

## 炭素材料の組織制御

持田, 勲

九州大学機能物質科学研究所素子開発部門分子組織研究分野

光来, 要三

九州大学機能物質科学研究所素子開発部門分子組織研究分野

<https://doi.org/10.15017/6576>

---

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 4 (2), pp.81-88, 1991-03-30. 九州大学機能物質科学研究所

バージョン :

権利関係 :



## 炭素材料の組織制御

持田 勲・光来 要三

(九州大学機能物質科学研究所素子開発部門分子組織研究分野)

### Control of Texture in Carbon Materials

Isao MOCHIDA and Yozo KORAI

Carbons are unique materials; a number of carbon materials all of which have unique and specific properties, consist almost exclusively elemental carbon in an  $sp^2$  hybridized state. Although these carbons can be considered homologues of graphite, they have different structures and collective structure of the graphite like microcrystallites determine their properties. The collective arrangement of crystallite, defined as the orientation which is usually observed under an optical microscope and is called as optical texture, has been recognized to be a very important criterion in their qualification. The carbonization schemes leading to the desired optical texture by the control of carbonization, phase transition and reactivity in relation to the structure of its constituent molecules are summarized.

#### 1. 序

炭素材料はダイヤモンド、黒鉛電極、炭素繊維、高炉コークス、カーボンブラック、グラッシーカーボン、活性炭等、多種多様な物性を有する機能性炭素材料の総称である。これらの材料はいずれも元素状炭素からなるので、その多様な物性はその構造に帰因する。つまり多様な物性は多様な構造を反映している。従って優れた炭素材料の調製はその物性を発現する構造を設計することが必要である。そのためには、

- (1) 目的とする炭素材の構造把握、
- (2) 物性-構造相関、
- (3) 構造決定の機構解明、
- (4) 構造誘導と制御

が重要となる。

本説では炭素材の重要な構造因子のひとつとしての組織の意義とその制御を紹介し、分子組織部門での最近の研究を紹介する。

#### 2. 炭素材料の構造と組織

炭素原子は  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$  の混成軌道を取り、各々カ

ルビン、黒鉛、ダイヤモンドが典型物質である。この炭素の原子軌道が炭素材料の第一次分類を決定する。工業材料としての炭素材の多くは  $sp^2$ 混成軌道を有する黒鉛ならびに黒鉛類似物であるので、本説では  $sp^2$ 混成軌道を基本とした炭素材料について紹介する。

炭素材料の構造を把握する際には先ず、表面(界面)とバルクに分けて構造を考察しなければならない。本説では、組織を対象としているので、まず炭素材のバルクの構造を紹介する。表1は炭素材の構造と観測手段をまとめた。微視から巨視に渡る広範な構造因子によって炭素材が規定される。つまり炭素材は図1で示す黒鉛結晶の集合であり、単位黒鉛結晶の完全性、寸法、結晶の集合形式(粒内組織)、粒集合状態(組織)、外観形状等の構造因子から構成される。

組織は一般的な定義は確定していないが、炭素材では黒鉛結晶の集合形式を組織と呼ぶのが慣例である。図2は炭素材を偏光顕微鏡で観察した像を示した。異方性の強い黒鉛結晶子が同一配向すると、その同一配向領域は顕微鏡の精度で同一の光学的異方性を示す。同一の異方性を示す領域の集合形式を組織と定義しよう。図2(a)は領域が微粒からなるのでモザイク組織、

Table 1 Structural dimension of carbon

	Range of Size	Instrument to Observe	Objective Unit
Microscopic	1000 Å	X-ray, EM	crystallinity, molecular-sieving pore and Fissures
Medium	100 μm	OM (reflectance)	orientation of crystalline micropore and fissures (optical anisotropy)
Macroscopic	~1 mm 1 cm~	SEM Visual	carbon grain, macropore and fissure. formed carbon (molded or extruded)

