

## 磁場中での石炭ピッチからの炭素物質創製における結晶子の配向挙動

Orientation behavior of crystallite at preparation of carbon material  
from coal tar pitch under magnetic fields(信州大理) 浜崎亜富, 関沼佑哉, 坂口あゆみ, 尾関寿美男(Shinshu University) Atom Hamasaki, Yuya Sekinuma, Ayumi Sakaguchi, Sumio Ozeki

【序】炭素物質は集合形態の多様性から黒鉛、カーボンナノチューブ(CNT)、ガラス状カーボンなどの様々な構造が存在し、鉛筆や活性炭、乾電池や脱臭剤、さらにはロケットの耐熱材にいたる幅広い用途に使われている。近年、技術開発の進展に伴い高性能炭素繊維、生体用バイオカーボンなど新しい炭素材料が次々に開発されており、炭素物質はわれわれの現在および未来において、極めて重要な物質の一つである。炭素物質調製は、一般的に 700~3000 K という高温下で六角網面を成長させて行う。炭素物質の骨格構造の成長過程で核化などの成長初期状態や温度、雰囲気などを厳密に制御しなければ、高純度なものを再現性良く得ることは難しく、材料としての機能性を向上させる際の要点である。炭素材料として利用されるものの多くは、 $SP^2$  混成軌道で形成された平面状の六角網目構造を持つが、炭素六角網面の成長や積層状態の制御が可能となれば、純度や機能性をより高い精度で追求できることになる。活性炭など我々の日常生活にかかわるのみならず、航空、宇宙産業に至るまで、多方面での可能性が広がり、基礎研究としても興味深い。

磁場中で弱磁性分子がもつ磁気エネルギーは熱エネルギーと比較してはるかに小さいが、磁気配向エネルギーは分子数に依存するので、液晶や高分子などの集合体や巨大分子を磁気配向させる。黒鉛に代表される炭素材料は多環芳香環を持つため大きな磁気異方性を持ち、特にピッチ系原料からの活性炭の生成過程で発生する炭素六角網面が積層してできる結晶子のドメインは、磁場への感受性が非常に高い。ピッチのような軽質油分を含む炭素原料を用いた場合、一般に 700~800 K 付近まで加熱を行うとメソフェーズが出現すると言われ、この過程に 1 T 以下の磁場を印加すると異方的な分子配列の発現が複屈折などを通して観測される [1]。これが磁気配向であるとされるが、現在までに磁場効果の磁場強度依存性や発現条件など、メカニズムを含めて詳細な報告はない。磁気配向は磁場強度の 2 乗に比例して起こるが、当時は磁場強度が充分でなかったことが理由にあると思われる。磁場で炭素の可能性をより広げることは理論的には十分に可能といえ、その実現のため、ピッチの加熱処理過程における磁場効果について詳細に検討した。

【実験】独自に作成した電気炉(出力 1500 W, 電気炉長 600 mm, 炉の有効径 30 mm)を 10 T 級超電導磁石(Sumitomo Heavy Industries Ltd., HF-10-100VHT-4)に取り付け、ガスライン、排気システム、および制御器を配置して、実験に使用した。炭素物質の調製は、炉内に設置した外径 28 mm, 内径 23 mm の石英製反応管内に試料を載せたアルミナボートを挿入して行った。反応管の両端はガスラインと排気システムに接続されており、雰囲気を調整できるようにした。炭素原料にはメソフェーズを発生させやすいピッチ系炭素である、軟化点約 553 K の石炭ピッチ(株)アドール提供)を用いた。加熱処理は以下の 3 種類のパターンで行った。

- ① 573 K の反応管に挿入 → すぐに 4 K/min の速度で 773 K まで昇温 → 773 K で 2 時間保持 → 4 K/min の速度で 773 K まで昇温 → 973 K で 1 時間保持 (全過程に磁場印加)
- ② 553 K の反応管に挿入 → そのまま 2 時間保持 (全過程に磁場印加)
- ③ 553 K の反応管に挿入し、2 時間保持 → 4 °C/min で 973 K まで昇温 (磁場印加)

→ 973 K で 2 時間保持 (磁場印加)

