硝酸処理黒鉛繊維の生成とその電気的特性

正員 遠藤 守信 (信州大)

非会員 森 健人 (信州大)

正員 小山 恒夫 (信州大)

非会員 稲垣 道夫 (名古屋大)

1. ま え が き

黒鉛は炭素原子の共有結合からなる巨大な炭素六角網平面が van der Waals 力によって相互に $A \cdot B \cdot A \cdot B \cdots$ 形の規則性をもって積層した層状構造を形成している。この黒鉛の炭素網平面間にアルカリ金属、臭素、金属のハロゲン化物、硝酸、硫酸などの反応物質が侵入して、炭素網平面の構造はそのまま保存された、いわゆる黒鉛層間化合物が形成されることはよく知られている⁽¹⁾⁽²⁾。古くから多種類の黒鉛層間化合物が報告されているが、最近、それらの基礎、応用両分野にわたる研究が活発となっている。例えば、黒鉛層間化合物の導電率は母体黒鉛材料の4~13倍にも増大し⁽³⁾、また、ある種のアルカリ金属との化合物は超電導性を示すとの報告もあり⁽⁴⁾、半金属の黒鉛から一種の合成金属が得られると言えよう⁽⁵⁾。そのほか、黒鉛層間化合物について電池作用、水素吸収作用、触媒効果の存在なども明らかにされ、電気材料的見地からも興味が高まっている⁽¹⁾。

かかる黒鉛層間化合物の形成は母体黒鉛材料の結晶構造、すなわち、炭素六角網平面の三次元的積層の度合い(黒鉛化度)、個々の網平面の大きさおよびその完全性と密接に関係しており、一般に発達した層構造を有する高結晶性黒鉛材料において化合物が良好に形成される。これらの黒鉛層間化合物の多くは、反応物質

の蒸気圧と平衡関係を保っており、従って大気中では不安定である。すなわち、反応物質を放出したり吸湿、酸化して分解する性質があり、これはその実際応用を制限している。

ところで、炭素あるいは黒鉛繊維は軽量で機械的強度に優れ、また良好な導電性を示す高性能材料として知られ⁽⁵⁾⁽⁶⁾、金属、プラスチック、炭素材料との複合材料は宇宙航空技術の分野を中心に電気、電子材料の分野でも実用されるようになり⁽⁵⁾⁽⁷⁾、その応用法もますます拡大されつつある。これら炭素あるいは黒鉛繊維は一般にポリアクリロニトリル(PAN)、レーヨン、ピッチなどの有機原料繊維を炭化黒鉛化処理して製造され、一般に2,500℃以下で熱処理したものを炭素繊維、2,500~3,000℃で加熱処理したものを黒鉛繊維と称し、黒鉛繊維はより高い結晶性を有している。しかし、このような黒鉛繊維でも発達した炭素網平面から成る三次元的黒鉛構造の形成は極めて局部的であり、結晶学的には炭素に類別されるものである⁽⁵⁾⁽⁶⁾。Hérinckx氏らはこのような黒鉛繊維をカリウム(K)蒸気と反応させることによって層間化合物繊維の生成を試み、その導電率が著しく増加することを見いだした⁽⁸⁾⁽⁹⁾。しかし、この化合物繊維も薄片状黒鉛から得た化合物と同じく大気中で分解し、また原料黒鉛繊維自体の構造の複雑さや結晶性の低さの問題もあって、その構造や諸物性は明らかとはされなかった。

一方、著者らはかねてよりベンゼン(C_6H_6)と水素の混合ガスを1,100℃付近で熱分解して、適切な基板上に形成される気相成長炭素繊維(Vapour-Grown Carbon Fiber)の成長機構および電気、電子的物性などに関する一連の研究を行なっている^{(10)~(13)}。この炭素繊維は発生の時点からすでに繊維状に発達するもので、前述の有機繊維の熱処理によって製造された一般

Preparation and Electrical Properties of Graphite Fiber Nitrate. By Morinobu Endo, Member, Taketo Mori, Non-member, Tsuneo Koyama, Member (Faculty of Engineering, Shinshu University) & Michio Inagaki, Non-member (Faculty of Engineering, Nagoya University).

遠藤守信: 正員, 信州大学工学部講師

森 健人: 非会員, 信州大学大学院工学研究科修士課程(現在, 日立製作所)

小山恒夫: 正員, 信州大学工学部教授

稲垣道夫: 非会員, 名古屋大学工学部(現在, 豊橋技術科学大学教授)

の炭素繊維とはその構造が非常に異なっている。特に気相成長炭素繊維を 2,800~3,000°C で熱処理することにより、高結晶性を有する黒鉛繊維が得られる⁽¹²⁾⁽¹³⁾。これは構造、物性両面から真の黒鉛繊維と呼ぶるものであり、これまでに得られた繊維状黒鉛材料中で最も高い結晶性を有している⁽¹¹⁾⁽¹³⁾。よって、この黒鉛繊維は繊維状の黒鉛層間化合物を検討するうえで最適であり、それにより前述のように種々の電気材料の応用の可能性を有する新しい繊維材料の生成が期待できる。