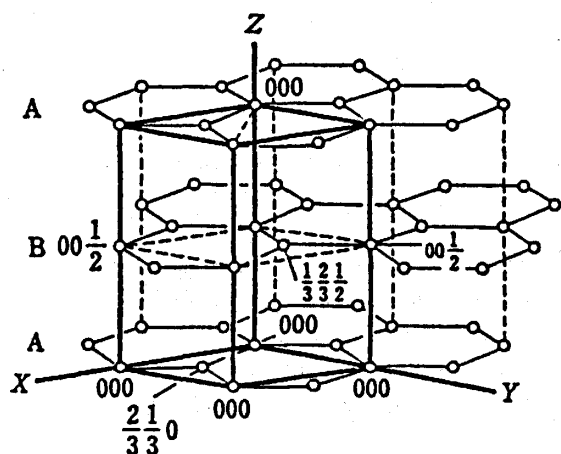


Fig. 1 Structure of graphite.  
 $a_c = 2.4612 \text{ \AA}$ ,  $c_c = 6.708 \text{ \AA}$

Table 2 Description of Size and Shape of Optical Texture

Optical texture	Abbreviation	Size (μm)
Isotropy	I	
Anisotropic		
Spherical unit		
ultrafine mosaic	UMf	< 0.5
very fine mosaic	Mvf	0.5-0.1
fine mosaic	Mf	1.0-2.5
medium mosaic	Mm	2.5-5.0
coarse mosaic	Mc	5.0-10.0
small domain	SD	10.0-60.0
domain	D	> 60.0
Elongated unit		
elongated mosaic	EM	10-20
flow anisotropy	F	20-60
flow domain	FD	> 60.0

図 2 (b)は領域が細長いので流れ組織と分類できる。図 3 には結晶の配向として模式的に示した。このような領域の型、寸法から組織は表 2 のように分類できる。

図 4 のような組織をもつ二種類の炭素体を回転試料台上で、X線 (002) 回折強度を測定すれば、その強度変化は黒鉛結晶子集合の配向を反映する。

組織を高分解能電子顕微鏡で観察すると、炭素層面

が微視的には黒鉛ほどの規則性はないものの、概略同一方向に配向していることが認められ、単結晶あるいは多結晶とは異なる組織の意味が明らかとなる。分解能を下げて暗視野像を観察すると、電子線に対して炭素層面が平行でかつ同一方向に配向した領域が輝くことから、組織の寸法ならびに配向方向が判定できる。

