

炭素に関する研究

1974

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第7号

目 次

1. 研究概要及び構成	1
1.1 まえがき	1
1.2 研究概要	1
1.3 研究構成員	1
1.4 研究会	1
2. 研究の経過	2
3. 炭化・黒鉛化機構に関する研究	4
3.1 ピッチの分析法の検討	4
3.1.1 ガスクロマトグラフィー	4
3.1.2 吸着クロマトグラフィー	5
3.1.3 ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC)	6
3.1.4 真空昇華分別法	8
3.2 炭化・黒鉛化機構	11
3.2.1 ポリ塩化ビニールの炭化	11
3.2.2 アセナフチレンの炭化	15
3.2.3 石油ピッチの炭化	17
3.2.4 高圧力下における熱硬化性樹脂の炭化	21
4. ダイヤモンドの合成に関する研究	24
4.1 単結晶の育成	24
4.1.1 高圧力発生装置	24
4.1.2 育成方法	24
4.1.3 表面構造の観察	26
4.2 高温・高圧力下におけるエッチング	28
4.2.1 エッチング方法	30
4.2.2 エッチング像の観察	30
4.3 炭酸塩を出発物質とする合成	33
4.3.1 黒鉛薄膜の合成	33
4.3.2 黒鉛の析出機構	34
4.4 表面状態に関する研究	36
5. 残された問題点	39

1. 研究概要及び構成

1.1 まえがき

本報告は第7研究グループが「炭素」を研究の対象物質として取上げ、昭和44年5月発足から昭和49年3月解散するまでの約5年間にわたって行って来た研究活動の記録である。その間の研究活動は有機化合物の炭化・黒鉛化機構の究明、並びに高温・高圧下でのダイヤモンドの合成に重点を置いて研究を進め、ある程度の成果を収めるとともに、いくつかの問題点を把握することができた。本報告は得られた成果、並びに問題点が浮彫にされるまでの経過を明らかにする。なお、この報告が今後この分野を研究する方々の参考資料となれば幸甚に存じます。

本研究に対し期待と好意とを寄せられた、田賀井所長、山内前所長、前運営委員野田稲吉先生、その他の方々に深く感謝の意を表します。

1.2 研究概要

本研究は、有機化合物並びにピッチの炭化・黒鉛化機構の解明と触媒法によるダイヤモンドの合成に主眼を置いて研究を進めた。

第1章においては研究グループの構成員が記されている。第2章では研究課題の選定並びにこれらの研究経過が述べられている。第3章第1節では炭化過程を追跡する研究方法について検討を行い、その過程を解析する有効な手法について記されている。第2節ではモデル物質としてポリ塩化ビニール、アセナフチレンを出発物質としたピッチ、あるいは石油ピッチを取上げ、これらの加熱過程における構造変化を平均分子量の変化としてとらえ、その過程について考察した結果が記されている。更に熱硬化性樹脂の黒鉛化に対する圧力効果について検討を加え、圧力が黒鉛化に対して顕著な効果があることを明らかにしている。第4章第1節においては高温・高圧力発生装置の開発、並びに触媒法によるダイヤモンド単結晶の育成について述べ、更に合成条件と析出結晶の形

態、表面構造との関連を明らかにし、これらを通じてその成長機構について考察を行った結果が記されている。第2節では高温・高圧下でダイヤモンドをエッチングする方法を開拓し、その表面構造の変化を追跡し、トライゴンの成因について新しい提案が記されている。第3節、第4節においては炭酸塩を出発物質とした合成、あるいは気相法による合成の基礎資料を得る予備的な研究の結果が記されている。第5章においては残された問題点について述べている。

1.3 研究構成員

炭素(C)研究グループの構成並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次の通りである。

第7研究グループ	昭和44年5月発足
総合研究官	瀬高 信雄(44年7月～49年3月)
主任研究官	長谷川 泰(44年7月～45年5月) (45年5月 As-X Glass 研究グループへ)
研究員	加茂 陸和(44年7月～49年3月)
	山岡 信夫(44年7月～49年3月)
	佐藤洋一郎(44年10月～49年3月)
	松本精一郎(46年10月～49年3月)
	神田 久生(45年4月～49年3月)
	大橋 晴夫(45年5月～49年3月)
技術員	小池 洋二(46年4月～49年3月)
事務員	飯盛 房子(44年10月～46年12月) (46年12月 退職)
	田中 恵美(46年12月～49年3月)
客員研究官	藤沢 英幸(47年7月～48年3月)

1.4 研究会

炭素研究グループは特に研究会を設置しなかった。外部には学術振興会内に炭素材料第117委員会が設置され、炭素に関連する主要な学識研究者は委員として参加しており、隔月の頻度で開催され、また、所内的には高圧力研究会が設置されている。炭素研究グループはこれらの委員会に積極的に参加して研究の推進を計った。

2. 研究の経過

炭素という単体の固体材料には三次元格子を持つダイヤモンド、黒鉛結晶から非晶質炭素と言われるガラス状炭素まで多種多様で、その特性は結合様式により顕著な差異を示す特徴がある。最近、鎖状結合を持つ Carbyn と言われる炭素、ダイヤモンドに近い性質を持つ Chaoite, あるいは Carbon VI など新しい炭素が発見されている。

炭素材料は工業材料として古くから用いられている材料である。最近多くの高分子材料が開発されるに伴って、これらを出発物質とし従来の炭素材料と全く異なった性質を有する材料が開発されている。一方ダイヤモンドは研削材のみならず半導体、あるいは LSI の熱吸収材などの電子材料として期待されている。

炭素材料を合成するには有機化合物を熱分解して炭化する操作と、これを 2,000°C 以上の高温で熱処理して黒鉛化する操作が基本となっている。炭素材料の性質を理解し、その材料を発展させるためにも、この炭化黒鉛化の二つの過程における構造変化を調べるのが重要である。黒鉛化性に関しては多くの研究がなされているが、これに比して炭化過程はその内容が複雑多岐にわたり、有効な研究手法に乏しいことが原因して、未知の部分が多く残されている。

ダイヤモンドの合成は、高温・高圧を維持できる装置の開発と触媒の発見によって初めて成功したことは有名である。それ以後、衝撃加圧による合成、気相合成等の合成方法が開発されているが、金属触媒法は単結晶を合成する確実な方法である。天然ダイヤモンドの物性に関しては多数の研究がなされているが、人工ダイヤモンドの物質に関しては良質の結晶が得難いためその研究が遅れている。大型・良質の単結晶を合成することはその応用面を開拓するためにも重要である。また、金属触媒法による単結晶の合成研究は14,000トンプレス、2,500トンプレスの高温・高圧力発生装置を開発・調整するための対象物質として適した課題でもある。これらの背景から炭素研究グルー

プは、有機化合物の炭化・黒鉛化機構の解明と触媒法によるダイヤモンド単結晶の合成に関する研究に重点を置いて研究を進めた。

炭化・黒鉛化機構に関する研究を行うに際し、まず炭化過程を解析する有効な手段を開発することが第1の課題であった。発足以来、試行と誤謬とを繰返し、有機化合物の加熱過程で生成する多数の多環芳香族化合物より成るピッチ状物質を分離する方法を確立し、その過程で生成する物質を分子量分布として把握することに成功した。更にモデル物質として、脂肪族系化合物、芳香族系化合物、また石油ピッチを取上げ光学的異方性相が析出する 400°C 付近における炭化過程を究明し、その生成機構に対して新しい提案を行った。この研究過程で高密度等方性黒鉛材料を得る改良ピッチを開拓した。この他難黒鉛化性炭素の出発物質となる熱硬化性の樹脂の炭化についても研究を進め、黒鉛化性に対する圧力効果について検討を加え、その炭化過程の特定の段階において、圧力が黒鉛化に対して顕著な効果のあることを見出した。

ダイヤモンド単結晶の合成において、最も重要なことはその合成領域で安定して高温・高圧力を発生することである。まず2,500トンプレス六方押しアンビル型装置の開発調整から着手し、60 kb, 2,000°C の領域まで安定して稼動することが可能となった。更に一次油圧の圧力効率を高めた特殊高圧セルを開発し、単結晶育成の研究を進展する上に大いに貢献した。開発した高圧セルを用いて、主としてニッケルを触媒金属として単結晶の育成を行い、最大一辺2 mm程度の単結晶を育成することができた。育成条件と晶出する結晶の形態、その表面構造との関連を明らかにするとともに表面構造を通じてその成長過程を検討した。更にダイヤモンドの成長過程を解明する糸口を得ることを目的として天然・人工ダイヤモンドを高温・高圧下で水熱、酸素でエッチングを行い、その表面構造の変化を追跡し、トライゴンの成因

炭素に関する研究

に対して新しい提案を行った。この他炭酸塩を出発物質とし、高温・高圧下での炭素の結晶の合成方法を見出し、その晶出過程を明らかにした。現在のところ、まだダイヤモンドを晶出するまでに至っていないが、近い将来実を結ぶものと信じら

れる。ダイヤモンドの表面状態に関する研究においては気相合成を目的として、ダイヤモンドと気体分子の相互作用の情報を得るため、吸着ガスの昇温脱離特性を測定し多くの知見を得た。

3. 炭化・黒鉛化機構に関する研究

3.1 ピッチの分析法の検討

炭素は黒鉛化のしやすさによって、易黒鉛化性炭素と難黒鉛化性炭素とに分けられ¹⁾、その黒鉛化性は出発原料とその熱処理過程によって、大きく影響を受けることが知られている。

易黒鉛化性炭素を与える出発原料、例えば石油ピッチ、コールタールピッチ等を加熱していくと、炭化初期過程の 400~500°C 付近で、ピッチ中にいわゆる“メゾフェーズ”と称する液滴が生じ²⁾、それは偏光顕微鏡で観察することができるが、加熱温度の上昇もしくは加熱時間の長さに伴って、その液滴は合体成長する。この液滴は多環芳香族化合物が層状に積重なったものと考えられているが、光学的に等方性のピッチに比べ、各種溶媒に対する溶解度が極端に小さく、その化学的構造については、分子量にして約 800 程度³⁾のものであるという推定がなされているくらいで、有効な研究手段がないこともあって不明な点が多い。この解明にあたっては、液滴自身について検討するとともに、それに至るまでの加熱過程、すなわち炭化初期過程を詳細に調べることも明らかにする点が多い。

ピッチ類の組成の検討は、ピッチが多成分系からなる複雑な混合物であるところから、何らかの方法でピッチをいくつかに分別し、それらの分別物を検討することによって行われる場合が非常に多い。組成の検討という目的からすれば、その分別法としては、構造上の特徴、例えば分子の大きさ、分子量等を利用したものが望ましい。

典型的な分別方法は、構成分子種の溶解度差を利用した溶剤による抽出法で、多くの報告の中で見ることができる。この方法は、一般に貧溶媒より良溶媒へ段階的に用いることでピッチを分別し、しかもピッチの大部分を溶解分別することが可能で、溶剤によっては、脂肪族系化合物と芳香族系化合物の分離も行うことができる。この方法によって、PVC ピッチの詳細な研究が行われ、

PVC ピッチの平均的な構造について提案がなされている⁴⁾。またそのようにして分別されたものは、種々のクロマトグラフィーによって更に細かく分別され、より詳細な組成の検討が行われている。

クロマトグラフィーは混合物の分離分析に対して有力な手段で、ピッチ類について、低沸点成分の分析にはガスクロマトグラフィー、溶剤に可溶性成分については吸着クロマトグラフィーやゲルパーミエーションクロマトグラフィー等の液体クロマトグラフィーと、種々のクロマトグラフィーが用いられている。

ピッチの炭化過程の研究にあたって、まず良い分析法の確立が第一と考え、クロマトグラフィーを主に、これまでの分析法の追試と、新しい分析法について検討を行った。

3.1.1 ガスクロマトグラフィー

ガスクロマトグラフィーはカラムに含まれる液相と、キャリアガス間の試料の分配によって分離を行うので、試料としては気体状にすることができ、しかもカラム中で液化もしくは固化しないものでなければならない。

ピッチ類の分析では以上のような制約で、この方法で分析される試料は、大きな制限を受ける。すなわち、ピッチ中の低分子量の炭化水素と、炭化過程で生ずる揮発成分の分析が主たる目的となる。

カラムとしては、300°C まで使用することができるシリコンオイル DC510, 1.5M を用い、試料の複雑さを考慮に入れて、100°C 前後の沸点をもつものから 300°C 程度の沸点をもつものまで分析する必要上、昇温ガスクロマトグラフィーによって検討した。

既知化合物による検討の結果、448°C の沸点を持つクリセンまでは分析可能であることが分かった。ガスクロマトグラフィーの欠点は、同定を行うために既知試料が必要なことで、ピッチのように複雑な組成を有するものでは、市販されている

ものの方が少なく同定には困難さが伴う。低沸点成分については、ガスクロマトグラフィーのみでなくマススペクトロメーターとの併用によってよい情報が得られるものと思われる。

3.1.2 吸着クロマトグラフィー

吸着クロマトグラフィーは、固定相(吸着剤)、移動相(溶離液)と溶質すなわち試料の三要素によって構成され、それぞれの間の相互作用によって分離が行われる。芳香族炭化水素のアルミナカラムによる分離に関しては系統的な研究が行われ、吸着の強さと分子構造の間に相関関係があることが報告されている⁵⁾。それによれば多環芳香族炭化水素の場合、不飽和結合が多くなる、すなわち環数の増加と、分子の対称性が増大するにつれて吸着力が強くなる。

活性アルミナはその吸着力を水の含量によって調節することが可能で、それぞれの試料に適したカラムを、水の含量を調節することによって作ることができる。

溶離液の溶出力はその極性に支配され、有極性親水性の溶媒ほど溶出力は大きい、その際試料に対する溶解力も考慮に入れなければならない。

多成分系からなるピッチ類では、吸着力のことなるカラムと、溶出力の違う溶離液を段階的に用いることで、ピッチ類の分離分別が可能と考えられる。ここでは前記三要素のうち、溶離液としてはピッチ類に対して適当な溶解力を持ち、しかも適当な溶離能力を有するベンゼン、吸着剤には水の含量のことなる活性アルミナを用いて、ピッチに対する分離性を検討するため、多環芳香族化合物を試料として予備実験を行った。

活性アルミナは、市販の吸着クロマトグラフィー用を蒸留水及びメチルアルコールで十分洗浄した後、180°C、2時間乾燥して用いた。カラムは目的に応じて活性度を調整した活性アルミナを溶離液に浸した後、長さ25 cm、内径13 mmのガラス管にカラム体積が34 mlになるよう充てんして調製した。溶離は暗所で、ベンゼンを溶離液に用い1 ml/minの溶離速度で、通常の方法によって行った。溶出液はフラクションコレクターで一定量づつ採取し、紫外可視スペクトルによって同定した。試料としては、表1に示す15種類の縮合多環芳香族化合物を用いた。

表1 縮合多環芳香族化合物とその溶出順位

試料	構造	分子量
アセナフテン		154
フェナントレン		178
アントラセン		178
ピレン		202
1,2-ベンズアントラセン		228
クリセン		228
ペリレン		252
1,12-ベンゾペリレン		276
1,2,3,4-ジベンズアントラセン		278
コロネン		300
ナフタセン		228
1,2,5,6-ジベンズアントラセン		278
ピセン		278
ペンタセン		278
3,4,9,10-ジベンゾピレン		302

これらの試料の溶出順位は表1の配列順で、ほぼ分子量の大きさに従って溶出されることが分る。試料をペリー多環芳香族化合物(ペリレン、ベンゾペリレン、コロネン)と、カタール多環芳香族化合物(アントラセン、クリセン等横に長く縮合した化合物)に分け、分子量で比較すると、カタール多環芳香族化合物の方が遅く溶出される傾向が見られる。

水を含まないカラムと、水1.5%(w/w)を含むカラムでの溶離挙動を同一の化合物群で比較してみると(図1)、水を含まないカラムで大きな溶出量をもつピセンが、水1.5%(w/w)を含むカラムでは、約1/10の溶出量と早く溶離しているのが特徴的である。更に水含量が3.0%(w/w)になると、クリセン、ペリレン、ピセンが1.5%カラムにおけるアントラセンに相当する位置に同時に溶離する。

以上のような結果より、水含量が異なるアルミナカラムを段階的に用いることによって、ピッチ類の分別の可能性が期待される。更に、初めに述べた三要素のうち、溶離液に関してベンゼンと、

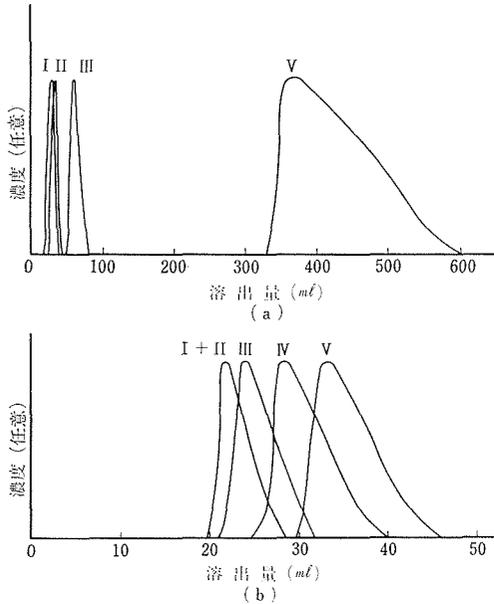


図1 水含量による溶離挙動の変化
(a) 水含量0%, (b) 水含量1.5% (w/w)
I: フェナントレン, II: アントラセン,
III: クリセン, IV: ナフタセン, V: ピセン.

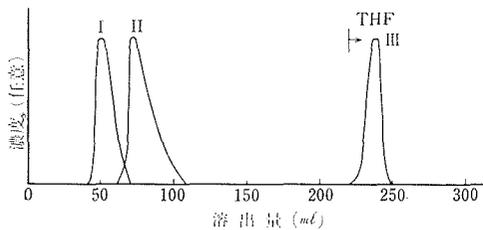


図2 クリセン, ベリレン, ピセンの分離
カラム: 水含量0%アルミナ, 溶離液: ベンゼン, テトラヒドロフラン (THF).
I: クリセン, II: ベリレン, III: ピセン.

ベンゼンより極性が強いテトラヒドロフランを比較した場合, ベンゼンでは完全に分離したクリセン, ベリレン, ピセンが(図2), テトラヒドロフランではすべて同じ位置に溶出し, その溶出量は約21mlであった. このことより, 極性が異なる溶離液を用いることでもカラムの場合と同様ピッチ類の分別が可能であろう.

アルミナカラムの場合, 非可逆吸着が起ることが知られており, ここでも試料添加後カラム上端

に強く吸着されて溶離液によって溶離されないものが見られた. 強く吸着されるものについての詳細な検討は行っていないが, この部分は溶出力が最も大きいと言われるメチルアルコールによっても, かなりの部分が溶離されなかった. 更にアルミナカラムの場合, 溶離中溶質が変質することも知られており, アルミナカラムを使用する場合十分注意しなければならない.

3.1.3 ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC)

カラム充てん剤である多孔質ゲル中への溶質分子の浸透する程度の差によって分離を行う GPC は, 高分子化学の分野において, 分離, 分別及び分子量分布測定等の目的で広く用いられている.

GPC の最大の利点は, 溶解度や吸着性等の複雑な性質でなく, 分子の大きさという単純な要素で分離が行われるところにある. それゆえに複雑な混合物の分離や, それらの分子量分布を調べるのに適した方法であると言える.

一種の高分子化合物であるピッチ類の GPC による分別は, 1965年 Altgelt⁶⁾ によってアスファルトになされたのが最初で, アスファルト類の分別手段として GPC が有効な方法であることを述べ, 製品間の性質の違いを検討している. また, GPC が多様なバインダーピッチの分子量分布を測定するのに手っ取り早く, 再現性のある方法であることも報告されている⁷⁾. しかしながら, ピッチ類に含まれていると考えられる多環芳香族化合物のうち, ペリー多環芳香族化合物については, 溶質とゲル間の相互作用で, 分子の大きさに基づく分離が行われない⁸⁾.

高分子化合物であるピッチ類の組成の違いや, それらの熱処理に伴う組成の変化を, 分子量分布の変化として GPC で検討できないかと考え, 既知化合物と PVC ピッチを用いて予備実験を行った.

装置は, 示差屈折計を検出器とするウォーターズ社製 ALC/GPC 501 型, カラムは最大浸透度 50~80Å と 100~350Å の架橋ポリスチレンゲルを充てんした市販のもので, それぞれ直径約 1 cm, 長さ 61 cm のカラム 2 本, 合計 4 本を直列につなぎ, 溶離液には市販の特級テトラヒドロフランを用いた. 溶離は 1 ml/min の速度で行った.