本論文は高い導電率および機械的強度を有し、かつ大気中でも安定な繊維材料の形成を目的とし、気相成長炭素繊維を熱処理して得られた黒鉛繊維と硝酸との反応によって、一種の層間化合物である硝酸処理黒鉛繊維を作成し、その構造および電気的特性を中心に調べたものである。この硝酸処理黒鉛繊維は炭素繊維強化金属あるいはプラスチックに対して、より高い導電性を付与することが期待でき、一般の炭素繊維の応用上においても重要な知見を与えるものである。

2. 硝酸処理黒鉛繊維の作成法

硝酸処理黒鉛繊維は原試料黒鉛繊維を発煙硝酸中に浸漬し、しかる後大気中に取り出して水洗し、デシケータ中に保管して形成される。用いた原試料黒鉛繊維は、1,100°C で生成された気相成長炭素繊維を 3,000°C で 30 分間、Ar ふんい気中で熱処理して得られたもので、その直径は 15~50 μm である。この黒鉛繊維を 1~2 cm の長さに切断した後、20°C に保たれた発煙硝酸 (HNO_3 , 濃度 99%, 密度 1.52 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 中に浸漬した。

この黒鉛繊維は年輪状の層面構造を有しており、その硝酸化に伴う電気抵抗率の変化を知るために、繊維軸方向の電気抵抗率 ρ_t を硝酸中に浸漬している時間 t の関数として測定した。第 1 図に原試料黒鉛繊維の抵抗率 ρ_{orig} に対する相対値 $\rho_t/\rho_{\text{orig}}$ として示す。測定は 1 本の繊維試料に金線 (25 $\mu\text{m}\phi$) を密に巻き付けて硝酸に浸漬し、通常の四端子法によって行なった。試料電流は 1 mA であり、電圧変化をレコーダで記録した。後で述べるように硝酸化により繊維が膨張するため、電極の密着性は良好となり接触抵抗はほとんど問題にならなかった。黒鉛繊維を硝酸中に浸すと抵抗は急激に減少し、10 分後には原試料の 7% になる。その後の減少はゆるやかであり、24 時間後には 6.5% となり、ほとんど一定となる。この抵抗変化から、繊維表面付近より低抵抗領域が形成され、約 24 時間で試料全体が硝酸化されると推定される。すなわち、

第 1 図 原試料黒鉛繊維の抵抗率 ρ_{orig} に対する発煙硝酸中 (20°C) における黒鉛繊維の抵抗率 ρ_t の相対値と硝酸浸漬時間 t の関係
ならびに測定試料の形状

Fig. 1. Variation of electrical resistivity of graphite fiber by immersion into HNO_3 , (ρ_{orig} : original graphite fiber, ρ_t : in HNO_3).

黒鉛繊維を硝酸中に 24 時間浸漬することにより、硝酸で飽和された黒鉛繊維が得られる。原試料黒鉛繊維の抵抗率 (室温) ρ_{orig} は $8.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、硝酸中では繊維の直径は 10~15% 増加しており、その太さ増加を考慮すると、24 時間浸漬した繊維の抵抗率は硝酸中では $6.5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、Ni ($6.8 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$) や Co ($6.2 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$) などの金属に匹敵している。この値は繊維状黒鉛で達成された最小抵抗率である。Ubbelohde 氏は薄片状の理想黒鉛結晶と硝酸の反応によって 2 枚の黒鉛層面ごとに一層の硝酸層が存在する、いわゆる第二ステージの層間化合物が形成され、その室温抵抗率は $4.16 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ から $3.96 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ に減少することを見だしている⁽¹⁴⁾。本繊維の抵抗の減少率は理想結晶の場合とほぼ等しく、これは硝酸中では繊維内に第二ステージ層間化合物が形成されていることを示唆している。なお、濃度 61% の硝酸を用いた場合には黒鉛繊維の抵抗は変化せず、化合物の形成に対して硝酸濃度にしきい値⁽¹⁴⁾が存在することがわかった。

24 時間硝酸中に浸漬した繊維を取り出して蒸留水で洗浄し、シリカゲルを入れた乾燥容器中で保持した場合の硝酸化黒鉛繊維の抵抗率 ρ_{comp} の経時変化を原試料黒鉛繊維の値 ρ_{orig} に対する変化として第 2 図に示す。摘出後、繊維の抵抗は急増して硝酸中での値の約 2 倍になるものの、それでもなお ρ_{orig} の約 13% の抵抗率であり、その後は長期間にわたって極めて安定している。これは、硝酸中で形成された層間化合物が大気中でも完全に分解せず、反応物質の一部が依然として繊維内に滞留して黒鉛繊維硝酸層間化合物が形

第2図 原試料黒鉛繊維に対する硝酸処理黒鉛繊維の抵抗率の相対値 ($\rho_{\text{comp.}}/\rho_{\text{orig.}}$) の大気中における経時変化

Fig. 2. Resistivity change of graphite fiber nitrate ($\rho_{\text{comp.}}$) with time at room temperature in the air.