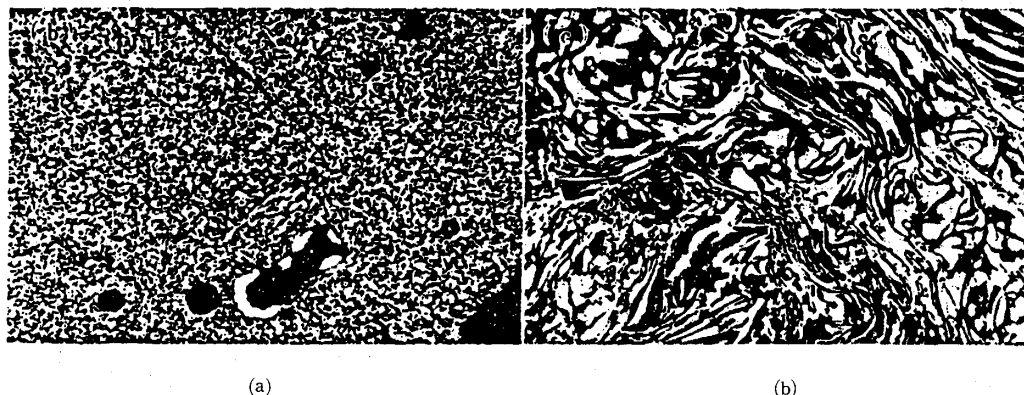


Fig. 2 Optical texture of carbons.  
 (a) mosaic texture, (b) flow texture

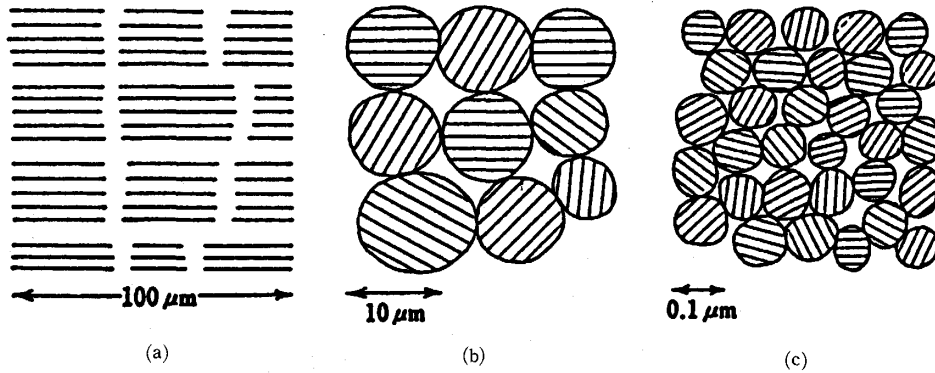


Fig. 3 Orientation types of graphite.  
 (a) broad orientation,  
 (b) assembly of large spherical unit,  
 (c) assembly of small spherical unit

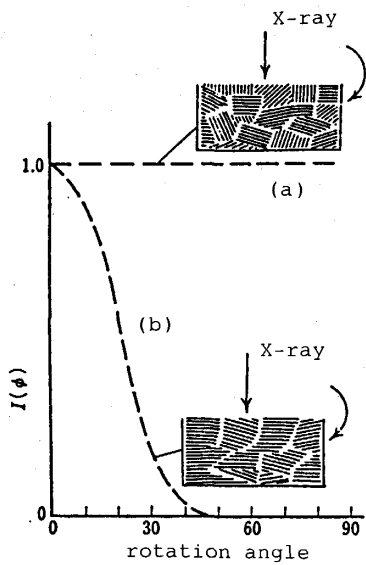


Fig. 4 Intensity of C(002) by the rotation of sample.  
 (a) random orientation,  
 (b) highly orientated

偏光顕微鏡の測定と大略一致するが、偏光顕微鏡では等方性と判定されても、電子顕微鏡では微視的同一配向領域が認められることがあり、また配向のわずかなミスマッチが偏光顕微鏡では無視され、電子顕微鏡では区別できる。層面配向のマッチングの精度は考察する局面によって、その意義が変わることに留意しなければならない。

### 3. 炭化反応機構と構造組織決定

炭素の構造組織は炭素の生成する相によって大略決定される。表3に気、液および固相から生成する炭素の種類を掲げた。各相において生成する炭素の構造組織が決定される機構は大概確定されている。

表4に炭化水素ガスが炭素となる主な経路を要約した。ガス状炭化水素が熱分解して芳香族中間体を経て固相炭素に至る過程において中間体の凝集状態つまり濃度（生成と消滅の速度差）および構造ならびに析出

Table 3 Carbonization phase and typical products

phase	starting material	typical product	characteristics
gas	volatile organic compound	carbon black	very fine particle
		pyrolytic carbon	high orientation
		carbon whisker	high strength, high modulus
		carbon whisker	high electrical conductivity
liquid	fusible organic compound, fusible coal	coke	high orientation
		artificial graphite	high orientation
		high density isotopic graphite	isotropic, high density
solid	infusible fibrous organic compound	carbon fiber	high strength, high modulus
		glass carbon	high strength, low gas-permeability
solid	thermosetting resin, wood, infusible coal	active carbon,	high surface area,
		molecular sieve carbon	high porosity

Table 4 Carbon produced from gas phase

		(small droplet) →	carbon black	fine particle chain structure
gaseous hydro-carbon	deposition on the substrate	→	pyrolytic carbon	laminar colomnar granular isotropic
	deposition on the substrate with catalyst	→	carbon whisker carbon film	fibrous downy

