ 以上の電気比抵抗の変化から明らかなように、焼成温度による変化の様子には黒鉛化性の差があらわれた。細孔率分布も変質ピッチの焼結状態の影響が比較的あらわれやすい性質である。成型圧を下げることによって細孔径、細孔容積ともに増大した。この原因の1つとして、成型圧を下げることによって予備焼成の段階で成型物の酸化が過剰になり、変質ピッチの焼結性の低下したことが考えられる。これらの性質を比較試料として用いた人造黒鉛電解板の結果および従来報告されている人造黒鉛材の値と比較すると大きな曲げ強さをもつ材料をつくりうること、および細孔率分布がせまく、かつその平均値が0.1~1.0 μ にあることが特徴であった。

これに対し、熱膨張率や耐酸化性などにはピッチカーボンの特異な性質はあらわれず、ピトロカーボンと異なり、ほぼ人造黒鉛と同じ挙動を示した。電解板とピッチカーボンは同じようにピッチを原料としているため、これらのマイクロ構造はSP³型炭素の多いガラス状炭素とは異なっていると考えられる。したがって、ピッチカーボンの熱膨張率や耐酸化性などの性質は変質ピッチ粒子の焼結状態によって変化するマクロな組織よりも、よりマイクロな炭素の構造に依存すると考えられる。

以上のようにピッチカーボンの実用的性質の中で、他の炭素材と著しく異なるのはピッチカーボンの製法の特徴がよく反映されているマクロな組織に依存するような性質であることが明らかになった。

参 考 文 献

- 1) 本田, 真田, 古田, 寺西, 炭素, 46, 2 (1966).
- 2) T.Yamaguchi, Carbon, 1 47 (1963).
- 3) H.T.Pinnick, Proc. 1st and 2nd Conf. Carbon,(1956). p 3.(Univ. Buffalo).
- 4) 武井, 河嶋編, “新しい工業材料の科学—炭素と黒鉛製品—” 金原出版(1967). p 276.
- 5) 例えばF.K.Earp. M.W.Hill, “Industrial Carbon and Graphite”(1958). p 326.
- 6) J.C.Lewis, “Proc. 2nd. Conf. Industrial Carbon and Graphite” (1965). p 258(London).
- 7) P.L.Walker. J.編, “Chemistry and Physics of Carbon.” Vol.4 Marcel Dekker (1968) p 310.
- 8) M.W.Reed and R.J.Brodd, Carbon, 3 241 (1965).

第 4 節 第 2 章のまとめ

ピッチカーボンの製法の最大の特徴はピッチ類からつくられた変質ピッチとよばれる生コークスに近い状態の原料だけを用い, 従来の人造黒鉛のように骨材と結合材を用いない点にある。すなわち, 変質ピッチを粉碎後, 加圧成型し, 小さな速度で昇温, 焼成する。軟化点の低すぎる場合は空气中 300°C以下であらかじめ予備焼成する。

したがってピッチカーボンの製法は変質ピッチの製法, 予備焼成の有無などによって種々考えられる。この中, 4つの方法でピッチカーボンを作成し, 若干の基本的な性質について検討した。えられたピッチカーボンはガラス状炭素に近い性質のものから, 多孔質, 軽量炭素材に近いものまで非常に多岐にわたった。

こうしたピッチカーボンの性質はその焼結状態によって決定され, 焼結状態は変質ピッチの軟化点の高低と変質ピッチの反応性(変質ピッチ成形後に形成される粒子間, 分子間の架橋結合)によって支配される。図3-52に示したのが本章で試みたピッチカーボンの製法の概要であるが, 変質ピッチの軟化点と反応性はこの中の乾留, 前処理, 予備焼成の3つの工程で制御しうる。乾留はA-1, C-6を除きいずれも窒素中で行なっている。この中, C-6の場合にはClがピッチ中に導入されるが, それ以外の場合にはこうした熱反応性の基の導入はみられない。むしろ乾留の目的は変質ピッチの軟化点をだまかに決めることにある。した

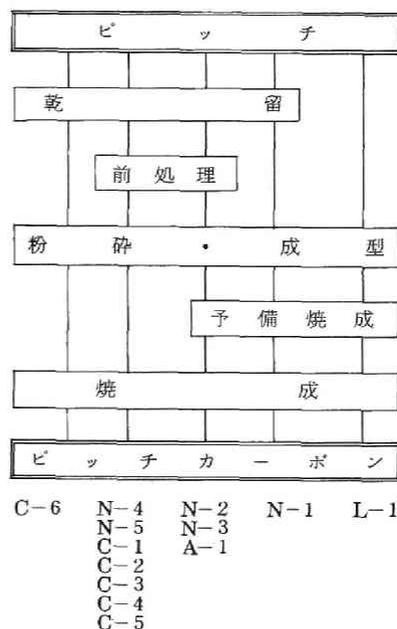


図 3-52. ピッチカーボン製法の概略図

がって乾留を高温、長時間行なった試料を用いればピッチカーボンは低密度、低硬度になりやすくなる。逆に残留物の軟化点が低すぎるとピッチカーボンは変形、発泡などの欠陥を受ける。

前処理過程は熱反応性の基を賦与するものであり、前処理をほどこした変質ピッチを成型、焼成して分子間や粒子間に架橋結合を形成させようとするものである。本章では塩素化（Cシリーズ、ただしC-6は乾留の工程がこれに相当する）、オゾン酸化（Nシリーズ）および粉末状態での空気酸化（A-1）をおこなった。この中、A-1では熱反応性の基の導入はみられず、単に分子間架橋結合の形成による軟化点の上昇をもたらした。その意味ではむしろ乾留の補足操作ともとれる。Nシリーズでは含酸素官能基、CシリーズではClの導入がみられた。

こうしてつくられた変質ピッチを粉碎後、成形、焼成することによって導入塩素や含酸素官能基による粒子間、分子間架橋結合を形成させるわけである。たゞ、この段階で架橋結合の形成が充分でなく、変形や発泡などの欠陥を生ずるものについてはさらに予備焼成を行なう必要がある。この方法はA-1の空気中で行なった前処理と同じであるが、前処理が粉末状で空気酸化したのにたいし、予備焼成は成型物を空気酸化する。したがって、酸素によって変質ピッチ粒子間にも架橋結合が形成されるため、成型物は焼結するようになる。たゞし、予備焼成の温度が高すぎると、その後の焼成過程における変質ピッチ成型物の焼結性は低下する。

L-1についてはナフサタールピッチの反応性が大きいために、成型物を空気中で予備焼成するときに含酸素官能基が導入され、あたかもオゾン酸化処理変質ピッチを成型したようになる。また半融状態を呈するために高硬度を示す。

変質ピッチ成型物が予備焼成またはその後の焼成過程で半融状態を示し、このとき架橋結合形成反応が生ずるならば、焼結性のよい高密度、低有孔率のピッチカーボンがえられ、逆に半融状態を示さず、熱反応性の小さい変質ピッチを用いれば低密度、高有孔率のピッチカーボンとなる。この間の性質を前述した3つの工程で制御し、種々の特性のピッチカーボンを作成することができる。

たゞ特異例として、ナフサタールピッチを用いたピッチカーボンはその構成粒子が空洞化するため、密度が小さいにもかかわらずかなりの高硬度を示す。

このようにピッチカーボンの比重、有孔率、硬度などの性質は基本的には変質ピッチの焼結性や粒子の空洞化などのマクロな構造によって決定される。しかし黒鉛化性のよいピッチカーボンほど高温におけるショア硬度の低下の大きいことからみて、ミクロな構造（黒鉛化性）もピッチカーボンの性質に影響していることがわかる。黒鉛化の制御方法については第1編で論じた。

ピッチカーボンの実用的性質は変質ピッチの焼結状態に支配されるものと支配されないものとに分けられる。すなわち、曲げ強さ、電気比抵抗、細孔率分布などは焼結状態に左右され、焼結性のよいピッチカーボンは大きい曲げ強さ、低い電気比抵抗、小さな細孔を有するようになる。これらの性質は焼結状態によって広範に変化し、初期の目的であったガラス状炭素と普通の人造黒鉛の中間の性質のピッチカーボンをつくることができた。

これに対し、ピッチカーボンの熱膨張率や耐酸化性は焼結状態には影響されず、従来の普通の人造黒鉛とほぼ同じ挙動を示した。両炭素材がともにピッチを出発原料としているために、 SP^3 型炭素の多いガラス状炭素とは異なり、両炭素材のミクロな基本的な構造が類似していると考えられるので、こうした性質はミクロ構造に依存するものとおもわれる。

第3章 ピッチカーボンの実用化に関する検討

第1節 高密度等方性ピッチカーボンの試作

1. 目的

近年、高温ガス冷却炉（多目的原子炉）が大きな注目を集め、これにともないその材料となる高密度等方性炭素材の開発が要求されている。^{1,2)}ところで前章で述べたように、ピッチカーボンはその製造条件を変えることによってその諸性質を非常に広範囲に変えうることが明らかになった。そこで本節ではピッチカーボンの製法を用いて高密度等方性炭素材作成の可能性について検討した。原子炉用黒鉛としては純度、強度、その他の性質にもきびしい要求がなされているが、³⁾本節では等方性と密度の両面を中心に検討した。

2. 実験

コールタールピッチを表3-10に示した条件下で処理して変質ピッチを作成した。これら変質ピッチを表中の各記号で表示することにする。変質ピッチを100メッシュ以下に粉碎し、直径10mm、厚さ約10mmの形状に加圧成型した。その後、約1.5°C/分の昇温速度で300°Cまで空気中で予備焼成し、ついで2600°C

表3-10. ピッチの乾留条件と残留ピッチの軟化点

記号	原料ピッチ	乾留条件			残留物の軟化点(C)
		雰囲気	温度(C)	時間(分)	
N	コール	N ₂	500	30	—
A	コール	空気	450	0	—
C	コール	Cl ₂	400	0	208~225
L	ナフサ	—	—	—	204~223
Al	AlCl ₃ 20%添加 コール	N ₂	400	0	—

以下の各所定温度で焼成した。なお、以後特に説明しない場合のピッチカーボンは変質ピッチNからつくられたものを指すこととする。

まず変質ピッチの黒鉛化性や粒度、処理温度、さらに異方性の大きい形状を示す天然黒鉛、ニードルコークスの添加がピッチカーボン中の黒鉛結晶子の配向性におよぼす影響について検討した。また比較のために、他の炭素材料についても配向性を測定した。

配向性は野田らのX線透過法にしたがって配向度曲線を求め、⁴⁾これから算出した Bacon Anisotropic Factor (BAF と略す) で表示することにした。⁵⁾すなわちBAFが1は完全な等方性を意味し、異方性が増すにしたがってBAF値は増大する。測定用の試片はピッチカーボンから加圧方向に平行または垂直に厚さ約0.5mmの薄片を切り出して使用した。またピッチカーボンの諸性質は第2章で用いた方法にしたがって測定した。

3. 結果と考察

3・1 ビッチカーボンの配向性

上述の方法で測定したビッチカーボンの配向性はビッチカーボン中における黒鉛結晶子の配向性を表わすことになる。

加圧方向に垂直に切り出した炭素試片のBAFはいずれもほぼ1.00であった。そこで以後は加圧方向に平行に切り出した試片についてのみ考察することにする。

3・1・1 変質ビッチの黒鉛化性の影響

試料ビッチカーボンは表3-10に示した数種の変質ビッチからつくられた。表3-11に示したように、ビッチカーボンの黒鉛化性が高くなるにつれてBAF値も大きくなった。変質ビッチLからつくられたビッチカーボンは完全に等方性であった。この結果から、難黒鉛化性の変質ビッチからは等方性のビッチカーボンを容易につくりうる事がわかる。

3・1・2 成型圧の影響

表3-12に示したように、成型圧の増大についてBAF値は著しく増大した。しかしこうした関係は難黒鉛化性の変質ビッチからつくられたビッチカーボンではみられず、難黒鉛化性ビッチカーボンは全て等方性であった。

3・1・3 変質ビッチの粒径の影響

変質ビッチN(100メッシュ以下)をさらにボールミルで8時間粉碎したのち成型した。成型物は他のビッチカーボンと同様に熱処理した。表3-13よりみて、変質ビッチ粒子の粒径が減少するにつれて異方性の小さくなる事がわかる。また、こうした微小な変質ビッチからつくられるビッチカーボンの異方性は成型圧によってあまり影響されないこともわかる。

表3-11. 変質ビッチの黒鉛化性の影響

変質ビッチ	成型圧 (Kg/cm ²)	熱処理温度 (°C)	d ₀₀₂ (Å)	L _{c(002)} (Å)	BAF
AI	400	2600	3.39	370	1.13
N	400	2600	3.41	270	1.11
A	400	2600	3.41	220	1.06
C	400	2600	3.41	200	1.05
			3.45	43	
L	400	2600	3.42	150	1.00
			3.45	30	

表3-12. 成型圧の影響

変質ビッチ	成型圧 (Kg/cm ²)	熱処理温度 (°C)	d ₀₀₂ (Å)	L _{c(002)} (Å)	BAF
N	100	2600	3.41	270	1.07
N	400	2600	3.41	270	1.11
N	1600	2600	3.41	250	1.18

表3-13. 変質ビッチの粒径の影響

変質ビッチ	成型圧 (Kg/cm ²)	熱処理温度 (°C)	d ₀₀₂ (Å)	L _{c(002)} (Å)	BAF
N	100	2600	3.41	270	1.07
N*	100	2600	3.39	270	1.05
N	400	2600	3.41	270	1.11
N*	400	2600	3.39	280	1.06

*ボールミルで8時間粉碎

3・1・4 熱処理温度の影響

表3-14に示したように、ピッチカーボンの黒鉛化の程度は1400℃から2600℃の温度範囲で増加した。またBAF値も全体的にみれば熱処理温度の上昇につれて大きくなっている。

3・1・5 ニードルコークス、天然黒鉛添加の影響

表3-15から層状構造をもった天然黒鉛（マダカスカル産隣片状天然黒鉛，100メッシュ以下）やニードルコークス（100メッシュ以下）⁶⁾を添加することによってピッチカーボンの異方性が著しく大きくなるのがわかる。また添加量の増大につれて異方性はさらに大きくなる。

3・1・6 他の炭素材との比較

変質ピッチNからつくられたピッチカーボンの配向性と比較するために、他の炭素材のBAF値を測定した。炭素電極および熱分解黒鉛⁷⁾にたいしては加圧方向および堆積方向に平行に薄片を切り出し

た。表3-16より熱分解黒鉛は極度に大きな異方性を示し、またビトロカーボン⁸⁾は等方性であった。ピッチカーボンと電解板は両者の中間のBAF値を示した。

3・2 ピッチカーボンの2・3の性質と成型圧の関係

図3-53は変質ピッチNを1600 $\frac{kg}{cm^2}$ で成型したピッチカーボンの内部組織の顕微鏡写真である。焼成前の成型物中にはみられなかった大きな気孔や粒子が2600℃で熱処理した後は発生している。こうした変化が熱処理過程における変質ピッチ粒子の合体や収縮によることは明らかである。この変化は変質ピッチNが高い焼結性をもっていることを示している。焼成前の構造は100, 400 $\frac{kg}{cm^2}$ で成型した試料も1600 $\frac{kg}{cm^2}$ （図3-53(a)）とほとんど変わらないが、2600℃焼成後の試料では成型圧の減少につれてより粗に、またより不均一になる。これは空气中で300℃まで

表3-14. 熱処理温度の影響

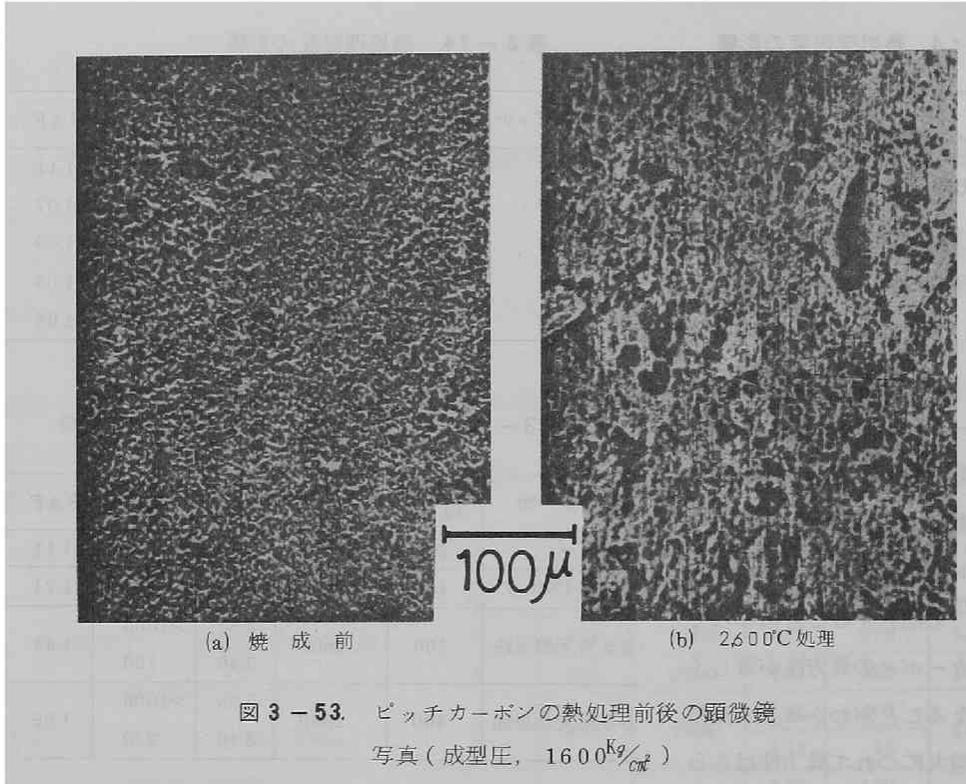
変質ピッチ	成型圧 ($\frac{kg}{cm^2}$)	熱処理温度 (°C)	d ₀₀₂ (Å)	Lc(002) (Å)	BAF
N	400	2600	3.41	270	1.11
N	400	2200	3.42	120	1.07
N	400	1800	3.43	77	1.09
N	400	1400	3.46	25	1.05
N	400	1000	3.42	25	1.05