成されていることを示している。Ubbelohde氏は完全性の高い薄片状の理想黒鉛結晶を硝酸処理したのについて同様の測定をしているが⁽¹⁴⁾、その場合は時間の経過と共に直線的に抵抗が増加し、化合物の分解が続いているとみられる。これに比較して本繊維においては、抵抗の経時変化は少なく、長期間にわたって極めて安定していると言える。これは繊維が年輪状の層面構造を持つために、注入された反応物質が放出されにくく、長時間安定して存在するためと考えられる。なお、硝酸中の浸漬時間を変化させて生成した試料の抵抗経時変化は、浸漬時間の短い繊維ほどその増加率が多い。この理由として、繊維表面付近に注入された反応物質は時間と共に徐々に放出されるものの、長時間浸漬して繊維中心部まで注入された硝酸は長期間安定して滞留するためと思われる。以上の実験から、硝酸中に24時間浸漬後、水洗し、デシケータ中で48時間保持して得た繊維は安定な化合物繊維であることが知られ、以下かかる工程で形成した試料を硝酸処理黒鉛繊維(Graphite Fiber Nitrate)と称することとした。なお、この化合物の組成式は後述のように $\text{C}_m^+(\text{NO}_3)_n^-$ と予想される。以下で述べるように、硝酸処理によって繊維径は約10%増加する。その太さ増加を考慮した硝酸処理黒鉛繊維の抵抗率 $\rho_{\text{comp.}}$ を理想黒鉛結晶⁽¹⁴⁾および熱分解黒鉛⁽¹⁵⁾を原試料として作成した化合物と比較して第1表に示す。ここで得た硝酸処理黒鉛繊維の $\rho_{\text{comp.}}$ ($1.2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$) は Fe の値 ($0.97 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$) に匹敵し、これは大気中で安定な一種の合成金属繊維と言える。

3. 硝酸処理黒鉛繊維の構造

硝酸処理前後の試料の直径の測定から、硝酸処理黒

第1表 硝酸処理黒鉛繊維および他の黒鉛硝酸層間化合物の室温における電気抵抗率

Table 1. Electrical resistivities of graphite fiber nitrate and other graphite-nitrate intercalation compounds.

原試料	気相成長黒鉛繊維	理想黒鉛結晶 ⁽¹⁴⁾	熱分解黒鉛 ⁽¹⁵⁾
$\rho_{\text{orig.}}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	8.0×10^{-5}	4.16×10^{-5}	6.2×10^{-4}
$\rho_t(t=24 \text{ h})$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	6.5×10^{-5}	3.96×10^{-5}	—
$\rho_{\text{comp.}}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1.2×10^{-5}	7.21×10^{-5}	3.0×10^{-4}
$\rho_t(t=24 \text{ h})/\rho_{\text{orig.}}$ (%)	8.1	9.5	—
$\rho_{\text{comp.}}/\rho_{\text{orig.}}$ (%)	15.1	17.3	48.4

$\rho_{\text{orig.}}$: 原試料黒鉛繊維の抵抗率

$\rho_t(t=24 \text{ h})$: 硝酸中で24時間経過した場合の抵抗率

$\rho_{\text{comp.}}$: 硝酸処理黒鉛繊維の大気中における抵抗率

鉛繊維の直径は原料試料に比べて約10%増加し、その長さは変化しないことが知られた。硝酸処理黒鉛繊維の横断面の走査形電子顕微鏡像を第3図に示すが、年輪状の構造は原料試料と同様であり、硝酸処理によっても繊維形態が保持されていることが明らかである。

第4図に原料試料黒鉛繊維と硝酸処理黒鉛繊維のX線回折プロフィールを比較して示す。X線はNiフィルタで単色化した $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた。原料試料は $2\theta = 26.5^\circ$ ($d=3.35 \text{ \AA}$) に黒鉛の00.2回折線を持つが、硝酸処理繊維では黒鉛の00.2回折線のほかに新たに

第3図 硝酸処理黒鉛繊維の横断面の走査形電子顕微鏡写真

Fig. 3. Scanning electron micrograph of cross-section of a graphite fiber nitrate.

第4図 硝酸処理黒鉛繊維のX線回折パターン(粉末法)

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of pulverized sample of graphite fiber nitrate.

$2\theta=25.8^\circ$ ($d=3.46\text{\AA}$) および 29.0° ($d=3.08\text{\AA}$) に回折線が出現している。この原試料黒鉛繊維に認められない新しい回折線は、天然黒鉛から作成した黒鉛層間化合物において認められるものと良く類似しており⁽¹⁶⁾、その面間隔から c 軸方向の構造周期は約 $27.7\text{\AA}$ と計算された。従来の硝酸層間化合物の多くの結果から、硝酸がそう入された黒鉛層間隔は $7.84\text{\AA}$ に広げられると言われており⁽¹⁾⁽²⁾、それを考慮すると本試料中には 7 枚の黒鉛層面ごとに 1 枚の硝酸層が注入されたいわゆる第 7 ステージか、あるいはそれに近いステージの混合した層間化合物が形成されていると推定できる(後述の第 6 図参照)。また、硝酸処理黒鉛繊維中に黒鉛構造を持つ部分が存在することは、図示したように黒鉛の 00.6 および黒鉛網面の三次元的規則性を示す 11.2 回折線が観測されることから明らかである。しかし、それらの回折線がかなりブロードとなっていることから、硝酸処理によって黒鉛の層面構造は相当の損傷を受けたことが示唆される。

硝酸処理黒鉛繊維の赤外線吸収スペクトルを試料粉末と KBr の粉末を混合した定剤法によって測定した。この結果の一例を第 5 図に示す。 $1,400\sim 1,300\text{ cm}^{-1}$ に単一の強い吸収ピークが現われ、 NO_3^- イオンの存在が認められる。