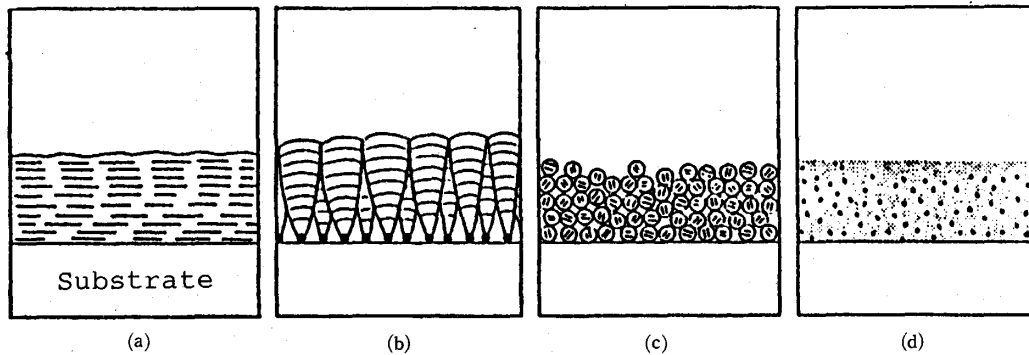


Fig. 5 Typical structure of pyrolytic carbon.  
(a) laminar, (b) colomnar, (c) granular, (d) isotropic

する基盤との相関作用によって、図5に示すような構造組織が決定される。

炭化水素のうち、高沸点化合物は液相を維持して重縮合反応が進み炭素に至る液相炭化は多数の炭素材を製造するルートである。液相炭化により①等方性難黒鉛化性炭素 ②異方性易黒鉛化性炭素に大別される炭素が生成する。②の炭素は前述した異方性組織の形態、寸法によりさらに細く分類される。この組織は液相炭

化反応の機構を密接に反映している。図6および7に各々炭化する相および粘度と化学構造の変化を模式的に示した。

組織が中間相“メソフェーズ”<sup>1,2)</sup>の形成、成長によって決定されることが広く認められている。炭化反応の進行により生成した多環芳香族水素は積層集合してマトリックスから分離し微小球となる。分子積層と流動性を兼備していることから、ディスコティック液晶球(球晶)である。この球晶が成長、合体、変形して生成炭素の構造組織を決定する。球晶が高粘度で、そのまま固化、炭化すれば、モザイクの寸法、配列は球晶の寸法配列を反映する。広い領域に渡って合体し、外力で配列すれば流れ組織となる。こうした機構はニードルコークスを生成するディレドコーカー内の炭化として広く研究されている<sup>3-6)</sup>。このような炭素の構造組織形成機構を球晶機構とよぶ。一方、有機分子の集合秩序が維持されたまま、炭化される場合もある。この秩序が高粘度状態で維持されながら炭素層面の秩序性を向上して、炭素を与える機構を前秩序転換機構<sup>7)</sup>と呼ぶ。準無煙炭がこの種の機構を示す。粘度によっては秩序の崩壊あるいは向上のいずれも可能である。

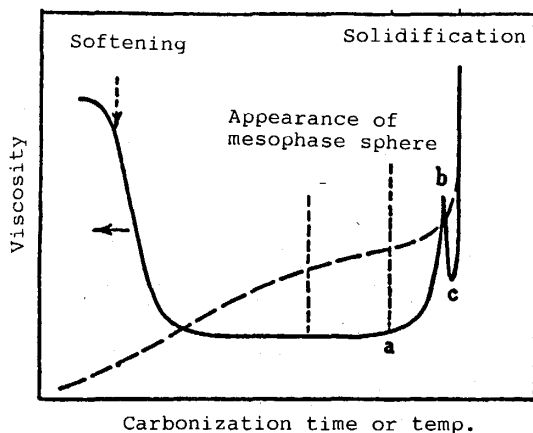


Fig. 6 Viscosity changes during the carbonization.

