

カルボジイミド基を有するポリマーから調製した ガラス状炭素に対する熱処理と HIP 処理の効果

福山 勝也

1. 緒言

フェノール樹脂やフラン樹脂などの熱硬化性樹脂を出発材料として、不活性雰囲気において熱処理、炭素化することにより得ることができるガラス状炭素 (Glass-like Carbon : GC) は、炭素材料でありながらまるで黒いガラスのような外観を呈し、さらに、高い気体不透過性や他の一般的な炭素材料と比べて非常に硬いなど、種々の興味深い物性を有している^[1, 2]。そのため、GC の構造には登場当初から興味を持たれ、これまでに様々な構造モデルが提案されている^[3-10]。これらの構造モデルや種々の物性測定の結果などから、GC は細孔を多く含む、いわゆる多孔質炭素材料であり、また、GC の持つ細孔は外表面に通じていない細孔、すなわち closed pore であることが示唆されている。

一般に、活性炭などの多孔質炭素材料の細孔評価においては、窒素分子等の吸着による方法が広く用いられているが、この分子吸着による方法では、当然ながら外表面に通じている細孔、すなわち open pore のみをその対象としており、closed pore については直接的にその情報を得ることは不可能である^[11]。一方、小角 X 線散乱 (Small-angle X-ray Scattering : SAXS) は、照射した X 線が透過する物質中にナノメートルサイズの電子密度が異なる空間領域が存在する場合、入射 X 線に対して 5 度以下の極めて小さい角度領域に、その

空間領域の大きさや形状などを反映した散乱 X 線が生じ、それを検出、解析する測定手法である^[12, 13]。したがって、SAXS を多孔質炭素材料の細孔評価に適用した場合、細孔の開閉を区別することはできないものの、細孔の開閉を問わず用いることが可能である。特に closed pore を有するとされる GC の細孔評価において SAXS は極めて有力な手法の一つであり、これまでもその適用例が報告されている^[7, 14-22]。

すでに筆者らは、フェノール樹脂、フラン樹脂からそれぞれ調製した GC の細孔構造の熱処理温度 (Heat-treatment Temperature : HTT) 依存性について^[19, 22]、また、フェノール樹脂から調製した GC に熱間等方圧加圧 (Hot Isostatic Pressing : HIP) 処理^[23, 24]を施し、この処理が GC の細孔構造に及ぼす効果等について^[21]、これらの SAXS 測定の結果を基に報告している。

本論文では、フェノール樹脂などを出発材料とした場合と比べて高い柔軟性を有するなど、力学的特性に優れた炭素材料が得られることが知られているカルボジイミド基 (-N=C=N-) を有するポリマー (ポリカルボジイミド)^[18, 20, 25-27] から調製した GC について、種々の温度にて熱処理を施し、フェノール樹脂、フラン樹脂からそれぞれ調製した GC との比較をおこないながら、その SAXS 測定結果の違いから GC 中の細孔構造の熱処理温度依存性について考察する。また、ポリカルボジイミドから調製した GC に HIP 処理を施し、フェノー

ル樹脂から調製した GC に HIP 処理を施した場合との類似点や相違点についてもあわせて報告することとする。

2. 実験操作

2.1 試料

カルボジイミド基を有するポリマー（ポリカルボジイミド、日清紡製）を出発材料に、不活性雰囲気下、1000, 1200, 1400, 1800, 2100, 2400 および 3000℃にてそれぞれ熱処理を施して得られた GC (PI-GC) 7 種、さらに、1500℃にて前処理を施した後、2500℃、200 MPaにて HIP 処理を施して得られた GC (PI-HIP-GC) の計 8 試料を測定に供した。ここで、トルエンを用いた浮力法によって見積もられた各試料の密度（見かけ密度）の値を Fig.1 に示す。なお、PI-HIP-GC の密度の値は、HIP 処理の温度 2500℃を採ってプロットしている。

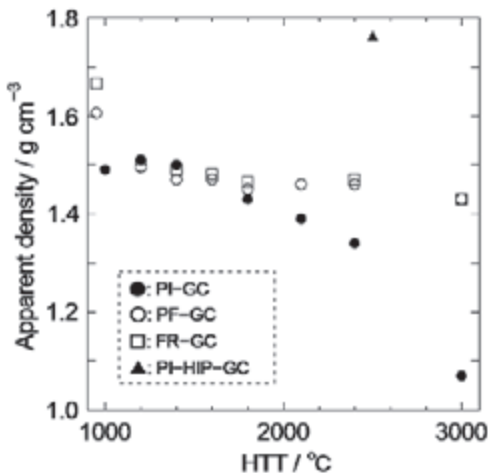


Fig.1

Apparent densities of the GCs prepared from polycarbodiimide (PI-GC), phenolic resin (PF-GC)^[19] and furan resin (FR-GC)^[22] plotted against HTT, and of the HIP-treated GC prepared from polycarbodiimide (PI-HIP-GC).