硝酸処理によって繊維重量は約 5% 増加し、これは残留する NO_3^- イオン量に相当するとみられる。前述のように、明らかに構造の不均一性はあるが、それを無視して重量増加分から計算される全体としての炭素原子と硝酸イオンの比は 98 対 1 である。

以上の結果より、硝酸処理黒鉛繊維は硝酸中で形成された層間化合物が大气中に取り出された後、その一部が分解し、黒鉛成分と第 7 ステージの化合物成分に変化して形成されたことが知られる。そして、ここでは黒鉛層が外側の殻となって内部の化合物の分解を防いでいると考えられる。硝酸処理黒鉛繊維中の層間化合物および黒鉛成分の構造モデルは第 6 図のように表わされる。なお、Hishiyama 氏らが熱分解黒鉛を用いて生成した硝酸残留化合物は 3 枚の黒鉛層面ごとに 1 枚の硝酸層が存在する第 3 ステージの化合物であり⁽¹³⁾、またそこでは黒鉛成分も存在せず、本繊維の場合と著しく異なった構造である。更に、著者の一人(Inagaki) は天然黒鉛から作成した第 2 ステージの硝酸層間化合物を空气中で分解して、非常に特異な構造を持つ化合物を合成し、それが金属的な物性を持つことを明らかにした⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。この試料は空气中で安定に存在することは本試料と同じであるが、その構造は全く異なり、本試料では黒鉛と層間化合物の共存が認め

第 5 図 硝酸処理黒鉛繊維の赤外線吸収スペクトル
Fig. 5. Infra-red spectrum of graphite fiber nitrate.

第 6 図 硝酸処理黒鉛繊維の (a) 第 7 ステージおよび (b) 黒鉛成分の構造モデル

Fig. 6. Structural model of (a) 7th stage nitrate compound and (b) graphite in graphite fiber nitrate.

られた点が注目されよう。

4. 硝酸処理黒鉛繊維の電気的特性

〈4.1〉 電気抵抗率の温度依存性 硝酸処理黒鉛繊維の繊維軸に沿った抵抗率のふんい気温度依存性を四端子法により、 1 mA の定電流のもとで $4.2\sim 340\text{ K}$ の温度範囲で検討した。温度の測定には 100 K 以下では主に校正されたゲルマニウム抵抗体を、 77 K 以上では主に銅-コンスタンタン熱電対を用いて検出した。測定中の昇温速度は $10\sim 20^\circ\text{C/h}$ であった。第 7 図にその特性例を原試料と比較して示す。原試料の特性は Bacon 氏によって報告されたグラファイトウィスカーの特性と同様であり⁽¹¹⁾⁽¹²⁾、 $4.2\sim 77\text{ K}$ 間の急激な抵抗増加と $77\sim 340\text{ K}$ 間のゆるやかな変化が特徴で、これは主に結晶欠陥に起因したものである⁽¹²⁾。一方、硝酸処理黒鉛繊維は温度の上昇と共に抵抗が増加する金属的挙動を呈し、かつその温度係数も $230\times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ で金属のオーダーとなる。 50 K 以下で抵抗の減少が飽和する傾向がみられるが、これは金属における残留抵抗に相当している。この残留抵抗は 273 K における値の $65\sim 70\%$ で金属の場合と比較して大きく、また比較的高温域まで存在する。これは格子欠陥の存在、結晶子径が小さく、また黒鉛層面が繊維外周に沿って湾曲していることなどにより⁽¹⁹⁾、散乱効果が大きいと思われる。一方、 330 K 以上においては抵抗は急激に増加し、かつその変化も温度に対して非可逆的とな

ρ_{273} : $T=273\text{ K}$ における抵抗率

第 7 図 硝酸処理黒鉛繊維のふんい気温度 T に対する抵抗の変化率 (ρ_T/ρ_{273})

Fig. 7. Change of resistivity of graphite fiber nitrate (ρ_T) and original fiber with ambient temperature (T).

る。これは試料が熱分解して窒素酸化物が放出され、残留硝酸基量が減少するためと考えられる⁽¹⁴⁾。なお、Hérinckx 氏らによるレーヨン系黒鉛繊維-K 層間化合物では抵抗の温度係数は原料黒鉛繊維と同じく負であり、金属的变化を示すには至らない⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

Ubbelohde 氏は第 2 ステージの黒鉛硝酸層間化合物が硝酸と平衡するふんい気中において、注入硝酸層面の規則-不規則転移(λ 形転移)に原因する電気抵抗率の急激な増加現象が 253~258 K 間で発生することを見いだした⁽¹⁴⁾。本試料についても同様の相転移現象が期待され、低温アルコールそうを用いて 220 K から平均昇温速度を 4°C/h として、大気中でその抵抗変化を測定した。結果は第 8 図に示したように、250~258 K 付近に抵抗の増加が認められ、硝酸処理黒鉛繊維においても λ 形転移現象が起こることが知られる。図に示すように相転移前の特性曲線を 273 K に外そうして得られる相転移による抵抗変化分 $\Delta\rho$ は 5% であり、第 2 ステージ層間化合物 ($\Delta\rho=30\%$)⁽¹⁴⁾ に比較して小さいが、これは存在する硝酸基量に差があるためである。

〈4・2〉 磁気抵抗効果 黒鉛材料の磁気抵抗効果は黒鉛化度や黒鉛層面の配向度などに大きく影響され、また種々の不純物をドーピングした場合にも大きく変化し、材料の性状を判定する上で重要な知見を与える。一般に、黒鉛層面が高度に配向した平板状黒鉛においては黒鉛層面に垂直に磁界を印加する場合、キャリアの運動経路がローレンツ力によって曲げられることにより、大きな横磁気抵抗効果が観測される⁽¹¹⁾⁽¹⁸⁾。一

第 8 図 大気中で観測される硝酸処理黒鉛繊維の抵抗温度特性における相転移現象

Fig. 8. Resistivity change showing the phase transition of graphite fiber nitrate observed in the air.