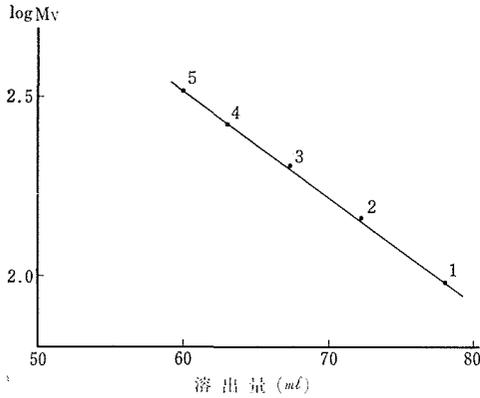


図3 ポリフェニール類の溶出量と分子容の関係

- 1: ベンゼン c1ccccc1, 2: ビフェニール c1ccc(cc1)-c2ccccc2,
- 3: p-ターフェニール c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2),
- 4: p-クオォーターフェニール c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)-c3ccc(cc3),
- 5: m-クインクフェニール c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)-c3ccc(cc3)-c4ccc(cc4).

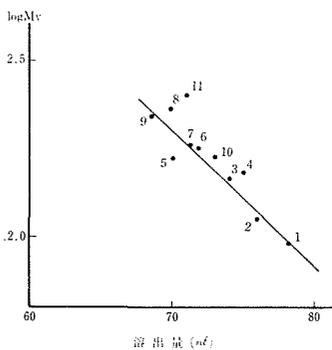


図4 カター多環芳香族化合物の溶出量と分子容の関係

- 1: ベンゼン c1ccccc1, 2: ナフタレン c1ccc2ccccc2c1, 3: アントラセン c1ccc2cc3ccccc3cc2c1
- 4: フェナントレン c1ccc2c(c1)ccc3ccccc32, 5: ナフタセン c1ccc2cc3ccccc3cc2c1
- 6: クリセン c1ccc2c(c1)ccc3ccccc32, 7: 1,2-ベンズアントラセン c1ccc2c(c1)ccc3cc4ccccc4cc32
- 8: ピセン c1ccc2c(c1)ccc3cc4ccccc4cc32, 9: 1,2,5,6-ジベンズアントラセン c1ccc2c(c1)ccc3cc4cc5ccccc5cc4cc32
- 10: ターフェニレン c1ccc2c(c1)ccc3cc4ccccc4cc32, 11: テトラベンズナフタレン c1ccc2c(c1)ccc3cc4cc5ccccc5cc4cc32

多環芳香族化合物の分子容と溶出量の関係を図3, 4, 及び図5に示す。ポリフェニール類とカター多環芳香族化合物については直線関係が得られ、これらの化合物に関しては分子サイズによる分離が期待できるが、ベリー多環芳香族化合物については、分子サイズの効果以上に吸着のようなゲルと溶質間の相互作用が強く、分子サイズに基づく分離は困難である。しかしながら、ピッチ類では単一な多環芳香族化合物が含まれている場合はむ

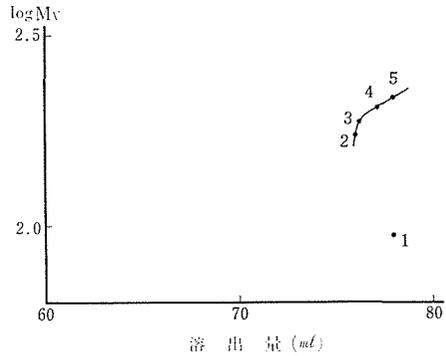


図5 ベリー多環芳香族化合物の分子容と溶出量の関係

- 1: ベンゼン c1ccccc1, 2: ヒレン c1ccc2c(c1)ccc3ccccc32,
- 3: ヘリレン c1ccc2c(c1)ccc3cc4ccccc4cc32, 4: 1,12-ベンゾヘリレン c1ccc2c(c1)ccc3cc4cc5ccccc5cc4cc32,
- 5: コロネン c1ccc2c(c1)ccc3cc4cc5ccccc5cc4cc32

しろ少なく、種々の置換基がついた複雑な構造であることが予想される。GPCで分子量分布曲線を求めようとすれば、同種類の高分子物質を用いてカラム中のゲルとの相互作用等検討する必要がある。ピッチの場合、類似の標準試料を得ることが困難なので、これまで組成、構造等よく研究されているポリ塩化ビニール(PVC)ピッチ^{4,9)}を真空昇華法によって分別し、その分別物を試料として、GPCにおける溶離挙動の検討を行った。

PVCピッチはPVCを窒素気流中400°Cに加熱して調製し、昇華は試料温度395°C、最終到達真空度 5×10^{-3} Torrで行った。PVCピッチの真空昇華法による分別と分別物の構造については次節で詳しく述べる。

GPCの試料に用いた分別物の平均分子量(蒸気圧降下法によって測定)と析出温度域は次の通りで、それぞれのクロマトグラムは図6に示す。

試料	平均分子量	析出温度域
A	640	250~400
B	420	200~250
C	400	150~200

平均分子量が大きくなるに従って溶出量が小さくなっているのが分り、ピッチ類に対して分子量分布を調べる有効な方法となり得る可能性を示している。クロマトグラムを詳細に検討してみると、ピークの立上り位置は三試料の間で明らかな差が

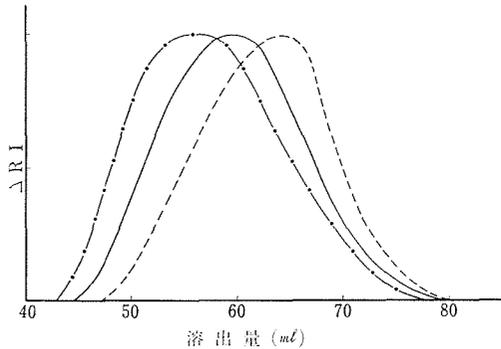


図6 PVC ピッチ昇華分別物の GPC 溶出曲線
: 試料A, —: 試料B, - - -: 試料C.

見られるが、ピークの終りはほぼ同じ位置で、溶離挙動の複雑さの一端を示している。ベンゼンの溶出量は 78 ml で、ここで用いた試料の析出温度域では次項に述べるように、ベンゼンのような低分子量のものが析出することは考えられず、一部吸着のようなゲルと溶質間に相互作用が起っている可能性を示している。

ここでは検出器として示差屈折計を用いたが、ピッチについて屈折計のふれと、重量によって測定した試料量とは必ずしも比例しないことが報告¹⁰⁾されており、多成分系からなるピッチ類については検出器に関しても検討する必要がある。

試料であるピッチについても、芳香族炭化水素が多いもの、脂肪族炭化水素が多いもの、またその中間と、種々のピッチがあり、GPC での溶離挙動もピッチの構造と合せて議論しなければならない。

3.1.4 真空昇華分別法

昇華は物質の分離精製法として古くから用いられ、ヨウ素の昇華精製はよく知られているところであるが、有機化合物についてもいくつかの報告¹¹⁾が見られる。

有機化合物の場合、一般に高い蒸気圧を有し、この特徴を利用して昇華法は精製手段として利用されているが、特に大気汚染物質中から多環芳香族化合物の分離¹²⁾を目的として、分別昇華法が広く用いられている。

分別昇華法は分離法としてみた場合、クロマトグラフィ—例えば薄層クロマトグラフィ—、カラムクロマトグラフィ—と比較して、分離性におい

て劣るところがあるが、量的には多量を扱うことが可能で、単離することではなく分別を目的とすればその特徴を生かすことができると考えられる。

有機化合物では、例えば芳香族化合物や飽和脂肪族化合物といった同族系列と比較すれば、一般に分子量が大きくなればなるほど蒸気圧が小さくなる傾向があり、ピッチを芳香族成分を主体とした多成分系¹³⁾と考えれば、分別昇華法によって、芳香環の数すなわち分子量に従った分別が可能と予想される。

分別昇華法は一度の操作でいくつものフラクションに同時に分別できることが、他の方法にまさる点と思われる。しかし昇華を行う際、試料を加熱しなければならぬので、昇華中に分離及び重縮合反応が起る恐れがあり、熱的に安定な試料にしか適用できない欠点がある。

ここでは真空昇華分別法によるピッチの分別を目的として、既知多環芳香族化合物からなる混合物の分別と、モデルピッチとして 400°C で調製したポリ塩化ビニール (PVC) ピッチとアセナフチレン (AC) ピッチを用い、その昇華分別性の検討を行った。

昇華炉は昇華中の試料及び分別状態が観察できるよう、ガラス管にニクロム線を巻いたものを使用し、試料加熱部は試料位置による温度変化を避けるため、均温部分をできるだけ長く、また分別用加熱部は 50~60°C の温度差が段階的に生ずるよう作製した。温度調節は、種々条件を変えることができるよう、試料加熱部と分別用加熱部それぞれ独立に行った。

昇華用のカラムは内径 8 mm のパイレックスガラス管で、試料側の端を封じ他の一端から油回転ポンプで排気を行った (図 7)。

1回の昇華に使用する試料量はピッチの場合約 400mg で、昇華はカラムを排気した後加熱を開始し、排気しながら試料加熱部の温度を徐々に上昇させ、最終的に 390~395°C に保って行っ

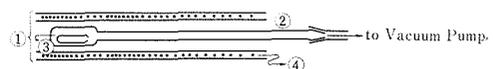


図7 真空昇華分別装置

1: 炉, 2: 分離管, 3: 試料管, 4: ヒーター.

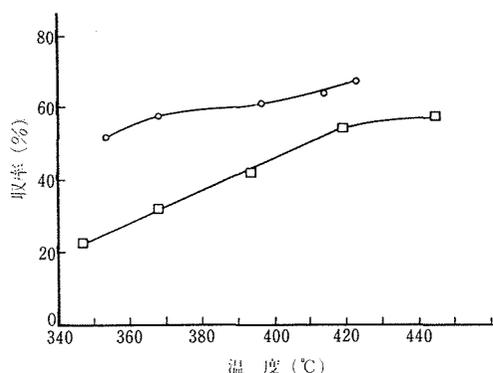


図 8 試料温度と昇華率の関係
□: PVC ピッチ, ○: アセナフチレンピッチ.

た. 真空度は昇華初期には一時的に低下するが, 昇華の進行に伴い定常値に達する. 最終到達真空度は PVC ピッチ, $5\sim 6 \times 10^{-3}$ Torr, AC ピッチ $3\sim 4 \times 10^{-3}$ Torr, 既知化合物の混合試料では 3×10^{-3} Torr であった.

分別方法としては, 全試料量に対して分別される割合ができるだけ大きなものが望まれるが, 真空昇華分別法では昇華される割合 (昇華率) は, 試料加熱温度, 真空度及び時間によって影響を受ける.

温度の設定については, 昇華中試料が反応もしくは分解することのないよう考慮されなければならない. このことは試料温度としては低い方が望ましいが, 昇華率を大きくするためには, できるだけ高い温度が望まれ, これら両方の条件を満たすよう試料温度は設定されなければならない. 試料加熱温度と昇華率の関係を図 8 に示す. PVC ピッチの場合, 温度上昇とともに昇華率も増大していくが, 420°C あたりより飽和する傾向が見られる. 一方, AC ピッチでは 370°C より 400°C にかけて一定化し, その後徐々に上昇する傾向が見られる. 2 種類のピッチにおけるこの違いは, それらの組成によるものと考えられるが, ピッチの調製温度 (400°C) 以上では, 分解もしくは反応の可能性も考えられるので, 解析に使用する試料の昇華は, 調製温度より $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ 低い $390\sim 395^{\circ}\text{C}$ で行った.

以上のような昇華条件での昇華率は, PVC ピッチで $42\sim 45\%$, AC ピッチでは $59\sim 61\%$ と, 再

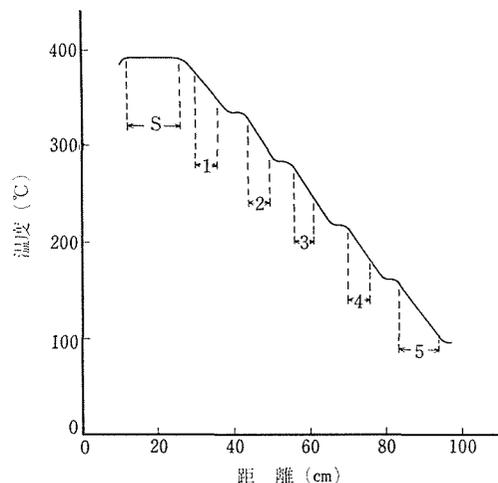


図 9 昇華用炉の温度勾配と析出帯域
S: 試料, 1: 第 1 帯域, 2: 第 2 帯域, 3: 第 3 帯域, 4: 第 4 帯域, 5: 第 5 帯域.

表 2 縮合多環芳香族化合物の昇華

帯域	析出した化合物
2-H ^{a)}	ビオラントレン(A) ^{e)}
2-L ^{b)}	オバレン, デカシクレン, ビオラントレン(A)
3-H	オバレン, デカシクレン
3-L	オバレン, ビオラントレン(B) ^{f)}
4-H	ビオラントレン(B)
4-L	コロネン
5-H	コロネン, 1,12-ベンゾペリレン
5-M ^{c)}	ペリレン, 1,12-ベンゾペリレン
5-L	ピレン, アントラセン
6 ^{d)}	ピレン

a) H: 高温側, b) L: 低温側, c) M: 中間帯域, d) 6: 帯域 5 と室温の間の帯域, e) ビオラントレン A 型, f) ビオラントレン B 型.

現性のよい結果が得られた. 昇華用炉の温度勾配と析出帯域を図 9 に示す.

以上のような実験条件で, 8 種の既知芳香族化合物の混合試料を用いて昇華分別性を調べた. その結果を表 2 に示す. 第 5 析出域を除き, 各析出域の低温側は, 隣の低温の析出域の高温側と組成が類似しており, 各析出物の組成が連続的に変化していることが分る. また芳香族化合物では, 分子量が大きくなるに従って蒸気圧が小さくなる傾向が表 2 からも分る.

PVC ピッチと AC ピッチの各帯域の析出率

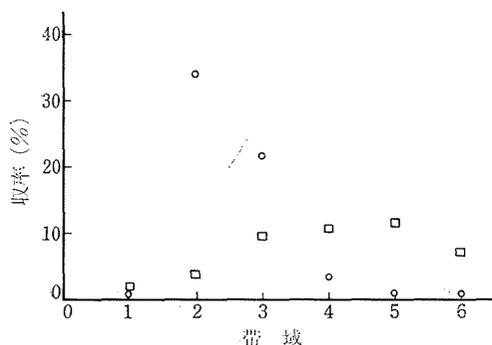


図10 各帯域の析出率

□: PVC ピッチ, ○: アセナフチレンピッチ.

表3 ピッチ及び昇華分別物の平均分子量と元素分析値 (H/C)

試料	原子比 (H/C)	平均分子量
PVC ピッチ	0.83	570
帯域 1	0.89	790
帯域 2	0.81	600
帯域 3	0.75	500
帯域 4	0.76	440
帯域 5	1.02	310
PVC ピッチ昇華残留物	0.60	730
アセナフチレンピッチ	0.50	500
帯域 2	0.51	
帯域 3	0.53	
帯域 4	0.60	
帯域 5	0.64	
アセナフチレンピッチ昇華残留物	0.47	860

(析出量/試料量)を図10に示す。PVC ピッチが第3, 4, 5帯域を主とした広がった析出状態を示すのに対し, AC ピッチは第2帯域に極大をもち, 第2, 3帯域に全析出量の約95%が集中している, それぞれのピッチの組成の特徴を示しているものと考えられる。

ピッチの昇華分別物の H/C 値と平均分子量を表3に示す。AC ピッチの平均分子量の測定は行っていないが, NMR スペクトルの結果では析出物には脂肪族水素はほとんど見られず, 多環芳香族化合物であると推定され, 更に H/C 値が高温側ほど小さくなっていることから, PVC ピッチの場合と同様, 分子量に従った分別が行われていることを示している。各析出物の構造については

次節で述べる。

溶剤による分別法に比べ, 真空昇華分別法では分別される割合が少ないが, 分別物は可視光下の肉眼観察で黄色より黒褐色, 紫外線下の蛍光の色で淡青色より暗赤色を示し, 通常分別物が黒色である溶剤法より, 細かな分別が可能であることがわかる。クロマトグラフィー, 例えば活性アルミナを用いる吸着クロマトグラフィーでは, 表2に示した既知化合物は, 複雑な操作を必要とするが分離することも可能であり, 分離法としてはクロマトグラフィーの方が優れている。分離法からすれば, 真空昇華分別法は溶剤による方法と, クロマトグラフィー法の間位置すると言える。

昇華法では, 試料を加熱しなければならないところから, 昇華中の分解及び重合反応の恐れがあるが, PVC ピッチについて各分別物と残留物の分子量からピッチの平均分子量を計算したところ, 誤差の範囲内で測定値と一致したので, それらの可能性は少ないと思われる。昇華率が小さい, 試料を加熱しなければならないといった欠点はあるが, 操作が簡単で比較的細分化可能という利点があり, 各分別物の構造を検討したところ(次節参照), 真空昇華分別法はピッチの組成を検討するうえで, 興味ある分別法と考えられる。

発表文献

加茂陸和, 神田久生, 佐藤洋一郎, 瀬高信雄
炭素 No. 78 (1974) 77

参考文献

- 1) R. E. Franklin, Proc. Roy. Soc., A 209 196 (1951)
- 2) J. D. Brooks and G. H. Taylor, "Chemistry and Physics of Carbon" Vol. 4, p. 243, Edited by P. L. Walker Jr., Marcel Dekker, New York (1968)
- 3) I. C. Lewis and L. S. Singer, Proceedings of the 10th Biennial Conference on Carbon, Bethlehem, U.S.A. p. 104 (1971)
- 4) 大谷杉郎, 工業化学雑誌, 61 1324 (1958)
S. Otani and A. Yokoyama, Bull. Chem. Soc. Japan, 42 1417 (1969)
- 5) L. H. Klemm, D. Reed, L. A. Miller and B. T. Ho, J. Org. Chem, 24 1468 (1959)
- 6) K. H. Altgelt, Makromol. Chem., 88 75 (1965)
- 7) E. M. Wewerka, Carbon, 6 93 (1968)

- 8) T. Edstrom and B. A. Petro, J. Poly. Sci., Part C, No. 21 171 (1968)
- 9) 大谷杉郎, 石川武春, 工業化学 雑誌, 65 1618 (1962) S. Otani, Carbon, 3 31 (1965)
- 10) E. W. Albaugh, P. C. Talarico, B. E. Davis and R. A. Wirkkala, Separ. Sci., 5 801 (1970)
- 11) 吉村清, 分析化学, 11 488 (1962)
吉村清, *ibid.*, 11 678 (1962)
- 12) J. F. Thomas, E. N. Sanborn, M. Mukai and B. D. Tebbens, Anal. Chem., 30 1954 (1958)
- 13) E. Fitzer, K. Mueller and W. Schaefer, "Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 7 p. 237, Edited by P. L. Walker Jr., Marcel Dekker, New York (1971)
- 水島三知, 岡田純, "炭素材料" p. 7 共立出版(1970)

3.2 炭化・黒鉛化機構

3.2.1 ポリ塩化ビニールの炭化

ポリ塩化ビニールは脂肪族系化合物であり、後述のアセナフチレンは芳香族系化合物であるが、いずれも不活性雰囲気中で炭化すると易黒鉛化性炭素を生じる^{1,2)}。この二つの化合物が構造上対照的であること、いずれも炭化収率が比較的高く、かつ入手が容易であること、炭化・黒鉛化についての報告例も多く、言わば既知化合物における代表例と言える。そこでこの2種の化合物をモデル出発物質として選び、メゾフェーズの生成する温度近傍での炭化過程について調べた。炭化によって得られるピッチ状試料の顕微鏡観察からメゾフェーズ生成の様子を調べ、更に380~415°Cでできるピッチの組成、構造を、以下に示す種々の方法を用いて検討した。

試料は、市販のポリ塩化ビニールを窒素気流中で所定温度に5時間保持して調製した。このようにして得たピッチ状試料を真空昇華法によって分別した。試料の分解、熱変性の起らないように試料の追出し温度は調製温度よりも数度~10度低く設定した。図11に示すように析出部に段階的温度勾配をつけ、昇華成分が五つの帯域に分離して析出するようにした。昇華法による分別の詳細については「3.1.4 真空昇華分別法」の項に記した。分子量は日立115型を用い蒸気圧降下法によって測定した。溶媒としてはクロロホルム、標準試料としてはベンジルを用いた。未分別のピッチ及び