また、Fig.1には比較のため、フェノール樹脂から調製した GC (PF-GC)^[19] およびフラン樹脂から調製した GC (FR-GC)^[22] についてもあわせて示した。Fig.1 から、PI-HIP-GC の密度は、熱処理のみを施している PI-GC と比べて高い値を示しており、HIP 処理によって GC の高密度化が図られていることがはっきりとわかる。

2.2 測定

SAXS 測定は、回転対陰極型 X 線発生器、位置敏感型比例計数管 (Position Sensitive Proportional Counter : PSPC) を用いた装置^[28]によりおこなった。入射する X 線は焦点サイズ 0.3 mm × 0.3 mm のポイントフォーカスビームであり、波長は 0.15406 nm (CuKα₁) である。また、空気の影響による X 線の吸収ならびに散乱を取り除くため、X 線のパスは 10⁻¹ Pa 程度の真空に保って測定をおこなった。試料位置から検出器 PSPC までの距離 (カメラレンジ) は 1170 mm である。なお、散乱強度の測定範囲は、散乱パラメータ $q (= 4 \pi \sin \theta / \lambda ; 2 \theta : \text{散乱角}, \lambda : \text{入射 X 線波長})$ にして 0.11 ~ 2.85 nm⁻¹ であり、測定 (露光) 時間は各試料とも 3600 秒でおこなった。

また、SAXS 測定の結果に対して相補的に議論するために、炭素マトリックス部分の構造知見を得る目的で、広角 X 線散乱 (Wide-angle X-ray Scattering : WAXS) 測定もあわせておこなった。WAXS 測定は文献^[29] に示した装置を用い、透過法にておこなった。入射 X 線波長は 0.05608 nm (AgKα), また、試料位置から検出器イメージングプレートまでの距離 (カメラレンジ) は 90 mm である。なお、散乱強度の測定範囲は、散乱パラメータ q にして 9 ~ 90 nm⁻¹ であり、測定 (露光) 時間は各試料とも 2000 秒でおこなった。

3. 結果および考察

3.1 熱処理による密度の変化

Fig.1 に示したとおり、熱処理のみを施している PI-GC の密度は $1.1 \sim 1.5 \text{ g cm}^{-3}$ 程度の値であり、熱処理温度 (HTT) の低い領域では一旦増加する挙動もみられるものの、全体的に見ると HTT の上昇に伴って値が減少する傾向を示し、特に 2400°C から 3000°C の間で急激に減少することが確認できる。しかしながら、この PI-GC の密度の変化の傾向は、一緒に示した PF-GC, FR-GC のそれとは明らかに異なっていることがわかる。PF-GC, FR-GC の密度は $1.4 \sim 1.7 \text{ g cm}^{-3}$ 程度の値であり、また、HTT の上昇に対して、 1000°C 付近を除いてほぼ一定の値で推移し、各 HTT における値そのものを含め両者はほぼ同様の変化挙動を示しているのに対し、PI-GC では、両者と比べて特に 2000°C 付近を境に変化の傾向が大きく異なっていることがわかる。以上のことから、PI-GC においては 2000°C よりも高い温度で熱処理を施すことによって、他の 2 つの炭素前駆体由来の GC と比べて、試料内のポロシティ (気孔率) がより大きく、また、急速に発達していくことが示唆される。

3.2 SAXS の熱処理温度依存性と細孔構造変化

PI-GC に対する SAXS 測定の結果を Fig.2 に示す。ここで、グラフの横軸は散乱パラメータ q 、一方、縦軸は実験的に得られた散乱強度に対して各試料の厚さや密度の違いによる補正を施し、いわば炭素原子数あたりの強度として規格化した散乱強度を採って示している。また、散乱強度変化の HTT 依存性をより見やすくするために、本測定の小角限界である $q = 0.11 \text{ nm}^{-1}$ における各試料の散乱強度を Fig.3 に示した。なお、Fig.3 には

比較のため、PF-GC^[19] および FR-GC^[22] についてもあわせて示した。

Fig.2 ならびに Fig.3 より、GC の SAXS 強度は炭素前駆体の違いによらず、HTT の上昇に伴って増加する傾向があることがわかる。また、HTT

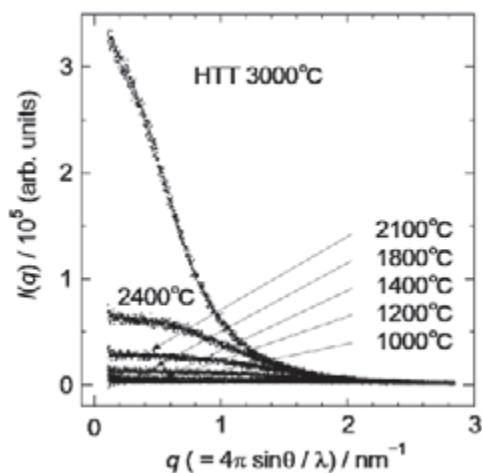


Fig.2

Small-angle X-ray scattering profiles of the GCs prepared from polycarbodiimide (PI-GC) as a function of scattering parameter q .

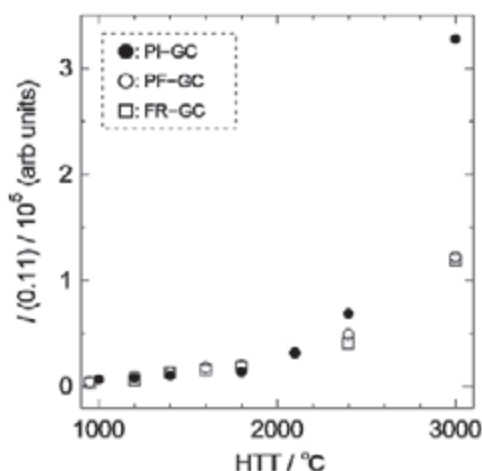


Fig.3

Small-angle X-ray scattering intensities of the GCs prepared from polycarbodiimide (PI-GC), phenolic resin (PF-GC)^[19] and furan resin (FR-GC)^[22] at $q = 0.11 \text{ nm}^{-1}$ plotted against HTT.