第 9 図 硝酸浸漬時間を変化させ (1~60 分)、その後デシケータ中に 48 時間放置して得られた硝酸化黒鉛繊維の磁気抵抗率 ($\Delta\rho/\rho$)_{obs.} の室温における磁束密度 B 依存性

Fig. 9. Magnetoresistance coefficient ($\Delta\rho/\rho$)_{obs.} of nitrated fibers as a function of magnetic field with degree of immersion time ($t=1\sim60\text{ min}$) in HNO_3 .

方、黒鉛繊維の繊維軸に直角に磁界を印加して観測される磁気抵抗率 ($\Delta\rho/\rho$)_{obs.} に対してはその年輪状層面構造を考慮する必要がある。すなわち、繊維を構成する結晶子の横磁気抵抗率 ($\Delta\rho/\rho$)_{cr} は繊維軸に直角に磁界を印加して測定される ($\Delta\rho/\rho$)_{obs.} を 2 倍して得られる⁽¹¹⁾⁽¹⁸⁾。ここでは 1 mA 以下の試料電流で直流増幅法によって硝酸処理黒鉛繊維の ($\Delta\rho/\rho$)_{obs.} の磁束密度 B 依存性を測定した。また、一定磁界中で磁界方向に対して繊維軸の方向を変化させて磁気抵抗率の方位依存性 ($\Delta\rho/\rho$)_θ も観測した。

硝酸浸漬時間を変化させて作成した 4 種類の試料について、($\Delta\rho/\rho$)_{obs.} の印加磁束密度 B 依存性を測定した結果が第 9 図に示されている。各試料はそれぞれ 1~60 分間浸漬したのち、水洗し、48 時間乾燥したものである。($\Delta\rho/\rho$)_{obs.} は浸漬時間の増加と共に急激に減少する。この減少の傾向は第 1 図に示した抵抗変化と同様である。硝酸で飽和された黒鉛層間化合物では磁気抵抗効果は観測されなくなることが知られている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。従って、($\Delta\rho/\rho$)_{obs.} が硝酸浸漬時間の増加と共に減少する主たる原因は、浸漬時間を長くすることによって硝酸が繊維中心まで侵入し、硝酸中から取り出し、水洗、乾燥後もより多くのイオンが繊維中に残留し、硝酸層間化合物成分の量が増大するためと考えられる。

第 10 図に、硝酸中に 24 時間浸漬して得た硝酸処理黒鉛繊維に関する ($\Delta\rho/\rho$)_{obs.} の印加磁束密度 B 依

存性を周囲温度をパラメータとして示す。 $(\Delta\rho/\rho)_{\text{obs.}}$ は原試料の2.5%の大きさに減少するものの、磁束密度が3 kG以下の低磁界領域では依然として黒鉛材料で見られるような $(\Delta\rho/\rho)_{\text{obs.}} \propto B^{1.6-2.0}$ なる関係を有する。これは硝酸処理黒鉛繊維中に存在する黒鉛成分の効果が反映されたものであろう。なお、 $(\Delta\rho/\rho)_{\text{obs.}}$ が著しく小さくなるのは磁気抵抗効果の極めて小さい層間化合物成分が存在すること、更に黒鉛成分においても結晶格子が損傷を受けてキャリアの移動度が減少して磁気抵抗効果が減少することの両方が効くためとして理解される。一方、熱分解黒鉛の硝酸残留化合物では磁気抵抗効果は全く観測されない⁽¹⁵⁾。これは第3章で示したように、硝酸処理黒鉛繊維では黒鉛成分が存在するものの、熱分解黒鉛の硝酸残留化合物においては黒鉛成分が存在していないためと思われる。

磁気抵抗率の方位依存性は第11図に示されている。試料は24時間硝酸に浸漬し、デシケータ中で48時間乾燥保管したものである。黒鉛材料における磁気抵抗率の方位依存性は黒鉛層面の配向性を直接的に反映する。硝酸処理黒鉛繊維の方位依存性はほぼ $(\Delta\rho/\rho)_{\text{obs.}} \propto \cos^2\theta$ なる関係を有している。これは原試料の依存性と同様であり⁽¹⁸⁾、硝酸処理によって繊維軸方向の黒鉛層面の配向性が変化しないことを明示している。

〈4.3〉 熱電効果 硝酸処理黒鉛繊維の熱電効果を5~340 Kの温度範囲で測定した。温度測定には5~100 K間では金(Au+0.07% Fe)-銀(Ag+0.37% Au)熱電対を、77~340 K間では銅-コンスタンタン熱電対を用いて検出した。熱電対の銀および銅線を繊維の熱起電力測定用端子として併用した。銀あるいは銅に対して観測された硝酸処理黒鉛繊維のゼーベック