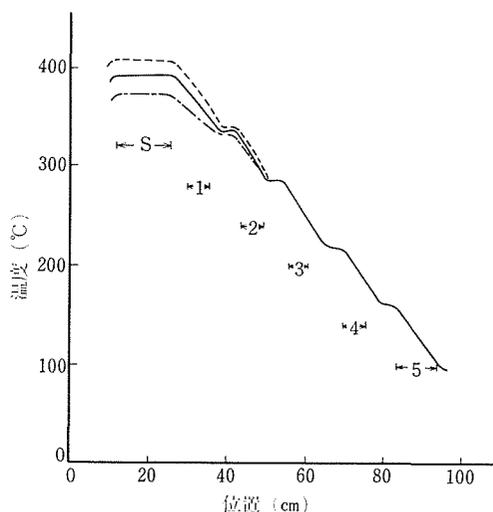


図 11 昇華カラムの温度勾配
S は試料充てん部, 1~5 は帯域番号を示す。
--- PVC 415, — PVC 400,
— · — PVC 380

昇華しない成分はクロロホルム不溶分を含み、これらの分子量はより溶解力の強いアントラセンを溶媒として凝固点降下法によって測定した。この場合の標準試料にはデカシクレン、ピオラントレンを用いた。これらの方法によって求まる分子量はいずれも数平均分子量である。赤外吸収スペクトルは KBr 法で、NMR スペクトルは重水素化したクロロホルムを溶媒として測定した。またメゾフェーズ生成の状態を知るため試料をエポキシ樹脂に包埋し、試料断面を研磨し、反射顕微鏡を用いて直交偏光子下での観察を行った。

ポリ塩化ビニール (PVC) は分解初期に構造中に含まれる塩素を HCl の形で放出し、370°C 付近で溶融し黒色ピッチ状物質となる。塩化水素の発生する段階でまず大きな減量が見られ、塩化水素放出後は塩素をほとんど含まない炭化水素化合物から成る系となり、更に高温の熱処理により、図 12 に示すように炭化に伴って次第に減量する。顕微鏡観察によれば 400°C 以下ではメゾフェーズの存在は検知されない。図 13 に示すように 415°C で熱処理した試料 (PVC 415) には、メゾフェーズ生成初期に特有の光学的異方性を示す小球体が認められ、温度上昇とともに成長、合体を

伴って異方性相が発達し、440°Cでは試料全体がメゾフェーズ化する。この間の平均分子量の変化を図14に示す。図から分かるように、380°Cでは比較的分子量が大きい、400°Cで一度低分子化し、メゾフェーズの発達する415~440°Cで再び分子量が増大する。

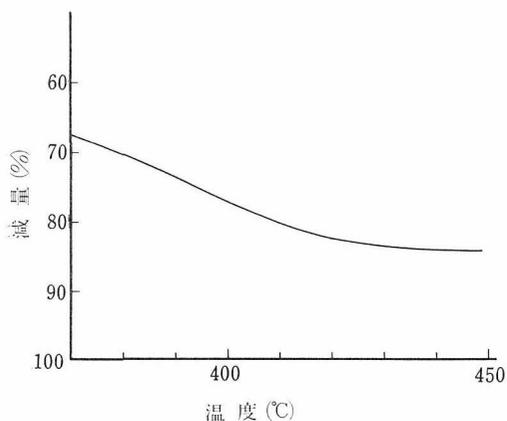
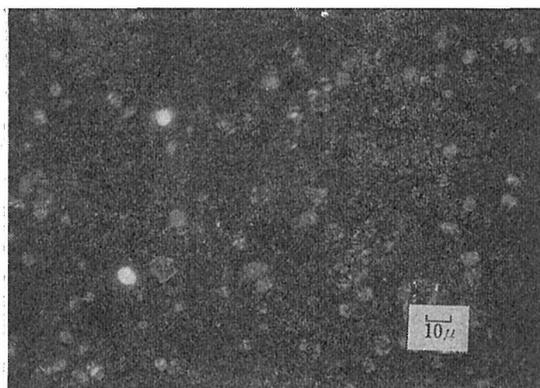
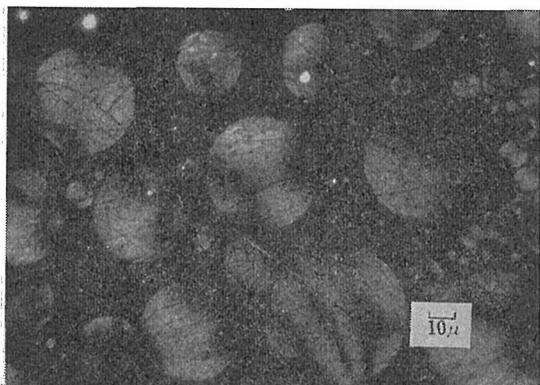


図 12 PVC の減量曲線



415°C 処理



430°C 処理



440°C 処理

図 13 PVC ピッチの顕微鏡写真(直交偏光子)

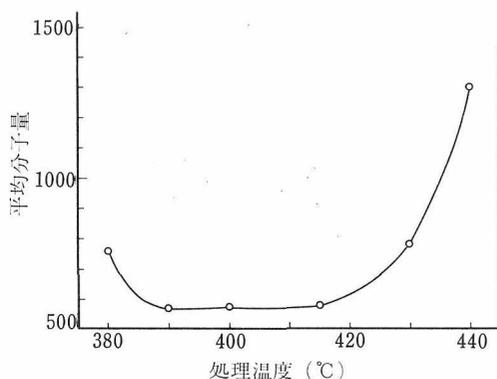


図 14 PVC ピッチの処理温度による分子量変化

440°CまでのPVCピッチの大まかな特徴は以上のものであるが、更に380°C、400°C、415°Cで処理した試料(それぞれPVC 380、PVC 400、PVC 415と記す)の化学構造、炭化の進行に伴う構造変化についての知見を得た。各試料の特徴を記す前に、構造的特徴を明らかにする上で有力な手段となるNMRのデータ解析法について大略を述べる。解析法はBrown等³⁾の方法によった。この方法の特徴は対象となる分子種の化学構造、特に分子中の芳香族環の大きさを推定できる点にある。NMRのデータから化学シフトの違いによって芳香族水素(Ha)と脂肪族水素に分け、後者を更に、芳香環に対し最も近い位置の炭素に結合した α 位の水素(H α)とそれ以外の脂肪族水素(Ho)とに分離し、それらの量比を決定することができる。この結果及び化学分析の結果から化学構造の特性を示す重要なパラメーターFaとHaru/Carを導くことができる。Faは芳香族性を示す量で、

表 4 多環芳香族炭化水素の環数と原子比, 分子量の関係

環数 (R)	原子比 (H/C)	分子量
4	0.63—0.67	200—230
5	0.60—0.64	240—280
6	0.55—0.62	280—330
7	0.50—0.57	300—380
8	0.48—0.53	340—430
9	0.47—0.53	380—480
10	0.44—0.51	400—530

(芳香族炭素/全炭素)で定義され, Haru/Car は分子を構成する芳香族部分について, それに結合している置換脂肪族鎖を水素に置換した, すなわち置換基のない状態にしたときの水素と炭素の原子比を示す. Haru/Car の値は芳香環の発達(巨大化)に伴って小さくなるが, この値を既知の芳香族化合物の H/C と比較することにより, 芳香族部分の大きさ, すなわちそれに含まれるベンゼン環の数 R を推定できる. 表 4 に種々の芳香族標準物質について計算した環数 R と H/C の関係を示す. いずれも 6 員環のみから成る無置換芳香族炭化水素について計算したもので, 環数 4 以上についてはペリ縮合型のみを採用した. 更に分子量測定の結果を用いることにより, 分子全体の大きさとその構造的特徴を知ることができるが, 対象物は多くの場合異なる分子種を含むものであるため, 解析の結果はそれらの平均的な構造を示すものである.

PVC 415

NMR 測定から導いたパラメーターを表 5 に, 化学分析, 分子量測定の結果を表 6 に示す. 析出帯域の温度は図 11 に示したように 1 が最も温度が高く, 2, 3 以下順次温度が低くなっている. 分子量に関してみれば, 高温帯から低温帯に移行するにつれ順次小さくなり, これは芳香族標準物質についての結果(表 7)及び後述の他の試料の結果と共通の傾向である. NMR のデータから推定される R の値と分子量の比較から, 各分別物の分子は R 個のベンゼン環から成る多環芳香族体を平均 1 個だけ含み, それに脂肪族置換基が結合した構造をもっているものと推定される. 分子量及び芳香族, 脂肪族元素の割合を考慮して R を修正した

表 5 PVC 415 昇華成分の NMR データ及びパラメーター

析出帯域	Ha/Ht*	Hα/Ht*	Ho/Ht*	Fa	Haru/Car	R
1	0.38	0.36	0.26	0.78	0.52	8
2	0.42	0.35	0.23	0.79	0.53	8
3	0.43	0.34	0.24	0.78	0.58	6
4	0.41	0.34	0.25	0.76	0.60	6
5	0.40	0.32	0.28	0.76	0.58	6

* いずれも全水素 (Ht) との比. 各パラメーターについては本文を参照されたい.

表 6 PVC 415 昇華成分の化学分析, 分子量測定の結果

析出帯域	収率* (%)	原子比 (H/C)	分子量	化学式	補正環数 (R')
1	0.2	0.72			
2	2.2	0.70	610	C ₄₈ H ₃₄	9—10
3	8.7	0.75	510	C ₄₀ H ₃₀	7—9
4	9.1	0.79	390	C ₃₀ H ₂₄	6
5	8.7	0.79	340	C ₂₇ H ₂₁	5

* 全試料に対する比率を示す.

表 7 既知芳香族化合物の昇華結果(表 2 参照)

析出帯域	環数 (R)	分子量
2	9—10	430—450
3	9—10	400—430
4	7—9	300—430
5	3—6	180—280

値が R' (表 6) であり, より実際の環数に近いものである. 同じ帯域について比較した場合, 無置換の標準物質よりもやや環数が少なくなっているのは, 置換基の存在によって一般に蒸気圧が低くなるという傾向に照らし, 妥当な結果と考えられる.

昇華残留物については適当な溶媒がないために NMR 測定ができなかったが, H/C の値が昇華成分のいずれよりもかなり小さいこと, 平均分子量が大きいことから, 昇華成分のいずれよりも芳香環の発達した分子種が主体となっているものと推定される.

PVC 400

NMR パラメーターを表 8 に, 分子量, H/C, R' を表 9 に示す. 分子量と析出帯域の温度との関係においては PVC 415 の傾向と同じであるが,

表 8 PVC 400 昇華成分の NMR データ及びパラメーター

析出帯域	Ha/Ht	H α /Ht	Ho/Ht	Fa	Haru/Car	R
1	0.39	0.32	0.30	0.72	0.68	4
2	0.40	0.32	0.29	0.75	0.61	5
3	0.38	0.34	0.28	0.77	0.54	6
4	0.37	0.34	0.30	0.76	0.54	6
5	0.36	0.31	0.32	0.67	0.76	2

表 9 PVC 400 昇華成分の化学分析, 分子量測定の結果

析出帯域	収率 (%)	原子比 (H/C)	分子量	化学式	補正環数 (R')
1	0.8	0.89	790	C ₆₁ H ₅₄	3-4
2	5.0	0.81	600	C ₄₇ H ₃₈	3-5
3	11.2	0.75	500	C ₃₉ H ₂₉	6-8
4	11.4	0.76	440	C ₃₄ H ₂₆	6-7
5	12.3	1.02	310	C ₂₄ H ₂₄	2-4

H/C, 環数 R, 芳香族性 Fa については帯域 1, 2 に関してその傾向の逆転が見られる。帯域 1 の分別物について見れば, 分子量が最大であるにもかかわらず, 環数 R は帯域 2-4 の場合よりも小さくなっている。帯域 2 についても, より低い温度の帯域との比較において同様の傾向が見られる。このことは 1, 2 の成分の化学構造が PVC 415 のそれとは異なったものであることを示している。脂肪族基を考慮し, 分子量と R の比較から, 帯域 1, 2 の成分分子種は一つの分子中に複数個の芳香族体を含んでいることが結論できる。すなわち, 帯域 1 の分子は多環芳香族基(環数 3~4)が脂肪族鎖によって 3~4 個結合した構造をもち, 帯域 2 の分子は 3~5 環の芳香族基が 2~3 個同様な形で結合した構造をもっていると推定される。帯域 3-5 については PVC 415 について見出されたものと本質的に同種の分子が主体である。

昇華残留物は H/C の値がかなり小さいこと, また赤外吸収スペクトル (図15) から判定されるように芳香族 C-H 伸縮振動 (3060 cm⁻¹) と脂肪族 C-H 伸縮 (2920 cm⁻¹) の吸収強度比が最も大きいことから, 主体は発達した多環芳香族化合物と推定される。

PVC 380

NMR 測定から求めたパラメーターを表10に,

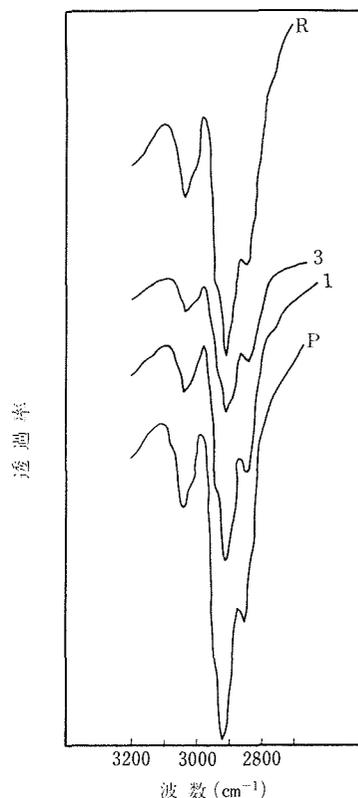


図 15 PVC 400 の赤外吸収スペクトル
P: 未分別ピッチ, 1: 帯域 1 の析出物,
3: 帯域 3 の析出物, R: 昇華残留物。

表 10 PVC 380 昇華成分の NMR データ及びパラメーター

析出帯域	収率 (%)	Ha/Ht	H α /Ht	Ho/Ht	Fa	Haru/Car	R
1	0.3	0.30	0.33	0.37	0.68	0.63	4
2	3.0	0.31	0.34	0.35	0.68	0.64	4
3	10.2	0.32	0.35	0.33	0.69	0.65	4
4	9.7	0.33	0.32	0.34	0.69	0.65	4
5	13.1	0.35	0.34	0.31	0.71	0.63	4

また PVC 380, 400, 415 及びそれらの昇華残留物の H/C, 分子量を表11に示す。PVC 400, 415 に比べ極めて特徴的な点は環数 R が昇華成分によってほとんど変わらないことである。昇華成分の分子量は未測定であるが, PVC 380 の分子量に比べ昇華残留物の分子量がかなり大きいことから裏付けられるように, 昇華成分が分子量に従って分別されている点については, これまでの例と同様であろう。また, もとの試料と昇華残留物の

表 11 PVC 380, 400, 415 試料及び昇華残留物の化学分析, 分子量測定の結果

試料	原子比 (H/C)	分子量	化学式
(PVC 380	0.90	760	C ₅₈ H ₅₃
(PVC 380 R*	0.90	1,280	C ₉₉ H ₈₉
(PVC 400	0.83	570	C ₄₂ H ₃₅
(PVC 400 R*	0.60	730	C ₅₈ H ₃₅
(PVC 415	0.69	580	C ₄₆ H ₃₂
(PVC 415 R*	0.56	800	C ₆₄ H ₃₆

* 昇華残留物

H/C の値が変わらず, かつ 0.90 と大きな値を示す点も極めて特異と言える. この二つの H/C が同じであると言うことは, 昇華成分の H/C の値も同じであることを意味する.

以上の特徴は鎖状高分子のものに極めて類似しており, 鎖状高分子の単量体に相当するものはこの場合, 4 個前後の環数をもった置換芳香族炭化水素と推定される. PVC 380 はこのような単位構造をもつ重合度の異なった分子から成っており, その構造的特徴は PVC 400 における帯域 1 あるいは 2 の成分と同じものである. このような構造は出発物質であるポリ塩化ビニールの構造に由来するものであろう.

380~415°C の温度域で生成するピッチ状物質の構造的特徴を炭化過程と逆行する形で述べてきたが, 以上の結果を改めて炭化過程の進行を追う形で見直してみることにする.

ポリ塩化ビニールは $-(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n-$ で表わされる鎖状高分子である. 分解初期において脱塩化水素反応により塩素を失い, 360~370°C において熔融状態となり, 次第に黒色ピッチ状物質となる. 380°C におけるピッチ成分はクラスター状分子とでも呼ぶべきもので, 4 環前後のベンゼン環をもつ芳香族炭化水素が脂肪族鎖で多数結合した構造をもち, 出発物質の構造の特徴を強く残している. この段階での分子構造は大谷⁴⁾によって示された構造モデルの特徴とよく一致している. 380~400°C で起きる分子量の低下は, 脂肪鎖の開裂によるクラスター状分子の低分子化に起因する. またこの反応と同時に環縮合反応による芳香化が開始する. 400~415°C では平均

分子量はあまり変化しないが, クラスター状分子は 415°C ではほとんど消失してしまい, 更に縮合反応が促進される. 415°C ではわずかながらメゾフェーズが生成し, 440°C でメゾフェーズ化はほぼ完了するが, この間に平均分子量が増大する. この温度域では詳しい知見は得ていないが, 415°C までの結果から, 分子量の増大は縮合反応の進行によって, より大きな芳香族化合物が生成するためと推定される.

発表文献

M. Kamo, H. Kanda, Y. Sato and N. Setaka, Bull. Chem. Soc. Japan 47 1527 (1974)

M. Kamo, H. Kanda, Y. Sato and N. Setaka, Chem. Lett. 1974 797

3. 2. 2 アセナフチレンの炭化

アセナフチレン (図 16) は低分子の芳香族炭化水素であるが, 活性でその熱反応に関しては多数の報告がある. 加熱処理により 200°C 以下でまず重合を開始し, 300~400°C の温度域で解重合し, 多成分のピッチ状物質となる. 加熱によって生成することが知られている化合物には, デカシクレン, ビアセナフチリデン, フルオロシクレン, ゼトレン等⁵⁻⁷⁾ (図 16) がある. 更に高温処理によって生成する炭素は易黒鉛化性のものである¹⁾.

