論文特集「無機材料の合成を支える技術とその評価」——論文——

(日本化学会誌, 1991, (10), p.1261~1265)

© 1991 The Chemical Society of Japan

有機金属化合物共重合体の加圧熱分解による
コバルトフェライト分散炭素の合成

(1991年4月26日受理)

平野 眞一*・余語 利信・菊田 浩一・高瀬 雅紀・福田 真

ビニルフェロセン-コバルトセン誘導体の有機金属化合物のジビニルベンゼン共重合体を、熱水の存在下において、加圧熱分解することにより、コバルトフェライト粒子が炭素マトリックス中に均一に高分散した、磁性体-炭素複合材料を合成することができた。このような材料は、導電性と磁性を兼ね備えており、電磁波シールド材、磁性トナーなどに応用が期待できる。

材料の合成の際、熱分解条件を調節することにより、試料の磁気的性質、炭素粒子の形態などを制御することが可能である。125 MPa, 600 °C の熱分解でコバルトフェライトが単相で炭素中に得られたが、熱分解温度の上昇とともに酸化コバルト、ウスタイトといった反強磁性相が生成し、試料の飽和磁化、残留磁化、保磁力はいちじるしく減少した。また、炭素粉体の形態も熱分解温度が 600 °C から 700 °C へと増加すると、合体多面体状炭素から球状炭素へと変化する傾向を示した。さらに、共重合体中の金属濃度が高いほど、炭素粒子の粒径は小さくなった。

1 緒 言

密閉系での有機化合物の加圧熱分解は、得られる炭素粉体の収率が高く、炭素粉体の形態の制御が容易であるといった特長を有している。平野らはジビニルベンゼンの重合体の加圧下熱分解により難黒鉛化性の等方性球状炭素の合成を行った¹⁾²⁾。さらに、彼らは、熱分解時の圧力により、炭素の形態を制御することが可能であることを示した³⁾。また、アントラセンの加圧下での熱分解により、異方性の易黒鉛化性球状炭素を合成し、この系にカーテルフェニルを添加することにより、生成する炭素の黒鉛化性と形態を制御できる³⁾。

有機金属重合体を加圧熱分解することによって、磁性体粒子が均一に分散した炭素材料の合成が可能であることが明らかにされている^{4)~9)}。フェロセン、コバルトセンなどのメタロセンの誘導

体が、ジビニルベンゼンに溶解することを利用して、これらの有機金属化合物とジビニルベンゼンの共重合体を合成し、引き続いて熱分解を行い、炭化鉄、鉄-コバルト合金、白金などの金属、または、金属炭化物、酸化物粒子を含有した炭素材料を合成した^{10)~12)}。このようにして合成された炭素中には、金属粒子や金属酸化物粒子が均一に分散しており、さらに、その形態や磁気的性質は合成条件によって調整することが可能であることが明らかとなった。例えば、炭素の形態は熱分解条件などに依存し、一方、炭素中に分散する金属粒子の粒径や結晶性は、出発有機物の結合状態を反映している。

フェライト分散炭素は、磁性粒子が炭素マトリックス中に高分散しているため、炭素が有する電気伝導性と、フェライト粒子が有する磁気的性質と合わせ持った炭素複合材料となり得る。このような材料は、導電損失材と磁気損失材の二つの作用が期待でき、電磁波シールド材、磁性トナー、触媒などに適用できると考えられる。また、炭素の生体との適合性から医療関係の材料としても応用が期待できる。

本研究においては、フェロセン、コバルトセン誘導体を含むジビニルベンゼン共重合体を水の共存下で加圧熱分解することによるコバルトフェライト分散炭素の合成について検討し、コバルトフェライト分散炭素の生成条件と磁気的性質を調べた。

名古屋大学工学部応用化学科 464-01 名古屋市千種区不老町

- 1) S. Hirano, F. Dacheille, P. L. Walker Jr., *High Temp. High Press.*, 5[2], 207(1973).
- 2) S. Hirano, M. Ozawa, S. Naka, *J. Mater. Sci.*, 16[7], 1989(1981).
- 3) 平野眞一, 太田勇夫, 中 重治, 日化, 1981, 1356.
- 4) S. Hirano, T. Yogo, H. Suzuki, S. Naka, *J. Mater. Sci.*, 18[9], 2811(1983).
- 5) T. Yogo, S. Naka, S. Hirano, *ibid.*, 24[6], 2071(1989).
- 6) S. Hirano, T. Yogo, N. Nogami, S. Naka, *ibid.*, 21[1], 225(1986).
- 7) T. Yogo, E. Tamura, S. Naka, S. Hirano, *ibid.*, 21[3], 941(1986).
- 8) T. Yogo, S. Naka, S. Hirano, *ibid.*, 24[6], 2115(1989).