が比較的低い領域では、炭素前駆体の違いによる大きな差異は認められないことも見て取ることができる。しかしながら、HTT が比較的高い領域において、PI-GC の散乱強度は他の 2 つの炭素前駆体由来の GC と比べてその変化量が大きく、急激に増加することがはっきりと確認できる。

一般に、SAXS 強度 I は散乱体の数 N 、散乱体内外の電子密度差 $\Delta\rho$ ならびに散乱体の体積 V との間に次のような関係がある^[12,13]。

$$I \propto N \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot V^2 \quad (1)$$

すなわち、散乱強度は散乱体の数、散乱体内外の電子密度差の 2 乗、さらに散乱体の体積の 2 乗のそれぞれの積に比例する。また、Babinet の定理^[12]によると、空間に平均電子密度 ρ の粒子が存在する場合と、逆に、平均電子密度 ρ のマトリックス中に先の粒子と同じ大きさ、形状の孔が存在する場合とでは、「散乱体内外の電子密度差」は同じになるため、同じ散乱プロファイルを与えることになる。このことは同時に、その散乱体が細孔であるか、あるいは炭素マトリックスであるかを見極める必要があることを意味していることになるが、筆者らがすでに報告している、フェノール樹脂から調製した GC に HIP 処理を施した試料 (PF-HIP-GC) に対する SAXS 測定の結果^[21]からも、GC に対する SAXS 測定において、その散乱体は炭素マトリックスではなく細孔であることが明確に支持されている。ゆえに、PI-GC におけるこの SAXS 強度の急激な増大についても、同じく GC 中のポロシティの成長、発達を意味しているものと考えられる。このことは、Fig.1 について論じた密度変化から示唆される見解とも一致するものである。

また、Fig.2 に示した HTT 3000℃ の PI-GC の

SAXS プロファイルにおいて、 $q = 0.4 \text{ nm}^{-1}$ 付近にごくわずかながらショルダーピークのような“うねり”を生じていることが確認できる。なお、この“うねり”は、散乱体である細孔同士がそれぞれ十分離れて孤立しているとみなすことができない程度に近づいて存在している場合にみられるもので、細孔間の構造相関が存在することを示している^[12,13]。したがって、細孔がお互いに十分離れて孤立的に存在しているとみなして考えることができないため、SAXS の最も代表的な解析理論で、孤立した散乱体を仮定した解析理論である Guinier plot^[12,13] による細孔径（慣性半径）の解析は、特に高い温度にて熱処理を施した GC に対して用いることは適当ではないと考えられる。そのため、ここでは SAXS 強度をフーリエ変換する方法によって解析を進めていくこととする。

X 線散乱のプロファイルは、距離の逆数の次元、すなわち逆空間で与えられる。実空間と逆空間とは数学的にフーリエ変換の関係で結ばれており、ゆえに、逆空間で与えられている散乱プロファイルをフーリエ変換することにより、実空間での分布関数を得ることができる。SAXS の散乱プロファイルをフーリエ変換することにより得られる分布関数を距離分布関数といい、距離分布関数 $P(r)$ は次式で与えられる^[13]。

$$P(r) = \frac{2}{\pi} \int I(q) qr \sin(qr) dq \quad (2)$$

ここで、 q は散乱パラメータ、 $I(q)$ は散乱パラメータ q における SAXS 強度、 r は実空間における距離である。ある長さ r の線分を引いたとき、細孔内にその線分の始点と終点の 2 点を探ることができる確率に比例する量が $P(r) / 4\pi r^2$ である。この関数は、細孔自身の形状や大きさを反映しており、具体的には、 $P(r)$ の極小値を与える距離 r_D

は細孔の最大長を示している^[30]。また、細孔の形状が完全な球形である場合、 $P(r)$ の極大値における距離 r_p と、極小値における距離 r_d の比は1:1.905と、 $P(r)$ がほぼ左右対称な形状となることが知られており、細孔の形状の異方性が高くなるほど、 r_p と r_d の比はこの値からずれ、 $P(r)$ の形状の対称性も崩れて、長距離側に裾を引くような形状を示すようになることが知られている^[13,30]。

(2)式を用いて、SAXS測定の結果から導出されたPI-GCにおける距離分布関数をFig.4に示す。Fig.4からはまず、比較的高温にて熱処理を施した試料において、 $P(r)$ の極小値が負の領域に引っ張られるような形状を示していることがわかる。 $P(r)$ において、細孔間の構造相関が無視できるような系では、その極小値の位置は $P(r) = 0$ で与えられるが、細孔間の構造相関が無視できない場合は、極小値の位置は負の領域に引っ張られるような形状を採ることが知られている^[13,30]。したがって、高温にて熱処理を施したGCでは、細孔間の構造相関が無視できないほどに、比較的細孔構造が発達している状態であることが、このことから

も示唆される。

この距離分布関数を用いて、細孔の慣性半径の値を求めることができる。慣性半径とは、散乱体の重心からの根平均二乗距離のことである。しかしながら、この慣性半径は形状に依存しない値であるため、その形状が定まらない限り、慣性半径の値だけを用いて具体的な構造パラメータについて議論することはできないことに注意する必要がある^[13]。なお、距離分布関数 $P(r)$ と慣性半径 R_g との間には次のような関係がある^[13,30]。

$$R_g^2 = \frac{\int_0^D r^2 P(r) dr}{2 \int_0^D P(r) dr} \quad (3)$$

ここで、 r は実空間における距離、 D は $P(r)$ の極小値を与える距離 r_d の値である。種々の温度にて熱処理を施した各試料の慣性半径の値をFig.5に示す。なお、Fig.5には比較のため、PF-GC^[19]およびFR-GC^[22]についてもあわせて示した。GCの細孔の慣性半径は、全体的にHTTの