ポリ塩化ビニールで用いた手法に従って, メゾフェーズ生成の初期段階における生成物の検討を

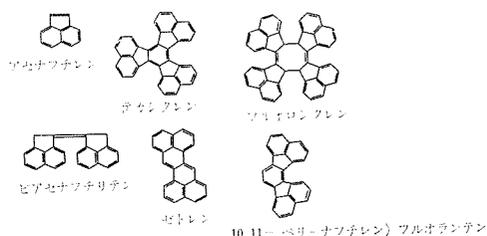


図 16 アセナフチレン, 及びその加熱処理によって生成する化合物

表 12 アセナフチレン・ピッチの化学分析, 分子量測定の結果

試料	原子比 (H/C)	分子量	化学式	環数 (R)
第2帯域析出物	0.51			7-9
第3 "	0.53			7
第4 "	0.60			6
第5 "	0.64			5
未分別試料	0.50	500	$C_{40}H_{20}$	7-9
昇華残留物	0.47	860	$C_{69}H_{32}$	<9

果を表12に示す。NMRの測定からは脂肪族系水素は検知できず、このピッチ状物質の昇華成分はほとんど芳香族炭化水素のみから成っている。試料及びその昇華残留物の測定も行ったが、これらはピリジンに完全に溶解してはいないので、参考として掲げた。脂肪族化合物をほとんど含まないため、環数 R は H/C の値そのものから推定することができる。各帯域における R の値は標準物質

行った。

アセナフチレンは市販のものを使用し、窒素気流中で所定温度に4時間保持して試料を調整した。顕微鏡観察、試料の分別はポリ塩化ビニールの場合に準じて行った。NMRスペクトルの測定には重水素化ピリジンを溶媒として使用した。

研摩した試料の偏光顕微鏡観察から、メゾフェーズ化の挙動は他のピッチ類、ポリ塩化ビニールの場合とはやや異なる点があることが分った。メゾフェーズ小球体が認められるようになるのはほぼ400°Cであり、温度上昇とともに球体が大きくなり、合体する点では他の多くの出発物質と同様であるが、500°Cで処理した試料においてもメゾフェーズ化はまだ完全でなく、その生成初期から終了までの温度域が他の多くの例に比べてかなり広い点に特徴がある。

400°Cで熱処理して得た試料についての測定結

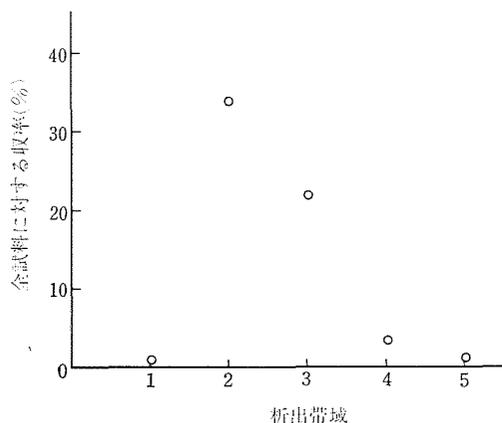


図 17 アセナフチレン・ピッチの昇華収率

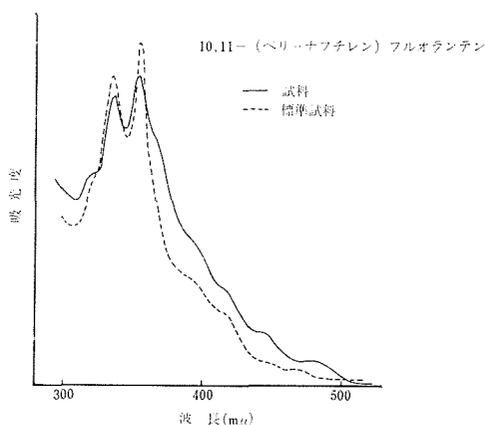
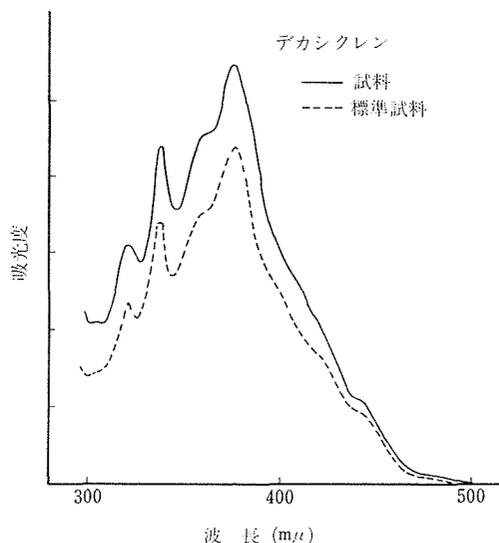


図 18 デカシクレン及び10,11-(ペリーナフチレン)フルオランテンの可視・紫外吸収スペクトル (クロロホルム溶液)

の場合とほぼ一致している。

昇華によって分別できる成分の試料に対する割合は59～61%であるが、図17に示すように昇華成分は帯域2及び3に集中して析出している。紫外・可視スペクトルの測定から、この析出物は大部分がデカシクレンであり（図18）、昇華成分の約95%、全試料の約55%を占める。また帯域4の析出物からは10, 11—（ペリーナフチレン）フルオランテン（図16）を同定した（図18）。

デカシクレンは量は少ないが、500°Cで処理した試料にも存在しており、メゾフェーズ化の完了までの温度域が広いのは主としてデカシクレンに由来するもののように思われる。400°Cピッチの結果から、デカシクレン自身はメゾフェーズの構成成分でないことが分るが、この化合物が熱的にかなり安定であり、比較的分子量の大きなものであるため蒸発速度も遅く、高温まで残存するため

メゾフェーズ化の完了を妨げているのであろう。

400°Cにおいて熱処理した試料についての顕微鏡観察から、試料中のメゾフェーズの存在量はわずかであると判定されるが、昇華残留物（試料の約40%に当る）の大部分がメゾフェーズ化していることが分った（図19）。このことは、昇華の際には加熱温度を調製温度よりも数度低く保ったにもかかわらず、炭化反応が更に進行したためであるか、あるいは昇華の途中で試料が熔融する事実から考え、等方性ピッチ中にはもともとメゾフェーズの構成成分たり得る分子種が分散されており、昇華によって低分子化合物が失なわれていくに伴いそれらの分子種が濃縮され、異方性相として析出するためであるか、と言った二つの可能性を想起させるが、判然とした決着をつけることは難しく、まだ結論を引出すには至っていない。

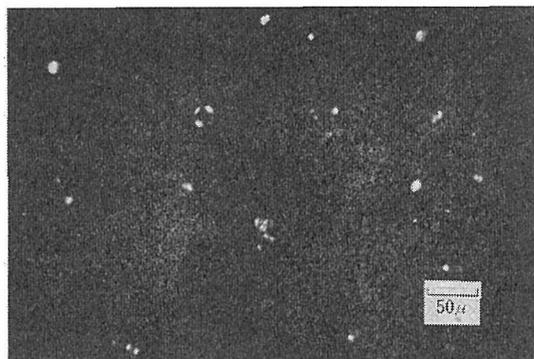
昇華残留物のH/Cの値はかなり小さく、もしも昇華成分の場合と同じに芳香族化合物のみから成るものとするれば、平均10数個のベンゼン環をもつ多環芳香族炭化水素の集合体と見なされる。

発表文献

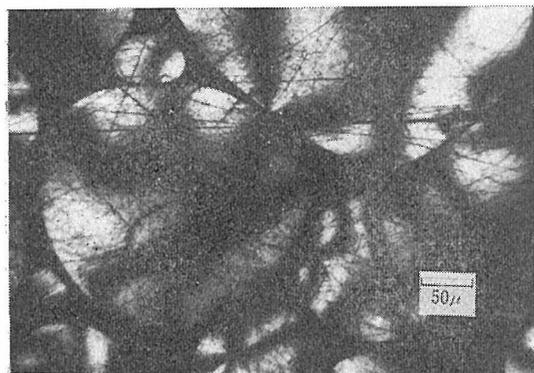
加茂陸和, 神田久生, 佐藤洋一郎, 瀬高信雄, 炭素
No. 78 77 (1974)

3.2.3 石油ピッチの炭化

工業的に利用されるピッチ類は、それ自体が多種の化合物を含む複雑な系である。そこで、原料自身の炭化挙動を調べるだけでなく、適当な方法で原料を分別し、それぞれについての炭化過程を調べることによって、ピッチ中に含まれる種々の成分が炭化過程において果たす役割、それらの構造上の特徴などについての知見を得ることができであろうという考えに基づいて、石油系ピッチについて炭化初期過程における挙動を調べた。ポリ塩化ビニール、アセナフチレンの場合のような構造的特徴を検討するには至らなかったが、メゾフェーズの生成機構とも関連する興味ある結果を得た。またこの結果から、等方性黒鉛に類似した黒鉛材料の製法を考案し、予備的な実験を行った。



(a)



(b)

図19 アセナフチレン・ピッチの顕微鏡写真（直交偏光子）

(a) 400°C 処理試料 (b) 同試料の昇華残留物

試料

(1) 原料 原料としては市販の微粉状の石油系ピッチを用いた。(化学組成 C 95.57%, H 4.33%, キノリン不溶分10.6%)

(2) ベンゼン不溶分 原料ピッチをベンゼンを溶媒としてソックスレー抽出器でかなり徹底して抽出し, その不溶分を便宜上, ベンゼン不溶分と呼ぶ(JIS規格に基づく不溶分とは異なる点に注意). 不溶分の収率は約55%である。(化学組成 C 95.73%, H 4.25%)

(3) ベンゼン可溶分 上記操作によって得られる可溶分を指す。

(4) クリセソ 芳香族炭化水素の一種($C_{18}H_{12}$, m. p. 255°C, b. p. 488°C) で市販品を使用した。

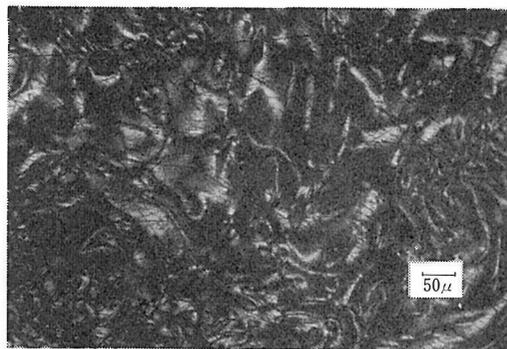
加熱処理は, 試料を窒素気流中で所定温度に4時間保持するという方法によった。生成炭素の黒鉛化性の判定は, しばしば使われる簡単な方法によった。炭化試料をアルゴン雰囲気中で2,700°Cで20分間加熱し, 処理した試料の d_{002} を粉末X線回折法によって決定した。

原料ピッチ 原料の石油ピッチは加熱により熔融し400°C付近からメゾフェーズの生成が始まり, 440°Cではほぼメゾフェーズ化は完了し, 試料全体が光学的異方性を示す。図20に直光偏光子下で撮影した写真を示す。このピッチでの特徴は, いわゆる流れ模様が各所に見られること, 及びコールタール・ピッチを炭化したときに見出されるいわゆる不溶性粒子^{8,9)}が認められないことである。黒鉛化処理後, $d_{002}=3.36\text{\AA}$ となり, 易黒鉛化性炭素であることを確認した。

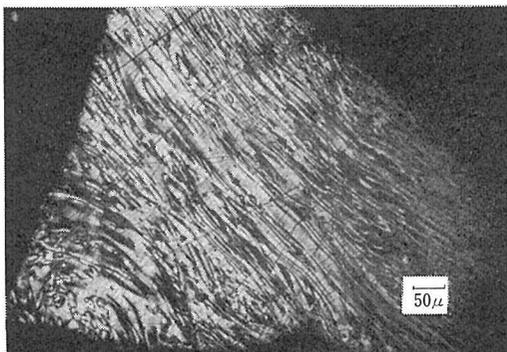
ベンゼン不溶分 炭化処理の過程で熔融を示さず, 大部分が微粉末のまま炭化する。(炭化後の試料を顕微鏡で観察すると, 熔融したと思われる部分も極くわずかあり, その部分は光学的異方性を示す。)黒鉛化処理後, $d_{002} > 3.41\text{\AA}$ という結果を得た。

ベンゼン可溶分 原料ピッチとほぼ同様な挙動を示し, メゾフェーズ組織には流れ模様が見られる。

ベンゼン不溶分—クリセソ混合系 クリセソはそれ自体では熱的にかかなり安定な化合物である。



(a)



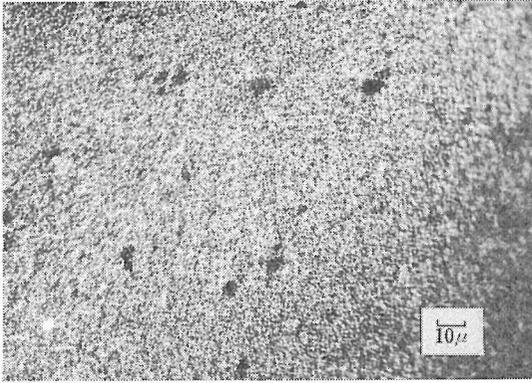
(b)

図20 原料石油ピッチのメゾフェーズ組織を示す顕微鏡写真(直光偏光子)(b)は典型的な「流れ模様」を示す

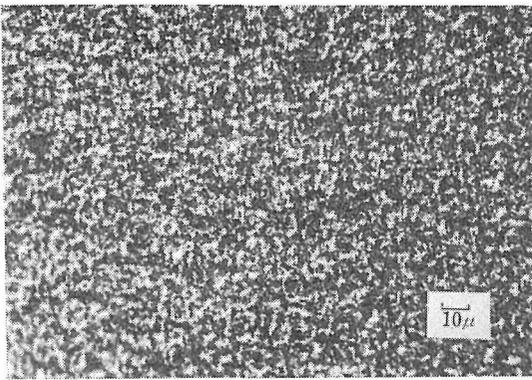
例えばクリセソをピッチと同様に窒素気流中で加熱した場合約255°Cで融解し, 温度上昇とともに蒸発しピッチあるいはコークス状物質を生じない。窒素ガスで置換したガラス管に封入, 500°Cに数時間保持してもほとんど着色を示さない。

ベンゼン不溶分1に対し, クリセソを0.3~1に加え, 350~500°Cの範囲での炭化処理を行った。クリセソの融解に伴い, ベンゼン不溶分はクリセソ中に溶解して, 試料は見掛け上均質な液相となり, その後クリセソは次第に蒸発する。炭化残留物を顕微鏡で観察した結果を以下に記す。

(1)420°C以上で熱処理した試料には光学的異方性が見られるが, 420°C以下の試料については処理温度の低下とともに異方性は次第に不明瞭となり, 380°C以下では光学的に等方性である。(2)ベンゼン不溶分のみの場合と異なり, 炭化試料はい

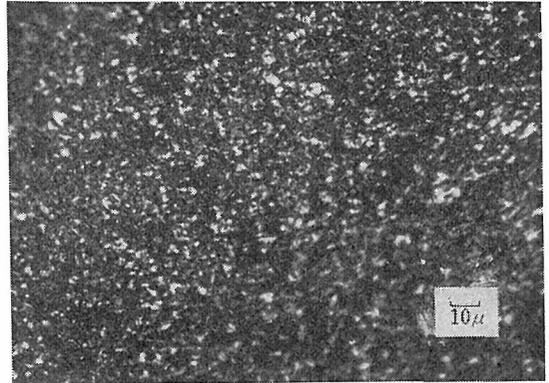


(a)

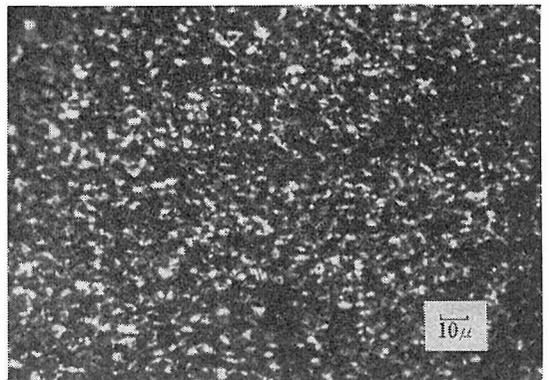


(b)

図 21 ベンゼン不溶分—クリセン混合系の顕微鏡写真(直交偏光子) (a) 432°C 処理 (b) 460°C 処理



(a)



(b)

図 22 黒鉛化処理前・後における組織を示す顕微鏡写真(直交偏光子) (a) 460°C 処理 試料 (b) 同試料を黒鉛化処理したもの

ずれも塊状である。(3)光学的異方性を示すものの場合、光学的に見られる組織は数ミクロン以下の比較的大きさのそろった単位が無秩序に集合したもので、その組織は原料ピッチのメゾフェーズに比べはるかに微細である。(4)組織の粗密の程度は炭化処理の最高温度(保持温度)に依存し、処理温度が高いものほど粗い組織を持つ。上記の混合比の範囲では、組織の大きさは混合比にはあまり依存しないようである。以上については図21を参照されたい。(5)420~500°Cで処理してできた試料の組織は黒鉛化処理によっても基本的に変わらない。この例を図22に示す。2,700°C処理後の d_{002} の値は3.37~3.39Åであり、組織が微細な試料の方が d_{002} の値が大きく、黒鉛化性が劣る。

ベンゼン不溶分は熔融状態を経ずに炭化し、したがってメゾフェーズ化せず、生成炭素は難黒鉛

化性であることが分った。ベンゼン不溶分はまた約20%のキノリン不溶分を含む。しかしながら、原料ピッチの炭化生成物中には上記の不溶性粒子は認められないことから、この不溶分は不溶性粒子とは異なり、メゾフェーズ組織を構成する成分となり得るものであることが分る。不溶分に対し、可溶分をわずか加えることによりメゾフェーズ化が起ることからも、この結論が裏付けられる。以上の結果から、可溶分はそれ自身がメゾフェーズ化する能力をもつと同時に、不溶分に対する溶媒ないしは分散媒としての機能をもつことが分る。

ベンゼン不溶分—クリセン混合系では熱処理中にクリセンの大部分が未反応のまま蒸発し、420°C以上で処理した試料中にはクリセンはほとんど含まれていない。異方性の明瞭に出現する温度域

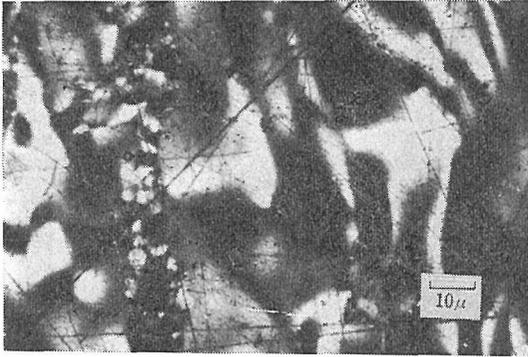


図 23 環流条件下で生成するメゾフェーズ組織を示す顕微鏡写真(直交偏光子). 処理温度 430°C, 図 21, 22 と比較せよ.

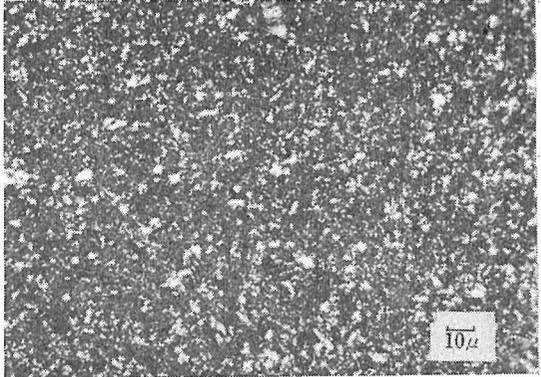


図 24 Pococ社製等方性黒鉛の組織を示す顕微鏡写真(直交偏光子). 図 21, 22 と比較せよ.

表 13 黒鉛化処理後の成形体の特性値

原料の熱処理温度 (°C)	かさ比重 (g/cm ³)	減量 (%)	d ₀₀₂ (Å)
435	1.92	9.2	3.39
446	1.90	8.6	3.39
459	1.93	7.7	3.38
486	1.46	8.4	3.37

が原料ピッチの場合とほぼ同じであり, また 380°C 以下では異方性は現われないという事実は, 不溶分の成分分子種は可溶分比べてかなり大きな分子量を持つものと推定されるにもかかわらず, そのままの形ではメゾフェーズを形成する能力を持たず, 熱処理の結果起きる化学反応を経て初めてメゾフェーズを形成し得るようになることを示している. ポリ塩化ビニール, アセナフチレンの結果から, この反応は環縮合反応と考えられる.

原料ピッチの場合に比べ, 不溶分—クリセン混合系の組織が微細なことは, メゾフェーズ発達段階での試料の粘性に関連しているものと思われる. クリセンは熱処理中に蒸発するため, メゾフェーズ形成の段階での試料中の量はかなり少なく, 高粘度状態となり, メゾフェーズの合体, 再配列による組織の巨大化が妨げられるものであろう. 環流条件下で熱処理を行えば, 実質的に作用するクリセン量は増加するが, このような条件下での処理の結果, 図 23 に示すように組織は明らかに大きくなり, 上記の考え方を支持するものである.

ベンゼン不溶分とクリセンの混合物の熱処理によって微細な組織をもつコークス状物質が得られ, 上記のようにその組織は黒鉛化処理後も変わらない. このような性質及びこの組織が米国 Pococ社製のいわゆる等方性黒鉛の組織(図 24)に類似していることから, 等方性黒鉛材料の原料としての可能性について検討した.

いわゆる等方性黒鉛は成形体のもつ熱膨張率, 電気伝導度等の諸特性の異方性が通常の黒鉛材料

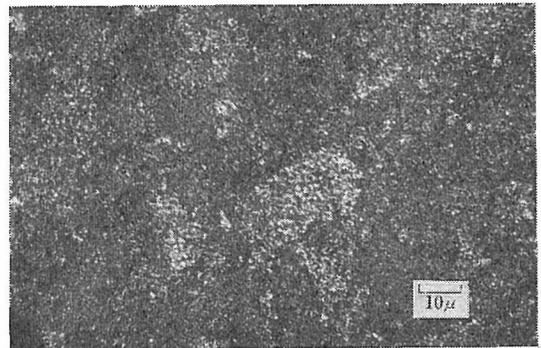


図 25 試験成型体(黒鉛化処理後)の顕微鏡写真(直交偏光子)

に比べて小さい, つまり等方性である点に特徴があり, この性質は図 24 からわかるように, 微細で均一なグリーンが無秩序に配列した構造に起因しているものと考えられる.