- 9) S. Hirano, T. Yogo, K. Kikuta, S. Naka, *J. Mater. Sci.*, 21[6], 1951(1986).
- 10) T. Yogo, H. Suzuki, H. Iwahara, S. Naka, S. Hirano, *ibid.*, 26[5], 1363(1991).
- 11) T. Yogo, H. Yokoyama, S. Naka, S. Hirano, *ibid.*, 21[7], 2571(1986).
- 12) T. Yogo, S. Naka, S. Hirano, *ibid.*, 22[3], 985(1987).

2 実験方法

コバルトフェライト分散炭素の合成に際して、炭素マトリックス供給源として、入手しやすく、等方性の難黒鉛化性炭素を与える市販のジビニルベンゼン (DVB) (*m*-, *p*-ジビニルベンゼン, 45% エチルベンゼン, ジエチルベンゼン混合物) を用い、鉄, コバルトの金属源となる有機金属化合物として、ビニルフェロセン (VF), フェニルエチニルコバルトセン (PECo) をそれぞれ出発原料に用いた。

PECo と VF を 0.5 : 1 mol% と 3 : 6 mol% の 2 種類の比率で DVB に溶解させて均一溶液とした後、この溶液を内径 5 mm, 長さ 50 mm の金カプセルに封入し、水熱反応装置を用いて、300 °C, 100 MPa で 2 時間加圧加熱処理して金属を含有したポリマーの合成を行った。

コバルトフェライト分散炭素は図 1 に示すような 2 種類のプロセスで合成を試みた。一つは、各有機金属化合物から合成したポリマーを水と共に金カプセルに再封入し、600 °C, 125 MPa, 3 時間の条件で加圧熱分解を行うプロセスである。このプロセスにおいては、超臨界水の存在下で合成を行うために、有機成分の熱分解と、金属の酸化反応が同時に進行する (プロセス 1)。

もう一方の合成方法は、共重合体を 600 °C, 125 MPa, 3 時間で熱分解した後、得られた炭素粉末に水を添加し、再び、600 °C, 125 MPa, 3 時間で加圧加熱処理を行い、炭素中の金属を酸化させるプロセスである (プロセス 2)。すなわち、有機物の炭素化を行った後に、金属の酸化が行われる。これらの合成プロセスにおいて、昇温速度は 10 °C/min で行い、昇温中の圧力は、圧力媒体である熱水をバルブを通して調節することによって 100 MPa または、125 MPa の一定値に保った。

このようにして各条件で合成された炭素については、X 線粉末回折 (XRD) を用いて生成相の同定を行い、走査型電子顕微鏡 (SEM), 透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて炭素粉末の形態、フェライト粒子の分散状態の観察を行った。さらに、振動試料型磁力計 (VSM) により、炭素複合材料の磁気的性質の測定を行った。

3 結果および考察

3.1 コバルトフェライト分散炭素の合成

DVB-VF-PECo 共重合体を 15 wt% の水の共存下で加圧熱分解することにより、約 40% の炭素収率で強磁性を示す炭素粉末が得られた。DVB-6 mol% VF-3 mol% PECo を出発原料として、プロセス 2 により合成した炭素の X 線回折図形を図 2 に示す。図 2 (a) は、共重合体に水を添加せずに 600 °C, 125 MPa で熱分解を行った試料の回折図形である。2 θ =25°, 35° 付近に見られるブロードな回折線は、それぞれ炭素の (002) (10) 面に対応した回折線である。金属あるいは合金の回折線は見られないことから、コバルト、鉄の金属は結晶性の低い状態で炭素中に存在していると考えられる。水を添加しない場合、熱分解後の炭素の収率は約 70% であった。この炭素粉末を共重合体に対して 15 wt% の水の存在下で 600 °C, 125 MPa で再び加熱処理を行うと、超臨界水の作用により炭素中の金属が酸化され、図 2 (b) に示すようにコバルトフェライトの生成が確認された。

DVB-6 mol% VF-3 mol% PECo からの共重合体に 15 wt%

Fig. 1 Processing for cobaltferrite-dispersed carbon

Fig. 2 XRD profiles of carbon composites synthesized by pyrolysis of DVB-VF-PECo at 600 °C and 125 MPa

- (a) As-prepared carbon
- (b) After oxidation of (a) in the presence of 15 wt% water at 600 °C and 125 MPa

の水を添加して、600 °C から 700 °C までの温度で熱分解して得られた生成物の X 線回折図形を図 3 に示す。炭素中の金属化合物の生成相は熱分解時の温度に依存した。共重合体に水を添加して 600 °C, 125 MPa, 3 時間で熱分解することにより、コバルトフェライトが単相として炭素マトリックス中に生成した。しかし、650 °C で熱分解を行った場合、二価の酸化物 (Co, Fe)O が生成し始め、700 °C では、(Co, Fe)O が主相となった。この熱分解温度による生成相の変化は、以下に示すように、生成炭素材料の磁気的性質にも大きな影響を与える。

