# リン組み込みフェノ-ル樹脂の炭素化・黒鉛化挙動

Carbonization and Graphitization Behavior of Phosphorus-incorporated Phenolic Resin

> 今村良平 Ryohei IMAMURA

A novolac-type phenolic resin, with phosphorus atomically incorporated in its network structure, was prepared by a polymerization procedure. The variation in the chemical structure of the phosphorus and the influence of the phosphorus on the carbon crystal structure during carbonization and graphitization were investigated. The phosphorus incorporated into the carbon fiber was strongly fixed by formation of -C-P- bonds, so that it remained at a constant value of 4.0-4.5 wt% up to 1000 , above which it was degraded and was then released from the carbon fiber in the form of red phosphorus. The presence of the phosphorus dissolved into the graphite by substitution of carbon atoms in the basal plane (i.e., cyclic phosphorus), was first revealed by a solid state <sup>31</sup>P-NMR study. So far, it has been accepted that phosphorus inhibits graphitization, whereas, it was first clarified that phosphorus promotes the development of the carbon crystal structure.

# 1緒 言

ある種の元素及びその化合物が炭素の結晶成長を促進 する現象は触媒黒鉛化と云われ,これまでに多くの研究 が報告されている。この根底には,結晶性の低い,ある いは黒鉛化しにくい炭素質を出来るだけ低い温度処理で 高結晶化し,高温処理と同様の効果を得ようとする考え 方がある<sup>1)</sup>。しかし,リンを用いた触媒黒鉛化の報告例は 極めて少ない。S.Marinkovicらは, CVD法でリンを担持し た熱分解炭素を調製し,そこでの触媒黒鉛化を検討して いる。その結果によれば,リンは黒鉛結晶子(Lc002)の 成長を抑制するとされている2-3)。しかし,彼らの実験に おいては触媒黒鉛化の発現しにくい易黒鉛化性炭素が用 いられており、また処理温度も最高2035 までであるので, 必ずしもリンの触媒黒鉛化能が明確になったとは云いき れない。また,リンを用いた炭素材料の研究の多くは炭 素材料の高温での酸化抑制能の向上をねらったものであ り,リンの担持方法としては粉末混合法<sup>4)</sup>,溶液混合法, 含浸法5-7)などが用いられている。

こうした担持方法に対して本研究では,アルカリ性ガ ス吸着用の活性炭素繊維への応用を目的として,ホルム アルデヒドとテトラキスヒドロキシメチルホスホニウム サルフェートを架橋剤してフェノールを重合し,リンが ネットワーク構造中に組み込まれたフェノール樹脂を調 製した。従って以下のような理由から,従来報告されて いるリンの炭素結晶構造への作用とは異なる効果が発現 すると期待される。

1)難黒鉛化性炭素を与えるフェノール樹脂をベースとして いるので,触媒黒鉛化作用が一層明確に現れやすい。

2)上述した従来の担持方法とは異なり,リンは原子レベル で樹脂中に均一に存在することから,リンの炭素結晶構 造への影響が顕著になる。

そこで本研究では,このような構造を有する樹脂を 3000 まで熱処理し,この過程におけるリンの化学構造の 変化,炭素結晶構造への影響を調べたので報告する。

#### 2.1 試料の調製

80wt%テトラキスヒドロキシメチルホスホニウムサル フェート水溶液(以下THPSと表す)と37wt%ホルムアル デヒド水溶液を架橋剤として,フェノールを85 で1時間 還流して重合した。フェノール,ホルムアルデヒド, THPSの混合モル比は1.0:0.75:0.1である。触媒にはフェ ノール1mol当たり35wt%塩酸を0.1ml使用した。反応終了 後,生成物をシャーレに移し,加熱により水,未反応フ ェノール,その他の揮発分を除去し,リン担持ノボラッ ク型フェノールホルムアルデヒド樹脂(以下PFPと表す) を得た。THPSはメチロール基のOH基とフェノールのオ ルトまたはパラ位のHと反応して脱水縮重合が進行すると 考えられる。その結果, Fig.1のように-CH,-P-CH,-が架橋 する形で重合すると予想される。また,比較のために THPSを含まないノボラック型フェノールホルムアルデヒ ド樹脂(以下PFと表す)も同様に調製した。混合モル比 はフェノール:ホルムアルデヒド=1.0:0.85である。



Fig.1 Reaction scheme for preparing the phosphorusincorporated novolac-type phenolic resin.