400~500°C で熱処理した試料を粉末化し, 室温で加圧成形して直径 11mm の円板状の試験試料を作った. 成形体をアルゴン雰囲気下, 2,700°C で 20分保持して黒鉛化処理した. 処理後の成形体のかさ比重, 黒鉛化処理による減量, d₀₀₂ 値を表 13 に, 顕微鏡写真を図 25 に示す. 420~460°C で

炭化処理した試料は、黒鉛化処理によって良好な焼結性を示し、かさ比重 $1.82 \sim 1.93 \text{ g/cm}^3$ の高密度成形体が得られる。処理温度 410°C 以下のものは黒鉛化処理の過程で融解の傾向をもち、組織、成形体の形状が変化するので不都合であり、 480°C 以上で処理したものは焼結性に劣り、かさ比重も低いものしか得られない。

成形体の異方性の測定はまだ行っていないが、試料自身の焼結性によって高密度の材料ができる点は、今後の開発において好都合な性質と思われる。

発表文献

神田久生，加茂陸和，佐藤洋一郎，瀬高信雄，炭素 (1974)

3.2.4 高圧力下における熱硬化性樹脂の炭化

フェノール樹脂，フラン樹脂は常圧下で炭化した場合、難黒鉛化性炭素の1つであるガラス状炭素となる¹⁾。この二種の熱硬化性樹脂を選び、炭化過程における圧力が、生成炭素の構造、性質にどのような影響を与えるかを調べた。

出発物質としてアンモニアを触媒として合成したフェノール・ホルムアルデヒド樹脂（フェノール樹脂）及び熱重合により合成したフルフリル・アルコール樹脂（フラン樹脂）を用いた。

高圧力下での実験に先立ち、試料の予備焼成を行った。当初における予備焼成の目的は、(1)フラン樹脂の場合、原料は液状であり、これを熱重合によって固化させて固体試料を得ること、(2)予備加熱によりある程度まで熱分解（炭化）を進行させて置き、高圧実験での分解ガスの発生量を少なくし、高圧カプセル内での気相、液相の生成をできるだけおさえ、固相反応の特徴を的確にとらえ得るようにすること、であったが、(2)に関しては予備処理を経ずに実験を行った場合でも特に問題となるような困難は生じないことがわかった。

予備焼成は出発物質を窒素気流中で所定温度に4時間保持するという方法によった。

高圧実験にはピストン・シリンダー型高圧発生

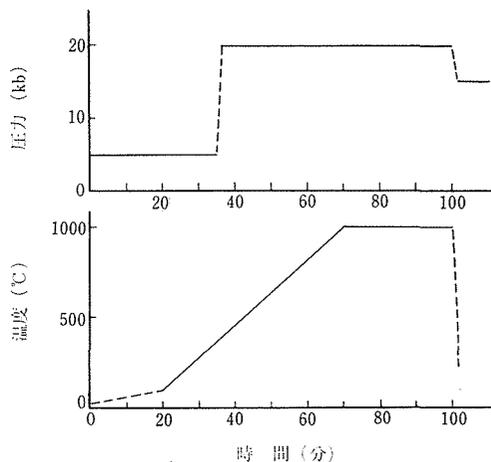


図 26 高圧処理の条件

装置を使用した。予備加熱後、試料を粉碎し、 $1 \sim 2 \text{ mm}$ の粒子を選んだ。この粒子を径 3 mm 、長さ約 5 mm の白金カプセルに数個封入し、カプセルをガラス・セル中にセットした。図26に示すように、加圧後昇温し、 $1,000^\circ\text{C}$ に30分保持した後急冷して試料を取り出した。また試料にかかる圧力をできるだけ静水圧に近いものにするため、1回の実験について1個の粒子を選び、それをカプセル壁との接触がないようにBN粉末でつつんで封入し、同様の条件下で熱処理をするという方法も用いた。圧力は10, 15, 20 kb の3点を選んだが、得られた結果にはこの範囲内では差異は認められなかった。

一方、高圧実験のために調製した粒子状試料はいずれも常圧下（窒素ガス中）で $1,000^\circ\text{C}$ まで加熱処理した場合には、見掛け上溶解せずに炭化してガラス状炭素となり、生成炭素の特性は予備加熱温度には依存しない。

高圧下で炭化した試料は、BN粉末で包んだ場合を除き、処理前の粒子の形態をとどめず、その性状は塑性変形、粒子間の凝集が起きることを示している。当然のことながらこの傾向は予備加熱温度の低いものについて顕著であり、予備加熱をせずに高圧力下で処理したフェノール樹脂の場合、

表 14 高圧処理試料の比重と光学的性質

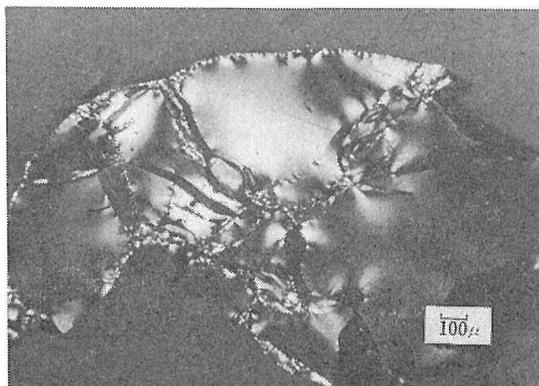
試料	出発物質	予備加熱温度(°C)	見かけ比重(g/cm ³)	光学的性質
PF 500	フェノール樹脂	500	2.05	異方性
PF 450	"	450	2.06	"
PF 400	"	400	2.05	等方性
PF 300	"	300	2.06	"
PF 90*	"	(90)*	1.96	"
FA 500	フラン樹脂	500	2.06	異方性
FA 450	"	450	2.05	"
FA 400	"	400	2.05	等方性

* 予備加熱は行っていないが、合成の際 90°C に加熱されている。

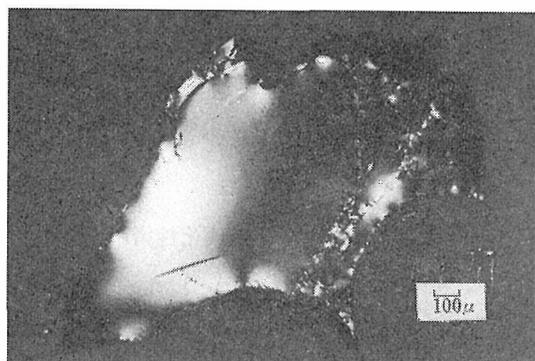
にはカプセル内側の形状をほぼ忠実に写し取った1個の塊として回収できることも少なくない。

高圧下で炭化した試料の見掛け比重の測定結果を表14に示す。(高圧処理して得られた試料をその出発物質と予備加熱温度によって分類した。フェノール樹脂、フラン樹脂をそれぞれ PF, FA で表示し、予備加熱温度を示す数字を加え、PF 300, FA 500 等と表わす。圧力を表示しないのは 10~20 kb においては既に記したように生成炭素の性質はほとんど変わらないためである。) 表から分かるように、常圧下で生成するガラス状炭素の比重が 1.50~1.55 g/cm³ であるのに比べ、高圧処理によって得られる炭素はいずれも 1.98~2.05 g/cm³ の高い比重をもつ。

反射偏光顕微鏡を用い、生成炭素の光学的異方性の有無を調べた。ガラス状炭素は光学的に等方性であるが、PF 500, FA 500 では図27に示すように明瞭な複屈折が認められる。写真に見られる明るい部分が異方性のあることを示すものであるが、このパターンはステージ回転によって変化する。いずれもクラックがあり、その近傍には小さな明るい部分が多数あるが、注目すべきことは異方性が粒子の中心部まで認められること、またクラックのない部分では広い範囲(0.5~1mm)でほぼ同じ消光位を示すことである。これは広い領域で炭素層面がほぼ同一方向に配向していることを意味している。このような特徴は BN 粉末を圧力媒体として用いた場合に、より顕著で、図28に見られるように粒子全体がほぼ同一方向の配向性を示すことが多い。また前図と比較しても明らかのように、クラックはずっと少なくなっている。



(a)



(b)

図 27 高圧処理試料の顕微鏡写真(直交偏光子)
(a) PF 500 (b) FA 500

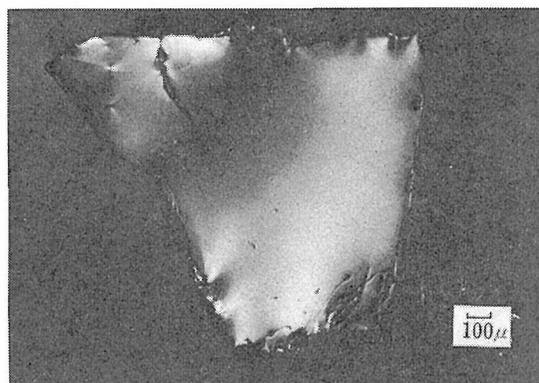


図 28 BN 粉末でつつんで高圧処理した試料の偏光顕微鏡写真(直交偏光子)。フラン樹脂(予備加熱 500°C)

PF 500, FA 500 が示す高い比重と光学的異方性は易黒鉛化性炭素に特徴的な性質である。そこで両試料の黒鉛化性について調べた。試料を常圧下(アルゴンガス中)で 2,700°C で 30 分間加熱

し、処理後X線回折法による測定から d_{002} を決定した。PF 500, FA 500 はいずれも黒鉛化処理後 $d_{002}=3.36\text{\AA}$ を与え、黒鉛化することがわかった。

予備加熱温度の低いものほど、試料の塑性が高く、高圧処理後の性状もこの点を裏付けるものである。このことから、単純には予備処理温度の低いものほど圧力効果が大きく、炭素層面の配向化もより促進されるものと予期されるが、表14からも分るように密度に関してはあまり差がないばかりでなく、配向化については予期に反する結果を得た。PF 500, FA 500 では既に述べたように異方性が明瞭であり、PF 450, FA 450 でもほぼ同様であった。しかしながら、PF 400, FA 400 では試料の極く一部、例えば空孔の周辺、粒子外周の一部にわずかに異方性が認められる程度であり、 300°C 以下で予備焼成した試料 PF 300, PF 90 では異方性部分を見出すのは更に困難である。

常圧では難黒鉛化性炭素を生成するフェノール、フラン樹脂も、高圧下で炭化することにより易黒鉛化性炭素となる場合があることがわかった。光学的異方性の出現は易黒鉛化性炭素に類似した炭素層面の配向化、いわゆる *crystalline pre-order* が圧力によって促進されることを示している。一方、異方性の出現の有無が、予備加熱温度に依存するという事実は、炭化過程のある段階において、圧力が配向化に顕著な効果をもつことを示している。圧力効果の見られる試料の予備加熱温度がメゾフェーズの生成、発達する温度域に近いものであることは興味ある事実である。また、高密度であって異方性を示さない炭素の性質がいかなるものであるかについても興味もたれ、今後の問題である。

付記 上述のように高圧処理後回収される炭素はブロック状であるが、これ以外に、試料表面に極めてわずかなすす状物質が認められ、またカプセル内壁には薄膜状物質が付着していることが観察された。いずれも出発試料が分解してできたガス状炭化水素が更に分解してできた炭素と思われるが、試料回収の際に薄膜状炭素も採取し、制限視野電子線回折法によって調べた。この結果図29に示すような黒鉛の単結晶のものに近い回折パターンが観察され、薄膜が黒鉛構造をもっているこ



図 29 薄膜の制限視野電子線回折像

とがわかった。

発表文献

Y. Sato, H. Ohashi and N. Setaka, Amer. Ceram. Soc. Bull. 53 261 (1974)

参考文献

- 1) R. Franklin, Proc. Roy. Soc. A209 196 (1951)
- 2) J. J. Kipling, J. N. Sherwood, P. V. Shooter and N. R. Thompson, Carbon 1 315 (1964)
- 3) J. K. Brown and W. R. Lander, Fuel 39 87 (1960)
- 4) S. Ōtani, Carbon 3 31 (1965)
- 5) K. F. Lang and M. Zander, Chem. Ber. 94 (1960)
- 6) I. C. Lewis and T. Edström, Proc. 5th Carbon Conf. Vol. 2 p. 413 (1963)
- 7) E. Fitzer and K. Müller, Ber. Deut. Keram. Ges. 48 157 (1971)
- 8) J. D. Brooks and G. H. Taylor, Carbon 4 185 (1965)
- 9) H. Honda, H. Kimura, Y. Sanada, S. Sugawara and T. Furuta, *ibid.* 8 181 (1970)

4. ダイヤモンドの合成に関する研究

4.1 単結晶の育成

ダイヤモンドの合成法として、金属触媒法^{1,2)}、爆薬の燃焼を利用した衝撃加圧³⁻⁵⁾による合成、あるいは3,000°C, 130 kb 以上の静的高温・高圧下での直接転移⁶⁾による合成などがある。極く最近では常圧付近、すなわち黒鉛の安定領域下で気相法⁷⁻⁹⁾により合成されている。この技術はまだ多くの問題点があり合成法もいまだ確立されていない。金属触媒法は単結晶を合成する確実な合成法で、大粒の単結晶ダイヤモンドが得られるなど多くの優れた利点を持っている。

ダイヤモンドは超高压下の化学反応の中で最も多方面にわたって研究されている材質であるが、合成条件と関連して、析出結晶の形態、その表面構造¹⁰⁻¹²⁾に関する報告が少なくない。この研究においては主としてニッケルを触媒として単結晶の育成を行い、その表面構造の観察を通じて、成長機構を明らかにする手掛りを得ることを主たる目的とした。

4.1.1 高圧力発生装置

ダイヤモンドの合成は一辺 20 mm の六方押しアンビル型高温・高圧装置を主として使用し、補助的に内径が 10 mmφ のベルト型装置を用いた。両高圧力発生装置とも当研究所に設置された 2,500 トンプレス、300 トンプレスの各々に付属するものである。これら装置を開発・調整し、60 kb, 2,000°C 程度の高温・高圧領域まで安定に稼動するまでに達した。

これら高圧力発生装置を開発・調整するとともに、圧力効率を高めるためアルミナ磁器の増圧板を挿入した特殊高圧セルを開発した。固体圧縮による高圧力の発生はアンビル群が圧力媒体に対して互いに密着しながら摺動して圧力媒体の体積を減じ高圧力を発生するのであるが、この場合被圧縮体のはみ出し、変形を少なくすることは一次油圧の圧力効率を高めるのに重要なことである。従

来ピストン・シリンダー型高圧力発生装置に増圧板を挿入し圧力効率を高める方法が行われている。この方式を六方押しアンビル型高圧装置に採用した。この高圧セルは立方体の4方向の側面並びに上下にアルミナ磁器の増圧板を挿入したもので、図1はその構成図である。

開発した高圧セルの圧力効率は図2に示す。曲線(1)は増圧板を挿入しない場合、曲線(2)は(26 mm)³のパイロフライイトの4方向の側面に15 mmφ×4 mm のアルミナ磁器の円板を配位した場合の特性、曲線(3)は4方向の側面に15 mmφ×4 mm, 上下に12 mmφ×3 mm の円板を配位した場合の特性である。この高圧セルの開発はアンビルの破損を著しく軽減することができ、またダイヤモンド単結晶の育成の研究を進展するのに貢献した。

六方押しアンビル型高温・高圧装置を用いたときの代表的なサンプル構成は図1に示す通りで、中央の試料部は実験の目的に応じて多少変化した。ダイヤモンドを合成する場合、原料黒鉛及び触媒金属に直接電流を通じて加熱する直熱方式と、ヒーターを用いて加熱する傍熱方式とがある。図1(a)は直熱方式、(b)は傍熱式のサンプル構成である。この立方体の構成物を先端が一辺 20 mm の正方形のタングステンカーバイト製アンビル6個を同期させながら油圧により中心方向へ進ませ圧縮し高圧を発生させる。

圧力補正は Bi, Ba の電気抵抗の圧力変化から 25.5 kb, 55 kb の相転移点を求めた。温度測定は Pt-Pt 13% Rh 熱電対により行ったが、熱起電力の圧力依存性についての補正は行っていない。

4.1.2 育成方法

本研究では最も良く研究されている Ni—C¹¹⁾系を主体としダイヤモンドの育成を行った。黒鉛とニッケル系から成る反応系を共融点以上でダイヤモンドの安定領域内のある温度、圧力を保持

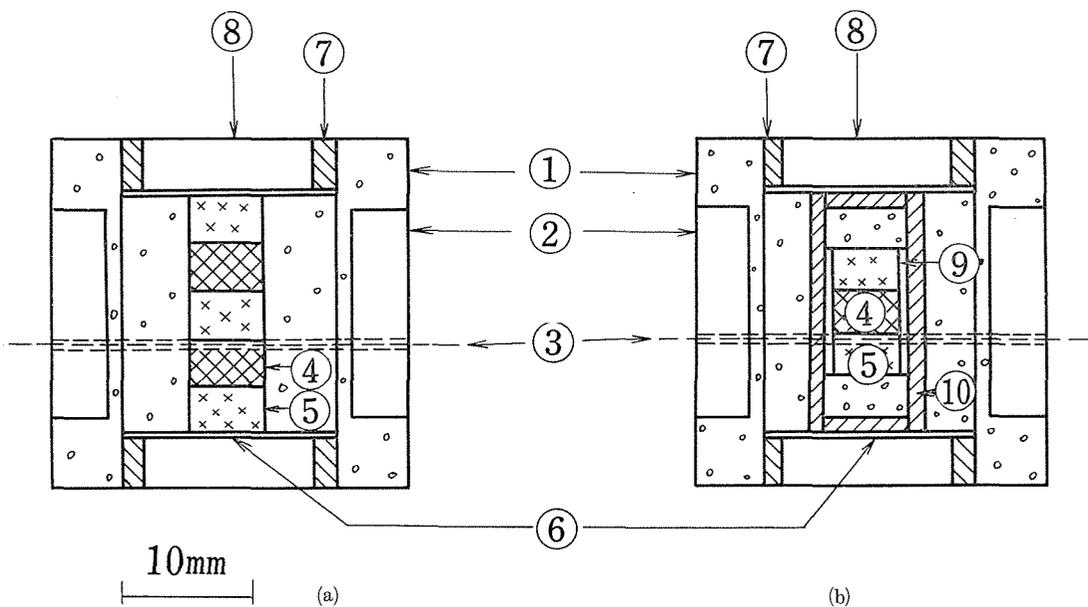


図1 六方押しアンビル型高圧装置用の高圧セル内の構成

(a) 直熱式 (b) 傍熱式

- ① パイロフィライト立方体 26φ, ② アルミナ円板 15φ×4ℓ, ③ 熱電対 Pt-Pt13Rh 0.5φ in 1.2φ アルミナチューブ, ④ 触媒用金属棒 5φ×3ℓ, ⑤ 分光分析用黒鉛 5φ×3.5ℓ, ⑥ モリブデン板 1.5φ×0.2t, ⑦ スチール環 15φ×12φ×3.8ℓ, ⑧ アルミナ又はパイロフィライト円板 12φ×3.8ℓ, ⑨ 絶縁スリーブ 6φ×5φ×10ℓ, ⑩ カーボン管 8φ×6φ×18ℓ.

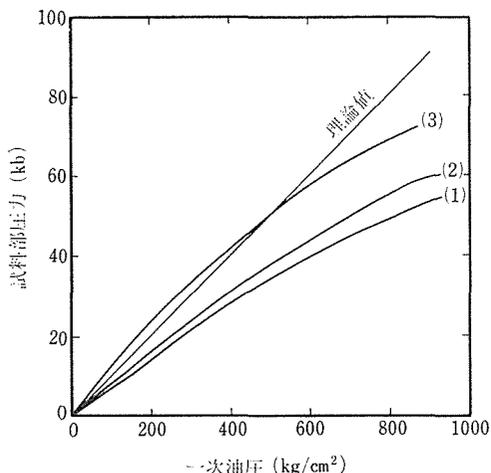


図2 一次油圧と試料内部の圧力の関係

- (1) 増圧板なし, (2) 側面のみ増圧板使用, (3) 6面全部に増圧板使用.

すると1分以内の非常に短時間でダイヤモンドが晶出する. この場合は金属膜成長の機構で100μm程度の厚味の金属層が黒鉛中を進行し, その部分の黒鉛がダイヤモンドに変換され, 金属内部に結

晶が晶出することがない. 図3はこの金属膜成長で育成した試料で, 金属に接触した所から黒鉛はダイヤモンドに変換し, 時間の経過とともに黒鉛の内部に広がっている. 膜成長は変換速度が速いため, 骸晶を作りやすく, 小結晶の集合体で, 粒間は触媒金属で埋られている.