表3-15. ニードルコークス、天然黒鉛添加の影響

添加物	成型圧 ($\frac{kg}{cm^2}$)	熱処理温度 (°C)	d ₀₀₂ (Å)	Lc(002) (Å)	BAF
-	400	2600	3.41	270	1.11
25%ニードルコークス	400	2600	3.39	480	1.24
25%天然黒鉛	400	2600	3.35	>1000	1.44
			3.40	190	
50%天然黒鉛	400	2600	3.35	>1000	1.99
			3.40	230	

表3-16. 他の炭素材との比較

炭素材	成型圧 ($\frac{kg}{cm^2}$)	熱処理温度 (°C)	d ₀₀₂ (Å)	Lc(002) (Å)	BAF
ピッチカーボン	400	2600	3.41	270	1.11
電解板	-	2600	3.38	480	1.18
熱分解炭素	-	-	3.42	210	4.16
ビトロカーボン	-	2600	3.45	27	1.02



予備焼成したときにみられる分子間架橋結合の生成, その結果としての変質ピッチの軟化点の上昇に主として依存する。すなわち, 予備焼成の段階で酸素は密に成型された試料内部まで浸入することがむずかしいため, 上述の分子間架橋結合が生じにくく, その結果, 半融状態をとるようになる。したがって, 変質ピッチ粒子間の焼結性は向上することになる。同様の現象は予備焼成の温度を低くした場合にもみられる。

さて, えられたピッチカーボンの嵩比重は $100 \text{ Kg/cm}^3 : 1.60 \text{ g/ml}$, $400 \text{ Kg/cm}^3 : 1.64 \text{ g/ml}$, $1600 \text{ Kg/cm}^3 : 1.83 \text{ g/ml}$ である。 100 Kg/cm^3 と 400 Kg/cm^3 で成型したピッチカーボンを比較すると, BAF 値に差があるにもかかわらず, 嵩比重にはあまり大きな差異はみられない。

3・3 種々の黒鉛化性の高密度等方性ピッチカーボン作成の可能性

前述の結果から, ピッチカーボンの配向性は原料変質ピッチの黒鉛化性の向上につれて増大するが, 熱処理による黒鉛化度の向上による影響はあまり受けない。このことは最終製品のピッチカーボンの配向性が主として成型段階で決定されることを示している。成型圧はえられるピッチカーボンの黒鉛化性にはほとんど影響を与えない。しかし黒鉛化性の高い変質ピッチを原料としたピッチカーボンの配向性には大きな影響を与える。すなわち, 成型圧の減少につれてピッチカーボンは徐々に等方性に近づく。

さて, 高密度ピッチカーボンをつくるのに 2つの方法がある。1つは上述した高圧を用いる方法

であり、他はできるだけ低軟化点の変質ピッチを用いるか、または空気中での予備焼成温度をできるだけ低く押えて、焼結を充分に行なわせることである。一方、等方性のピッチカーボンをつくるためには高圧成型法は黒鉛化性の低い変質ピッチを原料とする難黒鉛化性のピッチカーボンをつくるには利用できるが、易黒鉛化性のピッチカーボンをつくるには適さない。ピッチカーボンの黒鉛化性の程度は本質的には変質ピッチの黒鉛化性に影響され、成型圧には影響されないので、易黒鉛化性の高密度等方性ピッチカーボンはつぎのようにつくることができよう。すなわち、低軟化点の易黒鉛化性の変質ピッチを $100 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$ 以下の圧力で成型し、その後の本焼成で成型物が変形しない程度にできるだけ低い温度で予備焼成することである。予備焼成によって成型物の黒鉛化性は若干低下するので、この方法を用いてもある程度の黒鉛化性の低下は避けられない。

3・4 易黒鉛化性高密度等方性ピッチカーボンの試作

変質ピッチNを用いた成型物をそのまま窒素中で焼成すると変形する。このことは変質ピッチNが上述の目的に適した充分低い軟化点をもっていることを示している。そこで予備焼成温度を制御することによって焼結性の向上をはかった。また配向性を小さくするために $100 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$ 以下の成型圧を用いた。具体的には変質ピッチN（粒度 100メッシュ以下）を $80 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$ の成型圧で直径 20および 40mm、厚さ約 10mmの形状に加圧成型した。空気中での予備焼成は $0.15 \frac{\text{C}}{\text{分}}$ の昇温速度で 210℃まで行なった。ついで窒素中で 2600℃で焼成した。こうしてえられたピッチカーボンの 2, 3の性質を表 3-17 に示した。両ピッチカーボンともほとんど等方性であり、他のピッチカーボンに比較して比重の増大がみられた。さらに黒鉛化性もかなり向上した。

比較のために現在製造されている原子炉用黒鉛の諸性質を表 3-18 に、組織の顕微鏡写真を図 3-54 に示した。ピッチカーボンはこれらの試料に比べて黒鉛化性は低いが、

表 3-17. 試作ピッチカーボンの諸性質

ピッチカーボン	d 002(Å)	Lc(002)(Å)	BAF
直径 20mm	3.39	210	1.02
直径 40mm	3.40	210	1.01

見掛真比重(g/ml)	嵩比重(g/ml)	見掛有孔率(%)
2.12	1.77	17.3
2.12	1.79	15.4

表 3-18. 原子炉用黒鉛の諸性質

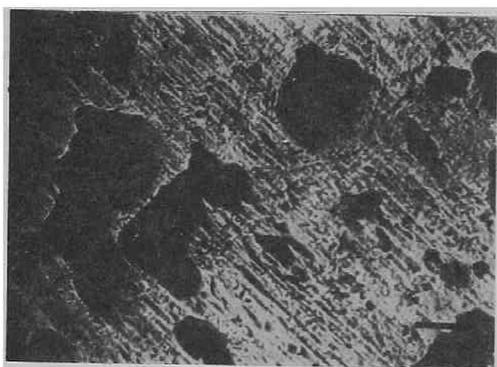
銘柄	d 002(Å)	Lc(002)(Å)	BAF	嵩比重(g/ml)	見掛比重(g/ml)	見掛有孔率(%)	備考
7477PT	3.365	450	1.10	1.74	1.99	12.9	石油コークス, 微粒子
7477	3.365	400	1.02	1.73	2.01	13.9	
IE.1-24	3.373	380	-	1.74	2.00	13.3	AGL(U.K)社製 ギルソカーボン系
SE.2-24	3.365	560	-	1.67	2.01	16.9	
IM-2	3.373	330	1.08	1.79	2.03	11.8	



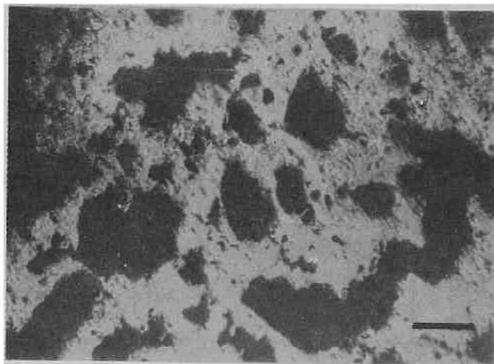
7.477PT



7.477



IE.1-24



SE.2-24

等方性の点ではむしろすぐれ、比重、有孔率は同程度である。また試作ピッチカーボンの組織は図3-53(b)に類似しているので、図3-54との比較からも明らかなようにピッチカーボンの組織がもっとも均一である。

結局、高密度等方性で、しかもある程度の良い黒鉛化性を示す炭素材はピッチカーボンの製法を用いて作成可能であり、現在製造されている原子炉用黒鉛に十分に匹敵するというよりは、むしろすぐれた試料をつくることができる。

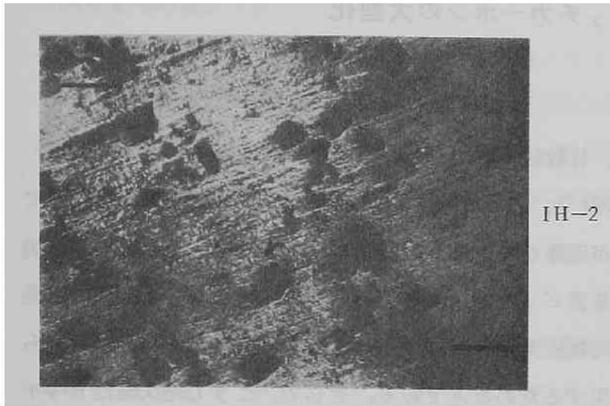


図 3 - 54. 原子炉用黒鉛の顕微鏡写真 (- : 100 μ)

参 考 文 献

- 1) 鈴木弘茂, セラミックス, 4 306 (1969).
- 2) 佐々木泰一, 炭素, 64. 14 (1971).
- 3) 武井, 河嶋編, "新しい工業材料の科学-炭素と黒鉛製品-" 金原出版, (1967). p 74.
- 4) 野田, 稲垣, 工化., 62 1300 (1959).
- 5) G. E. Bacon, J. Appl. Chem., 6 477 (1959).
- 6) 水島, 岡田, "炭素材料" 共立出版, (1969). p 14.
- 7) P. L. Walker. Jr 編, "Chemistry and Physics of Carbon." Vol. 1 Marcel Dekker (1965) p 265.
- 8) 本田, 真田, 古田, 炭素, 64. 2 (1966).
- 9) 学振 117 委員会等方性黒鉛研究グループ編 "等方性黒鉛グループ調査報告" (1972).

第2節 高圧成型法による高密度ピッチカーボンの大型化

1. 目的

第2章で試作したピッチカーボンの中で、比較的大型で、しかも密度の大きいものを挙げればL-2(10×10×60mm, 嵩比重1.65g/ml), A-3(40 ϕ ×4mm, 嵩比重1.68g/ml)などである。大型の高密度ピッチカーボンの作成が困難な理由は、高密度ピッチカーボンをつくるのに焼結性のすぐれた、したがって軟化点の低い変質ピッチを原料に用いるため、どうしても焼成時に発泡や変形がおこりやすくなることや、仮りに焼成条件を制御することによって変形や発泡が押えられても、その収縮率が大きいために剥離を生ずるためなどである。そして、こうした欠陥はピッチカーボンが大型化するにつれて顕著になる。

そこで本節では大型の高密度ピッチカーボン作成にたいする妨害因子を考慮して、 \llcorner 高圧成型法 \lrcorner (普通の工業用成型品の成型圧からみれば1600Kg/cm²という圧力は決して高圧とはいえないが、これまではピッチカーボンの成型圧を主として400Kg/cm²としてきたので、こゝで使用した1600Kg/cm²で成型する方法を高圧法とよぶことにする)によって高密度ピッチカーボンの大型化をはかることにした。この方法は高密度化のために必要な良焼結性の変質ピッチを原料とし、これを高圧で成型することによって成型時の充填密度を上げ、焼成過程での収縮をできるだけ押えようとするものである。しかし充填密度が上がるとピッチカーボンが発泡や変形を受けやすくなるので、その後の焼成条件は厳しくならざるをえない。また次節で述べるように、微粉碎した良焼結性の変質ピッチを原料に使用するとピッチカーボンの組織が均一になるという事実を考慮して、本実験では変質ピッチをボールミルで微粉碎して使用することにした。そして高圧成型法による高密度ピッチカーボンの大型化の可能性を明らかにし、合せて試作ピッチカーボンの諸性質についても検討することにした。

2. 実験

大型試験管を用いて、コールドロール中ピッチを500℃で20分間、窒素吹き込み乾留した。収率は約60%であった。残留物をボールミルで30~50時間、湿式で微粉碎した。粉碎試料を乾燥後、1600Kg/cm²の圧力でほぼ30×55×110mmの形状に成型した。この成型物を切断、紙ヤスリで研摩して13×13×110mmの角材を作成した。また1部はさらに大型のピッチカーボン(15×44×110mmおよび27×27×110mm)を1600Kg/cm²で加圧成型した。これら成型物を最初から窒素中で焼成すると発泡するので、あらかじめ230℃で4時間空气中で予備焼成したのち、600~2800℃間で焼成した。昇温速度は600~1000℃間が3~4℃分、それ以上の温度域では30~40℃分である。また所定の焼成温度における保持時間はいずれも10分間とした。その結果、2種の大型の試料にはいずれもクラックが入ったので、以後の諸性質の測定には13×13×110mm

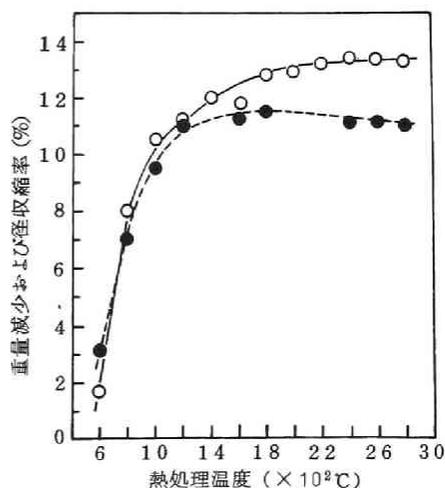
の試料を用いた。

また測定法のうち、高比重は乾燥重量測定後ノギスで体積を求めて算出した。圧縮強度は $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}$ の立方体を切り出し、加圧方向に平行に圧縮して求めた値である。測定機械は曲げ強さの場合と同じく、アムスラー試験機を使用した。熱伝導率の測定はコールラッシュ法によった。これ以外の性質は第2章第2節および第3節で述べた方法にしたがった。

3. 結果

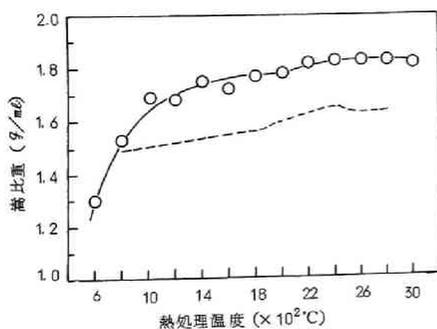
処理温度にともなう重量減少および径収縮率の変化を図3-55に示した。重量減少は $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$ 前後から一定値を示すようになり、その値は11%程度である。これに対し、収縮率は重量減少のみられなくなった $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$ 以上においても漸増し、 2200°C 程度から一定になる。このときの収縮率の値は13~14%である。この重量減少および径収縮率の値をこれまでに試作したピッチカーボンと比較すると、N-1とともにもっとも小さいものである。コークスとピッチを用いた普通の人造黒鉛の仮焼品で約10%の重量減少があるとされているので¹⁾、本実験でのピッチカーボンはこれとほぼ同程度である。

図3-56には高比重の変化を示した。 2200°C 以上で処理した試料の値が 1.8 g/ml 以上になるところからみて、このピッチカーボンは高密度炭素



(○—: 径収縮率, ●—: 重量減少)

図3-55. 熱処理温度にともなう重量減少および径収縮率の変化



(○—: ピッチカーボン, —: 人造黒鉛)

図3-56. 熱処理温度にともなう高比重の変化

材の分野に入れてよいだろう。図中に示した普通の人造黒鉛も処理温度にともなう変化の傾向はほぼピッチカーボンと同じであるが、絶対値は小さい。²⁾

図3-37に示したピッチカーボンのショア硬度は 600°C 付近の110から 2800°C の70まで減少している。これに対しグラッシーカーボンのショア硬度は高温で処理してもピッチカーボンの場合ほど低下しない。³⁾これは第2章のNシリーズで述べたように黒鉛化性の差にも

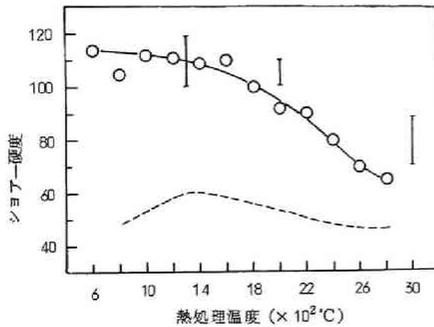


図 3-57. 熱処理温度にともなうショア硬度の変化
 (—○—: ピッチカーボン, ----: 人造黒鉛,: グラッシーカーボン)

ある。²⁾

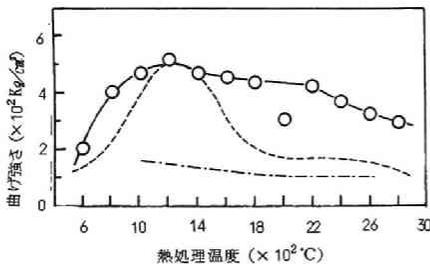


図 3-58. 熱処理温度にともなう曲げ強さの変化
 (—○—: ピッチカーボン, ----: 人造黒鉛,: ビトロカーボン)

とづくものであろう。普通の人造黒鉛のショア硬度は処理温度によってあまり大きくは変化せず、50~60の範囲内にある。なおここで示したピッチカーボンの値は加圧方向に対して平行面および垂直面の平均値であり、実際には平行面の方が垂直面よりも4~8程度大きかった。

図 3-58 に示した曲げ強さにおいてはビトロカーボンが1200°Cで極大値をもち、それ以上高温の1400~2000°C間で急激に減少するのに対し、⁴⁾ピッチカーボンの減少は小さい。普通の人造黒鉛は全温度域であまり大きな変化を示さず、その値はピッチカーボンのほど $\frac{1}{3}$ で