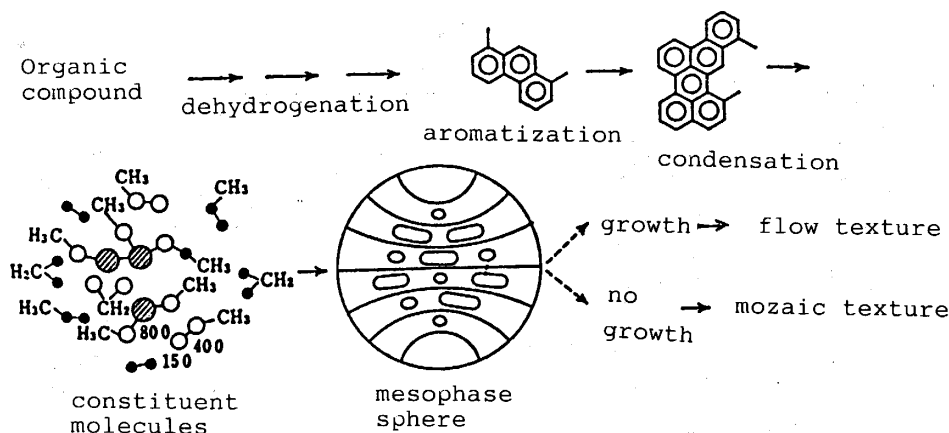


Fig. 7 Structural change during the carbonization.

固相炭化の場合には、炭化中の有機分子の配列の変化が小さいので、プレカーサー内の配向により炭素の構造組織が決定されることになる。固相炭化の可能な有機物は高分子構造であるが、その多くは炭素層面の積層に至る秩序を持たないため、難黒鉛化性炭素が生成することが多い。しかし自然に秩序を有する無煙炭、あるいは延伸によって秩序を導入された高分子は易黒鉛化性高配向性炭素を与えることが知られている。

#### 4. 炭化反応中間体メソフェーズの調製

メソフェーズは一種の液晶相である。この液晶相を形成している物質を液晶（メソフェーズ）ピッチと呼ぶ。メソフェーズ相は高温でディスコティック液晶として挙動するが、液晶ピッチはさらに炭化することに

よって高収率で炭素を与える性質をもっている。

メソフェーズは図8に示すような相図で組織、挙動が表現できる、サーモトロピックでかつ混合物（ライオトロピック）液晶である。

メソフェーズは最初は炭化反応の中間体として認められたが<sup>1,2)</sup>、メソフェーズピッチが、炭素繊維等高性能炭素の中間原料としての利用が始まり、積極的に調製されている。大谷は原油分解ピッチ、ポリ塩化ビニル、テトラベンゾフェナジン等を加熱処理することにより<sup>8)</sup>、UCC社は高速不活性ガス流通下、ピッチ中の揮発分を効率的に除去して<sup>9)</sup>、メソフェーズを構成できる中間生成物を濃縮して、あるいはEXXON社はこの中間生成物を溶媒抽出<sup>10)</sup>によって濃縮してメソフェーズピッチを調製し、ピッチ系炭素繊維の製造を開始された。

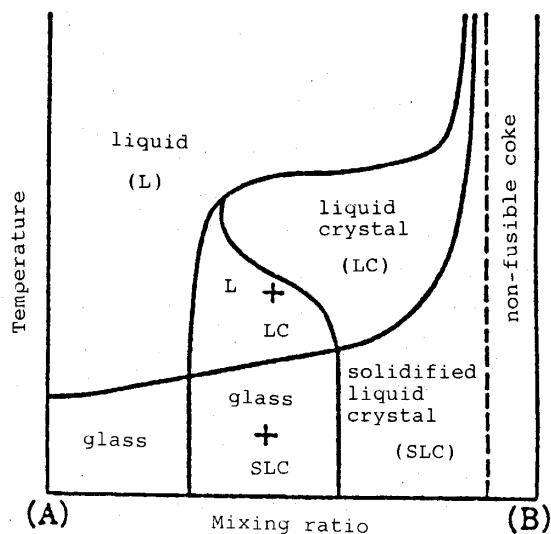


Fig. 8 Typical phase diagram of mesophase pitch.