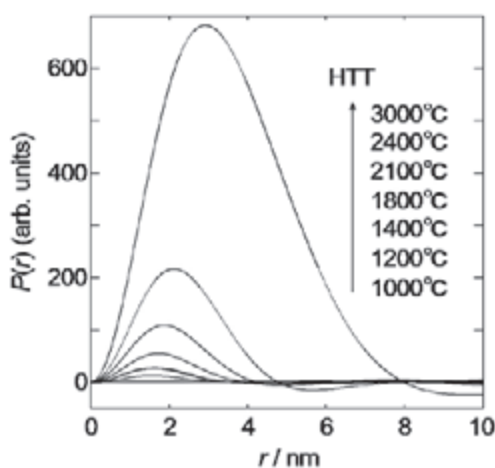


Fig.4 Distance distribution functions $P(r)$ of the GCs prepared from polycarbodiimide (PI-GC).

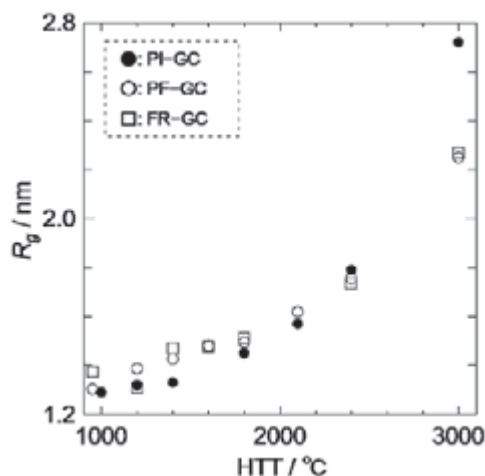


Fig.5 Gyration radii R_g of the pores in the GCs prepared from polycarbodiimide (PI-GC), phenolic resin (PF-GC)^[19] and furan resin (FR-GC)^[22] plotted against HTT.

上昇に伴って大きくなる傾向があり、また、HTT 2400°C以下の領域では、炭素前駆体の違いによる大きな差異は認められない。しかしながら HTT 3000°Cにおいて、PF-GCとFR-GCとの間にはほとんどその違いが認められないものの、PI-GCの細孔の慣性半径は、両者と比べてかなり大きな値を示していることがはっきりとわかる。

ここで、距離分布関数の形状と、見積もられた細孔の最大長の値を用いることにより、HTT 3000°CのPI-GCの細孔の形状について考えてみたい。Fig.4に示した距離分布関数の形状から、この細孔の形状が異方的であることが示唆されるため、形状を細長い楕円体（回転楕円体）であると仮定して構造パラメータを見積もることとする。

回転楕円体の半軸長 a , a , av と慣性半径 R_g との間には次のような関係がある^[13]。

$$R_g^2 = \frac{a^2(2+v^2)}{5} \quad (4)$$

Fig.4 から、HTT 3000°CのPI-GCの細孔の最大長を 9.6 nm とすると、幾何学的に回転楕円体の長軸長がこれに相当することになるため、長軸長 $2av = 9.6$ nm ということになる。(4) 式に、Fig.5に示した慣性半径 R_g の値 2.72 nm を代入して計算すると、 a の値はおよそ 2.6 nm、 v の値はおよそ 1.8 となる。したがって、細孔の形状を回転楕円体であると仮定した場合、 $a = 2.6$ nm、 $av = 4.8$ nm 程度の大きさを持つ細孔であると見積もることができる。さらに、少々粗い近似ではあるが、この回転楕円体を八面体で近似した場合、幾何学計算から、八面体の一辺の長さはおおよそ 6.5 nm と見積もられる。これはちょうど細孔の壁面、すなわち、炭素六角網面の面内方向の結晶子サイズ L_a に相当するものと考えられるが、この値は

Shioya らによって報告されている、高温熱処理を施したPI-GCの L_a の値^[18]とも比較的よい一致を示している。

3.3 HIP 処理の効果

実用面からの要請により、GCに対する高密度化が図られており^[31]、その方法の一つに熱間等方圧加圧（Hot Isostatic Pressing:HIP）処理がある。HIP 処理とは、高温・高圧の気体によって試料を等方的に圧縮して高密度化させる、物理的な方法である^[23, 24]。

HIP 処理を施したGC（PI-HIP-GC）の SAXS プロファイルを Fig.6 に示す。なお、Fig.6には比較のため、熱処理のみを施したGC（PI-GC）につ

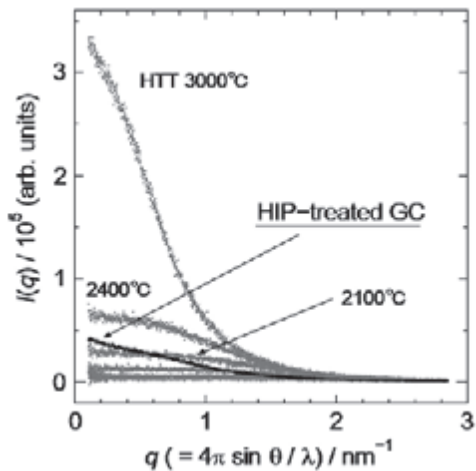


Fig.6

Small-angle X-ray scattering profile of the HIP-treated GC prepared from polycarbodiimide (PI-HIP-GC) as a function of scattering parameter q .

