

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	炭素前駆体への異種元素添加による炭素材料の高機能化
Title(English)	
著者(和文)	中村和正
Author(English)	Kazumasa Nakamura
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第6306号, 授与年月日:2005年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:安田榮一
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第6306号, Conferred date:2005/12/31, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

G2005

N

平成 17 年度 学位論文

炭素前駆体への異種元素添加による炭素材料の高機能化

東京工業大学 大学院

総合理工学研究科 材料物理学専攻

中村 和正

## 目次

第 1 章 序論	1
1-1 緒言	1
1-2 炭素材料の高機能化	2
1-2-1 炭素化と組織制御	2
1-2-2 炭素材料の酸化	5
1-3 X線光電子分光法	10
1-3-1 X線光電子分光法	10
1-3-2 非弾性散乱	13
1-4 本研究の目的と構成	16
参考文献	19
図表	26
第 2 章 ヨウ素処理による木材の微細組織制御	40
2-1 緒言	40
2-2 実験方法	41
2-2-1 試料	41
2-2-2 ヨウ素処理	41
2-2-3 測定・分析方法	42
2-3 結果と考察	43
2-3-1 木材	43
2-3-2 木質成分ポリマー	45
2-4 結言	49
参考文献	50
図表	53
第 3 章 フラン樹脂炭単味の乾式酸化挙動の解析	71
3-1 緒言	71
3-2 実験方法	72

3-2-1 試料作製	72
3-2-2 酸化処理	72
3-2-3 測定・分析方法	73
3-3 結果と考察	74
3-4 結言	78
参考文献	79
図表	81
第4章 Ta 添加によるフラン樹脂炭の乾式酸化抑制効果	97
4-1 緒言	97
4-2 実験方法	98
4-2-1 試料作製	98
4-2-2 酸化処理	98
4-2-3 測定・分析方法	98
4-3 結果と考察	100
4-4 結言	105
参考文献	106
図表	109
第5章 フラン樹脂炭の湿式酸化挙動に及ぼす Ta 添加の効果	136
5-1 緒言	137
5-2 実験方法	137
5-2-1 試料作製	137
5-2-2 酸化処理	137
5-2-3 測定・分析方法	137
5-3 結果と考察	137
5-4 結言	141
参考文献	142
図表	144

第6章 総括	169
6-1 本研究の総括	169
6-2 今後の検討課題	171
発表論文および口頭発表	173
謝辞	177

## 第1章 序論

### 1-1 緒言

炭素材料は電気、機械、化学、航空・宇宙、原子力、土木・建築、医学の各分野で幅広く利用されている[1]。それは炭素材料のもつ、軽量、化学的安定性・高温高強度、電氣的・熱的良伝導性のような優れた性質のためである[1]。これら炭素材料の様々な特性は化学結合、基本構造、微細組織、集合組織のナノからマクロ範囲での多様性(Fig.1-1)から生み出される[2]。1) 化学結合: 炭素はその電子配置から  $sp^3$ 、 $sp^2+\pi$ 、 $sp+2\pi$  と3種類の結合状態を形成する[2, 3]。それら結合様式により  $sp^3$  結合はダイヤモンドやダイヤモンドライクカーボン(DLC)、 $sp^2+\pi$  結合はグラファイトやフラーレン、 $sp+2\pi$  結合はカルビンのような様々な同素体を生み出している[4]。2) 基本構造: 炭素材料の基本構造は炭素の六角網面の広がり、その積層の仕方や厚さなどに起因する[2]。つまり、有機物を熱処理することにより炭素原子のみが残ることで炭素材料が得られ(炭素化)、処理温度の上昇に伴い六角網面が成長するとともに積層構造に規則性をもつ黒鉛構造へと移行する(黒鉛化)[2, 3]。3) 微細組織: 炭素材料の微細組織は六角網面の積層の規則性(結晶子)の相違に起因する[2, 3]。六角網面は無配向・点配向・軸配向・面配向などの配向様式をとり、その規則性の大きさにより機械的・電氣的・光学的な物性に影響を及ぼしている[2, 3]。4) 集合組織: 炭素材料の集合組織は積層した結晶子の集合様式やその度合いの相違に起因する[2, 3]。炭素材料同士の複合化なども集合組織の相違として考慮に入れられる[3]。炭素材料自体の形状や組織、それに伴う性質や機能を生かすためには前駆体が重要となる。

これら炭素材料の基本骨格と多様性を得るために、炭素化は非常に重要な過程である[5, 6]。炭素化は前駆体である有機物を熱分解することにより、炭素原子を主構成成分とする炭素体を得る過程である[5, 6]。この炭素化は熱分解時の相により気相・液相・固相に分類され、その相は前駆体の原料有機物に依存する[5, 6]。固相炭素化は原料有機物の形状や組織がそのまま保存され難黒鉛化炭素が生成するのに対し、液相炭素化は熱分解時に流動性を示すため易黒鉛化炭素が生成する[7]。しかしながら、液相炭素化は炭素化時に流動的となるため、マクロ範囲においての形状や組織の制御が難しい。そこで、炭素以外の異種元素を利用し、分子を巨大化または安定化することにより液相炭素化を固相炭素

化にプロセス改善させ、熱分解時の形状や組織を制御することが広く行われている(不融化)[8]。この不融化処理により、炭素体の形状や組織を決定した上で炭素化を行い、所望の炭素体を得ることができる。加えて、天然由来の炭素材料である木材炭はポーラス炭素材料として、高比表面積・高細孔容量・細孔分布の多様性のような特性をもつ吸着剤への応用が期待されているが、液相や固相炭素化が複合的に起こるので、この不融化処理を利用して、その組織や細孔を維持したまま炭素体を作製できると考えられる。

これら組織制御に加えて、炭素材料を使用する上での大きな課題となるのは酸化である。酸化は空気や二酸化炭素など含酸素雰囲気下での乾式酸化、酸溶液など液体による湿式酸化および固相による酸化に分けることができる。炭素材料の中で耐酸化性が高いとされるガラス状炭素は、ノンポーラス炭素材料として耐酸化材料への応用が期待されているが、酸素による乾式酸化においては400°C付近の比較的低温より酸化反応が起こり[9, 10]、湿式酸化においては長時間混酸に晒された時減量が起こる[11, 12]。これら酸化を抑制するために炭素材料内の構造を変えることや異種元素を活用することが考えられている。つまり、炭素材料を耐酸化保護膜などで被覆せずに耐酸化特性付与が可能となる。

以上のように炭素材料自体の形状や組織を保存して、組織や細孔の制御に加え、酸化のような欠点の克服といった高機能化により、炭素材料の利用範囲は大幅に拡大・発展を続けることができると考えられる。まさに、高機能性炭素材料は資源枯渇が叫ばれる現代社会において、「夢の材料」となる潜在的な可能性を秘めている。

## 1-2 炭素材料の高機能化

### 1-2-1 炭素化と組織制御

炭素材料自体の形状や組織を生かした高機能化を考える時、前駆体から炭素体を作製する過程である炭素化は重要となる。特に、複数の前駆体有機物が混在している天然由来の炭素材料を作製する上で、炭素化とそれに伴う組織制御を理解する必要がある。

## (1) 炭素化過程

一般に、炭素材料は前駆体である原料有機物を熱処理して作製される。1000 °C 前後までの昇温により炭素以外の元素である酸素や水素などを放出(化学反応)し、炭素含有率の高い固体となる[5, 6]。原料有機物を加熱すると、低分子化合物が 100 °C 付近から揮発し始める。400 °C 以上で C-C 結合が解裂することにより、生成したラジカルの再結合・重縮合・環化・脱水素・脱アルキル・芳香族化などの反応が進行し、最終的に炭素体を与える(Fig.1-2)[6]。この一連の熱分解反応過程を炭素化という[5, 6]。炭素材料の構造・組織は炭素化過程で決定されるため、非常に重要な過程である[5]。1500°C 付近以上での温度上昇による積層構造の成長・発達である黒鉛化の進行状況も炭素化で固体となった時点での芳香環平面の積層構造の秩序でほぼ決定される[6]。炭素化は固相・液相・気相に大別することができる[6]。これらの相は前駆体に強く依存する(Table1-1)[5]。これら炭素化の特徴は次のようにまとめられる。1) 固相炭素化: 熱硬化性樹脂やセルロース、木材など熱分解開始以前に高度の架橋構造を有する物質が固相のまま熱分解を行う過程であり収率は高い[7, 13]。固相を維持しつづけるので、出発固相の形状がそのまま炭素体となる[7, 13]。微細組織においても分子の自由な移動や配向が抑制されるためガラス状炭素などの難黒鉛化炭素(ハードカーボン: Fig.1-3)を生じる[7, 14]。2) 液相炭素化: 熱可塑性樹脂やピッチなど多環芳香族化合物単体などが液相を経て熱分解を行う過程であり収率は低い[7, 15]。液相の粘度は芳香化、分子量の増大とともに増大するので最終的に固体となる[6]。微細組織においては、流動状態が保たれることにより分子が自由に移動して層状に配向できるためコークスなどの易黒鉛化炭素(ソフトカーボン: Fig.1-3)を生じる[7, 14]。これは炭素化時に芳香族分子の規則的集積が進み、一種の液晶(メソフェーズ)が形成されるためである[16]。粘度上昇とともに分解物の発生による膨張、揮発による収縮によりマクロ細孔が形成される[16]。固化後は水素などの脱離により高密度化が進むと同時にミクロ細孔・亀裂も形成される。更に温度を上げると炭素以外の揮発性物質を全て排出し、積層構造の成長・発達が進む(黒鉛化) [6]。3) 気相炭素化: 炭化水素ガスや揮発性有機物など気相で熱分解を行う過程である[5, 6]。極めて短い時間に炭素化が完了するので、結晶層面が大きく発達した熱分解黒鉛や微粒組織のカーボンブラックなど黒鉛の結晶構造

が明確である固体を生成する[7]。木材など天然由来の物質の炭素化を考える時、様々な有機成分が混在しているので、炭素化が複合的に起こる可能性が考えられる。つまり、固相炭素化成分はその形状を保ったまま炭素化できるのに対し、液相炭素化成分は液相を経るので、天然由来物質からの流失や元々存在している細孔を塞いでしまうなど元の形状や組織を変更させてしまう可能性がある。そこで、所望な天然由来炭素材料を得るためには炭素化反応をプロセス改善させ、組織や細孔を制御する必要がある。

## (2) 炭素材料の組織制御

液相炭素化は前述したように熱分解時に液相を経て炭素体を得る過程である。しかしながら、液相を経るためにその形状や組織の制御が難しい。そこで所望の形状や原料の形状を維持した炭素体を得るためには工夫が必要となる。その代表的な方法は、目的生成物に合わせた炭素化条件を誘導することや出発原料を目的生成物に適した形状や組織にした後炭素化することである。工業的には後者の方法を取ることが多く、分子を巨大化または安定化することにより炭素化時の流動性を抑え、炭素収率や組織制御を図るのである。つまり、液相炭素化を固相炭素化にプロセス改善させることである(不融化)[8]。ピッチの不融化に代表されるこの方法は原料の軟化点近傍での空気酸化することにより行われる[8]。出発原料を空気や酸素の異種元素である酸素を利用して、酸化雰囲気中で脱水素・脱水・酸化を進行させ、エーテル結合を形成することで架橋構造を作り不融化される[8]。しかしながら、酸素による不融化は反応速度が遅いため非常に長時間必要とする。これは大きな成形体の作製が困難であり、組織の不均一性のような欠点を導く。そこで、酸素以外を用いた方法が提案されている。それは、酸素(酸化雰囲気)処理以前にオゾン、耐熱製油剤、ヨウ素添加や塩素水溶液、硫酸を含浸させた活性炭粉末と臭素で処理する方法[17-20]、窒素または硫黄酸化物・ハロゲンを含む空気を用いる方法[21]などである。これらの中でハロゲンは酸素よりも酸化力が強いので、その不融化に対する効果が期待されている。塩素は酸化力が過大であり局所的過剰反応がおこるため物質全体に渡る均一性は困難でとなる。臭素も反応が非常に速く、繊維表面のみの酸化に用いられている[22]。これに対し、ヨウ素は繊維表面から中心部まで均一かつ穏やか

に反応する[23]が、酸素より拡散性が4桁以上高い[24]ので、ヨウ素を用いるのが最も効果的であると考えられる。石油系よりも石炭系ピッチに対するヨウ素不融化が炭素収率において効果的に働くと報告されている[25, 26]。この効果はピッチの構成分子構造に依存し、ピッチ-ヨウ素相互作用の大きさの相違によると推測している[25, 26]。また、ピッチをヨウ素処理することにより、形状保持が可能であると報告されている[24, 27]。ピッチのヨウ素に対する反応について、ピッチとヨウ素間の電荷移動錯体形成を明らかにし、その誘起と熱分解に起因した2つの異なる脱水素化重合により、3次元架橋構造が発達することが報告されている[28, 29]。したがって、ヨウ素処理時間に依存したピッチの硬質化に伴い、ピッチの流動性が抑制されることが報告されている[30]。更に、ピッチモデル化合物のヨウ素に対する反応を調べることにより、ペリ縮環分子では分子量の変化なしに錯体形成をすること、カタ縮環分子では錯体形成以前に脱水素化重合により分子量が増加することが報告されている[31]。つまり、分子の形や大きさなどにより錯体形成の相違があることが報告された[31]。これら異種元素を利用した不融化の研究は主にピッチなどに行われており、木材炭など天然由来のポーラス炭素材料の組織や細孔制御を目的として、それらの前駆体である木材に応用されている例は見当たらない。

## 1-2-2 炭素材料の酸化

前駆体から炭素化を経て作製された炭素材料は優れた特性を持ち化学的に安定であるので過酷な条件下で使用されることが多い。しかしながら、その使用する上で、考慮しなければならない欠点の1つが酸化である。この欠点を克服し耐酸化特性を付与するためには、炭素材料の酸化や耐酸化特性付与を理解する必要がある。酸化は気体による乾式酸化と液体による湿式酸化、そして酸素などを含む固体との反応による酸化に分けることができる。

### (1) 乾式酸化

乾式酸化は400 °C前後から顕著に現れる。炭素の乾式酸化を考える時、その炭素材料の構造(黒鉛層の発達など)、反応ガスの種類、炭素材料への反応ガスの拡散、炭素材料表面での化学反応、不純物の有無を考慮に入れる必要がある[32]。

熱分解黒鉛がガラス状炭素より酸化速度が速いことが報告されている[33]。更に、それらの炭素および PAN 系炭素繊維強化ガラス状炭素のアレニウスプロットから、750 °C 前後で律速過程が変化することが報告されている[33]。450 から 650 °C くらいまでは、気孔内での気体の拡散速度が反応速度よりも大きいため酸化は表面積に比例し、試料全体で進行する(反応律速領域) [32, 33]。当然なことながら、反応律速領域では炭素材料の表面積に比例するので、気孔の大きさや気孔率などにも依存する。一方、800 °C 以上では反応速度が増加し、気孔内ではなく表面での反応となりガス境界での反応ガスの拡散が律速する(拡散律速領域) [32, 33]。これらの報告は金属添加した PVA 由来の炭素材料についても報告され、同様な傾向が得られている[34]。乾式酸化に使用される気体は酸素単体だけでなく、酸素を含有している空気、二酸化炭素、水蒸気、オゾンなども挙げられる。炭素に対する酸素の反応は発熱反応 (Table1-2)であり、その平行定数 (Fig.1-4)も各温度域で正である[35]。一方で、二酸化炭素、水蒸気の反応は吸熱反応であり、900 °C 以上で発熱反応となる[35]。また、炭素材料との相対反応速度は速い方から空気、水蒸気、二酸化炭素となる[35]。800 °C、0.1atm においての相対反応速度は、空気が二酸化炭素や水蒸気と比較して約 5 桁大きい[35]。更に、人造黒鉛に対する酸化開始温度は低い方から空気、水蒸気、二酸化炭素となる[32]。

炭素材料と気体との反応は、反応気体の吸着、含酸素化合物(中間生成物)の生成そして含酸素化合物の脱離の過程を経る[35]。炭素材料表面において 900 °C、50Torr の空気中でエッジ面の反応速度は、基底面のそれと比較して  $10^{12}$  倍にもなる[35]。このエッジ面のうち、ジグザグ面はアームチェア一面よりも化学的活性であり、846 °C、10Torr の空気中で反応速度は 1.2 倍となる[35]。

これら炭素材料と気体との反応を考える時、表面中間生成物を分析するために X 線光電子分光法は非常に有効な手法である。275 °C で空気酸化された炭素繊維に対して、炭素と酸素との単結合をもつ基が主要な官能基であり、官能基の増加に伴い酸素の相対量が未処理のそれと比較して 2 倍以上増加したと報告されている[36]。700 °C、酸素で酸化されたガラス状炭素でも、炭素と酸素との単結合をもつ基が主要な官能基であり、真空中の再加熱により大量の一酸化炭素が発生したと報告されている[9, 10]。

含酸素化合物の脱離による生成物である気体は、中間生成物によって決まる[37]。乾式酸化の場合、酸化後の真空中での再加熱により 600°C 以下でカルボニル基は二酸化炭素、不安定なエーテル基は一酸化炭素を生成させ、600°C 以上でカルボニル基は一酸化炭素を生成させたと報告がある[9, 10]。

炭素の乾式酸化は不純物の存在により、著しく促進される[37, 38]。ガス化に対する触媒活性を Fig.1-5 に示す[37, 38]。特に、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の触媒活性は高い。不純物自体が酸化・還元を繰り返し酸化が進行していく機構と炭素と金属の間で電子の授受に伴う炭素の $\pi$ 電子構造の変化により活性化される機構が考えられている[39]。

以上の炭素材料の乾式酸化に対する理解を踏まえ、ノンポーラス炭素材料であるガラス状炭素は高温構造部材など過酷な条件下で使用されているにもかかわらず、乾式酸化に対する研究があまりにも少なく、乾式酸化の挙動や反応そしてメカニズムに対する知見を得るに至っていない。耐酸化特性を付与を考える上で、これらを考慮する必要がある。

## (2) 湿式酸化

酸化を考える時、気体との反応による乾式酸化に対し、液体との反応による湿式酸化も理解する必要がある。炭素材料は室温付近で、一般的な酸やアルカリに対して安定である[32]。但し、一部の強酸溶液に対しては室温でも反応する[37]。また、一般的な酸でも高温や長時間晒されるより酸化が進行する。ガラス状炭素を硝酸と硫酸および硝酸と塩酸の混酸に室温で 50 日間浸漬させた時、0.03~1.2%および 0.01~0.15%重量減少したと報告されている[11]。硝酸と硫酸の混酸を 120°C で 6 時間浸漬させた時、0.5%重量減少したと報告されている[12]。これら酸のみによる酸化の研究に加えて、酸溶液を電解質とした陽極酸化も行われている。湿式酸化では炭素との中間生成物を経て二酸化炭素や一酸化炭素を発生するだけでなく、酸素や酸の分子(イオン)が黒鉛層間に挿入され黒鉛層間化合物を生成することや分解反応により黒鉛酸が生成することもある[32, 35]。

炭素材料の湿式酸化に伴う表面中間生成物の分析も X 線光電子分光法を使用して広く行われている。硝酸で酸化された炭素繊維[40]、活性炭[41]やカーボンブラック[42]に対して、炭素と酸素が単結合をもつ基が主要な官能基であったと

報告されている。また、酸性溶液や塩基性溶液を電解質とした陽極酸化も広く行われている。硝酸を電解質として陽極酸化された炭素繊維に対して、炭素と酸素が単結合をもつ基が主要な官能基であり、電圧の増加とともに酸素や含酸素官能基の相対量も増加し、2.0V 以上の電圧でそれらの相対量が一定になると報告されている[40]。同様の研究において、bridged structure が主要な官能基であることも報告されている[43]。いくつかの塩基性溶液を電解質として陽極酸化された炭素繊維に対し、炭素と酸素が単結合をもつ基およびカルボキシル基が同程度検出され、それらが主要な官能基であったと報告されている[44]。硫酸溶液を電解質とする陽極酸化において、低温処理されたガラス状炭素ではカルボニル基、高温処理されたそれではカルボニル基とヒドロキシル基が主要な官能基であり、陽極酸化に伴い酸素の相対量が劇的に増加したと報告されている[45]。水酸化ナトリウム溶液を電解質として陽極酸化にされたガラス状炭素に対して、低電気量ではヒドロキシル基、高電気量ではカルボニル基が主要な官能基であり、電気量の増加とともに酸素の相対量も増加し、 $2.5 \times 10^{-3} \text{C/mm}^2$  以上の電気量で酸素の相対量が一定になると報告されている[46]。詳細な酸化処理は不明であるが実験室レベルの酸化に対し、穏やかな酸化では炭素と酸素が単結合をもつ基が主要な官能基であり、激しい酸化ではカルボニル基が主要な官能基であったと報告されている[47]。

含酸素化合物の脱離による生成物は、酸浸漬後、 $500^\circ\text{C}$  以下で加熱するとヒドロキシル基、カルボキシル基や  $\beta$ -Carbon は水蒸気や二酸化炭素が生成させ、およそ  $500^\circ\text{C}$  以上で加熱するとカルボン酸は二酸化炭素、カルボニル基は一酸化炭素を生成させたと報告されている[9, 10]。

一般に、金属において湿式酸化に対しては酸自体だけでなく、溶存酸素の影響も考慮に入れられている。しかしながら、ガラス状炭素の湿式酸化に対しては溶存酸素を考慮した研究は報告されていない。

ガラス状炭素は乾式酸化に対してだけでなく、電極材料やるつぼのように酸水溶液存在下で使用されるにもかかわらず、陽極酸化が主な研究対象であり、酸水溶液自体に対する酸化を理解するに至っていない。つまり、これら材料の湿式酸化に対する耐酸化特性付与を考える上で、陽極酸化以前に酸水溶液や溶存酸素による酸化挙動や反応を検討する必要がある。

### (3) 酸化の抑制

炭素材料の優れた特性を様々な状況で生かすためには、酸化挙動や反応を理解した上で、酸化の抑制を考える必要がある。いくつかの酸化抑制策が考えられている。最も利用されているのが、炭素材料を異種材料で被覆することである。これは、シリコン(Si)やホウ素(B)の炭化物やハフニウム(Hf)やジルコニウム(Zr)のホウ化物で炭素材料を被覆することである[49-51]。つまり、炭素材料が酸化雰囲気曝された時、SiやBが炭化物となり表面ガラス層を形成・被覆するため、酸化が抑制されるのである。しかしながら、被覆層の蒸発や炭素材料と被覆層の熱膨張率の相違から亀裂が生じた場合、自己修復が困難であり、炭素材料が被覆されてしまうため炭素材料自体の形状や性質を生かすことにならない。これらの欠点を克服するために考えられている酸化抑制策として、利用されているのが炭素材料自体に添加物を導入する方法である。この方法は熱膨張率の差によるミスマッチを解決し、保護膜が破損した場合でも同一保護膜の生成や添加により炭素材料の結合状態や電子密度の変化のような化学的な面にも影響を与えること期待される。表面ガラス層形成の観点から、Bを添加した例が報告されている[52-54]。添加されたBにより表面ガラス層で被覆されるため酸化が抑制されるだけでなく、活性サイトの減少などの効果も考察されている[54]。前駆体に酸化タンタル( $Ta_2O_5$ )を添加したフラン樹脂炭をマトリックスとしたC/C複合材料の方が、単味のそれらよりも酸化に伴う重量変化が小さかったと報告されている[55]。700~1000°Cで酸化処理された時、酸化タンタル( $Ta_2O_5$ )、ペンタエトキシタンタル( $Ta(OC_2H_5)_5$ )および酸化チタン( $TiO_2$ )を添加したフラン樹脂炭が、単味のそれらよりも酸化速度が遅くなったと報告されている[56]。2500°Cで熱処理した時、0.5 wt.%  $Ta_2O_5$ を添加したフラン樹脂炭の黒鉛層間隔 $d_{002}$ 値は単味のそれと比較して0.0017nm小さくなり、5 wt.%  $Ta_2O_5$ を添加したそれでは0.0047nm大きくなったと報告されている[57]。これは0.5 wt.%  $Ta_2O_5$ を添加したフラン樹脂炭は5 wt.%  $Ta_2O_5$ と比較して応力黒鉛化による乱層黒鉛成分が減少したためであると考察している[57]。また、 $Ta_2O_5$ の添加により炭素表面上の酸化活性サイトを不活性化したと報告されている[57]。つまり、タンタル(Ta)を添加することにより、活性サイトの減少や酸素の吸着速度の低減が達成で

きる[57]。更に、Ta 添加により材料の電子状態や酸素の侵入挙動に変化を与えるかもしれない。

ガラス状炭素は乾式酸化および湿式酸化のような過酷な条件下で幅広く利用されているにもかかわらず、耐酸化付与を考える上でのそれらの酸化の挙動や反応そしてメカニズムに対する知見は得られていない。また、前駆体に Ta のような異種元素の添加により、酸化抑制効果の一定の成果が上がっているにもかかわらず、それらの添加の挙動を精査し、酸化抑制の原因やメカニズムを解析した研究は見当たらない。

前述したように酸化時の中間生成物の同定やその存在状態や振る舞いを推定するために X 線光電子分光法は有益な情報を与えてくれる。そこで、炭素と酸素の生成物の同定を中心に X 線光電子分光法の研究についてまとめる。

### 1-3 X 線光電子分光法

#### 1-3-1 X 線光電子分光法

##### (1) X 線光電子分光法(XPS: X-ray photoelectron spectroscopy)の原理

X 線光電子分光法は X 線を試料に照射し、各軌道にある電子を真空中に放出させ、その運動エネルギーを測定することにより、物質の構成原子・原子の化学状態・原子の存在割合の情報を得る分光法である。照射する X 線のエネルギー  $h\nu$ 、放出電子の運動エネルギー  $E_K$  および束縛エネルギー(結合エネルギー)  $E_B$  の間には次のような関係がある[58-60]。

$$E_B^V = h\nu - E_K^V - (\phi - \phi_s) \quad (1-1)$$

ここで、 $\phi$ 、 $\phi_s$  は分光器および試料の仕事関数である。この模式図を Fig.1-6 に示す[58-60]。実際には、基準電位としてアース電位を取るのので、試料と分光器のフェルミ準位が共通となり、束縛エネルギーはフェルミ準位を基準として測定できる[58-60]。半導体、絶縁体の場合にはフェルミ準位を決定するのが困難であるので、真空準位が基準となる[58-60]。つまり、X 線のエネルギーが一定であれば、分光器中の運動エネルギーを測定することにより、(1-1)式から束縛エネルギーを求めることができる[58-60]。各軌道電子の束縛エネルギーは原子ごとに異なるので、原子の同定が可能である[58-60]。また、同一原子でも同一

軌道の束縛エネルギーはその周りの状態や環境により変化(化学シフト)するので、その変化量を測定すれば原子の状態の分析も可能である[58-60]。

## (2) 帯電

測定される試料が導電体であればアースにより装置との電荷のバランスを取っているが、半導体や絶縁体の場合、光電子の放出によりフェルミ準位が装置と一致せずに正に帯電する[61-63]。つまり、スペクトル全体が高束縛エネルギー側にシフトする[61-63]。一方で、基準とする試料よりフェルミ準位以上に電子が染み出している状態や正孔の数が増加した時は負側に向かうことが考えられる。つまり、スペクトル全体が低束縛エネルギー側にシフトする。化学状態分析を行う際には、この帯電によるシフトを補正する必要がある。最も一般的な補正は試料中に含まれる元素(通常、C1s や Au4f<sub>7/2</sub>)を基準とすることである[61-63]。場合によっては、フェルミ準位を基準とする方法や中和銃を使用する方法が適用される[61-63]。例えば、炭素材料では芳香環の C1s ピークを一定の値として補正する手段が考えられる。

## (3) XPS スペクトルの解釈

原子の化学状態は XPS スペクトルを利用して解析されるが、この原子の化学状態の変化は主に、スペクトル上の化学シフト・サテライトピークの形成・価電子帯スペクトルとして現れる[63-65]。

1) 化学シフト: 酸化数の違いや結合している元素の違いのような原子の化学結合状態が異なるために引き起こされる現象である[63-65]。つまり、2つの異なる状態間の内殻準位の結合エネルギー差  $\Delta E_B$  は、基底状態における 1 電子のエネルギー差  $\Delta \varepsilon$  と 2 つの状態間で光電子放出により生成した内殻正孔を遮蔽する差(緩和エネルギー差)  $\Delta E_R$  の和で表せる[63-65]。

$$\Delta E_B = -\Delta \varepsilon - \Delta E_R \quad (1-2)$$

内殻軌道の 1 電子のエネルギー差  $\Delta \varepsilon$  は次式で表される[63-65]。

$$-\Delta \varepsilon = k\Delta q + \Delta V \quad (1-3)$$

$$V = \sum q/R \quad (1-4)$$

ここで  $q$  は原子の価電荷、 $k$  は価電荷と内殻準位軌道電子との相互作用係数であ

る。原子の価電荷  $q$  は平均半径  $r_v$  に分布した電荷として扱うことができるので、電荷ポテンシャルは、 $q/r_v$  となる[63-65]。したがって、化学シフトの大きさは内殻軌道が異なってもあまり変わらず、電荷差が同じであれば、イオン半径が小さい原子ほど大きくなる[63-65]。また、(1-3)、(1-4)式の  $V$  はマーデルングポテンシャル(原子間クーロン相互作用)であり、その差は価電荷の総和  $q$  を原子間距離  $R$  で割ったものである。その差は(1-3)式より化学シフトを打ち消す方向に働く[63-65]。最終的に、結合エネルギー差

$$\Delta E_B = -(k\Delta q + \Delta \sum q/R) - \Delta E_R \quad (1-5)$$

となる。したがって、物質の価電子の状態と光電子放出に対する応答の差が結合エネルギーに反映され化学シフトが生じる [63-65]。

2) サテライトピーク: XPS スペクトル中に現れる光電子ピークやオージェ電子ピーク以外のピークの総称である。サテライトピークは X 線源に由来するピーク・エネルギー損失に由来するピーク・多重項(交換)分裂によるピーク・シェークアップ・シェークオフピークなどに分類される[66, 67]。X 線源に由来するピーク以外は、主に試料表面の電荷の移動・価電子の励起運動・価電子帯のスピン状態・電子の遷移のような電子の状態に関するもので、これらを解析することにより様々な電子状態の情報を得ることができる[66, 67]。ベンゼン環やポリスチレンなど  $\pi$  電子を持つ場合、 $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移によるシェークアップピークや光電子の放出過程でプラズマ振動(価電子の集団励起運動)などに起因するピーク(プラズモン損失ピーク)の出現も知られている[63, 67]。

3) 価電子帯スペクトル: 価電子帯の状態密度分布を反映したものである[67]。これは XPS の場合、価電子は構造のない連続的なエネルギー領域に励起されるために生じる[67]。価電子は原子同士の結合に関与している電子なので、エネルギーバンドが幅(電子密度)を持つ[64]。例えば、導電体ではバンドが重なり、フェルミ準位まで、絶縁体ではバンドギャップがあり、電子が満たされる一番準位が高いところまでが価電子帯となる[64]。XPS の場合、 $h\nu$  が非常に大きく終状態では電子の分布が異なるので、始状態である価電子体の状態密度を反映した形状となる[64]。

#### (4) 半定量分析

XPS スペクトルは表面層の厚さ、表面状態に大きく影響を受けるので、異なる試料間での定量の議論はできないが、同一試料内の元素比や状態別の存在比を求めることができる[63, 68]。XPS スペクトルのピークの強度  $I$  は原子数  $n$  に比例する[63, 68]。

$$I \propto n\lambda\{1 - \exp(-t/\lambda \sin\theta)\} \quad (1-6)$$

ここで、 $\lambda$  は非弾性散乱平均自由行程、 $t$  は試料の厚さ、 $\theta$  は光電子の脱出角度である。つまり、強度比(面積比)は原子数比に比例するのでモル比を算出することができる[63, 68]。同一試料内の異原子間ではそれぞれの束縛エネルギーの値が大きく異なり、非弾性平均自由行程も異なるので、基準物質の光電子ピーク強度に対する注目原子の光電子ピーク強度比である相対感度係数で補正する必要がある[63, 68]。この相対感度係数はフッ化リチウムの F1s ピークの強度を基準としている[63, 68]。各原子の相対感度係数  $S$  は、

$$S = I^{pure} - I_{F1s}^{pure} \quad (1-7)$$

で表される。ここで、 $I^{pure}$  は注目原子の標準試料に対するピーク強度、 $I_{F1s}^{pure}$  はフッ化リチウムの F1s ピークの強度である[63, 68]。各原子の相対感度係数を Fig.1-7 および Table1-3 に示す[69]。この相対感度係数を利用して、試料内の原子のモル比を次のように計算することができる[63, 68]。

$$n_i/n_j = (I_i/S_i)/(I_j/S_j) \quad (1-8)$$

ここで、 $n_i/n_j$  は原子  $i, j$  のモル比、 $I_i, I_j$  は原子  $i, j$  のピーク強度、 $S_i, S_j$  は  $i, j$  の相対感度係数である。

#### 1-3-2 非弾性散乱

##### (1) 非弾性散乱と非弾性散乱平均自由行程

非弾性散乱スペクトルは光電子の非弾性散乱により運動エネルギーの一部が失われたために、そのスペクトルが低運動エネルギー(高束縛エネルギー)側にブロードなバックグラウンドとして現れる(Fig.1-8: ポリエチレンの C1s ピークバックグラウンド)[70-72]。これは、前節のサテライトピーク(エネルギー損失に由来するピーク)の一種である。この非弾性散乱には弾性散乱で放出される領域より深い方向からの情報を含んでいる[70-72]。Figure1-10 に不純物質の深さ分布によ

る XPS スペクトルの変化の様式図を示す[73]。

原子が励起されて発生した光電子が 1 回だけエネルギー損失するまでに走る道のりの平均値が非弾性散乱自由行程(IMFP: Inelastic mean free path)である[70-74]。IMFP 値  $\lambda$  (Å)は次式で与えられる[70-72]。

$$\lambda = \frac{E}{E_p [\beta \ln(\gamma E) - C/E + D/E^2]} \quad (1-8)$$

$$\beta = -0.10 + 0.944(E_p^2 + E_g^2)^{-1/2} + 0.069\rho^{0.1} \quad (1-9)$$

$$\gamma = 0.191\rho^{-0.50} \quad (1-10)$$

$$C = 1.97 - 0.91U \quad (1-11)$$

$$D = 53.4 - 20.8U \quad (1-12)$$

$$U = N_v \rho / M = E_p^2 / 829.4 \quad (1-13)$$

ここで、 $E$ は電子のエネルギー (eV)、 $E_p$ はプラズモンエネルギー (eV)、 $E_g$ は非導電体のバンドギャップエネルギー (eV)、 $\rho$ は密度 (g/cm<sup>3</sup>)、 $N_v$ は 1 原子(1 分子)当たりの価電子数、 $M$ は原子量 (分子量)である。つまり、IMFP は主に電子のエネルギー (Kinetic energy)  $E$  と密度  $\rho$  の関数となる。電子のエネルギー  $E$  が変化すれば、IMFP 値も変化する。例えば、線源が Mg の時 C1s および O1s スペクトルは Kinetic energy 値がそれぞれ 969.0 および 721.6eV であるので、ガラス状炭素における IMFP 値は前述の電子エネルギーにおいて、Table1-4 より比例配分から計算され、それぞれ 26.349 および 21.075Å となる[70-75]。Table1-4 および Fig.1-9 に各物質に対する IMFP 値を示す[70, 73, 75]。

IMFP はあくまでも 2 つの非弾性散乱間の平均距離であるので、IMFP と弾性散乱により生じた光電子の脱出深さの関係を考える必要がある。

光電子が出発する深さを示す分布関数を  $\phi(z)$  とすると、光電子強度  $I$  は、

$$I = \int_0^{\infty} \phi(z) dz \quad (1-14)$$

と表されるので、表面から垂直方向に測った距離に対する平均脱出深さ  $ED$  は、

$$ED = \frac{\left( \int_0^{\infty} z \phi(z) dz \right)}{\left( \int_0^{\infty} \phi(z) dz \right)} \quad (1-15)$$

となる[70]。ここで、 $z$  は電子の走行距離である。光電子の走行距離に対する減衰は  $\phi(z)$  と等価であるので、

$$\phi(z) = c \frac{N(z)}{N_0} = c \left( \frac{N_0 \exp(-z/\lambda)}{N_0} \right) = c \exp(-z/\lambda) \quad (1-16)$$

となる[70]。ここで、 $N(z)$ は $N_0$ 個の電子が距離 $z$ 走行した時に全く衝突しないで生き残る電子、 $N(z)/N_0$ は距離 $z$ 走行した時に全く衝突しない確立である。(1-16)式を(1-15)式に代入し計算すると、

$$ED = \lambda \quad (1-17)$$

となり、平均脱出深さ $ED$ はIMFP値 $\lambda$ と等価となる[70]。つまり、IMFPの値が弾性散乱により光電子が脱出できる距離となる[70]。したがって、非弾性散乱とはIMFPより深い領域からの信号であると考えることができる。

## (2) 深さ方向の解析

XPSにより深さの情報を得る手段として、イオンスパッタ・光電子の脱出深さを変える方法(角度分解法: X線源のエミッション角度やX線源強度を変える)・非弾性散乱バックグラウンドとピークの比・非弾性バックグラウンドの解析がある[76]。イオンスパッタ法は一般的な方法であるが、スパッタリングによる試料の変質が考えられ、得られた情報が元の状態を反映しないことがある[76, 77]。角度分解能法もAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のAl膜厚[78]測定などで行われているが、1つの試料に対し何回も測定を行うため、限られた時間の中で複数の試料の分析を行うことが難しい。また、この方法は非弾性散乱ではなく、通常弾性散乱スペクトルを使用するため弾性散乱により脱出できる電子の深さ(前節よりIMFP値と同値)までの分析となる[76, 78]。そこで近年使用され始めているのが、非弾性散乱スペクトルを解析である。これは本来、非弾性散乱に起因するバックグラウンドを除去するために使用されていたTougaard法を用いて行われる[79, 80]。この深さ方向の非弾性散乱を使用した解析はTougaard自身により提案され[81, 82]、LB膜の各層の膜厚を測定するために角度分解法で求めた非弾性散乱とTougaard法と組み合わせた研究も報告されている[83]。Tougaard法は次式を基本として解析される方法である[82, 83]。

$$F(E, \Omega) = \frac{1}{P} \left\{ J(E, \Omega) - \int dE' J(E, \Omega) \int ds \exp[i2\pi s(E' - E)] \cdot \left[ 1 - \frac{P_1}{P(s)} \right] \right\} \quad (1-18)$$

$$P_1 = \int dx f(x) \exp\left(-\frac{x}{\lambda i \cos \theta}\right) \quad (1-19)$$

$$P(s) = \int dx f(x) \exp\left(-\frac{x}{\cos \theta} \sum(s)\right) \quad (1-20)$$

$$\sum(s) = \frac{1}{\lambda_i} - \int_0^{\infty} K(T) \exp(-isT) dT \quad (1-21)$$

$$J(E, \Omega) = \int dE_0 F(E_0, \Omega) \int ds \exp(-i2\pi s(E - E_0)) \int dx f(x) \exp\left(-\frac{x}{\cos \theta} \sum(s)\right) \quad (1-22)$$

ここで、 $F(E, \Omega)$ は測定されたスペクトル  $J(E, \Omega)$ からエネルギー  $E$  で  $\Omega$ の角度で固体内へ1個の原子から励起される光電子の粒子束密度 (第1励起スペクトル)、 $x$ は深さ、 $f(x)$ は原子の深さ分布、 $\theta$ は表面に関するエミッション角度、 $\lambda$ はIMFP値、 $K(T)$ は示差非弾性散乱断面である。もしIMFP値 $\lambda$ と原子の深さ分布  $f(x)$ が与えられるならば、 $F(E, \Omega)$ が求まる[82, 83]。つまり、測定されたスペクトルは  $J(E, \Omega)$ より与えられるので、 $f(x)$ を変数として解析を行うことができる[82, 83]。IMFP値は、例えば、線源がMgの場合、O1sスペクトルはKinetic energy値が721.6eVであるので、その値でのガラス状炭素に対するIMFP値21.075Å[74]を利用する。

酸化機構の解明には深さ方向の情報も重要と考えられる。そこで、本研究でも非弾性散乱スペクトルに対する深さ方向の解析には、簡便な方法として非弾性散乱バックグラウンドとピークの比を利用し、より定量的な方法としてTougaard法[81-83]を基礎とする非弾性バックグラウンドの解析を行う。

#### 1-4 本研究の目的と構成

優れた性質を持つ炭素材料の形状や性質を生かした材料作製を行う上で、前駆体は重要であり、炭素以外の異種元素を利用することで更なる高機能化を試みることができると期待される。

近年、環境資源の枯渇の問題から天然資源のリサイクルが求められている。木材に目を転じてみると、木材全体を見ると固相炭素化であるが、個々の構成成分は液相炭素化の部分もあると考えられる。この液相炭素化成分のために、

ポーラス炭素材料として期待される比表面積・細孔容量・細孔分布などの細孔特性を制御することやの木材の微細組織を維持することが難しくなる。そこで、ヨウ素が均一かつ穏やかに反応する性質を利用し、木材の液相炭素化成分を不融化することにより、その微細組織や細孔構造を制御できると期待される。しかしながら、高炭素収率・高比表面積・高細孔容量・細孔分布の多様性を持つ高機能性木材炭の作製を目的として、前駆体である生木にヨウ素処理を行った。

一方、炭素材料の欠点である酸化に対する挙動や酸化機構については様々な報告がされている。ノンポーラス炭素材料であるガラス状炭素は一般に、炭素材料の中でも耐酸化性が高いとされているが、高温の酸化雰囲気中や長時間酸に晒されることにより酸化反応が進行してしまう。このガラス状炭素の酸化の挙動や反応そしてメカニズムの知見は得られていない。更に、耐酸化特性が見出されている前駆体に Ta 添加したガラス状炭素の酸化挙動や乾式酸化に対する耐酸化のメカニズムや湿式酸化に対する効果の知見も得られていない。

本研究では、組織・細孔制御された高機能性木材炭の作製を目指し、木材をヨウ素処理した時の改質効果を炭素収率・比表面積・細孔分布・微細組織から検討し、その効果と炭素化の挙動をヨウ素処理した木質成分ポリマー(アミロース、セルロース、リグニン)より検討する。ガラス状炭素の耐酸化特性付与のためにまず、酸化の挙動と反応そしてメカニズムを理解する目的として、熱処理温度を変化させたフラン樹脂炭(ガラス状炭素)の空気による乾式酸化および3種類の酸による湿式酸化に対し、酸化挙動そして X 線光電子分光法により酸化に伴う酸素の状態や振る舞いを検討し、酸化のメカニズムを考察する。更に、Ta 添加したガラス状炭素の Ta 添加の効果や酸化に伴う酸素の状態や振る舞いを比較検討し、そのメカニズムを考察する。以下に本論文の構成を示す。

「第1章 序論」では、炭素材料の高機能化を目指す上で、炭素化過程における組織制御および酸化とその抑制の理解について、本研究の背景と既往の研究をまとめて、その意義と目的を明確にした。

「第2章 ヨウ素処理による木材の微細組織制御」では、天然資源のリサイクルの観点から高比表面積・高細孔容量・細孔分布の多様性を持つ高機能性木材炭の作製を目指し、通常ピッチの不融化などに適用されるヨウ素処理に着目し、

木材に対するヨウ素処理の炭素収率や細孔特性に与える効果を検討した。更に、ヨウ素処理した木質成分ポリマーより炭素化の挙動について考察した。

「第3章 フラン樹脂炭単味の乾式酸化挙動の解析」では、耐酸化特性付与を考えるために、単味のフラン樹脂炭の酸化を理解することを目的として、熱処理温度を変えたフラン樹脂炭の反応律速領域における空気による乾式酸化、および硝酸・硫酸・フッ酸による湿式酸化の挙動を重量変化、酸化時の酸素の状態や振る舞いをX線光電子分光法より検討し、酸化のメカニズムを考察した。

「第4章 Ta添加によるフラン樹脂炭の乾式酸化抑制効果」では、Taを添加した後、熱処理温度を変えたフラン樹脂炭に対して、前章と同様に乾式酸化および湿式酸化の挙動を重量変化、酸化時の酸素の状態や振る舞いをX線光電子分光法より検討した。更に、Ta添加が耐酸化に与える効果を単味のフラン樹脂炭の酸化挙動と比較検討し、耐酸化のメカニズムを考察した。

「第5章 フラン樹脂炭の湿式酸化挙動に及ぼすTa添加の効果」では、熱処理温度を変えたフラン樹脂炭に対して、硝酸・硫酸・フッ酸およびArでバブリングし溶存酸素を除去したそれらによる湿式酸化挙動を重量変化、酸化時の酸素の状態や振る舞いをX線光電子分光法より検討した。

「第6章 総括」では本研究の全体を総括し結論をまとめるとともに、今後の検討課題について述べた。

## 参考文献

- [1] 持田勲「炭素材の化学と工学」朝倉書店 (1990) pp.1-7.
- [2] 稲垣道夫「炭素材料工学」日刊工業新聞社 (1985) pp.1-15.
- [3] 吉沢徳子「新・炭素材料入門 1.2 炭素の構造」炭素材料学会編 リアライズ社 (1996) pp.8-13.
- [4] 三宅幹夫「新・炭素材料入門 1.1 炭素原子の結合と炭素の同素体」炭素材料学会編 リアライズ社 (1996) pp.1-7.
- [5] 稲垣道夫「炭素材料工学」日刊工業新聞社 (1985) pp.17-19.
- [6] 持田勲「炭素材の化学と工学」朝倉書店 (1990) pp.87-94.
- [7] 石川敏功, 長沖通「新・炭素工業」近代編集社 (1980) pp.48-60.
- [8] 持田勲「炭素材の化学と工学」朝倉書店 (1990) pp.124-128.
- [9] S. R. Kelemen and H. Freund, “ Surface characterization of O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption on clean and oxidized glassy carbon surfaces.”, *ACS Division of Fuel Chem.*, **32**[1] (1987) 318-329.
- [10] S. R. Kelemen and H. Freund, “ XPS characterization of glassy-carbon surface oxidized by O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and HNO<sub>3</sub> .”, *Energy & Fuels*, **2**[2] (1988) 111-118.
- [11] S. Yamada, H. Sato, T. Ishii, “ Eigenschaften und verwendung von glasartigen kohlenstoff.”, *Carbon* **2** (1964) 253-260.
- [12] 山田恵彦「新しい工業材料の科学 A-8 炭素と黒鉛製品 8 ガラス状カーボン」武井武, 河嶋千尋編 金原出版 (1967) pp.265-299.
- [13] 稲垣道夫「炭素材料工学」日刊工業新聞社 (1985) pp.50-60.
- [14] 稲垣道夫「解説・カーボンファミリー」アグネ承風社 (2001) pp.12-31.
- [15] 稲垣道夫「炭素材料工学」日刊工業新聞社 (1985) pp.19-50.
- [16] 持田勲「炭素材の化学と工学」朝倉書店 (1990) pp.100-124.
- [17] S. Otani, “ On the carbon fiber from the molten pyrolysis products.”, *Carbon*, **3** (1965) 31-38.
- [18] ジョン・ボールドウィン・バー「黒鉛化出来る繊維の製造方法」日本国特許庁 公開特許公報, S51-88729.
- [19] 佐々木英晴, 佐脇透「ピッチ系炭素繊維の製造法」日本国特許庁 公開特許公報, S61-28019.