Fig. 3 XRD profiles of metal oxide dispersed carbon synthesized from DVB- 6 mol% VF- 3 mol% PECO-15 wt% water by pyrolysis at various temperatures and 125 MPa

○ : CoFe_2O_4 , ▲ : $(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}$

3.2 コバルトフェライト分散炭素の形態と微構造

DVB- 6 mol% VF- 3 mol% PECO-15 wt% H_2O から、プロセス 1 により合成したコバルトフェライト分散炭素の形態を図 4、5 に示す。炭素の形態は、熱分解条件によって制御することが可能であることがわかる。図 4 は 600 °C から 700 °C で熱分解を行った炭素について、それらの形態を示したものである。600 °C, 650 °C で処理した試料は、主に合体多面体状の形態を示すことがわかる。一方、熱分解の温度を 700 °C まで上げると、一部に合体球状または球状の炭素が見られるようになった。炭素の粒径は 0.5~2 μm であり、温度にはほとんど影響されない。しかし、これらの炭素粒子の形態は原料ポリマー中の金属濃度に大きく依存する。図 5 は、PECo, VF の有機金属化合物を、それぞれ 3, 6 mol% 含む原料溶液と、0.5, 1.0 mol% 含む溶液から共重合、熱分解して合成した炭素の SEM 写真であるが、この二つの金属濃度をくらべた場合、生成炭素の形態は明らかに異なっている。金属濃度が低いほど球状に近い炭素粒子が得られ、また、比較的粒径の大きな炭素粉体が得られた。

このように、金属濃度や、熱分解条件は、有機物の分解過程や縮合状態に大きく作用し、その結果、生成する炭素粉体の形態に

Fig. 4 Morphologies of metal oxide dispersed carbon synthesized from DVB- 6 mol% VF- 3 mol% PECO- 15 wt% water by pyrolysis at various temperatures and 125 MPa

大きな差異が見られる。ジビニルベンゼン重合体の熱分解は、低分子量成分のオリゴマーと、高分子量成分のオリゴマーの液相-液相ミクロ相分離を経て進行する²⁾。熱分解がさらに進むと、液

VF 1.0 mol%
PECo 0.5 mol%

VF 6.0 mol%
PECo 3.0 mol%

Fig. 5 Effect of metal content on morphologies of metal oxide dispersed carbon synthesized from DVB-VF-PECo copolymer (600 °C, 15 wt% water and 125 MPa)

相からガスが生成し、低分子量液相は分解ガス化し、高分子量液相はガスを放出してその粘性が増加する。最終的には、金属を含む高分子量成分が炭素化されて粉体として残る。熱分解過程は不可逆過程であるが、この段階での温度は、二つの混合溶液の粘性、組成分布などの相状態に影響を与え、その結果、生成する炭素の形態が変化すると推察される。金属は高分子量成分の液相に核として存在すると考えられ、したがって、金属濃度が増加すると球状、または、合体球などの粒子は多数の核形成サイトで形成され、相対的に個々の生成炭素粒径は小さくなると考えられる。

さらに、炭素マトリックス中の磁性粒子の存在状態を調べるために TEM による観察を行った。図 6 に 600, 650, 700 °C で熱分解を行った炭素についてそれらの TEM 像を示した。炭素粒子の中央部は電子線が透過しないため、粒子の端の部分で観察を行ったが、どの温度においても炭素の粒子中に、黒い斑点状としてフェライト粒子が分散していることが確認できる。フェライト粒子の粒径は、600 °C で約 30 nm, 650 °C で 40 nm, 700 °C では 55 nm であり、熱分解温度が高いほど粒径は増加する傾向を示した。

3.3 コバルトフェライト分散炭素の磁気的性質

コバルトフェライト分散炭素の磁気的性質は、VSM を用いて測定した。DVB-6 mol% VF-3 mol% PECO を出発原料に用いて、600 °C, 125 MPa, 3 時間の条件で合成した試料の磁気ヒステリシス曲線を図 7 に示した。プロセス 1 により合成を行った試料と、プロセス 2 により合成した試料とではその磁気特性に違いが見られた。磁化値は試料の単位質量当りに換算したものであるが、飽和磁化値はプロセス 1 では 4.8 emu/g, プロセス 2 では 5.4 emu/g であった。プロセス 2 は、まず共重合体を熱分解し、その後金属の酸化を行うプロセスである。最初の熱分解の際に、金属粒子の周りに炭素組織が発達してしまうために、次の段階でこの炭素粉体に水を添加して酸化を行っても、炭素マトリックスが酸化反応を阻害し、金属が十分に酸化されない可能性がある。このために、コバルトフェライトにくらべ飽和磁化値の大きな鉄合金がわずかに残存し、飽和磁化値はプロセス 1 にくらべてプロセス 2 の方が大きくなっていると考えられる。保磁力は約 2 kOe であった。