いてもあわせて示した。また、 $q = 0.11 \text{ nm}^{-1}$ における散乱強度を Fig.7 に示した。なお、Fig.7においてPI-HIP-GCの散乱強度は、HIP 処理の温度

2500℃を採ってプロットしている。Fig.7 から、PI-HIP-GC の散乱強度は、その処理温度 2500℃において熱処理のみを施して得られる PI-GC について推定される強度と比べて、半分程度に低くなっていることがわかる。

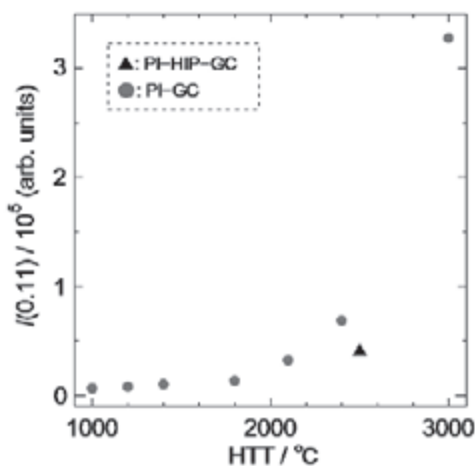


Fig.7 Small-angle X-ray scattering intensity of the HIP-treated GC prepared from polycarbodiimide (PI-HIP-GC) at $q = 0.11 \text{ nm}^{-1}$.

次に、PI-HIP-GC について得られた距離分布関数を Fig.8 に示す。また、この結果をもとに細孔の慣性半径を求め、熱処理のみを施した試料の慣性半径とあわせて Fig.9 に示した。Fig.9 から、PI-HIP-GC の細孔の慣性半径は、その処理温度 2500℃において熱処理のみを施して得られる PI-GC について推定される値と極めて近い値を示していることがわかる。なお、熱処理のみを施した試料とのこのよい一致は、すでに報告している PF-GC に HIP 処理を施した場合^[21]においても確認されている。

Fig.1 に示した密度変化の傾向から、2500℃において熱処理を施した PI-GC について推定される

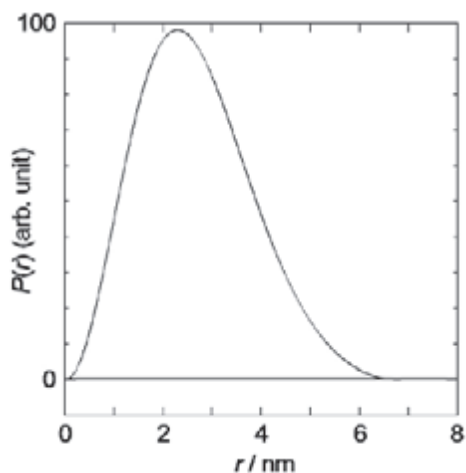


Fig.8 Distance distribution function $P(r)$ of the HIP-treated GC prepared from polycarbodiimide (PI-HIP-GC).

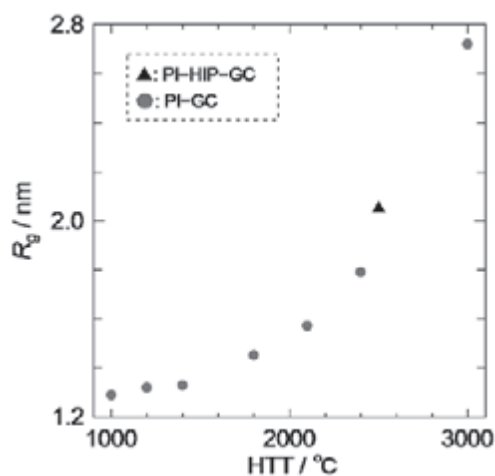


Fig.9 Gyration radius R_g of the pores in the HIP-treated GC prepared from polycarbodiimide (PI-HIP-GC).

密度の値は、およそ 1.3 g cm^{-3} である。ここで、黒鉛の密度を 2.25 g cm^{-3} とし、黒鉛のポロシティを 0 %、また、2500℃において熱処理を施した PI-GC の密度を 1.30 g cm^{-3} 、そのポロシティを 100 % とすると、PI-HIP-GC の密度の値 1.76 g cm^{-3} か

ら、HIP 処理を施すことによって GC のポロシティはおよそ 50 % 減少していると思積もることができる。Fig.7 の散乱強度をみると、PI-HIP-GC の SAXS 強度は、2500℃において熱処理のみを施して得られる PI-GC について推定される散乱強度のおよそ半分の強度であり、ここで見積もられた GC のポロシティの減少割合とよく対応していることがわかる。

ここで、HIP 処理による密度の増加と SAXS 強度の減少についてもう少し考えてみたい。まず、Fig.8 に示した PI-HIP-GC の距離分布関数から、その細孔の最大長は 7.0 nm であり、また、 $P(r)$ の形状が長距離側に裾を引くような形状を示していることから、細孔の形状は異方的であることが示唆される。さらに、Fig.8 から、PI-HIP-GC の $P(r)$ の極小値を与える距離 r_D と極大値における距離 r_P の比、 r_D / r_P の値はおよそ 2.8 と見積もることができる。ここで、HIP 処理の温度に最も近い HTT 2400℃の PI-GC の $P(r)$ における r_D / r_P の値はおよそ 2.7 と見積もることができる。 $P(r)$ の形状は細孔の形状を反映したものであると考えられるため、 r_D / r_P の値から判断して、両者の細孔形状は比較的類似しているものと考えられる。ゆえに、Fig.9 に示した慣性半径の値と $P(r)$ の形状比較の結果から、PI-HIP-GC の細孔の大きさと形状は、その温度 2500℃において熱処理のみを施して得られる PI-GC の細孔とほぼ同程度であると推測される。したがって、(1) 式の V については、両者間で大きな差異はないものと考えられる。