- [20] 小峰喜久治, 加藤寿夫, 内藤勉, 日野隆, 黒田博之「炭素繊維および黒鉛繊維の製造方法」日本国特許庁 公開特許公報, S63-264917.
- [21] 加藤久継, 渡辺一弘「炭素繊維の製造法」日本国特許庁 公開特許公報, S55-98914.
- [22] I. Romey, “ Production of carbon fibers from char tars.”, Extended Abstract, 13<sup>th</sup> Biennial Conference on Carbon, California USA (1977) 94-95.
- [23] 定延治朗, 大場明博, 中村勤「ピッチ系炭素繊維の製造法」日本国特許庁 公開特許公報, H01-314734.
- [24] H. Kajiura, “ A new process for preparing pitch derived matrix carbon-carbon composites by using iodine treatment.”, Doctor Thesis, Tokyo Institute of Technology (1996).
- [25] E. Yasuda, H. Kajiura and Y. Tanabe, “ Effect of iodine treatment on carbonization of coal tar pitch.”, *TANSO*, **1995** [170] (1995) 286-289.
- [26] H. Kajiura, Y. Tanabe and E. Yasuda, “ Carbonization and graphitization behavior of iodine-treated coal tar pitch.”, *Carbon*, **35** (1997) 169-174.
- [27] H. Kajiura, Y. Tanabe, E. Yasuda, A. Kaiho, I. Shioda and S. Yamada, “ Microstructural control of pitch matrix carbon-carbon composite by iodine treatment.”, *J. Mater. Res.*, **13** (1998) 302-307.
- [28] N. Miyajima, T. Akatsu, O. Ito, R. Sakuravs, S. Shimizu, M. Sakai, Y. Tanabe and E. Yasuda, “ The rheological behavior during carbonization of iodine-treated coal tar pitch.”, *Carbon*, **39** (2001) 647-653.
- [29] N. Miyajima, T. Akatsu, T. Ikoma, O. Ito, B. Rand, Y. Tanabe and E. Yasuda, “ A role of charge-transfer complex with iodine in the modification of coal tar pitch.”, *Carbon* **38** (2000) 1831-1837.
- [30] M. Sakai, S. Shimizu, N. Miyajima, Y. Tanabe and E. Yasuda, “ Viscoelastic indentation on iodine-treated coal tar pitch.”, *Carbon*, **39** (2001) 605-614.
- [31] Y. Tanabe, F. Tanaka, M. Takahashi, T. Iiyama, N. Miyajima, S. Fujisawa and E. Yasuda, “ Sorption behavior of iodine vapor into pitches and its stabilizing mechanism below the melting temperature of the pitches.”, *Carbon*, **42** (2004) 1555-1564.
- [32] 石川敏功, 長沖通「新・炭素工業」近代編集社 (1980) pp.154-163.

- [33] E. Yasuda, S. Kimura and Y. Shibusa, "Oxidation behaviour of carbon fiber/glassy carbon composite.", *Trans. JSCM*, **6**[1] (1980) 14-23.
- [34] H. Marsh, D. A. Taylor and J. R. Lander, "Kinetic study of gasification by oxidation and carbon dioxide of pure and doped graphitizable carbons of increasing heat treatment temperatures.", *Carbon*, **19** (1981) 375-381.
- [35] 京谷隆「新・炭素材料入門 1.8 炭素の化学的性質」炭素材料学会編 リアライズ社 (1996) pp.62-68.
- [36] A. Ishitani, "Application of X-ray photoelectron spectroscopy to surface analysis of carbon fiber.", *Carbon*, **19**[4] (1981) 269-275.
- [37] 中原雅則 「新・炭素材料入門 1.9 炭素の表面特性」炭素材料学会編 リアライズ社 (1996) pp.69-78.
- [38] C. A. Mims, "Catalytic gasification of carbon: fundamentals and mechanism.", in *Fundamental issues in control of carbon gasification reactivity*, ed. J. Lahaye and P. Ehrburger, NATO ASI Series, Kluwer (1991) pp.383-407.
- [39] P. L. Walker, Jr, M. Shelef and R. A. Anderson, "Chemistry and physics of carbon.", Vol.4, ed. P. A. Thrower, Marcel Dekker, Inc., New York (1968) pp.287-383.
- [40] Y. Xie and P. M. A. Sherwood, "X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fibers. Part XIV: Electrochemical treatment of pitch-based fiber and the surface and bulk structure changes monitored by XPS, XRD, and SEM.", *Appl. Spectrosc.*, **44**[10] (1990) 1621-1628.
- [41] S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski and A. Swiatkowski, "The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups.", *Carbon*, **35**[12] (1997) 1799-1810.
- [42] N. V. Beck, S. E. Meech, P. R. Norman and L. A. Pears, "Characterization of surface oxides on carbon and their influence on dynamic adsorption.", *Carbon*, **40** (2002) 531-540.
- [43] H. Viswanathen, M. A. Rooke and P. M. Sherwood, "X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon-fiber surface. 21. Comparison of carbon fiber electrochemically oxidized in acid using achromatic and monochromatic XPS.", *Surf. Interface Anal.*, **25** (1997) 409-417.

- [44] S. Yumitori and Y. Nakanishi, "Effect of anodic oxidation of coal tar pitch-based carbon fibre on adhesion in epoxy matrix: Part 2. Comparative study of three alkaline solutions.", *Composites*, **A27** (1996) 1059-1066.
- [45] M. G. Sullivan, B. Schnyder, M. Bärtsch, D. Alliata, C. Barbero, R. Imhof and R. Kötz, "Electrochemically modified glassy carbon for capacitor electrodes. Characterization of thick anodic layers by cyclic voltammetry, differential electrochemical mass spectrometry, spectroscopic ellipsometry, X-ray photoelectron spectroscopy, FTIR and AFM.", *J. Electrochem. Soc.*, **147**[7] (2000) 2636-2643.
- [46] S. Yumitori, "Correlation of C1s chemical state intensities with the O1s intensity in the XPS analysis of anodically oxidized glass-like carbon samples.", *J. Mater. Sci.*, **35** (2000) 159-146.
- [47] T. Takahagi and A. Ishitani, "XPS study by use of the digital difference spectrum technique of functional groups on the surface of carbon fiber.", *Carbon*, **22**[1] (1984) 43-46.
- [48] T. Takahagi and A. Ishitani, "XPS study on the surface structure of carbon fibers using chemical modification and C1s line shape analysis.", *Carbon*, **26**[3] (1988) 389-396.
- [49] K. Kobayashi, H. Sano, K. Maeda and Y. Uchiyama, "Oxidation behaviour of graphite /B<sub>4</sub>C/SiC/ZrB<sub>2</sub> composite in dry and moist atmospheres.", *J. Ceram. Soc Jpn*, **100** (1992) 398-403.
- [50] D. W. Mckee, C. L. Spiro and E. F. Lamby, "The effects of boron additives on the oxidation behavior of carbons.", *Carbon*, **22** (1984) 507-511.
- [51] D. W. Mckee, "Chemistry and physics of carbon.", Vol.23, ed. P. A. Thrower, Marcel Dekker, Inc., New York (1968) pp.287-383.
- [52] 佐野秀明, 中山耕, 内山休男, 小林和夫「ホウ素の被覆およびドーピングがC/C複合材料の酸化挙動に及ぼす影響」*炭素* **1997**[179] (1997) 176-183.
- [53] T. Durkic, A. Peric, M. Dekanski, O. Neskovic, M. Veljovic and Z. Lausevic, "Boron and phosphorus doped glassy carbon: I. Surface properties.", *Carbon* **35** (1997) 1567-1572.
- [54] L. E. Jones and P. A. Thrower, "Influence of boron on carbon fiber microstructures,

physical properties, and oxidation behavior.”, *Carbon* **29** (1991) 251-269.

[55] S. Park, E. Yasuda, T. Akatsu, Y. Tanabe, M. Kakihana and K. Ozawa, “ Evolution of microtexture in furan resin-derived carbon with heat-treatment.”, *Carbon*, **33**[10] (1995) 1377-1381.

[56] Y. Tanabe, M. Utsunomiya, M. Ishibashi, T. Kyotani, Y. Kaburagi and E. Yasuda, “ Oxidation behavior of furan-resin-derived carbon alloyed with Ta or Ti.”, *Carbon*, **40**[11] (2002) 1949-1955.

[57] 星和人「ホーン型超音波照射器により調整したフラン樹脂炭素の特性制御」  
学位論文 東京工業大学 (2000).

[58] 吉原一紘, 吉武道子「新教科書シリーズ 表面分析入門」裳華房 (1997)  
pp.27-29.

[59] 日本表面科学会編「表面分析技術選書 X 線光電子分光法」丸善 (1998)  
pp.5-7.

[60] 染野檀, 安盛岩雄編「表面分析 -IMA, オージェ電子・光電子分光の応用-」  
講談社サイエンティフィック (1977) pp.224-229.

[61] 吉原一紘, 吉武道子「新教科書シリーズ 表面分析入門」裳華房 (1997)  
pp.77-78.

[62] 日本表面科学会編「表面分析技術選書 X 線光電子分光法」丸善 (1998)  
pp.88-95.

[63] 金野英隆「最新の炭素材料技術 (分析・解析編) 第 14 章 X 線光電子分光法  
による表面分析」炭素材料学会編 サイペック (2001) pp.120-127.

[64] 吉原一紘, 吉武道子「新教科書シリーズ 表面分析入門」裳華房 (1997)  
pp.34-45.

[65] 日本表面科学会編「表面分析技術選書 X 線光電子分光法」丸善 (1998) pp.  
129-137.

[66] 日本表面科学会編「表面分析技術選書 X 線光電子分光法」丸善 (1998) pp.  
86-88.

[67] 日本表面科学会編「表面分析技術選書 X 線光電子分光法」丸善 (1998) pp.  
147-158.

[68] 日本表面科学会編「表面分析技術選書 X 線光電子分光法」丸善 (1998) pp.

112-125.

[69] Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy,  $\Phi$  Physical Electronics.

[70] 日本表面科学会編「表面分析技術選書 X線光電子分光法」丸善 (1998) pp. 12-18.

[71] 日本表面科学会編「表面分析技術選書 X線光電子分光法」丸善 (1998) pp. 99-103.

[72] 田中彰博「エッチングも角度分解測定も使わない電子分光による深さ方向データの解析」*表面科学*, **15**[1] (1994) 40-45.

[73] S. Tougaard, "Composition depth information from the inelastic background signal in XPS.", *Surf. Sci.*, **162** (1985) 875-885.

[74] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, "Calculations of electron inelastic mean free paths. II. Data for 27 elements over the 50-2000 eV range.", *Surf. Interface Anal.*, **17** (1991) 911-926.

[75] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, "Calculations of electron inelastic mean free paths for 31 materials.", *Surf. Interface Anal.*, **11** (1988) 577-589.

[76] 日本表面科学会編「表面分析技術選書 X線光電子分光法」丸善 (1998) pp. 179-199.

[77] S. Hofmann, "Quantitative depth profiling in surface analysis: A review.", *Surf. Interface Anal.*, **2** (1980) 148-160.

[78] 奥田和明, 伊藤秋男「X線光電子分光法による薄い金属表面酸化膜の膜厚測定」*分析化学*, **40** (1991) 691-696.

[79] M. P. Seah, "Background subtraction I. General behavior of Tougaard-style backgrounds in AES and XPS.", *Surf. Sci.*, **420** (1999) 285-294.

[80] J. A. Leiro, M. H. Heinonen, T. Laiho and I. G. Batirev, "Core-level XPS spectra fullerene, highly oriented pyrolytic graphite, and glassy carbon.", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **128** (2003) 205-213.

[81] S. Tougaard, "Formalism for quantitative surface analysis by electron spectroscopy.", *J. Vac. Sci. Technol.*, **8**[3] (1990) 2197-2203.

[82] S. Tougaard, "Accuracy of the non-destructive surface nanostructure quantification technique based on analysis of the XPS or AES peak shape.", *Surf.*

*Interface Anal.*, **26** (1998) 249-269.

[83] N. Suzuki, T. Kato, S. Tougaard, “ Level of consistency in quantification and IMFP determination by the Tougaard method applied to XPS of a Langmuir-Blodgett film taken at widely different emission angles.”, *Surf. Interface Anal.*, **31** (2001) 862-868.

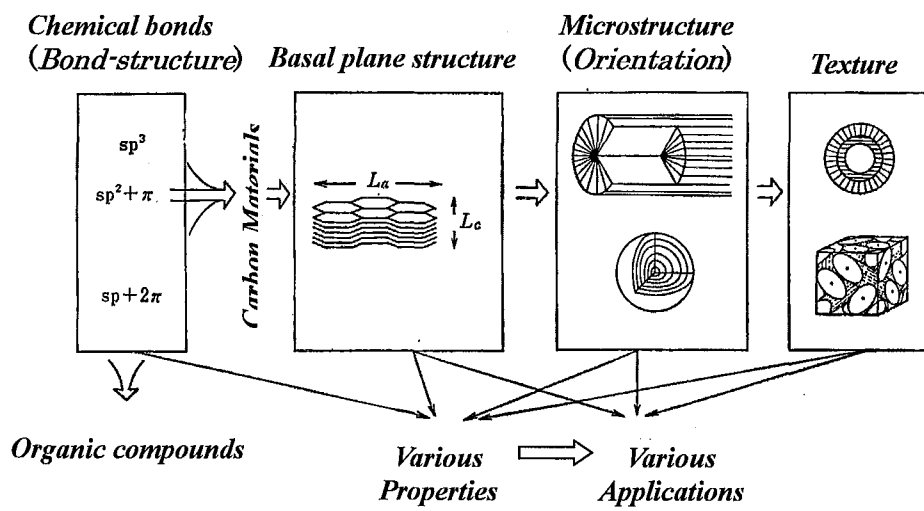


Fig.1-1 Varieties of structure and texture in carbon materials [2]

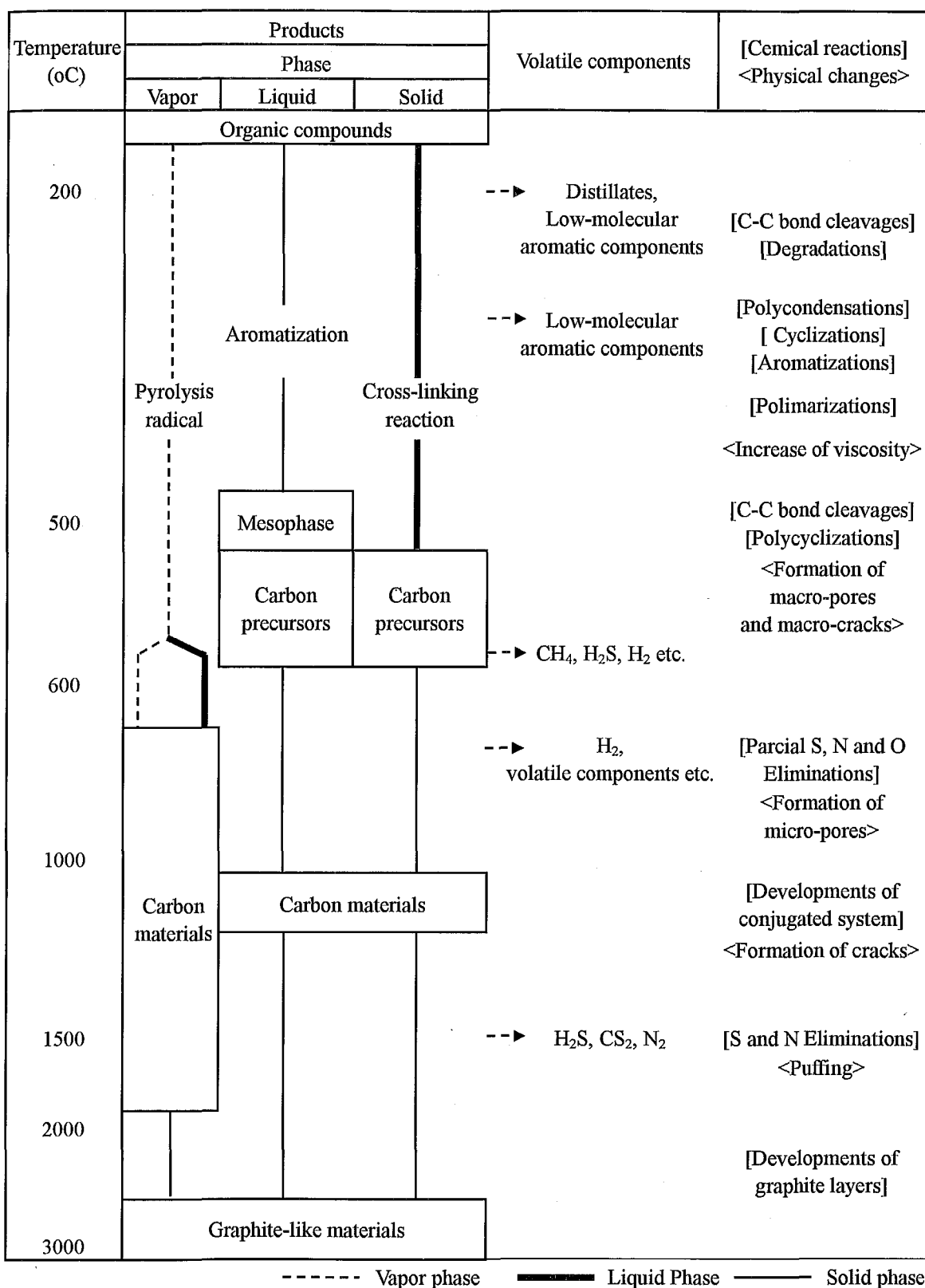


Fig. 1-2 Schematic of hydrocarbon pyrolysis [6]

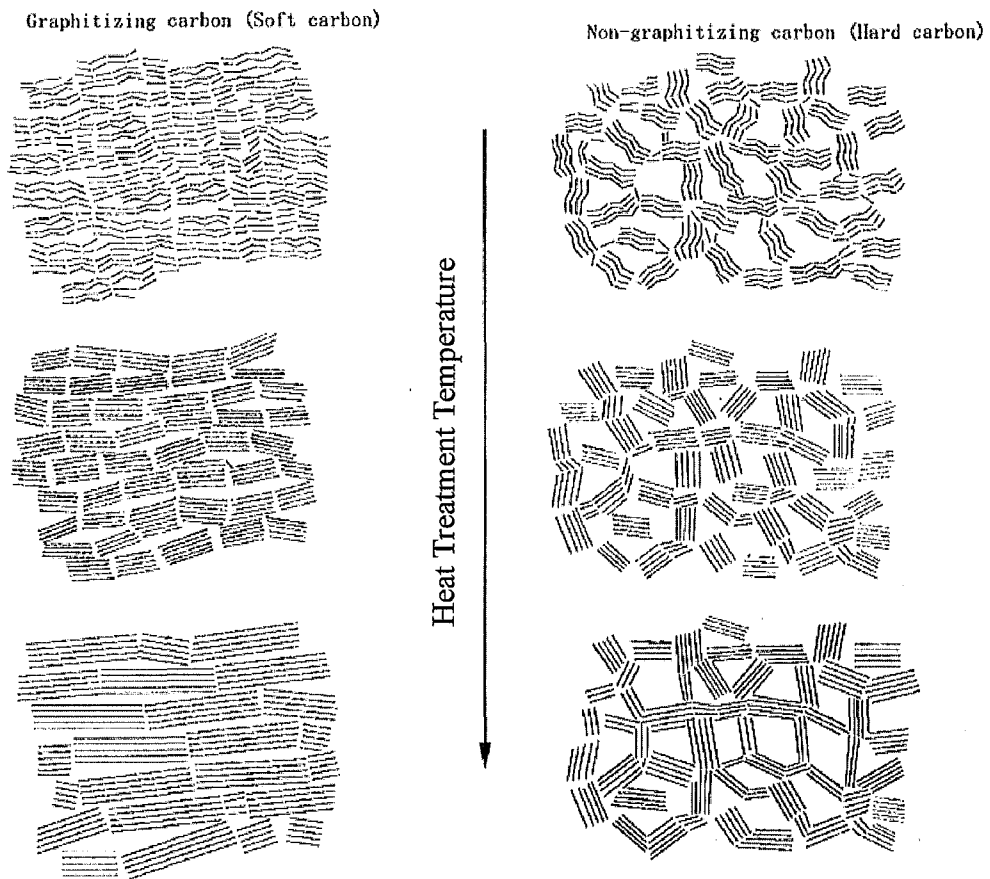


Fig.1-3 Structure models of graphitizing carbon and non-graphitizing carbon [14]

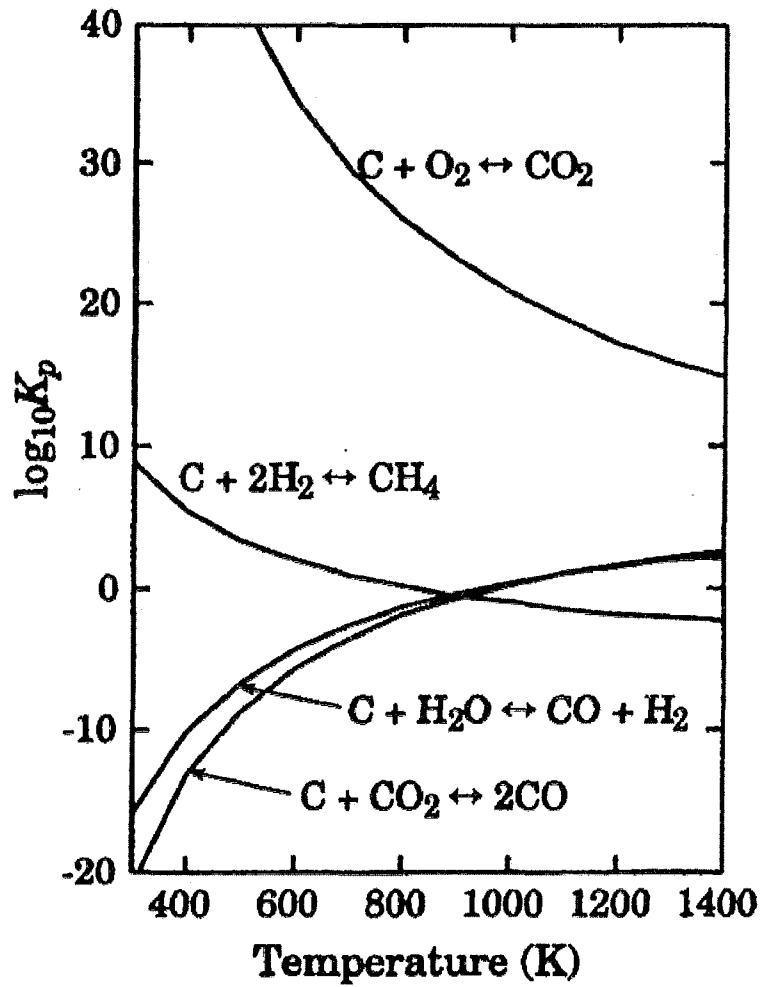


Fig.1-4 Temperature dependence of equilibrium constant for gasification reactions [35]

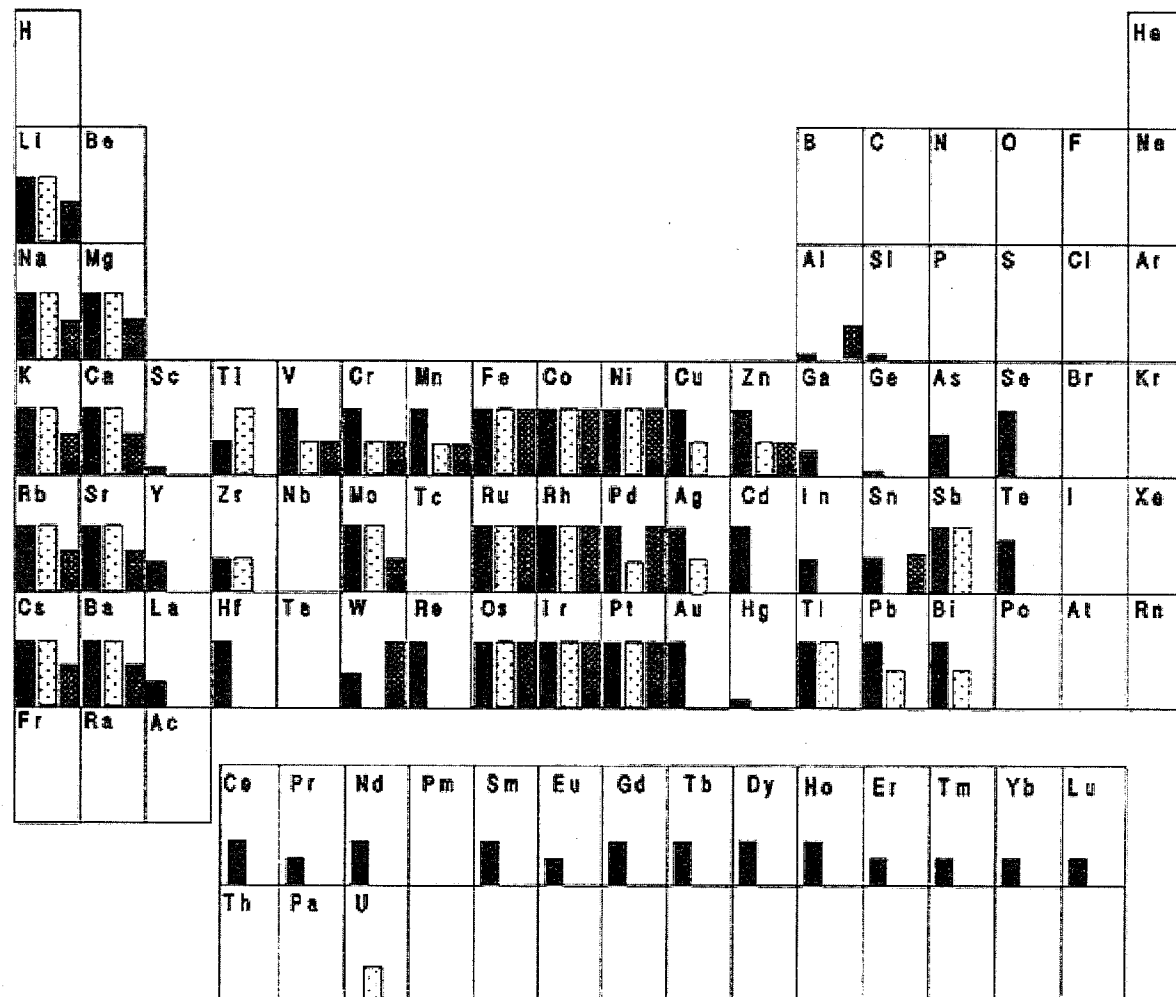


Fig.1-5 Catalytic activity for gasification in: left= $O_2$ ; middle= $H_2O/CO_2$ ; right= $H_2$ . Bar height indicate effectiveness [38]

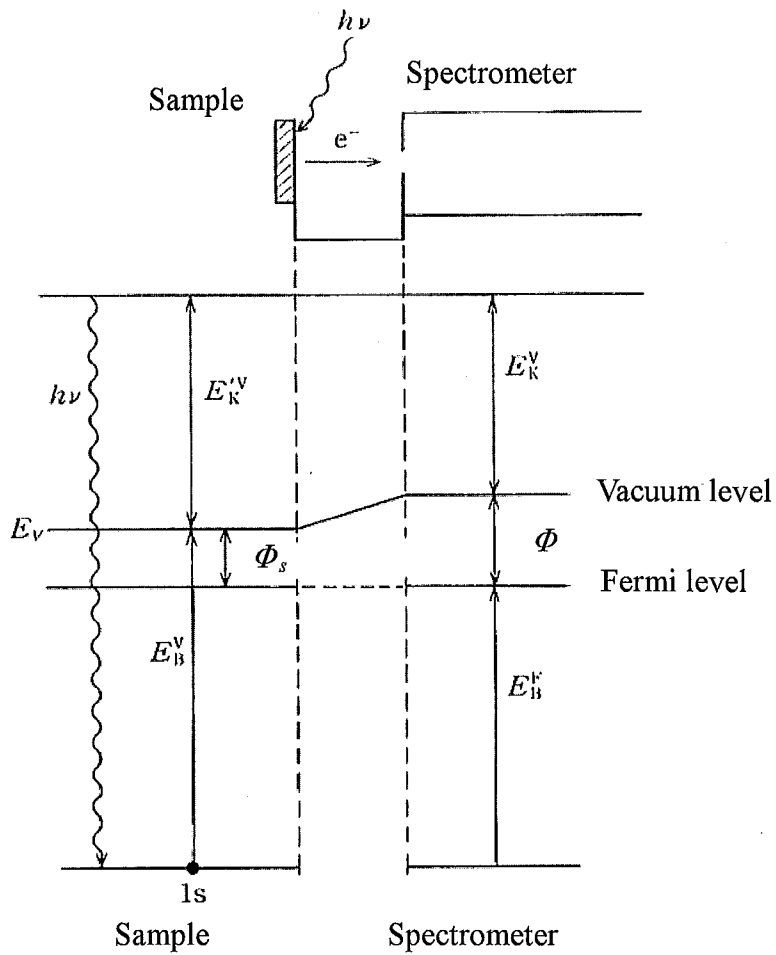


Fig.1-6 Relationship between kinetic energy and binding energy of photoelectron emitted from sample [58]

		Atomic number		9	10	PHI sensitivity factor for designated photoelectron transition	
		Element symbol		<b>F</b>			
		Most intense photoelectron transition		1s	685	Binding energy, most intense photoelectron transition	
		Most intense Auger transition		KLL	647	Kinetic energy, most intense Auger transition	

1																	2																												
H																	He																												
3	0.023	4	0.074													5	0.159	6	0.296	7	0.477	8	0.711	9	1.0	10	1.340																		
Li		Be														B		C		N		O		F		Ne																			
1s	56	1s	112													1s	187	1s	285	1s	402	1s	531	1s	685	1s	863																		
KLL	43	KLL	103													KLL	177	KLL	264	KLL	380	KLL	509	KLL	655	KLL	818																		
11	1.685	12	0.252													13	0.193	14	0.293	15	0.412	16	0.570	17	0.770	18	1.011																		
Na		Mg														Al		Si		P		S		Cl		Ar																			
1s	1072	2p	50													2p	73	2p	99	2p	130	2p	164	2p	198	2p	242																		
KLL	984	KLL	1180													LMM	68	LMM	93	LMM	120	LMM	151	LMM	183	LMM	215																		
19	1.29	20	1.634	21	1.678	22	1.758	23	1.912	24	2.201	25	2.42	26	2.655	27	2.955	28	3.653	29	4.798	30	3.354	31	3.341	32	3.100	33	0.570	34	0.722	35	0.895	36	1.056										
K		Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Ga		Ge		As		Se		Br		Kr											
2p	294	2p	347	2p	399	2p	454	2p	512	2p	574	2p	638	2p	707	2p	778	2p	853	2p	933	2p	1022	2p	1117	2p	1217	3d	42	3d	56	3d	69	3d	87										
LMM	248	LMM	290	LMM	338	LMM	419	LMM	473	LMM	528	LMM	587	LMM	703	LMM	774	LMM	846	LMM	919	LMM	992	LMM	1068	LMM	1145	LMM	1225	LMM	1305	MNV	101												
37	1.316	38	1.578	39	1.867	40	2.216	41	2.517	42	2.867	43	3.256	44	3.695	45	4.179	46	4.643	47	5.198	48	3.444	49	3.777	50	4.095	51	4.473	52	4.925	53	5.397	54	5.702										
Rb		Sr		Y		Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag		Cd		In		Sn		Sb		Te		I		Xe											
3d	111	3d	134	3d	156	3d	170	3d	202	3d	228	3d	253	3d	280	3d	307	3d	335	3d	368	3d	405	3d	444	3d	485	3d	528	3d	573	3d	619	3d	670										
MNV	102			MNV	131	MNV	150	MNV	168	MNV	188	MNV	218	MNV	275	MNV	302	MNV	328	MNV	358	MNV	384	MNV	411	MNV	438	MNV	465	MNV	492	MNV	518	MNV	545										
55	6.032	56	6.361	57	7.708	72	2.221	73	2.589	74	2.959	75	3.327	76	3.747	77	4.217	78	4.674	79	5.240	80	5.797	81	6.447	82	6.968	83	7.632	84		85		86											
Cs		Ba		La		Hf		Ta		W		Re		Os		Ir		Pt		Au		Hg		Tl		Pb		Bi		Po		At		Rn											
3d	726	3d	781	3d	838	4f	14	4f	22	4f	31	4f	40	4f	51	4f	61	4f	71	4f	84	4f	101	4f	118	4f	137	4f	157																
MNV	569	MNV	601	MNV	633	NNN	181	NNN	181	NNN	180	NNN	178	NNN	178	NNN	153	NNN	170	NNN	163	NOO	81	NOO	88	NOO	96	NOO	104																
87		88		89														58	7.398	59	6.356	60	4.697	61	3.754	62	2.907	63	2.210	64	2.207	65	2.201	66	2.198	67	2.189	68	2.184	69	2.172	70	2.169	71	2.165
Fr		Ra		Ac		Ce		Pr		Nd		Pm		Sm		Eu		Gd		Tb		Dy		Ho		Er		Tm		Yb		Lu													
						3d	884	3d	932	3d	981	3d	1034	3d	1081	4d	128	4d	140	4d	146	4d	152	4d	160	4d	167	4d	175	4d	182	4f													
						MNV	654	MNV	690	MNV	729	MNV	773	MNV	805	MNV	850	MNV	885	MNV	926	MNV	971	MNV	1016	MNV	1061	MNV	1109	MNV	1173	MNV	1215												
						90	7.458	91		92	8.476	93		94		95		96		97		98		99		100		101		102		103													
						4f	333			4f	337																																		
						NOV	68			NOV	75																																		

Fig.1-7 Sensitivity factor for designated photoelectron transition, binding energy (most intense photoelectron transition) and kinetic energy (most intense Auger transition) with x-ray at 90° relative to the analyzer [69]

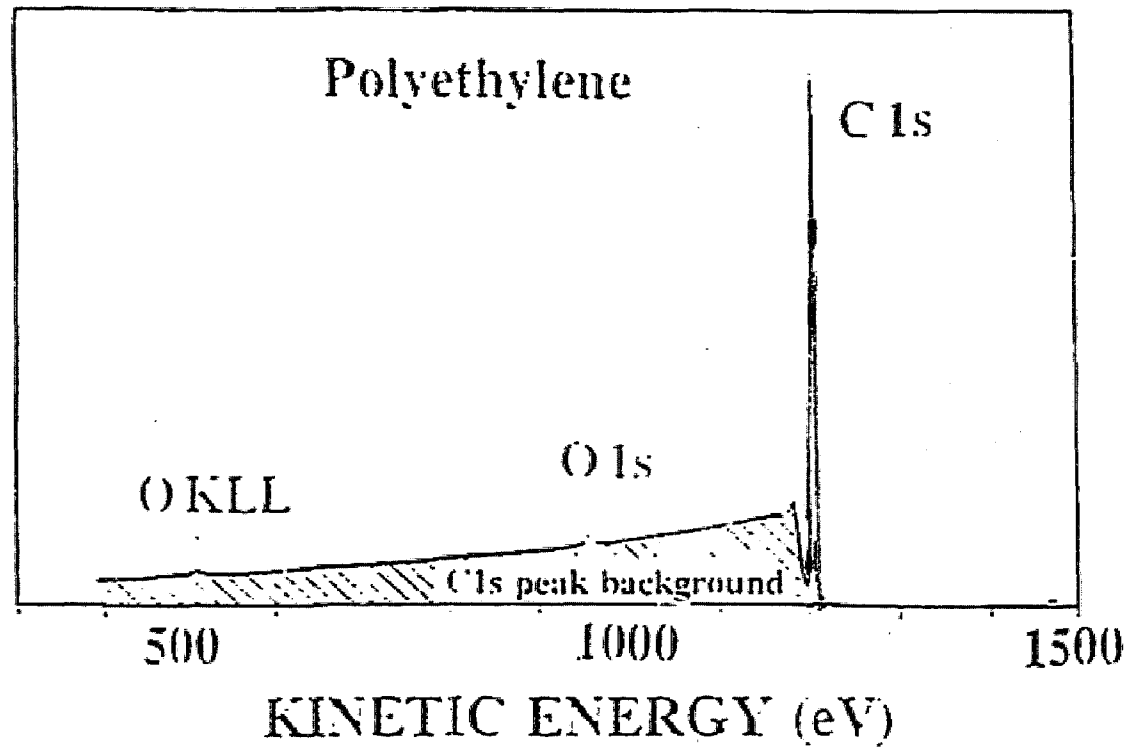


Fig. 1-8 An example of low density polyethylene XPS spectrum [72]

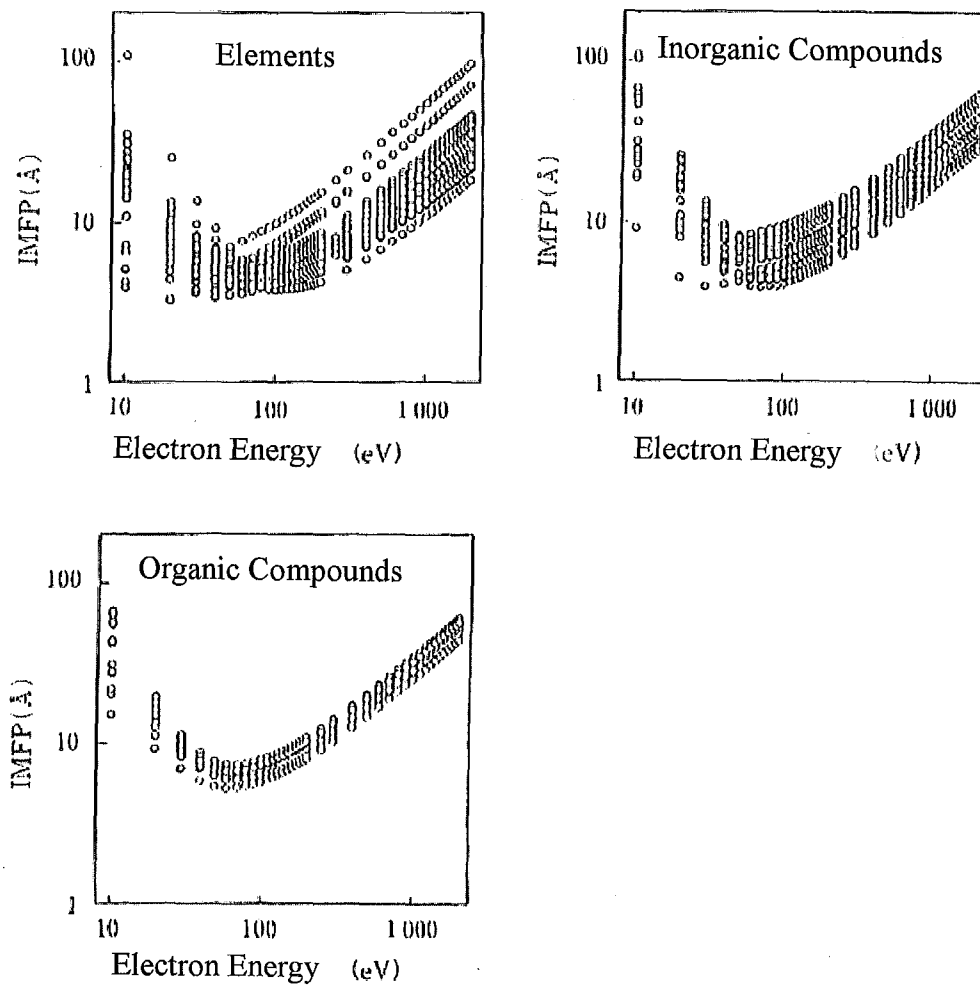


Fig.1-9 IMFPs as a function of electron energy for elements, inorganic and organic compounds [70, 73]

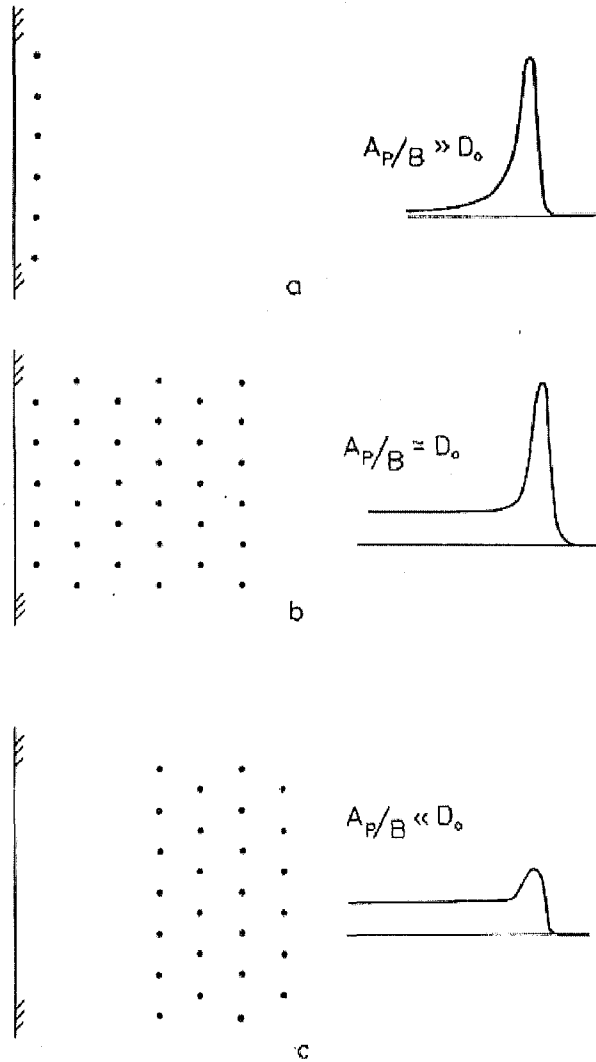


Fig.1-10 Schematic representation of the XPS peak shape from a impurity atom in host material.  $A_p$ : area of the peak,  $B$ : increase in the background and  $D_0$ : average of  $A_p/B$  obtained the measurement of pure host material [76]

Table1-1 Carbonized phase, precursors, products and properties on carbon materials [5]

Carbonized Phase	Precursors	Products	Properties
Vapor	Volatile organic compounds		
	Hydrocarbon gas	Carbon black	Supergranulation
	Methane, Propane, etc.	Pyloric carbon	High-orientation
		Carbon film	Thin film
		Carbon whisker	High-strength, High-elasticity, High-conductivity
Liquid	Benzene, Methane, etc.	Vapor growth carbon fiber	Fiber, High-strength, High-elasticity
	Thermoplastic polymer		
	Fusion organic materials		
	Pitch, Coal tar, etc.	Coke	High-orientation
	Coke + Binder pitches	Artificial graphite	High-conductivity, High-impact
Isotropic carbon		Isotropic, High-density	
Carbon brush		High-conductivity, High-lubricity	
Solid	Thermosetting polymer		
	Furan resin, cellulose, etc.	Glass-like carbon	High-strength, Gas impermeability
	Non-fusion organic fiber		
	PAN, Pitch, Rayon, etc.	Carbon fiber	Fiber, High-strength, High-elasticity
	Wood etc.	Activated carbon	Porous, Adsorption

Table1-2 Reaction enthalpy of carbon for gasification at 900 °C [35]

$\text{C (graphite)} + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 (\text{g})$	$\Delta H = -394.4 \text{ kJ/mol}$
$\text{C (graphite)} + \text{CO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO} (\text{g})$	$\Delta H = 171.5 \text{ kJ/mol}$
$\text{C (graphite)} + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO} (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g})$	$\Delta H = 135.6 \text{ kJ/mol}$
$\text{C (graphite)} + 2\text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4 (\text{g})$	$\Delta H = -88.6 \text{ kJ/mol}$

Table1-3 Atomic sensitivity factors (ASF) [69]