A: isotropic fusible fraction

B: anisotropic infusible fraction

本部門では、強酸 HF / BF<sub>3</sub> を触媒として 2 環以上の芳香族化合物を重合するとメソフェーズピッチが直接製造できることを見出し<sup>11-13)</sup> 現在三菱ガス化学株式会社で工業化が進められている。メソフェーズピッチの収率が極めて高く、かつその物性制御が容易なため炭素繊維原料として最適である。ナフタレンを原料として製造したメソフェーズピッチの代表的な構成分子の構造を図9に示した。球晶を分離し、高密度炭素成型体の原料としても利用できる<sup>14)</sup>。

#### 5. メソフェーズピッチの分子構造、分子集合と組織

メソフェーズピッチの構成分子の構造が解析されている<sup>15,16)</sup>。その集合状態は図7中に示した。ここで多様な多環多核芳香族化合物の集合、芳香族積層が示されている。多様な構成成分が混合液晶を形成しているこ

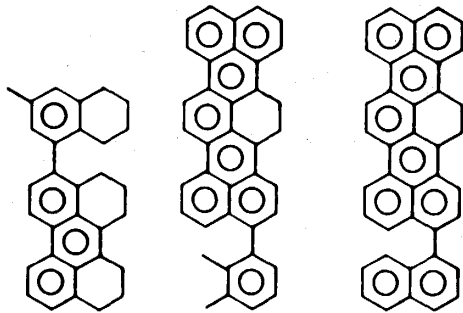


Fig. 9 Some typical molecular structure of naphthalene derived pitch.

とが理解できる。

機成分子の詳細な構造、環の大きさ、分子、ナフテン環の有無、側鎖の有無、長さ、数、ヘテロ原子の有無と位置がメソフェーズピッチの物性、反応性に強く影響することが多様なピッチの解析から明らかになっている<sup>12,13,17,18</sup>。さらにこれらの構造因子を制御設計することも試みられている。

分子集合、積層の秩序、領域あるいはその温度変化を定量的に掴める試みも報告され始めている<sup>19,20</sup>。

メソフェーズピッチを偏光顕微鏡で観察すれば、炭素材同様、光学的異方性組織が観察される。炭素材の場合、一旦形成されれば、炭化物の形成等の反応を経る以外、変更されないが、メソフェーズピッチの場合、加熱により、ガラス状態で固定されていた組織は液晶状態で流動し、高温では再配列が可能となり、さらに高温では等方性液体となり、秩序が消滅する。冷却すれば再度秩序が出現するが、再析出条件によって組織が決定される。

## 6. 炭化反応における炭素の構造組織の制御

上述の炭化反応機構から炭素の構造、組織を制御する方法が考察され、確認されている。表5に液相炭化の制御方法を集録しているが、メソフェーズ相の形成、成長、全体およびその再配列を制御するため、炭化反応の中間体の構造組織の制御を炭化反応に与える有機化合物の反応性、物性、反応性、を制御することによって達成している<sup>21,22</sup>。

気相炭化では気相における反応の制御と炭素が析出する表面（触媒あるいはエピタキシー）による制御で構成されている。

固相炭化では、液相炭化に変換すること、あるいは出発あるいは中間の有機化合物の秩序改善（延伸等）

Table 5 Modification method of liquid phase carbonization

starting material	separation	solvent fractionation distillation precipitation
	chemical modification	hydrogenation dealkylation desulfurization denitrogenation dealkylation condensation alkylation
carbonization conditions	temperature, time, heating rate, pressure electric field, magnetic field atmospheric gas catalyst co-carbonization additive	

によって生成する炭素の構造組織が制御されている。固相における炭化物の形成、黒鉛への分解によって構造組織を大巾に変更することも可能である。

## 7. メソフェーズの成型と組織制御

メソフェーズピッチを紡糸してピッチ繊維とすると、繊維は軸に沿って、芳香環核が配向する<sup>23</sup>。等方性ピッチでは一般には芳香環平面は配向せず、高強度の炭素繊維は調製できない。

芳香環の配向はピッチの物性、紡糸法、紡糸条件に支配される<sup>24</sup>。炭素繊維断面の典型的な構造を図10に示した。紡糸時のピッチの粘度、ノズルのL/D比が組織に影響するとされている。換言すれば、これらの因子によって繊維が制御できる。さらに積層厚み、単位積層間の配向の制御法の開発が期待されている。