また、プロセス 1 の飽和磁化値は、コバルトフェライトの単位質量当りに換算すると 38 emu/g であるが、この値はコバルトフェライト単独粒子の理論値 (80 emu/g) にくらべ、低い値となっている。これはフェライトの形成が炭素マトリックス中で進行するために、そのイオン配列が完全でなく、十分に結晶化していないためと推測される。すなわち、スピネル型構造の四面体サイトと八面体サイトで磁気モーメントが理想的に反平行に配列しないために、飽和磁化値は理論値より低くなる。

図 8 に熱分解温度に対する磁気的性質の変化を示す。飽和磁化値、残留磁化値は共に熱分解温度の上昇にしたがいいいちじるしく減少する特性を示した。600 °C でコバルトフェライトが単相であるのに対し、650, 700 °C と温度を上げた場合、(Co, Fe)O が生成することが、図 3 の X 線回折図形から明らかとなったが、この (Co, Fe)O は反強磁性を示す物質である。したがって、炭素中に分散したコバルトフェライトに対する (Co, Fe)O の生成量が増加するほど、試料の飽和磁化値は減少する。700 °C では、

Fig. 6 Microstructures of metal oxide dispersed carbon synthesized from DVB-6 mol% VF-3 mol% PECO-15 wt% water by pyrolysis at various temperatures and under 125 MPa

Fig. 7 Hysteresis curves of cobaltferrite-dispersed carbons prepared from DVB-6 mol% VF-3 mol% PECO copolymer at 600 °C by Process 1 and 2

—: Process 1 Thermal decomposition with water
---: Process 2 Oxidation after thermal decomposition

Fig. 8 Magnetic properties of metal oxide dispersed carbon synthesized from DVB-6 mol% VF-3 mol% PECO-15 wt% water by pyrolysis at various temperatures under 125 MPa

○ : Is, □ : Ir, ● : Hc

(Co, Fe)O の生成割合が非常に大きく、試料全体の飽和磁化値は 5 emu/g と極めて小さな値となった。

4 結 論

ビニルフェロセン-フェニルエチニルコバルトセン-ジビニルベンゼンを出発原料に用いて、加圧熱分解法により高収率でコバルトフェライト分散炭素を合成することができた。コバルトフェライト分散炭素の合成条件と性質は以下のである。

1. DVB-6 mol% VF-3 mol% PECO-15 wt% H₂O を、600 °C、125 MPa の条件で加圧熱分解することにより、コバルトフェライト分散炭素を単相として合成することができた。
2. 炭素複合体の形態は、熱分解温度が高くなるほど球状となり、また、金属濃度が低くなると、炭素粒子の粒径は増加した。
3. 650 °C 以上の熱分解温度では、炭素マトリックス中に反強磁性相である (Co, Fe)O が副生し、試料の飽和磁化は減少した。
4. 600 °C で合成したコバルトフェライト分散炭素の飽和磁化値と保磁力は、それぞれ、4.8 emu/g, 2 kOe であった。

Special Articles on

Technology and Its Characterization for Synthesis of Inorganic Materials

Synthesis of Cobaltferrite-Dispersed Carbons by Pressure Pyrolysis of Organometallic Copolymers

Shin-ichi HIRANO*, Toshinobu YOGO, Ko-ichi KIKUTA, Masanori TAKASE and Makoto FUKUDA

Department of Applied Chemistry, Nagoya University; Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi 464-01 Japan

Carbon powders dispersed uniformly with cobaltferrite particles were successfully synthesized by pressure pyrolysis of vinylferrocene-cobaltocene derivative-divinylbenzene in the presence of water below 650 °C at 125 MPa with their high yield and control of morphology of resultant carbon. The amount of cobaltferrite decreased markedly in the carbon matrix formed at 700 °C, since cobaltferrite was reduced to cobalt oxide and wustite by excess carbon. The size of carbon particles was about 0.5 μm in diameter at 600 °C and 2.0 μm at 700 °C. The morphology of carbon was dependent upon the pyrolysis temperature and the concentration of metal in a starting copolymer. The morphology of carbon changed from coalescing polyhedra to spherulites with increasing pyrolysis temperature from 600 °C to 700 °C. The size of metal oxide particles which were finely dispersed in carbon synthesized at 600 °C was about 30 nm, which increased with pyrolysis temperature. The saturation magnetization and the coercive force of cobaltferrite-dispersed carbon prepared at 600 °C and 125 MPa were 4.8 emu/g and 2 kOe, respectively.