X-ray source at 54.7°

Element	Line	ASF	Element	Line	ASF	Element	Line	ASF	Element	Line	ASF
Ag	3d	5.198	Eu	4d	2.210	Na	1s	1.685	Si	2p	0.283
Al	2p	0.193	F	1s	1.000	Nb	3d	2.517	Sm	3d <sub>5/2</sub>	2.907
Ar	2p	1.011	Fe	2p	2.686	Nd	3d	4.697	Sr	3d <sub>5/2</sub>	4.095
As	3d	0.570	Ga	2p <sub>3/2</sub>	3.341	Ne	1s	1.340	Sr	3d	1.578
Au	4f	5.240	Gd	4d	2.207	Ni	2p	3.653	Ta	4f	2.589
B	1s	0.159	Ge	2p <sub>3/2</sub>	3.100	O	1s	0.711	Tb	4d	2.201
Ba	4d	2.627	Hf	4f	2.221	Os	4f	3.747	Te	3d	3.266
Be	1s	0.074	Hg	4f	5.797	P	2p	0.412	Te	3d <sub>5/2</sub>	4.925
Bi	4f	7.632	Ho	4d	2.189	Pb	4f	6.968	Th	4f <sub>7/2</sub>	7.498
Br	3d	0.895	I	3d <sub>5/2</sub>	5.337	Pd	3d	4.642	Ti	2p	1.798
C	1s	0.296	In	3d <sub>5/2</sub>	3.777	Pm	3d	3.754	Tl	4f	6.447
Ca	2p	1.634	Ir	4f	4.217	Pr	3d	6.356	Tm	4d	2.172
Cd	3d <sub>5/2</sub>	3.444	K	2p	1.300	Pt	4f	4.674	U	4f <sub>5/2</sub>	8.476
Ce	3d	7.399	Kr	3d	1.096	Rb	3d	1.316	V	2p	1.912
Cl	2p	0.770	La	3d	7.708	Re	4f	3.327	W	4f	2.959
Co	2p	3.255	Li	1s	0.025	Rh	3d	4.179	Xe	3d <sub>5/2</sub>	5.702
Cr	2p	2.201	Lu	4d	2.156	Ru	3d	3.696	Y	3d	1.867
Cs	3d <sub>5/2</sub>	6.032	Mg	2s	0.252	S	2p	0.570	Yb	4d	2.169
Cu	2p	4.798	Mn	2p	2.420	Sb	3d <sub>5/2</sub>	4.473	Zn	2p <sub>3/2</sub>	3.354
Dy	4d	2.198	Mo	3d	2.867	Sc	2p	1.678	Zr	3d	2.216
Er	4d	2.184	N	1s	0.477	Se	3d	0.722			

X-ray source at 90°

Element	Line	ASF	Element	Line	ASF	Element	Line	ASF	Element	Line	ASF
Ag	3d	5.987	Eu	4d	2.488	Na	1s	1.685	Si	2p	0.339
Al	2p	0.234	F	1s	1.000	Nb	3d	2.921	Sm	3d <sub>5/2</sub>	3.611
Ar	2p	1.155	Fe	2p	2.957	Nd	3d	5.671	Sr	3d <sub>5/2</sub>	4.725
As	3d	0.677	Ga	2p <sub>3/2</sub>	3.720	Ne	1s	1.340	Sr	3d	1.843
Au	4f	6.250	Gd	4d	2.484	Ni	2p	4.014	Ta	4f	3.082
B	1s	0.159	Ge	2p <sub>3/2</sub>	3.457	O	1s	0.711	Tb	4d	2.477
Ba	3d <sub>5/2</sub>	7.469	Hf	4f	2.639	Os	4f	4.461	Te	3d	3.776
Be	1s	0.074	Hg	4f	6.915	P	2p	0.486	Te	3d <sub>5/2</sub>	5.705
Bi	4f	9.130	Ho	4d	2.469	Pb	4f	8.329	Th	4f <sub>7/2</sub>	9.089
Br	3d	1.053	I	3d <sub>5/2</sub>	6.206	Pd	3d	5.356	Ti	2p	2.601
C	1s	0.296	In	3d <sub>5/2</sub>	4.359	Pm	3d	4.597	Tl	4f	7.691
Ca	2p	1.833	Ir	4f	5.021	Pr	3d	7.627	Tm	4d	2.454
Cd	3d <sub>5/2</sub>	3.974	K	2p	1.466	Pt	4f	5.575	U	4f <sub>5/2</sub>	10.315
Ce	3d	8.808	Kr	3d	1.287	Rb	3d	1.542	V	2p	2.116
Cl	2p	0.891	La	3d	9.122	Re	4f	3.961	W	4f	3.523
Co	2p	3.590	Li	1s	0.025	Rh	3d	4.822	Xe	3d <sub>5/2</sub>	6.61
Cr	2p	2.427	Lu	4d	2.441	Ru	3d	4.273	Y	3d	2.175
Cs	3d <sub>5/2</sub>	7.041	Mg	2s	0.252	S	2p	0.666	Yb	4d	2.451
Cu	2p	5.321	Mn	2p	2.659	Sb	3d <sub>5/2</sub>	5.176	Zn	2p <sub>3/2</sub>	3.726
Dy	4d	2.474	Mo	3d	3.321	Se	2p	1.875	Zr	3d	2.576
Er	4d	2.463	N	1s	0.477	Se	3d	0.853			

Table1-4 Calculated IMFPs as a function of electron energy for 27 elements [73]

Electron energy (eV)	Infinite mean free path (Å)													
	C*	Mg	Al	Si	Ti	V	Cr	Fe	Ni	Cu	Y	Zr	Hf	Mo
50	5.9	4.0	3.2	4.1	4.5	4.2	4.4	4.3	4.9	5.0	5.0	4.4	6.0	5.1
100	6.4	5.4	4.2	5.3	5.1	4.9	4.3	4.4	4.6	5.0	5.5	4.8	6.0	4.5
150	7.5	6.8	5.3	6.5	6.2	5.9	5.0	5.1	5.1	5.6	6.4	5.7	6.7	5.0
200	8.8	8.2	6.3	7.8	7.3	6.8	5.7	5.8	5.7	6.2	7.5	6.6	7.7	5.6
300	11.2	10.7	8.3	10.3	9.5	8.8	7.2	7.2	6.9	7.7	9.8	8.6	9.7	7.1
400	13.7	13.0	10.0	12.5	11.6	10.7	8.6	8.6	8.1	9.0	11.9	10.5	11.7	8.5
500	16.0	15.3	11.7	14.6	13.7	12.5	10.0	9.8	9.2	10.2	14.0	12.3	13.7	10.0
600	18.4	17.5	13.3	16.6	15.6	14.3	11.4	11.2	10.4	11.4	16.0	14.1	15.6	11.3
700	20.6	19.6	14.9	18.6	17.6	16.0	12.7	12.4	11.5	12.7	17.9	15.8	17.4	12.7
800	22.8	21.7	16.5	20.6	19.5	17.7	14.0	13.7	12.7	13.9	19.8	17.5	19.2	14.0
900	24.9	23.8	18.1	22.5	21.3	19.4	15.3	14.9	13.8	15.1	21.6	19.1	20.9	15.2
1000	27.0	25.9	19.6	24.4	23.2	21.0	16.6	16.2	14.9	16.3	23.4	20.7	22.6	16.5
1100	29.1	27.9	21.1	26.3	25.0	22.7	17.9	17.4	16.0	17.5	25.2	22.3	24.3	17.7
1200	31.1	29.9	22.6	28.2	26.8	24.3	19.1	18.6	17.0	18.7	27.0	23.8	25.9	18.9
1300	33.1	31.9	24.1	30.0	28.5	25.9	20.4	19.8	18.1	19.8	28.7	25.4	27.5	20.1
1400	35.2	33.9	25.5	31.8	30.2	27.4	21.6	20.9	19.2	21.0	30.4	26.9	29.1	21.2
1500	37.1	35.8	27.0	33.7	31.9	29.0	22.8	22.1	20.2	22.1	32.1	28.4	30.7	22.4
1600	39.1	37.7	28.4	35.4	33.6	30.5	24.0	23.2	21.2	23.3	33.8	29.9	32.3	23.5
1700	41.1	39.7	29.9	37.2	35.3	32.0	25.1	24.4	22.3	24.4	35.5	31.3	33.8	24.7
1800	43.0	41.6	31.3	39.0	36.9	33.5	26.3	25.5	23.3	25.5	37.1	32.8	35.3	25.8
1900	44.9	43.5	32.7	40.7	38.6	34.9	27.5	26.6	24.3	26.6	38.8	34.2	36.9	26.9
2000	46.8	45.3	34.1	42.5	40.2	36.4	28.6	27.7	25.3	27.7	40.4	35.7	38.4	28.0

	Ru	Rh	Pd	Ag	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Bi
50	4.9	4.8	4.8	6.2	5.8	4.8	5.0	5.2	5.5	5.3	5.0	6.7	4.9
100	4.2	4.1	4.8	4.9	6.2	4.5	4.1	3.8	4.3	4.3	4.2	4.8	5.5
150	4.6	4.5	5.4	5.0	7.1	5.0	4.5	3.9	4.5	4.7	4.5	4.8	6.3
200	5.2	5.0	6.2	5.5	8.0	5.5	5.0	4.3	5.0	5.2	4.9	5.1	7.2
300	6.5	6.1	7.8	6.4	10.2	6.8	6.1	5.1	6.0	6.4	6.0	6.0	8.8
400	7.8	7.3	9.4	7.6	12.0	8.0	7.3	6.0	7.1	7.5	7.1	7.1	10.6
500	9.1	8.5	11.0	8.7	13.8	9.2	8.4	6.9	8.1	8.7	8.2	8.1	12.3
600	10.4	9.7	12.5	9.9	15.6	10.4	9.4	7.7	9.1	9.7	9.2	9.1	14.0
700	11.6	10.8	14.0	11.0	17.3	11.5	10.4	8.5	10.1	10.8	10.2	10.1	15.6
800	12.8	12.0	15.4	12.1	19.0	12.7	11.4	9.4	11.1	11.8	11.2	11.1	17.2
900	14.0	13.0	16.8	13.2	20.6	13.7	12.4	10.1	12.0	12.8	12.2	12.0	18.7
1000	15.1	14.1	18.2	14.2	22.2	14.8	13.4	10.9	12.9	13.8	13.1	12.9	20.2
1100	16.3	15.1	19.6	15.3	23.8	15.9	14.3	11.7	13.8	14.7	14.0	13.9	21.7
1200	17.4	16.2	20.9	16.3	25.3	16.9	15.2	12.5	14.7	15.7	14.9	14.8	23.2
1300	18.5	17.2	22.2	17.3	26.9	17.9	16.2	13.2	15.6	16.6	15.8	15.7	24.6
1400	19.5	18.2	23.5	18.3	28.4	19.0	17.1	14.0	16.4	17.6	16.7	16.5	26.1
1500	20.6	19.2	24.7	19.2	29.9	20.0	18.0	14.7	17.3	18.5	17.6	17.4	27.5
1600	21.6	20.1	26.0	20.2	31.4	21.0	18.9	15.4	18.1	19.4	18.6	18.3	28.9
1700	22.7	21.1	27.2	21.1	32.9	22.0	19.8	16.2	19.0	20.3	19.3	19.1	30.3
1800	23.7	22.0	28.4	22.1	34.4	22.9	20.6	16.9	19.8	21.2	20.2	20.0	31.6
1900	24.7	23.0	29.7	23.0	35.8	23.9	21.5	17.6	20.7	22.1	21.1	20.8	33.0
2000	25.7	23.9	30.9	24.0	37.3	24.9	22.4	18.3	21.5	22.9	21.9	21.6	34.4

\* Glassy form.

## 第2章 ヨウ素処理による木材の微細組織制御

### 2-1 緒言

近年、天然資源の枯渇や環境保護などの地球環境と我々人間との関係に対する課題が山積している。木材に着目すると、伐採により大気中の二酸化炭素濃度の増加による地球温暖化や砂漠化などの問題を抱えている。そこで、廃材のような使用済み天然資源の有効的なリサイクルが求められている。木材由来の炭素材料はポーラス材料として、高比表面積・高細孔容量・細孔分布の多様性のような特性をもつ吸着剤などへの応用が期待されている。しかしながら、木材は多数の有機成分を含んでおり、固相のみでなく成分によっては液相を経て炭素化が進行すると考えられるため、炭素収率の向上や組織制御が難しい。もしこれら液相炭素化成分を固相炭素化にプロセス改善することができれば、分子・細胞レベルの構造を残した状態で組織・細孔制御が可能となると考えられる。つまり、廃材のリサイクルだけではなく、今までに無いような高機能性木材炭を作製することができると期待される。

液相炭素化を固相炭素化にプロセス改善する最も一般的な方法は、不融化处理である。一般に、不融化处理は酸素や含酸素気体を使用して行われる[1]。つまり、酸素を導入することにより脱水素重合が促進され、分子が巨大化し不融化する。しかしながら、これら酸素による不融化は反応速度が遅いため長時間必要となる。そこで、酸素より酸化力が強いハロゲンにより不融化すると短時間で均質に行うことができると考えられる。特に、ヨウ素を使用したピッチの不融化处理では、炭素収率の向上や組織制御などの成果が上がっている[2-9]。このヨウ素処理を木材に応用することにより、液相炭素化成分を脱水素重合や錯体形成を促進させ分子を安定化することで、その流動性を抑え組織や細孔を制御することの可能性が期待される。

木材や木材炭とヨウ素処理では、まずヨウ素-デンプン反応[10]、ヨウ素吸着による吸着能試験[11]など、主にヨウ素化合物を使用した材料の評価法が良く知られている。また、生木に対して、ヨウ化カリウム溶液処理と硝酸処理を行うことで、特定の細胞壁に多数の孔の形成を確認できたと報告されている[12]。しかしながら、高比表面積や高細孔容量をもつような高機能性木材炭の作製や組織や細孔制御を目的として、木材にヨウ素処理を利用した例がない。

そこで本研究では、廃材のリサイクルの観点から高機能性木材炭の作製を目指し、短時間で均質に反応するヨウ素処理に着目し、木材に対するヨウ素処理の炭素収率や表面積や細孔容量などの細孔特性を始めとする微細組織制御に与える影響を検討することを目的とした。これらのヨウ素による特性向上が木のどの成分からもたらされているかを木質成分ポリマーであるアミロース、セルロースおよびリグニンを使用して、ヨウ素処理に対する効果やヨウ素の状態そして炭素化の挙動を考察することにより明らかにすることを目的とした。

## 2-2 実験方法

### 2-2-1 試料作製

木材はスギおよびヒノキ(京都大学 木質材料研究所 提供)を使用した。スギは針葉樹の代表であり、ヒノキは広葉樹の代表として使用した。木材はそれぞれ2種類の前処理が行った。すなわち、110°Cで常圧乾燥したものと、乾燥後アセトンで置換し45°C、9.5 MPaのCO<sub>2</sub>で超臨界処理したものである。木材の炭素化は、Ar 雰囲気中 1000°Cで30分間処理を行った。炭素化熱処理の条件を Table2-1 に示す。木材に含まれているに木質成分ポリマーとして、アミロースである 1,4'-O-( $\alpha$ -D-glucopyranoside) polymer、セルロースである 1,4'-O-( $\beta$ -D-glucopyranoside) polymer およびリグニン(ナカライテスク(株)製)を選びそれぞれ試料を使用した。アミロースおよびセルロースは、それぞれ $\alpha$ -グルコース(炭素数 6; 分子量 162.1)および $\beta$ -グルコース(炭素数 6; 分子量 162.1)がグルコシド結合をした、らせん状および直線状のポリマーである[13]。リグニンは

-クマリルアルコール(炭素数 9; 分子量 150.1)、  
コニフェニルアルコール(炭素数 10; 分子量 180.2)および  
シナピルアルコール(炭素数 10; 分子量 210.2)の3種類のフェニルプロパノイドを基本骨格とする複雑なポリマーである[14, 15]。アミロース、セルロースおよびリグニンの基本構造を Fig.2-1、スギ、ブナ(クヌギと同じブナ科)に対するセルロースとリグニンの含有量を Table2-2 に示す[13-16]。

### 2-2-2 ヨウ素処理

ヨウ素処理は Fig.2-2 で示すような装置を使用して行った。試料をガラス製の

ビーカーの中に入れ、別の容器に十分な量のヨウ素粉末(約 10 g)を入れる。両者をセパラブルフラスコに入れアルゴンガスを用い幾度か置換した後、系内を減圧密閉する。この反応容器を木材は 100 °C、木質成分ポリマーは 60 °C に保持したオイルバス中に静置させ、試料とヨウ素蒸気を 24 時間接触させることによりヨウ素処理を行った。

### 2-2-3 測定・分析方法

木材および木質成分ポリマーの炭素収率を重量変化、細孔特性を比表面積、ミクロ細孔容量および細孔分布の変化から検討した。木材のヨウ素処理に伴う微細組織を走査型電子顕微鏡観察で検討した。加えて、ヨウ素処理の効果や炭素化の挙動を調べるために、ヨウ素処理した木材や木質成分ポリマーに対し、熱重量-質量分析測定および X 線光電子分光測定、Raman 分光測定を行った。

#### (1) 炭素収率

木材の炭素収率はヨウ素処理前と炭素化後の電子天秤 AE160(Mettler-Toledo 製)で測定した重量の差より算出した。木質成分ポリマーの炭素収率は熱天秤 (Thermo Plus TG8120 (株)理学製)により求めた。測定は流速 100 ml/min の He 雰囲気中、室温から 1000 °C まで 10 °C/min で昇温した。そして、1000 °C での重量を炭素収率とした。

#### (2) 窒素吸着等温線・細孔特性・細孔分布

単味およびヨウ素処理を施し炭素化した木材および木質成分ポリマーに対し、BET 法(Belsorp-28: BelJapan 製)により窒素吸着等温線を作成した。等温線は液体窒素温度(77K)での窒素吸着から求め、その等温線に  $\alpha_s$ -plot 法[17-19]を適用することにより比表面積およびミクロ細孔容量を求めた。また、HK (Horvath-Kawazoe) 法[20]を適用することにより細孔分布を求めた。

#### (3) 走査型電子顕微鏡観察 (SEM: Scanning electron microscope)

単味およびヨウ素処理を施し炭素化した後の木材に対し、走査型電子顕微鏡を行った。観察は 7.0~10.0kV の加速電圧で行った。

#### (4) 熱重量-質量分析 (TG-MS: Thermogravimetry-Mass spectroscopy)

単味およびヨウ素処理した木材および木質成分ポリマーに対し、熱重量-質量分析を行った。熱重量測定は熱天秤(Thermo Plus TG8120 (株)理学製)で流速 100 ml/min の He 雰囲気中、室温から 1000 °C まで 10 °C/min で昇温した。質量分析測定は QP-5500((株)島津製作所製)を用い、ヨウ素処理した木材および木質成分ポリマーに対し、炭素化時に発生する分解気体として、 $\text{CH}_3\text{I}(m/z=142)$ および  $\text{HI}(m/z=128)$ をモニターした。

#### (5) X 線光電子分光測定 (XPS: X-ray photoelectron spectroscopy)

X 線光電子分光測定はヨウ素処理後の木質成分ポリマーに対し、X 線光電子分光装置 ESCA-5500MT Spectrometer (Perkin Elmer 製)を行った。線源として Mg K  $\alpha$  線を使用し、出力 300 W (電流 20 mA、電圧 15kV)、真空度  $1.0 \times 10^{-8}$  Torr 以下で測定を行った。C1s および I3d スペクトルはそれぞれ 280 から 300 eV まで、610 から 640 eV まで行った。帯電など電子状態の異なることによるピークシフトの補正は Graphitic C1s ピークが 284.6eV であると基準して行った。ヨウ素の炭素に対する相対量の算出は PHI Multi Pak V6.0A を使用し、C1s と I3d スペクトルの面積比から算出した。この解析は、宇都宮大学鈴木昇研究室にて行った。

#### (6) Raman 分光測定

Raman 分光測定はヨウ素処理後の木質成分ポリマーに対し、大気中、室温でトリプル Raman 分光装置 T64000 (Atago-Joban Yvon 製)を使用して行った。光源 363.8 nm の  $\text{Ar}^+$ レーザー、出力 20 mW/cm<sup>2</sup>、50 から 500cm<sup>-1</sup>の範囲で 60 秒間の露光を 3 回積算して行った。可視光は試料にレーザーを照射した際に生じる蛍光によりバックグラウンドの強度が増し、ピークが認識できなくなるので、本測定では紫外光を線源とした。

### 2-3 結果と考察

#### 2-3-1 木材

Figure2-3 および 2-4 に単味およびヨウ素処理し炭素化したスギとクヌギの窒

素吸着等温線を示す。それぞれの木材は 2 種類の方法で前処理した。それらは 110°C 乾燥と CO<sub>2</sub> での超臨界処理である。前者は木材中の水分を蒸発させ、大気中の湿度と均衡を保つ状態(絶管状態)にするためである。一方、後者は乾燥後、アセトンで一度置換してから処理を行っているので、水分および低分子量有機成分も同時に取り去られたと推測される。ヨウ素処理した木材の窒素吸着等温線は、単味の木材のそれらと比較して、その形状が I 型吸着等温線(Langmuir 型)に近づいた。I 型吸着等温線の形状は単分子層の化学吸着(Langmuir の式)を考えているので、最初の立ち上がりの後に吸着現象が無いような平坦部が出現する[20-24]。I 型吸着等温線(Langmuir 型)は第 1 層の吸着エネルギー(化学吸着成分)が第 2 層以降(物理吸着成分)と比較して非常に大きい[21-25]。また、低圧部の立ち上がりが急激になったことから、マイクロ孔が増加したと考えられる。これは、細孔壁からの van der Waals ポテンシャルが重なり吸着質と固体表面の相互作用ポテンシャルが大きくなるので、低圧部で強く吸着されるためである[26]。つまり、ヨウ素処理することにより、マイクロ孔の数が増加することが示唆された。

木材のヨウ素処理に伴う特性の変化を炭素収率・比表面積・マイクロ細孔容量の測定により検討した。Table2-3 に単味およびヨウ素処理したスギとクヌギの炭素収率・比表面積・マイクロ細孔容量を示す。ヨウ素処理することで、110 °C 乾燥および超臨界処理した木材に対して炭素収率がそれぞれスギでは 13.1%および 13.2%、クヌギでは 6.7%および 8.0%増加した。ヨウ素処理することで、炭素化後の比表面積も 110°C 乾燥および超臨界処理した木材に対して、それぞれスギでは 144 および 288m<sup>2</sup>/g、クヌギでは 603 および 231 m<sup>2</sup>/g 増加した。それに伴い、マイクロ細孔容量も 110°C 乾燥および超臨界処理した木材に対して、それぞれスギでは 0.07 および 0.07ml/g、クヌギでは 0.19 および 0.07 ml/g 増加した。

Figure2-5 および 2-6 に単味およびヨウ素処理されたスギおよびクヌギの炭素化後の細孔径分布曲線を示す。スギの 110 °C 乾燥では大きな差異は認められなかったものの、他の試料についてはヨウ素処理することにより、相対細孔容量が増加するとともに、より細孔分布がシャープに観察された。特に、110 °C 乾燥後ヨウ素処理したクヌギに対しては、生成した細孔が 0.65 nm 付近に集中した。これらは、ヨウ素処理することにより窒素吸着等温線が I 型吸着等温線(Langmuir 型)に近づいたこと、Table2-3 において比表面積・マイクロ細孔容量が増加したこ

とを反映している。

木材のヨウ素処理に伴う組織の変化を調査するために SEM 観察を行った。Figure2-7 に炭素化後の 110 °C 乾燥とその後ヨウ素処理したスギの SEM 観察結果を示す。ヨウ素処理したスギでは、単味のそれと比較して、平滑な部分はより平滑に、エッジの部分はよりシャープな組織が観察できた。つまり、ヨウ素処理は、炭素化時に潰れ、崩れてしまうような組織を元の木の状態のまま保存する効果をもたらすと考えられる。

木材のヨウ素処理に伴う炭素化の挙動を観察するために TG-MS 測定を行った。Figure2-8 に 110 °C 乾燥とその後ヨウ素処理した木材の TG 曲線およびヨウ素処理した木材に対して、 $\text{CH}_3\text{I}$  および  $\text{HI}$  の MS 曲線を示す。ヨウ素処理することにより、熱分解開始温度が 200 °C 程度低下した。また、熱分解に伴い  $\text{CH}_3\text{I}$  や  $\text{HI}$  のような分解気体が計測され、その発生量が 230 から 250 °C 付近で極大値となった。これはヨウ素処理することにより、より低温で脱メチルや脱水素重合が進行し、巨大分子化することにより安定化したと考えられる。つまり、巨大分子化することにより、低分子量である液相炭素化成分が、より高温でも安定化したため固相炭素化したので炭素収率が増加し、液相炭素化成分の流出による細孔の閉塞を防止したため、比表面積およびマイクロ細孔容量が増加したと考えられる。また、固相炭素化したことにより、木の組織が元の状態のまま残せたと考えられる。

以上のように、木材にヨウ素処理することにより 110°C 乾燥でも、超臨界処理でも木材の炭素収率増加・比表面積増加・マイクロ細孔容量増加・細孔分布の変化のような効果が認められた。加えて、木材の組織に対しても生木の状態を残せるような効果が認められた。更に、ヨウ素処理することにより、時間とエネルギーを懸けて行っているような超臨界処理で得られる以上の特性の向上が得られた。つまり、より簡便で、低エネルギー且つ安価なヨウ素処理により高機能木材炭を作製できることが分かった。

### 2-3-2 木質成分

木材で得られた改質効果にどのような成分が影響を与え、どのように炭素化の挙動が変化しているかを代表的な木質成分ポリマーであるアミロース、セル

ローズおよびリグニンを使用して検討した。

Figure2-9 に単味およびヨウ素処理した木質成分ポリマーの炭素化後の窒素吸着等温線を示す。単味のリグニンの吸着等温線は吸着量が非常に少なく見づらいため、その等温線のみを拡大した図を挿入した。アミロースおよびセルロースではヨウ素処理の有無に関わらず、それらの形状は I 型吸着等温線(Langmuir 型)に近く、同様の傾向となった。リグニンでは、単味ではほとんど窒素吸着が起こらなかったが、ヨウ素処理することにより劇的に窒素吸着量が増加した。また、ヨウ素処理したリグニンの吸着等温線は単味のそれと比較して、それら形状が I 型吸着等温線(Langmuir 型)に近づいた。前節の木材の考察と同様に、ヨウ素処理することにより、第 1 層の吸着エネルギーが第 2 層以降と比較して非常に大きいことや、マイクロ孔の数が劇的に増加することが示唆された。

木質成分ポリマーのヨウ素処理による特性の変化を検討するために炭素収率・比表面積・マイクロ細孔容量の測定を行った。Table2-4 に単味およびヨウ素処理した木質成分ポリマーの炭素収率・比表面積・マイクロ細孔容量を示す。ヨウ素処理することにより、アミロースおよびセルロースの炭素収率がそれぞれ 3.9 および 4.3%増加した。特に、リグニンでは炭素収率が 27%も増加した。炭素化後の比表面積もヨウ素処理することにより、アミロースおよびセルロースに対し、それぞれ 697 および 232m<sup>2</sup>/g 増加した。それに伴い、マイクロ細孔容量もアミロースおよびセルロースに対し、それぞれ 0.22 および 0.06ml/g 増加した。一方で、リグニンに対して、単味のそれでは比表面積・マイクロ細孔容量が計算限界値以下であったが、ヨウ素処理することにより比表面積が 1080m<sup>2</sup>/g、マイクロ細孔容量が 0.36ml/g とヨウ素処理したセルロースに匹敵する値となった。リグニンではかなり顕著であるが、アミロースおよびセルロースでもヨウ素による細孔特性の向上が認められた。

木質成分ポリマーのヨウ素処理に伴う炭素化の挙動を観察するために TG-MS 測定を行った。Figure2-10 に単味およびヨウ素処理した木質成分ポリマーの TG 曲線、ヨウ素処理した木材に対して、CH<sub>3</sub>I および HI の MS 曲線を示す。ヨウ素処理したリグニンではヨウ素導入量の確定が難しいため、100%以上から重量変化を表現した。ヨウ素処理することにより、熱分解温度がアミロースでは 100℃程度セルロースでは 50℃程度低下した。一方、リグニンではヨウ素処理するこ

とにより、熱分解開始温度が 150 から 200 °C 程度低下した。また、熱分解に伴い、 $\text{CH}_3\text{I}$  や  $\text{HI}$  のような分解気体が観察されたが、それらの量はリグニンと比較してアミロースでは 1000 分の 1 以下、セルロースでは 10000 分の 1 以下であった。また、アミロースおよびセルロースは木材やリグニンの傾向と異なり、 $\text{HI}$  の方が  $\text{CH}_3\text{I}$  よりも多量に検出された。分解気体の発生量が極大点を示す温度がリグニンは 230 °C 付近であったのに対し、セルロースおよびアミロースは 300 °C 付近なのであった。つまり、リグニンはヨウ素処理することによる熱分解温度の低下の幅が木材の 200 °C 程度とほぼ一致し、 $\text{CH}_3\text{I}$  や  $\text{HI}$  のような分解気体の発生やその発生量が極大点を示す温度が木材の 230 から 250 °C 付近とほぼ一致することから、木材の特性向上の主たる要因成分であると考えられる。

ヨウ素が木質成分ポリマー内でどのような状態で存在しているかを考察するために XPS 測定を行った。Figure2-11 にヨウ素処理した木質成分ポリマーの XPS I3d スペクトルを示す。I3d スペクトルには、 $\text{I}3\text{d}_{3/2}$  と  $\text{I}3\text{d}_{5/2}$  の 2 つのスペクトルが観察される。アミロースおよびセルロースの I3d スペクトルにおいて、 $\text{I}3\text{d}_{3/2}$  と  $\text{I}3\text{d}_{5/2}$  スペクトルが確認できたが、S/N 比が非常に悪いためスペクトルの分裂の確認はできなかった。一方、リグニンではそれら  $\text{I}3\text{d}_{3/2}$  と  $\text{I}3\text{d}_{5/2}$  スペクトルに対しそれぞれ 2 つの成分が観察された。1 つの成分は  $\text{I}_3$  に帰属される ( $\text{I}3\text{d}_{3/2}$  に対し) 630.3eV および ( $\text{I}3\text{d}_{5/2}$  に対し) 618.8eV であり、もう 1 つの成分は  $\text{I}_5$  に帰属される ( $\text{I}3\text{d}_{3/2}$  に対し) 632.3eV および ( $\text{I}3\text{d}_{5/2}$  に対し) 620.5eV である [27]。つまり、リグニン内のヨウ素は  $\text{I}_3$  や  $\text{I}_5$  のようにイオン化して存在していることが分かった。Table2-4 に XPS I3d および C1s スペクトルの面積比より計算された I/C 比を示す。ピークの強度と対応するようにアミロースおよびセルロースはリグニンと比較してヨウ素の相対量が少ない。アミロースおよびセルロースに対して、I/C 比は 0.002 および 0.004 であり、炭素原子 500 および 250 個に 1 個程度のヨウ素原子が存在している。これは基本骨格であるグルコース (炭素数 6; 分子量 162.1) のそれぞれ繰り返し単位 83.3 および 41.7 個に 1 個程度の割合でヨウ素原子が存在している。一方、リグニンでは、I/C 比が 0.03 であり、炭素原子 33 個に 1 個程度のヨウ素原子が存在している。これは基本骨格である 3 種類のフェニルプロパノイドの *p*-クマリルアルコール (炭素数 9; 分子量 150.1)、コニフェニルアルコール (炭素数 10; 分子量 180.2) およびシナピルアルコール (炭素数 10; 分子量 210.2)

の3~3.5個に1個程度の割合でヨウ素原子が存在している。

電子状態の変化を検討するために単味の木質成分ポリマーに対しヨウ素処理したそれらのXPS C1s スペクトルのシフトを測定した。Figure2-12 にヨウ素処理前後の木質成分ポリマーの補正を行っていないXPS C1s スペクトルを示す。ヨウ素処理することによりC1s スペクトルが低エネルギー側にシフトした。これは炭素の電子密度が増加することにより通常、電気伝導性の無いこれらの木質成分ポリマーの価電子帯と伝導帯のギャップが小さくなったことを表している[28]。つまり、ヨウ素が陰イオン化することにより炭素の電子状態も変化したことが示唆された。リグニンだけでなくアミロースやセルロースもまたヨウ素がイオン化していることが考えられる。また、電気導電体である黒鉛のC1s(284.6eV)に相当するエネルギーよりも高エネルギー側にピークが存在していることから、ヨウ素処理したアミロースやセルロースでは導電性がないと考えられる。

ヨウ素の木質成分ポリマー内での状態の計測をRaman 分光測定でも行った。Figure2-13 にヨウ素処理した木質成分ポリマーのRaman 分光測定結果を示す。全ての木質成分ポリマーに対し、108、224 および 339 $\text{cm}^{-1}$  付近にピークが観察された。108 $\text{cm}^{-1}$  付近のピークは $I_3$ に帰属される[29-31]。224 および 339 $\text{cm}^{-1}$  付近のピークは108 $\text{cm}^{-1}$  付近のピークの2倍音および3倍音である。セルロースおよびリグニンに対して、456 $\text{cm}^{-1}$  付近にもピークが観察された。これは108 $\text{cm}^{-1}$  付近のピークの4倍音である。Raman 分光測定からも木質成分ポリマー中のヨウ素が $I_3$ のようなイオン化をして存在していることが分かった。

これら木質成分ポリマー中に存在するイオン化されたヨウ素は次のように安定化に寄与していると考えられる。1)アミロースはヘリックス構造を取っているため、ヨウ素はその構造内で安定に存在していると考えられる。このヘリックス内での安定化は、ヨウ素デンプン反応として利用されており、温度上昇とともにアミロースが分解することが知られている[10, 31]。アミロースは酸化剤の過ヨウ素酸によりグルコースピラノース環の2, 3位炭素間を開裂させジアルデヒドを与えることが知られている[32]。2)セルロースもまた酸化剤の過ヨウ素酸によりグルコースピラノース環の2, 3位炭素間を開裂させジアルデヒドを与えることが知られている[32]。また、酸化雰囲気である塩化水素雰囲気中での熱

分解は、通常の熱分解過程を経るのではなく、110~290 °C 付近でグルコースピラノース環のエーテル酸素と 1 位炭素間開裂再結合によりフラン様環を経て熱分解することが知られている[33]。したがって、ヨウ素イオンがグルコースピラノース環の開裂と熱分解過程の変化を誘起していると考えられる。3)リグニンは酸素や過酸化水素のような酸化剤によりフェノール基の脱水素重合やハロゲンによりフェルニエーテルの加水分解に伴う脱水素縮合が起こることが知られているので、ヨウ素イオンの存在により重合が促進されたと考えられる[34, 35]。

以上の結果より木材のヨウ素処理による特性の向上は炭素収率の増加や比表面積・ミクロ細孔容量の増加や熱分解温度の低下度合い・分解気体の発生温度などにより、リグニンが主たる要因となっていることが考えられる。この時、ヨウ素は  $I_3^-$  や  $I_5^-$  などイオン化することによりリグニンを安定化した。

#### 2-4 結言

本章では、木材のヨウ素処理に対する組織および細孔制御による木材炭の高機能化、木質成分ポリマーにヨウ素処理することによりその効果や炭素化の挙動を検討した。以下に本章の結果をまとめる。

- 1) 木材にヨウ素処理を施し炭素化した木材炭は炭素収率や比表面積・細孔容量など細孔特性が向上し、生木の組織を残すことができた。
- 2) 木材にヨウ素処理することにより、熱分解開始温度が低下し、 $CH_3I$  や  $HI$  のような分解気体の発生した。
- 3) 木質成分ポリマーもヨウ素処理を施し炭素化することにより、炭素収率・細孔特性が向上した。
- 4) 木質成分ポリマーもヨウ素処理することにより、熱分解開始温度が低下し、 $CH_3I$  や  $HI$  のような分解気体の発生した。
- 5) 木質成分ポリマー内のヨウ素はイオン化していた。また、イオン化したヨウ素のために電子状態が変化していることが示唆された。
- 6) 炭素収率・細孔特性の向上や熱分解温度・分解気体発生の変化の傾向から、リグニンが木材のヨウ素処理に対する特性向上を生み出す主な原因成分であると推察された。

## 参考文献

- [1] 持田勲「炭素材の化学と工学」朝倉書店 (1990) pp.124-128.
- [2] 定延治朗, 大場明博, 中村勤「ピッチ系炭素繊維の製造法」日本国特許庁 公開特許公報, H01-314734.
- [3] E. Yasuda, H. Kajiura and Y. Tanabe, “ Effect of iodine treatment on carbonization of coal tar pitch.”, *TANSO*, **1995** [170] (1995) 286-289.
- [4] H. Kajiura, Y. Tanabe and E. Yasuda, “ Carbonization and graphitization behavior of iodine-treated coal tar pitch.”, *Carbon*, **35** (1997) 169-174.
- [5] H. Kajiura, Y. Tanabe, E. Yasuda, A. Kaiho, I. Shioda and S. Yamada, “ Microstructural control of pitch matrix carbon-carbon composite by iodine treatment.”, *J. Mater. Res.*, **13** (1998) 302-307.
- [6] N. Miyajima, T. Akatsu, O. Ito, R. Sakuravs, S. Shimizu, M. Sakai, Y. Tanabe and E. Yasuda, “ The rheological behavior during carbonization of iodine-treated coal tar pitch.”, *Carbon*, **39** (2001) 647-653.
- [7] N. Miyajima, T. Akatsu, T. Ikoma, O. Ito, B. Rand, Y. Tanabe and E. Yasuda, “ A role of charge-transfer complex with iodine in the modification of coal tar pitch.”, *Carbon* **38** (2000) 1831-1837.
- [8] M. Sasaki, S. Shimizu, N. Miyajima, Y. Tanabe and E. Yasuda, “ Viscoelastic indentation on iodine-treated coal tar pitch.”, *Carbon* **39** (2001) 605-614.
- [9] Y. Tanabe, F. Tanaka, M. Takahashi, T. Iiyama, N. Miyajima, S. Fujisawa and E. Yasuda, “ Sorption behavior of iodine vapor into pitches and its stabilizing mechanism below the melting temperature of the pitches.”, *Carbon* **42** (2004) 1555-1564.
- [10] 例えば、J. M. Merrero-Martinez, P. J. Schoenmakers and W. Th. Kok, “ Determination of the amylase-amylpectin ratio of starches by iodine-affinity capillary electrophoresis.”, *J. Chromatography*, **A1053** (2004) 227-234.
- [11] 阿部郁夫「活性炭の性能評価法」炭素, **2002**[204] (2002) 200-208.
- [12] L. Donaldson and A. Frankland, “ Ultrastructure of iodine treated wood.”, *Holzforschung*, **58** (2004) 219-225.
- [13] J. Macmurry「マクマリー 有機化学 下」東京化学同人 (1994) pp.978-981.
- [14] E. Adler, “ Lignin chemistry- past, present and future.”, *Wood Sci. Technol.*, **11**

(1977) 169-218.

[15] E. Sjöström 「木材化学 基礎と応用」 講談社サイエンティフィック (1989) pp.68-104.

[16] 右田伸彦, 米沢保正, 近藤民雄 「木材化学 上」 共立出版 (1968) pp.66-80.

[17] D. Atkinson, A. I. McLeod and K. S. W. Sing, “ Adsorptive properties of microporous carbons: primary and secondary micropore filling.”, *J. Chem. Phys.*, **81** (1984) 791-794.

[18] N. Setoyama, T. Suzuki and K. Kaneko, “ Simulation study on relationship between high resolution  $\alpha_s$ -plot and pore size distribution for activated carbon.”, *Carbon* **36** (1998) 1459-1467.

[19] K. Kaneko and C. Ishii, “ Superhigh surface area determination of microporous solids.”, *Colloids and Surface* **67** (1992) 203-212.

[20] G. Horvath and K. Kawazoe, “ Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon.”, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **16** (1983) 740-475.

[21] 近藤精一, 石川達夫, 安部郁夫著「吸着の科学 第2版」丸善 (2001) pp.27-34.

[22] 近藤精一, 石川達夫, 安部郁夫著「吸着の科学 第2版」丸善 (2001) pp. 52-57.

[23] P. W. Atkins 「アトキンス 物理化学 下」 東京化学同人 (1997) pp.1323-1333.

[24] 慶伊富長著 「吸着」 共立出版 (1965) pp.26-38.

[25] 慶伊富長著 「吸着」 共立出版 (1965) pp.41-47.

[26] 近藤精一, 石川達夫, 安部郁夫著「吸着の科学 第2版」丸善 (2001) pp. 71, 72.

[27] C. Wochnowski and S. Metev, “ UV-laser-assisted synthesis of iodine-doped electrical conductive polythiophene.”, *Appl. Surf. Sci.*, **186** (2002) 34-39.

[28] 例えば、日本表面科学会編「表面分析技術選書 X 線光電子分光法」丸善 (1998) pp. 88-95.

[29] T. J. Marks, “ Rational synthesis of new unidimensional solids: chemical and physical studies of mixed-valence polyiodides.”, *Ann. N Y Acad. Sci.*, **313** (1978) 594-616.

[30] R. C. Teitelbaum, S. L. Ruby and T. J. Marks, “ A resonance Raman/iodine Mössbauer investigation of the starch-iodine structure. Aqueous solution and iodine

vapor preparations.”, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**[10] (1980) 3322-3328.

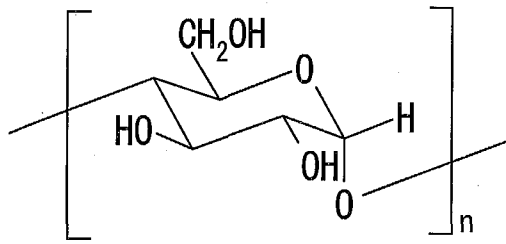
[31] O. Nimz, K. Geßler, I. Usón, S. Laettig, H. Welfle, G. M. Sheldrick and W. Saenger, “ X-ray structure of the cyclomaltohexaicosaoose triiodide inclusion complex provides a model for amylase-iodine at atomic resolution.”, *Carbohydrate Res.*, **338** (2003) 977-986.

[32] 右田伸彦, 米沢保正, 近藤民雄「木材化学 上」共立出版 (1968) pp.151-165.

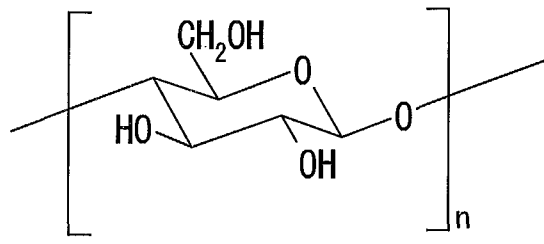
[33] 大谷杉郎, 木村真「炭素繊維」近代編集社 (1972) pp.124-129.

[34] B. Cathala, B. Saake, O. Faix and B. Monties, “ Evaluation of the reproducibility of the synthesis dehydrogenation polymer models of lignin.”, *Polym. Degrad. Stab.*, **59** (1998) 65-69.

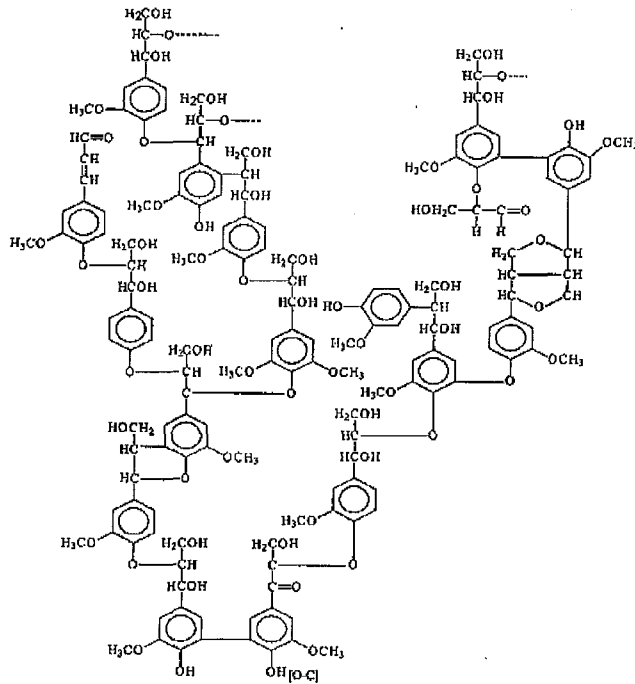
[35] 右田伸彦, 米沢保正, 近藤民雄「木材化学 上」共立出版 (1968) pp.363-365.