次いで,得られた樹脂を遠心紡糸し,樹脂繊維をホル マリンと塩酸を主成分とする酸性液に浸漬,95 で8時間 保持して硬化処理した。硬化繊維を取り出し,脱イオン 水で十分洗浄した後に水分を遠心分離し,120 で12時間 乾燥して硬化繊維を得た。得られた硬化繊維を内径50mm の横型管状炉を用いて炭素化した。炭素化温度は200-1000 間の100 間隔とし,保持時間はすべて30分間とし た。また昇温速度は5 /分,窒素ガス流量は2L/minとし た。1500 以上の加熱処理は,予め1000 で30分間炭素化 した繊維を黒鉛化炉(タンマン炉)に移し,昇温速度 500 /30分,アルゴン雰囲気中で行った。温度は1500, 2000,2500,3000 で,各温度における保持時間は30分間と した。

#### 2.2 リンの定量分析

試料を乳鉢を用いて粉砕し,既知量の酸化アルミニウ ムを加え,四ホウ酸リチウム(無水)で成形した試料台 に均一に分散させた。このようにして作成した試料に対 して,蛍光X線分析装置(Rigaku, X-ray SPECTROMETER, RIX 2000)を用いて酸化アルミニウムに対する相対値分析 を行い,リン濃度を求めた。測定条件は電圧:50kV,電 流:50mAであった。

#### 2.3 構造解析

#### 2.3.1 <sup>31</sup>P-NMR

樹脂中のリンの化学構造は,日本電子社製核磁気共鳴 装置(JNM-LA,NMR300)を用いたジメチルスルホキシ ド中の樹脂に対する<sup>31</sup>P-NMR測定により調べた。また,炭 素化・黒鉛化過程でのリンの化学構造はBRUKER社製 DSX300を用いてMAS法による固体<sup>31</sup>P-NMR測定により調 べた。化学シフトは80wt%オルトリン酸を基準とした。

#### 2.3.2 X線光電子分光法

パーキンエルマー社製X線光電子分光装置(ESCA-5000, ULVAC-PHI)を用い,粉砕試料中でのリンの化学構造の 変化を調べた。X線源はMgK を用い,脱出角度45度で 測定した。測定中の光電子放出によるプラス帯電は炭素 のC1s電子の結合エネルギー(284.5eV)を基準として補正し た。

# 2.3.3 透過型電子顕微鏡(TEM)観察及び制限視野電子線 回折(SAD)

炭素結晶構造の変化を調べるため,マイクログリッド 上に粉砕試料を乗せ,日本電子社製透過型電子顕微鏡 (JSM-200CX)を用い,加速電圧100kVでTEM観察及び制 限視野電子線回折(SAD)を行った。

#### 2.3.4 X線回折

充分に粉砕した試料に対し,内部標準としてシリコン を10wt%添加,十分混合したのち試料ホルダーに固定し た。その後,理学社製X線回折装置(RINT2400)にて, 以下の条件で測定した。発散・散乱スリット:1°,受光 スリット:0.15mm,スキャンスピード:4°/分,電圧: 40kV,電流:20mA

#### 3 結 果

3.1 樹脂中のリンの化学構造

リン組み込みフェノール樹脂の<sup>31</sup>P-NMRの測定結果を Fig.2に示す。25-30ppmに4個のメチレン基がリンに配位し た-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Pに帰属する強いピークと,45ppmに3個のメチ レン基と酸素が配位した-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-P=Oに帰属する弱いピー クが確認された。このことから,重合後もTHPSと同様に 4個のメチレン基がリンに配位した構造を維持しているこ とが解る。しかし,一部は重合時に酸化され,-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-P=Oへと変化したことが示唆された。

また,その割合は,積分値から約6%であった。



Fig.2 <sup>31</sup>P-NMR spectrum phosphorus-incorporated phenolic resin in a solution of DMSO.

## 3.2 収率とリン濃度の変化

Fig.3に炭素化・黒鉛化過程での炭素収率の変化を示す。 1000 まではPF及びPFPともにほぼ同様に減少し, 1000 での値はPFで54.0wt%, PFPは53.0wt%であった。 しかし, 1500 以上になるとPFPの方が収率は低くなり, 3000 ではPFが51.2wt%に対し, PFPでは45.8wt%となっ た。



Fig.3 Variation in the carbonization and graphitization yields of PF and PFP is plotted as functions of heat treatment. PF, PFP.