ピッチ繊維は不融化によって組織を固定し、炭化により、組織形状を維持しながら炭素繊維となる。ここで繊維中央部分にわずかな流動性を残し、炭化時に延伸すると組織を変更できることが報告され、炭素繊維の物性改善が期待されている<sup>25,26</sup>。PAN系炭素繊維においては不融化、炭化、黒鉛化時が延伸の強度、弾性率の発現に必須とされている<sup>27</sup>。

メソフェーズピッチの組織はシェアによって変更されることも知られている。近年、プリメソフェーズピッチが提案されている。紡糸前は等方性であるが、紡糸、不融化、炭化によって、異方性（配向を有する）繊維が調製できるとされている<sup>28</sup>。いずれの時点で配向が

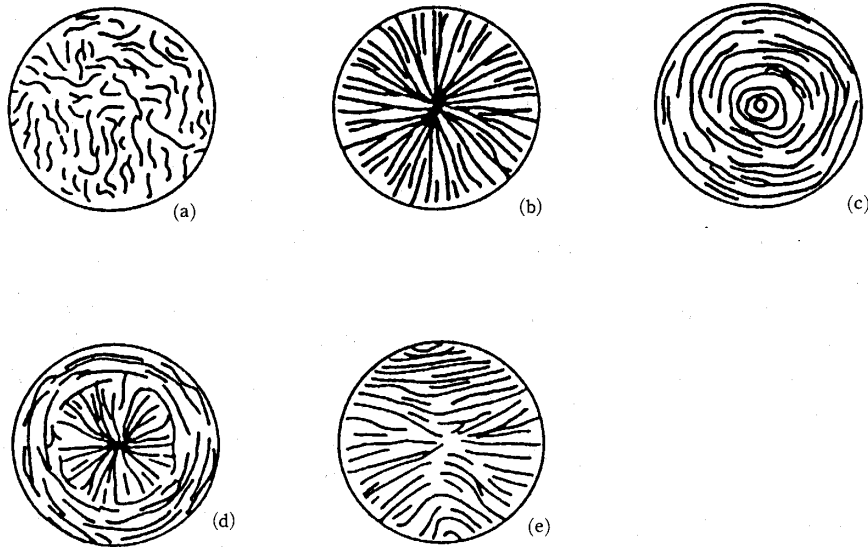


Fig. 10 Structure of cross section of carbon fiber.  
 (a) random, (b) radial, (c) onion,  
 (d) radial/onion, (e) Brooks-Taylor type

誘導されるかは現在のところ明確ではないが、ピッチ構成成分の分子構造、集合とその組織展開が興味深い。

## 8. 炭素複合材料の構造組織制御

炭素あるいはセラミックスを骨材として、高分子あるいはピッチと混合、炭化により炭素を成分とする複合材料が製造されている。この材料の繊維に①骨材配列②マトリックス由来炭素の配向とがありうる。前者は一般には骨材の形状と成型法による配置、後者は骨材界面での炭化によって決定されると考えるのが妥当であろう。

マトリックスの炭化は骨材表面との相互作用下で進行する。固体表面はラジカル反応の開始、促進、吸着による流動障害、炭化黒鉛化時の膨張係数の違いから生ずるストレスにより生成する炭素の組織が影響される。現在、本部門では高炭素収率で高熱流動性であるという特徴を有するメソフェーズをマトリックス（バインダー）としたマグネシアレンガの製造の研究をおこなっている。

表面が融着性を保持している球晶あるいは半成コークスを成型炭化して高精度炭素が調製されている<sup>14)</sup>。調製される炭素の組織は第一義的には骨材の径、組織および配列を反映するが、融着する界面も組織の一部として認識することが必要であろう。

## 9. 炭素材の構造と物性制御

炭素材の物性はその構造組織を反映していることは先に述べた。組織に関係する物性としては強度、熱膨張係数等が相関することが知られている。これらの物性は同時に空隙や欠陥とも相関するので両者間の相関を定量的に把握することはむずかしい。これまでの報告は限定された範囲での相関に留まっている。

ニードルコークスの熱膨張係数と配向度<sup>5)</sup>、炭素繊維の機械的特徴と組織の関係が知られている。組織が同時に炭化黒鉛化時の層構造発達ひいては収縮の方向ならびに量を規定する。これを通して、炭素材物性と相関する場合もある。高炉コークスの強度との相関がその例といえよう<sup>29)</sup>。