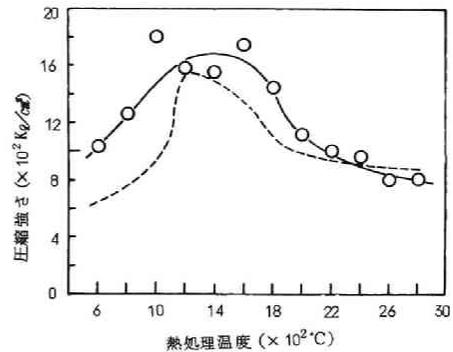


図 3-59. 熱処理温度にともなう圧縮強さの変化
 (—○—: ピッチカーボン,: ビトロカーボン)

圧縮強さは図 3-59 に示したように、ビトロカーボンとピッチカーボンは比較的よく似た挙動を示し、その値も近い。⁴⁾圧縮強さは一般的には曲げ強さの約2~3倍とされているので、図中に人造黒鉛の値はないが、人造黒鉛はピッチカーボンのほど $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{3}$ 程度の圧縮強さをもつとみてよいだろう。

処理温度にともなう電気比抵抗の変化を図 3-60 に示した。ピッチカーボンは普通の人造黒鉛とほぼ同じ変化を示し、このことから、本ピッチカーボンが易黒鉛化性であることが推察される。またピッチカーボンの電気比抵抗の絶対値は A-3 と同様にこれまでのピッチカーボンの中ではも

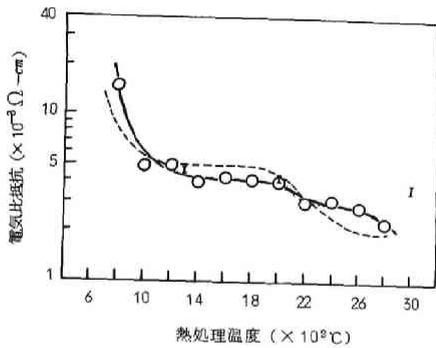


図3-60. 熱処理温度にともなう電気比抵抗の変化

(—○—:ピッチカーボン, ----:人造黒鉛, I: グラッシーカーボン)

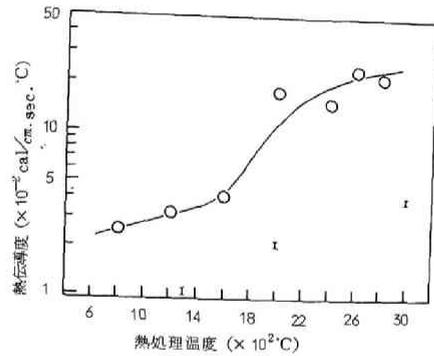


図3-61. 熱処理温度にともなう熱伝導度の変化

(—○—:ピッチカーボン, I: グラッシーカーボン)

っとも小さい。グラッシーカーボンは難黒鉛化性であるので高温で処理しても比抵抗値が低下しない。

コールラッシュ法を用いて測定した熱伝導度を図3-61に示した。ガラス状炭素で $1 \sim 6 \times 10^{-2}$ cal/cm·sec·°C¹⁾、普通の人造黒鉛で $20 \sim 40 \times 10^{-2}$ cal/cm·sec·°Cなので、ピッチカーボンの値は普通の人造黒鉛の値に近い。

熱膨張率の変化を図3-62に示した。ピッチカーボンの熱膨張率は普通の人造黒鉛やグラッシーカーボンのほぼ3倍と大きい。図3-42でも示したように、一般的にピッチカーボンの熱膨張率は大きいようである。

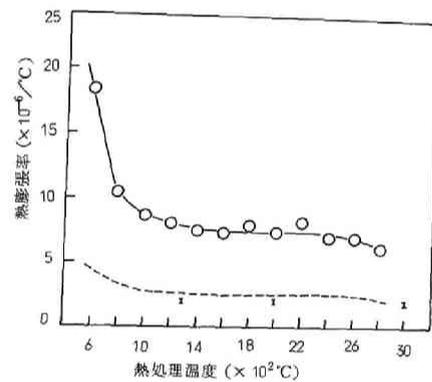


図3-62. 熱処理温度にともなう熱膨張率の変化

(—○—:ピッチカーボン, ----:人造黒鉛, I: グラッシーカーボン)

さて、電気比抵抗の変化からも本ピッチカーボンが易黒鉛化性であることが予測されたが、図3-63に示したX線パラメーターからみても明らかのように、典型的とはいえないが易黒鉛化性炭素である。

X線透過法で測定したピッチカーボン中の黒鉛結晶子の配向性を図3-64に示した。すでに前節で述べたように、易黒鉛化性のピッチカーボンにおいては成型圧が大きくなるにつれて配向性も大きくなり、また変質ピッチの粒径を小さくすれば配向性も低下する。本ピッチカーボンにおいては高圧法による配向性の増大、ボールミル粉碎して微粒子にしたことによる配向性の低下と、2つ

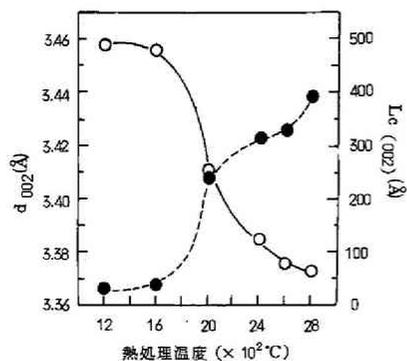


図 3-63. 熱処理温度にともなう X 線パラメーターの変化
(—○—: d₀₀₂, —●—: L_c(002))

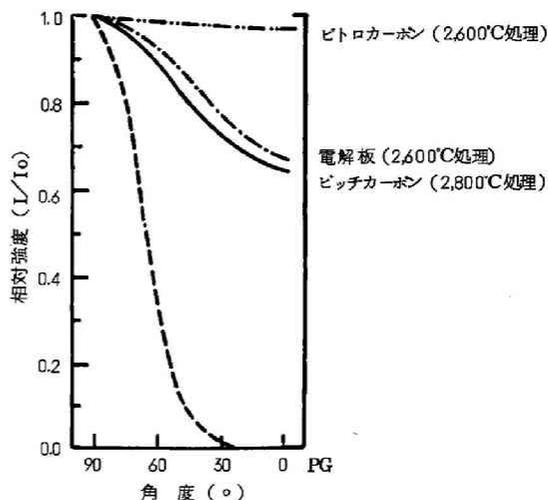


図 3-64. 各種炭素材の配向度曲線

の相反する因子が作用している。その結果、本ピッチカーボンは普通の人造黒鉛である電解板とほぼ同程度の配向性を示した。

さて、前述の諸性質を測定した試料を図 3-65(a)に、また 2 種の大型のピッチカーボンの写真を図 3-65(b)に示した。大型のピッチカーボンはいずれも 1000°C 焼成品であり、右側の試料は 24 × 23 × 98 mm、嵩比重 1.59 g/ml、左側のそれは 40 × 13 × 98 mm で嵩比重 1.71 g/ml である。両者ともに収縮率は約 10% である。図 3-56 に示した処理温度にともなう嵩比重の変化からみれば、これらの両ピッチカーボンも 2000°C 程度で焼成すれば 1.8 g/ml 以上の嵩比重を示すことになる。両ピッチカーボンともに発泡や変形はみられなかったが、写真から明らかなようにクラックが

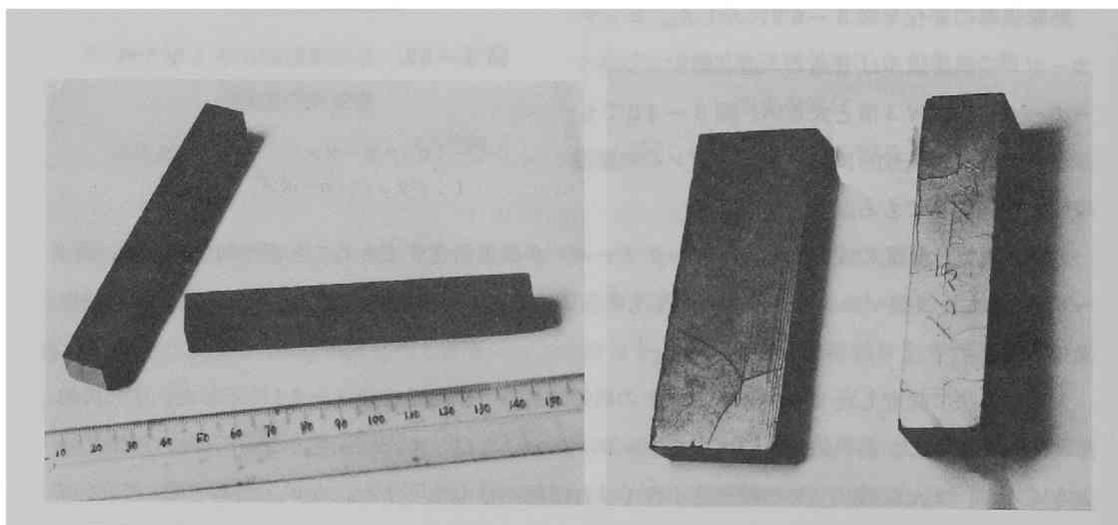


図 3-65.(a) 試作ピッチカーボン

図 3-65.(b) 大型の高密度ピッチカーボン

入っている。

4. 考 察

高圧成型法を用いることによって嵩比重 1.8g/ml 以上、大きさが $12 \times 12 \times 95\text{mm}$ 程度のピッチカーボンを変形、剝離などの欠陥を生ずることなく焼成することができた。これまでに作成した高密度、大型のピッチカーボンとしては L-2 ($10 \times 10 \times 60\text{mm}$, 嵩比重 1.65g/ml) や A-3 ($40\phi \times 4\text{mm}$, 嵩比重 1.68g/ml) が代表的であったので、高圧成型法を採用することによって、試料の大きさ、嵩比重ともにかなり向上させることができた。たゞ図 3-65 に示したように、これをさらに大型化するとクラックが入るようになる。この中でも左側の試料は厚さが約 13mm とうすく、このためクラックも比較的少ない。これにたいし、右側の試料では全体にわたってクラックが入っている。このように、薄い試料ではその面積が大きくても焼成しやすいなど、形状による影響も大きい。また本実験で使用した電気炉は直径 50mm と小さいので、図 3-65 (b) に示したような試料を焼成する場合には、どうしても試料の温度分布が不均一にならざるをえない。このことがクラック発生の一因となっていることは充分に考えられるので、より大型の炉を用いることによってクラックの発生は押えられるようにおもわれる。

さて、これまで同一ピッチカーボンについて種々の特性面から総括的に検討した例はない。そこで本ピッチカーボンをコークスとピッチを原料とする従来からの普通の人造黒鉛、およびガラス状炭素と概略検討した。その結果を表 3-19 に示した。表から明らかなように本ピッチカーボンは曲げ強さ、ショア硬度などの機械的性質においてガラス状炭素に近く、X線の性質や熱、電気伝導度などにおいては普通の人造黒鉛に近い。このように本ピッチカーボンは多くの性質において普通の人造黒鉛とガラス状炭素の中間の値を示すのではなく、ある性質においては人造黒鉛に、また他の性質においてはガラス状炭素に近く、全体的にみて両者の中間的な炭素材とみることができる。

表 3-19. ピッチカーボン、人造黒鉛、
ガラス状炭素の諸性質の比較

	人造黒鉛	ピッチカーボン	ガラス状炭素
重量減少	小	小	大
嵩比重	小	大	小
曲げ強さ	小	大	大
圧縮強さ	小	大	大
ショア硬度	小	大	大
電気比抵抗	小	小	大
熱伝導度	大	大	小
熱膨張率	小	大	小
黒鉛化性	易	易	難
配向度	大	大	小

参 考 文 献

- 1) 武井, 河嶋編, “新しい工業材料の科学—炭素と黒鉛製品—” 金原出版 (1967). p6.
- 2) 河嶋, 山口, 野田, 国富, 斉藤, “特殊窯業品” 日刊工業新聞社. (1962). p161.
- 3) 1)と同じP276 (H.W. Davidson, Nuclear Engineering, 159 (Apr. 1962)).
- 4) 寺西, 石川, 本田, 炭素, 46 51. 11 (1967).

第3節 ピッチカーボンの高密度化に関する検討

1. 目 的

炭素成型品の密度の向上, 気孔率の減少は電気抵抗の低下, 耐酸化性の向上など実用上多くの利点をもたらすことが知られている。このため, 従来から普通の人造黒鉛においてもピッチ含浸をはじめとして高密度化に対して多くの努力がはらわれてきた。

ところで高密度のピッチカーボンは焼結性のすぐれた, 一般的には軟化点の低い変質ピッチを用いてつくられることをすでに明らかにした。しかしこの種の変質ピッチからつくられるピッチカーボンは焼成中に発泡や変形を生じやすく, また厳しい焼成条件を用いればこうした欠陥発生を抑えられるが, クラックが発生しやすくなる。そこで前節では焼結性のすぐれた変質ピッチを κ 高压成型 κ することによって高密度でしかもこうした欠陥のないピッチカーボン ($12 \times 12 \times 95 \text{ mm}$) をつくることができた。しかし, この場合も, さらにピッチカーボンが大型化すると図3-65(b)に示したようにクラックが発生した。また本章第1節の結果からみると, 高压成型法によって黒鉛化性のすぐれた高密度等方性ピッチカーボンをつくることはむずかしい。こうした諸点を考慮すると, 比較的焼結性の低い変質ピッチを原料とし, 低い成型圧を用いて高密度ピッチカーボンをつくる方法を開発することが望まれるが, これまでの結果からみる限り, 低焼結性の変質ピッチを低压成型すれば, えられるピッチカーボンは低密度となる。

そこで本節ではまず, 低密度のピッチカーボンを作成し, その後, これにピッチ含浸処理をほどこして密度を上げる方法について検討した。ついで, 変質ピッチの粒度を適当に配合すること(粒度配合)によって, 低い成型圧にもかかわらず成型物の充填密度を上げ, 高密度ピッチカーボンをつくりうる可能性について検討した。この2つの方法は普通の人造黒鉛の高密度化にたいしてもすでに利用されている方法であるが,^{1,2)}ピッチカーボンはその製法が特異であったり, 組織が人造黒鉛に比べて均質であることなどのために, こうした方法がそのままピッチカーボンにも適用できるとは限らない。以下ではこの2つの方法の有効性についての検討結果を述べる。

2. ピッチカーボンのピッチ含浸

2・1 実験

大型試験管を用いて、コールタール中ピッチを表3-20に示した条件で乾留した。えられた残留物(変質ピッチ)の軟化点はいずれも明確でなかった。しかしピッチ含浸効果にたいする支配因子を明確にする必要性から、本実験で使用した変質ピッチは必ずしも高軟化点のものばかりでなく、焼結性のすぐれたものもあった。

変質ピッチを100メッシュ以下に粉碎したのち、直径20mm、厚さ約15mmの形状に加圧成型した。成型圧を表3

20に示した。以後こうした条件でつくられたピッチカーボンを表3-20中の各記号で表示することにする。ついで成型物を空气中で約0.3℃分で210℃まで予備焼成したのち、窒素中で本焼成した。その結果、図3-66に示すように、N-400だけは表面が剝離したので以後の実験には

表3-20. ピッチの乾留条件と成型圧

ピッチカーボンの記号	乾留条件			残留物の軟化点(℃)	成型圧 (kg/cm ²)
	雰囲気	温度(℃)	時間(分)		
N-100	N ₂	500	0	—	100
N-200					200
N-400					400
C-200	Cl ₂	400	0	—	200
C-400					400
A-200	空気	450	30	—	200
A-400					400

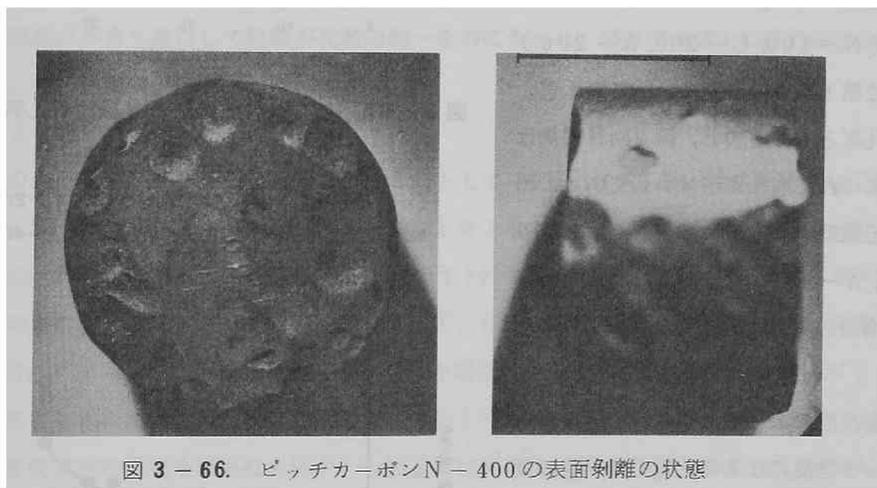


図3-66. ピッチカーボンN-400の表面剝離の状態

(—————| : 1 cm)

供さなかった。

ピッチ含浸操作はつぎの通りである。まずピッチカーボンを200℃で2時間乾燥したのち、200℃で保持してあるコールタールピッチ(ピッチカーボン作成に用いたのと同じ川鉄製中ピッチ)中に浸漬し、ついで約10mmHgの減圧下で2分間保持した。その後、200℃のコールタールピッチ

の入っているオートクレーブ中に移し、80気圧で2分間加圧した。こうしてピッチ含浸したピッチカーボンを0.2°C分で300°Cまで空気中で焼成し、以後、ピッチカーボンの作成の場合と同じ条件下で2000°Cまで焼成した。これを第1回ピッチ含浸とする。

第1回ピッチ含浸をおこなったピッチカーボンを再び第1回と同じ方法でピッチ含浸した。たゞし減圧下、加圧下での保持時間はいずれも20分間とした。これを第2回ピッチ含浸とよぶことにする。ピッチカーボンの諸性質は従来通りの方法で測定した。