553 K での加熱処理のみ大気中で行い, 他の処理過程は全て窒素雰囲気下で行った。各過程において加熱処理後に試料をサンプリングし, X 線回折測定による構造解析を行った。

【結果・考察】10 T の磁場を印加しながら①の昇温パターンで調製して得られた炭素物質の (002) 面の X 線回折ピーク強度は, 0 T で調製したものと比較して 20% 近く増加した。(Figure 1) 一方, ②および③の昇温パターンで加熱処理した場合には, 磁場効果は確認できなかった。原料の軟化点付近における酸素を含む雰囲気 (一般には空気) 中での加熱処理は, 特に活性炭調製では不融化处理として知られ, 活性炭のミクロな細孔を発現させるために有効とされる。結晶子同士を酸素架橋して流動性と結晶子成長を抑制する効果がある。一方, 軟化点以上の高温の領域では炭素六角網面の広がりや積層構造の成長を促進する, 炭素化と呼ばれる過程である。①では不融化をせずに炭素化を行ったので, 六角網面同士の酸素による架橋構造の構築が行われず, さらに, 773 K で温度保持を行いながら熱処理を行ったため, メソフェーズにおけるドメインの配向を促進させることができたと考えられる。一方, ②の処理において不融化過程への磁場効果を評価したが, この温度領域ではメソフェーズではないため配向が起こらなかったと推察される。また, ③では不融化を十分に行ったため, ドメインが束縛されて, メソフェーズにおいても配向することが不可能となったか, あるいは軽質油分が喪失してメソフェーズが発現しなかったことが示唆される。

①の処理パターンで調製した炭素物質の(002) 面の X 線回折強度の磁場依存性を Figure 2 に示す。1 T 以上で回折強度は大きく増加し, 6 T 以上で飽和に至ることがわかった。一方, X 線回折測定から評価した結晶子の大きさより結晶子一つあたりの磁化率の異方性を求め, 磁気配向エネルギーを計算したところ, 10 T で  $34 \text{ kJmol}^{-1}$  であった。これは室温 (298 K) での熱エネルギーと比較しても相当小さい値であり, 熱による分子運動を磁気配向で制御することは不可能と予想出来る。Figure 2 中には, 複数の結晶子が協調的に配向する時のオーダーパラメータの磁場依存性を実線で示す。協調的に動く結晶子数を 4000 とした場合, 6 T を超える強磁場領域では完全配向 (配向度 1) に近づくので, 実験結果と一致する。本実験結果は液晶状ドメインの協調的な配向を示唆するものであり, 炭素物質の磁気配向効果を得るには流動層に磁場を印加する事が必要条件であることがわかった。

[1] Yamada, Y.; Shiraishi, M.; Furuta, T.; Yamakawa, T. *Tanso* **1985**, *122*, 124-127.

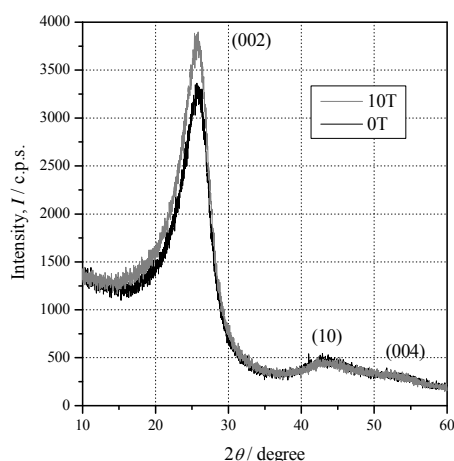


Figure 1. XRD patterns of prepared carbon materials made of coal pitch by temperature rising pattern ① in the absence (black line), presence (gray line) of the magnetic field of 10 T.

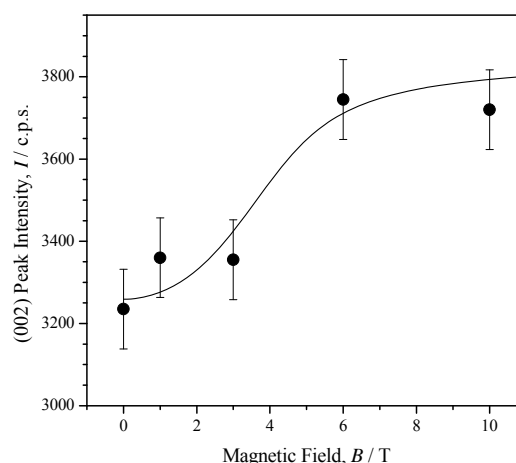


Figure 2. Magnetic fields dependence of a (002) diffraction peak intensity prepared by temperature rising pattern ①.