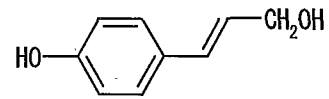
Amylose  
(1,4'-O-( $\alpha$ -D-glucopyranoside)polymer)  
(Amy:  $n \approx 19$ )



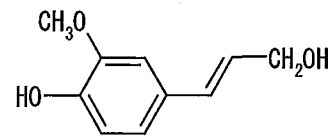
Cellulose  
(1,4'-O-( $\beta$ -D-glucopyranoside)polymer)  
(Cel:  $n = 13$  to  $20$ )



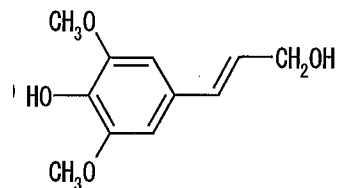
Lignin (Lig)



*p*-coumaryl alcohol



Coniferyl alcohol



Sinapyl alcohol

Fig.2-1 Structure of Amylose, Cellulose and Lignin [13-15]

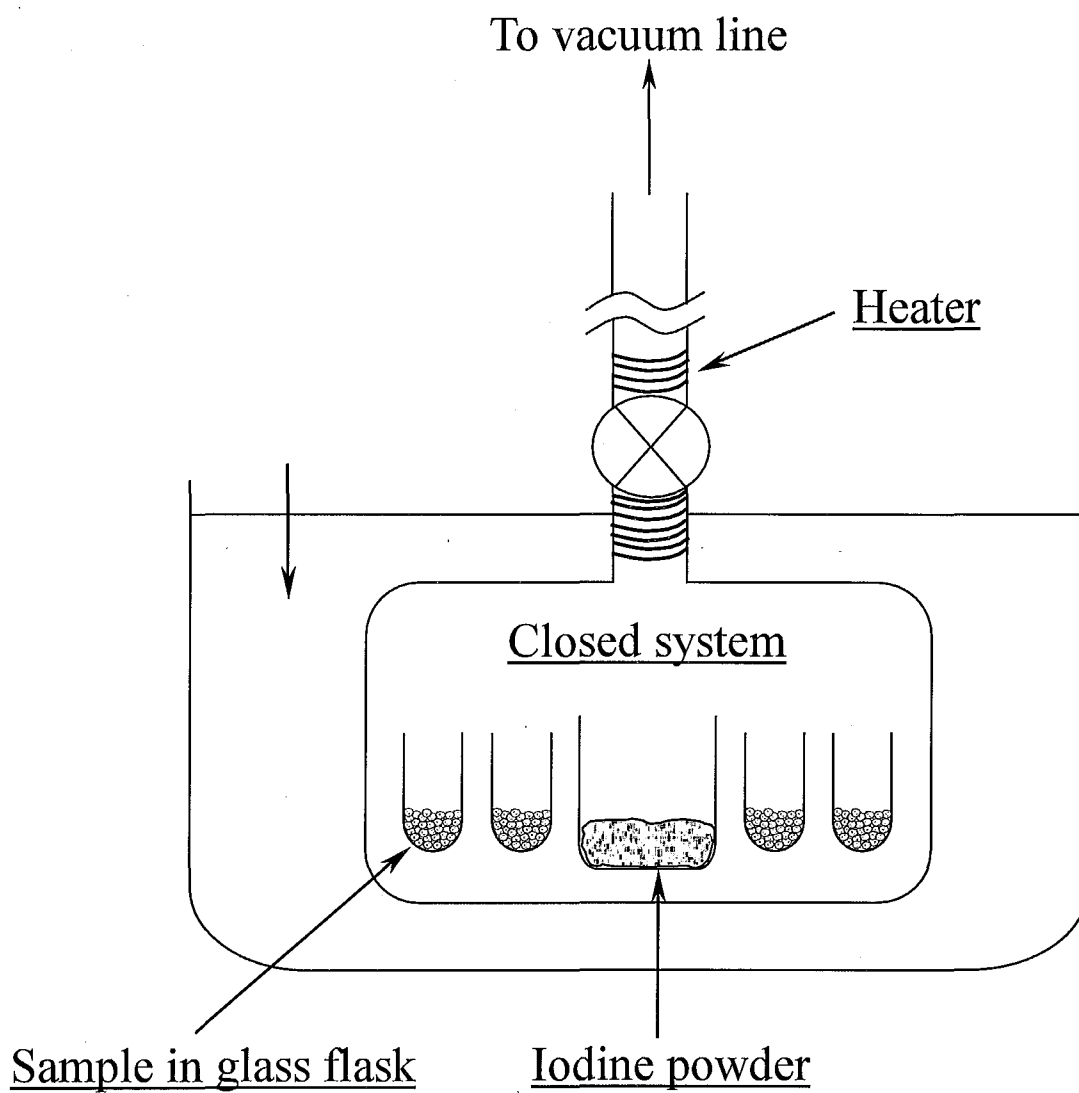


Fig.2-2 Schematic diagram of the iodine treatment

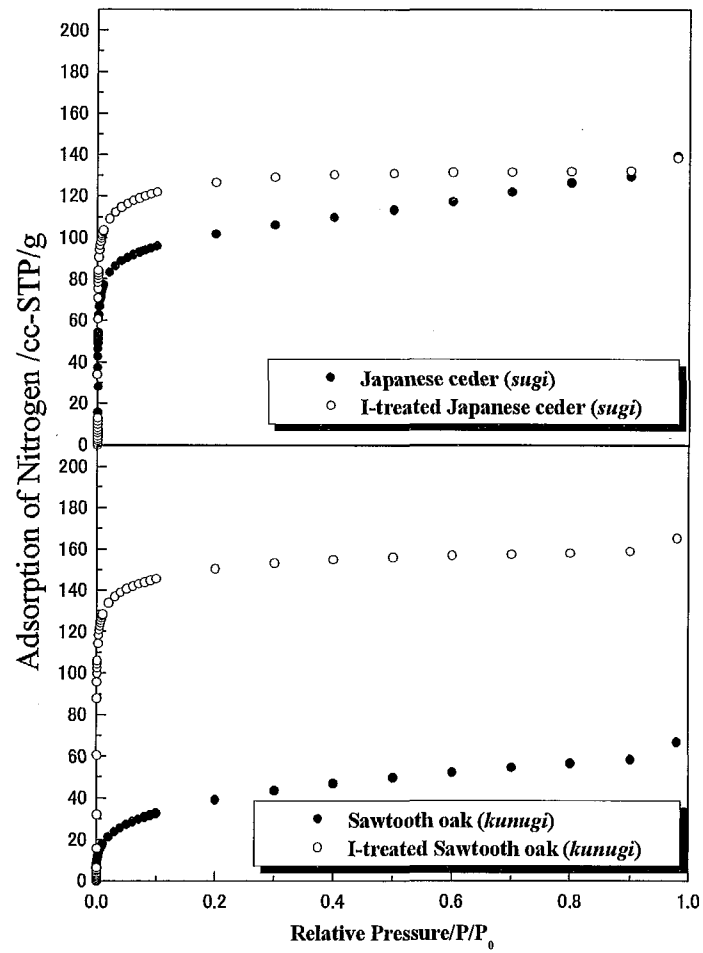


Fig.2-3 Adsorption isotherm of nitrogen of the neat and I-treated woods after carbonization  
 Pre-treatment: Dried at 110 °C

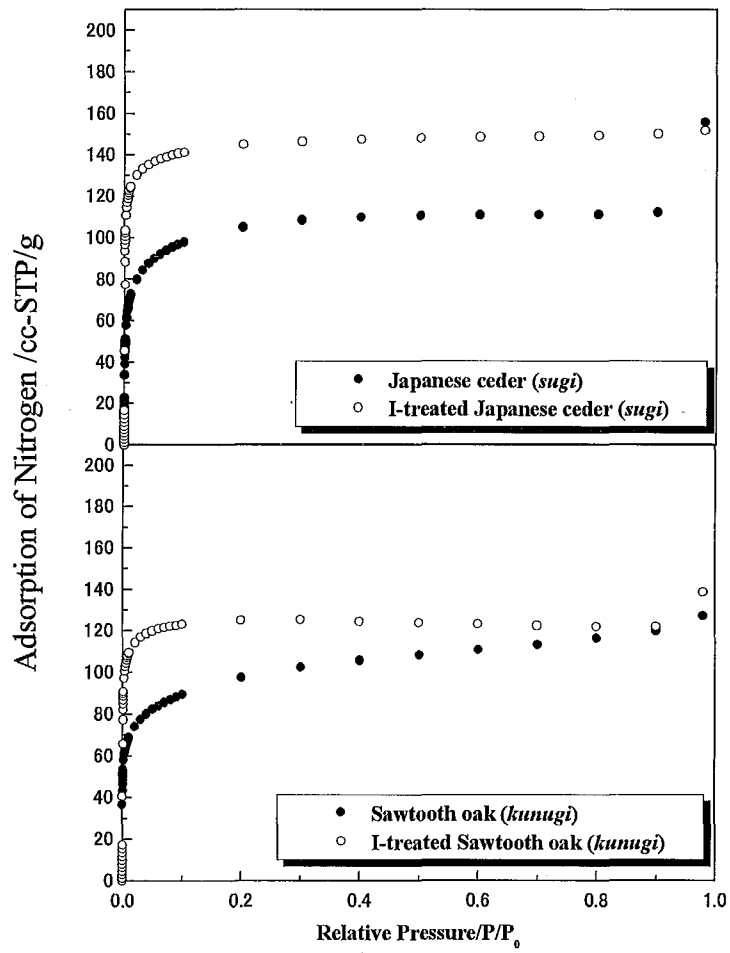


Fig.2-4 Adsorption isotherm of nitrogen of the neat and I-treated woods after carbonization  
Pre-treatment: Supercritical CO<sub>2</sub>

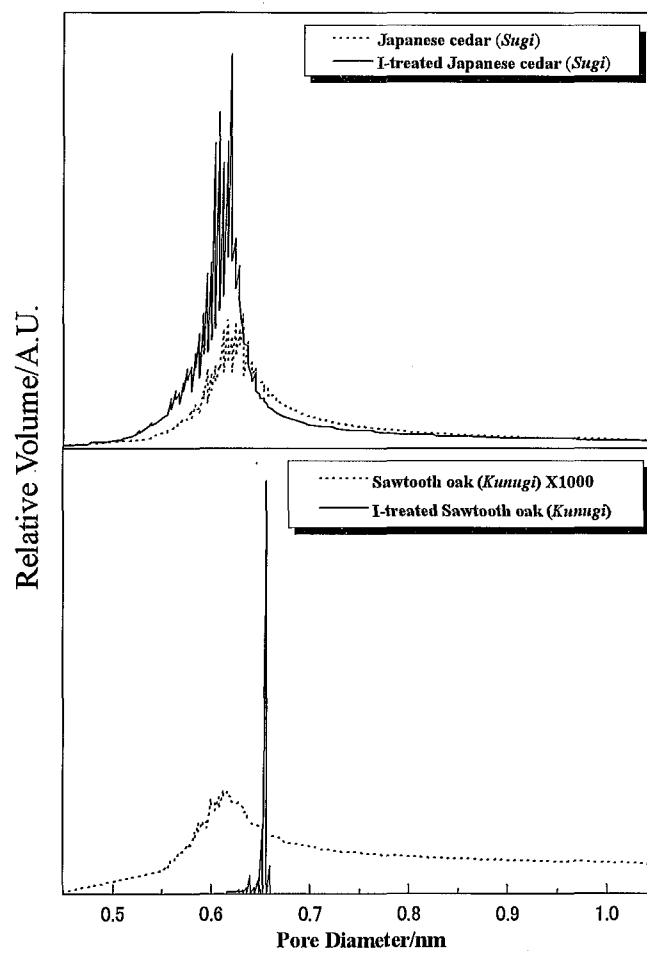


Fig.2-5 Pore distribution of the neat and I-treated woods after carbonization  
Pre-treatment: Dried at 110 °C

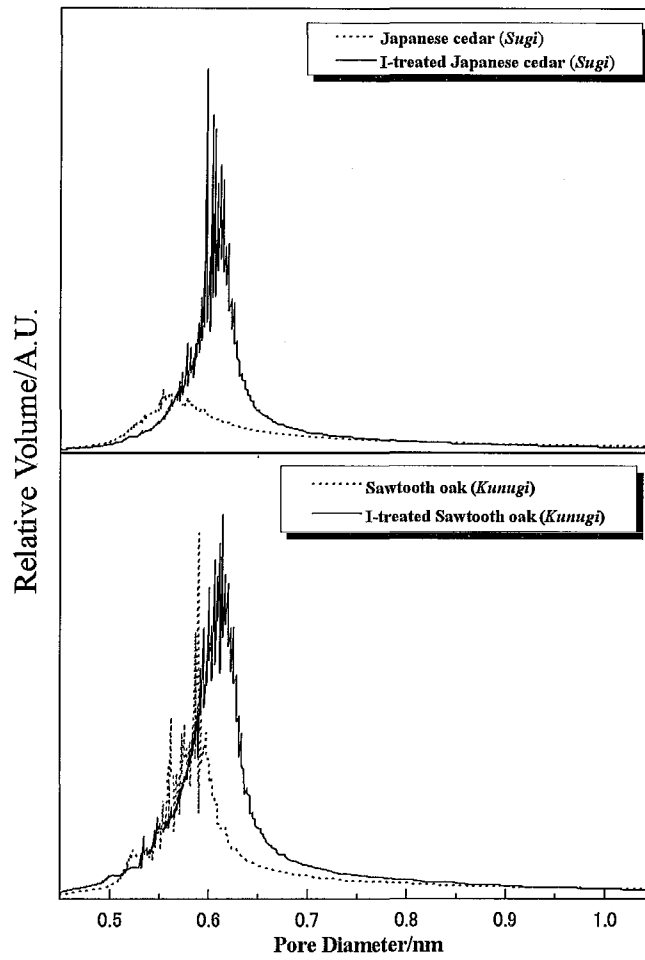
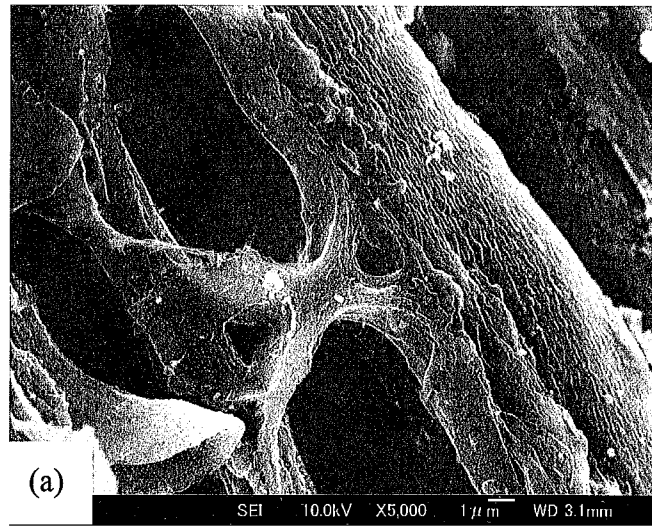


Fig.2-6 Pore distribution of the neat and I-treated woods after carbonization  
Pre-treatment: Supercritical CO<sub>2</sub>



—  
1 μm

Fig.2-7 SEM observation of the (a) neat and (b) I-treated Japanese cedar (*sugi*) after carbonization

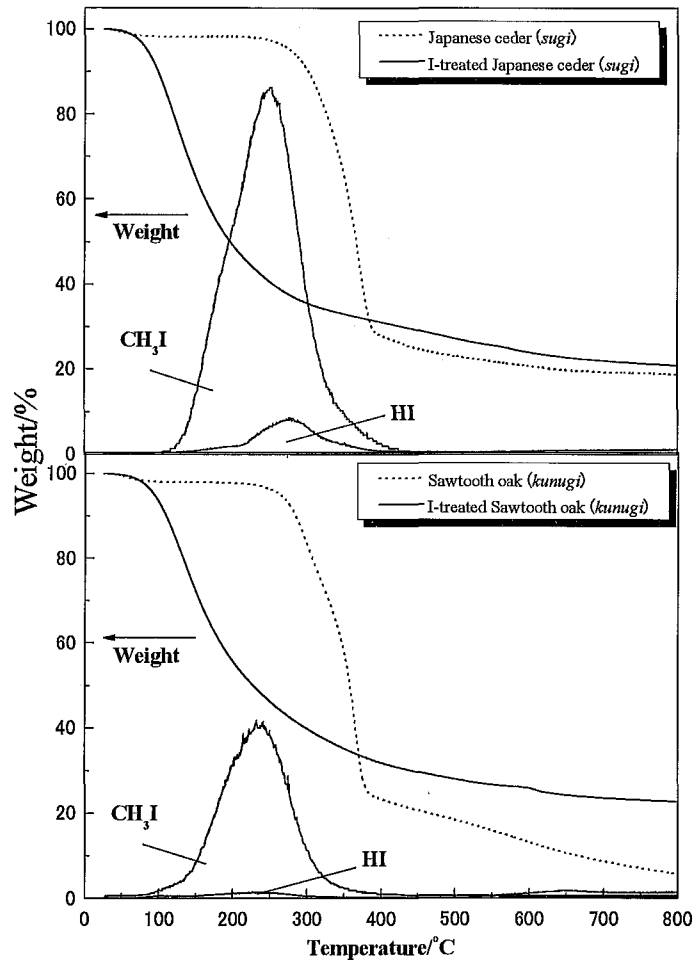


Fig.2-8 TG-MS analysis of the neat and I-treated woods  
Pre-treatment: Dried at 110 °C

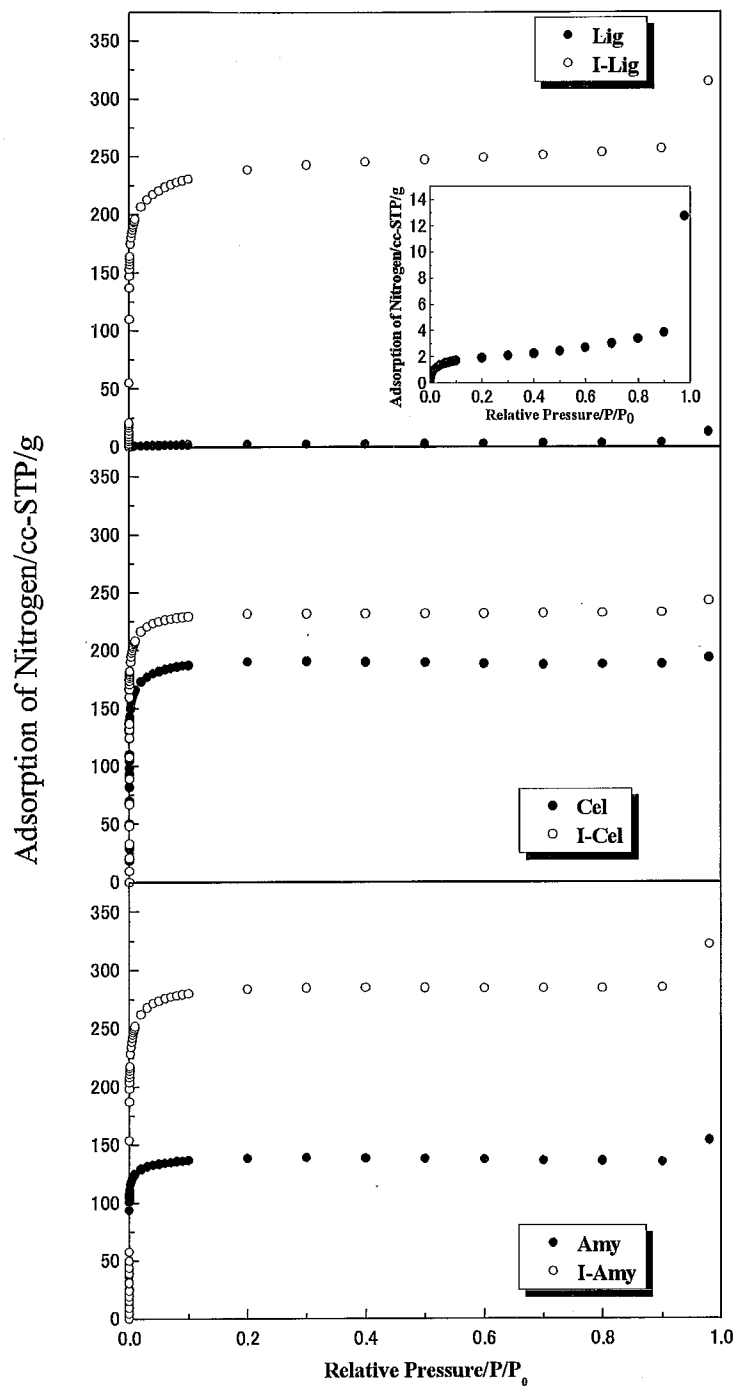


Fig.2-9 Adsorption isotherm of nitrogen of the neat and I-treated polymers after carbonization

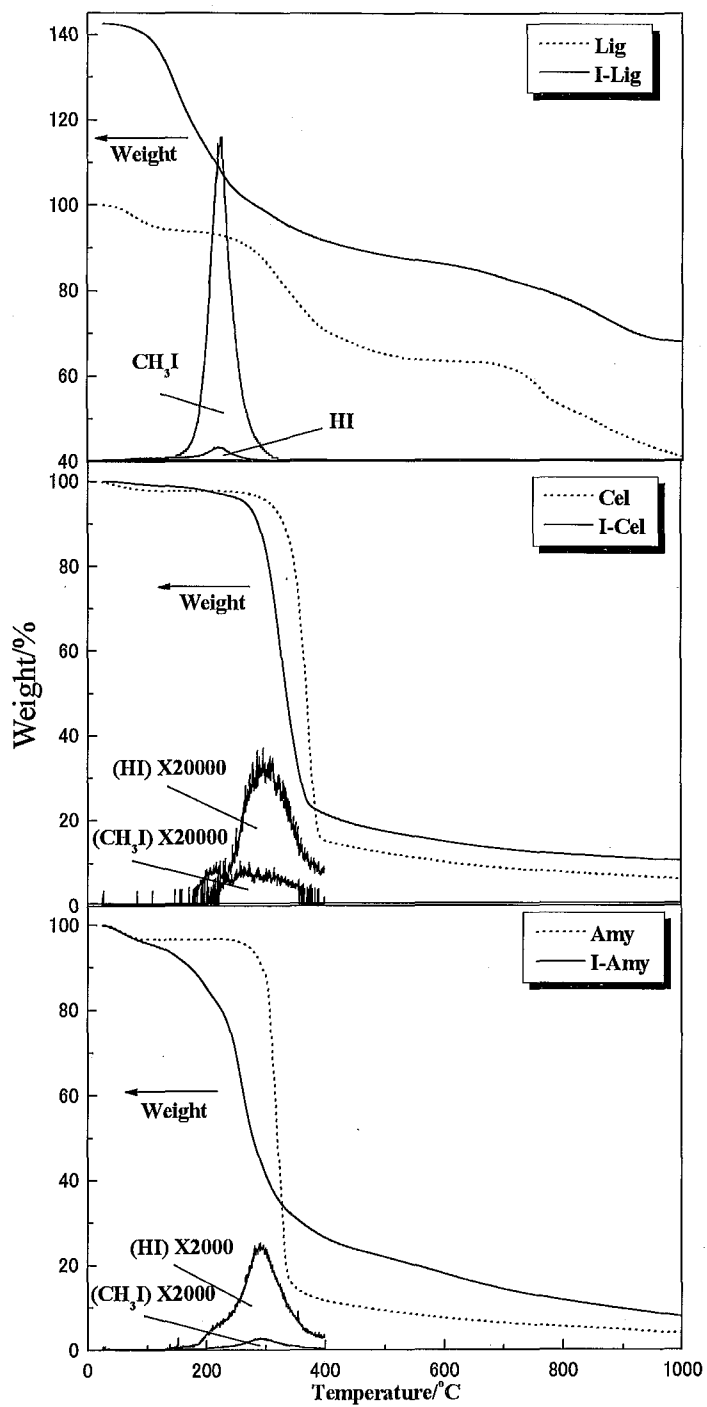


Fig-2-10 TG-MS analysis of the neat and I-treated polymers

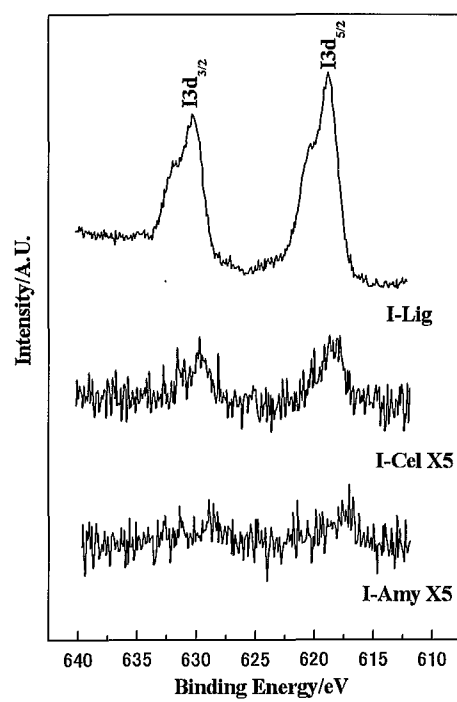


Fig.2-11 XPS I<sub>3d<sub>3/2</sub></sub> spectra of the I-treated polymers

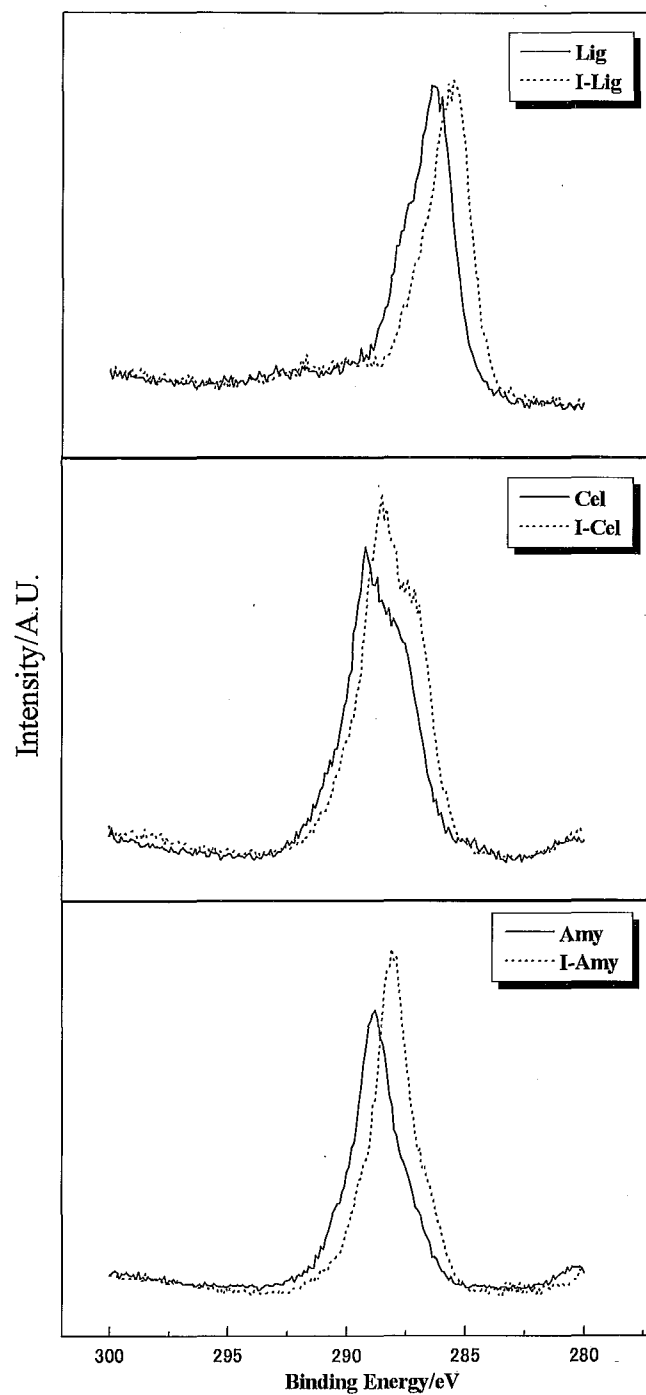


Fig.2-12 XPS C1s spectra of the neat and I-treated polymers

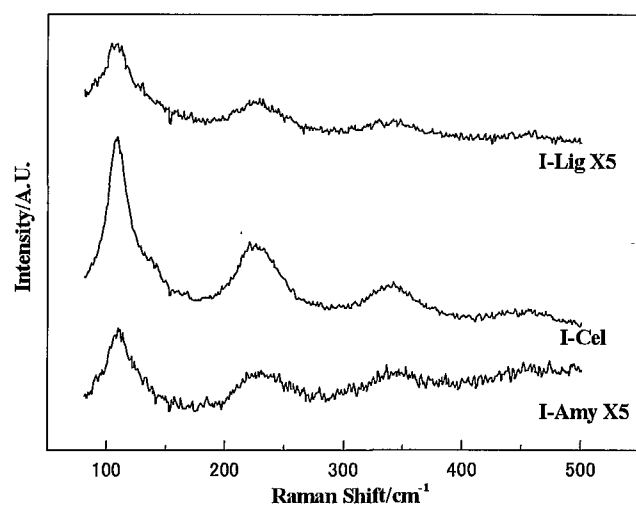


Fig-2-13 Raman spectra of the I-treated polymers

Table2-1 Temperature program of carbonization process

Step	Temperature	Rate
1	R.T. -> 150 °C	1 °C /min
2	150 oC -> 400 °C	0.08 °C /min
3	400 oC -> 600 °C	0.05 °C /min
4	600 oC -> 1000 °C	0.25 °C /min
5	1000 °C	30 minites hold
6	1000 °C -> R.T.	5 °C /min

Table2-2 Relative amount of wood-component polymer in wood [16]

	Cellulose (%)	Lignin (%)
Japanese cedar ( <i>Sugi</i> )	49.0 - 56.6	28.0 - 34.8
Beech ( <i>Buna</i> )	51.9 - 61.2	18.3 - 24.2

Table2-3 Carbon yields, surface areas and micro-pore sizes of the woods after carbonization

	Pre-treatment	Carbon yield (%)		Surface area (m <sup>2</sup> /g)		Micro-pore volumes (ml/g)	
		Neat	I-treated	Neat	I-treated	Neat	I-treated
Japanese cedar ( <i>Sugi</i> )	Dried at 110 °C	26.1	39.0	428	572	0.13	0.20
Sawtorth oak ( <i>Kumugi</i> )	Dried at 110 °C	26.7	33.4	103	706	0.05	0.24
Japanese cedar ( <i>Sugi</i> )	Supercritical CO <sub>2</sub>	28.5	41.7	405	693	0.17	0.23
Sawtorth oak ( <i>Kumugi</i> )	Supercritical CO <sub>2</sub>	28.7	36.7	377	608	0.14	0.20

Table2-4 Carbon yields, surface areas and micro-pore sizes of the polymers after carbonization

	Carbon yield (%)		Surface area (m <sup>2</sup> /g)		Micro-pore volume (ml/g)	
	Neat	I-treated	Neat	I-treated	Neat	I-treated
Amy	3.8	7.7	685	1382	0.22	0.44
Cel	6.1	10.4	911	1143	0.30	0.36
Lig	40.9	67.9	-	1080	-	0.36

Table2-5 I/C ratios of the I-treated polymers

	I/C
I-Amy	0.002
I-Cel	0.004
I-Lig	0.030

### 第3章 フラン樹脂炭単味の乾式酸化挙動の解析

#### 3-1 緒言

炭素材料を使用する上で大きな課題となるのが酸化である。フラン樹脂のような熱硬化性樹脂から生成するガラス状炭素は、ノンポーラスであり炭素材料の中でもより化学的安定で、耐酸化性・耐腐食性が高いとされている[1-3]。そのため、ガラス状炭素はそれをマトリックスとした C/C 複合材料がスペースシャトルの構造部材料、また、電池のような酸存在下など過酷な条件で使用されることが多い [3]。しかしながら、炭素体であるため、高温酸化雰囲気中や長時間酸に晒されることにより酸化されてしまう。このようにガラス状炭素といえども使用の条件を制限せざるを得ない。そこで、酸化抑制を行うことが必要である。そのためには、ガラス状炭素の酸化挙動を理解必要があるが、ガラス状炭素の酸化の挙動や反応そしてメカニズムに対する知見を得るに至っていない。

炭素の酸化は主に、乾式酸化、湿式酸化および固相による酸化に分類される。酸化を考える時、炭素材料の構造や炭素材料表面での化学反応を考慮に入れる必要がある[4]。更に、乾式酸化では反応ガスの種類、炭素材料への反応ガスの拡散、不純物の有無を考慮に入れる必要がある[4]。ガラス状炭素および PAN 系炭素繊維強化ガラス状炭素複合材料では、450~650 °C くらいまでの低温では、気孔内での気体の拡散速度が反応速度よりも大きいいため酸化は表面積に比例し、表面反応が律速(反応律速領域)する[4, 5]。一方、800°C 以上の高温では反応速度が増加し、ガス境膜の拡散が律速(拡散律速領域)する[4, 5]。炭素材料と気体との乾式酸化反応は、反応気体の吸着、含酸素化合物(中間生成物)の生成そして含酸素化合物の脱離の過程を経る[6]。湿式酸化に対しても、炭素との中間生成物を経て二酸化炭素や一酸化炭素を発生する[6]。

そこで、本章では 1200~3000 °C で処理した単味のフラン樹脂炭(ガラス状炭素)を使用して、反応律速領域と推察される 500°C での空気による乾式酸化挙動を重量変化、酸化時の酸素の状態や振る舞いを X 線光電子分光法より検討し、酸化のメカニズムを考察することを目的とする。その上で、次章の Ta 添加による耐酸化特性付与の効果に繋げる。

## 3-2 実験方法

### 3-2-1 試料作製

単味のフラン樹脂炭は次のように作製した。出発原料としてフルフリルアルコール初期重合体(Hitafuran VF-302: 日立化成工業(株)製)、および *p*-トルエンスルホン酸を主成分とする硬化剤(A3 硬化剤: 日立化成工業(株)製)を使用した。フルフリルアルコール 120g に対し硬化剤を約 0.3g (約 0.3wt.%)加え、攪拌およびホーン型超音波照射機(450 型: Sonifier Branson 社製)を用い 30~40Hz の超音波照射を行った。試料温度が 50 °C となった後、攪拌および超音波照射を 75 分間行った。この超音波照射は気孔の除去と均一混合のために行う。攪拌および超音波照射終了後、ポリエチレン製角型容器(100X70 mm<sup>2</sup>)に約 17.5g(厚さ 2.5mm 程度)ずつ流し込み、大気中 24 時間室温にて静置した。静置後、乾燥器を使用して空气中 50 °C で 48 時間処理した。50 °C 処理を行った各試料をポリエチレン容器から取り出し、2.5X2.5X2.5 mm<sup>3</sup> 角になるように切り出した。また、湿式酸化の重量変化に使用するための試料として 12X12X2.5 mm<sup>3</sup> 角にも切り出した。切り出した試料は乾燥器を使用して空气中 160 °C で 6 時間処理しフラン樹脂を作製した。得られたフラン樹脂を Ar 雰囲気中 1000 °C で 30 分間炭素化処理を行い、フラン樹脂炭を作製した。得られたフラン樹脂炭をそれぞれ Ar 雰囲気中 1200、1500、2000 および 3000 °C で 30 分間高温処理を行い供試体のフラン樹脂炭を作製した。高温処理に際しての温度測定は、自動二色高温計(パイロスコープ Q (株)千野製作所製)を用いた。一連の処理により供試体の試料は、熱収縮等で 2X2X2 mm<sup>3</sup> 角および 10X10X2 mm<sup>3</sup> 角となった。2X2X2 mm<sup>3</sup> 角の試料は約 10mg であり、10X10X2 mm<sup>3</sup> 角の試料は約 180mg であった。フラン樹脂炭を作製する際の処理条件を Table3-1 に示す。

### 3-2-2 酸化処理

乾式酸化処理は次のように行った。供試体のフラン樹脂炭を熱天秤(Thermo Plus TG8120 (株)理学製)内で、流速 100 ml/min の窒素雰囲気中室温から 10 °C/min で昇温した。500 °C に達した後、雰囲気を窒素から乾燥空気に切り替えた。その後、500 °C の時は 12 時間保持し乾式酸化処理を行った。乾式酸化処理後、乾燥空気から窒素に切り替え 10 °C/min で室温まで降温した。各試料の表記法を

Table3-2 に示す。

### 3-2-3 測定・分析方法

単味のフラン樹脂炭の酸化挙動は乾式酸化に対し熱重量測定(TGA)、湿式酸化に対し酸処理前後の重量変化より検討した。また、酸化時の酸素の状態や振る舞いを、X線光電子分光測定を使用して解析した。

#### (1) 熱重量測定 (TGA: Thermogravimetric analysis)

測定は3-2-2 酸化処理(1)乾式酸化で示した方法・条件で行った。室温での試料重量を100wt.%とし、500°Cで空気酸化による等温重量減少曲線を作成した。

#### (2) 顕微鏡観察

顕微鏡観察は乾式および湿式酸化処理前後の試料に対し、大気中室温でレーザー顕微鏡 ILM21(レーザーテック(株)製)を使用して行った。

#### (3) Raman 分光測定

Raman 分光測定は乾式酸化処理前後の試料に対し、大気中室温でトリプル Raman 分光装置 T64000(Atago-Joban Yvon 製)を使用して行った。測定条件は、光源 514.5 nm の Ar<sup>+</sup>レーザー、出力 1 mW/cm<sup>2</sup>、スポット径 1 mm で 1100 から 1700 cm<sup>-1</sup>まで行った。測定は 60 秒間露光し、それを 3 回積算した。黒鉛層の発達の指標として使用される R 値( $R=I_{1360}/I_{1580}$ )は 1580cm<sup>-1</sup>付近の黒鉛層の発達に起因する G ピークと 1360cm<sup>-1</sup>付近の黒鉛層の乱れに起因する D ピークとの高さ比より算出した。

#### (4) X線光電子分光測定 (XPS: X-ray photoelectron spectroscopy)

X線光電子分光測定は乾式および湿式酸化処理前後の試料に対し、X線光電子分光装置 ESCA-5500MT Spectrometer (Perkin Elmer 製)を使用し、線源 Mg K $\alpha$  線、出力 300 W (電流 20 mA、電圧 15kV)、測定真空 1.0X10<sup>-8</sup> Torr 以下で行った。Wide scan スペクトルは-100 から 1100 eV まで、C1s および O1s スペクトルはそれぞれ 280 から 300 eV、525 から 545 eV まで測定した。帯電など電子状態

の異なることによるピークシフトの補正は Mg K  $\alpha$  線に対して、Graphitic C1s ピークが 284.6eV[7, 8]であるとして行った。得られたスペクトルにおいて、酸素および含酸素官能基の相対量の解析は PHI Multi Pak V6.0A を使用し、宇都宮大学鈴木昇研究室にて行った。酸素相対量である O/C 比は、C1s および O1s スペクトルのバックグラウンドを Shirley 法で引き、それらの面積比より計算した。含酸素官能基の相対量の算出は、O1s スペクトルのバックグラウンドを Shirley 法で引き、波形関数は Gauss 関数と Lorenz 関数の混合関数を使用し、C=O 基、C-O 基、COO-基をそれぞれ 531.0、532.5、534.0eV[8, 9]として、初期値を入力し、収束するまでフィッティングを行った。フィッティングしたそれぞれのピークの百分率を O/C に掛け合わせるにより、炭素全体に対するそれぞれの含酸素官能基の相対量を算出した。酸素の深さ方向の解析は簡便な方法として、O1s ピークとその非弾性散乱ピークとの高さ比より算出した。本章および次章では表面や内部の酸素という表現するが、表面とは弾性散乱スペクトル、内部とは非弾性散乱スペクトルにより得られる範囲として使用する。つまり、1-3-2 非弾性散乱 (1)非弾性散乱と非弾性散乱平均自由行程において示したように非弾性散乱自由行程(IMFP: Inelastic Mean Free Path)が弾性散乱により脱出できる光電子の深さであるとした[10-12]。したがって、ガラス状炭素の Mg K  $\alpha$  線に対する O1s スペクトル(Kinetic energy: 721.6eV)に対する IMFP は 21.075Å[13, 14]であるので、表面とはこの深さまでの範囲であり、内部とはこの深さ以下で XPS 計測できる範囲である。

### 3-3 結果と考察

1200~3000 °C で処理したフラン樹脂炭の乾燥空气中、500 °C での等温重量減量曲線を Fig.3-1 に示す。HTT1200 は 500 °C 保持開始直後に重量減少が始まり、12 時間後に 17.0 wt.%減少した。HTT1500 では保持直後には重量減少が認められなかったが、約 1 時間後から徐々に減少し、12 時間後に 5.5 wt.%減少した。一方、HTT2000 および HTT3000 の試料は、12 時間保持してもほとんど重量減少が起こらず、それらの減少量は 1 wt.%以下であった。HTT1200~HTT1500 と HTT2000~HTT3000 との間では、それらの酸化挙動に大きな差異が認められた。

Figure3-2 に 1200~3000 °C で処理したフラン樹脂炭の酸化前後の試料のレーザー顕微鏡観察を行った結果を示す。HTT1200 では 12 時間後にはクレーター状の組織が観察された。HTT1500 では 12 時間後には所々に陥没したような組織が観察された。一方で、HTT2000 および HTT3000 では、12 時間後でも、酸化前に観察されたのと同様な組織が観察され、酸化前後で変化がほとんど見られなかった。これは熱重量測定による重量減少挙動と対応した。

Figure3-3 に 1200~3000 °C で処理したフラン樹脂炭の酸化前後の試料の Raman 分光測定を行った結果を示す。Raman 分光で得られたデータを解析するに当たってまず、 $1580\text{cm}^{-1}$ (G バンド)および  $1360\text{cm}^{-1}$ (D バンド)の比  $R (=I_{1360}/I_{1580})$  値[15, 16]に注目して考察する(Table3-3)。HTT1200~HTT2000 では  $R$  値が 1.0 前後となった。一方、HTT3000 では 0.10 であった。つまり、酸化前の HTT1200~HTT2000 では  $R$  値が同程度であり、黒鉛層の発達が見られにくいようである。一方、酸化前の HTT3000 の  $R$  値は高配向熱分解黒鉛の Basal 面のそれに匹敵するので、その表面においては黒鉛層がかなり発達していると考えられる[16]。この結果は、田邊らの結果と対応する[17]。HTT1200~HTT2000 の  $R$  値が 1.0 前後であるが、酸化に伴う重量減少量が HTT1500 と HTT2000 の間で大きく異なること、一方で、HTT2000 と HTT3000 が劇的に異なる  $R$  値を有するが、それらの重量減少量に変化がないことを考慮に入れると、表面の黒鉛の発達が酸素を捉え難くし、酸化を抑制することの主因ではないと考えられる。2000 および 3000 °C で処理したフラン樹脂炭の酸化後のスペクトルを酸化前のそれらと比較すると、 $1360\text{cm}^{-1}$  付近の D バンドが成長し  $R$  値が大きくなるとともに、 $1610\text{cm}^{-1}$  付近にピークが出現した。これは、D'バンドと呼ばれ、炭素表面のエッジ面に帰属される[18-21]。これらの結果から、12 時間酸化させたとしても、熱重量測定により重量減少が起こらず、顕微鏡観察により表面組織の大きな変化認められなかったが、黒鉛層の乱れとエッジ面の出現が確認された。

1200~3000 °C で処理したフラン樹脂炭の酸化前後の試料の XPS wide scan、O1s スペクトル測定を行った結果を Fig.3-4 および 3-5 に示す。また、C1s および O1s スペクトルより O/C 比を計算した結果を Table3-4 に示す。Figure3-4 より酸化後に O1s ピークが大きく観察された。Table3-4 より酸化前の表面に存在している酸素の相対量は HTT1200 および HTT1500 では、HTT2000 および HTT3000 と

比較して大きい。また、酸化後の HTT1200\_500 および HTT1500\_500 では酸化前のそれらと比較して、酸素の相対量が大幅に増加した。一方で、酸化後の HTT2000\_500 では O/C 比が 0.05、HTT3000\_500 では 0.08 と酸化前のそれらと比較して、大きな変化は認められなかった。これは、12 時間酸化されたとしても重量減少が起こらなかったことと対応していると考えられる。つまり、酸化前に表面に酸素がより多く存在し、酸化中の表面への酸素を捕捉する量が多い 1200 および 1500°C で処理した試料がより酸化されやすいと考えられる。

O1s スペクトルのピーク分離を行うことにより官能基の相対量が推定できる。例として HTT1500\_500 のピーク分離を行った結果を Fig.3-6 に示す。また、ピーク分離により算出された含酸素官能基の百分率を Table3-5、それら百分率に O/C 比を掛け合わせるにより炭素に対する含酸素官能基の相対量の算出した結果を Table3-6 に示す。初期に存在している酸素と酸化時に捕捉される酸素の状態を Table3-6 より検討してみる。HTT1200 および HTT1500 は炭素と酸素が単結合を持つ官能基 (以下、C-O 基) が主要な官能基であった。そして酸化とともにその官能基の相対量が大幅に増加し、酸化後も主要な官能基であることが分かった。また、酸化とともに、カルボニル様基(以下、C=O 基)やカルボキシル様基(以下、COO-基)の相対量も増加した。HTT2000 および HTT3000 でも、C-O 基が主要な官能基であった。そして、酸化とともにその官能基が増加した。一方で、C=O 基や COO-基は酸化に伴いほとんど増加しなかった。つまり、熱処理温度が 1500°C 以下で、酸化し易い試料では C-O 基に加え、C=O 基や COO-基などの含酸素官能基が増加するのに対し、熱処理温度 2000°C 以上で酸化し難い試料では C-O 基のみが増加することが分かった。

Figure3-7 に 1200~3000°C で処理したフラン樹脂炭の酸化前後の wide scan スペクトルの O1s スペクトル周辺(400~700eV)を拡大した図を示す。酸化前の HTT1200 および HTT1500 では HTT2000 および HTT3000 と比較して、O1s スペクトルの高エネルギー側に肩が上がったスペクトルが観察された。これが非弾性散乱スペクトルである[12, 22]。また、Fig.3-7 より(非弾性散乱/O1s のピーク)比の算出した結果を Table3-7 に示す。酸化前の HTT1200 および HTT1500 の(非弾性散乱/O1s のピーク)比がそれぞれ 0.21 および 0.23 であり、酸化後のそれらは 0.18 および 0.13 と減少した。つまり、酸化により重量減少が起こっているの

に非弾性散乱が減少するので、それまで内部であった部分が表面となり、酸化反応は主として表面で起こっていると考えられる。一方、酸化前の HTT2000 および HTT3000 ではバックグラウンドも大きく非弾性散乱はほとんど観察されず、酸化後の HTT2000\_500 および HTT3000\_500 において小さく観察される程度であった。特に、HTT2000\_500 ではより高エネルギー側になるとともに非弾性散乱の強度が上がっているが、これはより内部に酸素が侵入していると考えられる。これら酸化前における非弾性散乱観察の有無を考慮すると、酸化前の状態で表面だけでなく内部にも酸素が保持する試料が酸化されやすいと考えられる。

以上の結果よりフラン樹脂炭の酸化のメカニズムについて次のように考察した。表面および内部に酸素が非常に少ない状態(HTT2000 および HTT3000)を 500 °C で空気に曝すことにより、表面だけでなく内部にも酸素が侵入する(HTT2000\_500 および HTT3000\_500)。この時、表面には C-O 基が増加する。その後、徐々に表面および内部ともに酸素が分布する(HTT1200 および HTT1500)。内部の酸素がある飽和状態となると、酸化反応が表面で著しく進行し、試料表面が侵食されていく。それに伴い劇的に重量減少(HTT1200\_500 および HTT1500\_500)が生じる。この時、表面には酸化の中間生成物として、C-O 基が大幅に増加するとともに C=O 基や COO-基なども増加する。

この試料の熱処理温度による表面と内部の酸素の関係と酸化過程の違いを Fig.3-8 の模式図を使用して考察する。ガラス状炭素は閉気孔であるので、高温熱処理試料では外部や内部に酸素がほとんど無い状態(Fig.3-8 (a-1))と推察される。この状態を 500 °C で空気に曝すことにより表面で穏やかに酸化反応が起こり、ゆっくり侵食され開気孔となるが、細孔内にはまだ酸素や活性なサイトがないので反応は進行せず、酸素が浸透していくと考えられる(Fig.3-8 (a-2))。これは、曝露 12 時間後に重量減少が観察されないが Ramam 分光により D バンドが増加し表面が乱れている状態であることから推測される。一方、低温熱処理試料では、表面も内部にも酸素が多い状態であり、活性サイトも残っている状態と考えられる(Fig.3-8 (b-1))。この状態を 500 °C で空気に曝すことにより表面で劇的に酸化反応が起こり、ラジカルやそれに伴う活性サイトが増加するとともに、表面が激しく侵食され開気孔となる(Fig.3-8 (b-2))。その時、開気孔となった細孔の内部にも酸素や活性サイトが残っていると考えられるので、細孔内でも

酸化反応が徐々に進行すると推測される (Fig.3-8 (b-2))。その後、表面でも細孔内でも酸化反応により激しく侵食され、それに伴い表面積も広がることで酸素と接触する面が増加し、著しく酸化反応が増加するので侵食も大きくなると考えられる(Fig.3-8 (b-3))。

したがって、フラン樹脂炭は表面の酸素の相対量が大きいだけでなく、内部に侵入している酸素が多いほど酸化されやすい。つまり、酸化を抑制するためには、それら両方の状態の酸素を取り去る必要がある。それらの酸素の除去には 2000 °C 以上の処理を必要とする。

### 3-4 結言

1200~3000 °C で処理したフラン樹脂炭の 500 °C で空気よる乾式酸化挙動と酸化時の酸素の状態や振る舞いを検討し、酸化のメカニズムを考察した。以下に本章の結果をまとめる。

- (1) 乾式酸化において、熱処理温度が高いフラン樹脂炭ほど酸化減量が少なかった。
- (2) Raman 分光測定より、表面の黒鉛層の発達と空気による乾式酸化とは明確な関連性が見受けられなかった。
- (3) XPS 測定より、表面だけでなく内部に酸素を保っている試料ほど酸化がされやすい。その時、酸化された表面においては炭素-酸素が単結合を持つ官能基が大幅に存在した。
- (4) 酸化減量を少なくするためには表面だけでなく、内部の酸素も取り去る必要がある。

## 参考文献

- [1] 石川敏功, 長沖通「新・炭素工業」近代編集社 (1980) pp.48-60.
- [2] 稲垣道夫「炭素材料工学」日刊工業新聞社 (1985) pp.50-60.
- [3] 大谷朝男「新・炭素材料入門 2.5 硬質炭素材」炭素材料学会編 リアライズ社 (1996) pp.111-116.
- [4] 石川敏功, 長沖通「新・炭素工業」近代編集社 (1980) pp.154-163.
- [5] E. Yasuda, S. Kimura and Y. Shibusa, “ Oxidation behaviour of carbon fiber/glassy carbon composite.”, *Trans. JSCM*, **6**[1] (1980) 14-23.
- [6] 京谷隆「新・炭素材料入門 1.8 炭素の化学的性質」炭素材料学会編 リアライズ社 (1996) pp.62-68.
- [7] H. Viswanathen, M. A. Rooke and P. M. Sherwood, “ X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon-fiber surface. 21. Comparison of carbon fiber electrochemically oxidized in acid using achromatic and monochromatic XPS.”, *Surf. Interface Anal.*, **25** (1997) 409-417.
- [8] E. Desimoni, G. I. Casella, A. Morone and A. M. Salvi, “ XPS determination of oxygen-containing functional groups on carbon-fibre surfaces and the cleaning of these surface.”, *Surf. Interface Anal.*, **15** (1990) 627-634.
- [9] S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski and A. Swiatkowski, “ The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups.”, *Carbon*, **35**[12] (1997) 1799-1810.
- [10] 日本表面科学会編「表面分析技術選書 X線光電子分光法」丸善 (1998) pp. 12-18.
- [11] 日本表面科学会編「表面分析技術選書 X線光電子分光法」丸善 (1998) pp. 99-103.
- [12] 田中彰博「エッチングも角度分解測定も使わない電子分光による深さ方向データの解析」*表面科学*, **15**[1] (1994) 40-45.
- [13] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, “ Calculations of electron inelastic mean free paths. II. Data for 27 elements over the 50-2000 eV range.”, *Surf. Interface Anal.*, **17** (1991) 911-926.
- [14] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, “ Calculations of electron inelastic mean free

- paths for 31 materials.”, *Surf. Interface Anal.*, **11** (1988) 577-589.
- [15] F. Tuinstra and J. L. Koenig, “ Raman spectrum of graphite.”, *J. Chem. Phys.*, **53**[3] (1970) 1126-1130.
- [16] 片桐元, 総説「炭素材料のラマンスペクトルおよびその新しい応用」 *炭素* **1996**[175] (1996) 304-313.
- [17] Y. Tanabe, J. Yamanaka, K. Hoshi, H. Migita and E. Yasuda, “ Surface graphitization of furan-resin-derived carbon.”, *Carbon*, **39**[15] (2001) 2347-2353.
- [18] M. Nakamizo, H. Honda and M. Inagaki, “ Raman spectra of ground natural graphite.”, *Carbon*, **16** (1978) 281-283.
- [19] M. Nakamizo and K. Tamai K, “ Raman spectra of the oxidized and polished surface of carbon.”, *Carbon*, **22**[2] (1984) 197-198.
- [20] G. Katagiri, H. Ishida and A. Ishitani, “ Raman spectra of graphite edge planes.”, *Carbon*, **26** (1988) 565-571.
- [21] Y. Wang, D. C. Alsmeyer and R. L. McCreery, “ Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra.”, *Chem. Mater.*, **2** (1990) 557-563.
- [22] S. Tougaard, “ Composition depth information from the inelastic background signal in XPS.”, *Surf. Sci.*, **162** (1985) 875-885.