2・2 結果

ピッチ含浸にともなうピッチカーボンの嵩比重および見掛け有孔率の変化を図3-67に示した。

図中の矢印は無含浸ピッチカーボンに第1回、第2回のピッチ含浸を行なったときの性質の変化を示している。いずれのピッチカーボンも含浸によって嵩比重が増加し、その増加量は全体的には第1回目の含浸の方が若干大きい。同一種類の変質ピッチからつくられたピッチカーボンを比較すると、低圧で成型したピッチカーボンの方がピッチ含浸による嵩比重の増加量は大きい。また低圧成型のピッチカーボン(N-100, C-200, A-200)においては第1回目の含浸において嵩比重、見掛け有孔率ともに増加し、第2回目で嵩比重の増加につれて有孔率が減少しているのに対し、高圧成型のピッチカーボン(N-200, C-400, A-400)ではいずれの含浸でも嵩比重の増加、見掛け有孔率の減少がみられた。

ピッチ含浸前のピッチカーボンの見掛け有孔率とピッチ含浸による嵩比重の増加量の関係を図3-68に示した。第1回目の含浸においては両者の関係はあまり明白でないが、第2回目の含浸では見掛け有孔率の大きいピッチカーボンほど嵩比重の増加量も大きかった。第1回含浸ではピッチ中での保持時間が短かったために、ピッチカーボン中の気孔

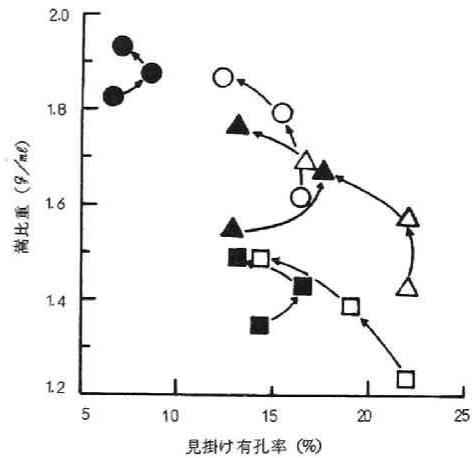


図3-67. ピッチ含浸による見掛け有孔率、嵩比重の変化

○: N-100, ●: N-200, □: C-200
■: C-400, △: A-200, ▲: A-400

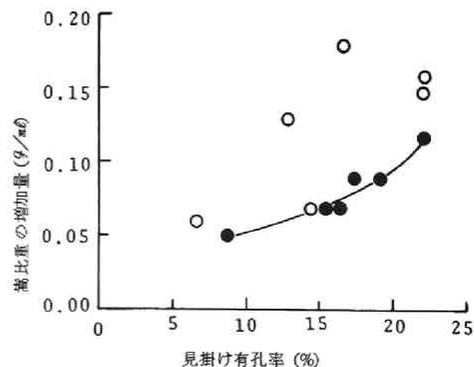


図3-68. ピッチ含浸による嵩比重の増加量
(○: 第1回含浸, ●: 第2回含浸)

の形態，形状などによっては未だ含浸が平衡状態にまで達せず，その結果，明白な関係がえられなかったと考えられる。

図3-69に嵩比重が最大のN-200と最小のC-200の内部組織の顕微鏡写真を示した。前

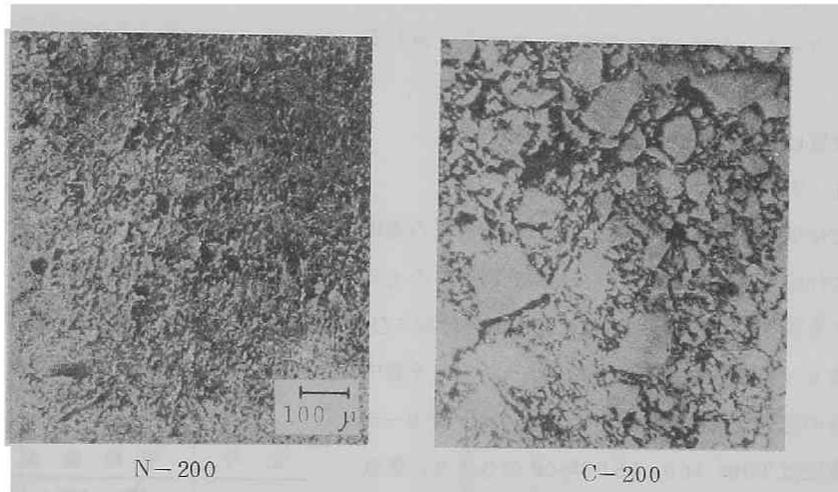


図3-69. ピッチカーボン内部組織の顕微鏡写真

者では焼結がかなり進行して組織が比較的均一なのに対し，後者では個々の粒子がはっきりと観察され，焼結状態の低さを示している。

2・3 考察

普通の人造黒鉛にたいするピッチ含浸の1例として0.1気圧に減圧後，約7気圧に加圧した結果，嵩比重1.53g/mlのものが1.67g/mlにまで増加したとの報告がある。³⁾こうした場合，一般には含浸ピッチの選択，改良（炭化収率の向上などの操作）に特別な配慮がはられている。⁴⁾本実験においてはこの点に関する考慮はせず，かわりに減圧，加圧の条件をきびしくした。その結果，1回のピッチ含浸によって0.2g/ml程度までの嵩比重の増大がみられたことから，この方法がピッチカーボンの高密度化にたいし，十分に適用できるものと考えた。

高密度炭素材の厳密な規格はないが，一般的には嵩比重1.8g/ml程度以上のものを指すようである。したがってN-200はピッチ含浸をしなくても高密度炭素材といえることができるし，N-100では1回，A-400では2回のピッチ含浸でほぼ1.8g/ml程度にまで達する。ところがN-400のように密度が増すと（嵩比重：1.87g/ml），剝離がみられた。このことからみても，密度の小さいピッチカーボンの方が欠陥が発生しにくいし，また大型化も容易なようである。したがって，こゝにピッチ含浸による高密度化の意義がみとめられるわけである。

また図3-67よりN-100はその嵩比重が比較的大きいのに，ピッチ含浸による嵩比重の増加

量も大きい。図 3-68 によればピッチ含浸による嵩比重の増加量はピッチカーボンの見掛け有孔率に比例している。したがって、ピッチカーボンの見掛け有孔率と嵩比重の間には必ずしもある一定の関係があるわけではなく、ある種のピッチカーボンは嵩比重の大きさの割合に見掛け有孔率も大きく、ピッチ含浸に適した構造をもつことが期待される。焼結性のよい変質ピッチを低圧で成型して作成した N-100 の組織は図 3-69 に示した N-200 のそれに近いが、こうした組織をもつピッチカーボンがピッチ含浸に適しているといえる。

3. 変質ピッチの粒度配合

3.1 実験

こゝで使用した変質ピッチは 2 のピッチ含浸の実験で N_2 を用いて乾留した変質ピッチとほぼ同じ条件で作成したものであるが、結果的には 2 のものより若干焼結性の低いものであった。この変質ピッチを表 3-21 に示したように粒度分けおよび粒度配合を行なって原料とした。以後、これらの変質ピッチからつくられたピッチカーボンを表中の A~G の記号で表示することにする。ピッチカーボンの成型圧は 100, 400, 1600 Kg/cm^2 の 3 通り、空气中での予備焼成を 200°C までとしたこと以外はすべて 2 と同じ方法で焼成した。試料の大きさも 20φ×約 15mm である。最終処理は 2000°C, 10 分間である。

表 3-21. 原料変質ピッチの粒度配合

記号	粒度配合
A	48 ~ 100メッシュ
B	100 ~ 325メッシュ
C	< 325メッシュ
D	A : B = 1 : 1
E	B : C = 1 : 1
F	C : A = 1 : 1
G	A : B : C = 1 : 1 : 1

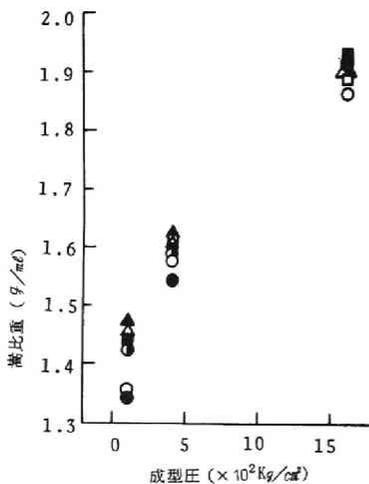


図 3-70. ピッチカーボンの成型圧と嵩比重の関係

○: A, ●: B, ●: C, □: D, ■: E, △: F, ▲: G

3.2 結果

2000°C で焼成した各ピッチカーボンの成型圧と嵩比重の関係を図 3-70 に示した。成型圧の増大につれて嵩比重も著しく増大している。同一成型圧で作成したピッチカーボンの嵩比重を比較すると、1600 Kg/cm^2 の場合には粒度配合、粒径による影響は明白でない。ところが成型圧 100, 400 Kg/cm^2 では単独の変質ピッチを用いるよりも 2 種の混合物を、またこれよりは 3 種の混合物を用いた方がより大きな嵩比重のピッチカーボンがえられ、粒度配合の効果が

あらわれている。また単独の変質ピッチを用いた場合には中間の粒径のもの(B)からもっとも高密度のピッチカーボンがえられ、粒径が最小の変質ピッチからつくられたピッチカーボンの嵩比重が最小であった。この理由としてはBの粒度分布のもっとも広いことが考えられる。

図3-71に焼成前と2000℃で焼成したピッチカーボンの嵩比重の関係を示した。両者は直線関係を示し、成型の段階で充填密度が大きければ焼成後も高密度になることを示している。そしてこの傾向は成型圧の小さいピッチカーボンにおいてより明確である。

ピッチカーボンの収縮率と嵩比重の関係を図3-72に示した。全体的にみると、成型圧の増大

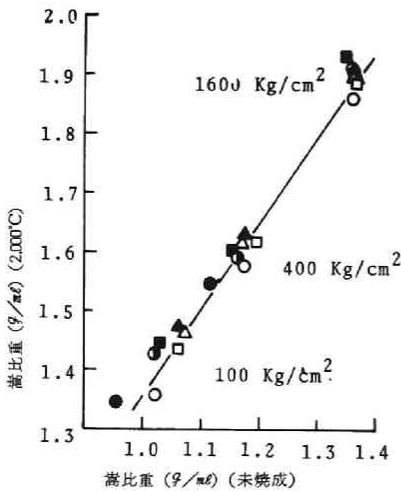


図3-71. 未焼成および2000℃焼成ピッチカーボンの嵩比重の関係

○:A ●:B ●:C, □:D ■:E, △:F, ▲:G

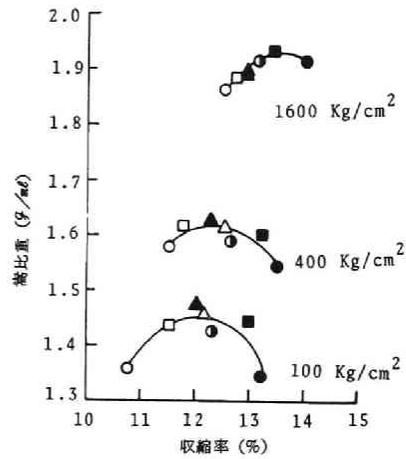


図3-72. ピッチカーボンの収縮率と嵩比重の関係

○:A ●:B ●:C, □:D ■:E, △:F, ▲:G

につれて嵩比重、収縮率ともに増大している。単独の変質ピッチを100, 400Kg/cm²で成型した場合、粒径の大きいものほど収縮率は小さかった。2種の粒径の混合物を原料としたピッチカーボンの場合も、その平均粒径の小さいピッチカーボンほど収縮率は小さかった。また同一の成型圧(100と400Kg/cm²)のピッチカーボンを比較した場合、最大の嵩比重をもつピッチカーボンが必ずしも最大の収縮率を示していない。これに対し、1600Kg/cm²で成型した場合はC(<325メッシュ)を除けば収縮率と嵩比重はほぼ直線的な関係を示している。

さて、前項で述べたように、ピッチ含浸によって高密度ピッチカーボンをつくるためには比較的嵩比重が大きく、かつまた見掛け有孔率のできるだけ大きなピッチカーボンを用いることが望ましい。そこで、えられたピッチカーボン(2000℃焼成)の嵩比重と見掛け有孔率の関係について検討したが、粒度、成型圧に関係なく両者はほぼ直線的な関係を示し、2で述べたような特にピッチ含

浸に適したピッチカーボンはいえられなかった。

ピッチカーボン内部の顕微鏡写真の数列を図3-73に示した。100kg/cm²で成型した場合、い

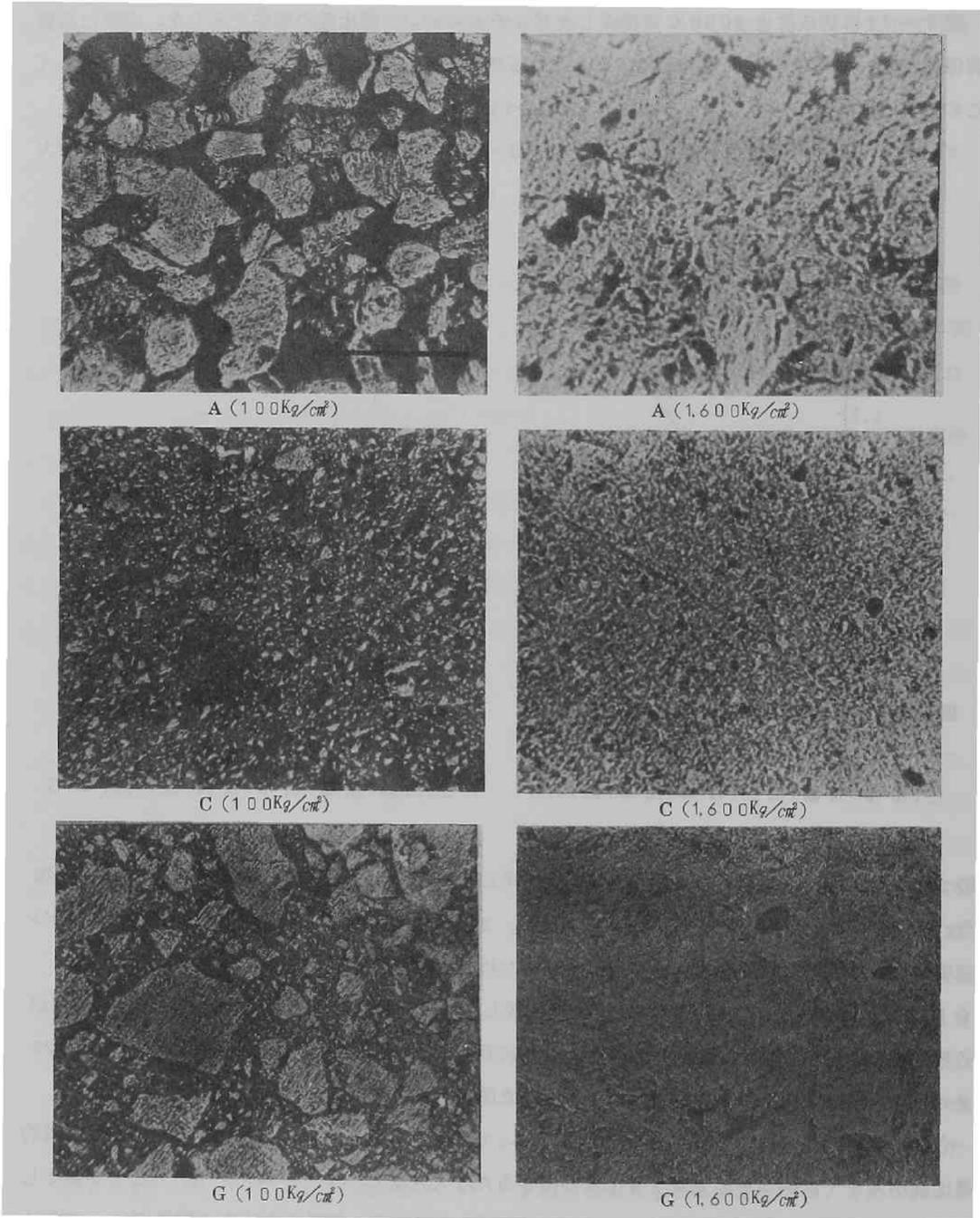


図3-73. ピッチカーボン内部組織の顕微鏡写真(——:100μ)

ずれのピッチカーボンにも成型時に存在していたとおもわれる粒子が見られ、あまり焼結の進行していないことがわかる。例示していないが、 $400\text{Kg}/\text{cm}^2$ の場合には $100\text{Kg}/\text{cm}^2$ のときよりも充填密度の増大がみられたが、焼結はあまり進行していなかった。ところが $1600\text{Kg}/\text{cm}^2$ になると前の2つの成型圧の場合とは著しく異なって、すべてのピッチカーボンにおいて個々の粒子の履歴は残らず、全体にわたって網状組織がみられる。またその組織は変質ピッチ粒子の粒径が小さいほど均一になっている。したがって、さらに微細な変質ピッチ粒子を使用すれば、より均一な組織をもったピッチカーボンをつくりうると考えた。

そこで先に用いたのと同じ変質ピッチをボールミルで10時間粉碎し、 $1600\text{Kg}/\text{cm}^2$ で成型(直径 $20\phi\times$ 約 15mm)してから、 2000°C で焼成した。えられたピッチカーボンの高比重は $1.94\text{g}/\text{ml}$ であった。その内部組織の顕微鏡写真を図3-74に示した。またもっとも均質な炭素材といわれ