直熱方式でダイヤモンドを合成する場合(図4(a)), 温度圧力を一定に保持すると膜成長でダイヤモンドが晶出するが, (図4(b))ここで加熱電源の電力を一定に保持すると, 晶出した結晶は熔融金属中に急激に再溶解し, 低温部で再結晶する. 図4(c)はこの関係を模式的に図示したものである. 前にダイヤモンドが晶出した部分に金属が侵入するため中心軸方向に金属が集中して伸び, ここに加熱電流が集中的に流れ, その外周囲はより低温となり, この部分で結晶が再析出する. この析出結晶は半径方向の温度差が駆動力となり, すなわち温度差法で成長したものと考えられる. 以下本文で温度差法で合成した結晶とはこの再溶解再析出させて育成したダイヤモンドのことである.

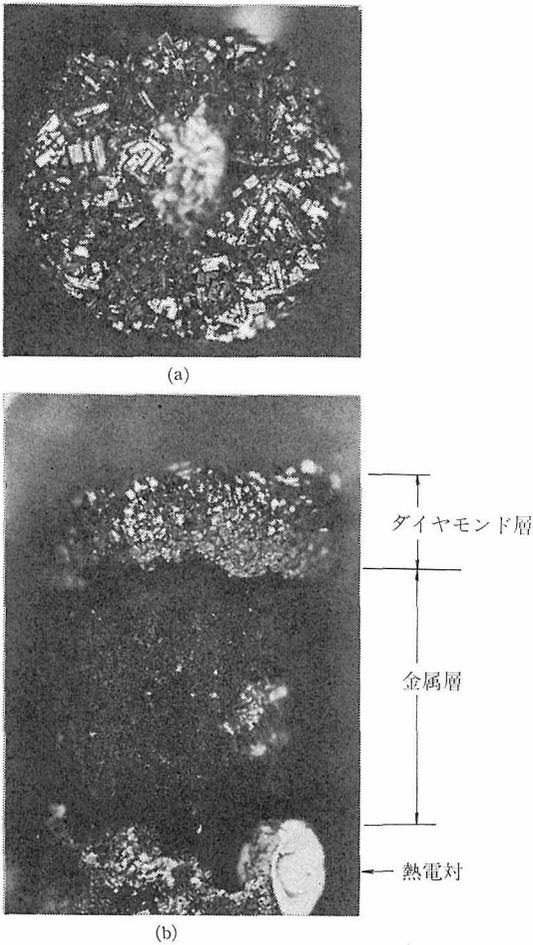


図3 金属膜成長法で晶出したダイヤモンドと触媒金属との関係 (a) 上部 (b) 側面 (×11)

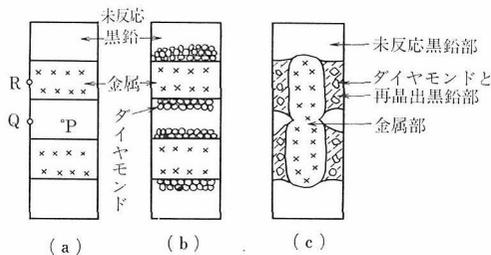


図4 ダイヤモンドの生成状態 (温度差法) (a) 加圧前 (b) 5分後 (c) 1時間後

合成したダイヤモンドの大部分は0.1~1mm程度の粒径でその色調は合成条件により黒色から黄色に及ぶ各種の色調を呈する。育成した結晶のマクロな形態は Bovenkerk⁹⁾ 等の報告と同様、高温で育成した結晶の基本的な成長面は{111}面であり、低温では{100}面、その中間では両者が共存する。まれに{110}面が発達した結晶が晶出することもある。

4.1.3 表面構造の観察^{13,14)}

低い温度の育成条件で晶出するダイヤモンドは{100}面を基本的な成長面とした結晶で、その面には渦巻成長模様が発達している場合が多い。このことは Tolansky, Sungawa¹⁰⁾ 等によっても指摘されている。図5はNi触媒, 60kb, 1,400°C, 20min, 直熱式, 温度差法で育成した。ほぼ立方体に近い結晶の(100)面上に見られる渦巻成長層である。図6は前述の条件で育成したダイヤモンドの(100)面, (111)面の表面を展開したものである。(100)面には<110>方向に伸びた成長層の前線が観察され、これが基本的な成長面であることを示している。(111)面は稜を共有する三つの(100)面の積重なりでできたもので、(111)面はその面独自の成長層の発達によって作られたものでないことがこの写真から明らかである。深い溝を持つ粗い面はそれを示唆するものであろう。



<100>方向 100μm

図5 温度差法で育成した六面体結晶の表面模様 (ニッケル触媒)

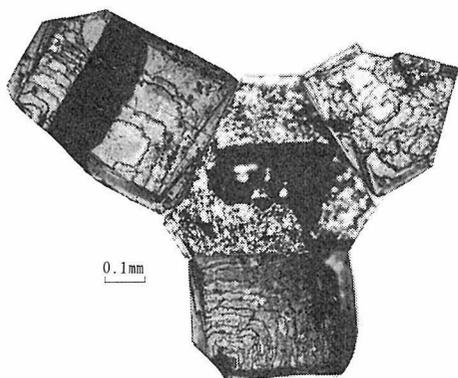
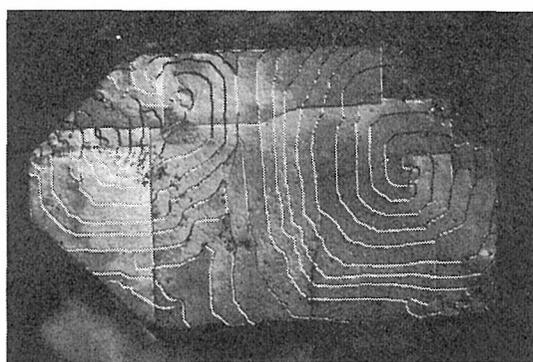


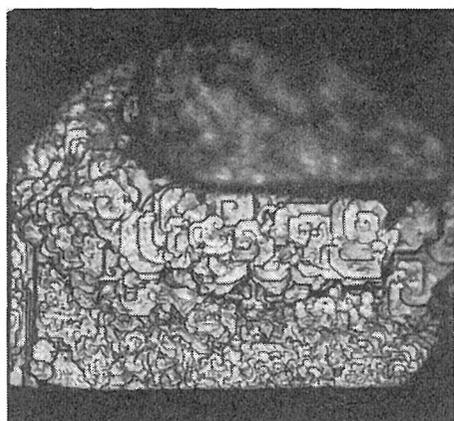
図 6 六面体・八面体聚形結晶の展開写真



$\langle 110 \rangle$ 方向

100 μm

図 7 膜成長法で育成した六面体・八面体聚形結晶の (100) 面の表面模様 (ニッケル触媒)



$\langle 110 \rangle$ 方向

100 μm

図 8 膜成長法で育成した六面体・八面体聚形結晶の (100) 面の表面模様 (コバルト触媒)

図 7 は膜成長で育成した八面体・六面体聚形ダイヤモンドの (100) 面に見られる渦巻成長である。(Ni 触媒, 58 kb, 1,450°C, 10 min, 傍熱型). その表面には複数の渦巻成長の中心が観察され, また表面が直線によって分割され, 継ぎはぎ模様を示している. この表面構造は膜成長で晶出した結晶の (100) 面の特徴である. 膜成長の場合多数の結晶が密集して晶出するため冷却時に相互に強い応力を受けその結果, $\langle 110 \rangle$ 方向にいくつかの crack が発生したものと考えられる. 図 8 は触媒金属としてコバルトを用いて育成した八面・六面体聚形ダイヤモンドの (100) 面である.(65 kb, 1,500°C, 30 min 直熱式, 膜成長). その面には無数の渦巻成長の中心が観察される. これに反して温度差法によって合成された結晶の渦巻成長は一本の中心から成長している場合が多い. 温度差法で育成した結晶は熔融金属中に黒鉛とともに析出するため強い応力も受けず, また成長速度も膜成長条件よりはるかに小さいことが原因しているためと考えられる. なお, (100) 面を形成する稜の方向は六面体結晶では $\langle 100 \rangle$ 方向に, 六面体・八面体聚形結晶では $\langle 110 \rangle$ 方向になるが, 渦巻成長の主要な成長前線の方向は常に $\langle 110 \rangle$ 方向である.

合成条件が 1,500°C 以上になると $\{111\}$ 面が基本的な成長面となり, 天然ダイヤモンドと類似した表面構造を示すようになる. その表面構造は温度差法, 膜成長法で育成した結晶とで多少異なる. 図 9 は温度差法で育成した正八面体に近い結晶の (111) 面である (Ni 触媒, 60 kb, 1,500°C, 2hr). 図 10 は膜成長法で育成した八面体・六面体聚形結晶の (111) 面である (Ni 触媒, 60kb, 1,500°C, 8 min). これら両写真を比較して, 温度差法では比較的平滑な表面を持った結晶が晶出する. これに反して膜成長では $\langle 110 \rangle$ 方向に伸びた骨格ができたまま内部が埋め残された結晶が多く認められる. この構造は結晶成長が急速に行われ, また炭素が均一に供給されなかったことを示唆するものであろう.

人工ダイヤモンドには $\{110\}$ 面の発達極めて稀であるが, この研究において発達した $\{110\}$ 面で構成された結晶を得ることができた. 図 11 はニクロム-シリコン系の金属を触媒として育成した

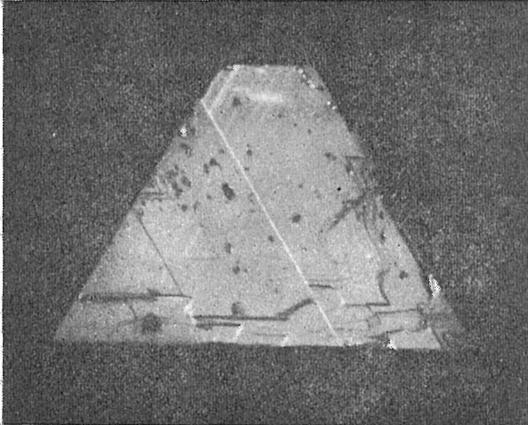


図9 温度差法によって合成した八面体ダイヤモンドの(111)面の表面模様

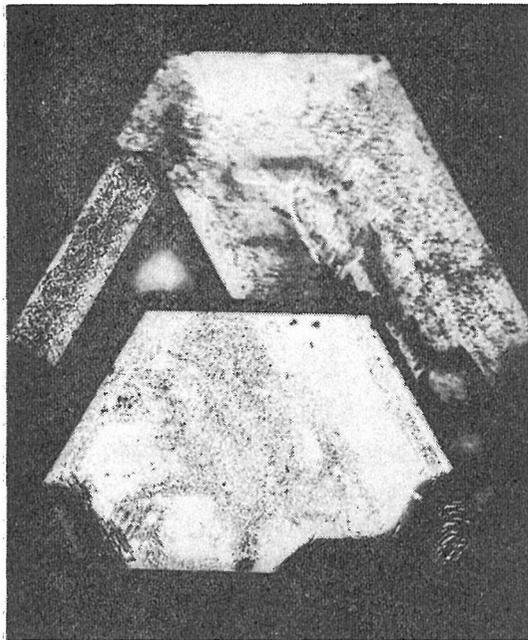


図10 膜成長法で育成した六面体・八面体聚形ダイヤモンドの(111)面の表面構造

結晶の(110)面である(56 kb, 1,450°C, 70 min, 直熱式, 温度差法). その面は平滑で直線的な条痕が発達している.

GE社で育成しているダイヤモンドの表面構造は一般に珊瑚の枝状の模様を示す. この実験にお

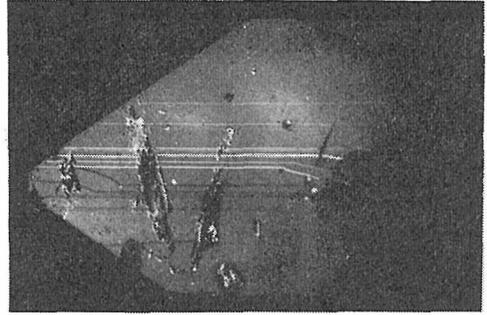


図11 (110)結晶の表面模様(ニクロム・シリコン触媒)

いてはそれと類似する表面構造を持つ結晶は再現性よく合成することはできなかった. その育成条件については不明であり, 今後の課題である.

参考文献

- 1) H. P. Bovenkerk et al; Nature 184 1094 (1959)
- 2) F. P. Bundy; Nature 176 51 (1955)
- 3) B. J. Alder and R. H. Christian; Phys. Rev. Letters 7 367 (1961)
- 4) P. S. De Carli and J. C. Jamieson; Science 133 1821 (1961)
- 5) M. N. Pavlovskii; Soviet. Phys. Solid State 13 3 741 (1971)
- 6) F. P. Bundy; J. Chem. Phys. 38 631 (1963)
- 7) B. V. Deryaguin et al; J. Crystal Growth 2 380 (1968)
- 8) B. V. Deryagin; Soviet Phys. Doklady 15 1 58 (1971)
- 9) J. C. Angus, H. A. Will and W. S. Stanko; J. Appl. Phys. 39 6 2915 (1968)
- 10) H. P. Bovenkerk; Am. Mineral 46 952 (1961)
- 11) S. Tolansky and I. Sunagawa; Nature 184 1526 (1959), Nature 185 203 (1959)
- 12) H. M. Strong and R. E. Hanneman; J. Phys. Chem. 46 9 3668 (1967)
- 13) 山岡信夫, 大橋晴夫, 福長脩; 昭和47年10月 高圧討論会口頭発表
- 14) 山岡信夫, 小松啓; 昭和47年10月 人工鉱物討論会口頭発表

4.2 高温・高圧力下におけるエッチング

エッチングは転位の挙動を探求する主要な手段

であるが、その過程は結晶成長と逆現象で、エッチピットの生成過程を考察することは結晶成長過程の手掛りを得る有効な手段でもある。この研究においてはトライゴンに焦点を合せて研究を行った。

トライゴンと呼ばれる模様は天然ダイヤモンドの{111}面上に普遍的に観察される三角形のへこみで、八面体結晶の三角形とは逆方位を示す。このトライゴンの成因に関して、結晶が成長する際の埋め残し部分であるとする Tolansky^{4,2)} の成長説と、転位等の欠陥を起点とした腐食孔と考える Frank, Lang 等³⁻⁶⁾ の溶解説との間に多く

の論争がなされ、エッチング実験、その形態的解析⁷⁻⁹⁾、Lang 法による結晶中の転位とトライゴンとの相関について多くの研究がなされている。

天然ダイヤモンドは地下深部で晶出して以来、地表に現われるまで高压下の条件で熱的、力学的、あるいは化学的な様々な影響下にあったと考えられる。しかるに従来のエッチングに関する研究は主として常圧下で行われ、高温・高压下でのエッチングに関する研究はほとんど行われていない。この研究では天然・人工ダイヤモンドを高温・高压下で水熱、酸素エッチングを行い、その表面微細構造を追跡しトライゴンの成因について検

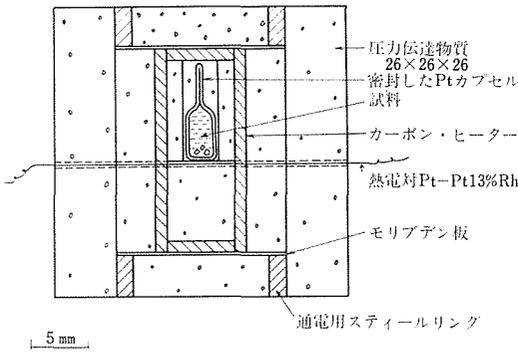


図 12 高压セル内の構成

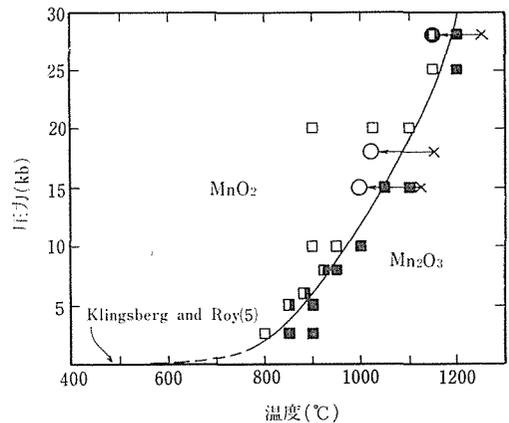


図 13 Mn-O 系状態図

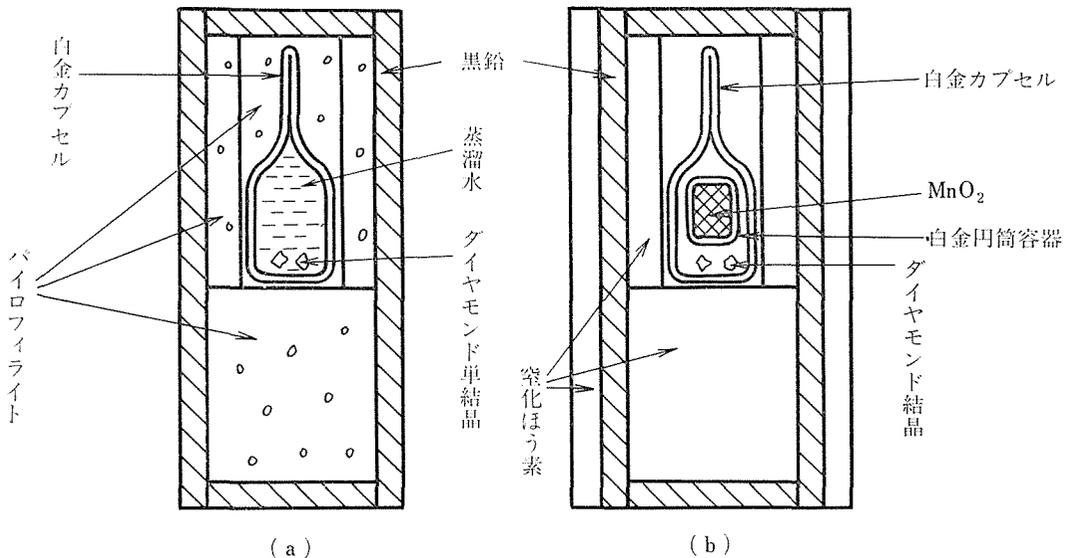
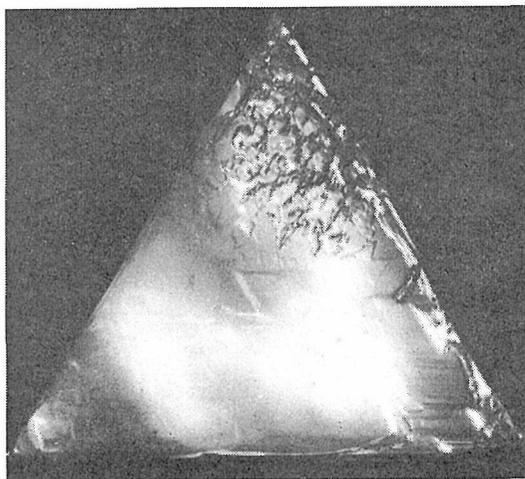


図 14 ダイヤモンド・エッチングの試料の構成 (a) 水熱エッチング (b) 酸素エッチング

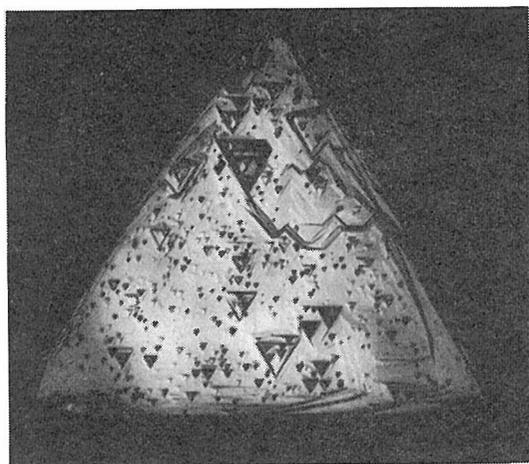
討を行った。

4.2.1 エッチング方法

エッチングに用いた高温・高圧装置は一辺 20 mmの六方押アルビル装置である。高圧セル内の構成は図12に示す。水熱エッチングは白金カプセル中にダイヤモンド結晶と蒸溜水を入れ完全に密封した後、高圧セル内に装てんした。他方、酸素エッチングの場合は酸素発生源として MnO_2 を用い、その熱分解によって放出する酸素によってエッチングを行った。 MnO_2 の分解温度は圧力



(a)



(b)