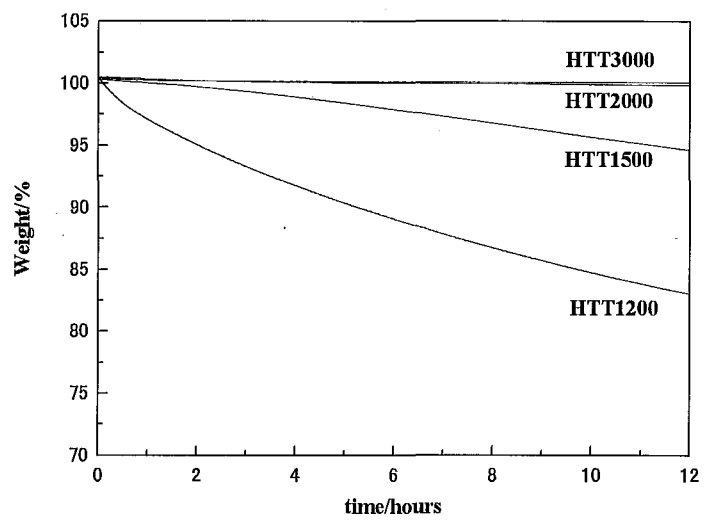


Fig.3-1 Isotherm of the neat specimens exposed to dry air at 500 °C

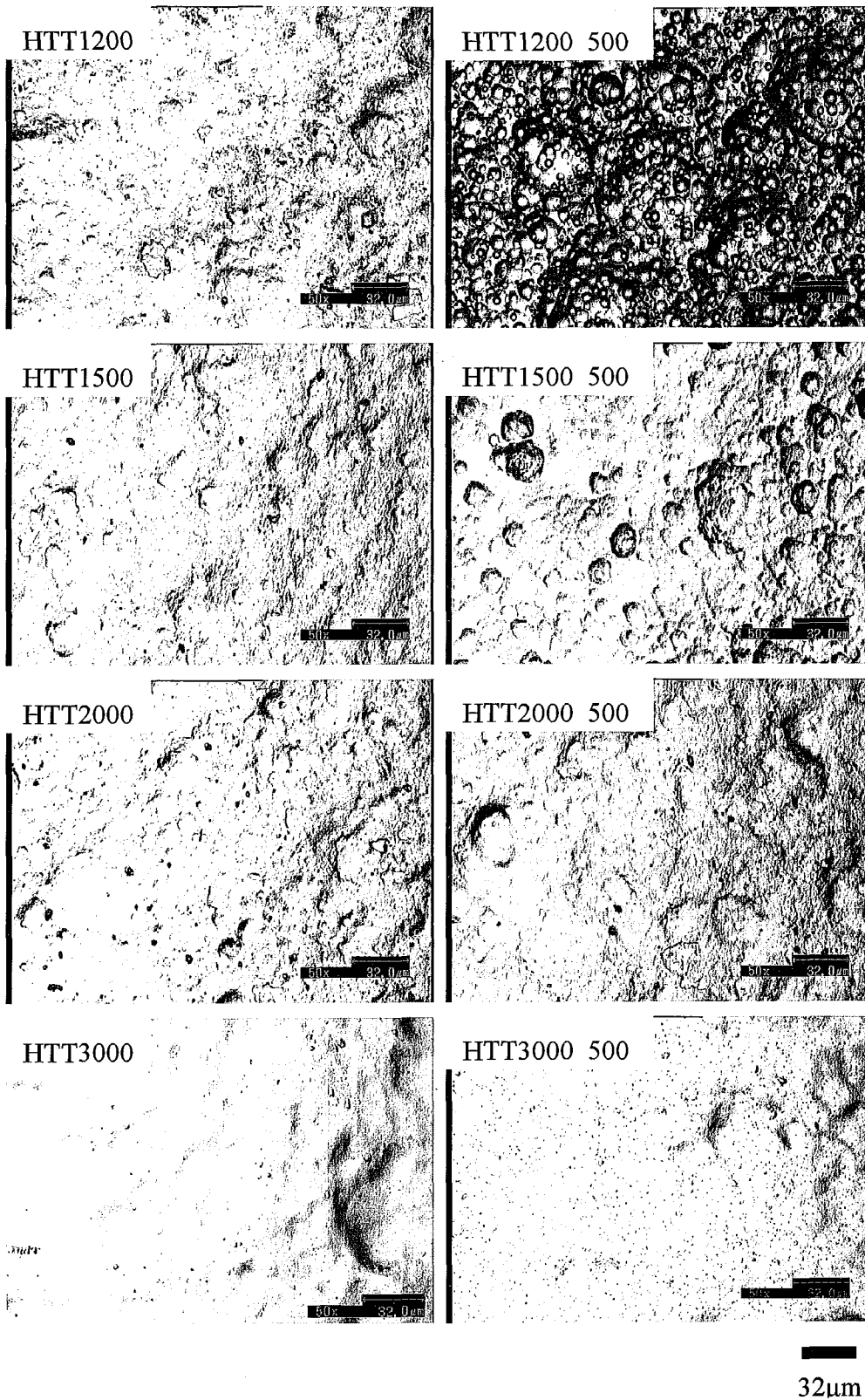


Fig.3-2 Laser microscope observation of the neat specimens before and after exposure to dry air for 12 hours at 500 °C

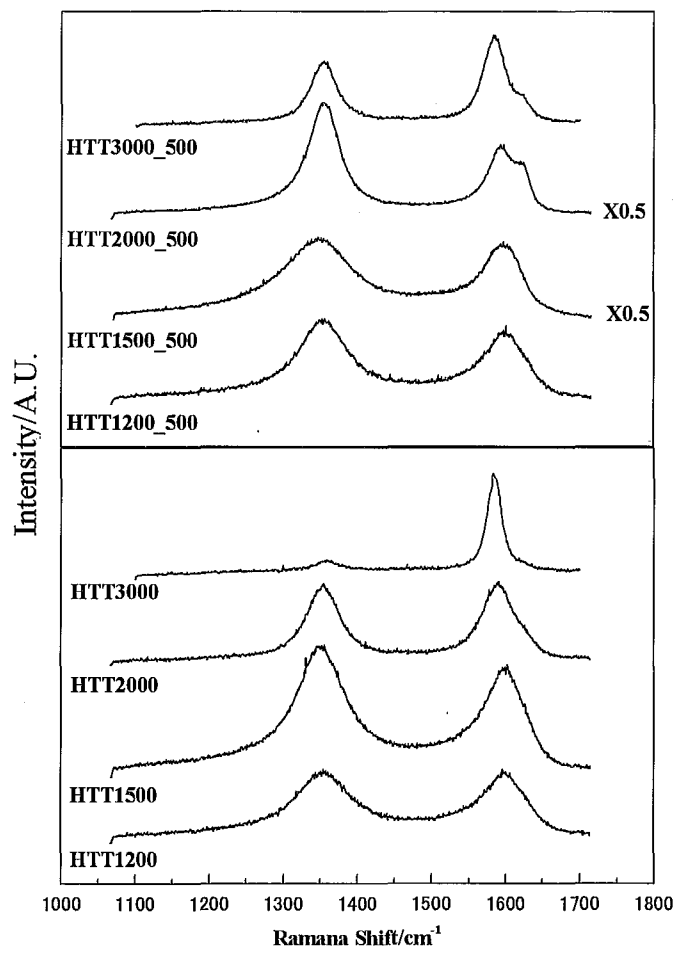


Fig.3-3 Raman spectra of the neat specimens before and after exposure to dry air for 12 hours at 500 °C

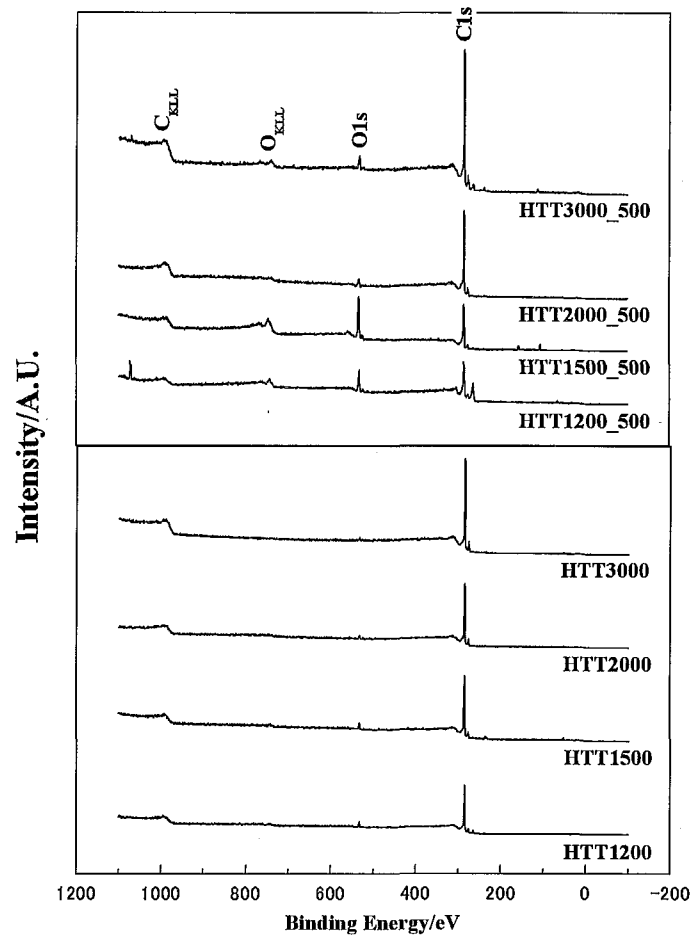


Fig.3-4 XPS wide scan spectra of the neat specimens before and after exposure to dry air for 12 hours at 500 °C

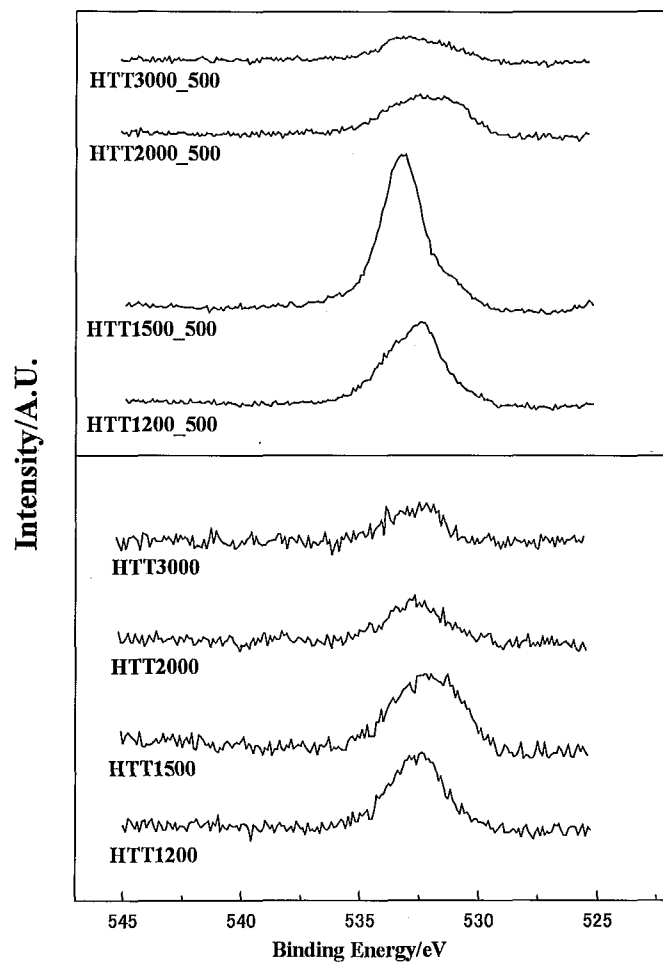


Fig.3-5 XPS O1s spectra of the neat specimens before and after exposure to dry air for 12 hours at 500 °C

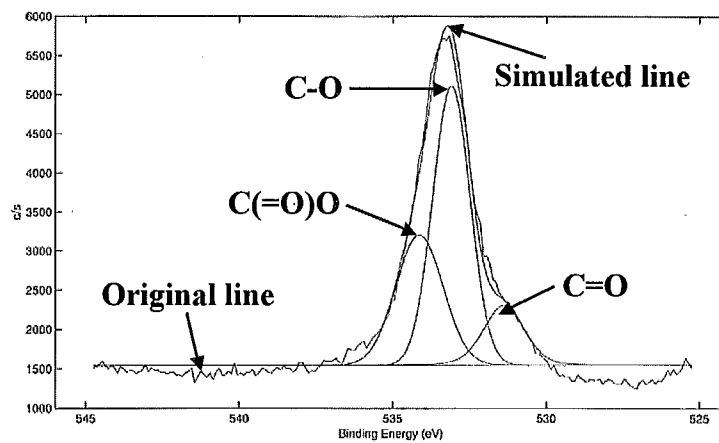


Fig.3-6 An example of curve fitting of O1s spectra of the neat specimens after exposure to dry air for 12 hours at 500 °C (HTT1500\_500)

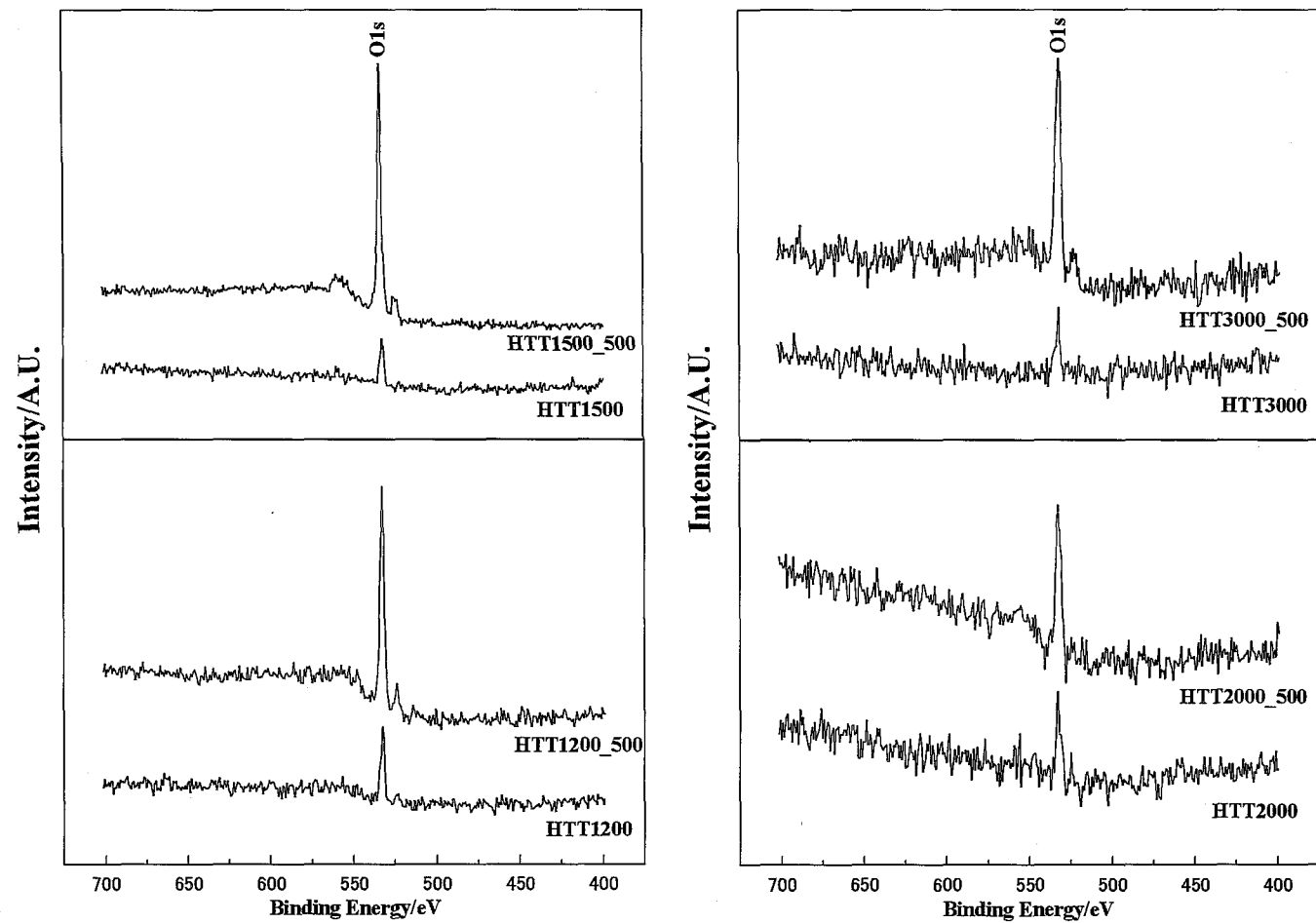


Fig.3-7 Magnified XPS wide scan spectra, ranging from 400 to 700eV, of the neat specimens before and after exposure to dry air for 12 hours at 500 °C

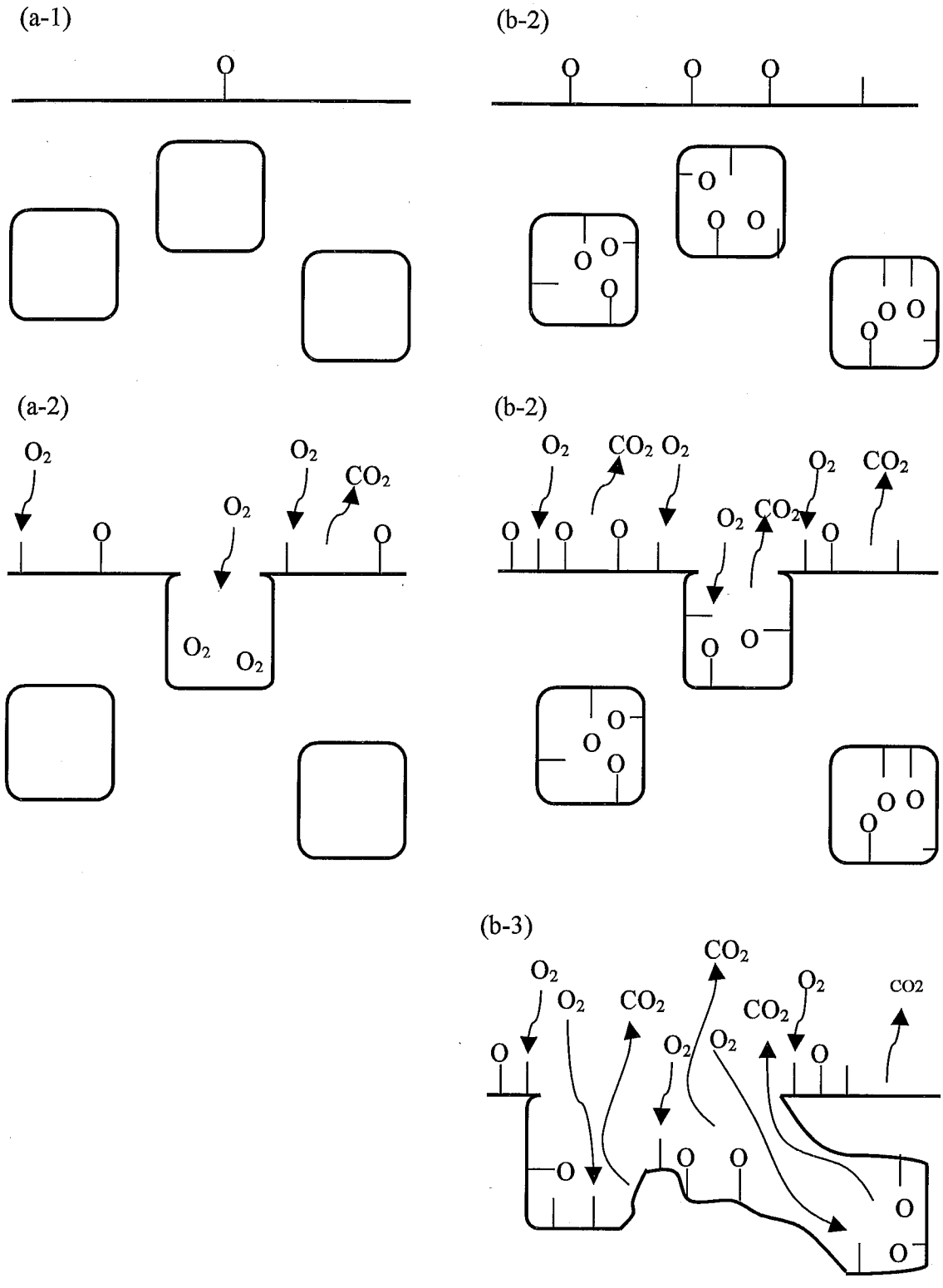


Fig.3-8 Scheme of oxidation mechanism on (a) high- and (b) low-temperature heat-treated furan-resin-derived carbons

Table3-1 Temperature program of heat treatment process

Pre-treatment at 50 °C		
Step	Temperature	Rate
1	R.T. -> 50 °C	1 °C /min
2	50 °C	48 hours hold
3	50 °C -> R.T.	1 °C /min
Post-curing		
Step	Temperature	Rate
1	R.T. -> 50 °C	1 °C /min
2	50 -> 100 °C	0.1 °C /min
3	100 °C	24 hours hold
4	100 °C -> 160 °C	0.1 °C /min
5	160 °C	6 hours hold
6	160 °C -> R.T.	0.1 °C /min
Carbonization		
Step	Temperature	Rate
1	R.T. -> 150 °C	1 °C /min
2	150 -> 400 °C	0.08 °C /min
3	400 -> 600 °C	0.05 °C /min
4	600 -> 1000 °C	0.25 °C /min
5	1000 °C	30 minites hold
6	1000 °C -> R.T.	5 °C /min

Table3-1 Temperature program of heat treatment process (continue)

High-temperature treatments at 1200 or 1500 °C

Step	Temperature	Rate
1	R.T. -> 1080 °C	20 °C /min
2	1080 -> 1200 or 1500 °C	5 °C /min
3	1200 or 1500 °C	30 minutes hold
4	1200 or 1500 °C -> R.T.	10 °C /min

High-temperature treatments at 2000 or 3000 °C

Step	Temperature	Rate
1	R.T. -> 1200 °C	20 °C /min
2	1200 -> 2000 or 3000 °C	5 °C /min
3	2000 or 3000 °C	30 minutes hold
4	2000 or 3000 °C -> R.T.	10 °C /min

Table3-2 Notation for the dry-oxidized neat specimens

Heat-treatment temperature (°C)	Pristine	Exposure to dry air for 12 hours at 500 °C
1200	HTT1200	HTT1200_500
1500	HTT1500	HTT1500_500
2000	HTT2000	HTT2000_500
3000	HTT3000	HTT3000_500

Table3-3 *R* values of the neat specimens before and after exposure to dry air for 12 hours at 500 °C

	Pristine	_500
HTT1200	1.01	1.18
HTT1500	1.21	1.07
HTT2000	0.97	1.74
HTT3000	0.10	0.71

Table3-4 O/C ratios of the neat specimens before and after exposure to dry air for 12 hours at 500 °C

	Pristine	_500
HTT1200	0.04	0.22
HTT1500	0.04	0.38
HTT2000	0.02	0.05
HTT3000	0.01	0.08

Table3-5 The percentages of oxygen-contained functional groups in O1s peaks for the neat specimens before and after exposure to dry air for 12 hours at 500 °C

Pristine			
	C-O	C=O	C(=O)O
HTT1200	87.2	0.4	12.4
HTT1500	56.3	35.1	8.5
HTT2000	94.8	0.0	5.2
HTT3000	86.7	0.0	13.3

Exposure to dry air for 12 hours at 500 °C			
	C-O	C=O	C(=O)O
HTT1200_500	71.6	6.2	22.1
HTT1500_500	54.2	13.7	32.1
HTT2000_500	97.0	3.0	0.0
HTT3000_500	92.9	7.0	0.1

Table3-6 The relative amounts of functional groups to carbon of the neat specimens before and after exposure to dry air for 12 hours at 500 °C

Pristine

	O/C ratio	(Functional group)/C ratio		
		C-O	C=O	C(=O)O
HTT1200	0.04	0.035	0.000	0.005
HTT1500	0.04	0.023	0.014	0.003
HTT2000	0.02	0.019	0.000	0.001
HTT3000	0.01	0.009	0.000	0.001

Exposure to dry air for 12 hours at 500 °C

	O/C ratio	(Functional group)/C ratio		
		C-O	C=O	C(=O)O
HTT1200_500	0.22	0.158	0.014	0.049
HTT1500_500	0.38	0.206	0.052	0.122
HTT2000_500	0.05	0.049	0.002	0.000
HTT3000_500	0.08	0.074	0.006	0.000

Table3-7 The ratios of the heights of inelastic scattering peak to O1s peak ratios of the neat specimens before and after exposure to dry air for 12 hours at 500 °C

	Pristine	_500
HTT1200	0.21	0.18
HTT1500	0.23	0.13
HTT2000	-	0.21
HTT3000	-	0.15

## 第4章 Ta 添加によるフラン樹脂炭の乾式酸化抑制効果

### 4-1 緒言

炭素材料は工業的に幅広く利用されている[1]。特に、ガラス状炭素は炭素材料の中でも化学的に安定で耐酸化性が高いとされ、スペースシャトルの構造部材料、電池やるつぼなどに利用されている[2]。しかしながら、高温酸化雰囲気中や長時間酸に曝されることにより酸化が進行するので、その使用を制限せざるを得ない。炭素材料の優れた特性を様々な状況で生かすには、酸化を抑制する必要がある。つまり、耐酸化性付与を行うことが必要である。その前提として前章では乾式および湿式酸化に対し、フラン樹脂炭単味の酸化挙動と酸化時の酸素の状態や振る舞いを検討し、酸化のメカニズムを考察した。

酸化抑制として最も利用されているのが、炭素材料を異種材料で被覆する方法である。シリコン(Si)やホウ素(B)の炭化物やハフニウム(Hf)やジルコニウム(Zr)のホウ化物で炭素材料を被覆することが行われている[3-5]。これは、炭素材料が酸化雰囲気中に曝された時、Si や B が炭化物となり表面ガラス層を形成・被覆するため、酸化が抑制されるためである。しかしながら、被覆層の蒸発や炭素材料と被覆層の熱膨張率の差から亀裂が生じた場合、自己修復が難しい。そこでこれらの欠点を克服するために行われているのが、添加物を加え炭素材料を作製する方法である。表面ガラス層形成の観点から、B を添加した例が報告されており、活性サイトの減少などの効果が考察されている[6-8]。また、タンタル(Ta)を添加した炭素繊維強化フラン樹脂炭素複合材料の方が、単味のそれらよりも酸化に伴う重量変化が小さいことが報告されている[9]。700~1000 °C で酸化処理された時、タンタル(Ta)やチタン(Ti)を添加したフラン樹脂炭が、単味のそれらよりも酸化速度が遅くなることや、0.5 wt.%酸化タンタル( $Ta_2O_5$ )を添加し2500 °C で処理したフラン樹脂炭の黒鉛層間隔  $d_{002}$  値は単味のそれと比較して小さくなることが報告されている[11]。また、 $Ta_2O_5$  の添加により炭素表面上の酸化活性サイトを不活性化して、酸化時の含酸素官能基の生成速度を遅くすることも報告されている[11]。つまり、Ta を添加することにより、フラン樹脂炭の構造・組織だけでなく、結合状態や電子密度のような化学的な面にも影響を与えることができると考えられる。

そこで本章では、田邊らの研究[10]により最も酸化速度を遅くさせる効果のあ

った 0.5 wt.% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を添加したフラン樹脂炭を 1200~3000 °C で処理することで作製し、500 および 700 °C での空気による乾式酸化挙動を重量変化、酸化時の酸素の状態や振る舞いを X 線光電子分光法より検討し、Ta 添加が耐酸化に与える効果と耐酸化のメカニズムに対する知見を得ることを目的とする。

## 4-2 実験方法

### 4-2-1 試料作製

Ta を添加したフラン樹脂炭は超音波照射前に、純度 99.9% 0.5μm の Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉末 ((株)高純度化学研究所製)を 0.6g (約 0.5wt.%)加え、単味のフラン樹脂炭と同様の処理を行い作製した。それらの処理方法・条件は 3-2-1 試料作製で示した。

### 4-2-2 酸化処理

乾式酸化処理は 3-2-2 酸化処理(1)乾式酸化で示した方法・条件で行った。各試料の表記法を Table4-1 に示す。また、2000 および 3000 °C 処理試料においては 700 °C でも乾式酸化処理を行った。

### 4-2-3 測定・分析方法

Ta の相の同定は粉末 X 線回折測定を使用して行った。Ta を添加したフラン樹脂炭の酸化挙動は乾式酸化に対し熱重量測定(TGA)、湿式酸化に対し酸処理前後の重量変化より検討した。また、また、酸化時の酸素の状態や振る舞いを、X 線光電子分光測定を使用して検討した。

#### (1) 粉末 X 線回折測定

単味および Ta を添加したフラン樹脂炭の粉末をアルミナ乳鉢で粉砕後、メノウ乳鉢で粉末に磨り潰して作製した。X 線回折測定は、粉末 X 線回折装置 RINT-2100 ((株)理学製)を使用し、Cu K $\alpha$  線、電圧 40 kV、電流 40 mA で 2 $\theta$  を 10 から 45 °、ステップ幅 0.02 °、走査速度 1°/min、発散スリット 1°、散乱スリット 1°、受光スリット 0.15 mm で行った。

## (2) 熱重量測定 (TGA: Thermogravimetric analysis)

3-2-2 酸化処理 (1)乾式酸化および 3-2-3 測定・分析法 (1)熱重量測定で示した方法・条件で等温重量減少曲線を作成した。また、2000 および 3000 °C 処理試料においては 700 °C でも等温重量減少曲線を作成した。

乾式酸化に対する酸化速度( $r$ :  $\text{h}^{-1}$ )は次式より算出した。

$$r = (dX/dt)/(1-X), X = 1 - W/W_0 \quad (4-1)$$

ここで、 $W$ は試料の重量(g)、 $t$ は酸化時間(h)、 $W_0$ は試料の初期重量(g)、 $X$ は重量減少率および  $dX/dt$  重量減少速度( $\text{h}^{-1}$ )である。

## (3) 顕微鏡観察

測定は 3-2-3 測定・分析方法 (3) 顕微鏡観察で示した方法・条件で行った。

## (4) X 線光電子分光測定 (XPS: X-ray photoelectron spectroscopy)

測定は 3-2-3 測定・分析方法 (5) X 線光電子分光法で示した方法・条件で行った。

Tougaard 法[12-14]を基にした深さ方向の解析は Quases ver.5 を使用し、宇都宮大学鈴木昇研究室にて行った。酸素に対しての解析は O1s スペクトル周辺 200eV 程度の範囲で wide scan スペクトルを使用して行った。バックグラウンドを直線法で引き、試料表面に対し一様に酸素が分布していると仮定した。ガラス状炭素の Mg K $\alpha$  線に対する O1s スペクトル(Kinetic energy=722.1eV)の非弾性平均自由行程(IMFP: Inelastic mean free path)を 2.1075 Å とした[15, 16]。IMFP 値は 1-3-2 非弾性散乱 (1)非弾性散乱と非弾性散乱平均自由行程において示したように非弾性散乱自由行程(IMFP: Inelastic Mean Free Path)が弾性散乱により脱出できる光電子の深さである [17-19]。表面とはこの深さまでの範囲であり、内部とはこの深さ以下で XPS 計測できる範囲である。

## 4-3 結果と考察

### 4-3-1 乾式酸化

#### (1) Ta を添加したフラン樹脂炭の 500°C における酸化挙動

Ta を添加し 1200 から 3000 °C で処理したフラン樹脂炭の XRD 測定結果を Fig.4-1 に示す。HTT1200\_Ta および HTT1500\_Ta では TaC と Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のピークが観察された。一方、HTT2000\_Ta および HTT3000\_Ta では TaC のみピークが観察された。つまり、1500°C 以下で処理した試料は添加した状態のままの Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が残存し TaC と共存しているのに対し、2000°C 以上で処理したそれらはフランの段階で添加した Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が全て試料中の炭素と反応し、TaC が生成したと考えられる。

Ta を添加し 1200~3000°C で処理したフラン樹脂炭の乾燥空气中、500°C での等温重量減少曲線を Fig.4-2 に示す。HTT1200\_Ta は 500 °C 保持開始直後に重量減少が始まり、12 時間後に 22.4 wt.% 減少した。これは、Fig.3-1 の単味の試料の 12 時間後保持後の重量減少に対する 17.5 wt.% 減少よりも約 5 wt.% 大きな減少量となった。HTT1500\_Ta は、保持直後は顕著な重量減少は認められなかったが、約 1 時間後から徐々に減少し、12 時間保持後に 6.6 wt.% 減少した。これは、Fig.3-1 の単味の試料の 12 時間後保持後の重量減少に対する 5.5wt.% 減少よりも約 1 wt.% ではあるが大きな減少量となった。一方、HTT2000\_Ta および HTT3000\_Ta は、12 時間保持したとしてもほとんど重量減少が起こらず、それらの減少量は 1 wt.% 以下であった。これらの挙動は、Fig.3-1 の単味のそれらと差異が確認できなかった。

単味と Ta を添加した試料のより詳細な酸化挙動を検討するために酸化速度( $r$ :  $h^{-1}$ )を計算した。酸化速度は(4-1)式により与えられる。単味および Ta を添加し 1200~3000°C で処理したフラン樹脂炭の空气中、500°C での酸化速度を Fig.4-3 および 4-4 に示す。1200°C で処理した試料に対し、保持 5 時間未満では Ta を添加した試料の方が、単味のそれよりも酸化速度が速くなった。特に、保持 1 時間未満では Ta を添加した試料の方が劇的に酸化速度が速くなった。保持 5 時間以上では単味の試料の酸化速度の方が、Ta を添加したそれよりも速くなった。1500°C で処理した試料に対し、Ta を添加した試料では保持 7 時間までは酸化速度が増加するが、保持 9 時間以降では減少傾向があり、保持 11 時間で単味のそれと同程度になった。一方、2000 および 3000 °C で処理した試料で、Fig.3-1 お

よびFig.4-2より単味およびTaを添加した試料で重量減少が見られなかったため、酸化速度においてもゼロに近く差異が確認できなかった。したがって、空気中での500°Cにおける酸化に対して、1500°C以下で処理した試料は、Taを添加することにより保持直後では酸化速度が速くなるが、長時間保持した時に徐々に遅くなることが示唆された。

Figure4-5にTaを添加し1200~3000°Cで処理したフラン樹脂炭の酸化前後の試料のレーザー顕微鏡観察を行った結果を示す。HTT1200\_Taでは12時間後にはクレーター状の組織が観察された。HTT1500\_Taでは12時間後には所々に溝が進行したような組織が観察された。一方で、HTT2000\_TaおよびHTT3000\_Taでは、12時間後でも、未酸化で観察されたのと同様な組織が観察され、酸化前後で変化がほとんど見られなかった。これは熱重量測定による重量減少挙動と対応した。

Taを添加し1200~3000°Cで処理したフラン樹脂炭の酸化前後の試料のXPS wide scan、O1sスペクトル測定を行った結果をFig.4-6および4-7に示す。また、C1sおよびO1sスペクトルよりO/C比を計算した結果をTable4-2に示す。Figure4-6より酸化後にO1sピークが大きく観察された。Table4-2より酸化前のHTT1200\_Taでは表面に存在している酸素の相対量が、他のTaを添加した試料と比較して大きい。HTT1200\_TaのO/C値は0.12であり、Table3-4に示すようにHTT1200のそれは0.04であるので、Taを添加した試料の方が0.08大きい。これが初期に酸化速度が速くなることの要因の1つであると考えられる。酸化後のHTT1200\_Ta\_500およびHTT1500\_Ta\_500では酸素の相対量が酸化前と比較して大幅に増加した。一方、酸化後のHTT2000\_Ta\_500ではO/C比が0.07、HTT3000\_Ta\_500では0.02と酸化前と比較して、小幅な増加を示した。これは、12時間酸化されたとしても重量減少が起らなかったことと対応していると考えられる。

O1sスペクトルのピーク分離を行うにあたり、例としてHTT1500\_Ta\_500のピーク分離を行った結果をFig.4-8に示す。また、ピーク分離により算出された含酸素官能基の百分率をTable4-3、それら百分率から炭素に対する含酸素官能基の相対量の算出した結果をTable4-4に示す。初期に存在している酸素と酸化時に捕捉される酸素の状態をTable4-4より検討してみる。HTT1200\_Taおよび

HTT1500\_Ta は炭素と酸素が単結合を持つ官能基 (以下、C-O 基)が主要な官能基であった。そして酸化とともにその官能基の相対量が大幅に増加し、酸化後でも主要な官能基であることが分かった。また、酸化とともに、カルボニル様基(以下、C=O 基)やカルボキシル様基(以下、COO-基)も観察された。HTT2000\_Ta および HTT3000\_Ta でも、C-O 基が主要な官能基であった。そして、酸化後では、その官能基が増加した。一方で、C=O 基や COO-基は酸化に伴いほとんど増加しなかった。つまり、酸化による重量減少が起こっている段階では C-O 基に加え、C=O 基や COO-基などの含酸素官能基が増加し、酸化による重量減少が起こっている段階では C-O 基が主に増加することが分かった。これは、Table3-6 の単味の試料の空気中での 500 °C において酸化した場合と同様な傾向である。つまり、Ta を添加しても酸化時に増加する官能基の質と傾向は変わらないと考えられる。

Figure4-9 に Ta を添加し 1200~3000 °C で処理したフラン樹脂炭の酸化前後の wide scan スペクトルの O1s スペクトル周辺(400~700eV)を拡大した図を示す。また、Fig.4-9 より(非弾性散乱/O1s のピーク)比の算出した結果を Table4-5 に示す。酸化前の HTT1200\_Ta の(非弾性散乱/O1s のピーク)比がそれぞれ 0.29 であり、酸化後の HTT1200\_Ta\_500 のそれは 0.21 と減少した。つまり、Ta を添加した試料においても酸化反応は主として表面で起っていると考えられる。一方、酸化前の HTT1500\_Ta、HTT2000\_Ta および HTT3000\_Ta では非弾性散乱スペクトルは観察されず、酸化後の HTT1500\_Ta\_500 および HTT2000\_Ta\_500 においてそれらは小さく観察された。Ta を添加し 1500 および 2000 °C で処理した試料でも 12 時間酸化されたことにより、表面だけではなく内部へも酸素が侵入していることが推測される。また、HTT3000\_Ta\_500 では非弾性散乱スペクトルが観察されず、HTT3000\_Ta は酸素が内部へ侵入し難いことが考えられる。

## (2) 700 °C における単味および Ta を添加したフラン樹脂炭の酸化挙動

500 °C における酸化に対して、2000 および 3000 °C で処理したフラン樹脂炭の酸化挙動に差異が見受けられなかったので、700 °C における酸化挙動も検討した。

単味および Ta を添加し 2000~3000 °C で処理したフラン樹脂炭の乾燥空気中、700 °C での等温重量減少曲線を Fig.4-10 に示す。6 時間後保持後の重量減少は HTT2000\_700、HTT3000\_700、HTT2000\_Ta\_700 および HTT3000\_Ta\_700 に対し

て、それぞれ 16.9、13.8、7.8 および 3.6wt.%であった。つまり、Ta を添加したそれらの方が単味のそれよりも重量減少が小さくなることが分かった。Ta を添加による酸化抑制の効果が認められた。

700 °C においても、単味および Ta を添加した試料の酸化挙動をより詳細に検討するために酸化速度( $r$ :  $h^{-1}$ )を算出した。酸化速度は(4-1)式により与えられる。単味および Ta を添加し 2000~3000 °C で処理したフラン樹脂炭の空气中、700 °C での酸化速度を Fig.4-11 に示す。Ta を添加した試料は単味のそれらと比較して、2000 °C 処理した試料では保持 1 時間後から、3000 °C 処理した試料では保持直後から酸化速度が遅くなった。また、単味の試料は酸化速度が保持時間とともに加速していく傾向にあるのに対し、Ta を添加した試料では一定時間後から酸化速度が一定となり、加速が抑えられることが分かった。つまり、酸化挙動に与える Ta 添加の効果は、酸化速度自体を遅くするとともに加速を防いでいるとも考えられる。特に、高温処理した試料ではその傾向が顕著である。酸化の進行に伴う機構の変化が示唆される。