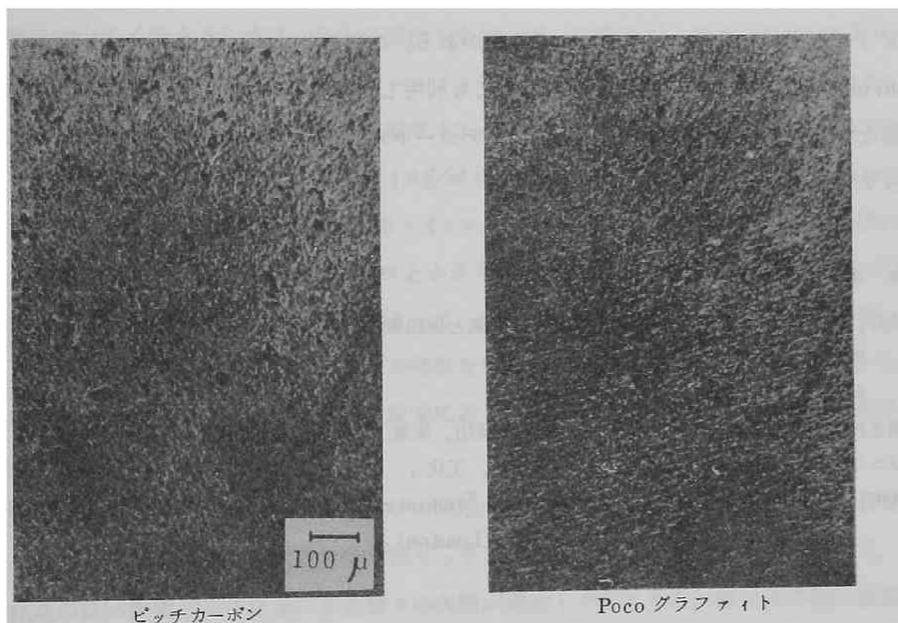


図3-74. ピッチカーボンおよび Poco グラファイトの内部組織の顕微鏡写真

ている Poco Graphite Inc. 社製の DFP-3 を比較として示した。両者はよく類似した組織を示し、ピッチカーボンの組織のすぐれた均一性がうかがわれる。

3・3 考察

焼結性のすぐれた変質ピッチを用いた結果、成型圧が $400\text{Kg}/\text{cm}^2$ 以下の場合には粒度配合の効果をはっきりあらわれたのに対し、 $1600\text{Kg}/\text{cm}^2$ の場合には明白でなかった。これは図3-73からもわかるように、成型圧が低いと充填密度が小さくなって焼結が十分に進行せず、その結果、 2000°C

で焼成しても成型時の履歴が残るためであり、逆に成型圧が高いと焼結が進行して履歴が残らなくなるためである。したがって高軟化点の、焼結性の低い変質ピッチを用いれば成型時の履歴が残るやすいので、粒度配合の効果はより顕著にあらわれることになる。しかしその反面、焼結性の低下によって高密度化がむずかしくなる。図3-71により400Kg/cm²で成型したピッチカーボンの嵩比重は1.55~1.63g/mlの範囲内にある。ところが第2章で述べた400Kg/cm²で成型したピッチカーボンは原料変質ピッチによって非常に広範に嵩比重が変化した(表3-1)。こうしたことからみても、粒度配合の効果のあらわれやすい焼結性の低い変質ピッチを用い、粒度配合することによって密度を上げる効果よりも、焼結性の低下による嵩比重の減少の方がより大きく影響するようにおもわれる。したがって焼結性の低い変質ピッチを原料とし、粒度配合だけで高密度ピッチカーボンをつくることはむずかしいといえよう。

むしろ、今回の直接の実験目的ではないが、焼結性の高い微細な変質ピッチを用いると非常に均質なピッチカーボンを作成しうることに興味がある。このことはピッチカーボンの製法がPoco graphiteに匹敵する均質炭素材の製法としても利用しうることを示しており、これまで述べてきた特異なピッチカーボン、例えば多孔質ピッチカーボン、高密度ピッチカーボンなどのほかに均質なピッチカーボンを加えることができる。

参 考 文 献

- 1) 武井, 河嶋編 “新しい工業材料の科学—炭素と黒鉛製法—” 金原出版(1967)。p43.
- 2) 同 上 p9.
- 3) 同 上 p7.
- 4) 例えばNi粉末を用いたものとして 西川, 秋山, 炭素, 42. 3(1965).
ジニトロナフタリンについては 山田恵彦, 工化., 62 1330(1959).
AlCl₃を用いたものとして A. Darney. “Industrial Carbon and Graphite” (1958).
p 152. (London).

第4節 第3章のまとめ

第3章では第2章の結果にもとづいて高密度ピッチカーボンを中心に、実用化の可能性について検討した。

第1節ではピッチカーボンの製法を用いて最近注目されている高密度等方性炭素材の作成を試みた。ピッチカーボン中の黒鉛結晶子の配向性は主として変質ピッチの成型段階で決定され、変質ピッチの黒鉛化性が高いほど、また成型圧の大きいほど配向性は増大した。これ以外にも変質ピッチの粒径が大きくなるにつれて、また熱処理温度の上昇によって結晶性が向上するにつれて若干配向

性が増大した。そしてもっとも配向性の大きいピッチカーボンの配向度は電解板とほぼ同じであった。

したがって難黒鉛化性の高密度等方性ピッチカーボンは難黒鉛化性の変質ピッチを高圧で成型して作成できるが、易黒鉛化性のものには適用できない。そこで第2章の結果にもとづいて焼結性のすぐれた、低軟化点の易黒鉛化性変質ピッチを数 10kg/cm^2 で低圧成型した。その結果、 2600°C 焼成品で嵩比重 1.79g/ml 、見掛け有孔率 15.4% 、 $\text{BAF}: 1.01$ $d_{002}: 3.40\text{ \AA}$ 、 $L_c(002): 210\text{ \AA}$ のピッチカーボンを作成することができ、ピッチカーボンの製法がこの分野の炭素材作成に適用できることを示した。

高密度ピッチカーボンをつくるためには上記のように軟化点の低い変質ピッチを用いる必要があるが、逆に発泡や変形などの欠陥は生じやすくなる。仮りにこうした欠陥が押えられたにしてもクラックが入りやすい。特にピッチカーボンが大型化した場合にはこの傾向が著しくなる。そこで焼成時の収縮率を小さく押えるために、高圧成型法を用いて、高密度ピッチカーボンの大型化を試みた。良焼結性の易黒鉛化性変質ピッチをボールミル粉碎したのち、 1600kg/cm^2 で $13\times 13\times 110\text{ mm}$ に加圧成型した。その結果、黒鉛化品で収縮率 $13\sim 14\%$ 、重量減少 11% と、これまでのピッチカーボンの中ではもっとも小さく、嵩比重 1.8g/ml 以上、焼成後の大きさ $12\times 12\times 95\text{ mm}$ の試料を作成できた。しかしこれよりも大型の $15\times 44\times 110\text{ mm}$ および $27\times 27\times 110\text{ mm}$ の試料は焼成後クラックが入った。たゞ炉の内径が 50 mm と小さく、そのことによる試料の温度分布の不均一さを考慮すると、大型の炉を使用することによって、かなり大型の高密度ピッチカーボンをつくりうるものと考えられる。このピッチカーボンの特性を他の炭素材料と比較すると曲げ強さ、ショア硬度などの機械的性質においてはガラス状炭素に近く、X線の特性や熱、電気伝導度などにおいては普通の人造黒鉛に近かった。

高圧成型法による高密度ピッチカーボンの大型化の可能性が示唆されたが、この方法では第1節で述べたような易黒鉛化性の高密度等方性ピッチカーボンを作成することはむずかしく、また一般に軟化点の低い変質ピッチを用いると種々の欠陥が発生しやすくなる。軟化点の高い変質ピッチを使用すればこうした問題をさけることはできるが、えられるピッチカーボンは低密度になる。そこでまず、低密度ピッチカーボンを作成し、これにピッチ含浸処理をほどこして高密度化することを検討した。その結果、ピッチカーボンにたいするピッチ含浸の効果は見掛け有孔率の大きいピッチカーボンにおいてより顕著であり、1回の含浸操作によって嵩比重、 0.2g/ml 程度までの増加がみられ、その有効性が立証された。

さらに変質ピッチを粒度配合し、低圧成型で高密度ピッチカーボンをつくることを試みた。粒度配合の効果は焼結性の低いピッチカーボンにおいてより顕著である。しかし、この効果以上に焼結性の低下による密度低下の方が大きく、両因子を考えると低焼結性の変質ピッチを粒度配合することによって高密度ピッチカーボンをつくることはむずかしい。

結局，第 3 章の結果を総括することにより，変質ピッチの焼結性に関係なく，種々の黒鉛化性をもった高密度で，その上ある程度大型のピッチカーボンを作成することができ，さらにその配向度も任意に変えうる事が明らかとなった。これによってピッチカーボンの実用化は十分に可能であると結論した。

第4章 TSカーボンの製法とその諸性質

第1節 TSカーボン粉末の製法とそのX線パラメーター

1. 目的

全ての炭素質はその過程に差はあるが、熱処理温度の上昇につれて徐々に結晶性が向上していき、最終的には常圧における最安定相である黒鉛構造になる。したがって炭素質の構造は最高処理温度によって決定される。このため炭素質はあらかじめその使用温度以上で熱処理しておかないと使用中に構造が変化し、様々な問題が発生することになる。

ところが第2編で述べたようにTS成分は極微細なNiの触媒黒鉛化作用によって1000°C程度以上で難黒鉛化性炭素中に析出する乱層構造成分であるにもかかわらず、そのX線パラメーター d_{002} , $L_c(002)$ は2850°Cまで変化しない。このことはTS成分の構造それ自体に対する興味を喚起すると同時に、実用的には1000°Cで処理するだけで2850°C程度まで使用しうる炭素材をつくりうることを示している。ところが第2編で述べたTS成分の析出した試料は試料全体がTS成分に変化したわけではなく、非常に幅広い(002)回折線を与える未変化の原料樹脂炭が共存した。したがって、厳密にTS成分のX線パラメーターについて言及するためには、まずTS成分だけからなる炭素材(この炭素材をTS成分とよぶことにした)をつくる必要がある。

そこで第1節ではTSカーボンの製法を明らかにし、ついで処理温度にともなうX線パラメーターの変化、およびX線パラメーターの相互関係から、TSカーボンのX線の構造の特徴を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

第2編第3章で述べたように、TS成分を析出させるためにはガラス状炭素のような黒鉛化性の低い炭素に極微細なNi金属を分散させることが必要である。ところが第2編で用いた方法は100メッシュ以下に粉砕したフェノール樹脂炭の表面にのみ微細なNi金属を分散させる方法であったため、触媒黒鉛化が樹脂炭の中心部にまで進行せず、その結果として試料全体がTS成分に変化しなかったものと考えた。そこで本実験では極微細なNi金属が炭素試料粉末の表面だけでなく内部にまで均一に分散するように、炭化前の樹脂の段階でニッケロセン(Cp_2Ni)を添加することにした。すなわち群栄化学製フェノール樹脂AP104G(市販品は40%のメタノールが添加してあるが、本実験で使用した樹脂はメタノールを添加していない)を100°Cで加熱軟化させ、これにクロロホルムに溶かした Cp_2Ni を12wt%添加した。充分に攪拌して Cp_2Ni を樹脂中に均一分散させたのち、80°Cで12時間熱硬化した。その後、5°C/分で1000°Cまで昇温し、そのまゝ30時間保持した。えられた試料中には多数の気孔やクラックがみられた。そこでこの試料を100メッシュ以下

に粉碎し、3000℃以下の各所定の温度で窒素中で熱処理した。昇温速度は50℃/分、保持時間は3000℃処理が5分間である以外はすべて10分間とした。X線回折はすべて学振法に準じて行なった。

3. 結果

図3-75にフェノール樹脂炭、第2編で作成したフェノール樹脂炭粉末にCp₂Niを添加した試料および本実験の試料の(002)回折線(いずれも1800℃処理)を示した。本実験で作成した試料は第2編の試料に比べて著しくベースラインが低く、ほとんどTS成分に変化したとみられる。したがって、ここで作成した試料をTSカーボンとよんでよいであろう。

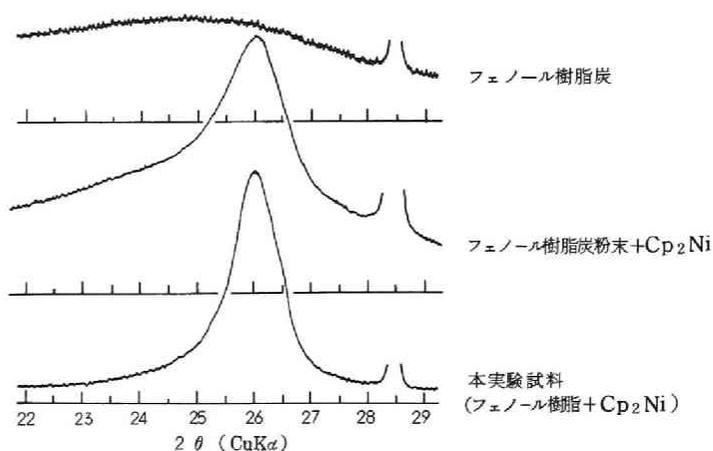


図3-75. Cp₂Ni添加によるフェノール樹脂炭の(002)回折線(1800℃処理)

図3-76に1800℃で処理したTSカーボンの(002)(004)(110)の回折線を示した。1000~3000℃間で焼成した他の試料もその回折線とほとんど同じであり、(112)回折線はいずれの試料でも観測されなかった。

つぎにTSカーボンのd₀₀₂, Lc(002)の値を図3-77に示した。同図中には本田らの3,5ジメチルフェノールホルムアルデヒド樹脂炭(3,5-DMPF, 易黒鉛化性炭素)とフェノールホルムアルデヒド樹脂炭(PF, 難黒鉛化性炭素)の値も示した。¹⁾TSカーボン以外の炭素はその程度に差があるが、処理

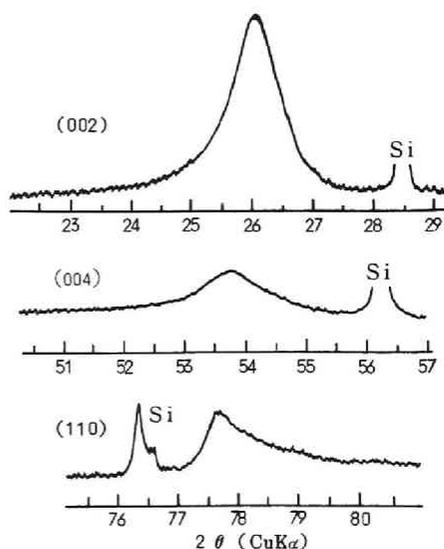


図3-76. TSカーボンのX線回折図形

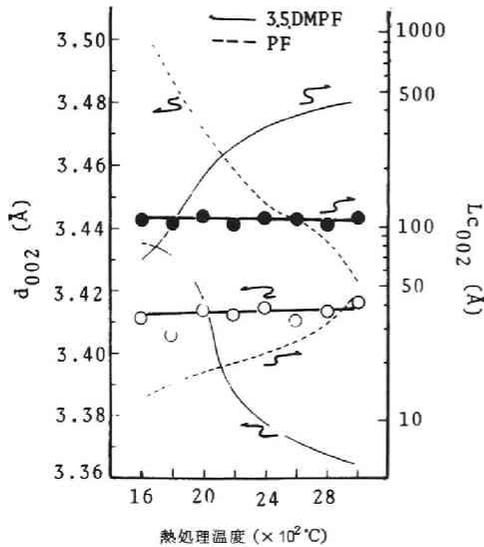


図 3-77. 熱処理温度と d_{002} , $L_c(002)$ の関係

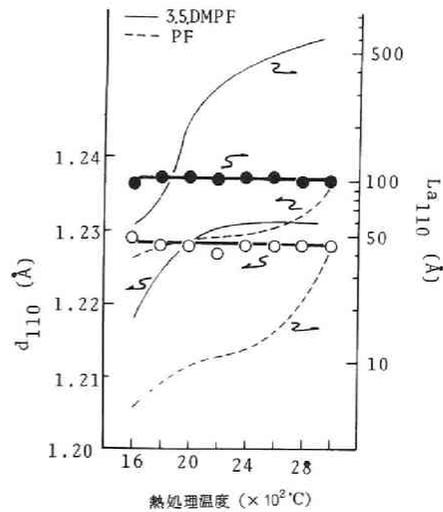


図 3-78. 熱処理温度と d_{110} , $L_a(110)$ の関係

温度の上昇につれて $L_c(002)$ は増加し、 d_{002} は減少する。しかしこうした変化は TS カーボンには全くみられなかった。1000°C で 30 時間処理した後の TS カーボンの d_{002} は 3.417 \AA 、 $L_c(002)$ は 90 \AA であった。

こうした傾向は図 3-78 に示した d_{110} , $L_a(110)$ の場合も全く同様であり、これからも TS カーボンの高い熱安定性がうかがわれる。

図 3-79 には $L_c(00\ell)$ と \bar{c}_0 の関係を示した。同図中に示した易黒鉛化性炭素の 3.5 DMPF や石油コークス²⁾ との比較から、TS カーボンの $L_c(002)$ と $L_c(004)$ の値の差はかなり小さいことがわかる。さらに TS カーボンの $L_c(00\ell)$ の値は易黒鉛化性炭素の d_{002} の値から推測される値よりも小さい。

L_a と d_{002} の関係については高橋らの式がある。³⁾ この関係式は $d_{002} = 3.354 + 9.5/L_a$ (ただし $L_a > 110 \text{ \AA}$) であらわされる。図中には 3.5.DMPF と PF の値も示した。TS カーボンの L_a は 110 \AA より若干小さいが、