炭素材の配向と反応性との関連も報告されている<sup>30)</sup>。酸化性ガスとの反応といった微視的特性が組織と相関する理由は明確ではないが、X線回析では検知できない黒鉛化度を反映しているのかもしれない。

## 10. 結 言

目的とする炭素材料を製造するためには、表1に示した原子配列の仕方から実際使用される形状までの広範な構造を自由に制御する方策を確立することが重要である。物性の厳密な評価と新しい構造の作り込みにより、新規な機能を有する、いわゆるニューカーボンの製造が可能になると思われる。



文 献

- 1) J. D. Brooks, G. H. Taylor, Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 4 (Marcell Dekker, INC., 1968), p. 243.
- 2) J.D.Brooks, G. H. Taylor, Carbon, **3**, 185 (1965).
- 3) I. Mochida, Y. Korai, H. Fujitsu, T. Oyama, Y. Nesumi, Carbon, **25**, 259(1987).
- 4) I. Mochida, Y. Korai, T. Oyama, Carbon, **25**, 273 (1987).
- 5) I. Mochida, T. Oyama, Y. Korai, Carbon, **26**, 49 (1988).
- 6) I. Mochida, T. Oyama, Y. Korai, Carbon, **26**, 57 (1988).
- 7) I. Mochida, Y. Korai, H. Fujitsu, K. Takeshita, Y. Komatsubara, K. Koba, Fuel, **60**, 1083(1981).
- 8) 大谷杉郎, 特許公報, 昭49-8634(1974).
- 9) S. Chwastiak, UK Patent Application GB 2005298A(1979).
- 10) R. J. Diefendorf, UK Patent Application GB 2002024A(1979).
- 11) I.Mochida, K.Shimizu, Y.Korai, H.Otsuka, S. Fujiyama, Carbon, **26**, 843(1988).
- 12) I.Mochida, K.Shimizu, Y.Korai, Y.Sakai, S. Fujiyama, Chem. Lett., 1893(1989).
- 13) Y. Korai, I. Mochida, M. Nakamura, Y. Sakai, S. Fujiyama, Carbon, in press.
- 14) 福田典良”炭素素原料科学の進歩II”(C P C研究会1990) p.13
- 15) I. Mochida, K. Maeda, K. Takeshita, Carbon, **15**, 17(1977).
- 16) I. Mochida, K. Maeda, K. Takeshita, Carbon, **16**, 459(1978).
- 17) Y. Korai, I. Mochida, Carbon, **23**, 97(1985)
- 18) I. Mochida, Y. Sone, Y. Korai, Carbon, **23**, 175 (1985).
- 19) M. Sawa, T. Suzuki, T. Nishizawa, International Symposium on Carbon (Tsukuba) Abstract Vol. 1 p. 570 (1990).
- 20) T. Nishizawa, M. Sawa, Fuel in press.
- 21) 持田勲, 光来要三, 炭素, No. 116, p.35(1984).
- 22) 持田勲, 光来要三, 燃協誌, **64**, 796(1985).
- 23) L. S. Singer, Fuel, **60**, 839(1981)
- 24) 持田勲, 光来要三, 高分子, **35**, 456(1986)
- 25) I. Mochida, S. M. Zeng, Y. Korai, H. Toshima, Carbon, **28**, 193(1990).
- 26) I. Mochida, S. M. Zeng, Y. Korai, H. Toshima, T. Hino, Carbon, **29**, 23(1991).
- 27) 大谷杉郎, 奥田謙介, 松田滋,”炭素繊維”(近代編集社, 1983) p. 106
- 28) 山田泰弘, 本田英昌, 公開特許, 昭58-18421, (1983)
- 29) 西岡邦彦, 吉田周平, 播木道春, 鉄と鋼, **70**, 358 (1984)
- 30) I. Mochida, Y. Korai, H. Fujitsu, K. Takeshita, Y. Komatsubara, K. Koba, H. Mars h, Fuel, **63**, 136(1984)