Fig.4に500-3000 間のリンの濃度変化を示す。500 から 1000 までは4.0-4.5wt%とほぼ一定であり,1000 におい ても繊維中に安定に存在することが確認された。しかし, 1500 以上になるとリン濃度は急激に減少し,2500 では 0.1wt%以下,3000 ではほとんど検出されなかった。ま た,1000 でのPF及びPFPの収率はそれぞれ54.0, 53.0wt%であり,3000 ではそれぞれ51.2,45.8wt%であっ た。このことから,1000 での値を基準値100とすると, 3000 でのPFの収率は94.8wt%,PFPは86.5wt%であり, 両者の収率の相違は8.3wt%となり,1000 でのリン含有 率の約2倍量であった。



Fig.4 The contents of phosphorus in heat-treated samples.

## 3.3 リンの化学構造

3.3.1 X線光電子分光法

Fig.5に1000-2500 間のPFPのP(2p)光電子スペクトルを 示した。PFP(1000 )のピークは少なくとも2つに分類で きる。すなわち,133eV付近の主ピークと130eV付近に主 ピークのショルダーとしてピークが確認される。後者の 130eV付近のピークは赤リンに帰属するピークである<sup>8)</sup>。 また,リンに-OPh,-Ph,=O,又は-OHが配位したリン化 合物のケミカルシフトはPh<sub>3</sub>P(130.9eV),Ph<sub>3</sub>PO(132.5eV), (PhO)<sub>3</sub>P(134.7eV),(PhO)<sub>3</sub>PO(133.6 eV),Ph<sub>2</sub>PO(OH)(133.3eV) などがあり<sup>8)</sup>,これらの中で133eVにもっとも近いケミカ ルシフトを有するのはPh<sub>3</sub>PO(132.5eV),Ph<sub>2</sub>PO(OH) (133.3eV)である。1500,2000 では133eVと130eVのピ ークが明確に分離し,処理温度の上昇に伴い130eVのピー クの強度が明らかに強くなっていることがわかる。また, 2500 では,130eV,133eVのピークはなくなり,新たに 134eVにピ - クが確認された。





#### 3.3.2 固体<sup>31</sup>P-NMR

固体<sup>31</sup>P-NMR測定結果をFig.6に示す。PFP(1000)で は,-9.8ppmにシャープなピークと-550ppm付近のプロード なピークが認められる。-9.8ppmに近い有機リン化合物と してはPh<sub>3</sub>P(-8.2ppm),(PhO)<sub>3</sub>PO(-16.8ppm),Ph<sub>2</sub>PO(OH)(-12.7ppm),Ph<sub>3</sub>PO(71.7ppm)などがあり,これらの中で上述 のものに最も近いケミカルシフトを有するのはPh<sub>3</sub>P(-8.2ppm)である。また,-550ppmのピークは赤リンに帰属 するピークと考えられ,加熱処理温度の上昇により,ブ ロードなピークがよりシャープになった。2000 では,新 たに200ppm付近にピークトップを持つブロードな共鳴ピ ークが現れ,このケミカルシフトは環状リンのケミカル シフトに近い値であった<sup>9)</sup>。PFP(2500)についても測定を 行ったが,リン濃度が少なく共鳴ピ-クを得ることは出 来なかった。





## 3.3.3 TEM観察

PFP(1000)のTEM写真をFig.7に示す。PFP(1000)中 に直径約20-70の微細な粒子が観察され,これらはXPS 及び固体NMRの結果を考えると赤リンの粒子であると結 論できる。また,この赤リンは,観察した試料中で全体 に均一に分散しておらず,局所的にしか観察されなかっ た。また,PFP(1500),PFP(2000)でも同様の粒子が確 認された。



Fig.7 A TEM photograph of PFP(1000 )

# 3.4 炭素結晶構造の変化

## 3.4.1 X線回折による構造解析

PF及びPFPの1000-3000 間の(002)回折線をFig.8に示す。 PFは典型的な難黒鉛化性炭素であり,3000 においても 明確な回折線を示さず,主に乱層構造から構成されてい ると考えられる。ここで,乱層構造とは,無定形炭素か ら黒鉛に変化する過程に形成される炭素の結晶構造であ り,炭素六角網面は互いに平行に積み重なっているが, 網面同士に規則性がない乱雑な構造をいう<sup>10)</sup>。また,PFP はPFと同様に2500 までは大きな結晶構造の変化は認め られないが,3000 になると回折ピークはシャープになり, リンは黒鉛化触媒能を有することが明らかになった。



Fig.8 X-ray diffractograms of the (002) region of graphite. (1)1000 , (2)1500 , (3)2000 , (4)2500 , (5)3000 .