Figure4-12 に単味および Ta を添加し 2000~3000 °C で処理したフラン樹脂炭の 700 °C における酸化前後の試料のレーザー顕微鏡観察を行った結果を示す。6 時間後にはどの試料に対しても、表面が抉れてクレーターのよう組織が観察された。

単味および Ta を添加し 2000~3000 °C で処理したフラン樹脂炭の酸化前後の試料の XPS wide scan、O1s スペクトル測定を行った結果を Fig.4-13 および 4-14 に示す。また、C1s および O1s スペクトルより O/C 比を計算した結果を Table4-6 に示す。Figure4-13 より酸化後に O1s ピークが大きく観察された。Table4-6 より酸化後の酸素の相対量は酸化前のそれらと比較して大幅に増加した。また、Ta を添加した試料の O/C 比は単味のそれらと比較して、わずかに小さくなった。

O1s スペクトルのピーク分離を行うにあたり、例として HTT3000\_700 のピーク分離を行った結果を Fig.4-15 に示す。また、ピーク分離により算出された含酸素官能基の百分率を Table4-7、それら百分率から炭素に対する含酸素官能基の相対量の算出した結果を Table4-8 に示す。初期に存在している酸素と酸化時に捕捉される酸素の状態を Table4-8 より検討してみる。酸化前では単味および Ta を添加した両試料とも、C-O 基が主要な官能基であった。そして、酸化とともに

その官能基が増加した。一方で、C=O 基や COO-基は酸化に伴いほとんど増加しなかった。2000 および 3000 °C で処理した試料の 700 °C での酸化においては重量減少が伴う段階でも C-O 基が大幅に増加し、C=O 基や COO-基がほとんど増加しない傾向となった。つまり、2000 および 3000 °C で処理した試料では、重量減少の有無に関わらず酸化に伴い主に C-O 基が増加すると考えられる。

Figure4-16 に単味および Ta を添加し 2000~3000 °C で処理したフラン樹脂炭の酸化前後の wide scan スペクトルの O1s スペクトル周辺(400~700eV)を拡大した図を示す。また、Fig.4-16 より(非弾性散乱/O1s のピーク)比の算出した結果を Table4-9 に示す。酸化前の試料では非弾性散乱スペクトルが観察されなかったのに対し、酸化後の試料においてはそれらが観察された。その時の(非弾性散乱/O1s のピーク)比は HTT2000\_700 および HTT2000\_Ta\_700 に対しそれぞれ 0.19 および 0.17 であり、HTT3000\_700 および HTT3000\_Ta\_700 に対しそれぞれ 0.13 および 0.13 であった。つまり、特に、高温処理試料では、(非弾性散乱/O1s のピーク)比では単味と Ta を添加した試料に対して、ほとんど差異が見られなかった。しかしながら、Fig.4-9 より非弾性散乱ピークの高エネルギー側(600~700eV 付近)では Ta を添加した試料の方が単味のそれらと比較して、非弾性散乱のピークの高さが低くなった。つまり、Ta を添加した試料の方がより内部に渡る酸素分布が低いと示唆された。そこで、Tougaard 法[12-14]を用い Fig.4-16 のスペクトルより深さ方向の酸素分布の解析結果を Table4-10 に示す。酸素が侵入した深さは、HTT2000\_700 および HTT2000\_Ta\_700 に対し、それぞれ 17 および 15nm であり、HTT3000\_700 および HTT3000\_Ta\_700 に対し、それぞれ 16 および 9nm であった。つまり、Ta を添加することにより、より内部への酸素の侵入が抑えられる効果があると考えられる。特に、高温処理した試料ではその傾向が顕著である。したがって、Ta を添加した試料は内部に侵入する酸素の減少のため、酸化速度が遅くなると推測される。

Figure4-17 に単味および Ta を添加し 2000~3000 °C で処理したフラン樹脂炭の帯電補正を行っていない XPS C1s スペクトルを示す。Ta を添加することで C1s スペクトルが低エネルギー側にシフトした。同試料に対し、O1s スペクトルを観察した所、Ta を添加することにより O1s スペクトルも低エネルギー側にシフトしていた。つまり、Ta を添加することによりピーク XPS で計測されたピーク全

体が低エネルギー側にシフトした。このような低エネルギー側へのシフトはアクセプター型黒鉛層間化合物に対しても観察されており、異種化合物の挿入によりフェルミ準位が下がったためであると報告されている[20, 21]。つまり、ホール伝導であるガラス状炭素が、Ta 添加により試料のホールが増した(電子が減少した)ため、試料のフェルミ準位が下がり、低エネルギー側へシフトしたと推測される。したがって、このホールの増加により求電子反応を示す酸素が吸着し難くなったため、酸化抑制効果が見られたと考えられる。これは、Ta 添加により酸素の吸着速度や酸化活性点が減少した星らの結果と矛盾しない[22]。また、酸素は吸着し難くなっているため、内部に入っていたとしても酸素自体で抜け易くなっていると考えられるため、Ta 添加により内部へ侵入する酸素が減少したと推測される。

以上の結果より、熱処理温度と Ta 添加の効果に対する考察をする。低温処理試料では酸素や欠陥が多く残っているため、それらの酸素や欠陥の効果が Ta 添加による酸化抑制効果よりも顕著に現れると推測される。つまり、酸化初期で Ta 添加した試料の方が単味のそれらよりも酸化速度が速くなると考えられる。その後、十分酸化された時に Ta 添加の効果が顕在化すると推測される。高温処理試料では、酸素を保持せず構造も整っているため、酸化初期から Ta 添加による酸化抑制効果が顕在化と考えられる。

#### 4-4 結言

Ta を添加し 1200~3000 °C で処理したフラン樹脂炭の 500 および 700 °C で空気による乾式酸化挙動、酸化時の酸素の状態や振る舞いを X 線光電子分光法より検討し、Ta 添加が耐酸化に与える効果と耐酸化のメカニズムを考察した。

- (1) 500 °C での乾式酸化において、フラン樹脂炭に Ta を添加すると保持直後に酸化が速くとも、長時間保持することにより単味のそれよりも徐々に遅くなることが分かった。
- (2) Ta 添加試料で保持直後に酸化が速いのは初期の表面の酸素や内部の酸素が多いことが原因であると示唆された。
- (3) 酸化された表面においては炭素-酸素単結合を持つ官能基が大幅に増加した。

これは単味の試料と同様の傾向であった。

- (4) 700℃での乾式酸化において、Taを添加することにより酸化速度は遅くなることが分かった。
- (5) Ta添加によるフラン樹脂炭の酸化抑制効果は、フラン樹脂炭のフェルミ準位の変化によるホールの増加(電子の不足)により酸素の吸着が抑えられること、ならびにそれに伴う内部に進入する酸素の減少が要因となっていると考察した。

## 参考文献

- [1] 持田勲「炭素材の化学と工学」朝倉書店 (1990) pp.1-7.
- [2] 「新・炭素材料入門 1.1 炭素原子の結合と炭素の同素体」炭素材料学会編 リアライズ社 (1996) pp.
- [3] K. Kobayashi, H. Sano, K. Maeda and Y. Uchiyama, “ Oxidation behaviour of graphite /B<sub>4</sub>C/SiC/ZrB<sub>2</sub> composite in dry and moist atmospheres.”, *J. Ceram. Soc Jpn*, **100** (1992) 398-403.
- [4] D. W. Mckee, C. L. Spriro and E. F. Lamby, “ The effects of boron additives on the oxidation behavior of carbons.”, *Carbon*, **22** (1989) 507-511.
- [5] D. W. Mckee, “ Chemistry and physics of carbon.”, Vol.23, ed. P. A. Thrower, Marcel Dekker, Inc., New York (1968) pp.287-383.
- [6] 佐野秀明, 中山耕, 内山休男, 小林和夫, “ ホウ素の被覆およびドーピングがC/C複合材料の酸化挙動に及ぼす影響“, *炭素* **1997**[179] (1997) 176-183.
- [7] T. Durkic, A. Peric, M. Dekanski, O. Neskovic, M. Veljlovic and Z. Lausevic, “ Boron and phosphorus doped glassy carbon: I. Surface properties.”, *Carbon* **35** (1997) 1567-1572.
- [8] L. E. Jones and P. A. Thrower, “ Influence of boron on carbon fiber microstructures, physical properties, and oxidation behavior.”, *Carbon* **29** (1991) 251-269.
- [9] S. Park, E. Yasuda, T. Akatsu, Y. Tanabe, M. Kakihana and K. Ozawa, “ Evolution of microtexture in furan resin-derived carbon with heat-treatment.”, *Carbon*, **33**[10] (1995) 1377-1381.
- [10] Y. Tanabe, M. Utsunomiya, M. Ishibashi, T. Kyotani, Y. Kaburagi and E. Yasuda, “ Oxidation behavior of furan-resin-derived carbon alloyed with Ta or Ti.”, *Carbon*, **40**[11] (2002) 1949-1955.
- [11] 星和人「ホーン型超音波照射器により調整したフラン樹脂炭素の特性制御」学位論文 東京工業大学 (2000).
- [12] S. Tougaard, “ Formalism for quantitative surface analysis by electron spectroscopy.”, *J. Vac. Sci. Technol.*, **8**[3] (1990) 2197-2203.
- [13] S. Tougaard, “ Accuracy of the non-destructive surface nanostructure quantification technique based on analysis of the XPS or AES peak shape.”, *Surf.*

*Interface Anal.*, **26** (1998) 249-269.

[14] N. Suzuki, T. Kato, S. Tougaard, “ Level of consistency in quantification and IMFP determination by the Tougaard method applied to XPS of a Langmuir-Blodgett film taken at widely different emission angles.”, *Surf. Interface Anal.*, **31** (2001) 862-868.

[15] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, “ Calculations of electron inelastic mean free paths. II. Data for 27 elements over the 50-2000 eV range.”, *Surf. Interface Anal.*, **17** (1991) 911-926.

[16] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, “ Calculations of electron inelastic mean free paths for 31 materials.”, *Surf. Interface Anal.*, **11** (1988) 577-589.

[17] 日本表面科学会編「表面分析技術選書 X線光電子分光法」丸善 (1998) pp. 12-18.

[18] 日本表面科学会編「表面分析技術選書 X線光電子分光法」丸善 (1998) pp. 99-103.

[19] 田中彰博「エッチングも角度分解測定も使わない電子分光による深さ方向データの解析」*表面科学*, **15**[1] (1994) 40-45.

[20] N. Usha, B. Viswanathan, V. R. K. Murthy and J. Sobhanadri, “ X-ray photoelectron spectroscopic study of some pure stages of graphite ferric chloride intercalation compounds.”, *Spectrochimica Acta*, **A53**, (1997) 1761-1765.

[21] B. Rousseau and H. Estrade-Szwarczkopf, “X-ray and UV photoelectron spectroscopy study of Na-halogen-graphite intercalation compounds. Comparison between donor- and acceptor-graphite compounds.”, *Solid State Commun.*, **126** (2003) 583-587.

[22] 星和人「ホーン型超音波照射器により調整したフラン樹脂炭素の特性制御」学位論文 東京工業大学 (2000).

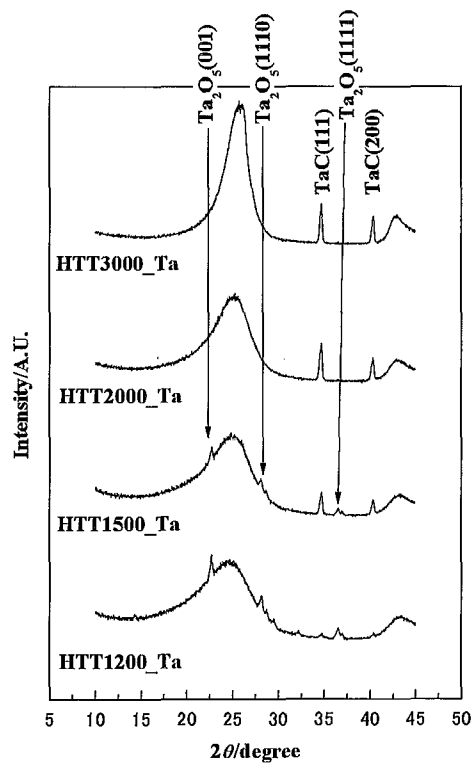


Fig.4-1 XRD patterns of the Ta-alloyed specimens

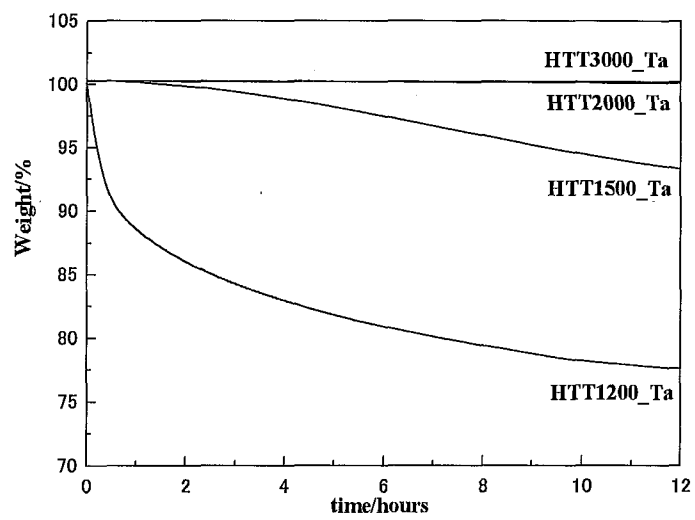


Fig.4-2 Isotherm of the Ta-alloyed specimens exposed to dry air at 500°C

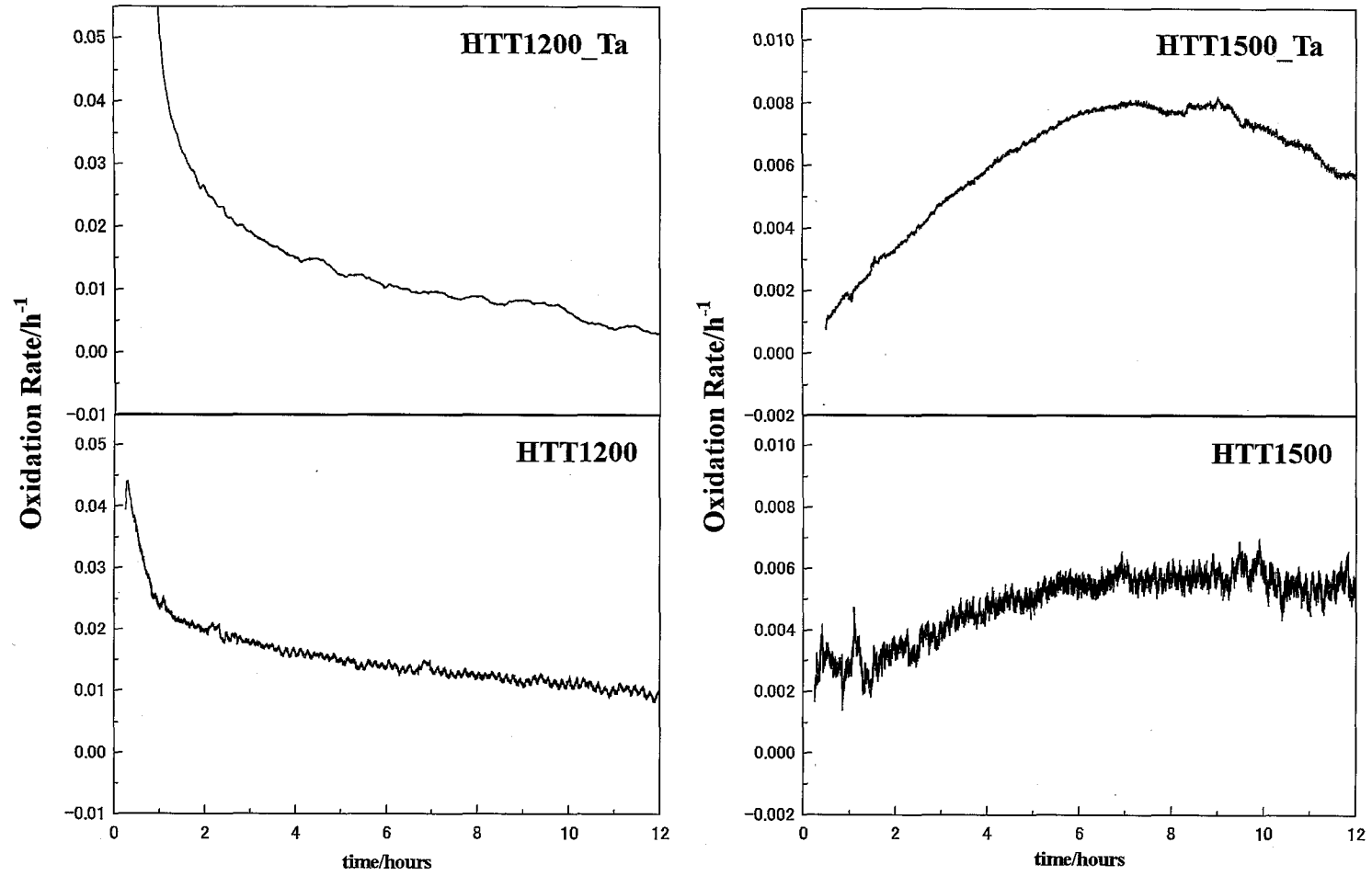


Fig.4-3 Oxidation rates of the neat and Ta-alloyed specimens heat-treated 1200 and 1500 °C exposed to dry air at 500 °C

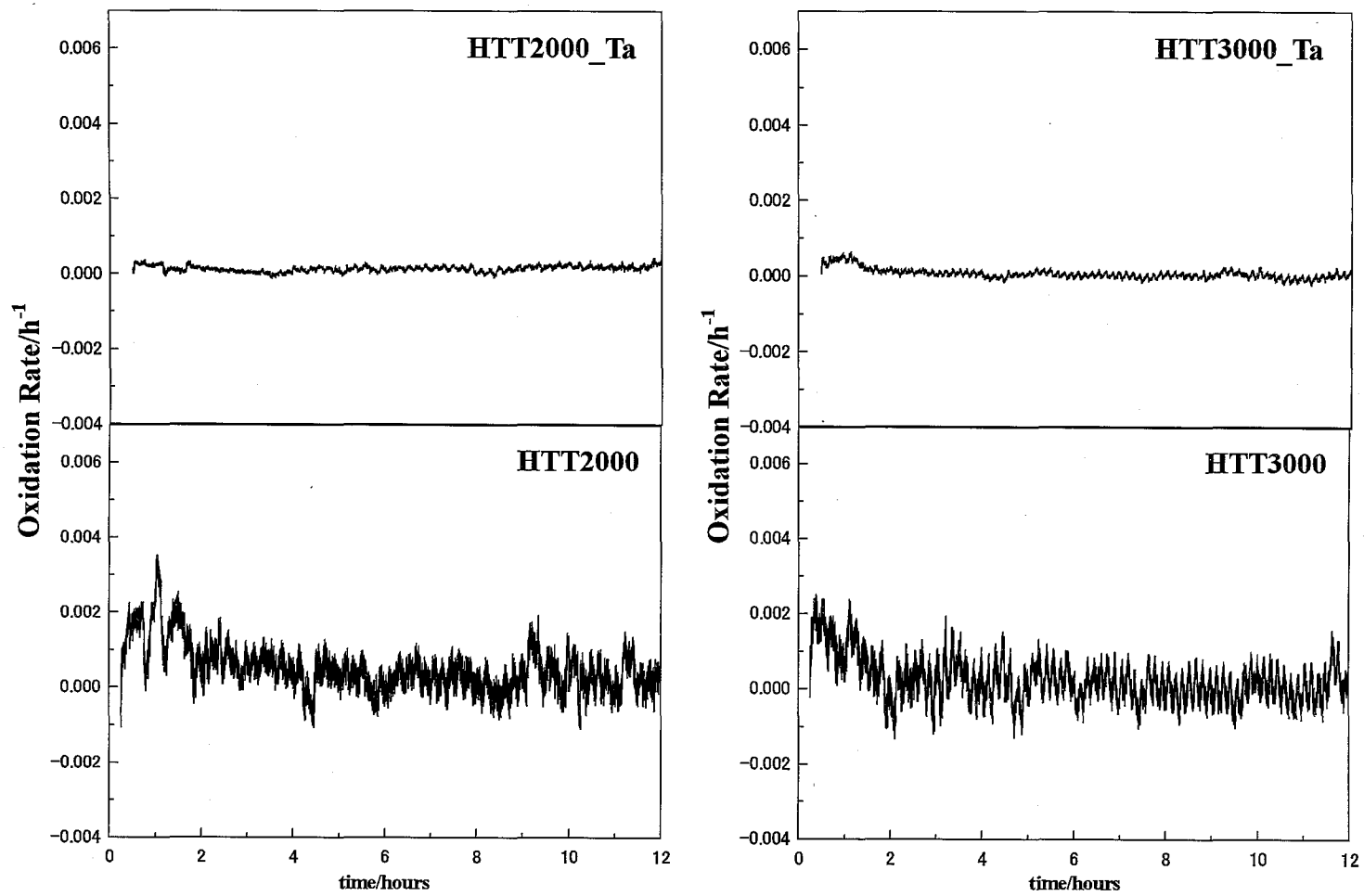


Fig.4-4 Oxidation rates of the neat and Ta-alloyed specimens heat-treated 2000 and 3000 °C exposed to dry air at 500 °C

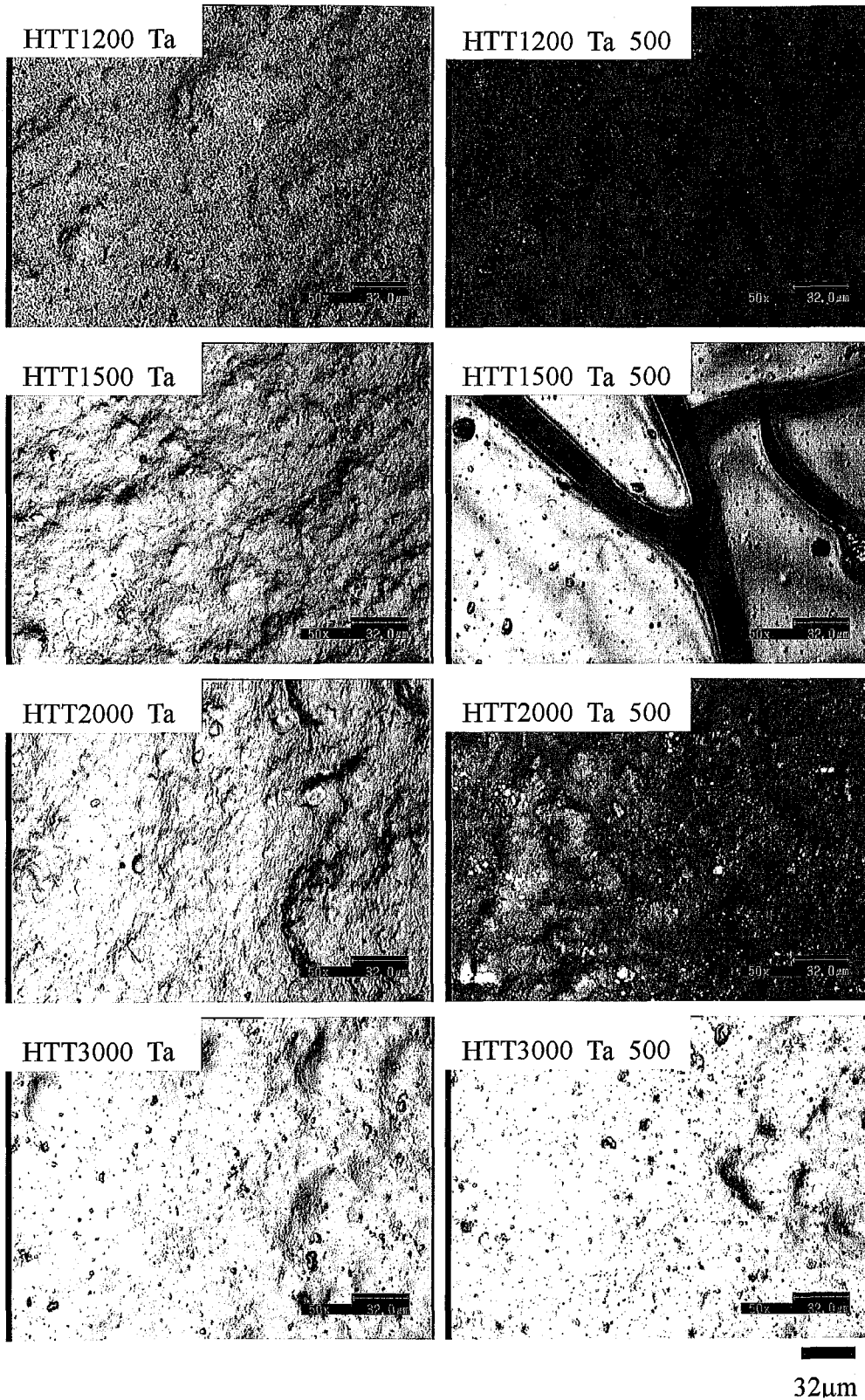


Fig.4-5 Laser microscope observation of the Ta-alloyed specimens before and after exposure to dry air for 12 hours at 500 °C

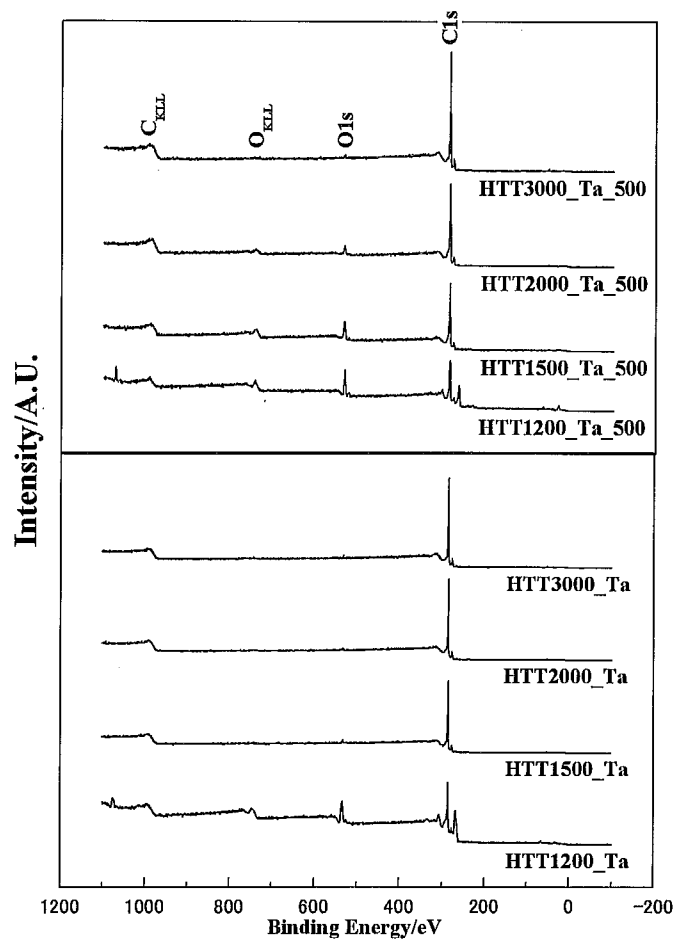


Fig.4-6 XPS wide scan spectra of the Ta-alloyed specimens before and after exposure to dry air for 12 hours at 500 °C

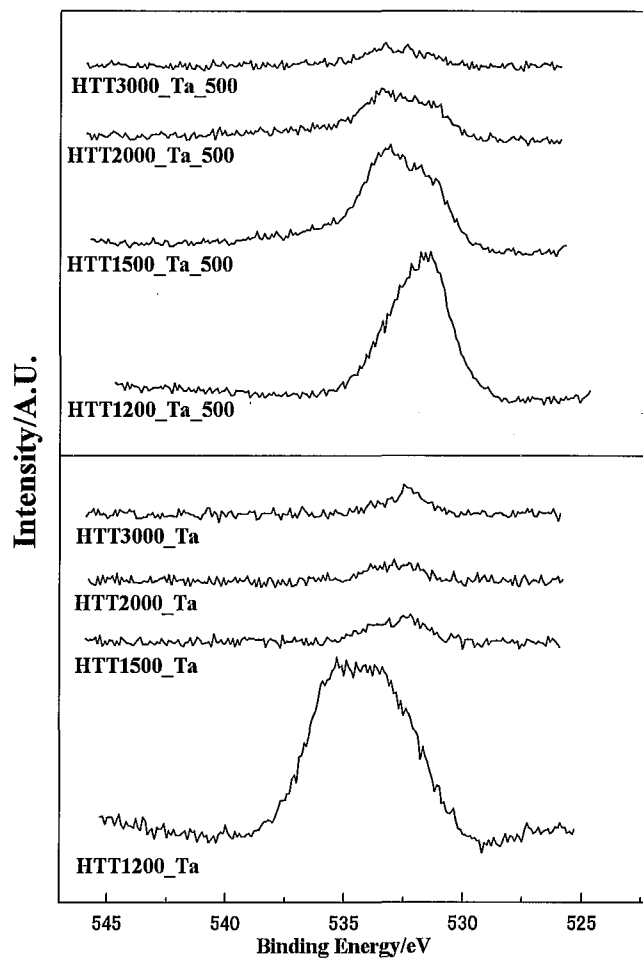


Fig.4-7 XPS O1s spectra of the Ta-alloyed specimens before and after exposure to dry air for 12 hours at 500 °C

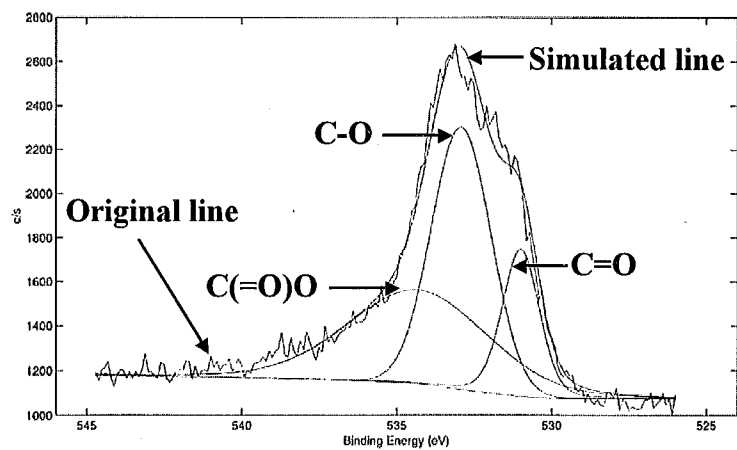


Fig.4-8 An example of curve fitting of O1s spectra of the Ta-alloyed specimens after exposure to dry air for 12 hours at 500 °C (HTT1500\_Ta\_500)

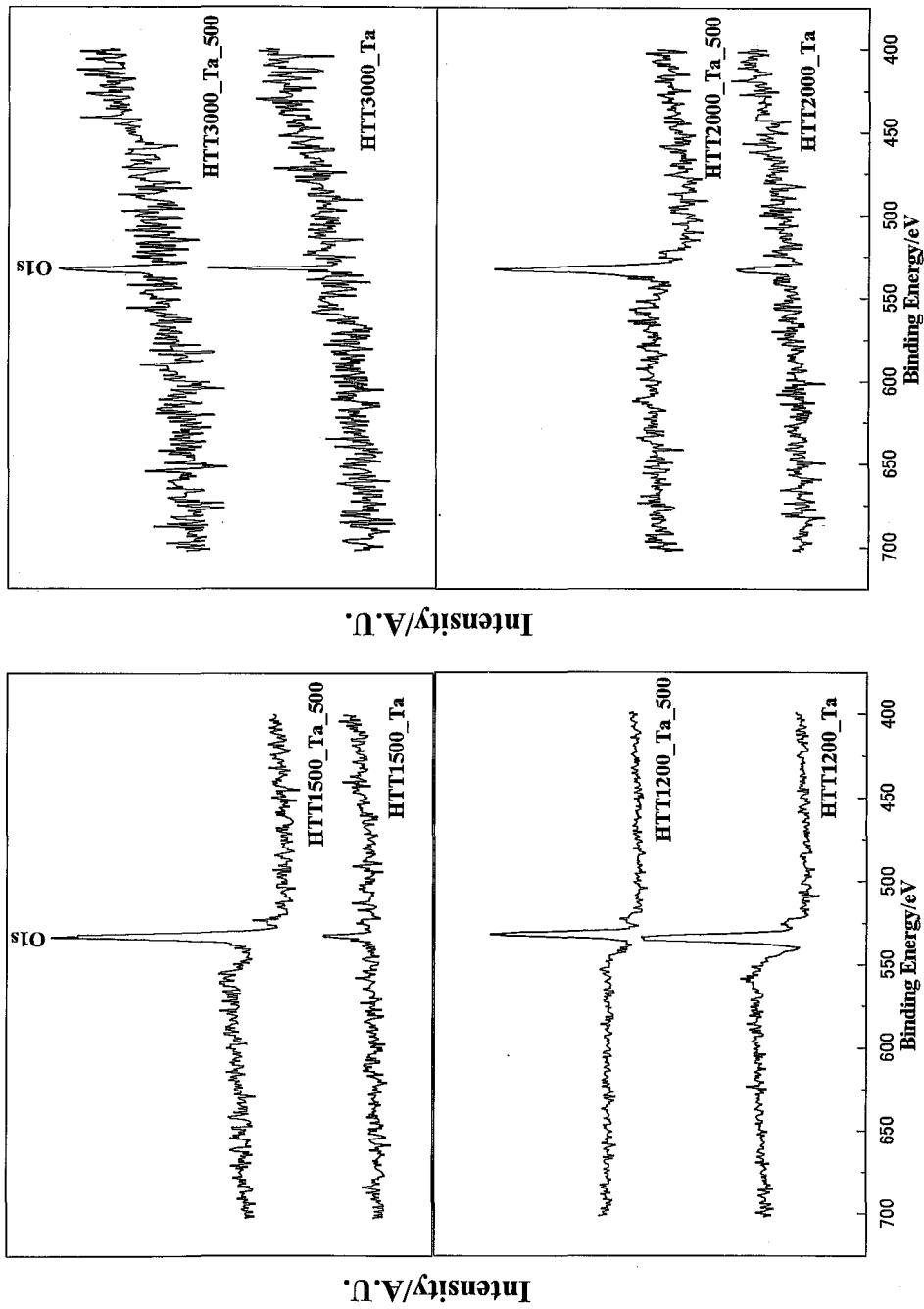


Fig.4-9 Magnified XPS wide scan spectra, ranging from 400 to 700eV, of the Ta-alloyed specimens before and after exposure to dry air for 12 hours at 500 °C

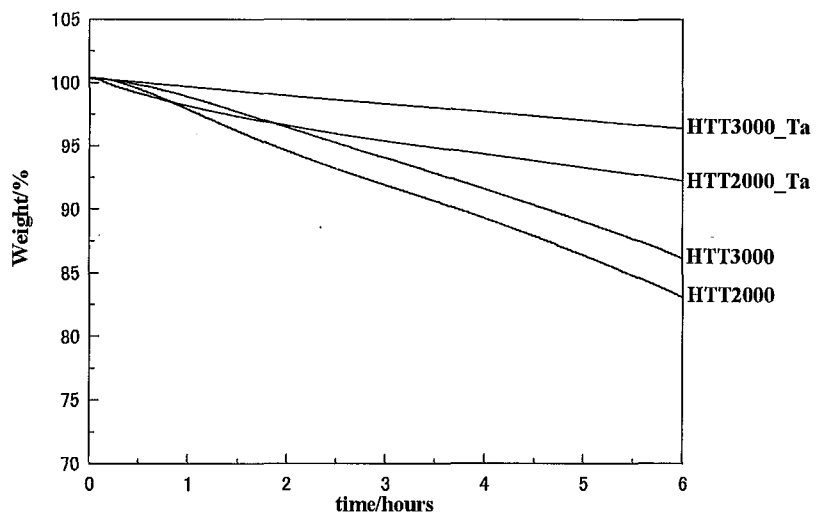


Fig.4-10 Isotherm of the neat and Ta-alloyed specimens exposed to dry air at 700 °C

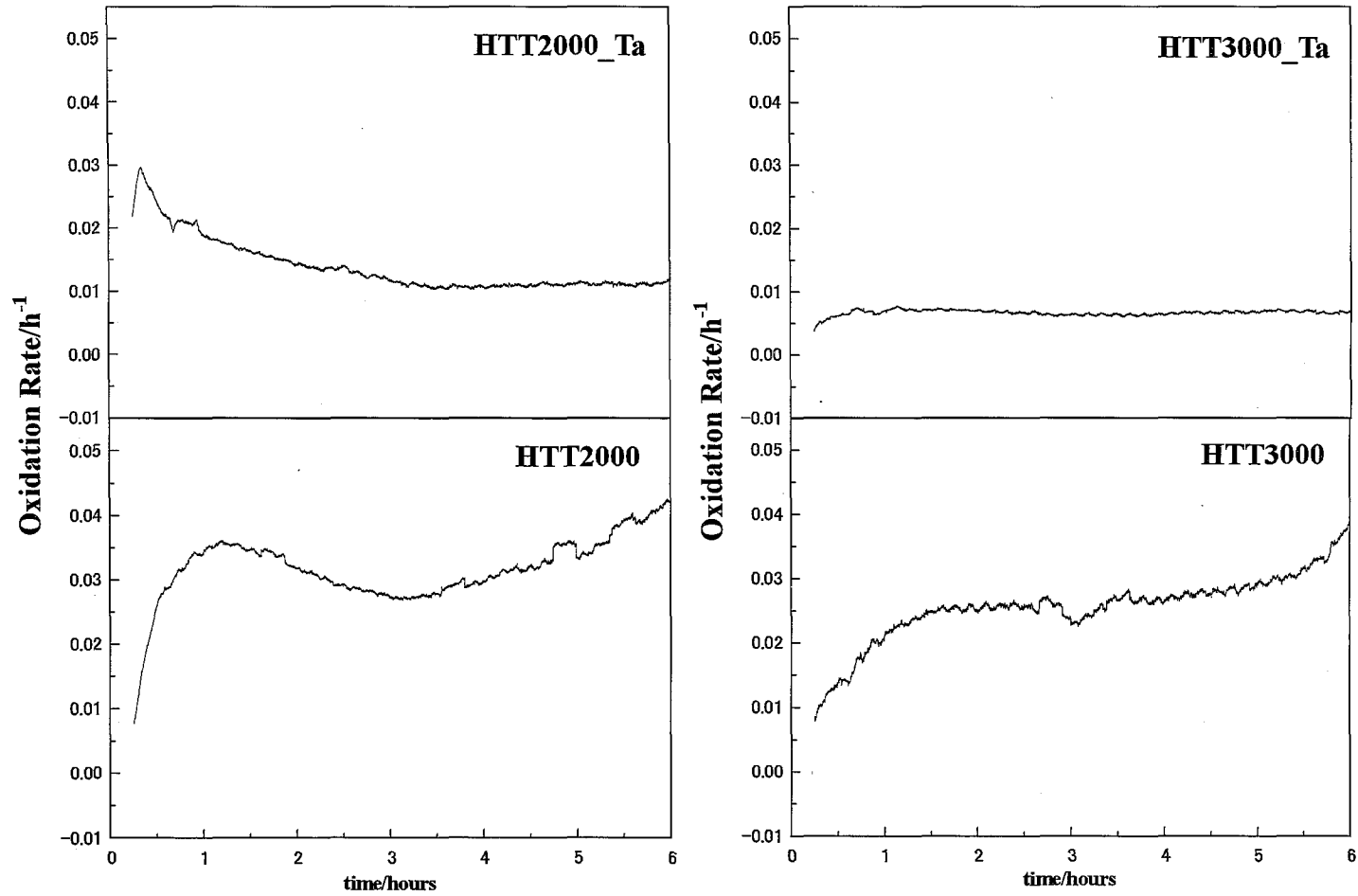
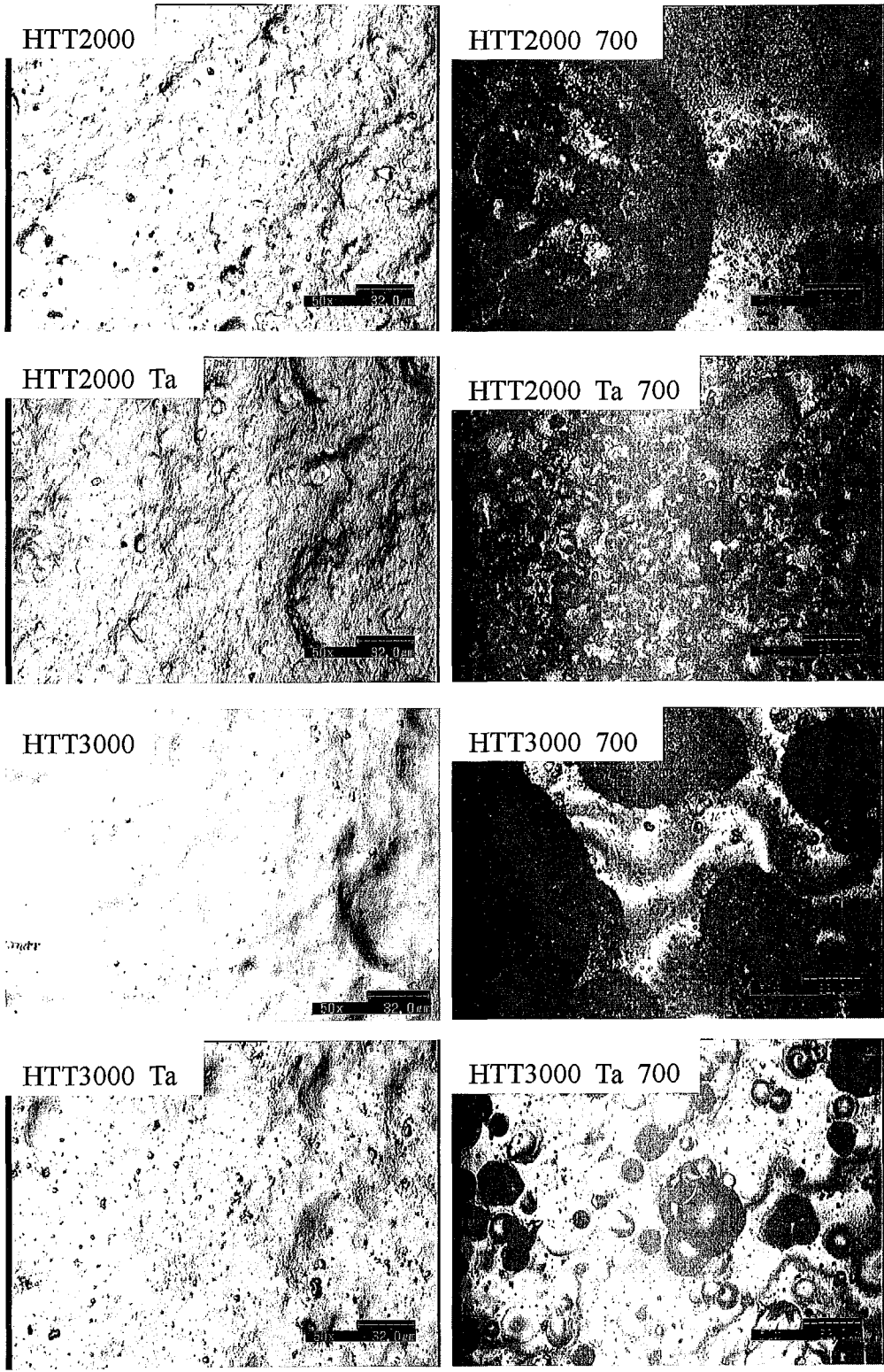


Fig.3-11 Oxidation rates of the neat and Ta-alloyed specimens exposed to dry air at 700 °C



32μm

Fig.4-12 Laser microscope observation of the neat and Ta-alloyed specimens before and after exposure to dry air for 6 hours at 700 °C

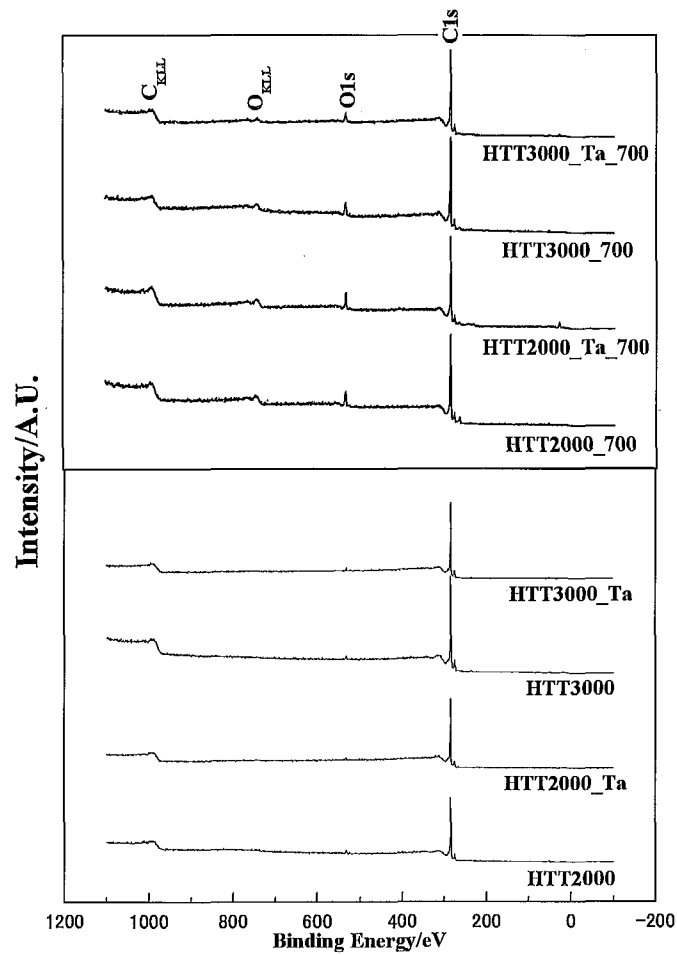


Fig.4-13 XPS wide scan spectra of the neat and Ta-alloyed specimens before and after exposure to dry air for 6 hours at 700 °C