図 15 天然の八面体ダイヤモンドの(111)面の表面模様 (a) 処理前 (b) 水熱処理後

の関数でその関係を図13¹⁰⁾に示す。その高圧セル内の構成は図14に示す通り、内部のカプセルには MnO_2 粉末を入れ(密封しない)、外部カプセルには結晶を入れ密封した後、高圧セル内に装てんした。この酸素エッチングで特に留意した点は結晶水を持つ圧力媒体を用いると、高温で脱水分解して生成する水素がカプセル内に浸透し水を生成するので、圧力媒体として窒化硼素を用いたことである。

本実験に用いた人工・天然ダイヤモンドは以下に示す通りである。

- ・天然ダイヤモンド；一辺 1~2 mm の無色透明の八面体結晶で溶解作用を余り受けておらず、比較的平坦な表面を持ったものを選定した。
- ・人工ダイヤモンド；一辺 0.3~0.5 mm で透明淡黄色の色調を呈する六面体・八面体の聚形を持つ結晶で、その表面は樹枝状模様を示す。

4.2.2 エッチング像の観察

天然の八面体結晶を 50 kb, 1, 350°C の条件で 5 分間水熱エッチングを行うと、結晶の正八面体の正三角形とは逆方位を示す(60°回転した)小さな正三角形の穴、いわゆるトライゴンが無数に出現する。図 15(a)は処理前の(111)面、(b)はそれに対応する処理後(111)面を示す。図 16は図 15(b)を拡大したものであるが、数 μm 程度の小さな F 型及び P 型トライゴンが生じており、そのうちのいくつかは更に大きなトライゴン中に含まれている。この表面構造は天然ダイヤモンドの(111)面に一般にみられるトライゴンと非常に類

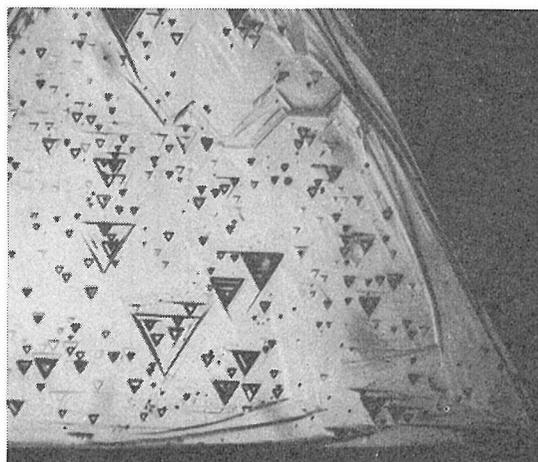


図 16 水熱処理後の表面模様 (図15(b)の拡大写真)

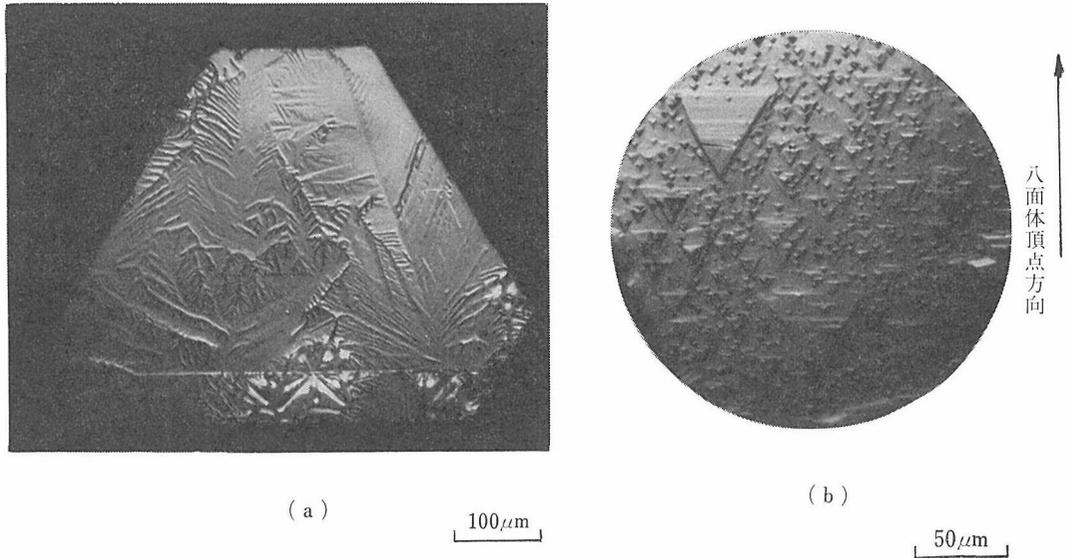


図 17 人工ダイヤモンドの (111) 面の表面模様 (a) 処理前 (b) 水熱処理後

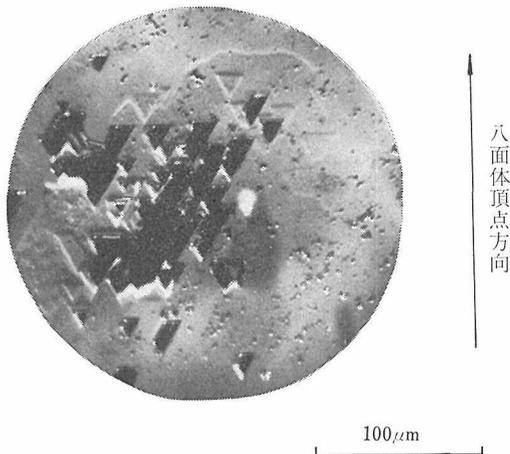


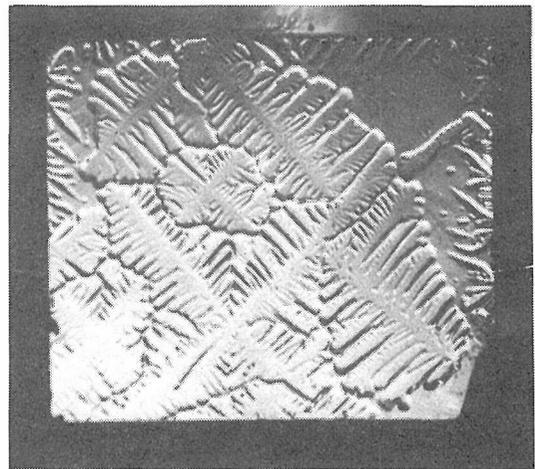
図 18 人工ダイヤモンド (111) 面の水熱処理後の表面模様

似している。

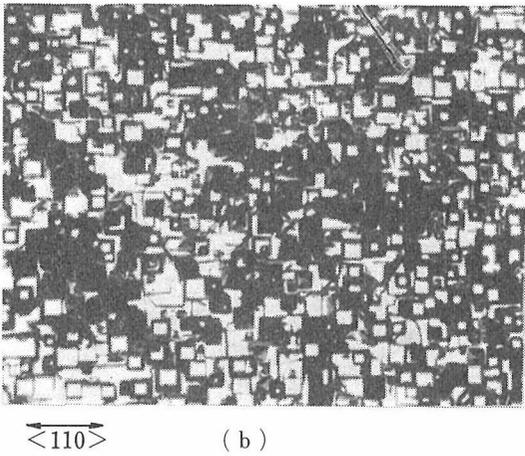
樹枝状模様を示す人工ダイヤモンドを 40 kb, 1, 200°C で 30 分間水熱処理を行うと, 天然ダイヤモンドの場合と同様に, 数 μm 程度の大きさの小さなトライゴンが無数に出現する. 図17は処理前の (111) 面とそれに対応する処理後の表面構造である. また処理温度をわずかに下げて 45kb, 1, 150°C, 60 分間水熱処理すると, 一見トライゴンが集積してできたような深い溝が形成される (図18). 処理温度を上げ, 45 kb, 1, 430°C, 60 分間水熱処理すると, トライゴンは大きく発達し数

十 μm の大きさとなり, また八面体の稜に接した部分は溶解作用によって曲面を持った (hkl) 面が現われる. 天然・人工ダイヤモンドともに高温高圧下の水によってトライゴンが形成されることが明らかとなった. その微細表面構造は処理温度, 圧力によって異なり, 特に温度に対して敏感である.

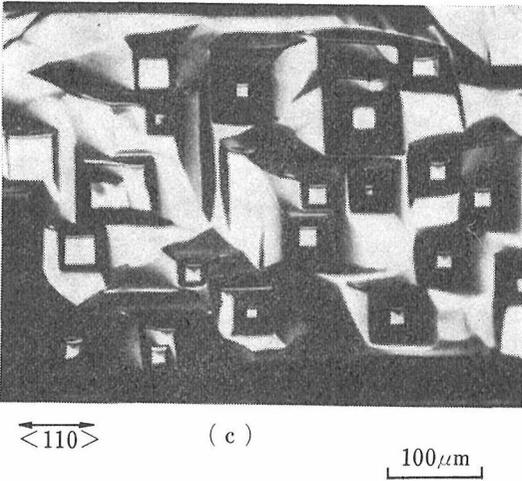
人工ダイヤモンドの {100} 面も水熱によってエッチングを受けるが, この場合は [110] 方向に平行な edge を持った正方形のエッチピットが出



(a)



(b)



(c)

図 19 人工ダイヤモンド (100) 面の表面模様
(a) 水熱処理前 (b) 水熱処理後 (40 kb, 1, 200°C, 30 min) (c) 水熱処理 (45 kb, 1, 200°C, 60 min)

現する。図 19(b) は 40 kb, 1, 200°C で 30 分間処理後の (100) 面, (c) は 45 kb, 1, 430°C, 60 分間処理後の (100) 面を示すが, (b) では数 μm 程度のエッチピットが無数に出現しているのに反し, (c) では数個のピットが大きく発達している。

高温・高圧下の酸素でエッチングした表面構造は水熱エッチング図形と著しい相違がある。天然・人工ダイヤモンドを 50 kb, 1, 350°C で 5 分間酸素エッチングを行うと, いずれも図 20 に示すよう

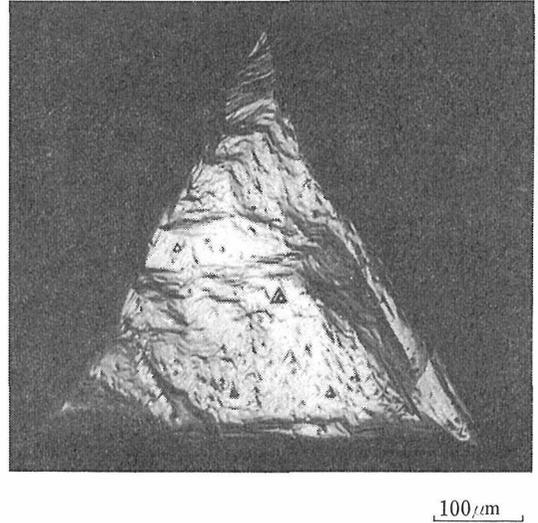


図 20 天然八面体ダイヤモンドの酸素処理後の表面模様

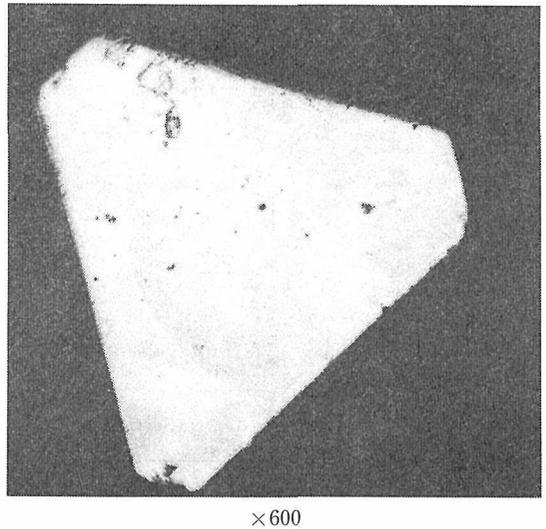


図 21 水熱処理より化学研磨した (111) 面

に (111) 面は荒れはてて波打ち, 結晶の外形の三角形と同方位を持つ正三角形のエッチピットが出現する。すなわち正三角形のピットはいわゆるトライゴンではなくトライゴンに対し 60° 回転しており, このピットは天然・人工ダイヤモンドとともに認められた。このように水熱エッチングと酸素エッチングで生ずるエッチピットの方が異なる事実は興味深く, ダイヤモンドに対する水熱及び酸素の反応を考える上で重要な事実を提供するものであろう。

この研究の結果からほとんどのトライゴンは溶解作用によって出現したものと推論され、しかも高温・高圧下の水によるエッチング作用を受けたものと考えられる。

高温・高圧下の水熱処理方法は樹枝状模様を持つ人工ダイヤモンドの化学研摩法として有効であり、その最適条件は20kb, 1,000°C付近にあることがわかった。図21は24時間処理を行った(111)面で、樹枝状の表面模様は完全に消失し、極めて平坦な面が得られている。

参考文献

- 1) M. Omar, N. S. Pandya and S. Tolansky; Proc. Roy. Soc. A225 33 (1954)
- 2) A. R. Patel and S. Tolansky; Proc. Roy. Soc. A243 35 (1957)
- 3) F. C. Frank and K. E. Puttick; Phil. Mag. 3 1273 (1958)
- 4) F. C. Frank and A. R. Lang; Phil. Mag. 4 383 (1959)
- 5) T. Evans and D. H. Sautev; Phil. Mag. 6 429 (1961)
- 6) A. R. Lang; Proc. Roy. Soc. A278 234 (1964)
- 7) A. R. Patel and T. C. Ratel; Mat. Res. Bull. 5 1039 (1970)
- 8) S. Ramanathan and A. R. Patel; Phil. Mag 7 1305 (1962)
- 9) S. Ramanathan and A. R. Ratel; Physica 30 2003 (1964)
- 10) O. Fukunaga et al; Mat. Res. Bull. 4 315 (1969)

4.3 炭酸塩を出発物質とする合成

黒鉛及びダイヤモンドの結晶は熱力学的安定領域において容易に合成できない。黒鉛はピッチを2,000°C以上の温度で熱処理する必要がある、一方ダイヤモンドは静的な高温・高圧下で直接転移するためには130 kb, 3,000°C以上の高温・高圧力を必要とする。この直接転移において、Wentorf¹⁾は種々な形態の炭素や有機化合物を出発物質として用い、ダイヤモンドの生成について検討し、出発物質の構造が重要な因子となることを認めている。また Petrof²⁾はカルサイトと、鉄オリビンあるいはイルメナイトを出発物質として高温・高圧下でダイヤモンドを晶出し得たと報告している。

この研究においては炭酸塩を出発物質としたダイヤモンドの合成を目的とし、その基礎資料を得る予備的な研究を行った。研究を段階的に進展させるため、まず黒鉛の結晶の合成から着手した。

4.3.1 黒鉛薄膜の合成

この合成法は高温・高圧下で炭酸塩を分解し、生成した酸化炭素を還元して炭素の結晶を析出させる方法である。この合成で特に留意した点は還元剤として用いる水素の制御、並びに所望する合成温度で試料が溶融する組成を選定することである。図22はピストンシリンダー型高温・高圧力発生装置、高圧セル内の構成を示す。還元剤は圧力媒体となるタルク、パイロファイライト、あるいはカオリナイト等の含水化合物が高温・高圧下で熱分解して放出する水蒸気が発熱体と反応して発生する水素を利用することを考えた。

試料の組成は合成温度条件に従って表1に示す各組成を選定し実験を行った。合成条件GE-1, GE-2, GE-3では試料は溶融状態となり、黒鉛の結晶が白金壁に膜状に晶出する。これに対して試料が溶融状態とならない合成条件GE-4の場

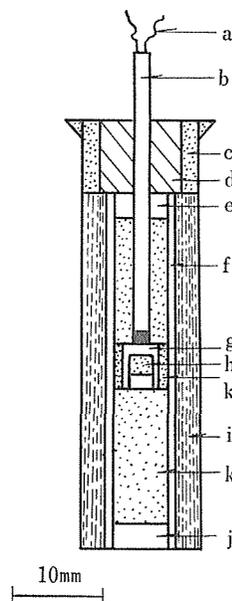


図22 ピストンシリンダー型高圧セル内の構成

- a. 熱電対 b. アルミナ管 c. パイロファイライトワッシャー d. 焼入れ鋼プラグ e. セメント f. 黒鉛ヒーター g. 試料カプセル h. 試料 i. タルク j. 黒鉛プラグ k. パイロファイライト k'. ベントナイト

表1 合成条件

Run No.	圧力 (kb)	温度 (°C)	反応時間 (day)	カプセル	圧力媒体 K_i K K'			試料
GE-1	20	1,000	1	Pt	talc	glass	talc	$2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{SiO}_2$
GE-2	20	850	10	Pt	talc	glass	glass	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$
GE-3	20	600	7	Pt	talc	パイロファイ ライト	ベント ナイト	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$
GE-4	20	1,000	1	Pt	talc	glass	glass	$\text{CaCO}_3 + \text{MgO} + \text{SiO}_2$
M1	20	1,000	1	Pt	talc	glass	glass	$2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{SiO}_2 + \text{Pt}$ ハク
M2	20	1,000	2	Pt	talc	glass	glass	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{natural graphite}$
M3	20	1,000	2	Pt	talc	glass	glass	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{natural graphite} + \text{PtO}_2$
GE-5	20	700	1	Pt	talc	パイロファイ ライト	ベント ナイト	$\text{N}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Diamond}$
GE-6	25	500	4	Pt	talc	パイロファイ ライト	ベント ナイト	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Diamond}$
GE-9	20	900	4	Pt	talc	パイロファイ ライト	ベント ナイト	$2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{SiO}_2 + \text{Diamond}$



図23 白金カプセルの内壁に晶出した黒鉛結晶の薄膜の電子回折像

合、系全体が黒ずみ、炭素の析出は試料部全体に起ってしまう。図23は合成条件 GE-1 で白金カプセル上に析出した薄膜の電子回折像である。その回折像は六方晶を示す規則正しい図形を示し、またそのデバイシェラー写真では101, 004, 110, 112, が認められこの析出した結晶は良質の結晶であることが明らかとなった。この膜は容易に劈開することが可能である。図24は表面並びに劈開面の顕微鏡写真で、その表面模様はそれが析出した白金カプセルの表面模様と酷似している。図25は合成条件 GE-3 で合成した薄膜の電子回折像で、その回折像はリング状を示し、合成条件の温度が低下するとともに結晶粒径は微細化することを物語っている。炭酸塩を出発物質として、20

kb, 600°C の比較的低温度で黒鉛結晶の析出が可能なることを見出した。

4.3.2 黒鉛の析出機構

黒鉛の析出機構を明確にするため、二～三のモデル実験を行い、その過程を追跡調査した。Na₂SiO₃ と天然黒鉛単結晶を白金カプセル中に封入し、M-2 の条件で実験を行い、高圧下での熔融塩に対する炭素の溶解度を調べた。Na₂SiO₃ は Na₂CO₃ と SiO₂ と 1:1 に混合し固相反応により合成したものである。この実験において、白金カプセルの内壁に炭素の析出は観察されず、また Na₂SiO₃ は無色透明であり、炭素は熔融塩中に溶解しないことが明らかとなった。

次に白金カプセル内で酸化反応、還元反応が行われるように Na₂SiO₃, 黒鉛単結晶, PtO₂ を封入し M-3 の条件で実験を行い炭素の析出状態を調べた。この実験において、白金カプセルの内壁に黒鉛が析出する。それは先の炭酸塩を出発物質として合成した際に得た黒鉛と同様な外観を持ったものである。この実験において、外部からの水素の拡散を遮断した場合、白金カプセルの内壁に黒鉛の析出は認められない。また白金カプセル中に炭酸塩と白金箔とを封入しておくと、白金カプセルの内壁、並びに箔の表面に黒鉛が析出する。

この一連のモデル実験から、出発物質中に封入した黒鉛は PtO₂ の分解によって発生した酸素と反応、炭素の酸化物を形成、Na₂SiO₃ の熔融塩中を移動して白金カプセルの内壁表面に達し、その