(a) PF(3000°C)





Fig.9 TEM photographs and SAD patterns of (a)PF(3000 ) and (b)PFP(3000 ).The SAD patterns in (b) correspond to the portion indicated in the bright field image.

#### 3.4.2 TEM観察及び制限視野電子線回折(SAD)

Fig.9にPF(3000)とPFP(3000)の透過型電子顕微鏡写 真と,この領域の制限視野電子線回折の結果を示す。 PF(3000)のSADは不明瞭な八ローを示し,TEM写真か らもランダムな結晶構造が確認された。XRDの結果と併 せ考えると乱層構造により構成されていると結論できる。 またPFP(3000)のTEM写真からは,黒鉛構造中に一部乱 層構造も存在していることが確認された。また,SADの パターンは結晶の厚さにより異なり,薄い部分ではスポ ットパターンを示すのに対して,厚い部分では明確な環 状パターンが観察された。薄い部分ではスポットパター ンであることから,炭素六角網面が黒鉛と同じ配向性を 持って積層しており,まさに黒鉛構造を形成している。 しかし,厚い部分では環状パタ-ンであり,薄い結晶同 士(黒鉛構造)が積み重なる過程で,黒鉛構造とは異な る配向性によって積層化していると考えられる。

#### 3.4.3 面間隔d(002)と結晶子サイズLc002

Fig.10にPF及びPFPの面間隔d(002)の変化を示す。 2500 まではPF, PFPのd(002)は同じように減少した。 3000 になると, PFでは顕著な変化認められないが, PFPは急激に減少して3.37 にまで達した。Fig.11にはPF 及びPFPの処理温度に伴う結晶子サイズLc002の変化を示 した。PFのLc002は処理温度の上昇によっての大きな変化 は認められず, 3000 で約40 であった。これに対して, PFPは2500 までは顕著な成長は認められないが, 3000 では約180 となった。



Fig.10 Variation in d(002) as function of heat treatment. PF, PFP.



Fig.11 Variation in Lc002 as function of heat treatment. PF, PFP.

#### 4考 察

# 4.1 収率とリン濃度の変化

PF及びPFPの収率は1000 まで,ほぼ同様に減少し, また,リン濃度も1000 までは,一定濃度を維持したこと から,1000 までは担持されたリンに依存しない収率の変 化と考えられる。また,1000 以上では,PFでは大きな 収率の変化は見られないが,PFPの方が明らかに低下し, また,リン濃度も急激に減少したことから,1000 以上の 収率の低下はリンの放出が関与した減少と考えられる。 また,PF及びPFPの1000 での収率とリン濃度を基準に すると,3000 での収率の低下は1000 でのリン濃度の2 倍量であり,単にリン元素のみの放出に依存するもので はない。XPSの結果において,酸素と結合したリンの存在 が示唆されていることから,一部は酸素を伴って炭素と の結合が開裂したものと思われる。

#### 4.2 リン化学構造の変化

フェノール樹脂中に組み込まれたリンはTHPSと同様に 主に4個のメチレン基が配位した構造を維持し,1000 ま で一定の濃度であった。1000 の加熱処理後のリンは固体 NMRとXPSの結果から主に-C-P-,-C-P=O結合により炭素 結晶に組み込まれ,一部は赤リン粒子として存在した。 この赤リンは-C-P-,-C-P=O結合のリンが分解して生成さ れたと考えられることから,1000 までリン濃度は一定で あるが,この温度で徐々に-C-P-結合の開裂が始まったと考 えられる。また,XPSの結果によると,1000 以上では 133eVのピーク強度が低下し,赤リン(130eV)の存在比が増 加したことから,-C-P-または-C-P=O結合を形成している リンは1000-2000 の加熱処理により赤リンに変化する過 程を経て徐々に結晶外に放出されたものと考えられる。 リンが赤リンに凝集される過程は-C-P-と-C-P=Oで異な り,-C-P-結合のリンは加熱により分解され,結晶内拡散過 程で直接赤リンに凝集されるが,-C-P=O結合中のC-P結合 が開裂した場合,生成されたリン酸化物は,単にリン酸 化物として放出されるのではなく,結晶内拡散過程で炭 素によってリンに還元された後,赤リンに凝集されて結 晶外に放出され,一方,酸素はCOガスとして放出された ものと思われる<sup>11)</sup>。更に,XPSの結果において135eVに酸 化リンのピークが存在しないことからも,酸化リンは炭 素マトリックス中に安定には存在しえないと考えられる。 よって,1000-3000 間でのPFPの収率の低下は,単にリン の放出ばかりではなく、リンが酸化物として分解した場 合のCOのガス化反応に起因すると考えられる。また,赤 リンはTEM観察試料中で局所的にしか見られなかったこ とから,リンが繊維内部から表面へ拡散する過程で,粒 子成長し,おそらく繊維表面に近い部分に局在化したも のと思われる。