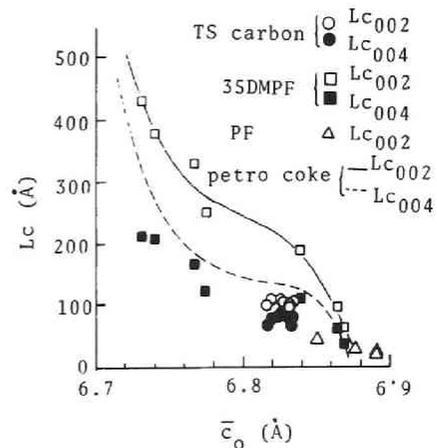


図 3-79. \bar{c}_0 と $L_c(00\ell)$ の関係

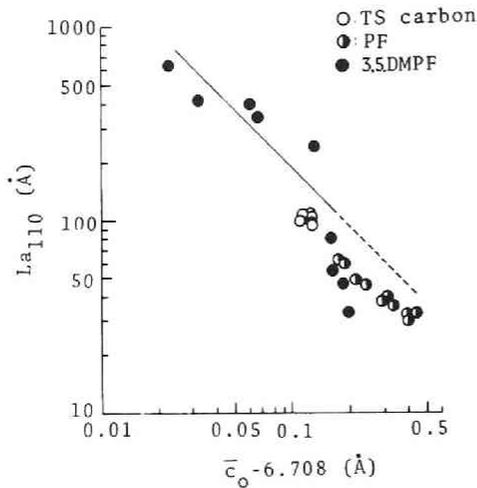


図 3-80. \bar{c}_0 と $La_{(110)}$ の関係

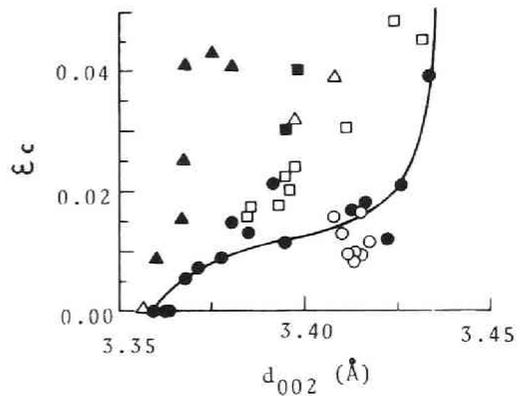


図 3-81. d_{002} と C 軸方向の歪 (ϵ_c) の関係

○: TSカーボン ●: 3.5 DMPF □: サーマルブラック
 ■: 1.8 DA △: 1.5 DA ▲: カーボンフィルム
 ○: 石油コークス

図 3-80 からみて PF の直線を延長した上に位置するようにおもわれる。

つぎに、 $L_c(002)$ と $L_c(004)$ の値を用いて C 軸方向の格子歪 ϵ_c を求めた。図 3-81 には稲垣の石油コークスの値を実線で²⁾、また第 1 編第 2 章第 1 節で述べた各種芳香族物質からの炭素の値を示した。TS カーボンの ϵ_c は若干バラツキているが、その他の炭素材に比べると小さい。

4. 考 察

原料のフェノール樹脂の段階で $C_{pe}Ni$ を均一分散させることにより、ほぼ TS 成分だけからなる炭素材 (TS カーボン) をつくり出すことができた。

こゝで作成した TS カーボン粉末の X 線パラメーターは第 2 編で述べた TS 成分の場合と同じく、1000~3000°C 間で変化しないという特徴をもつ。さらに X 線パラメーターの相互関係からみて、他の炭素材にたいする TS カーボンの特徴は結晶子の大きさの割合に格子面間隔が小さく、また格子面間隔の値からみると ϵ_c が小さい。

TS カーボンに類似した特徴をもつ炭素は第 2 編第 4 章の Co 上での CO ガスからの接触分解析出炭素であるが、この炭素質でも熱処理温度にともなう X 線パラメーターの変化は若干みられる。したがって TS カーボンはもっとも熱処理による構造変化の小さい炭素質といえる。

参 考 文 献

- 1) K. Kobayashi, S. Sugawara, S. Toyoda and H. Honda. Carbon, 6 359 (1968).
- 2) 稲垣道夫, 炭素, 46 53 61 (1968).
- 3) H. Takahashi, H. Kuroda and H. Akamatzu. Carbon, 2 432 (1965).

第2節 TSカーボン成型品の製法とその諸性質

1. 目的

第1節で示したように、原料樹脂にC_{pe}Niを均一分散することによって、TS成分だけからなるTSカーボンを作成しうることが明らかになった。第1節の方法でもX線パラメーターの測定などには問題のないTSカーボンの粉末を作成することは可能であるが、嵩比重や電気比抵抗を測定するのに必要なTSカーボン成型品をつくることはむずかしい。これは樹脂の溶融粘度が大きいため10mmφ前後以下の管への注入がむずかしく、逆にこれ以上大きい径の管への注型ができてその後の焼成段階でクラックが入りやすいことや、またC_{pe}Ni添加後、攪拌したときに入った微小な気孔が樹脂中から抜けず、TSカーボン中に気孔が残ることなどが原因している。

そこで第2節ではフェノール樹脂合成時にC_{pe}Niを添加しておき、合成後の樹脂にメタノールを添加することによって樹脂の粘度を制御して注型を容易にし、TSカーボン成型品をつくることを試みた。そしてえられたTSカーボン成型品について2.3の性質を測定した。

2. 実験および結果

2・1 TSカーボン成型品の製法

最終的に確立されたTSカーボン成型品の製法を図3-82に示した。製法上の最大の問題点はガラス状炭素中に極微小なNi金属を均一に分散させる方法、注型を容易にさせる方法およびTSカーボン成型品にクラックを入れないで焼成する方法を見出すことにあった。

現在、確立されている方法は図3-82の方法であるが、これ以外にも上述の問題点が解決されれば種々の方法が考えられるのは当然である。

以下では図3-82に示した方法の各工程について詳述する。

○原料：フェノール：ホルマリン(37%)の(1:1)混合液に約5%の濃アンモニア水を重合触媒として添加した。C_{pe}Niを樹脂中に均一分散させるために、原料の段階でC_{pe}Niを添加した。

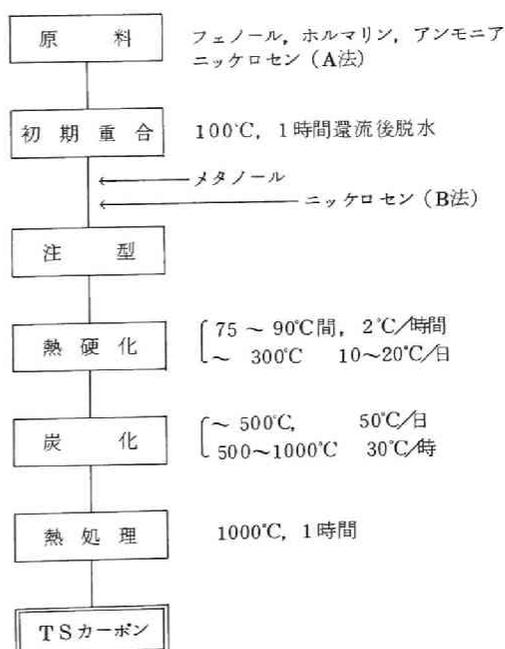


図3-82. TSカーボン成型品の製法

まずこの方法を用いた場合の適当なNi添加量を決める必要がある。そこでCp₂Niの添加量の影響を検討したのが図3-83である。1000℃焼成した後のフェノール樹脂炭にたいし、Niが30%以上になるとTS成分とともにG成分（黒鉛構成成分）も析出するようになる。したがって、1000℃焼成フェノール樹脂炭にたいし、Niが約10%程度になることを目標にCp₂Niを添加したが、フェノール樹脂の合成条件、その後の焼成条件などによって樹脂の収率や炭化収率が異なってくるので、Niの添加量を目標通りにはすることはむずかしい。そこで本実験ではCp₂Niを添加しないフェノール樹脂を図3-82と同じ条件で合成し、その後炭化してその収率を求め、この結果を規準にしてCp₂Niの添加量を決定した。

熱硬化性樹脂についてはフェノールホルムアルデヒド樹脂炭以外の樹脂についても検討したが、アセトンフルフラール樹脂（ビトロカーボン¹⁾では重合時にCp₂Niが分解沈殿してNiを均一分散させることができない。フルフリルアルコール樹脂（グラッシーカーボン²⁾ではCp₂Niの溶解量が極くわずかであり、いずれもTSカーボンの原料としては適当でなかった。

○初期重合：上述したフェノール、ホルマリン、アンモニア、Cp₂Niを3ッロフラスコに入れ、100℃で1時間還流した。その後アスピレーターで約1時間、生成水分を除去した。この段階での試料は白濁状態であるが、これに原料の50～60^vol%のメタノールを添加して透明状態にする。その後、150℃まで加熱してさらに重合を行なう。この段階でできるだけ十分に重合させておいた方がその後の操作は容易になるが、重合が過剰になると急激に固化して注型が不可能になるので、十分に注意することが必要である。こゝでは樹脂にメタノールを添加することが重要であり、メタノールを添加しないと粘度が高く注型がむずかしくなることに加え、樹脂と水とが分離し、成型物が多孔質となる。

○注型：150℃で流動性のある状態の間に内径9mmφ、長さ150mmのガラス管に注型した。現在のところ、これ以上に大きな径のガラス管を用いた成型物はえられていない。また前段階で攪拌によって樹脂中に気孔が導入されているので、減圧下で脱気してから注型しないと成型物中に気孔が

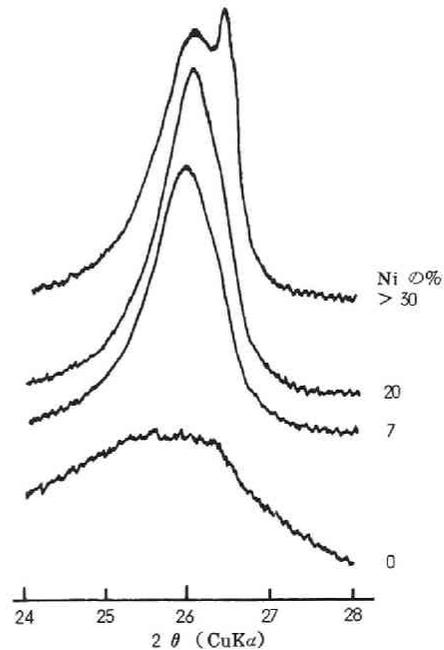


図3-83. Niの添加量による(002)回折線の変化(1000℃, 5時間処理)

残存しやすくなる。

○熱硬化：フェノール樹脂炭成型物を作成する上でもっともむずかしい操作であり、したがってTSカーボン作成上でもむずかしい操作である。現在までのところ、図中に記した条件下でのみ成型品がえられている。75～90℃間の昇温速度をこれ以上に大きくすると樹脂が熔融発泡し、容器から流れ出す。逆にこれよりも小さな昇温速度を用いると成型物が多孔質になりやすい。

○炭化：炭化の過程で問題なのは主として500℃までであり、この間、50℃/分以上の昇温速度で加熱するとヒビ割れの発生する可能性が大きい。500℃までの炭化を終了した試料をその後30℃/時程度の昇温速度で1000℃まで加熱し、保持せずに放冷した。

○熱処理：前の炭化段階で1000℃まで加熱すると1000℃で保持せずにそのまま放冷するだけでもTS成分が若干析出する。しかしTS成分を多量に析出させるためには1000℃で保持する必要がある。これが図3-82中の熱処理の過程である。第2編で述べたようにOpzNi添加フェノール樹脂炭は1000℃以上の処理でTS成分を析出するが、試みにそれ以下の温度についても検討してみた。図3-84に(002)回折線を示したが、TS成分の析出には最低1000℃が必要なことがわかる。また処理時間についても第2編ではすべて5時間としたが、図3-85に示したように1時間で充分なことがわかる。したがってTS成分析出のための熱処理条件は1000℃、1時間とした。

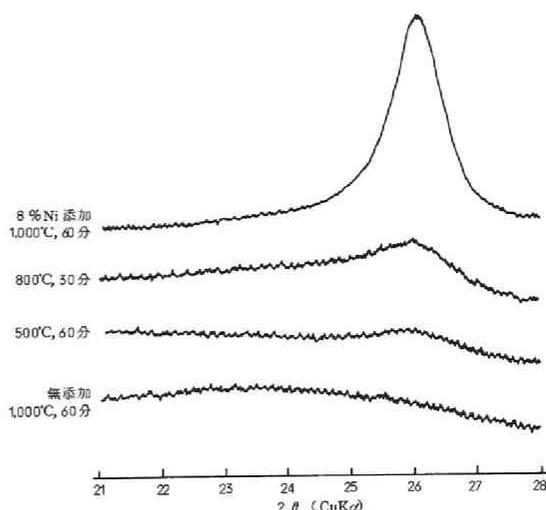


図3-84. 熱処理温度による(002)回折線の変化

2・2 TSカーボン成型品の諸性質

2・1で1000℃で1時間最終処理して作成したTSカーボンをその後1200～2800℃間の200℃間

隔で熱処理した。各温度における保持時間はすべて10分間である。

1000℃処理TSカーボンにたいする各温度における収縮をみると、いずれの試料も0.5～1.0%の間にあり、処理温度に関係なくほぼ一定であった。これに対し重量減少も1～2%の間にあり、ほぼ一定値を示した。

図3-86にはTSカーボン成型品のX線パラメーターを示した。図3-82で示した3.5DMPFとPFの値も示した。³⁾TSカーボンのd₀₀₂は3.40～3.41Å間の値を示し、2800℃まで一定であった。しかし、Lc(002)の値は2400℃程度までは100Å前後で一定であるが、それ以上高温

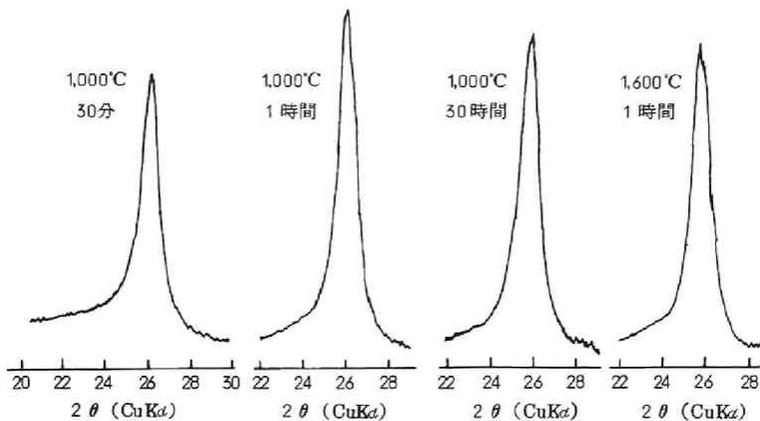


図 3-85. 熱処理条件によるTSカーボンの(002)回折線の変化

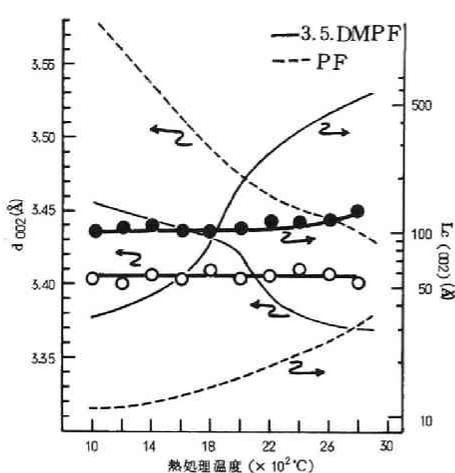


図 3-86. TSカーボン成型品のX線パラメーター

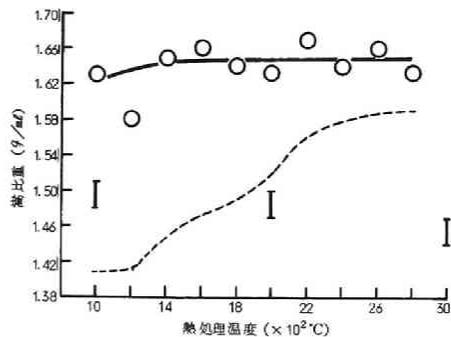


図 3-87. 熱処理温度と嵩比重の関係

(○) : TSカーボン, I : グラッシーカーボン, ----- : 人造黒鉛

では漸増し、2800°C処理試料の $L_c(002)$ は130 Åであった。この現象は図 3-77 に示した粉末の場合とは若干異なるものである。

図 3-87 にTSカーボン成型品の嵩比重の値を示した。測定法はノギスを用いて体積を求め、さらに乾燥重量を測定して算出した。比較のために示したガラス状炭素の1種であるグラッシーカーボン⁴⁾に比べると、TSカーボンの値はかなり大きいし、グラッシーカーボンの嵩比重が処理温度の上昇につれて漸減するのにたいし、TSカーボンはほとんど変化しない。この両炭素はコークスとピッチを原料とする普通の人造黒鉛に比べればその変化は著しく小さい。⁵⁾

図 3-88 に熱処理にもなり電気比抵抗の変化を示した。測定にはポテンショメーターを用い、2点間の電圧低下から測定した。TS カーボンの電気比抵抗は熱処理温度の上昇につれて漸減する。しかしその変化はグラッシーカーボンに比べると若干小さい。破線で示した普通の人造黒鉛の変化は易黒鉛化性炭素特有のものである。

3. 考 察

現在までのところ、TS カーボンについて測定した性質が少ないので、厳密な結論を下すことはむずかしいが、これまでの結果からみると、従来の炭素材の中では熱処理による構造変化のもっとも小さい炭素材材料といえる。

本実験で作成した試料は図 3-77 に示した粉末試料の場合とは異なり、2400°C 以上で Lc(002) がわずかに増加した。両試料の差は成型物と粉末の差であるので、Lc(002) の漸増は TS カーボンを成型品にしたことに帰因できるのかもしれない。

また、今のところ、TS カーボン成型品をつくるには非常に厳しい条件が要求される。したがって、TS カーボンを実用化させるためには今後つきのような諸点を解決することが必要であろう。

- ① TS カーボンの焼成条件を容易にする方法を見出すこと。それと同時に、TS カーボンの大型化をはかること。
 - ② ニッケロセン (Cp₂Ni) は合成がむずかしく、かつ高価であるので、これにかわる添加物を捜すこと。
 - ③ フェノール樹脂のかわりに安価なピッチを原料として TS カーボンを作成すること。
- などである。

参 考 文 献

- 1) 本田, 真田, 古田, 寺西, 炭素, 46 2 (1966).
- 2) S. Yamada and H. Sato, Nature, 193 261 (1962).
山田, 佐藤, 工化, 65 1139 (1962).
- 3) K. Kobayashi, S. Sugawara, S. Toyoda and H. Honda, Carbon, 6 359 (1968).
- 4) 武井, 河嶋編, "新しい工業材料の科学-炭素と黒鉛製品-" 金原出版 (1967). p 277.
(H.W. Davidson, Nuclear Engineering, 159 (Apr. 1962)).
- 5) 河嶋, 山口, 野田, 国富, 斉藤, "特殊炭素品" 日刊工業新聞社 (1962) p 161.