電圧を温度差の関数としてプロットした。硝酸処理黒鉛繊維のゼーベック電圧は温度差(最大温度差15°C以下)に比例し、その直線の傾きと基準にした銀あるいは銅の絶対熱電能との和から、試料の絶対熱電能 S を求めた⁽¹⁹⁾。得られた S をふんい気温度 T の関数として、原試料黒鉛繊維の特性⁽¹⁹⁾と対比して第12図に示す。図で明らかのように、両者の特性は著しく異なる。原試料黒鉛繊維は複雑な変化を呈し、以下のように説明される⁽¹⁹⁾。まず25 K付近にみられる負の極小値は電子と正孔濃度の微妙なバランスと、これらキャリアとフォノンとの強い相互作用に起因したフォノン・ドラック効果⁽²⁰⁾によるものである。100 Kより高温側における正の極大と続くゆるやかな減少、そして正から負への符号の転換は、ほぼ同数存在する電子および正孔の移動度(μ_e, μ_h)の比($a = \mu_e/\mu_h$)が温度と共に変化する結果として説明される⁽¹⁹⁾⁽²¹⁾。すなわち、 $T=200$ Kでは $a=1$ であり、 $T>200$ Kにおいては $a>1$ となり電子による伝導が優勢となる。一方、硝酸処理黒鉛繊維は全温度領域で正の S を有し、そこでの電荷の多数キャリアは見かけ上、正孔に転換されたと言える。 S は $T<60$ Kでは直線的に増加し、 $T>60$ Kではその増勢がやや鈍化し、室温付近で飽和する傾向を示す。この特性曲線は第3章で示したように硝酸処理黒鉛繊維が層間化合物成分および黒鉛成分の共存する構造であることから考えて、両者の熱電効果の和として次のように説明される。すなわち、層間化合物成分は硝酸基の注入によってアクセプタ単位が形成されてフェルミレベルが下部 π バンドの上端からかなり落ち込み、その熱電能はもっぱら正孔に負うようになり、温度に対して一様に増加する正の熱電能(破

第10図 硝酸処理黒鉛繊維($t=24$ 時間)の磁気抵抗率 $(\Delta\rho/\rho)_{\text{obs.}}$ の磁束密度依存性

Fig. 10. Magnetoresistance coefficient $(\Delta\rho/\rho)_{\text{obs.}}$ of graphite fiber nitrate.

第11図 硝酸処理黒鉛繊維($t=24$ 時間)の磁気抵抗率の方位依存性 $(\Delta\rho/\rho)_{\theta=0}$

Fig. 11. Magnetoresistance anisotropy of graphite fiber nitrate.

第12図 硝酸処理黒鉛繊維の絶対熱電能のふんい気温度 T 依存性

Fig. 12. Absolute thermoelectric power of graphite fiber nitrate against ambient temperatures.

線)を示す⁽¹⁴⁾。\$S\$ が \$T>60\text{ K}\$ において直線性からはずれるのは、黒鉛成分の熱電能が関与してくるためであろう。硝酸処理黒鉛繊維においてフォノン・ドラッグ効果が観測されないのは、結晶性の低い黒鉛材あるいはボロン(B)などの不純物をドーピングした高結晶黒鉛において、フォノン・ドラッグ効果が消失するのと同様に⁽²²⁾、硝酸処理によって格子が乱されてキャリアの平均自由行程が著しく短縮されたためと考えられる。

5. 硝酸処理黒鉛繊維の引っ張り強度

硝酸処理黒鉛繊維の引っ張り強度を鎖加重法によって測定した。試料長さは \$1\text{ cm}\$ であり、加重速度は \$0.3\text{ g/min.}\$ である。硝酸処理黒鉛繊維の引っ張り強度は直径 \$15\sim 20\text{ }\mu\text{m}\$ の繊維では \$18\text{ t}\cdot\text{cm}^{-2}\$ である。これは原試料黒鉛繊維の値に比べて若干弱く、その強度の約 \$80\%\$ に相当する。しかしながら、硝酸処理黒鉛繊維の強度を原試料と比較する場合には、硝酸処理による繊維直径の増加を考慮する必要がある。\$10\%\$ の直径増加を加味すると、硝酸処理黒鉛繊維の引っ張り強度は原試料の強度にほぼ匹敵する。硝酸処理によって黒鉛繊維の引っ張り強度が減少する点が懸念されたが、黒鉛繊維の高強度は硝酸処理黒鉛繊維においても十分保持されていると言える。これは黒鉛の強度が層面内の炭素原子の結合力やその層面の配向性によるものであり、硝酸処理黒鉛繊維においても原試料黒鉛繊維と同様な層面構造が保存されているためと思われる。なお、市販炭素繊維は直径 \$10\text{ }\mu\text{m}\$ 程度であり、その引っ張り強度は約 \$10\text{ t}\cdot\text{cm}^{-2}\$ である⁽⁵⁾。これと比較すると、硝酸処理黒鉛繊維は高強度繊維と言える。ちなみに、硝酸処理黒鉛繊維の比強度 \$A\$ (引っ張り強度/比重) は \$9.47\text{ t}\cdot\text{cm}^{-2}\$ となり、市販炭素繊維では \$A=5.00\text{ t}\cdot\text{cm}^{-2(5)}\$ である。