また,-C-P-または-C-P=O結合を形成しているリンは, 六角網面構造内に組み込まれる前段階であり,微結晶炭 素または乱層構造を構成する基本面同士のエッジサイト を架橋して炭素マトリックス中に組み込まれていると推 察される。その後,このようなリンは,処理温度の上昇 に伴い炭素結晶の再組織化過程で六角網面構造中に置換 固溶(環状リン)するものと推察する。

PFP(2500)のXPS測定で観察された134eV付近のピークは,2000 までのケミカルシフトと比較し,高エネルギー側にシフトしており,このケミカルシフトに近いリン 化合物の一つはオルトリン酸である。XPS測定で高エネル ギー側にシフトする要因としては,電気陰性度の高い元 素との結合又は酸化数の増加によると一般的に考えられ ている<sup>12)</sup>。もし,オルトリン酸であれば,このような考察 を適用できるが,今回の実験では,2500 の高温であり, オルトリン酸として存在するとは考え難い。よって, 2500 で存在するリンは,大気中ではオルトリン酸に変化 するような構造を有していると思われる。

## 4.3 黒鉛化機構

#### 4.3.1 S.Marinkovicとの結果の相違について

1979年にまとめられた触媒黒鉛化作用を有する元素の中 にリンは含まれておらず,リンは触媒黒鉛化機能は持っ ていないと考えられてきた<sup>13)</sup>。更に調べた範囲では,リン の触媒黒鉛化に関する報告はS.Marinkovicらの報告のみで あり,彼らはCVD法により調製したリン担持熱分解炭素 中のリンは,結晶子サイズLc002の成長を抑制すると報告 している<sup>23)</sup>。しかし,今回の実験では,リンが3000 で炭 素結晶構造の発達を促進するという逆の結果が得られた。

彼らとの結果の相違は,黒鉛化処理の温度,原料有機物の黒鉛化性,リンの化学構造などの違いによるものと 考えられる。これらの観点から結果の相違を以下のよう に考察する。

#### (1)黒鉛化処理の温度

S.Marinkovicの黒鉛化温度は2035 であるが<sup>3)</sup>,本実験 ではリンが結晶成長を促進したのは3000 であり,処理温 度範囲が必ずしも十分ではなかった。このことは異なる 結果をもたらした原因の一つと考えられる。

# (2)原料有機物の黒鉛化性

彼らの研究では,リンを担持しない熱分解炭素の結晶 子サイズLc002は2035 で約10000 であり<sup>3)</sup>,本実験で使 用したフェノール樹脂の結晶子サイズ(3000 で約40)よ り非常に大きく,黒鉛化性が高いことが分かる。その結 果,リンの触媒機能が明確に発現しなかったと考えられ る。これに対してフェノール樹脂は難黒鉛化性炭素であ り,その機能が明確になりやすかったと考えられる。 (3)リンの化学構造

彼らの研究では,メタンと三塩化リンを原料とした CVD法によりリンを担持しており,一部は赤リン粒子と して存在するが,その他は-C-P-結合により固定されている ものと考えられ<sup>3)</sup>,本実験でのリンの化学構造に類似した 構造である。すなわち,リンはCVD法により析出された 時点で炭素の微結晶のエッジ部分に結合していると考え られる。黒鉛化性の高い炭素微結晶のエッジ部分に結合 するリンは,むしろ黒鉛構造の発達を抑制すると考えら れる。しかし,このようなリンも,3000 で処理すれば急 激な結晶構造の変化をもたらしたかもしれない。