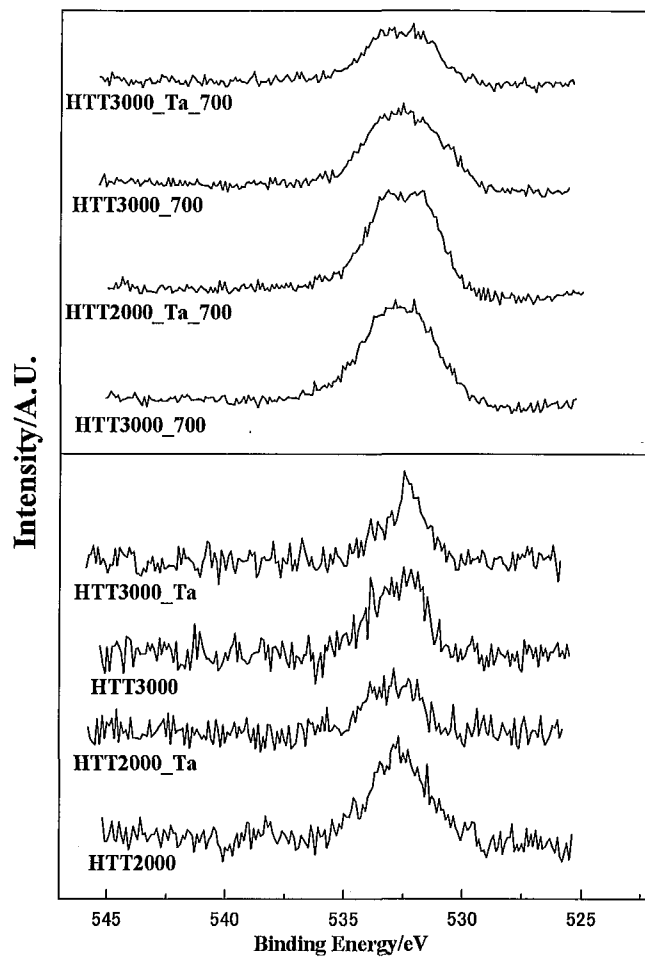


Fig.4-14 XPS O1s spectra of the neat and Ta-alloyed specimens before and after exposure to dry air for 6 hours at 700 °C

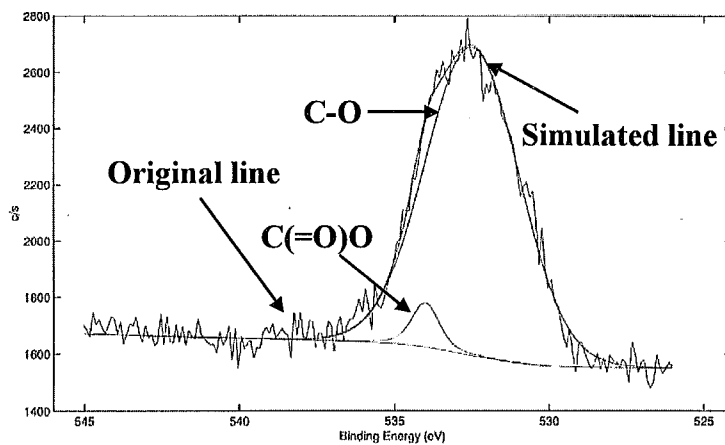


Fig.4-15 An example of curve fitting of O1s spectra of the neat and Ta-alloyed specimens after exposure to dry air for 6 hours at 700 °C (HTT3000\_700)

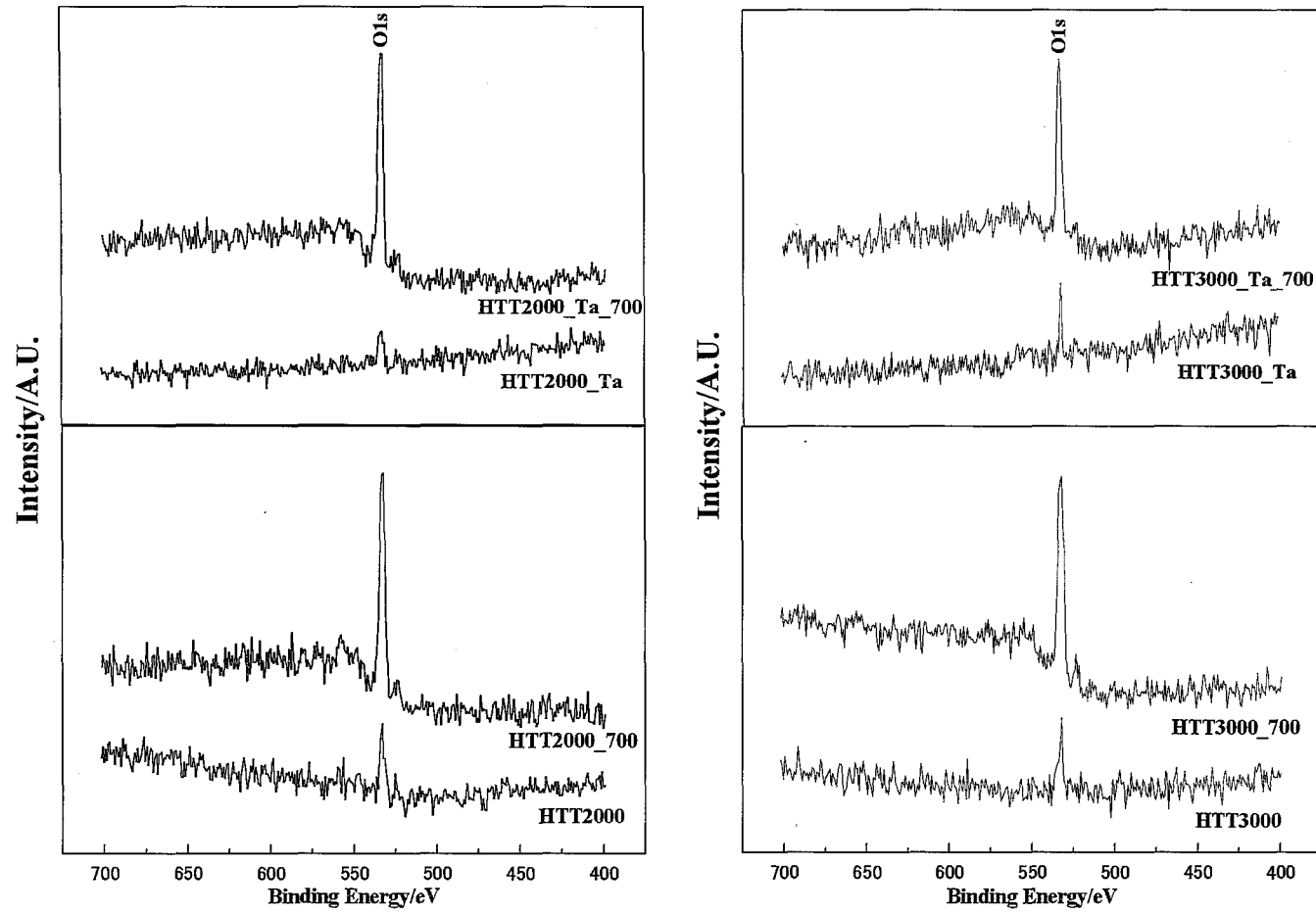


Fig.4-16 Magnified XPS wide scan spectra, ranging from 400 to 700eV, of the neat and Ta-alloyed specimens before and after exposure to dry air for 6 hours at 700 °C

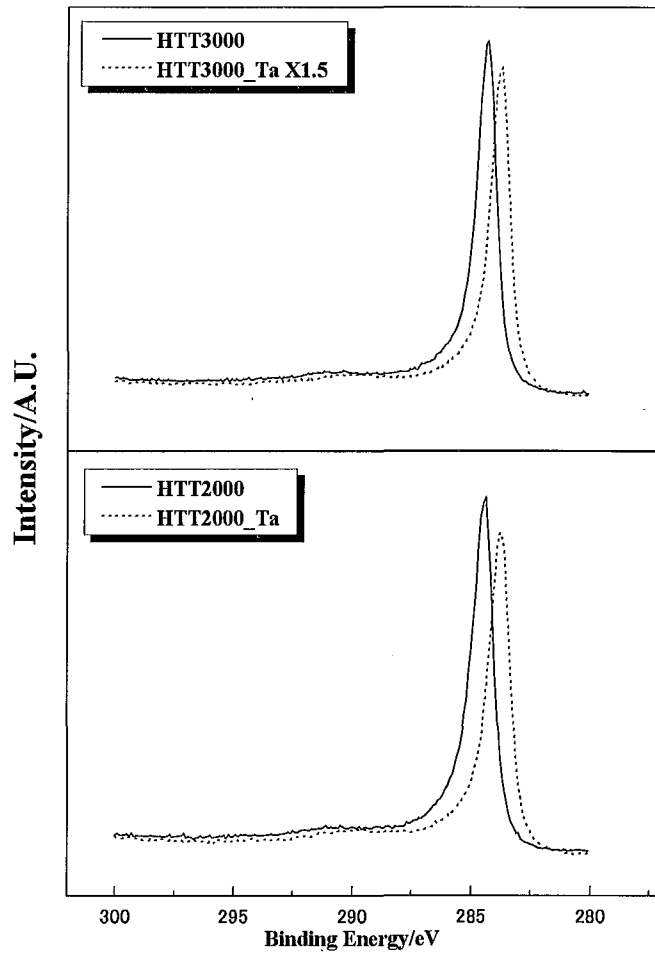


Fig.4-17 XPS C1s spectra of the neat and Ta-alloyed specimens

Table4-1 Notation for the dry-oxidized (a) neat and (b) Ta-alloyed specimens

(a) Neat specimens

Heat-treatment temperature (°C)	Pristine	Exposure to dry air for 12 hours at 500 °C	Exposure to dry air for 6 hours at 700 °C
1200	HTT1200	HTT1200_500	
1500	HTT1500	HTT1500_500	
2000	HTT2000	HTT2000_500	HTT2000_700
3000	HTT3000	HTT3000_500	HTT3000_700

(b) Ta-alloyed specimens

Heat-treatment temperature (°C)	Pristine	Exposure to dry air for 12 hours at 500 °C	Exposure to dry air for 6 hours at 700 °C
1200	HTT1200_Ta	HTT1200_Ta_500	
1500	HTT1500_Ta	HTT1500_Ta_500	
2000	HTT2000_Ta	HTT2000_Ta_500	HTT2000_Ta_700
3000	HTT3000_Ta	HTT3000_Ta_500	HTT3000_Ta_700

Table4-2 O/C ratios of the Ta-alloyed specimens before and after exposure to dry air for 12 hours at 500 °C

	Pristine	_500_
HTT1200_Ta	0.12	0.24
HTT1500_Ta	0.03	0.18
HTT2000_Ta	0.01	0.07
HTT3000_Ta	0.01	0.02

Table4-3 The percentages of oxygen-contained functional groups of the Ta-alloyed specimens before and after exposure to dry air for 12 hours at 500 °C

Pristine			
	C-O	C=O	C(=O)O
HTT1200_Ta	51.9	0.0	48.1
HTT1500_Ta	87.7	0.0	12.3
HTT2000_Ta	70.1	0.0	30.0
HTT3000_Ta	82.9	2.6	14.5

Exposure to dry air for 12 hours at 500 °C			
	C-O	C=O	C(=O)O
HTT1200_Ta_500	61.7	37.9	0.4
HTT1500_Ta_500	43.7	16.8	39.5
HTT2000_Ta_500	97.3	0.0	2.7
HTT3000_Ta_500	81.9	0.0	18.1

Table4-4 The relative amounts of functional groups to carbon of the Ta-alloyed specimens before and after exposure to dry air for 12 hours at 500 °C

Pristine

	O/C ratio	(Functional group)/C ratio		
		C-O	C=O	C(=O)O
HTT1200_Ta	0.12	0.062	0.000	0.058
HTT1500_Ta	0.03	0.026	0.000	0.004
HTT2000_Ta	0.01	0.007	0.000	0.003
HTT3000_Ta	0.01	0.008	0.000	0.001

Exposure to dry air for 12 hours at 500 °C

	O/C ratio	(Functional group)/C ratio		
		C-O	C=O	C(=O)O
HTT1200_Ta_500	0.24	0.148	0.091	0.001
HTT1500_Ta_500	0.18	0.079	0.030	0.071
HTT2000_Ta_500	0.07	0.068	0.000	0.002
HTT3000_Ta_500	0.02	0.016	0.000	0.004

Table4-5 The ratios of the heights of inelastic scattering peak to O1s peak ratios of the Ta-alloyed specimens before and after exposure to dry air for 12 hours at 500 °C

	Pristine	_500
HTT1200_Ta	0.29	0.21
HTT1500_Ta	-	0.22
HTT2000_Ta	-	0.20
HTT3000_Ta	-	-

Table4-6 O/C ratios of the neat and Ta-alloyed specimens before and after exposure to dry air for 6 hours at 700°C

	Pristine	_700
HTT2000	0.02	0.11
HTT2000_Ta	0.01	0.12
HTT3000	0.01	0.10
HTT3000_Ta	0.01	0.08

Table4-7 The percentages of oxygen-contained functional groups of the Ta-alloyed specimens before and after exposure to dry air for 6 hours at 700 °C

Pristine			
	C-O	C=O	C(=O)O
HTT2000	94.8	0.0	5.2
HTT2000_Ta	70.1	0.0	30.0
HTT3000	86.7	0.0	13.3
HTT3000_Ta	82.9	2.6	14.5

Exposure to dry air for 6 hours at 700 °C			
	C-O	C=O	C(=O)O
HTT2000_700	91.6	0.0	8.4
HTT2000_Ta_700	92.2	0.0	7.8
HTT3000_700	95.3	0.0	4.7
HTT3000_Ta_700	89.6	0.0	10.4

Table4-8 The relative amounts of functional groups to carbon of the Ta-alloyed specimens before and after exposure to dry air for 6 hours 700 °C

Pristine

	O/C ratio	(Functional group)/C ratio		
		C-O	C=O	C(=O)O
HTT2000	0.02	0.019	0.000	0.001
HTT2000_Ta	0.01	0.007	0.000	0.003
HTT3000	0.01	0.009	0.000	0.001
HTT3000_Ta	0.01	0.008	0.000	0.001

Exposure to dry air for 6 hours at 700 °C

	O/C ratio	(Functional group)/C ratio		
		C-O	C=O	C(=O)O
HTT2000_700	0.11	0.101	0.000	0.009
HTT2000_Ta_700	0.12	0.111	0.000	0.009
HTT3000_700	0.10	0.095	0.000	0.005
HTT3000_Ta_700	0.08	0.072	0.000	0.008

Table4-9 The ratios of the heights of inelastic scattering peak to O1s peak ratios of the Ta-alloyed specimens before and after exposure to dry air for 6 hours at 700 °C

	Pristine	_700
HTT2000	-	0.19
HTT2000_Ta	-	0.17
HTT3000	-	0.13
HTT3000_Ta	-	0.13

Table4-10 In-depth distributions (nm) of oxygen from topmost surface on the neat and Ta-alloyed specimens before and after exposure to dry air for 6 hours at 700 °C

	Pristine	_700
HTT2000	-	17
HTT2000_Ta	-	15
HTT3000	-	16
HTT3000_Ta	-	9

## 第5章 フラン樹脂炭の湿式酸化挙動に及ぼす Ta 添加の効果

### 5-1 緒言

フラン樹脂のような熱硬化性樹脂から生成するガラス状炭素は、炭素材料の中でもより化学的安定で、耐酸性・耐腐食性が高い [1-3]。そのため、ガラス状炭素は電極材料、燃料電池のセパレータやるつぼのような酸水溶液存在下で使用されることが多い [3]。しかしながら、ガラス状炭素を長時間酸に晒すことにより酸化され重量減少が起こるといふ報告がある[4, 5]。

炭素材料の湿式酸化に伴う表面中間生成物の分析も X 線光電子分光法を使用して広く行われている[6-10]。硝酸で酸化された炭素繊維[6]、活性炭[7]やカーボンブラック[8]に対して、炭素と酸素が単結合をもつ基が主要な官能基であり、ガラス状炭素の湿式酸化に対して、炭素と酸素の中間生成物を経て二酸化炭素や一酸化炭素を発生したと報告されている[9, 10]。また、ガラス状炭素は、電極材料としても使用されるので、酸性や塩基性水溶液による陽極酸化の研究も行われている[11, 12]。一般に、金属の酸化では酸自体のみならず、酸水溶液中の溶存酸素の影響を受け、酸化・腐食が進行することが知られている。例えば、活性炭に対する湿式酸化に対しては溶存酸素が酸化に影響していることが報告されている[13]。しかしながら、ガラス状炭素の湿式酸化に対する研究では炭素と酸素の中間生成物や気体の生成の分析が主に行われているだけで、酸水溶液中のどのような成分が酸化に影響を与えるか報告されていない。つまり、ガラス状炭素に対する湿式酸化では溶存酸素の影響は報告されていない。また、前章で乾式酸化に対し、耐酸化効果が認められた Ta 添加フラン樹脂炭の湿式酸化に対する Ta 添加の効果を検討することも有意義である。

そこで本章では、硝酸・硫酸・フッ酸および Ar でバブリングし溶存酸素を除去したそれらによる湿式酸化の挙動を重量変化、酸化時の酸素の状態や振る舞いを X 線光電子分光法より解析し、湿式酸化に与える溶存酸素の影響および Ta 添加の耐酸化への効果を検討することを目的とする。

## 5-2 実験方法

### 5-2-1 試料作製

単味および Ta 添加フラン樹脂炭は 3-2-1 試料作製および 4-2-1 試料作製と同様な方法で作製した。

### 5-2-2 湿式酸化処理

測定・分析に使用した湿式酸化処理試料は次のように調整した。供試体のフラン樹脂炭を 70 °C の蒸留水、1 mol/l HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> および 48%HF 水溶液、約 15ml の中にそれぞれ 24 時間浸漬させた。浸漬後、蒸留水で洗浄し、乾燥器を使用して空气中 100 °C で乾燥させた。また、溶存酸素を除去するために上記の酸を Ar で 3 時間バブリングして同様な処理を行った。各試料の表記法を Table5-1 に示す。

### 5-2-3 測定・分析方法

フラン樹脂炭の酸化挙動は酸処理前後の重量変化より検討した。また、酸化時の酸素の状態や振る舞いを、X 線光電子分光測定を使用して解析した。

#### (1) 重量変化

重量変化は電子天秤 AE160(Mettler-Toledo 製)を使用した。測定は 3-2-2 酸化処理(1)湿式酸化で示した方法・条件で行った。この測定では 10X10X2 mm<sup>3</sup> 角の試料を使用し、試料数 5~6 個、約 1000mg の試料の湿式酸化処理前後に対し、5 回ずつ測定を行い、その平均値を算出した。

#### (2) X 線光電子分光測定 (XPS: X-ray photoelectron spectroscopy)

測定は 3-2-3 測定・分析方法 (5) X 線光電子分光法で示した方法・条件で行った。

## 5-3 結果と考察

Table5-2 にフラン樹脂炭の酸処理前後の重量変化率を示す。1200 °C で処理し

た単味および Ta を添加した試料では蒸留水処理により 0.96 および 0.45wt.% 重量減少した。つまり、Ta 添加により重量減少が小さくなった。これに対し、硝酸、硫酸およびフッ酸処理することにより、0.36、0.63 および 0.55wt.% 減少した。これらは蒸留水処理の重量減少よりも小さかった。また、Ta を添加することによりそれぞれ 0.04、0.09 および 0.87wt.% 重量減少した。つまり、Ta 添加により硝酸および硫酸酸化では重量減少率が小さくなった。一方、フッ酸酸化では Ta 添加により重量減少率が大きくなった。これに対し、酸水溶液を Ar でバブリングすることにより硝酸、硫酸処理では重量減少がほとんど観察されず、フッ酸処理では重量減少率も小さくなった。したがって、1200°C で低温処理した試料では、酸水溶液中の溶存酸素が酸化に影響を与えていること、重量減少が観察される段階では Ta 添加により蒸留水、硝酸および硫酸処理では酸化が抑えられることが明らかになった。

3000°C で処理した試料では蒸留水処理では重量減少が観察されなかった。硝酸および硫酸処理の場合、Ta を添加することで重量減少が観察されなくなった。また、Ar バブリングすることにより単味の試料に関しても重量減少率が観察されなくなった。つまり、3000°C で高温処理した試料も酸と酸水溶液中の溶存酸素が酸化に影響を与えること、重量減少が観察される段階では Ta 添加により硝酸および硫酸酸化では酸化が抑えられることが明らかになった。

1200~3000°C で処理したフラン樹脂炭の酸処理前後の試料の XPS wide scan、O1s スペクトル測定を行った結果を Fig.5-1 から 5-4 および 5-5 から 5-8 に示す。また、C1s および O1s スペクトルより O/C 比を計算した結果を Table5-3 に示す。Figure5-1 から 5-4 より蒸留水および酸処理を行うことで O1s ピークが大きく観察された。特に、Ar でバブリングした硫酸で処理した試料では他の処理のピークよりも O1s スペクトルが大きくなり、S2p のスペクトルが 165eV 付近に小さく観察された。しかしながら、その他の試料では酸処理により硝酸に含まれている窒素、フッ酸に含まれているフッ素など炭素と酸素以外のピークは観察されなかった。つまり、試料表面においては、蒸留水および酸処理により含酸素官能基(炭素と酸素の官能基)が主に、増加すると考えられ、Ar でバブリングした硫酸で処理した試料ではそれに加えて硫酸根の様な硫黄を伴う官能基も生成していることが考えられる。XPS の結果を Table5-3 にまとめたが、これより

酸処理を行うことにより、表面の酸素の相対量が大きくなった。3000°C 処理試料の方が酸処理による酸素の相対量が小さくなる傾向にあった。これは Ar でバブリングした試料でも同様の傾向となった。尚、3000 °C 処理試料でも Ar でバブリングした硫酸で処理した試料では他の試料と比較して大きな酸素相対量を示した。

O1s スペクトルのピーク分離を行うにあたり、例として HTT1500\_S のピーク分離を行った結果を Fig.5-9 に示す。また、ピーク分離により算出された含酸素官能基の百分率を Table5-4 から 5-7、それら百分率から炭素に対する含酸素官能基の相対量の算出した結果を Table5-8 から 5-11 に示す。これらの結果より酸処理により表面でどのような官能基が生成しているか検討してみる。酸化前では C-O 基が主要な官能基であり、硝酸処理によりその官能基が増加傾向にあり、酸化後も主要な官能基であることが分かった。硫酸処理でも C-O 基が増加し、酸化後も主要な官能基であることが分かった。フッ酸処理でも硫酸処理でも C-O 基が増加し、酸処理後も主要な官能基であることが分かった。つまり、酸処理により C-O 基が増加し、主要な官能基となる傾向にあることが分かった。また、単味の試料では蒸留水処理により C(=O)O 基の割合が大きくなった。Ta を添加することにより初期で大きかった C(=O)O 基の割合が蒸留水処理後では単味と比較して小さくなった。これは、活性炭の水処理において主に C(=O)O 基が生成しているという報告と対応する[13]。また、陽極酸化において、より電気量が大きくなるとともに C(=O)O 基が増加したという報告がある[12]。したがって、ガラス状炭素に Ta を添加することで、より酸化されている状態である C(=O)O 基の蒸留水処理時の生成が抑えられたので、それに伴い酸化減量が小さくなったと考えられる。

Figure5-10 から 5-13 に 1200~3000°C で処理したフラン樹脂炭の酸化前後の wide scan スペクトルの O1s スペクトル周辺(400~700eV)を拡大したものを示す。また、それらより非弾性散乱に対する O1s のピーク比の算出結果を Table5-12 に示す。Table5-12 より蒸留水処理では Ta 添加により(非弾性散乱/O1s のピーク)比が小さくなった。1200°C で処理した試料では硝酸および硫酸処理において Ta を添加することにより(非弾性散乱/O1s のピーク)比が小さくなった。また、Ar でバブリングすることにより単味の試料では処理後に(非弾性散乱/O1s のピーク)

比が小さくなるが、Ta を添加したそれらでは大きく観察された。これは Ta 添加により表面における酸素の相対量が減少したため、相対的に内部の酸素が大きく検出されたと考えられる。

ここで、湿式酸化に対する実験結果より、フラン樹脂炭を工業材料として使用について考えてみる。今回の結果を踏まえると、表面の酸素の量や官能基の観点からも酸水溶液中の溶存酸素を除去し、高温で処理した試料を用いることが耐酸化性を得るために適している。しかしながら、工業的な見地から考えると、より低コストおよびより低エネルギーで作製した材料が必要となる。つまり、Ar バブリングのような酸水溶液に前処理を行わず、低温処理試料を使用する必要がある。その際は、前処理を行っていない硝酸や硫酸存在下で使用する場合、Ta 添加により重量減少や内部への酸素の侵入が抑えられる。したがって、低温処理試料を使用する時は、Ta を添加することにより、耐酸性が優れたフラン樹脂炭を作製できると考えられる。

最後に、試料の熱処理温度に関して乾式酸化と湿式酸化を比較・検討する。低温処理試料対して乾式酸化における重量減少は酸化時間が短いにも関わらず、湿式酸化のそれらと比較して大きくなった。また、表面や内部の酸素の相対量も低温処理試料では乾式酸化の方が湿式酸化と比較して大きくなった。高温処理試料に対して 500°C での乾式酸化と湿式酸化では重量変化および表面の酸素の相対量において大きな差異が見受けられなかった。しかしながら、高温処理試料でも 700°C での乾式酸化では、500°C での乾式酸化や湿式酸化よりも重量減少や表面の酸素の相対量は大きくなった。これは温度の違いに関係していると考えられ、単味と Ta 添加したフラン樹脂炭と同様な傾向となった。また、低温熱処理試料に対して、乾式酸化で酸化初期では Ta 添加の効果が認められなかった。しかしながら、長時間保持すると酸化速度が遅くなった。湿式酸化では低温処理試料においても重量減少において Ta 添加の効果が認められた。つまり、まだ酸素や乱れた構造が残っていると推測される低温熱処理試料では、湿式酸化実験を行ったような低温域・穏やかな酸化条件においても Ta の添加の効果が顕在化すると考えられる。高温熱処理試料に対して 500°C での乾式酸化と湿式酸化ではほとんど Ta 添加の効果が見られなかったが、700°C での乾式酸化では Ta 添加の効果が顕著に現れた。つまり、酸素を保持せず構造も整っていると推

測される高温熱処理試料では、見かけ上、低温域においては単味の試料でも微小な変化しか見られないので、Ta 添加の効果はほとんど認識できない。一方、見かけ上、劇的に重量減少が生じる高温域・急激な酸化条件においては Ta 添加の効果が顕在化すると考えられる。

#### 5-4 結言

- (1) 湿式酸化において、熱処理温度が高いフラン樹脂炭ほど重量減少が小さかった。
- (2) 蒸留水で処理した試料の方が酸水溶液で処理した試料よりも重量減少が大きくなった。また、Ar バブリングした酸で処理することにより重量減少が生じなかった。つまり、酸水溶液中の溶存酸素が酸化による減量に影響を与えていることが示唆された。
- (3) 重量減少が観察されている段階である、蒸留水、硝酸および硫酸で処理した場合、Ta を添加した試料の方が単味のそれらと比較して重量減少が小さくなった。
- (4) 表面には初期の酸素の相対量に関わらず、湿式酸化の中間生成物として、炭素-酸素単結合を持つ官能基が大幅に増加し、主要な官能基となった。一方で、単味の試料では C(=O)O 基の割合も大きくなった。また、内部に酸素が分布していない状態でも、酸処理することにより内部に酸素が分布した。

## 参考文献

- [1] 石川敏功, 長沖通「新・炭素工業」近代編集社 (1980) pp.48-60.
- [2] 稲垣道夫「炭素材料工学」日刊工業新聞社 (1985) pp.50-60.
- [3] 大谷朝男「新・炭素材料入門 2.5 硬質炭素材」炭素材料学会編 リアライズ社 (1996) pp.111-116.
- [4] S. Yamada, H. Sato, T. Ishii, “ Eigenschaften und verwendung von glasartigen kohlenstoff.”, *Carbon* **2** (1964) 253-260.
- [5] 山田恵彦「新しい工業材料の科学 A-8 炭素と黒鉛製品 8 ガラス状カーボン」武井武, 河嶋千尋編 金原出版 (1967) pp.265-299.
- [6] Y. Xie and P. M. A. Sherwood, “ X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fibers. Part XIV: Electrochemical treatment of pitch-based fiber and the surface and bulk structure changes monitored by XPS, XRD, and SEM.”, *Appl. Spectrosc.*, **44**[10] (1990) 1621-1628.
- [7] S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski and A. Swiatkowski, “ The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups.”, *Carbon*, **35**[12] (1997) 1799-1810.
- [8] N. V. Beck, S. E. Meech, P. R. Norman and L. A. Pears, “ Characterization of surface oxides on carbon and their influence on dynamic adsorption.”, *Carbon*, **40** (2002) 531-540.
- [9] S. R. Kelemen and H. Freund, “ Surface characterization of O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption on clean and oxidized glassy carbon surfaces.”, *ACS Division of Fuel Chem.*, **32**[1] (1987) 318-329.
- [10] S. R. Kelemen and H. Freund, “ XPS characterization of glassy-carbon surface oxidized by O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and HNO<sub>3</sub> .”, *Energy & Fuels*, **2**[2] (1988) 111-118.
- [11] M. G. Sullivan, B. Schnyder, M. Bärtsch, D. Alliata, C. Barbero, R. Imhof and R. Kötz, “ Electrochemically modified glassy carbon for capacitor electrodes. Characterization of thick anodic layers by cyclic voltammetry, differential electrochemical mass spectrometry, spectroscopic ellipsometry, X-ray photoelectron spectroscopy, FTIR and AFM.”, *J. Electrochem. Soc.*, **147**[7] (2000) 2636-2643.
- [12] S. Yumitori, “ Correlation of C1s chemical state intensities with the O1s intensity

in the XPS analysis of anodically oxidized glass-like carbon samples.”, *J. Mater. Sci.*, **35** (2000) 159-146.

[13] R. Prober, J. J. Pyeha and W. E. Kidon, “ Interaction of activated carbon with dissolved oxygen.”, *AIChE J*, **21**[6] (1975) 1200-1204.

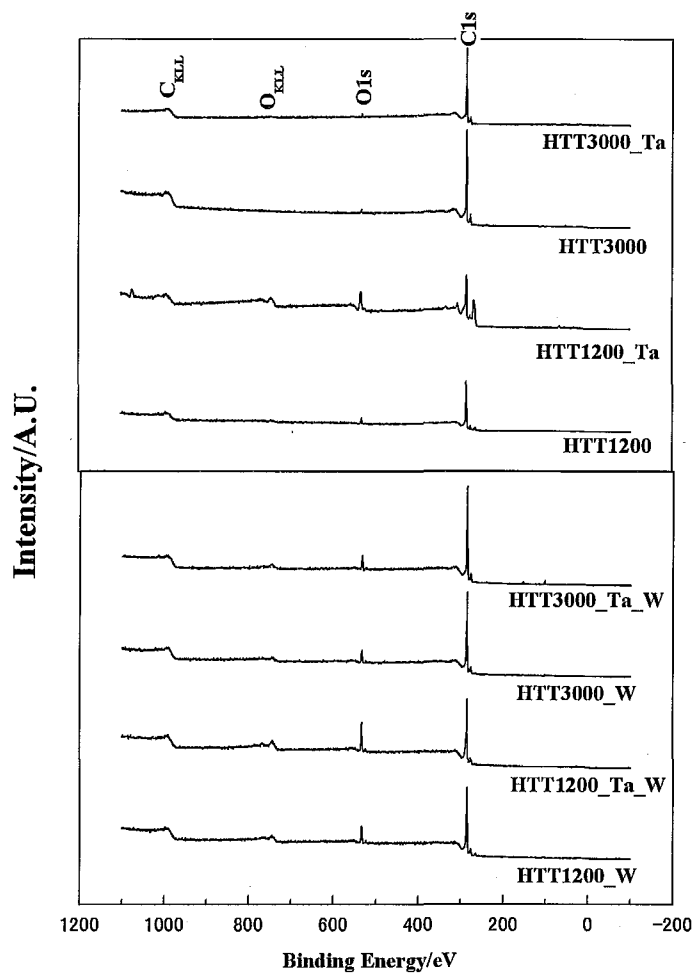


Fig.5-1 XPS wide scan spectra of the Ta-alloyed specimens before and after immersed in distilled water for 24 hours at 70 °C

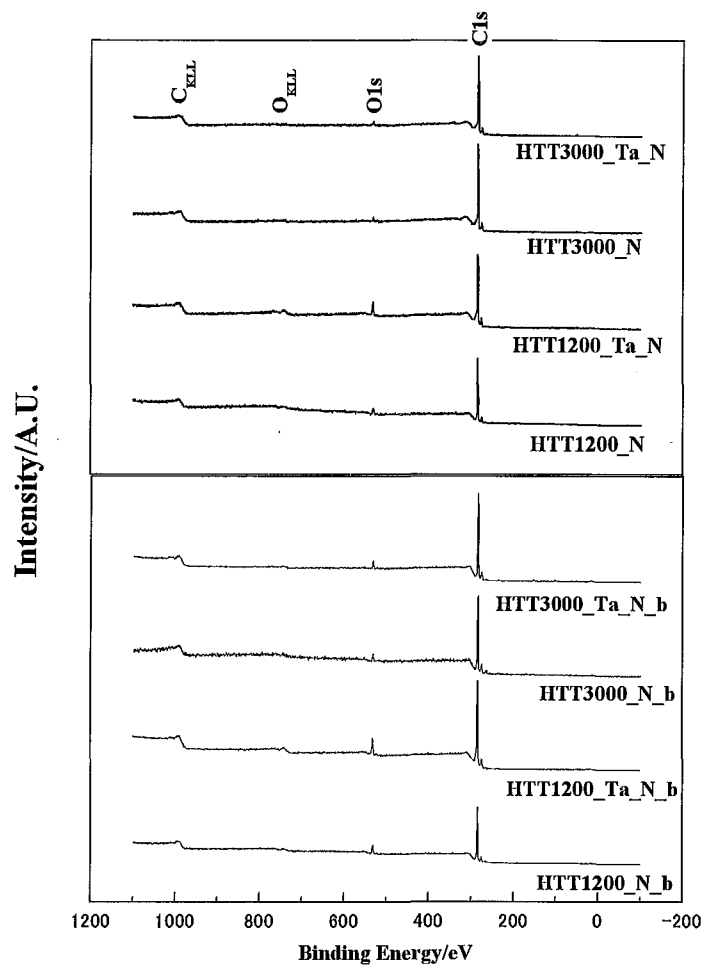


Fig.5-2 XPS wide scan spectra of the Ta-alloyed specimens after immersed in nitric acid for 24 hours at 70 °C

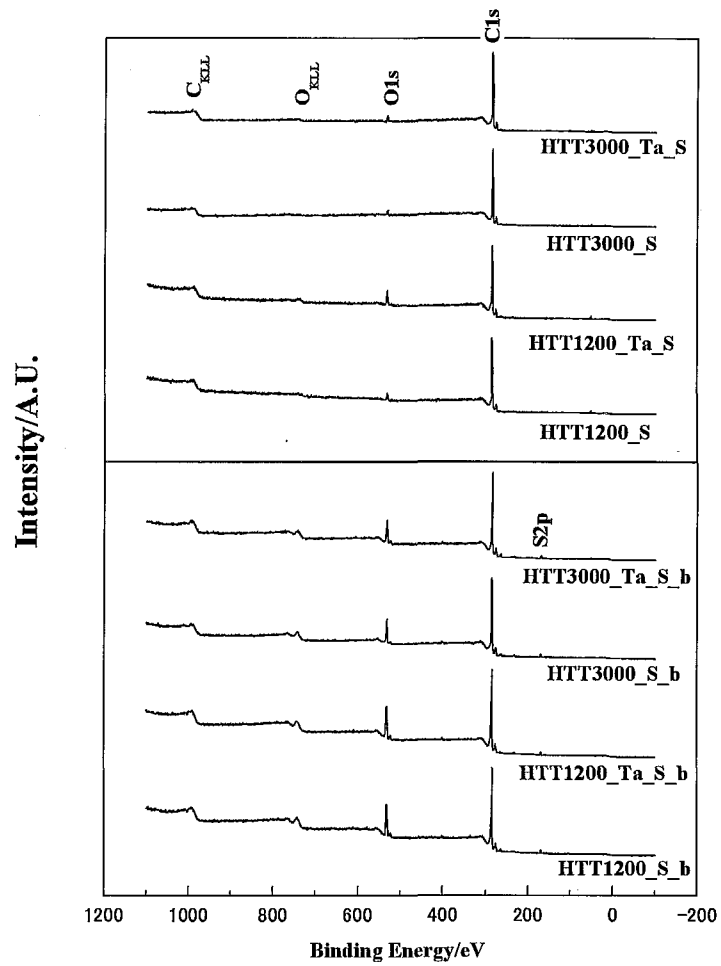


Fig.5-3 XPS wide scan spectra of the Ta-alloyed specimens after immersed in sulfuric acid for 24 hours at 70 °C

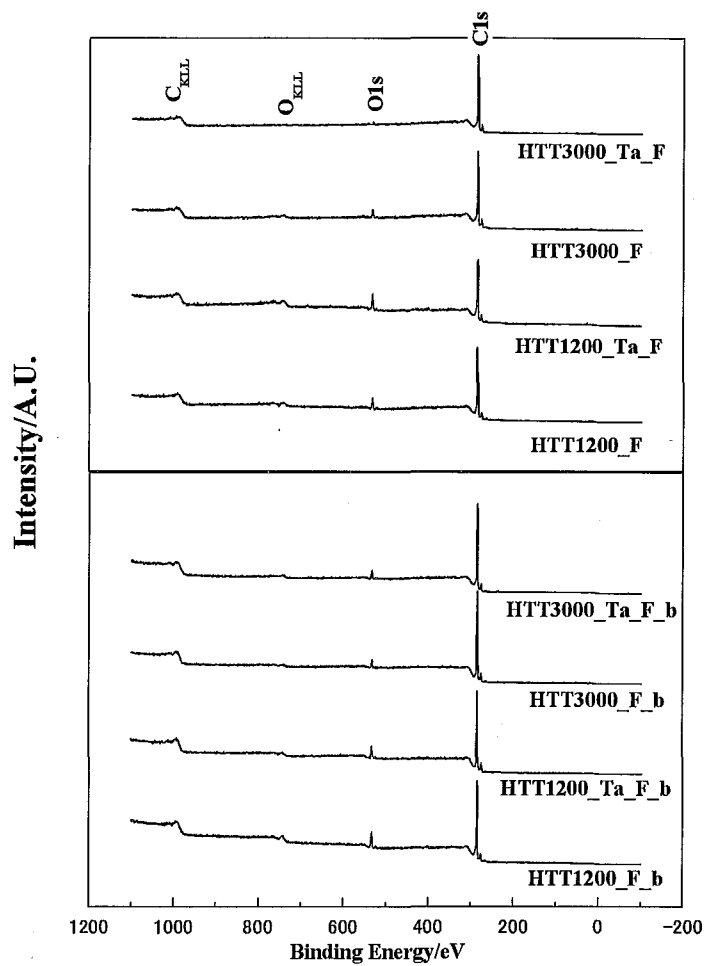


Fig.5-4 XPS wide scan spectra of the Ta-alloyed specimens after immersed in hydrofluoric acid for 24 hours at 70 °C

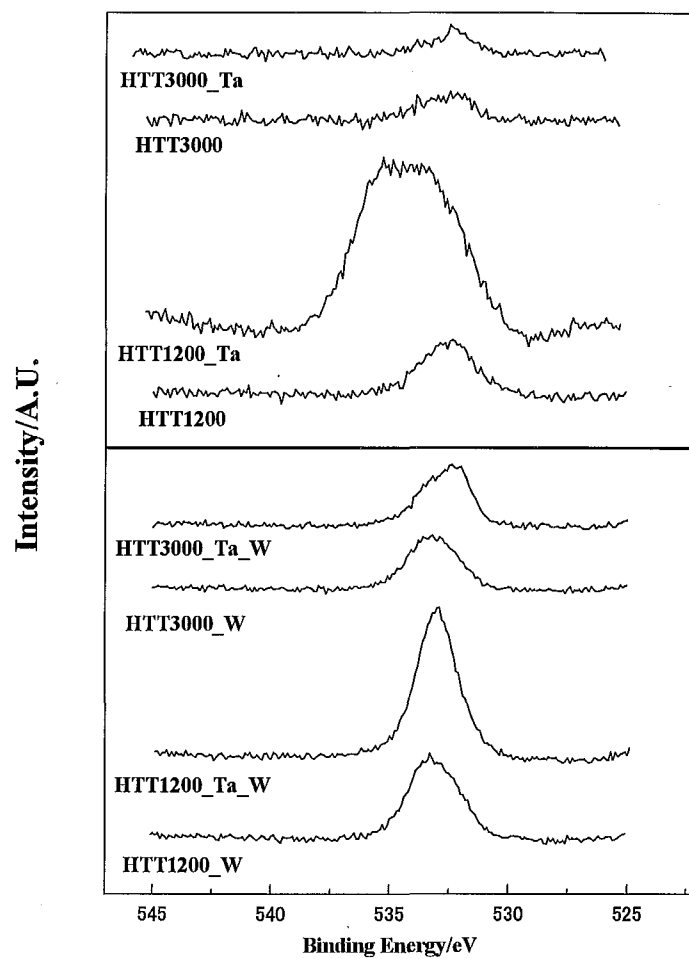


Fig.5-5 XPS O1s spectra of the Ta-alloyed specimens before and after immersed in distilled water for 24 hours at 70 °C

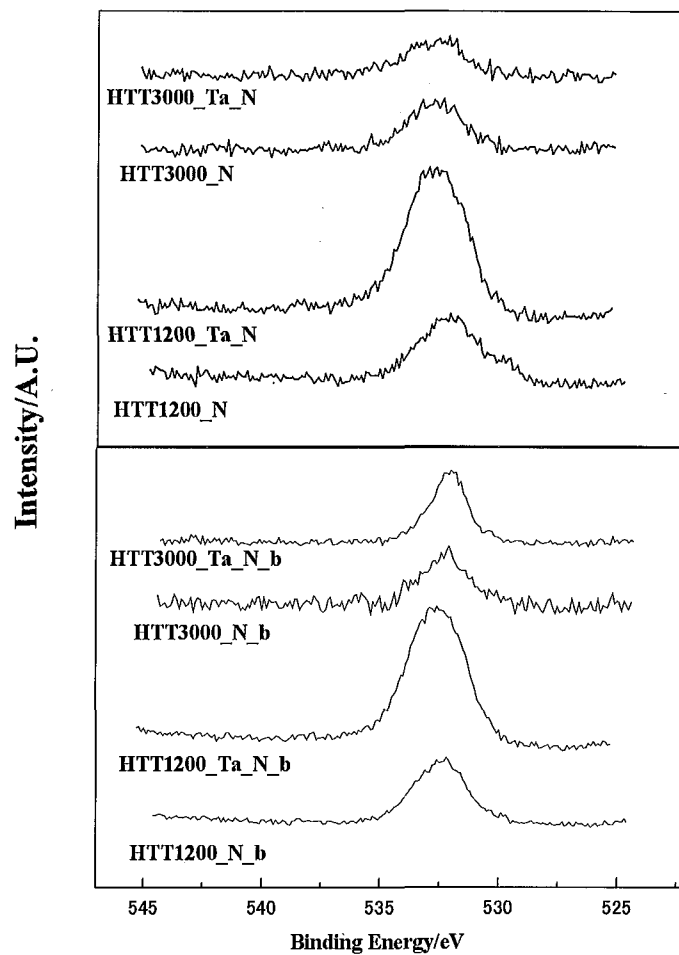


Fig.5-6 XPS O1s spectra of the Ta-alloyed specimens after immersed in nitric acid for 24 hours at 70 °C

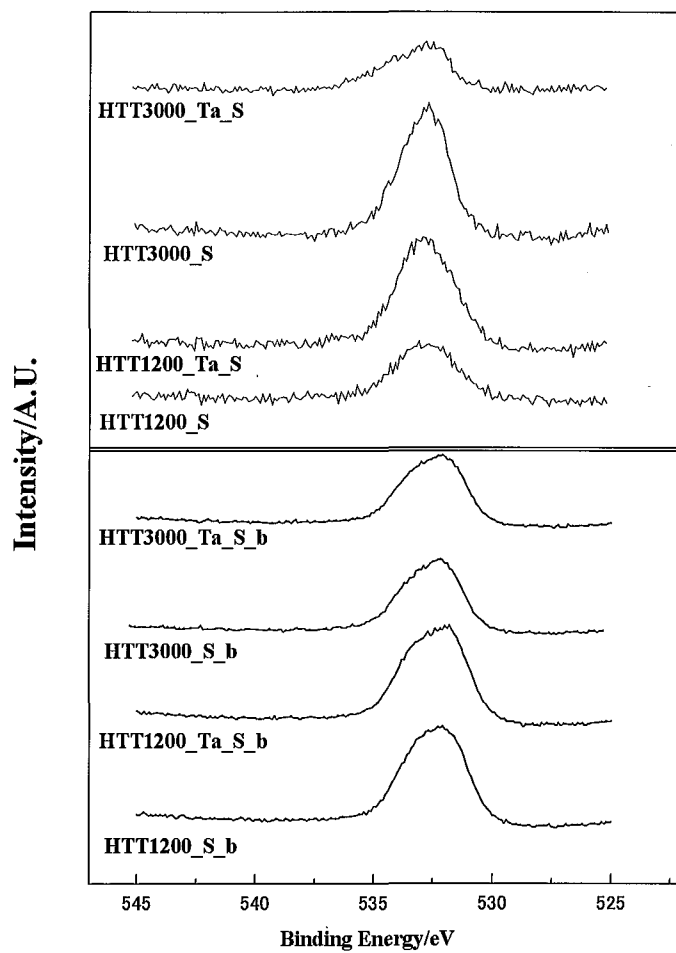


Fig.5-7 XPS O1s spectra of the Ta-alloyed specimens after immersed in sulfuric acid for 24 hours at 70 °C