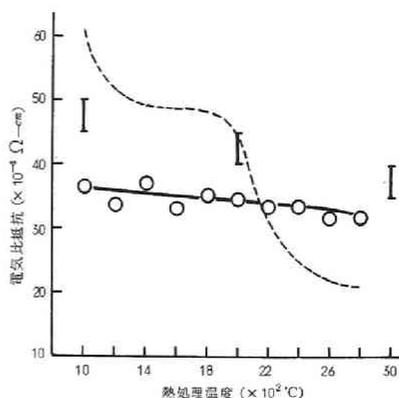


図 3-88. 熱処理温度と電気比抵抗の関係

(○) : TSカーボン, | : グラッシーカーボン
 ---- : 人造黒鉛

第3節 第4章のまとめ

第4章では第2編で述べたTS成分だけからなる炭素材(TSカーボン)の製法とその諸特性について2節に分けて論じた。

第2編ではフェノール樹脂炭粉末に Cp_2Ni を添加したために、試料全体がTS成分に変化しなかったものと考え、今回はフェノール樹脂を軟化させておき、これに Cp_2Ni を添加、混合して試料全体にNiが均一に分散するようにした。 Cp_2Ni 添加試料を $1000^{\circ}C$ で30時間熱処理して、ほぼTS成分だけからなる炭素材(TSカーボン、たゞし成型品ではなく粉末状)をつくることができた。TSカーボン粉末は $d_{002} : 3.41 \text{ \AA}$, $d_{110} : 1.23 \text{ \AA}$, $L_c(002)$ と $L_a(110) : 100 \text{ \AA}$ 付近の値をもち、この値は $3000^{\circ}C$ まで変化しなかった。またX線パラメーターの相互関係からみて、TSカーボンは他の炭素材に比較して結晶子の大きさの割合に格子面間隔が小さく、また格子面間隔の値からみると格子歪 ϵ_c が小さい点特徴的である。

ついで第2節ではTSカーボンの成型品をつくることを試みた。製法はフェノール樹脂合成時に Cp_2Ni を添加しておき、 $100^{\circ}C$ で1時間重合したのち脱水し、ついでメタノールを添加した。メタノールを添加することによって樹脂と水との分離を防止し、さらに樹脂の粘度を小さくしてその後の注型を容易にできる。合成した樹脂を内径9mm、長さ150mmのガラス管に注入し、熱硬化、ついで炭化する。特に $300^{\circ}C$ までの炭化がむずかしく、 $75 \sim 90^{\circ}C$ 間は $2^{\circ}C/時$ 、 $\sim 300^{\circ}C$ までは $10 \sim 20^{\circ}C/日$ の小さい昇温速度が必要である。その後、 $1000^{\circ}C$ で1時間焼成してTSカーボン成型品を作成した。TSカーボン成型品を $1000 \sim 2800^{\circ}C$ 間で焼成し、諸特性について検討した。TSカーボン成型品のX線パラメーター d_{002} は $3.40 \sim 3.41 \text{ \AA}$ である。 $L_c(002)$ は $2400^{\circ}C$ までは 100 \AA 前後で一定であるのに、それ以上の高温では若干増大し、 $2800^{\circ}C$ での値は 130 \AA であった。 $1000^{\circ}C$ 処理試料に対する各焼成温度で処理した試料の線収縮率は $0.5 \sim 1.0\%$ 、重量減少も $1 \sim 2\%$ でほぼ一定であった。嵩比重は $1000 \sim 2800^{\circ}C$ 間で 1.64 g/ml 前後であり、他のガラス状炭素に比べて若干大きい。電気比抵抗は $30 \sim 40 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ であり、他のガラス状炭素よりもその値は小さく、処理温度にともなう変化も小さかった。したがって、TSカーボン成型品は $L_c(002)$ において処理温度による変化が若干観察されたが、他の特性の処理温度にともなう変化は従来の炭素材にはみられない小さなものであった。

第5章 第3編の総括

第3編では第1, 2編の結果にもとづいて, 2種の新しい炭素材, すなわちピッチカーボンとTSカーボンの製法およびその特性を明らかにすることを目的とした。

ピッチカーボンの製法の最大の特徴はピッチを原料として, 自己焼結性をもった生コークス状の変質ピッチを作成し, 変質ピッチだけを用いて炭素材をつくることにある。具体的には変質ピッチ粉末を所定の形状に加圧成型し, そのまゝ不活性雰囲気中で焼成するか, または変質ピッチの軟化点が低すぎて成型物が変形, 発泡したりする場合には成型後, 空气中300℃以下で予備焼成してから不活性雰囲気中で焼成する。このためピッチカーボンの製法は変質ピッチの製法や予備焼成の有無などによって種々考えられる。

その中, 4つの代表的製法を用いてピッチカーボンを作成した。その結果, ガラス状炭素に比較的近い低有孔率, 高硬度のピッチカーボンから普通の人造黒鉛に近いもの, さらに軽量多孔質炭素材に近いものまでえられた。そして全体的にみるとガラス状炭素と普通の人造黒鉛の間にみられた特性値の断層をピッチカーボンによって埋めることができた。

このような広範なピッチカーボンの特性値を支配する最大の因子はピッチカーボンの焼結状態であり, 焼結性のよいピッチカーボンほど高密度, 低有孔率, 高硬度になった。さらに焼結性の向上につれて電気比抵抗は低下, 機械強度は向上, 細孔径は減少した。しかし, 耐酸化性や熱膨張率は焼結状態にほとんど影響されず, 普通の人造黒鉛と同じ挙動を示した。

ピッチカーボンの焼結性を支配する因子は変質ピッチの軟化点とその熱反応性である。前者は原料ピッチの乾留条件を変えることによって主として制御しうる。また後者はオゾン酸化による含酸素官能基や塩素化による導入塩素によって賦与できる。理想的にはこれらの変質ピッチ成型物を加熱した際に半融状態を呈し, 同時に前処理によって導入された熱反応性の基によって分子間または粒子間に架橋結合が生ずれば焼結性をもっとも進行することになる。しかしこの段階で軟化点が低すぎたり, 熱反応性が弱くて発泡や変形のみられるものについては成型物を空气中300℃以下で焼成し, 酸素によって分子間や粒子間の架橋結合を補足すること(予備焼成)が必要である。たゞナフサタールピッチはその成型物を空气中で焼成するだけで含酸素官能基が導入され, 高温になるとこの基によって架橋結合が形成される。

ピッチカーボンの特性に影響する因子としては前述の焼結性以外にも1, 2みられた。その1つは焼結性とは異なった内部の組織である。例えばナフサタールピッチからのピッチカーボンは内部の粒子が空洞化するために軽量の炭素材となるが, 焼結性がすぐれているため, かなり大きな硬度を示す。また第1編で述べたマイクロ構造(黒鉛化性)の影響もみられた。すなわち, 易黒鉛化性のピッチカーボンは処理温度の上昇につれてショアー硬度が著しく低下するし, 処理温度にともなう電気比抵抗の変化にも易難両黒鉛化性のピッチカーボンの間には大きな差異がみられた。

つぎにピッチカーボンの実用化について検討した。まず高密度等方性ピッチカーボンの作成を試みた。ピッチカーボンの配向性が変質ピッチの黒鉛化性の高いほど、成型圧の大きいほど、また粒径が増すほど大きくなることを明らかにした。したがって難黒鉛化性の高密度等方性ピッチカーボンは難黒鉛化性の変質ピッチを高圧成型してつくりうる。一方、高圧成型すると配向性の増大する易黒鉛化性のそれは焼結性のすぐれた易黒鉛化性の変質ピッチを低圧成型して作成した。嵩比重： 1.79g/ml 、有孔率：15.4%、BAF：1.01、 d_{002} ：3.40 Å、 $L_c(002)$ ：210 Åのピッチカーボンがえられたが、これは易黒鉛化性というよりはむしろ中間の黒鉛化性であった。

実用化を考慮して、高圧成型法によって大型の高密度ピッチカーボンの作成を試みた。1600 Kg/cm^2 の高圧成型法により $13 \times 13 \times 110\text{mm}$ の成型試料を焼成することができ、さらに焼成条件装置を考慮すれば高密度の大型ピッチカーボンは充分につくりうるものとした。えられたピッチカーボンの嵩比重は 1.8g/ml であり、これを他の炭素材と比較するとショア硬度、曲げ強さなどの機械強度においてはガラス状炭素に近く、X線的特性、熱、電気伝導度その他の性質は普通の人造黒鉛に近かった。

高圧成型法が易黒鉛化性の高密度等方性ピッチカーボン作成に適用できないこと、高軟化点の、焼結性の低い変質ピッチを用いたピッチカーボンは嵩比重は低下するが焼成が容易になることを考慮して、ピッチカーボンへのピッチ含浸と変質ピッチの粒度配合によって高密度ピッチカーボンを作成することを試みた。有孔率の大きいピッチカーボンほどピッチ含浸による嵩比重の増加量が大きく、1回の含浸操作によって約 0.2g/ml 程度までの嵩比重の増加がみられたことから、この方法がピッチカーボンの高密度化にたいして有効であることを示した。一方、変質ピッチの粒度配合の効果は焼結性の低い変質ピッチを用いた場合により著しかった。しかしこの配合効果よりも焼結性低下による嵩比重の減少の影響の方が大きく、軟化点の高い変質ピッチを粒度配合することだけによって高密度ピッチカーボンをつくることはむずかしいと結論した。むしろ、良焼結性の極微小な変質ピッチを用いて Poco graphite に匹敵する均質な組織のピッチカーボンをつくりうることに興味もたれた。

結局、ピッチカーボンは人造黒鉛とガラス状炭素の中間的な炭素材として充分に実用化しうるものと考えた。

第2編で述べたTS成分の熱安定性に着目して、TS成分だけからなる炭素成型品(TSカーボン)の製法と性質を明らかにした。

第2編ではフェノール樹脂炭粉末に Cp_2Ni を添加したため、Niが粉末表面にのみ付着し、その結果、試料全体がTS成分に変化しなかったものと考えた。そこでフェノール樹脂を加熱して軟化させておき、これに Cp_2Ni を添加、充分に混合したのち炭化するという方法を採用した。1000°Cで30分間処理してほとんどTS成分だけからなる炭素質を作成した。たゞ成型品ではなく粉末

状であった。その後 3000°Cまで熱処理したが、X線パラメーター d_{002} : 3.41Å, d_{110} : 1.23Å, $L_c(002)$ と $L_a(110)$: 100Å は 1000~3000°C間で変化しなかった。また他の炭素材と比較すると結晶子の大きさに割に格子面間隔が小さく、また格子面間隔の値からみると格子歪 ϵ_c が小さい点に特徴がみられた。

ついでフェノール樹脂合成時に Cp_2Ni を添加し、合成後、さらにメタノールを添加した。そして $9\phi \times 150\text{mm}$ のガラス管に樹脂を注入し、1000°Cで焼成してTSカーボン成型品を作成した。この間、樹脂注入後の熱硬化の条件がむずかしく、75~90°C間は毎時 2°Cで昇温した。TSカーボン成型品のX線パラメーター d_{002} は 1000~2800°C間で一定であったが、 $L_c(002)$ は 2400°Cから若干増大した。1000°C処理試料にたいする各温度での処理試料にたいする収縮率は 0.5~1.0%、重量減少も 1~2%でほぼ一定であった。嵩比重も 1.64g/ml前後で 2800°Cまでほぼ一定、電気比抵抗は $30 \sim 40 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ で処理温度の上昇につれて若干減少するが、その減少量はガラス状炭素に比べても小さく、従来の炭素材の中ではもっとも変化の小さい炭素材であった。

総括および結論

総 括

緒論において本研究の目的を述べるとともに、炭素成型品の分野の現状と本研究の立場を示した。第1編では炭化初期過程における炭素質の多様性（黒鉛化性）の支配因子とその制御方法について検討した。

第1章において炭素材料を多様化する上で炭化初期過程における炭素質の多様性（黒鉛化性）の支配因子の解明とその制御方法の確立が重要なことを示した。

第2章では単一芳香族化合物とえられる炭素質の黒鉛化性の関係および黒鉛化性の制御方法について検討した。芳香族化合物を不活性雰囲気下で炭化した場合、えられる炭素質の黒鉛化性は炭化時に溶融し、また分子の平面性が高いほどすぐれた黒鉛化性を示し、黒鉛化性は易黒鉛化性から難黒鉛化性まで連続的に変化することを明らかにした。テトラベンゾ（a, c, h, j）フェナジンは分子が平面的であると同時に炭化時に溶融し、さらに生成重合物も平面的であるため、えられる炭素質はもっともすぐれた黒鉛化性を示した。ジベンゾトリプチセンは分子中にSP²型炭素が存在するため分子の平面性は著しく低いが、炭化初期に分解して平面的な分子を与え、この分子が重縮合していくために易黒鉛化性の炭素質を与えることを示した。

同一化合物を用いても炭化時の重縮合のさせ方を制御して黒鉛化性を変えうることを明らかにした。AlCl₃を添加したピレン、クリセンは重縮合反応が著しく促進され、平面的な重合物が生成されるため、易黒鉛化性炭素がえられる。逆に塩素ガスを吹き込むと非平面的な重合物を生成し、難黒鉛化性炭素がえられる。

第3章ではコールタールピッチに比べてナフサタールピッチが酸素と著しく反応しやすく、その結果、炭素の黒鉛化性が低下することを示し、ナフサタールピッチの構造の特徴について検討した。赤外、NMR、元素分析などの結果を総合的に検討し、上述のナフサタールピッチの特性は脂環構造に依存するとした。

第4章では実用化を考慮して、コールタールピッチの黒鉛化性の制御方法を検討し、(1)ピッチの乾留雰囲気を変える。(2)ピッチにイオウを添加する。(3)ピッチにオゾン酸化する。の3つの制御方法を確立した。またAlCl₃はコールタールピッチにたいしてもその重縮合反応を促進するが、えられる炭素質の黒鉛化性を低下させず、同じ効果はFeCl₃でもみられた。AlCl₃やFeCl₃のこうした作用はその分解生成物による触媒黒鉛化作用にはほとんどよらず、第2章で述べた重縮合によって平面的な重合物を生成するためである。

第2編では触媒黒鉛化とその支配因子について検討した。

第1章で現状における触媒黒鉛化研究の問題点を指摘し、本研究の立場を明らかにした。

第2章において代表的な黒鉛化触媒であるFe（融体機構）とSi（炭化物機構）を用い、触媒黒鉛化におよぼす炭素質の種類の影響を検討した。1,200～1,800℃間におけるFe金属粉末を用いた実験から、触媒効果は従来いわれている黒鉛構成成分（G成分）の析出だけでなく、乱層構成成分（T成分）の析出、炭素マトリックスの結晶性を向上させる作用に現われることを明らかにした。そして全般的には黒鉛化性の低い炭素質ほど顕著な触媒効果のみられることを示した。

Si金属粉末添加によっては熱的に安定な乱層構成成分（TS成分）が2,200℃以上で析出した。析出量は難黒鉛化性炭素で顕著であった。SiCは2,200℃以上で昇華分解すること、TS成分はSiが炭素中を拡散した後方に生成することなどから、TS成分はSi蒸気による架橋結合の切断によって生成する機構を提起した。

第3章においてNiの触媒黒鉛化について検討した。まず、触媒黒鉛化におよぼすNiの添加方法炭素質の種類の影響を処理温度1,200～1,800℃間で検討した。その結果、Ni金属粉末を添加すると全ての炭素質にG成分が析出するが、この際、Ni金属は必ずしも溶融する必要のないことを示した。これにたいし、ニッケロセン（ Cp_2Ni ）を用いて極微小なNi金属を均一分散させると、難黒鉛化性炭素中には熱的に安定なTS成分（1,000～2,850℃間でX線パラメーターは変化しない）が、易黒鉛化性炭素中にはX線パラメーターが連続的に変化する乱層構成成分（TN成分）が析出した。TS成分は原料炭素の履歴を残し、結晶性のよい炭素中には比較的結晶性のよいTS成分が析出した。

多相黒鉛化現象からNiの触媒機構を検討するため、原料に使用する木炭の多相黒鉛化の原因を検討した。そして木炭の多相黒鉛化は木炭の原料である木炭の組織の不均一性によるものではなくより本質的な構造に帰因することを示した。

木炭に Cp_2Ni を添加した場合もフェノール樹脂炭の場合と同様にX線パラメーターのTS成分が析出した。しかし無添加木炭中に析出するTS成分ははるかに大きな $Lc(002)$ をもつ。また3,000℃で処理した木炭にたいしては Cp_2Ni の添加効果はみられなかった。以上の現象を総括的に検討した結果、 Cp_2Ni 添加による触媒黒鉛化はSiの場合と同様にNi蒸気による架橋結合の切断によるとみの方が妥当であるとした。