#### 4.3.2 リンによる触媒黒鉛化機構

触媒による黒鉛化の促進は,さまざまな機構が提案されている<sup>1,14)</sup>。よって,リン以外の元素の黒鉛化機構を考慮に入れて,4つの観点からリンの触媒黒鉛化機構を以下のように考察する。

## (1)赤リン粒子による黒鉛化促進

Fe, Niなどの遷移金属による黒鉛化の促進は, それら 触媒粒子に結晶性の低い炭素が溶解し, 再析出するとい う機構(溶解-再析出機構)が提案されている<sup>1)</sup>。本実験 では,赤リン粒子の存在が確認されていることから, こ の赤リンによる黒鉛化促進について考察する。

PFP(1000)とPFP(2500)のリン濃度は,それぞれ 4.2wt%,0.1wt%以下であり,PFP(1000)に組み込まれた リンの98wt%以上が2500 で放出されたが,PFPのLc002 は2500 においても顕著な変化は認められなかった。すな わち,担持されたリンの多くは2500 までに赤リンに凝集 されて放出されたにもかかわらず,結晶成長はほとんど 認められなかった。このことから赤リン粒子の放出は黒 鉛化促進の主たる要因ではないと考えられる。また,リ ンと炭素との結合が開裂し,リン原子の結晶内拡散によ り生成されたと考えられる赤リン粒子の中に炭素が溶解, 再析出するとは考え難いことから,本研究での触媒黒鉛 化機構は,遷移金属の場合のように,赤リン粒子への低 結晶性炭素の溶解-再析出機構によっては説明できない。 (2)架橋炭素の除去による黒鉛化促進

黒鉛化を促進する要因の一つとして,架橋炭素の除去 が提案されている<sup>1)</sup>。本実験では,-C-P=O結合が分解し, 酸化リンが生成した場合,拡散中に炭素によって還元さ れ,COガスが発生することは既に考察した。よって,酸 化リンは拡散過程で,結晶成長を抑制している炭素との ガス化反応をもたらし,この架橋炭素の除去により黒鉛 化が促進されることは十分起こりうると考えられる。し かし,2500 まで大きな炭素結晶構造の変化は認められず, 3000 で急激に黒鉛化が促進されることは説明できない。 従って,これが支配的要因ではないと考えることができ る。

(3)転位ラインに局在化したリンの除去による黒鉛化促進

リンと同様に遷移金属以外で黒鉛化を促進する元素は, B, AI, Si, Sなどが確認されている<sup>13-18)</sup>。この中で,Sは 炭素と直接結合した-C-S-結合により結晶構造に組み込まれ る元素と考えられており<sup>14-15)</sup>,リンと類似した炭素との結 合を形成する元素である。更に,リンと同様に2000 にお いても炭素結晶中に残存することが確認されている<sup>14-15)</sup>。 このようにリンと幾つかの類似点を持ったSの触媒黒鉛化 機構は,転位ラインに沿って局在化したSの放出により, 再組織化が進行し,その結果,黒鉛化が促進されるとい うものである<sup>15)</sup>。

リンの場合も,2000 まで存在するリンは,炭素結晶基 本面のエッジ部分に結合しているものと考えられ,この ような,リンの放出は,黒鉛化を促進する要因の一つと 考えられる。しかしながら,このようにエッジ部分のリ ンは,加熱処理温度の上昇に伴い,徐々に分解が進行し, 結晶成長も2000 までに徐々に進行すると考えられるが, XRDの結果では,2000 までに顕著な結晶成長は確認さ れなかった。このことから,転位ラインに沿って局在化 したリンの放出は,黒鉛化を促進する要因の一つとは考 えるられるが,この機構のみから,触媒黒鉛化機構を説 明することはできない。

(4)置換固溶したリン原子の放出に伴う,炭素原子の自己 拡散促進による黒鉛化促進 ホウ素は六角網面構造中の炭素と置換固溶する元素と して知られている<sup>19-20)</sup>。このホウ素の触媒黒鉛化の機構は Bの拡散機構によって説明されている<sup>16)</sup>。すなわち,炭素 結晶に置換固溶したホウ素原子の放出により空孔濃度が 増加し,炭素原子の拡散を加速することにより結晶が成 長するというものである。本研究では,固体NMRの結果 から,リンの一部は炭素原子と置換固溶(環状リン)し ていると考えられる。このようなリン原子の拡散はホウ 素の場合と同様に,空孔濃度を増加し,炭素原子の自己 拡散を促進すると考えることができる。このような機構 は,元素の種類には依存せず,むしろ空孔濃度の増加に 依存すると考えれることから,ホウ素以外のリンでも十 分に起こりうると考察される。