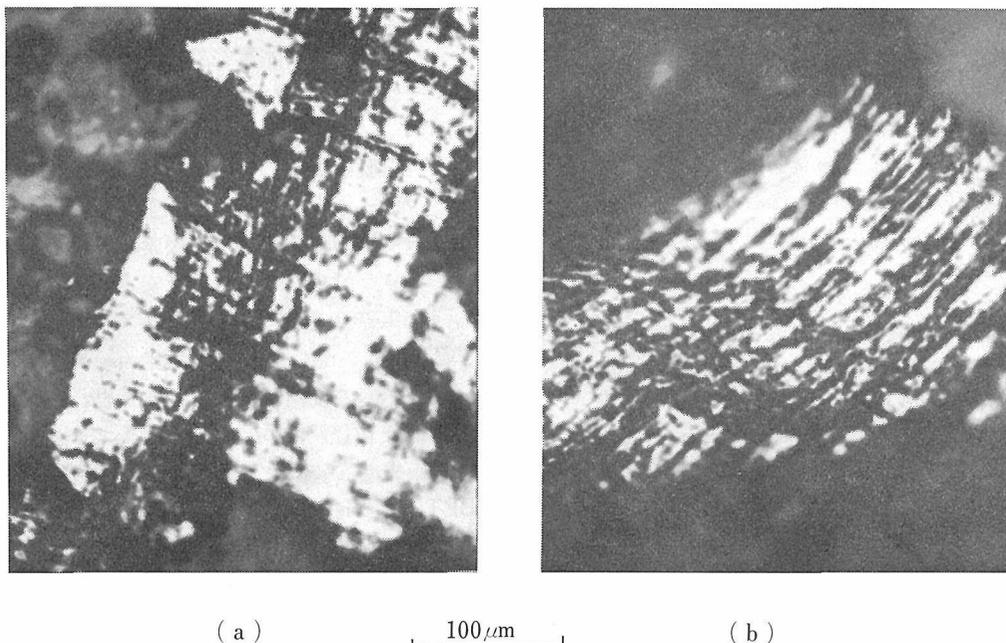


図 24 白金カプセル表面に析出した黒鉛結晶, (a)表面, (b)劈開面の顕微鏡写真

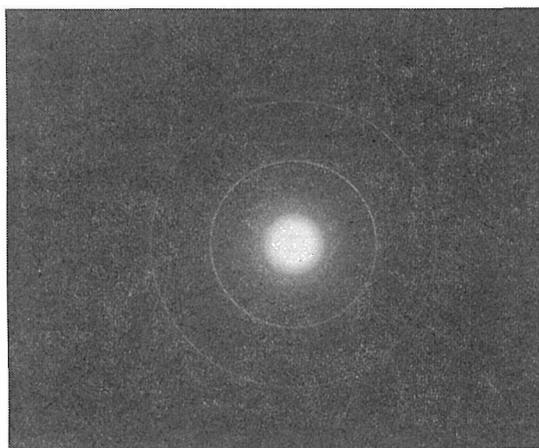


図 25 黒鉛薄膜の電子回折像

表面で外部から白金壁を通して拡散された水素と反応し、黒鉛が晶出するものと推論される。更に炭酸塩を出発原料とする合成方法において、析出する黒鉛は炭素の酸化物の形で移動することが、このモデル実験から類推される。また内封した白金箔表面にも黒鉛が析出することは、その表面は核が発生しやすい位置であり、水素が熔融塩中にも拡散していることを示唆するものであろう。

この合成法を発展させる目的で、ダイヤモンド

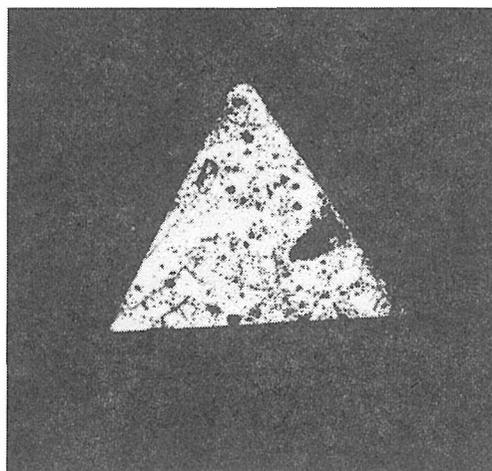


図 26 ダイヤモンド表面に晶出した黒鉛結晶

単結晶と炭酸塩を封入し、その表面に黒鉛を析出する液相ヘテロエピタキシャル成長を試みた。基体として用いた結晶は GE 社製の粒径 0.5 mm の樹枝状模様を持つ人工結晶で、これを高温・高圧下で水熱処理した (111) 面 (図 21) を用い、GE-5, GE-6, GE-9 の合成条件で育成を行った。いずれの場合も図 26 に見られるような平滑な面を持った黒鉛結晶の析出が観察され、この合成法で

黒鉛結晶のヘテロエピタキシャル成長が可能なることを認めた。

現在の実験の領域は黒鉛安定領域であるので当然黒鉛結晶が析出するのであるが、ダイヤモンド安定領域下でダイヤモンドを合成することが今後の課題である。現在のところまだダイヤモンドを合成するまでに至っていない。

参考文献

- 1) R. H. Wentorf, J. Phys. Chem. 69 3063 (1965)
- 2) V. S. Petrov, "Crystal Growth" Edited by N. N. Shel'tal Vol. 7, 105 (1959)

4.4 表面状態に関する研究

ダイヤモンドの表面に関する研究は、ダイヤモンドが共有性結合をもつ代表的物質であることからの化学結合論的興味と、結晶成長、焼結、半導体物性への応用の基礎となる点で重要であると思われる。現在までの研究は酸素、水素吸着を気相の圧力変化、重量変化等を測定するいわば古典的方法と^{1,2)}、化学反応を用いたり、IR, ESR, LEED, XPS 等の方法により構造を解明しようとする研究がなされているが³⁻⁷⁾、いまだ充分だとは思われない。特に表面上での物質移動の原子論的な機構についてはほとんど分っていないと言ってよい。本研究は(前述の応用の目的で)この点を明らかに

するための予備的研究として開始した⁸⁾。

方法は、酸素、水素等の異種元素を化学吸着させ、一定速度で昇温し、脱離する気体を分析し(EGA)、吸着状態、吸着のエネルギー等を推察する昇温脱離法である。異種元素を使う理由は次のことによる。(1)直接炭素原子の動きを調べるのは装置上その他難しい。(2)炭素の酸化物、水素化物、ハロゲン化物等は常温で安定な気体分子を作る。(3)実際の成長時、たとえばメタン等を用いるCVDにおいて、あるいは酸素エッチ等においても異種元素の役割は重要であると思われる。

試料は粒径約0.5 μ の天然ダイヤモンドを、フッ化水素酸、硫酸、蒸留水で順次洗って用いた。BET法(N₂)による表面積は30m²/gであった。EGAに用いた装置は図27のごとく、真空熱天秤に四極子型質量分析計を取付けたものである。酸素及び水素処理のやり方は次のように行った。2 $\times 10^{-6}$ Torrの真空下で980 $^{\circ}$ C、30分間の脱ガス後、10⁻²~10Torrの酸素圧下、300~500 $^{\circ}$ Cに約1時間、あるいは10⁻²~2Torrの水素中、700~900 $^{\circ}$ Cに1~3時間加熱する。次に真空引きし、放冷後室温から960 $^{\circ}$ Cまで主として20 $^{\circ}$ C/min.でTG~EGAを行った。結果の一例を図28, 29に示す。以上の処理では結果に大きな差はなかった。図のMass Peak Heightは質量分

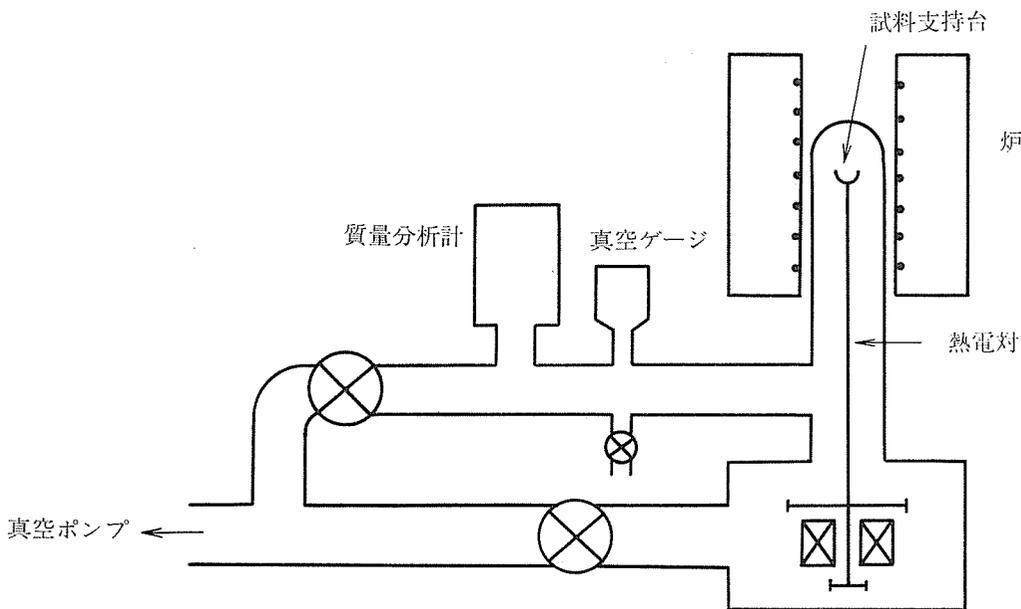


図 27 TG-EGA 装置

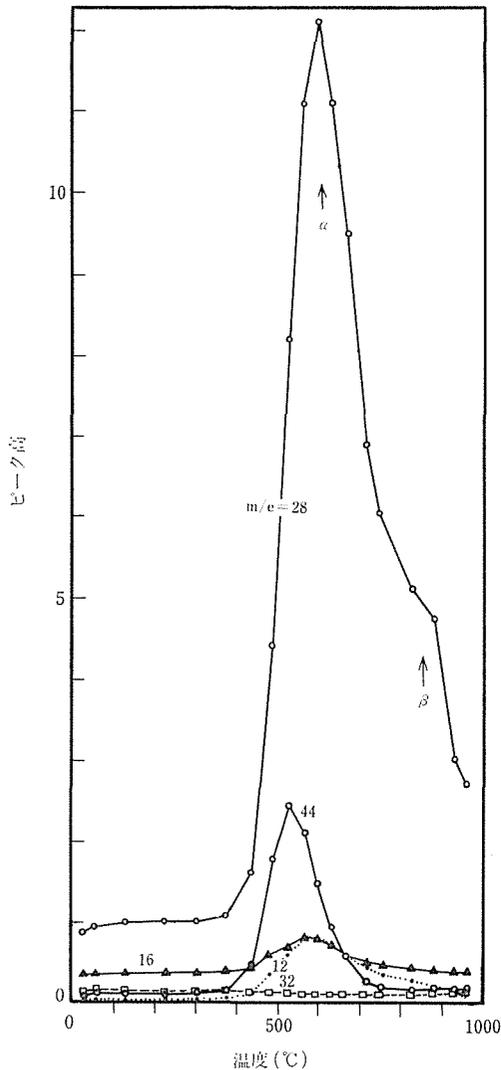


図 28 2×10^{-2} Torr O_2 , $400^\circ C$ にて 1 時間酸化したダイヤモンド粉末の EGA 曲線

析計の感度を補正していないので、真の放出量を示すものではない。比較のため、分光分析用グラファイト（日本カーボン製、BET (N_2) 比表面積 $11m^2/g$) を酸素処理したものの結果を図 30 に示す。これらの図で、 $m/e=2, 28, 44$ はそれぞれ、 H_2, CO, CO_2 に相当するが、 $m/e=28$ の初期値は N_2 と炭化水素の分も加わっている。

更に改良された装置での実験結果から次のような知見が得られた。ダイヤモンドの表面は酸素若しくは空気にさらすことにより酸素を化学吸着す

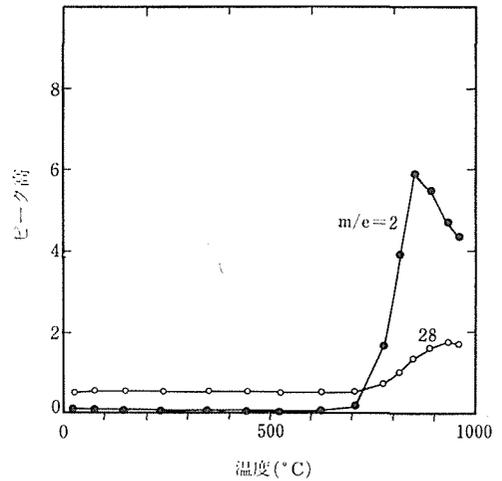


図 29 2.5×10^{-2} Torr H_2 , $700^\circ C$ にて 1 時間水素化したダイヤモンド粉末の EGA 曲線

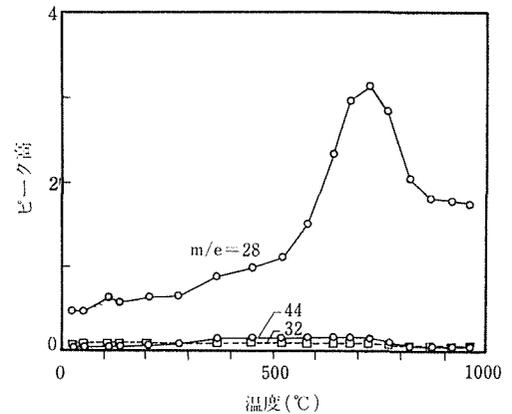


図 30 10 Torr O_2 , $410^\circ C$ にて 1 時間酸化したグラファイト粉末の EGA 曲線

る。化学吸着された酸素は加熱により CO, CO_2 の形で脱離する。但し CO と CO_2 がどの位の割合で直接表面から飛び出すかは粉末を使っているのでわからない。酸素は大きく分けて二つの吸着状態をもち（図 28 の α, β ）、更に α はいくつかの吸着状態からなっている。500°C 以下の温度で酸素処理した場合は、その温度より低温で脱離する状態に対応する site はなくなるようである。ダイヤモンドはグラファイトに比べ単位表面積当りの酸素吸着量はかなり多い。またグラファイトの CO 脱離曲線はダイヤモンドのそれと異なっている。化学吸着された水素は CH_4 としてより H_2

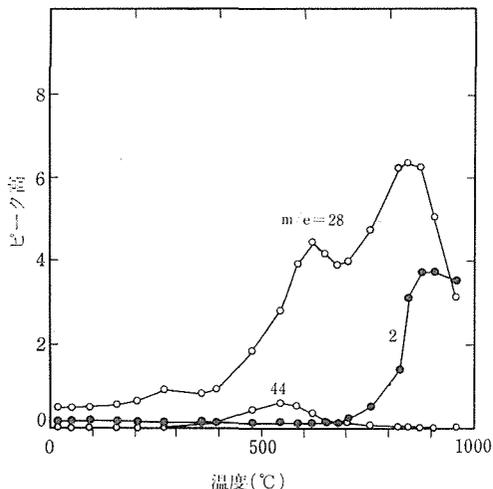


図 31 図29の水素化試料を 10 Torr O₂, 420°C にて30分間加熱した後の EGA 曲線

として脱離する。水素を化学吸着した表面は空气中に放置しても α 状態に相当する酸素の吸着を示さない。更に高温で酸素中加熱した場合は除々に酸化される (図 31)。なお、TG の重量減少の結果は、酸素吸着の場合は Boehm 等の計算による飽和吸着量にほぼ対応し ($0.15\text{mg} \pm 0.05\text{mg}/10\text{mg}$)、水素吸着の場合は感度以下で測定できなかった。

これらの結果は、最初に述べた現在までの研究と大きな矛盾はなく、更に新しい知見を加えた。またバックグラウンド圧力の低下や、より高温での測定ができるための改良がなされており、より

詳しい知見が得られつつある。しかし、このような粉末での昇温脱離法は原子論的な情報を得るためには不十分であり、単結晶表面を用いた表面構造と表面と原子分子の相互作用のより直接的な情報を得る方法を採用が必要があると思われる。それは特に常圧以下のダイヤモンドの成長のように、熱力学的に不安定な条件下での成長は kinematic control と呼ばれるように atomic な反応の機構のみが生成する状態を指示しうるものであると思われるからである。

発表文献

S. Matsumoto, Y. Sato, N. Setaka and M. Goto; Chem. Lett. 1973 1249

参考文献

- 1) R. M. Barrer; J. Chem. Soc. 1936 1256 1261
- 2) R. C. Bansal, F. J. Vastola and P. L. Walker, Jr; Carbon 10 443 (1972)
- 3) R. Sappok and H. P. Boehm; Carbon 6 283; 573 (1968)
- 4) J. B. Marsh and H. E. Farnsworth; Surface Sci. 1 3 (1964)
- 5) J. J. Lander and J. Morrison; *ibid* 4 (1966) 241
- 6) Thaddeus Gora, Ralph Staley, J. D. Rimstidt and J. Sharma; Phys. Rev. B 5 2309 (1972)
- 7) R. G. Cavell et al; *ibid* B 7 5313 (1973)
- 8) S. Matsumoto, Y. Sato, N. Setaka and M. Goto; Chem. Lett. 1973 1249

5. 残された問題点

炭素研究グループは今回解散再編成することになったが、今後研究すべき多くの問題点が残されている。これらの中で主な未解決で残された問題点、並びに将来の展望を列記すると次の通りである。

炭化機構に関する研究においては(1)ピッチの加熱過程で生成する多環芳香族化合物を分画する方法として真空昇華法が有効なことを明らかにした。この方法は効率的な分離法であるので、炭化過程を追跡する手段としての利用のみならず、石油あるいは石炭ピッチ中に含まれている未利用成分の開拓に貢献すると思われる。

(2)この研究においてピッチ中に含まれる低分子化合物が果す重要な機能について知見を得た。すなわち原料ピッチ中には約50%位、それ自身は不溶性で難黒鉛化性炭素を生ずる成分があるにもかかわらず、ピッチ全体としては易黒鉛化性炭素となることから、溶解性をもった低分子成分が不溶性成分の溶媒あるいは分散媒としての役目をもち、生成炭素の性質を決定していることを明らかにした。本研究ではピッチのメソフェーズ化の前駆の段階及び生成初期過程が中心であり、その生成機構の解明には、更に今後分子量、化学構造等の基本的な問題についての実験的研究が必要である。メソフェーズの生成過程を含む炭化初期における反応機構の解明は工業的に利用される各種ピッチのより明確な特性づけ、目的に応じた改質などについて資するところが大きいものと期待される。また等方性黒鉛材料を得る改質ピッチを開発したが、現段階では価格の面で実用化には多くの問題が残されている。

(3)フェノール樹脂、フルフリル・アルコール樹脂を出発物質としたガラス状炭素は典型的な難黒鉛化性炭素として知られ、ち密で外観はガラス状、その物性は炭素状で両材料の性質を兼ね備えた特異な材料である。これら樹脂は炭化過程の特定段階において、高圧処理を行うと難黒鉛化性から

易黒鉛化性に変化することを明らかにした。

この高圧処理を行った黒鉛材料は従来の炭素材料と異なった物性を示すことが予想されるが、得られた材料に関する物性の研究はほとんど未着手の状態である。また2万気圧以上の高圧処理で生成する炭素の性質、易黒鉛化性炭素への転化がセルローズ等の他の物質でも同様な条件で起きるかなどの問題が残されている。

ダイヤモンドの合成についてはGE社の初期研究のトレースに終始したが、次の段階へ発展する基礎的な資料を得ることができた。(1)温度差法による単結晶育成法は良質の単結晶が育成できる点で非常に有利で今後大いに取り組まなければならない課題である。

半導体ダイヤモンドの合成という立場から、高純度の単結晶の育成(特に窒素)、所望の不純物のdoping等の問題が残されている。このためには有効なゲッターの開発、温度勾配を精密に制御でき、長時間安定に高温・高圧を発生することが可能な装置で育成することが必要である。

一方金属膜成長法は晶出速度が非常に早く、前者に比して合成条件の設定が容易であるなどの利点があるが、その反面散晶を作りやすく、また黒鉛や触媒金属等の包有物を含むなどの欠点がある。これらの欠点は触媒金属に対するダイヤモンド、並びに黒鉛の溶解度差を小さくする触媒金属(合金を含む)の開拓、並びに温度圧力を精密に制御できる装置で育成することが必要である。

(2)ダイヤモンドのエッチングに関する研究を行い、トライゴンの成因について新しい提案を行った。残された問題は結晶中の転位の分布とトライゴンとの対応である。etchantによる出現するエッチピットの相違を究明することはダイヤモンドの表面反応を考察する上で重要な資料を提供するであろう。更に高温・高圧下の水がダイヤモンドに対して溶解作用を示すことは興味ある現象で、ダイヤモンドの水熱合成の可能性を秘めていると

思われる。

(3)炭酸塩を出発物質とした高温・高圧下での炭素結晶の合成において、良質の黒鉛結晶を育成、ダイヤモンド単結晶基板表面に黒鉛をヘテロエピ

タキシャル成長の可能性まで追求した。今後の課題はダイヤモンド薄膜を育成するまでに発展させることである。

無機材質研究所研究報告書第7号

炭素に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒300-31 茨城県新治郡桜村大字倉掛
筑波研究学園都市
電話 0298-57-3351