6. 硝酸処理黒鉛繊維の電子構造の検討

黒鉛繊維を硝酸処理して得られる硝酸処理黒鉛繊維は、構造解析の結果、第7ステージの層間化合物と黒鉛成分の混合から成り、また電気的特性は両成分の個々の物性の反映として理解された。従って、硝酸処理黒鉛繊維の電気的等価回路はこの両成分の並列接続とみなされる。

原試料黒鉛繊維のエネルギー帯構造は結晶学的構造や諸物性の対比から、\$3,000^\circ\text{C}\$ で熱処理した熱分解黒鉛と同様で、上下の \$\pi\$ バンドの重なりが約 \$0.02\text{ eV}\$ 程度とみられ、第13図(a)のように表わされる⁽²¹⁾。黒鉛層面間に硝酸が注入されるとその一部は一種のアクセプタ不純物となり、下部 \$\pi\$ バンドから電子を奪

い、硝酸はイオン化して \$\text{NO}_3^-\$ となる。第2ステージの黒鉛硝酸層間化合物では、硝酸注入による重量増加が \$43\%\$ であり、その一部がイオン化し、\$\text{C}_{48}^+\text{NO}_3^-\$、\$3\text{H}\cdot\text{NO}_3\$ なる実験組成式で示される⁽¹⁴⁾。硝酸処理黒鉛繊維では残留する硝酸量が少なく、それらはすべてイオン化しているとみられ、その実験組成式は硝酸処理に伴う重量増加分(約 \$5\%\$) から \$\text{C}_{98}^+\cdot\text{NO}_3^-\$ と表わされる。

Klein 氏による STB モデル⁽¹⁸⁾⁽²¹⁾を適用して、原試料黒鉛繊維の低磁界 (\$B=3\text{ kG}\$ 以下)における磁気抵抗効果より全キャリア数 \$N\$ (電子濃度 \$N_e\$ + 正孔濃度 \$N_h\$) は次式によって求めることができる⁽¹¹⁾⁽¹⁸⁾⁽²¹⁾。

$$\mu_a = \sqrt{\mu_e \mu_h} = \sqrt{2} (\Delta \rho / \rho)_{\text{obs.}}^{1/2} \times 10^8 \times B^{-1} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$N = N_e + N_h = (e \rho \mu_a)^{-1} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで \$\mu_e\$, \$\mu_h\$, \$\mu_a\$ はそれぞれ電子、正孔および平均の移動度、\$B\$ は磁束密度 (kG)、\$e\$ は電子の電荷、\$\rho\$ は繊維の抵抗率である。これにより、\$(\Delta \rho / \rho)_{\text{obs.}} = 4\%\$、\$B=3\text{ kG}\$ として室温では \$N=9\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}\$ と算出される。原試料黒鉛繊維の密度が \$2.2\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}\$ であり、原試料黒鉛繊維中の炭素原子に対する自由キャリア数は \$10^{-4}\$ 個/炭素原子となる。第1あるいは第2ステージの黒鉛-硝酸層間化合物では注入硝酸量が多く、その一部がイオン化して正孔が形成され、全正孔数は原試料黒鉛中に存在していた正孔数と注入正孔数の和で与えられる⁽³⁾⁽¹⁴⁾。一方、ここでは先に述べたように注入硝酸量が少なく、すべてがイオン化しているとみられ、前述の組成式 (\$\text{C}_{98}^+\text{NO}_3^-\$) から正孔数は約 \$10^{-2}\$ 個/炭素原子となる。すなわち、硝酸処理黒鉛繊維におけるキャリア数はごく大まかにみて原試料の \$10^2\$ 倍に増加する。しかしながら、その抵抗率が原試料の \$1/10^2\$ に減少しないのは、結晶格子の損傷やイオン散

第13図 (a)黒鉛繊維および (b)硝酸処理黒鉛繊維における層間化合物成分のエネルギー帯構造のモデル

Fig. 13. Energy band structure of (a) graphite fiber and (b) nitrate compound in graphite fiber nitrate.

乱などによる移動度の低下のためにキャリア数の増加の効果が補償されるためと考えられる。

黒鉛層間化合物のエネルギー帯構造は明らかではない。硝酸処理黒鉛繊維のように注入不純物が比較的小さい場合は、黒鉛硝酸層間化合物においても黒鉛形のバンド構造が保存されていると考えられる。このような場合、第 13 図 (a) において、硝酸がイオン化した分だけフェルミ準位 E_F は価電子帯内に降下し、正孔が著しく増加してキャリアが単一化される。その結果、磁気抵抗効果はほとんど消失し、抵抗率も減少してその温度依存性も金属的となるものと考えられる。硝酸処理黒鉛繊維における第 7 ステージ化合物成分はかかる p 形の金属的キャリア状態とみられる。キャリアが単一化された状態では熱起電力は正孔の拡散によって発生するものとして差支えなく、その場合の熱電能 S_p は Motto の理論⁽²²⁾から次式で与えられる。

$$S_p = S_h = (k/e)(\pi^2/3)(kT/\Delta) \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 S_h は正孔による熱電能、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 Δ は E_F の落ち込みを表わす。硝酸処理黒鉛繊維の熱電能 (第 12 図) は $T < 60\text{K}$ では正で直線的に変化し、これは主に第 7 ステージ層間化合物の熱電能の反映として考えられる。直線の傾きから (3) 式を用いると、 Δ は 0.06eV と算出される。つまり、硝酸処理黒鉛繊維の層間化合物成分では、 E_F はバンド端から 0.05eV 程度落ち込み、そのエネルギー帯構造は第 13 図 (b) のように考えられる。 E_F の落ち込みからみて、測定温度範囲では伝導帯への電子の熱的励起は不可能であり、従って S が高温領域で直線性からはずれてくるのは、〈4・3〉節で述べたように共存する黒鉛成分の熱電効果の影響と考えるのは妥当であろう。