さらに、WAXS 測定の結果から GC 中の炭素マトリックス部分の構造変化について考える。GC の炭素マトリックス部分を形成する炭素六角網面の平均面間隔 \bar{d}_{002} 、ならびに炭素六角網面の積層に起因する回折線である (002) 回折線の半値幅から見積もられた結晶子サイズ (炭素六角網面の

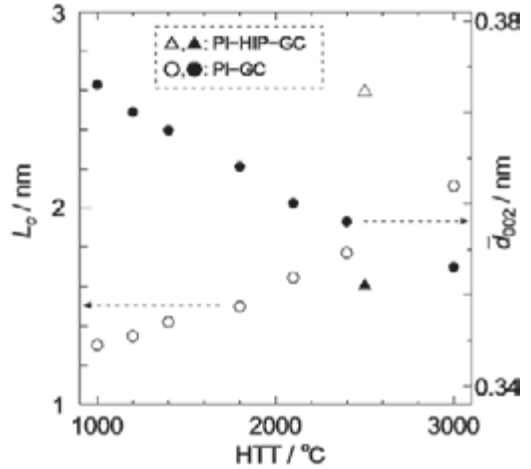


Fig.10

Crystallite size L_c (○, △) and average interlayer spacing \bar{d}_{002} (●, ▲) of the GCs prepared from polycarbodiimide (PI-GC and PI-HIP-GC) plotted against HTT.

積層方向の結晶子サイズ) L_c の値をそれぞれ Fig.10 に示した。

Fig.10 から、HTT の上昇に伴って \bar{d}_{002} は徐々に減少し、一方、 L_c は徐々に増加する傾向があることがわかる。また、PI-HIP-GC では、その処理温度 2500℃において熱処理のみを施して得られる PI-GC について推定される値と比べて \bar{d}_{002} は低く、一方、 L_c は大きくなることが示された。このことは、HIP 処理を施すことによって GC の炭素マトリックス部分がより引き締まり、また、積層方向の大きさもより大きくなっていることを意味しており、以って、細孔内外の電子密度差もより大きくなっている可能性がある。(1) 式に示したとおり、細孔内外の電子密度差の増大は SAXS 強度の増大に寄与する要因となるものであるが、一方で、上述のとおり、HIP 処理における SAXS 強度の減少割合が GC のポロシティの減少割合と極めてよい一致を示しており、ゆえに、ここでみられる程度の炭素六角網面の平均面間隔の減少や結晶子サイズ

の増加は、SAXS 強度にほとんど影響を及ぼしていないものと思われる。

以上のことから、HIP 処理による密度の増加と SAXS 強度の減少は、細孔径や炭素マトリックス部分の変化よりも、主として細孔の数が減少することによって引き起こされている、すなわち(1)式における N の値が大きく低下することが主な要因である、と考えられる。

3.4 HIP 処理に対する効果の比較

前述のとおり、筆者らはフェノール樹脂から調製した GC (PF-GC) に HIP 処理を施し、この処理が PF-GC の細孔構造に及ぼす効果について報告しているが^[21]、ここでは両者の類似点や相違点について述べていくこととする。

まず、PI-HIP-GC、そして PF-GC に HIP 処理を施したもの (PF-HIP-GC) の密度 (見かけ密度) の値を **Table 1** に示す。PI-HIP-GC、PF-HIP-GC の密度の値はそれぞれ 1.76 g cm^{-3} 、 1.77 g cm^{-3} と、ほぼ同程度の値である。次に、これら PI-HIP-GC、PF-HIP-GC の SAXS プロファイルを図 **Fig.11** に示す。**Fig.11** から、両者の SAXS プロファイルには違いがあり、 $q = 1 \text{ nm}^{-1}$ よりも小角側の領域において、PI-HIP-GC のほうが PF-HIP-GC よりも大きな散乱強度を与えていることがわかる。X 線散乱は、実空間における大きな構造の情報は小角部に、一方、小さな構造の情報は広角部にそれぞれ反映される。したがって、この散乱プロファイルの比較から、PI-HIP-GC のもつ細孔は、PF-HIP-GC の

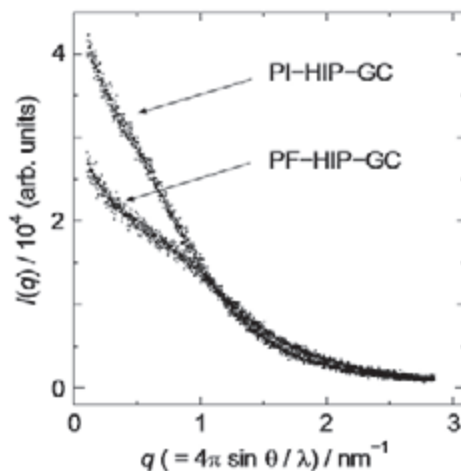


Fig.11 Small-angle X-ray scattering profiles of the HIP-treated GCs prepared from polycarbodiimide (PI-HIP-GC) and phenolic resin (PF-HIP-GC)^[21] as a function of scattering parameter q .