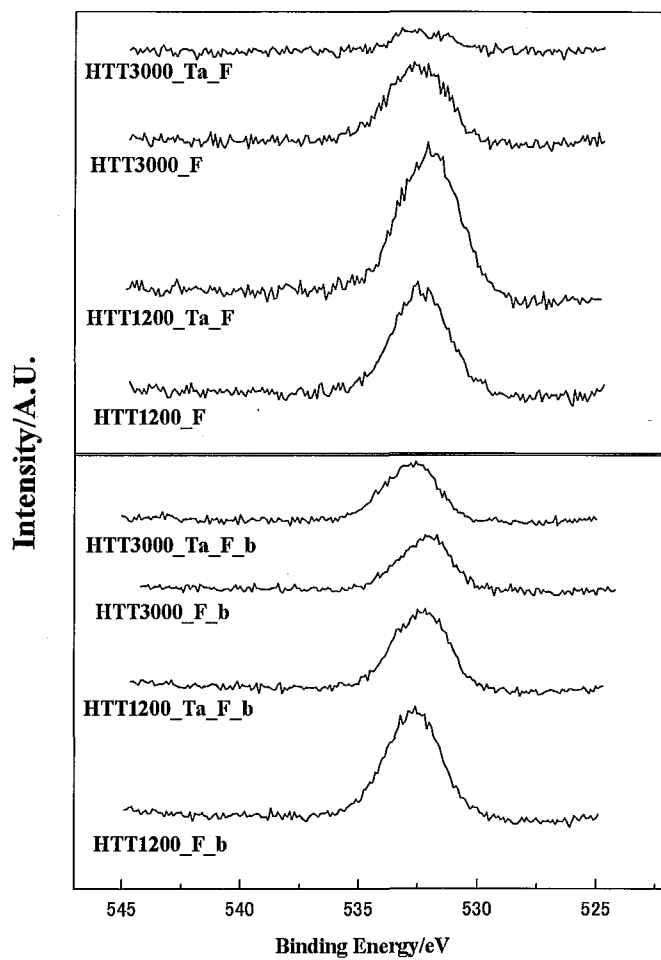


Fig.5-8 XPS O1s spectra of the Ta-alloyed specimens after immersed in hydrofluoric acid for 24 hours at 70 °C

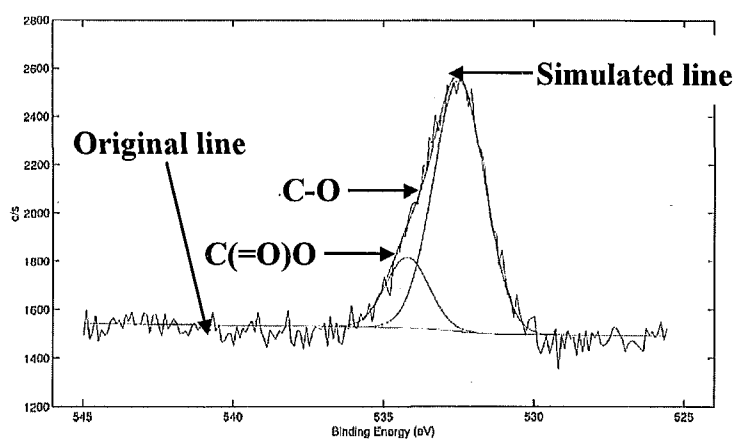


Fig.5-9 An example of curve fitting of O1s spectra of the neat specimens after acidic treatments for 24 hours at 70 °C (HTT1500\_S)

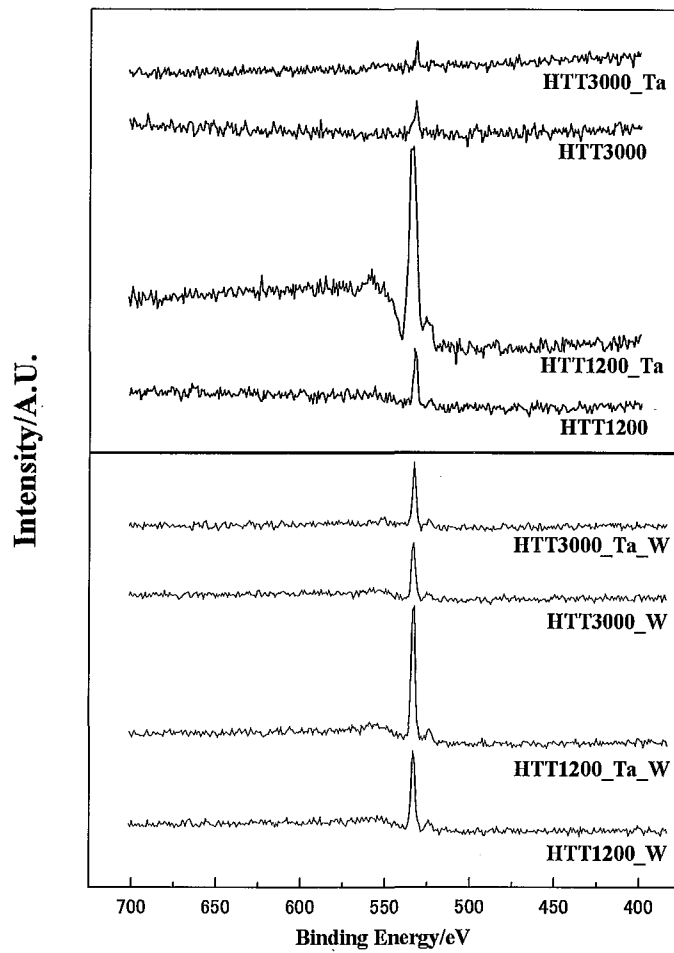


Fig.5-10 Magnified XPS wide scan spectra, ranging 400 to 700 eV, of the Ta-alloyed specimens before and after immersed in distilled water for 24 hours at 70 °C

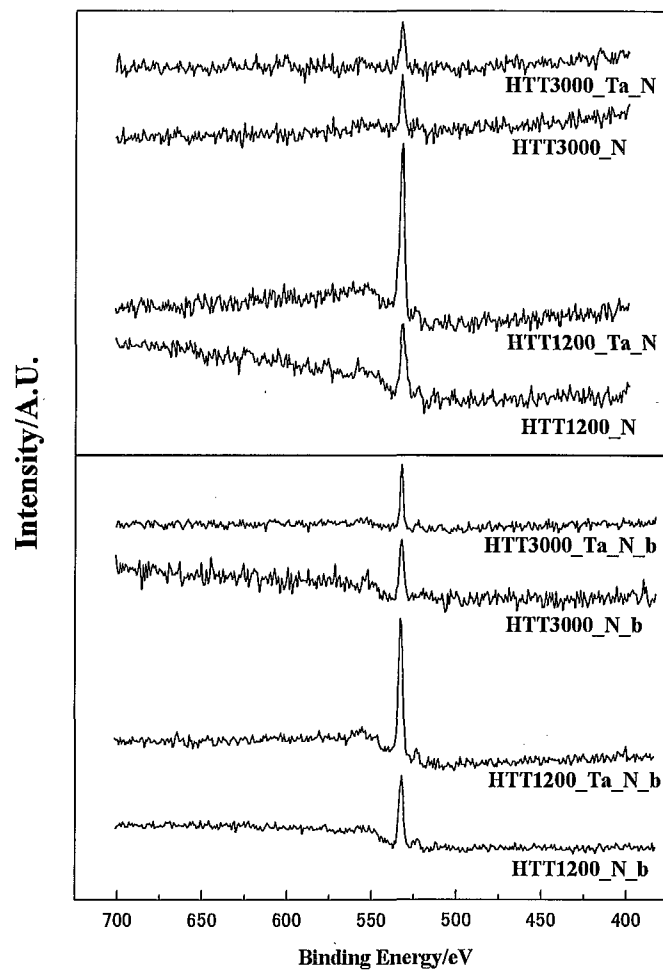


Fig.5-11 Magnified XPS wide scan spectra, ranging 400 to 700 eV, of the Ta-alloyed specimens after immersed in nitric acid for 24 hours at 70 °C

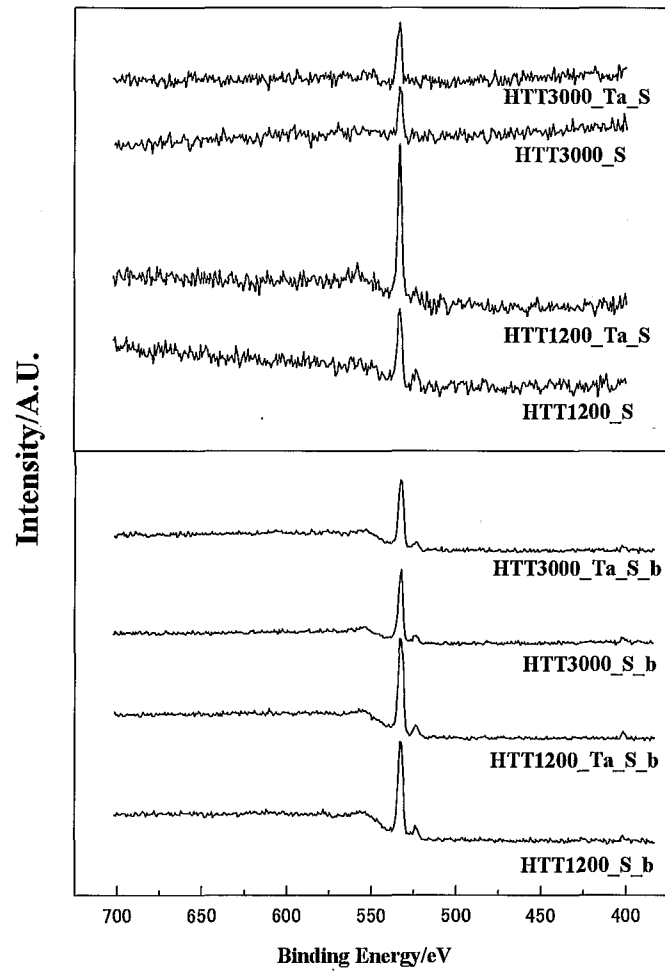


Fig.5-12 Magnified XPS wide scan spectra, ranging 400 to 700 eV, of the Ta-alloyed specimens after immersed in sulfuric acid for 24 hours at 70 °C

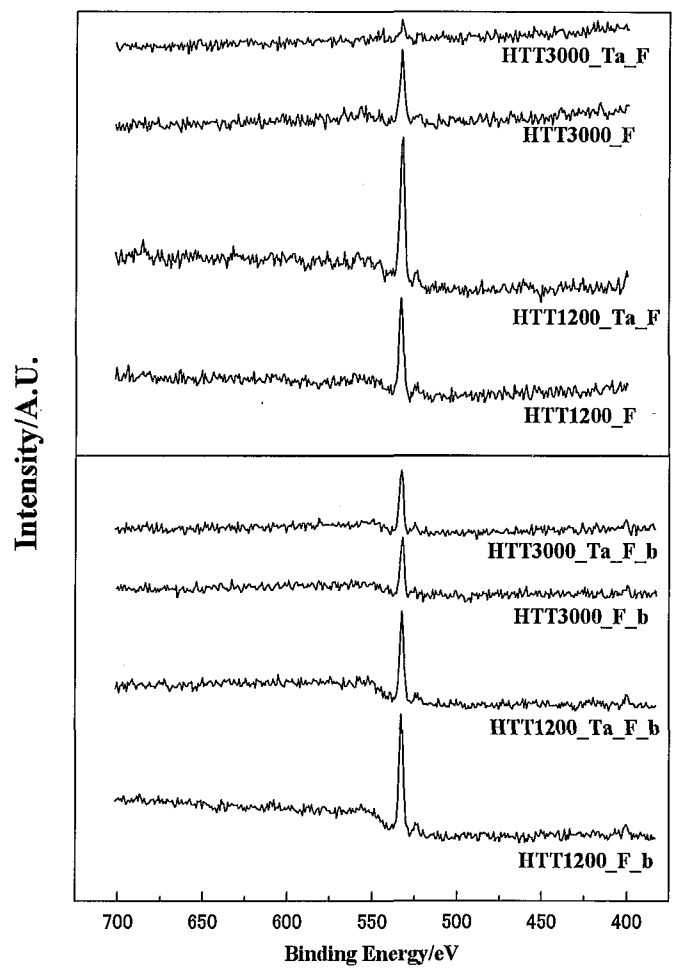


Fig.5-13 Magnified XPS wide scan spectra, ranging 400 to 700 eV, of the Ta-alloyed specimens after immersed in hydrofluoric acid for 24 hours at 70 °C

Table5-1 Notation for the wet-oxidized specimens

Heat-treatment temperature (°C)		Pristine	Immersed in distillate water	Immersed in nitric acid	
					Ar-bubbled
1200	Neat	HTT1200	HTT1200_W	HTT1200_N	HTT1200_N_b
	Ta-alloyed	HTT1200_Ta	HTT1200_Ta_W	HTT1200_Ta_N	HTT1200_Ta_N_b
3000	Neat	HTT3000	HTT3000_W	HTT3000_N	HTT3000_N_b
	Ta-alloyed	HTT3000_Ta	HTT3000_Ta_W	HTT3000_Ta_N	HTT3000_Ta_N_b
Heat-treatment temperature (°C)		Immersed in sulfuric acid		Immersed in hydrofluoric acid	
			Ar-bubbled		Ar-bubbled
1200	Neat	HTT1200_S	HTT1200_S_b	HTT1200_F	HTT1200_F_b
	Ta-alloyed	HTT1200_Ta_S	HTT1200_Ta_S_b	HTT1200_Ta_F	HTT1200_Ta_F_b
3000	Neat	HTT3000_S	HTT3000_S_b	HTT3000_F	HTT3000_F_b
	Ta-alloyed	HTT3000_Ta_S	HTT3000_Ta_S_b	HTT3000_Ta_F	HTT3000_Ta_F_b

Table5-2 Relative weight change ratios of the wet-oxidized specimens

	_W	_N	_N_b	_S	_S_b	_F	_F_b
HTT1200	99.0 <sub>4</sub>	99.6 <sub>4</sub>	100.8 <sub>0</sub>	99.3 <sub>7</sub>	101.4 <sub>0</sub>	99.4 <sub>5</sub>	99.7 <sub>2</sub>
HTT1200_Ta	99.5 <sub>5</sub>	99.9 <sub>6</sub>	100.7 <sub>0</sub>	99.9 <sub>1</sub>	100.4 <sub>7</sub>	99.1 <sub>3</sub>	99.6 <sub>5</sub>
HTT3000	99.9 <sub>9</sub>	99.8 <sub>4</sub>	100.0 <sub>0</sub>	99.8 <sub>7</sub>	100.0 <sub>7</sub>	99.9 <sub>7</sub>	99.9 <sub>7</sub>
HTT3000_Ta	100.0 <sub>0</sub>	100.0 <sub>0</sub>	100.0 <sub>3</sub>	99.9 <sub>5</sub>	100.1 <sub>7</sub>	100.0 <sub>0</sub>	100.0 <sub>3</sub>

Table5-2 O/C ratios of the wet-oxidized specimens

	Pristine	_W	_N	_N_b	_S	_S_b	_F	_F_b
HTT1200	0.04	0.11	0.07	0.08	0.07	0.21	0.08	0.10
HTT1200_Ta	0.12	0.18	0.10	0.10	0.09	0.20	0.12	0.08
HTT3000	0.01	0.06	0.02	0.03	0.03	0.16	0.05	0.05
HTT3000_Ta	0.01	0.07	0.03	0.04	0.03	0.15	0.03	0.05

Table 5-4 The percentages of oxygen-contained functional groups of the specimens before and after immersed in distilled water

Pristine			
	C-O	C=O	C(=O)O
HTT1200	87.2	0.4	12.4
HTT1200_Ta	51.9	0.0	48.1
HTT3000	86.7	0.0	13.3
HTT3000_Ta	82.9	2.6	14.5
Immersed in distilled water at 70 °C for 24h			
	C-O	C=O	C(=O)O
HTT1200_W	65.8	0.0	34.2
HTT1200_Ta_W	91.7	0.0	8.4
HTT3000_W	77.3	0.0	22.7
HTT3000_Ta_W	83.0	0.0	17.0

Table 5-5 The percentages of oxygen-contained functional groups of the specimens after immersed in nitric acid

Immersed in nitric acid at 70 °C for 24h			
	C-O	C=O	C(=O)O
HTT1200_N	61.3	38.2	0.5
HTT1200_Ta_N	92.2	0.0	7.8
HTT3000_N	93.3	0.0	6.7
HTT3000_Ta_N	93.7	0.0	6.3

Immersed in Ar-bubbled nitric acid at 70 °C for 24h			
	C-O	C=O	C(=O)O
HTT1200_N_b	96.7	0.0	3.3
HTT1200_Ta_N_b	97.8	0.0	2.2
HTT3000_N_b	96.9	0.0	3.1
HTT3000_Ta_N_b	99.1	0.0	0.9

Table 5-6 The percentages of oxygen-contained functional groups of the specimens after immersed in sulfuric acid

Immersed in sulfuric acid at 70 °C for 24h

	C-O	C=O	C(=O)O
HTT1200_S	95.2	1.1	3.7
HTT1200_Ta_S	98.8	1.0	0.3
HTT3000_S	96.1	0.0	3.9
HTT3000_Ta_S	59.9	0.0	40.1

Immersed in Ar-bubbled sulfuric acid at 70 °C for 24h

	C-O	C=O	C(=O)O
HTT1200_S_b	98.2	0.0	1.8
HTT1200_Ta_S_b	96.2	0.0	3.8
HTT3000_S_b	79.2	0.0	20.8
HTT3000_Ta_S_b	87.3	0.0	12.7

Table 5-7 The percentages of oxygen-contained functional groups of the specimens after immersed in hydrofluoric acid

Immersed in hydrofluoric acid at 70 °C for 24h

	C-O	C=O	C(=O)O
HTT1200_F	93.5	0.0	6.5
HTT1200_Ta_F	91.1	0.0	8.9
HTT3000_F	79.7	0.0	20.3
HTT3000_Ta_F	78.7	2.5	18.8

Immersed in Ar-bubbled hydrofluoric acid at 70 °C for 24h

	C-O	C=O	C(=O)O
HTT1200_F_b	84.3	0.0	15.7
HTT1200_Ta_F_b	99.9	0.0	0.1
HTT3000_F_b	100.0	0.0	0.0
HTT3000_Ta_F_b	76.5	0.0	23.5

Table 5-8 The relative amounts of functional groups to carbon of the specimens before and after immersed in distilled water

Pristine				
	O/C ratio	(Functional group)/C ratio		
		C-O	C=O	C(=O)O
HTT1200	0.04	0.03 <sub>5</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.00 <sub>5</sub>
HTT1200_Ta	0.12	0.06 <sub>2</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.05 <sub>8</sub>
HTT3000	0.01	0.01 <sub>9</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.00 <sub>1</sub>
HTT3000_Ta	0.01	0.00 <sub>8</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.00 <sub>1</sub>
Immersed in distilled water at 70 °C for 24h				
	O/C ratio	(Functional group)/C ratio		
		C-O	C=O	C(=O)O
HTT1200_W	0.11	0.07 <sub>2</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.03 <sub>8</sub>
HTT1200_Ta_W	0.18	0.16 <sub>5</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.01 <sub>5</sub>
HTT3000_W	0.06	0.04 <sub>6</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.01 <sub>4</sub>
HTT3000_Ta_W	0.07	0.05 <sub>8</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.01 <sub>2</sub>

Table 5-9 The relative amounts of functional groups to carbon of the specimens before and after immersed in nitric acid

Immersed in nitric acid at 70 °C for 24h

	O/C ratio	(Functional group)/C ratio		
		C-O	C=O	C(=O)O
HTT1200_N	0.07	0.04 <sub>3</sub>	0.02 <sub>7</sub>	0.00 <sub>0</sub>
HTT1200_Ta_N	0.10	0.09 <sub>2</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.00 <sub>8</sub>
HTT3000_N	0.02	0.01 <sub>8</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.00 <sub>1</sub>
HTT3000_Ta_N	0.03	0.02 <sub>8</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.00 <sub>2</sub>

Immersed in Ar-bubbled nitric acid at 70 °C for 24h

	O/C ratio	(Functional group)/C ratio		
		C-O	C=O	C(=O)O
HTT1200_N_b	0.08	0.07 <sub>7</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.00 <sub>3</sub>
HTT1200_Ta_N_b	0.10	0.09 <sub>8</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.00 <sub>2</sub>
HTT3000_N_b	0.03	0.02 <sub>9</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.00 <sub>1</sub>
HTT3000_Ta_N_b	0.04	0.04 <sub>0</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.00 <sub>0</sub>

Table 5-10 The relative amounts of functional groups to carbon of the specimens before and after immersed in sulfuric acid

Immersed in sulfuric acid at 70 °C for 24h

	O/C ratio	(Functional group)/C ratio		
		C-O	C=O	C(=O)O
HTT1200_S	0.07	0.06 <sub>7</sub>	0.00 <sub>1</sub>	0.00 <sub>3</sub>
HTT1200_Ta_S	0.09	0.08 <sub>9</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.00 <sub>0</sub>
HTT3000_S	0.03	0.02 <sub>8</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.00 <sub>2</sub>
HTT3000_Ta_S	0.03	0.01 <sub>8</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.01 <sub>2</sub>

Immersed in Ar-bubbled sulfuric acid at 70 °C for 24h

	O/C ratio	(Functional group)/C ratio		
		C-O	C=O	C(=O)O
HTT1200_S_b	0.21	0.20 <sub>6</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.00 <sub>4</sub>
HTT1200_Ta_S_b	0.20	0.19 <sub>2</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.00 <sub>8</sub>
HTT3000_S_b	0.16	0.12 <sub>7</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.03 <sub>3</sub>
HTT3000_Ta_S_b	0.15	0.13 <sub>1</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.01 <sub>9</sub>

Table 5-11 The relative amounts of functional groups to carbon of the specimens before and after immersed in hydrofluoric acid

Immersed in hydrofluoric acid at 70 °C for 24h

	O/C ratio	(Functional group)/C ratio		
		C-O	C=O	C(=O)O
HTT1200_F	0.08	0.07 <sub>5</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.00 <sub>5</sub>
HTT1200_Ta_F	0.12	0.10 <sub>9</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.01 <sub>1</sub>
HTT3000_F	0.05	0.02 <sub>9</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.02 <sub>1</sub>
HTT3000_Ta_F	0.02	0.01 <sub>6</sub>	0.00 <sub>1</sub>	0.00 <sub>4</sub>

Immersed in Ar-bubbled hydrofluoric acid at 70 °C for 24h

	O/C ratio	(Functional group)/C ratio		
		C-O	C=O	C(=O)O
HTT1200_F_b	0.10	0.08 <sub>4</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.01 <sub>6</sub>
HTT1200_Ta_F_b	0.08	0.08 <sub>0</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.00 <sub>0</sub>
HTT3000_F_b	0.05	0.05 <sub>0</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.00 <sub>0</sub>
HTT3000_Ta_F_b	0.05	0.03 <sub>8</sub>	0.00 <sub>0</sub>	0.01 <sub>2</sub>

Table5-12 The ratios of the heights of inelastic scattering peak to O1s peak ratios of the wet-oxidized

	Pristine	_W	_N	_S	_F			
			_b	_b	_b			
HTT1200	0.21	0.12	0.36	0.26	0.26	0.27	0.14	0.21
HTT1200_Ta	0.29	0.1	0.17	0.21	0.15	0.25	0.2	0.23
HTT3000	-	0.11	0.14	0.21	0.11	0.21	0.18	0.22
HTT3000_Ta	-	0.05	0.16	0.18	0.16	0.25	0.08	0.21

## 第6章 総括

### 6-1 本研究の総括

本論文では、炭素前駆体へ異種元素を添加することで得られる炭素前駆体あるいは炭素自体の形状や組織あるいは特性を生かした高機能付与を目的として、その細孔・組織制御および耐酸化特性に関して次の3項目について検討した。

1) ヨウ素処理による木材炭の細孔・組織制御とその改質挙動、2) フラン樹脂炭の乾式および湿式酸化、3) Taを添加したフラン樹脂炭の酸化を単味のそれと比較することによるTa添加の耐酸化効果。本論文は6章から構成されており、各章は以下のように総括された。

第1章「序論」では、炭素材料の炭素化とその過程の微細組織制御および酸化反応・耐酸化特性付与について、既往の研究をまとめ、その問題点を指摘した。さらに、X線光電子分光法(XPS: X-ray photoelectron spectroscopy)を概説し、新しい分析法としての非弾性散乱と深さ方向の関係についてまとめた。以上を踏まえ、本研究の背景および目的を明確にした。

第2章「ヨウ素処理による木材の微細組織制御」では、ピッチなどの不融化に利用されるヨウ素処理を応用し、前駆体である木材(クヌギとスギ)から簡便な手法で細孔量・比表面積の大きな木材炭を作製することを目的に、ヨウ素処理による木材炭の細孔・組織制御を検討した。また、それら改質機構を木質成分ポリマー(リグニン、アミロース、セルロース)より考察した。

ヨウ素処理を施し炭素化することで、炭素収率が向上し、比表面積およびマイクロ細孔容量が大きく増加するとともに細孔分布がよりシャープな木材炭を得ることができた。さらに、110°C乾燥とヨウ素処理という簡便な手法で、前駆体木材の組織を活かした炭素化が可能なことを走査電子顕微鏡観察から明らかにした。一方、木質成分ポリマーもヨウ素処理により、炭素収率が向上し、比表面積およびマイクロ細孔容量が増加した。特に、リグニンでその増加が顕著であった。ヨウ素処理することで、熱分解に伴う $\text{CH}_3\text{I}$ および $\text{HI}$ の発生量比やその発生量が極大を示す温度が、ヨウ素処理した木材のそれらと一致した。これらのことは、ヨウ素処理が木材の細孔・組織制御に有効に作用する主成分がリグ

ニンであることを示している。

第 3 章「フラン樹脂炭単味の乾式酸化挙動の解析」では、フラン樹脂炭の酸化挙動に関する知見を得ることを目的に、1200～3000 °C で処理したフラン樹脂炭の空気による乾式酸化挙動を詳細に検討した。

乾式酸化では、500 °C において、2000～3000 °C で処理した試料は 1200～1500 °C で熱処理した試料と比較して、重量減少量が劇的に低下した。熱処理温度が高いほど酸化されにくく、熱処理温度 1500 °C と 2000 °C とで酸化挙動に顕著な差違が生じた。1200～1500 °C で処理した試料では、表面だけでなく内部にも多くの酸素が残存しており、これが耐酸化性の低下に関係していると考察した。以上の結果より、フラン樹脂炭に代表されるガラス状炭素において、酸化を抑制するためには表面だけでなく内部の酸素も取り去る必要があり、そのためには 2000 °C 程度の処理が必要なことを明らかにした。

第 4 章「Ta 添加によるフラン樹脂炭の乾式酸化抑制効果」では、前駆体へ 0.5mass% の Ta を添加した Ta 添加フラン樹脂炭の乾式酸化挙動を検討し、フラン樹脂炭単味のそれと比較して、Ta 添加によるフラン樹脂炭の耐酸化機能付与について検討した。

500 °C 乾式酸化では、Ta を添加し 1200 °C で処理したフラン樹脂炭は 1200 °C で処理したフラン樹脂炭単味と比較して、保持直後の酸化速度が速い。しかしながら、保持時間の経過とともに酸化速度が低下し、5 時間後からは単味のそれよりも遅くなった。1200 °C 処理 Ta 添加フラン樹脂炭の酸化前の表面および内部の酸素の相対量 (O1s/C1s) は 1200 °C で炭素化したフラン樹脂炭単味のそれと比較して大きく、そのことが酸化初期で酸化速度が速くなった要因であると考えられた。2000 °C 以上の温度で処理された試料では、500 °C 乾式酸化での減量が少なく Ta 添加フラン樹脂炭とフラン樹脂炭単味とでは明確な差違は認められなかった。しかしながら、700 °C 乾式酸化では、Ta 添加フラン樹脂炭の重量減少が、単味のそれよりも明らかに小さく、酸化速度も遅くなった。また、Ta 添加フラン樹脂炭は、XPS 計測における非弾性散乱より内部に侵入する酸素が少ないこと、ピークシフトより正孔帯の増大(電子の不足)のためにフェルミ準位が

下がることが示唆された。以上の結果を踏まえて、Ta 添加によるフラン樹脂炭の耐酸化機能付与は、正孔帯の増大(電子の不足)による酸素の吸着のし難さ、ならびにこれらに伴う内部に進入する酸素の減少が要因となっていると考察した。

第5章「フラン樹脂炭の湿式酸化挙動に及ぼす Ta 添加の効果」では湿式酸化における溶存酸素の影響と Ta 添加の効果に対して検討した。湿式酸化において、熱処理温度が高いフラン樹脂炭ほど重量減少が小さかった。蒸留水で処理した試料の方が酸水溶液で処理した試料よりも重量減少が大きくなった。また、Ar バブリングした酸で処理することにより重量減少が生じなかった。つまり、酸水溶液中の溶存酸素が酸化による減量に影響を与えていることが示唆された。重量減少が観察されている段階である、蒸留水、硝酸および硫酸で処理した場合、Ta を添加した試料の方が単味のそれらと比較して重量減少が小さくなった。表面には初期の酸素の相対量に関わらず、湿式酸化の中間生成物として、炭素-酸素単結合を持つ官能基が大幅に増加し、主要な官能基となった。一方で、単味の試料では C(=O)O 基の割合も大きくなった。これが単味と Ta 添加試料の重量減少に差異が生じた原因の一つであると推測される。また、内部に酸素が分布していない状態でも、酸処理することにより内部に酸素が分布した。

第6章「総括」では、本論文を総括するとともに、今後の検討課題について述べた。

## 6-2 今後の研究課題

近年、様々な組織・形状や高機能特性をもった炭素材料が注目・開発されている。これら炭素材料の更なる高機能性付与を目的として本研究は進められた。そこで、本研究を踏まえた上での今後の研究課題を以下に示す。

木材炭について、分析方法として様々な気体に対する吸着能や特性を検討することは、分子ふるいなど環境・エネルギー材料として発展していくためには必要であると考えられる。今回は組織を調べたが、ヨウ素処理による原子・分子構造の変化のような構造を検討することは、炭素化挙動を理解する上で重要

であると考えられる。評価材料として木材を利用することは大変有意義であるが、ヨウ素処理をピッチや木材だけに留めておくのではなく、他の天然由来材料や様々な前処理を行った有機物について検討することは興味深い。その上で、実用化に向けた研究を行うことが望まれる。

フラン樹脂炭について、本研究では単味や前駆体に Ta を添加したフラン樹脂炭を使用した。Ta の添加方法も材料固体に直接、表面のみにイオンスパッタする方法も考えられる。分析方法として、昇温脱離法により酸化時に発生する気体を測定することにより、表面の含酸素官能基の安定性と脱離過程に対する知見が得ることができると考えられる。また、二次イオン質量分析(SIMS: Secondary ion mass spectrometry)や高分解能透過型電子顕微鏡(HR-TEM: High resolution transmission electron microscope)を使用して分析することにより、過去に得られなかった微細組織の情報を得られると考えられる。酸化の方法であるが、水蒸気や腐食性気体などによる乾式酸化・腐食や塩基および有機系腐食性溶液などによる湿式酸化・腐食など未だ検討されていないものも多く、工業的に使用する上で検討する必要があると考えられる。

炭素材料に対する XPS による解析について、従来は表面酸素や含酸素官能基の相対量を求めるだけの分析に留まっていた。X 線光電子分光法(XPS: X-ray photoelectron spectroscopy)の利点を十分生かし、本研究で使用した深さ方向の解析を様々な炭素材料に適用することは可能である。その前提として、炭素材料に対する XPS 解析の規格化・標準化も行う必要があると考えられる。例えば、深さ方向の解析の規格化・標準化だけでなく、芳香環と C1s スペクトルの出現挙動を踏まえて、黒鉛層の発達と C1s スペクトルのピーク形状などを標準化できれば、表面のナノスケールでの黒鉛層の発達を解析する手法が確立できる可能性もある。

## 発表論文

### 1 本研究に関する発表論文

#### 第2章

[1] **K. Nakamura**, Y. Tanabe, Y. Nagakura, T. Nishizawa, K. Fukuyama and E. Yasuda, “Improvement of carbon yield and pore property of wood-derived carbon by introducing iodine into wood.”, *J. Mater. Res.*, will be submitted.

#### 第3章・第4章

[2] **K. Nakamura**, Y. Tanabe, N. Suzuki, M. Kakihana, M. Fukushima, Y. Teranishi, L. Lanticse and E. Yasuda, “Analysis of oxidation behavior under dry air of neat and Ta-alloyed furan-resin-derived carbons heat-treated at 3000 °C.”, *Surf. Interface Anal.*, **37**[13] (2005) 1137-1142.

#### 第5章

[3] **K. Nakamura**, Y. Tanabe and E. Yasuda, “ Analysis of the oxidation behavior of neat and Ta-alloyed glass-like carbons heat-treated at 1200 and 3000 °C by nitric, sulfuric and hydrofluoric acid.”, *J. Alloys. Comp.*, in press.

### 2 その他の発表論文

[1] Y. Teranishi, T. Kobayashi, E. Yasuda, M. Iwaki, M. Kakihana, M. Fukushima, **K. Nakamura** and Y. Tanabe, “ Radiation damages and bubble formation of ion implanted furan-resin-derived carbon” *Surface and Coatings Technology*, **196** (2005) 216-220.

[2] M. Fukushima, E. Yasuda, Y. Teranishi, **K. Nakamura** and Y. Tanabe, “ Raman characterization of oxidation behavior of free carbon in silicon oxycarbide ceramics.”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **112**[11] (2004) 612-614.

[3] M. Fukushima, E. Yasuda, Y. Nakamura, Y. Teranishi, **K. Nakamura** and Y. Tanabe, “ Oxidation behavior of free carbon and silicon oxycarbide in Si-Ta-C-O ceramic.”, *J. Ceram. Soc. Jpn. Supplement 112-1, PacRim5 Special Issue*, **112**[5] (2004) S1531-S1534.

[4] Y. Teranishi, E. Yasuda, T. Kobayashi, M. Kakihana, M. Fukushima, **K. Nakamura** and Y. Tanabe, “ Appearance surface wrinkles with heat treatment of ion implanted polyimide films.”, *J. Ceram. Soc. Jpn. Supplement 112-1, PacRim5 Special Issue*,

112[5] (2004) S1535-S1538.

### 3 その他の大学・研究所紀要

[1] K. Nakamura, M. Yashima, K. Ohyama and Y. Yamaguchi, “ Study of structural change of boron carbide by high-temperature neutron diffraction.”, *Active Report on Neutron Scattering Research*, **8**, 78-79 (2001).

### 特許

田邊靖博, 安田榮一, 中村和正, 長倉裕規, 西澤節「木材炭の製造法」2005-0245,  
特許出願中

### 学会発表

#### 1 本研究に関する学会発表

[1] 長倉裕規, 中村和正, 畠山義清, 西川恵子, 福山勝也, 西澤節, 安田榮一, 田邊靖博「木材組織を利用した活性炭の創製」第32回炭素材料学会年会, 長野, 2005, 12.

[2] 中村和正, 田邊靖博, 鈴木昇, 安田榮一「XPSによる酸化処理したガラス状炭素の表面近傍の構造解析」日本セラミックス協会第18回秋季シンポジウム, 大阪, 2005, 9.

[3] 長倉裕規, 田邊靖博, 中村和正, 畠山義清, 西川恵子, 福山勝也, 西澤節, 安田榮一「木材組織を利用した活性炭の創製」学振117委員会第274本委員会, 横浜, 2003, 7.

[4] 中村和正, 田邊靖博, 垣花真人, 鈴木昇, 安田榮一「1000~3000°Cで処理したフラン樹脂炭の500°Cでの空気による酸化挙動と構造変化の解析」第30回炭素材料学会年会, 千葉, 2003, 12.

[5] 中村和正, 田邊靖博, 垣花真人, 鈴木昇, 安田榮一「1000~3000°Cで処理したフラン樹脂炭の500°Cでの空気による酸化挙動と構造変化の解析」学振117委員会第267本委員会, 横浜, 2003, 9.

## 2 本研究に関する企業・大学・研究所報告会

- [1] 長倉裕規, 田邊靖博, 中村和正, 西澤節, 安田榮一「ヨウ素不融化による木材炭の細孔制御の可能性」センター教員ならびに共同利用研究合同報告会, 東京工業大学 応用セラミックス研究所 構造デザイン研究センター, 横浜, 2005, 3.
- [2] 長倉裕規, 田邊靖博, 中村和正, 西澤節, 畑俊充, 安田榮一「木質バイオマスに対するヨウ素不融化の効果」富士裾野 21 世紀フォーラム, 静岡, 2005, 1.

## 3 その他の学会発表

- [1] Y. Hatakeyama, H. Yoshikawa, K. Nishikawa, K. Fukuyama, Y. Nagakura, **K. Nakamura**, Y. Tanabe and T. Nishizawa, “Preparation of nano-structure carbon derived from aergels by supercritical drying.”, CARBON2005, KOREA, 2005, 7.
- [2] 畠山義清, 吉川秀隆, 西川恵子, 福山勝也, 長倉裕規, 中村和正, 田邊靖博, 西澤節「エアロゲルを原料とするナノカーボンの構造制御」日本化学会第 85 春季大会, 神奈川, 2005, 3.
- [3] 畠山義清, 吉川秀隆, 西川恵子, 福山勝也, 長倉裕規, 中村和正, 田邊靖博, 西澤節「エアロゲルを原料とするナノストラクチャカーボン創製の試み II」第 31 回炭素材料学会年会, 高知, 2004, 12.
- [4] M. Fukushima, E. Yasuda, Y. Nakamura, Y. Teranishi, **K. Nakamura**, Y. Tanabe, “ Oxidation Behavior of Free Carbon and Si-C Bonds on Si-Ta-C-O Ceramic.”, PacRim5, Nagoya, JAPAN, 2004, 9.
- [5] Y. Teranishi, E. Yasuda, T. Kobayashi, M. Kakihana, M. Fukushima, **K. Nakamura** and Y. Tanabe, “ Appearance surface wrinkles with heat treatment of ion implanted polyimide films.”, PacRim5, Nagoya, JAPAN, 2004, 9.
- [6] 中村和正, 八島正知, アリローション, 大山研司, 山口泰男「炭化ホウ素の結晶構造変化」日本金属学会 2002 年春期大会 (第 130 回), 東京, 2002, 3.
- [7] 酒井篤士, 八島正知, 神山崇, 及川健一, 中村和正, アリローション, 森瑞樹, 山口泰男, 大山研司「中性子粉末回折によるリン酸三カルシウムの結晶構造解析」日本金属学会 2002 年春期大会 (第 130 回), 東京, 2002, 3.
- [8] 八島正知, 森瑞樹, アリローション, 神山崇, 及川健一, 田中雅彦, 中村和正, 酒井篤士「ランタンチタン酸塩ペロブスカイトの結晶構造変化」日本金属

学会 2002 年春期大会 (第 130 回), 東京, 2002, 3.

[9] 酒井篤士, 八島正知, 中村和正, 森瑞樹, アリローション, 山口泰男, 大山研司「リン酸三カルシウムの結晶構造変化」日本セラミックス協会 2002 年度年会, 大阪, 2002, 3.

[10] 森瑞樹, 八島正知, アリローション, 中村和正, 酒井篤士, 田中雅彦, 森丈晴, 佐々木聡, 吉岡秀樹「放射光 X 線粉末回折による  $\text{La}_{0.70}\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{0.10}\text{O}_3$  における斜方-正方相転移の研究」日本セラミックス協会 2002 年度年会, 大阪, 2002, 3.

[11] 中村和正, 八島正知, アリローション, 山口泰男, 大山研司「高温中性子回折による炭化ホウ素の構造変化のその場観察」日本結晶学会 2001 年度年会, 名古屋, 2001, 10.

[12] 酒井篤士, 八島正知, 中村和正, 森瑞樹, アリローション, 山口泰男, 大山研司「1800K で生じるリン酸三カルシウムの相転移のその場観察」日本結晶学会年会 2001 年度年会, 名古屋, 2001, 10.

[13] 森瑞樹, 八島正知, アリローション, 田中雅彦, 森丈晴, 吉岡秀樹, 佐々木聡, 中村和正, 酒井篤士「放射光 X 線粉末回折による  $\text{La}_{0.633}\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{0.10}\text{O}_3$  における斜方-正方相転移のその場観察」日本結晶学会平成 13 年度年会, 名古屋, 2001, 10.

[14] 八島正知, 鄭旭光, 山田浩志, アリローション, 中村和正, 酒井篤士, 森瑞樹「300K~1100K の高温での中性子粉末回折測定による  $\text{CuO}$  の構造変化の研究」日本結晶学会 2001 年度年会, 名古屋, 2001, 10.

[15] 中村和正, 八島正知, 大山研司, 山口泰男「高温中性子回折による構造変化のその場観察(2)炭化ホウ素」日本金属学会 2001 年春期大会 (第 128 回), 千葉, 2001, 3.

## 謝辞

本研究は、東京工業大学 応用セラミックス研究所 教授 安田榮一先生、助教授 田邊靖博先生の御指導の下、平成 14 年 4 月から平成 17 年 12 月まで、行われたものであり、先生方の終始多大なる御指導と御鞭撻に感謝を込めて厚く御礼申し上げます。

本論文の作成にあたり、御助言と御指導を頂きました東京工業大学 応用セラミックス研究所 教授 吉村昌弘先生、同研究所 講師 赤津隆先生、講師 松本祐司先生に厚く御礼申し上げます。

宇都宮大学 工学研究科 教授 鈴木昇先生、和田貿易 西澤節博士には、研究実施における御指導ならびに御助力を頂きました。厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、東京工業大学 理工学研究科 助教授 矢野哲司先生、同研究科 助手 亀島欣一博士、同大学 応用セラミックス研究所 教授 吉村昌弘先生、阿竹徹先生、若井史博先生、元同研究所 助教授(現 東北大学 多元物質科学研究所 教授) 垣花真人先生、同研究所 客員助教授 (現 産業総合研究所) 北英紀先生、同研究所 特任講師 渡邊友亮先生、同研究所 吉田道之博士、元同研究所 藤原武博士、藤野孝洋博士、寺西亮博士、多田大博士、佐藤泰史博士、荒木俊一博士、日吉英司博士、吉岡浩太郎博士、藤岡由香里博士、Petrykin Valery 博士、Johannes Franti 博士、同研究所 技官 須田勝美氏、首都大学東京 都市教養学部 準教授 小林訓史先生、明治学院大学 教養教育センター 福山勝也博士、千葉大学 自然科学研究科 教授 西川恵子先生、同研究科 畠山義清氏、関西大学 工学部 教授 小田廣和先生、同学部 曾根徳晃氏、京都大学 生存圏研究所 講師 畑俊充先生、武蔵工業大学 工学部 鏑木裕先生、Sardar Patel 大学 材料科学科 教授 Lalit Mohan Manocha 先生には研究実施における試料および実験設備の提供ならびに御指導および御助言を頂きました。御礼申し上げます。

石井元氏、石山修氏を始めとする東京工業大学 応用セラミックス研究所 実験工場の皆様には、各種試料加工等で御指導を頂きました。御礼申し上げます。

東京工業大学 応用セラミックス研究所 安田・田邊研究室の長倉裕規氏およびOBの福島学博士、寺西義一博士、Leslie Joy G Lanticse 氏、紺野尚史氏には、実験の実施や御助言だけでなく、公私にわたり大変お世話になりました。厚く

御礼申し上げます。

東京工業大学 応用セラミックス研究所 安田・田邊研究室の平井尚氏、大宮裕美氏、干川康人氏、前田亨氏、宮本壮氏、上田朗啓氏、榎並尚志氏、角大詩氏、高橋昂平氏、布袋田暢行氏、OB・OGの上野俊吉博士、Emmanuel Bourelle博士、星和人博士、宮嶋尚哉博士、大越将洋博士、高田智司博士、松井啓太郎博士、Ashish Warriar博士、栄守ハン氏、石橋学氏、右田秀和氏、中西真氏、青木基和氏、竹内幹人氏、吉村拓也氏、田中文彦氏、増田優子氏、宮沢昌邦氏、渡邊智之氏、清水政夫氏、林田充史氏、川端隼仁氏、齋藤記一氏、間瀬由章氏には研究や研究生活への御協力を頂きました。御礼申し上げます。

研究を陰ながら支えて下さいました秘書の木村三千代氏、遠藤美智子氏、丸井桂子氏、白石千晶氏、事務職員の加藤幸子氏、小田香織氏には大変お世話になりました。御礼申し上げます。

東京工業大学 応用セラミックス研究所 若井・赤津研究室、吉村研究室、垣花研究室、同大学 総合理工学研究科 八島研究室の皆様およびOB・OGの方々には、公私にわたり大変お世話になりました。御礼申し上げます。

元 中央大学 理工学部 応用化学科 教授 (東京大学 名誉教授) 高橋洋一先生、同学科 技術員 (現 東京工芸大学 工学部 講師) 松本里香先生、同学科 博士研究員 (現 産業総合研究所) 棚池修博士には、研究のみならず進学など公私にわたり大変お世話になりました。厚く御礼申し上げます。同学科 旧高橋研究室のOB・OGの方々には公私にわたり大変お世話になりました。御礼申し上げます。

他にも様々な方に公私にわたりお世話になりました。御礼申し上げます。

最後に、大学院に進学させて頂き、研究生活のみならず、全てにおいて私を支えて下さいました、家族、特に両親に対し深く感謝いたします。

以上、この場をお借りして手厚く御指導、御鞭撻、御協力頂いた皆様に深く感謝の意を表します。ありがとうございました。

平成 17 年 (2005 年) 12 月 31 日

中村 和正