7. むすび

ベンゼンの熱分解によって生成される気相成長炭素繊維を $3,000^\circ\text{C}$ で熱処理して黒鉛繊維を得、これを硝酸処理して大気中でも安定な硝酸処理黒鉛繊維を形成し、その構造、電気的特性などを調べた。その結果、この硝酸処理黒鉛繊維は原料黒鉛繊維の形状や機械的強度を保持したうえに、鉄に匹敵した導電率を有し、その電気物性は黒鉛成分と第 7 ステージの層間化合物成分の混合した構造によって説明されることを示した。従来、大気中で安定な層間化合物は極めて限られており、それが層間化合物の実応用を制限していた。ここでの結果は、大気中でも安定な層間化合物の生成法や一般の炭素繊維の新たな応用法に関しても重要な知見を与えるものと思われる。

近年、黒鉛が層間化合物を形成すると金属との接触性が改善されることが示され、かかる層間化合物繊維は金属との複合材料のフィラーとして用いる場合にも付加的なメリットが期待できる。また同様な化合物繊維は臭素 (Br_2) や他の反応物質を用いても形成可能とみられ、そこでは 400°C 以上の耐熱性も期待できる。更に、層間化合物繊維の電池作用などについての検討も今後の課題としたい。

終わりに、日ごろ御指導、ごべんたついただいている名古屋大学 家田正之教授、低温物性の測定を中心に御指導、御討論いただいた東京大学 田沼静一教授、また適切な御助言をいただいた東京大学 高橋洋一教授に厚くお礼申し上げます。

(昭和 52 年 6 月 20 日受付、同 52 年 11 月 2 日再受付)

文 献

- (1) L. B. Ebert: "Intercalation compounds of graphite", *Ann. Rev. Mat. Sci.* 6, 181 (1976)
- (2) G. R. Henning: "Interstitial compounds of graphite", *Progress in Inorganic Chemistry* 1, 125 (1959) Wiley, New York
- (3) A. R. Ubbelohde: "Carbons as a route to synthetic metals", *Carbon* 14, 1 (1976)
- (4) N. B. Hannay, et al.: "Superconductivity in graphitic compounds", *Phys. Rev. Letters* 14, 225 (1965)
- (5) 大谷・木村: 炭素繊維 (昭 47) 近代編集社
- (6) W. N. Reynolds: "Structure and physical properties of carbon fibers", *Chemistry and Physics of Carbon* 11 (1973) Marcel Dekker, INC. New York
- (7) 片山: 「炭素繊維」信学誌 60, 30 (昭 52)
- (8) C. Hérynckx, et al.: "Interstitial compounds of potassium with carbon fibres", *Nature* 220, 63 (1968)
- (9) C. Hérynckx, et al.: "Intercalation compounds of carbon fibers", Ninth Biennial Conference on Carbon, 121 (1969)
- (10) A. Oberlin, et al.: "Filamentous growth of carbon through benzene decomposition", *J. Cryst. Growth* 32, 335 (1976)
- (11) 遠藤・小山: 「気相成長炭素繊維の成長機構と物性」固体物理 12, 1 (昭 52)
- (12) T. Koyama, et al.: "Structure and properties of graphitized carbon fibers", *Japan J. Appl. Phys.* 13, 1933 (1974)
- (13) M. Endo, et al.: "High resolution electron microscopy of graphitizable carbon fiber prepared by benzene decomposition", *ibid.* 16, 1519 (1977)
- (14) A. R. Ubbelohde: "Electrical properties and phase transformations of graphite nitrate", *Proc. Roy. Soc. A.* 304, 25 (1968)
- (15) Y. Hishiyama, et al.: "Electronic process in residue compounds of graphite nitrate", *Japan J. Appl. Phys.* 8, 1189 (1969)
- (16) 稲垣: 「黒鉛硝酸塩層間化合物の分解」炭素 No. 49, 21 (昭 42)
- (17) M. Inagaki, et al.: "Physical properties of graphite-nitrate residue compound", *Carbon* (in press)
- (18) C. A. Klein: "Pyrolytic graphites: Their description as semimetallic molecular solids", *J. Appl. Phys.* 33, 3338 (1962)
- (19) M. Endo, et al.: "Thermoelectric power of carbon fibers prepared from benzene", *Japan J. Appl. Phys.* 16, 1771 (1977)
- (20) T. Takezawa & T. Tsuchi: "Thermoelectric power of single crystal graphite at low temperatures", *Phil. Mag.* 19, 623 (1969)
- (21) C. A. Klein: "STB model and transport properties of pyrolytic graphites", *J. Appl. Phys.* 35, 2947 (1964)
- (22) L. C. Blackman, et al.: "Defect structure and properties of pyrolytic carbon", *Proc. Roy. Soc. A.* 264, 19 (1961)