もつ細孔よりも大きいことが予想される。

PI-HIP-GC の距離分布関数についてはすでに **Fig.8** に示したが、両者の違いを比較するために、PI-HIP-GC と PF-HIP-GC の距離分布関数をあわせて **Fig.12** に示す。また、3.2節で述べた方法によって見積もられた両者の細孔の慣性半径の値を **Table 2** に示した。PI-HIP-GC、PF-HIP-GC の慣性半径の値はそれぞれ 2.05 nm 、 1.71 nm であり、PI-HIP-GC のほうが PF-HIP-GC と比べてその細孔は大きな慣性半径を有していることがわかる。また、**Fig.12** から、細孔の最大長は PI-HIP-GC で 7.0 nm であるのに対して PF-HIP-GC では 5.4 nm であり、さらに、 $P(r)$ の形状比較から、PI-HIP-

Table 1 Apparent densities of the HIP-treated GCs

Sample	Apparent density / g cm^{-3}
PI-HIP-GC	1.76
PF-HIP-GC ^[21]	1.77

Table 2 Gyration radii of the HIP-treated GCs

Sample	Gyration radius / nm
PI-HIP-GC	2.05
PF-HIP-GC ^[21]	1.71

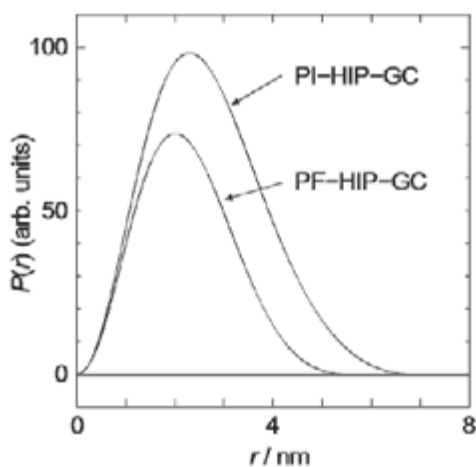


Fig.12

Distance distribution functions $P(r)$ of the HIP-treated GCs prepared from polycarbodiimide (PI-HIP-GC) and phenolic resin (PF-HIP-GC) ^[21].

GCの細孔はPF-HIP-GCの細孔と比べてより異方性の高い形状を有していることが示唆される。

なお、Fig.10に示したように、PI-GCではHIP処理を施すことによって炭素マトリックスを形成する炭素六角網面の平均面間隔 \bar{d}_{002} は減少し、炭素六角網面の積層方向の結晶子サイズである L_c は増加することが示されたが、PF-GCをHIP処理した場合^[21]にはこのような変化は確認されておらず、極めて興味深い。 \bar{d}_{002} が減少して L_c が増加していることから判断して、PI-GCに対するHIP処理では、PF-GCに対するそれと比べて、細孔の押し潰しが炭素六角網面の積層方向に対してより顕著に効いているものと思われる。PI-HIP-GCの細孔の慣性半径はより大きく、また、より異

方性の高い形状を有していることから、PI-GCでは、PF-GCやFR-GCと比べて炭素マトリックス部分の黒鉛様微結晶子と細孔とが比較的平行に近い状態で存在し、このことがこれらの違いを生じているのではないかと今のところ推察している。

4. 結言

カルボジイミド基を有するポリマー（ポリカルボジイミド）から調製したガラス状炭素の小角X線散乱強度は、熱処理温度の上昇に伴って増加する傾向があり、特に2400℃よりも高い処理温度領域において、他の炭素前駆体由来のガラス状炭素と比べて急激に増加することが確認された。一方、熱処理温度2000℃以下の試料における散乱強度は、フェノール樹脂、フラン樹脂由来のガラス状炭素とほぼ同程度であり、炭素前駆体の違いによる散乱強度の大きな差異は認められなかった。また、ガラス状炭素の細孔の慣性半径は熱処理温度の上昇に伴って増加する傾向があり、特に3000℃にて熱処理を施したポリカルボジイミド由来のGCの細孔の慣性半径は、他者と比べて明らかに大きな値を示し、さらに、細孔形状もより異方性が高いことが示された。

熱間等方圧加圧（HIP）処理を施したガラス状炭素の細孔の慣性半径や形状は、単に熱処理のみを施したガラス状炭素の細孔と同程度のものであり、このことから、HIP処理による密度の増大は、主として細孔の数の減少によって引き起こされて

いることが示唆された。また、HIP 処理によって炭素マトリックスを形成する炭素六角網面の積層方向の結晶子サイズ L_c は増加し、一方、炭素六角網面の平均面間隔 \bar{d}_{002} は減少することが確認された。これはフェノール樹脂由来のガラス状炭素を HIP 処理した場合にはみられなかった変化であり、ポリカルボジイミド由来のガラス状炭素に対する HIP 処理では、細孔の押し潰しが炭素六角網面の積層方向においてより顕著に効いており、このことは、高温熱処理における、より異方性の高い形状の細孔形成と密接な関係があるものと考えている。