第3章ではCo金属上でのCOガスからの接触分解析出炭素について検討した。

Co酸化物上にCOガスを通すと350～650℃間で炭素が析出し、この間、Co酸化物は結晶性の低いCo金属に還元されている。析出炭素のX線パラメーターは d_{002} : 3.42～3.38 Å, $Lc(002)$ 80～120 Åで、X線パラメーターの相互関係からみると、一般の易黒鉛化性に比べて $Lc(002)$ の割に d_{002} の小さい点特徴的である。析出炭素の性状は多様であるが、350～400℃は小粒状炭素の集積物、450℃ではこれ以外に小円板または小球状炭素、500℃以上では各種のフィラ

メント状炭素が析出した。

析出炭素を高温処理すると2つのグループに分れ、450℃以上の析出炭素は析出時の d_{002} は3.38 Å程度であるが、その後2600℃まで処理してもほとんど変化しない。450℃以下の析出炭素は析出温度によって d_{002} 値は異なるが、1500℃処理で極大値をもち、その後減少する。いずれの炭素も結晶子の大きさの割に d_{002} 値が小さく、処理温度の上昇につれて普通の炭素材料の関係に近づくことを示した。

第3編では第1, 2編の結果に立脚して新炭素材料の製法とその諸性質について検討した。

第1章で炭素成型品の分野の現状と2種の新炭素材料、すなわちピッチカーボンとTSカーボン、作成の意義を示した。

第2章においてはピッチカーボンの製法とその諸特性、さらにその支配因子を明らかにした。ピッチカーボンは変質ピッチとよばれる生コークス状の粉末だけを用いて加圧成型し、そのままゆっくりと焼成してつくられる。ただし変質ピッチの軟化点が低すぎる場合は、成型物を空气中300℃以下で焼成(予備焼成)して、あらかじめ軟化点を上げてから焼成した。

4つの代表的な方法でピッチカーボンを作成し、比重、有孔率、硬度などの基本的性質を測定した。えられたピッチカーボンの性質はガラス状炭素に近いものから軽量、多孔質炭素材に近いものまで非常に広範囲におよんだ。ピッチカーボンのこうした諸性質を支配する最大の因子は変質ピッチ粒子間の焼結状態であり、焼結状態は変質ピッチの軟化点と熱反応性によって支配される。そして成型物が半融状態を呈すると同時に導入官能基や空気中の酸素などによって分子間や粒子間で架橋結合が形成されれば焼結は進行する。その結果、えられるピッチカーボンは高密度、低有孔率、高硬度を示すようになる。

ピッチカーボンの実用的性質のうち、曲げ強さ、電気比抵抗、細孔率分布は焼結状態によって支配され、焼結性のよいものほど低電気比抵抗、高い曲げ強さそして小さな細孔径を示した。これにたいし、ピッチカーボンの熱膨張率や耐酸化性は電解板とほとんど同じ挙動を示した。これはピッチカーボンと電解板がともにピッチを原料としているため、そのマイクロな基本構造が類似しているためであるとした。

第3章では高密度等方性ピッチカーボンの試作、高密度ピッチカーボンの大型化、最後にピッチカーボンの高密度化について検討した。

ピッチカーボンの異方性は原料変質ピッチの黒鉛化性が高いほど、成型圧が大きいほど、また変質ピッチ粒子の大きいほど増大する。そこで難黒鉛化性の高密度等方性ピッチカーボンは難黒鉛化性の変質ピッチを高圧成型し、また高圧成型の使用できない易黒鉛化性のそれは焼結性のすぐれた易黒鉛化性の変質ピッチを低圧成型してつくりうることを示した。

高密度ピッチカーボンの大型化を高圧成型法を用いて試みた。その結果、12×12×95 mmのピ

ッチカーボン(嵩比重 1.8 g/ml)を作成できたが、 $27 \times 27 \times 110 \text{ mm}$ になるとクラックが入った。この比較的大きな高密度ピッチカーボンの機械的特性はガラス状炭素に、電気伝導度、X線の、熱的などの性質は普通の人造黒鉛に近く、全体的にみてこのピッチカーボンは両炭素材の中間とみられる。

比較的焼結性の低い変質ピッチを用いたピッチカーボンは密度は低下するが、焼成は容易になる。これにピッチ含浸をほどこすと1回の操作で約 0.2 g/ml 程度までの嵩比重の増加がみられピッチカーボンの高密度化に有効なことを示した。しかし、変質ピッチの粒度配合の効果は焼結性の低い変質ピッチを用いた場合にみられるが、これ以上に焼結性の低下による嵩比重の減少が大きいため、この方法は高密度ピッチカーボン作成のためにはあまり有効でないことを述べた。

第3章では第2編で述べたTS成分の特異性に着目し、TS成分だけからなる炭素材(TSカーボン)の製法と諸性質について検討した。

まずフェノール樹脂を加熱溶融させておき、これに Cp_2Ni を加えて均一分散させ、 $1,000^\circ\text{C}$ で焼成してTS成分を作成した。焼成後の試料には多数のクラックや気孔が入り、成型物はえられなかった。このTSカーボンのX線パラメーターは $1,000 \sim 3,000^\circ\text{C}$ 間で変化せず、また他の炭素材に比べると結晶子の大きさの割に格子面間隔が小さく、また格子面間隔の割には格子歪 ϵ_c が小さいという特徴を明らかにした。

TSカーボン成型品の製法はフェノール樹脂合成時に Cp_2Ni ($1,000^\circ\text{C}$ 焼成物にたいし、Niにして10%程度)を添加、樹脂中に均一分散させた。これを 9 mm のガラス管に注型後、熱硬化し、 $1,000^\circ\text{C}$ で1時間焼成してTSカーボン成型品を作成した。この工程の中で、合成フェノール樹脂にアルコールを添加して樹脂と水との分離を防止すること、熱硬化を非常に小さな昇温速度で行なうことの2点が重要であることを示した。成型品のX線パラメーター d_{002} は高温で処理しても変化しないが、 $L_c(002)$ は $2,400^\circ\text{C}$ 以上で若干増大した。成型品の嵩比重は 1.65 g/ml 、電気比抵抗は $35 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 前後の値をもち、処理温度にともなう変化は著しく小さかった。このようにTSカーボンはX線のなマイクロ構造だけでなく、その他の諸性質も処理温度によってほとんど変化しない特異な炭素材料であることを明らかにした。

さて、本研究の結果を次表にまとめて示した。ただし温度域は必ずしも厳密ではない。まず、炭素前駆体が生成する 500°C 程度までの、いわゆる炭化の初期過程においては、従来からも出発原料の種類を変えたり、添加物を用いることによって炭素質のマイクロ構造(黒鉛化性)の変わることが知られてきた。例えば出発原料と炭素質の関係においては、R. Franklinが指適したように、原料が炭化過程で溶融するか否かによって炭素質の黒鉛化性は変化する。しかし本研究ではこれ以外に出発原料分子の平面性も炭素質の多様性を支配する主要因子であることを明らかにした。

また炭化過程においては、これまでバインダーピッチの炭化率向上という面から脱水素剤や脱水素触媒などの添加物を用いた研究が行なわれてきた。しかしこれらが炭素質の多様性にどのような影響を与えるかについての知見は少ない。そこで本研究では添加物、雰囲気の両面から重縮合反応

温度(°C)

	検討した基本的項目	基本的知見	新炭素材料
常温	原料の種類と重縮合反応およびその組合せと炭素質の関係	(1) 炭素質の多様性(易黒鉛化性から難黒鉛化性まで連続的に変化) (2) 原料分子の平面性 (3) 重縮合反応の選択	ピッチカーボン
500	C ₀ 上でのCOガス接触分解析出炭素の総括的検討	(1) 析出温度による炭素質の形状変化 (2) 特異な加熱挙動の確認	
1,000	黒鉛化触媒における炭素質の種類、触媒添加法の影響の検討	(1) 炭素質の種類と触媒添加法の重要性を指摘 (2) 効果の多様化の確認 (3) TS成分の析出 (4) 新触媒機構の提案	TSカーボン

を検討し、その結果、同一原料を用いても、添加物や雰囲気を変えて重縮合の仕方を制御することにより、種々のマイクロ構造の炭素質をつくりうることを示した。この中で特にAlCl₃のように重縮合反応を著しく促進するのに、えられる炭素質の黒鉛化性を低下させない、これまで知られなかった新しい型の添加物の存在を明らかにした。こうして、原料と重縮合反応の仕方を適当に組み合わせることにより、より細かに炭素質を多様化できることを示した。

500～1,000°C間においては、これまでに遷移金属上でのCOガスの接触分解析出炭素に関する研究があるが、本研究ではC₀金属上でのCOガスからの接触分解析出炭素について総括的に検討し、析出温度によって炭素の形状が大きく異なること、またこれら析出炭素はその後の加熱処理によって特異な挙動を示すことを確認した。

1,000～3,000°C間で黒鉛化触媒を用いると黒鉛構造成分が析出することは古くから知られている。にもかかわらず、これらの研究においては、単純に炭素質に触媒を加え、焼成するという方法をとったために、同一触媒を用いた実験結果においても不一致が多々みられた。そこで本研究では触媒黒鉛化についていろいろの面から検討し、従来知られていなかった炭素質の種類や触媒の添加方法が触媒黒鉛化の支配因子であることを明らかにした。さらに触媒効果においても、黒鉛構造成分の析出のほか、幾つかの効果を見出し、特に熱安定性の高い乱層構造成分-TS成分-の析出をみとめた。そしてこうした結果にもとづいて新しい触媒黒鉛化機構を提起した。

このように、本研究では従来あまり知られていなかった炭素質のマイクロ構造の支配因子に、新しい多くの支配因子を加えることができた。これによって炭素質の多様性の範囲が著しく増大し、またその制御も容易になった。そしてこれらの結果を利用して、ピッチカーボン、TSカーボンとい

う2つの新炭素材料を開発した。

本研究の結果は、炭素材料が従来いわれているように、主として出発原料によってのみ支配される自由度の小さい材料ではなく、種々の処理をほどこすことによって、その特性を広範に変えうる自由度の大きい材料であることを明らかにした。

本 研 究 の 結 論

1. 炭化過程における炭素質の黒鉛化性の支配因子は、従来いわれてきた熔融状態の有無の他に、出発原料の平面性、重縮合のさせ方の因子があり、これら因子を適当に制御することにより、炭素質の黒鉛化性を易黒鉛化性から難黒鉛化性まで連続的に変えることが可能である。
2. 触媒黒鉛化の効果はこれまで知られている黒鉛構成成分炭素の析出以外に、2種の乱層構造成分炭素の析出、炭素マトリックスの結晶性を向上させる効果がある。いずれの効果があられるかは触媒の種類だけでなく、その添加方法、炭素質の種類、処理温度などが相互に影響し合って決定される。
3. 特性、製法、経済性の面からみて、“従来からの普通の人造黒鉛成型品”とガラス状炭素の間を占める炭素成型品（ピッチカーボン）と1,000～3,000℃間で構造、特性のほとんど変化しない熱安定炭素成型品（TSカーボン）の2つの新炭素成型品を開発することができた。
4. 従来の結果と本研究の結果と合せることにより、炭素質は炭化から黒鉛化までの全熱処理過程を通じて多様化することができる。このことから炭素材料はかなり自由度の大きい材料であるといえる。

著者発表の研究報告と本論文中での所在

- 1) 大谷彬, 久保田, 大谷嗣, 小板橋, 変質ピッチを原料とする炭素材 - 製法と 2・3 の性質 - 炭素, 46 52. 12(1968). (第3編第2章).
- 2) 大谷彬, 大谷嗣, 深堀, 変質ピッチを原料とする易黒鉛化性高硬度炭素材, 工化, 72・317 (1969). (第3編第2章).
- 3) 大谷彬, 大谷嗣, 中川, 深堀, 変質ピッチを原料とする難黒鉛化性高硬度炭素材, 工化, 72 323(1969). (第3編第2章).
- 4) 大谷彬, 大谷嗣, ピッチカーボンの黒鉛化性, 工化, 73 493(1970). (第1編第4章).
- 5) 大谷彬, 大谷嗣, コールタールピッチの黒鉛化性におよぼす AlCl_3 の効果, 工化, 73 1110 (1970). (第1編第4章).
- 6) 大谷彬, 大谷嗣, 長島, 塩素化ピッチを原料とする炭素材の製法と性質, 工化, 73 2095 (1970). (第3編第2章).
- 7) 大谷彬, 大谷嗣, 瀬尾, コバルト酸化物触媒により一酸化炭素から析出した炭素の性状, 工化, 74 611(1971). (第2編第4章)
- 8) 大谷彬, 大谷嗣, 瀬尾, コバルト酸化物触媒により一酸化炭素から析出した炭素の加熱処理による X線パラメーターの変化, 工化, 74 1263(1971). (第2編第4章)
- 9) 大谷彬, 大谷嗣, 木炭の不均一黒鉛化について, 炭素, 46 64. 10(1971). (第2編第3章).
- 10) S. Ōtani and A. Ōya, Pitch Carbon Prepared from Naphtha Cracking Pitch, Bull. Chem. Soc. Japan, 44 3181(1971). (第3編第2章)
- 11) S. Ōtani and A. Ōya, Effects of FeCl_3 on the Graphitizability of Coal Tar Pitch. Bull. Chem. Soc. Japan. 45 623(1972). (第1編第4章).
- 12) 大谷彬, 大谷嗣, 宇津木, 鉄による炭素の触媒黒鉛化, 炭素, 46 68. 10(1972). (第2編第2章)
- 13) 大谷彬, 大谷嗣, 北爪, ピッチカーボンの諸性質 日化, 46 727(1972). (第3編第2章).
- 14) 大谷彬, 渡辺, 大谷嗣, 種々の芳香族化合物の黒鉛化過程における X線パラメーターの変化, 炭素, 46 70. 78(1972). (第1編第2章).
- 15) S. Ōtani and A. Ōya, Preparation of Isotropic Pitch Carbon with a High Density, Bull. Chem. Soc. Japan, 46 314(1973). (第3編第2章).
- 16) S. Ōtani, A. Ōya and J. Akagami, Catalytic Actions of Ni Metal to Carbon at a Temperature Range of 1,200~1,800°C, Carbon, (投稿中). (第2編第3章)
- 17) 大谷彬, 大谷嗣, 西納, 触媒作用によって生成した熱安定性乱層構造炭素をもつ炭素材 (TS

カーボン)のX線パラメーター,炭素,(投稿中).

- 18) 大谷彬,大島,大谷朝,太田,ジペンゾトリプチセンの加熱変化.炭素(投稿中).
- 19) 大谷彬,大谷朝,辻,長島,3,4環芳香族の炭化におよぼす $AlCl_3$ の影響.第24回炭素材料研究発表会(1970年12月).(福岡)(第1編第2章)
- 20) 大谷彬,大谷朝,福田,珪素金属による炭素の触媒黒鉛化,第26日化春季大会(1972年4月).(平塚)(第2編第2章).
- 21) 大谷彬,大谷朝,ピッチカーボンのピッチ含浸と変質ピッチの粒度配合.第25回炭素材料研究発表会(1972年12月)(松本)(第3編第3章).

その他研究報告

- 1) 大谷朝,下平, $PbO-SiO_2-V_2O_5$ 系アルミニウム珪瑯用フリット釉の研究,窯協誌,75 19(1967).
- 2) 大谷朝,下平, $BaO-CdO-SiO_2-V_2O_5$ 系アルミニウム珪瑯用フリット釉の研究,窯協誌,76 12(1968).

謝 辞

本研究は群馬大学工学部合成化学科無機材料化学講座において行なわれたものである。

本研究の動機を与えられ、研究の全期間にわたり終始、御指導、御鞭撻を載きました群馬大学大谷杉郎教授、本論文の全般にわたり御懇篤な御討議と御教示を載きました京都大学吉沢四郎教授に心から御礼申し上げます。

また実験に御協力を載きました本研究室の方々、有益な御討議と御教示を載きました日本学術振興会第117委員会の方々に御礼申し上げます。

正 誤 表

頁	行	誤	正
10	8	に従った,	に従った。
12	表1-4	歪 ϵ_c	歪 $\epsilon_c (\times 10^{-2})$
12	図1-3	○: $Le(002)$ ●: $Le(004)$	○: $Le(002)$ ●: $Le(004)$
15	参考文献1)	Shöll	Söll
23	参考文献5)	Chrmistry	Chemistry
26	2	図1-7 (a)~(b)	図1-7 (a)~(d)
31	22	○塩素を定量	○塩素の定量
34	図1-25	A法 B法	B法 A法
35	6	残留炭素量	残留塩素量
59	7	3.365	3.365
65		表1-21	表1-20
89	参考文献4)	Ber, Deut. Keram, Ges.,	Ber. Deut. Keram. Ges.,
98	参考文献5)	Chem, Ber.,	Chem. Ber.,
107	図2-41	$CP^2 Ni$	$CP_2 Ni$
108	図2-43	$d_{002} (\text{Å})$	$Le(002) (\text{Å})$
108	23	$d_{00} : 3.41$	$d_{002} : 3.41$
110	6	G成分のかわりに	G成分のかわりに
115	14	2-54で図した	2-54で示した
115	15	特徴的	特徴的
121	図2-69	3.5.DMF -□-2000℃処理	3.5.DMPF 2400℃処理
129	13	経済性の両から	経済性の面から
157		表 3-5 実 3-6,	表 3-5 表 3-6
166	参考文献7)	P. L. Walker, J.	P. L. Walker, Jr.
170	18	増大について	増大につれて
173	23	示した。	示した。 ⁹⁾
175	写 真	IH-2	IM-2
182	参考文献3)	Apr. 1962).	Apr. 1962)).
195	12	d_{002}	d_{002}
204	32	30分間	30時間
212	15)	第3編第2章	第3編第3章