以上のように,リンによる触媒黒鉛化機構を4つの観 点から考察した。赤リン粒子の放出,結晶成長を抑制し ている架橋炭素の除去,転位ラインに局在化したリンの 除去は黒鉛化を促進する直接的な要因ではないと考えら れた。また,炭素六角網面の炭素と置換固溶したホウ素 原子の拡散は,炭素原子の自己拡散を促進し,黒鉛化を もたらすとされている。本研究でもホウ素と同様に置換 固溶したリン(環状リン)の存在が明らかとなり,微量 ではあるが炭素結晶構造中のこのようなリンの結合が開 裂し,形成された空孔が炭素原子の自己拡散を促進して 2500-3000 の温度範囲で急激に黒鉛化が促進されたもの と考察された。

## 5 結 論

ホルムアルデヒドとテトラキスヒドロキシメチルホス ホニウムサルフェートを架橋剤としてフェノールを重合 し,リンを組み込んだノボラック型フェノール樹脂を調 製し,炭素化・黒鉛化過程での収率,リン濃度の変化, リンの化学結合状態,結晶構造の変化を調べた。その結 果,以下のような結論が得られた。

(1)担持されたリン濃度は1000 の高温まで4.0-4.5wt%を維 持することが確認され,この結果から,炭素化過程でリ ンが放出しないことが明らかになり,アルカリ性ガス吸 着用活性炭素繊維への応用が可能であることが示唆され た。

(2)リンは1000 以下では,主に-C-P-結合を形成して,炭素 結晶中に原子レベルで均一に微分散していることが確認 された。

(3)これまでの定説とはことなり,非常に均一に微分散したリンは黒鉛化触媒能を有することを初めて明らにした。
(4)これまで,炭素六角網面の炭素と置換固溶する元素は,ホウ素,窒素が確認されているが,リンも置換固溶する

# ことをはじめて明らかにした。

(5)リンの触媒黒鉛化機構は,置換固溶したリン原子の拡 散による,空孔形成に伴う,炭素原子の自己拡散の加速 によるものと考察された。

# 謝 辞

本研究を行うに当たり御指導いただきました群馬大学 の大谷朝男教授に深く感謝申し上げます。

# 文 献

- 1) 大谷,炭素, [102], 124 (1980)
- 2) Marinkovic, S.,Suznjevic, C.,Tukovic, A. Dezarov I., and Cerovic, D., *Carbon*, 11, 117 (1973).
- 3) Marinkovic, S., Suznjevic, C., Tukovic, A., Dezarov, I., and Cerovic, D., *Carbon*, 12, 57 (1974).
- 4) Rakszawski, J. F., and Parker, W. E., *Carbon*, 2, 53 (1964).
- 5) 土肥,浅野,炭素, [57], 192 (1969).
- 6) Mckee, D.W., Carbon, 10, 491(1972).
- 7) Mckee, D. W., Spino, C. L., and Lamby, E.J., Carbon,

22, 285 (1972).

- Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., Bomben, K. D., in Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Ed. Chastain, J., Perkin-Elmer Corp., 1992.
- 9) 宗像,北川,柴田,多核NMR入門,講談社 (1991), p.200
- 10) 炭素材料学会編,新・炭素材料入門,リアライズ社 (1996), p.24.
- 11) 神戸,高分子の耐熱性,培風館 (1970), p.139.
- 12) 金野,表面技術,41,[10],1026 (1990)
- 13) Oya, A., and Otani, S., Carbon, 17, 131 (1979).
- 14) Oberrin, A., Carbon, 22, 521(1984)
- 15) E.Fitzer and S.Weisenburger., *Carbon*, 14, 195 (1976)
- 16) G.Hennig., J.Chem.Phys., 42, 1167 (1965)
- 17) Marinkovic, S., Suznjevic and A. Dezarov., *Carbon*, 12, 57 (1974)
- 18) A.Oya and S.Otani., *High Temp-High Press*, 7, 563 (1975)
- 19) W.V.Cotlensky., Carbon, 5, 409 (1967)
- 20) C.E.Lowell., J. Am. Ceram.Soc, 50, [3],142 (1967)



著 者
氏名 今村 良平
Ryohei IMAMURA
所属 研究開発本部
無機開発部
無機材料第2グループ