なお、ガラス状炭素に対する HIP 処理において、密度の向上がみられるのは HTT 1700°C 以下で前処理をした場合であり、比較的高温で熱処理を施したガラス状炭素に対しては HIP 処理による効果が得られないことが知られている^[23]。この 1700°C という温度は、熱処理を施すことにより黒鉛化しやすい易黒鉛化性炭素材料においては、いわゆる炭素化過程と黒鉛化過程のちょうど境界付近であり^[32-34]、ガラス状炭素のような難黒鉛化性炭素材料においても、炭素六角網面の配列が始まると、その後は細孔を押し潰しにくくなることを示唆しているように思われる。筆者は、HTT 1700°C 以下の温度で熱処理を施したガラス状炭素においては、大きく分けて 2 種類の細孔（あるいは細孔前駆体）が存在するのではないかと考えている。単なる熱処理ではそのどちらも同じように成長するが、HIP 処理においては、一方の細孔のみが押し潰され、他方はそのまま成長していく、というものである。これらの違いは、細孔を取り囲んでいる黒鉛様微結晶子の配列の違いによる影響が考えられるが、黒鉛様微結晶子同士が比較的平行に近い状態で配列しているような場合は、HIP 処理の圧力によってその空隙が比較的容易に押し潰され、結果として細孔の成長が妨げられる。しかし

ながら、黒鉛様微結晶子が比較的垂直に近い状態で配列しているような場合は、その空隙を容易に押し潰すことができず、ゆえに HIP 処理を施しても残存し、成長するのではないかと考えている。HIP 処理を施したガラス状炭素のもつ細孔の慣性半径が、熱処理のみを施したガラス状炭素のもつ細孔の慣性半径とほぼ同程度であり、その理由はこのようなメカニズムによるものではないか、と推察している。

謝辞

本研究における実験操作は、千葉大学大学院自然科学研究科 西川恵子教授（現・名誉教授）の協力のもと、筆者が同教授の研究室においておこなったものである。また、元（株）神戸製鋼所 西澤節博士からは多くの有益な助言をいただいた。両氏に対し、ここに謝意を表する。

参考文献

- [1] S. Yamada and H. Sato, *Nature* 193 (1962) 261-262.
- [2] T. Noda, M. Inagaki and S. Yamada, *J. Non-Cryst. Solids* 1 (1969) 285-302.
- [3] T. Noda and M. Inagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 37 (1964) 1534-1538.
- [4] J. Kakinoki, *Acta Cryst.* 18 (1965) 578.
- [5] G. M. Jenkins, K. Kawamura, L. L. Ban, *Proc. R. Soc. London* A327 (1972) 501-517.
- [6] F. Rousseaux and D. Tchoubar, *Carbon* 15 (1977) 55-61.
- [7] S. Bose and R. H. Bragg, *Carbon* 19 (1981) 289-295.
- [8] D. Joseph and A. Oberlin, *Carbon* 21 (1983) 565-571.
- [9] 白石稔, 改訂炭素材料入門（炭素材料学会編）（1984）pp.29-40.
- [10] L. A. Pesin, E. M. Baitinger, *Carbon* 40 (2002) 295-306.
- [11] 金子克美, 瀬戸山徳彦, 新・炭素材料入門（炭素材料学会編）（1996）pp.123-128.
- [12] A. Guinier and G. Fournet, *Small-Angle*

- Scattering of X-rays (1955) John Wiley & Sons Inc., New York.
- [13] O. Glatter and O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering* (1982) Academic Press, New York.
- [14] W. S. Rothwell, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 1840-1845.
- [15] R. Perret and W. Ruland, *J. Appl. Cryst.* 5 (1972) 183-187.
- [16] K. J. Masters, B. McEnaney, *Carbon* 22 (1984) 595-601.
- [17] A. Gupta, I. R. Harrison, *Carbon* 32 (1994) 953-960.
- [18] M. Shioya, M. Nakatani, H. Kitano, A. Takaku, Y. Araki, Y. Takahashi and T. Suzuki, *Carbon* 34 (1996) 1229-1238.
- [19] K. Nishikawa, K. Fukuyama, T. Nishizawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) 6486-6491.
- [20] J. Yamashita, M. Shioya, S. Kondo, T. Hashimoto and A. Takaku, *Carbon* 37 (1999) 71-78.
- [21] K. Fukuyama, T. Nishizawa, K. Nishikawa, *Carbon* 39 (2001) 1863-1867.
- [22] K. Fukuyama, T. Nishizawa, K. Nishikawa, *Carbon* 39 (2001) 2017-2021.
- [23] K. Muramatsu, Y. Sakashita, Y. Onishi and Y. Hara, *R&D Kobe Steel Eng. Rep.* 39 (1989) 35-38 [in Japanese].
- [24] M. Kuwabara, M. Sato, Y. Onishi, M. R. Visokay, H. Hayashi, H. Inoue and K. Muramatsu, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 6686-6688.
- [25] T. W. Campbell and J. J. Monagle, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 1493.
- [26] S. Maeda, T. Hashimoto, A. Takaku, A. Hagiwara, K. Saito and T. Suzuki, *Tanso* 168 (1995) 149-156 [in Japanese].
- [27] 齊藤一夫, 炭素素原料科学の進歩Ⅷ (CPC 研究会編) (1996) pp.50-57.
- [28] Y. Kasahara, K. Nishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 343-344.
- [29] K. Nishikawa, Y. Sakamoto, T. Iijima, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) 1303-1306.
- [30] O. Glatter, *J. Appl. Cryst.* 12 (1979) 166-175.
- [31] 大谷朝男, 新・炭素材料入門 (炭素材料学会編) (1996) pp.111-116.
- [32] A. Oberlin, *Carbon* 22 (1984) 521-541.
- [33] M. Inagaki, *Tanso* 53 (1968) 61-66 [in Japanese].
- [34] M. Inagaki, Y. Murase and T. Noda, *Tanso* 54 (1968) 80-83 [in Japanese].