

博士論文

カーボンマテリアル粉末の合成と複合化による
機能化技術に関する研究

Synthesis and Functionalization Technology of Carbon
Composite Material Powders

広島大学 大学院 工学研究科

博士課程後期 化学工学専攻

岡崎 精二

2016年 3月

目次

第1章 序論

1.1 炭素材料の歴史	1
1.2 炭素材料の特性と適用分野	4
1.3 炭素材料の製造方法	8
1.3.1 炭化方法	10
1.3.2 黒鉛化方法	13
1.4 本論文の内容と既往の研究	16
1.4.1 本論文の構成	16
1.4.2 安価な黒鉛化方法の研究	18
1.4.3 炭素材料の形状制御に関する研究	19
1.4.4 炭素材料の複合化と LIB 用負極材料としての適用に関する研究	21
1.5 引用文献	27

第2章 炭素材料粉末の黒鉛化処理における 加熱雰囲気の影響に関する研究

2.1 緒言	30
2.2 実験方法	31
2.2.1 炭素材粒子の作製方法	31
2.2.2 黒鉛化方法	31
2.2.3 結晶子サイズの測定方法	34
2.2.4 炭素中窒素および酸素の測定方法	34
2.2.5 電池特性の評価方法	34
2.3 実験結果および考察	35
2.3.1 原料および粒子形状の黒鉛結晶性に与える影響	35
2.3.2 黒鉛化温度と黒鉛化処理時間の影響	35
2.3.3 黒鉛化処理時間の電池特性への影響	38
2.3.4 黒鉛化処理時のサンプル量の影響	38
2.3.5 黒鉛化雰囲気ガスと結晶成長	39
2.4 まとめ	44
2.5 引用文献	45

第3章 乾式造粒法による等方性結晶を持つ 球形黒鉛粉末の合成に関する研究

3.1 緒言	46
3.2 実験方法	47
3.2.1 炭素材粒子の作製方法	47
3.2.2 炭素粉末の画像解析方法	47
3.2.3 炭素粉末の粒子強度の測定方法	48
3.3 実験結果および考察	48
3.3.1 黒鉛化処理を行った場合の炭素材料の形状変化	48
3.3.2 原料および処理条件が球形化に与える影響	50
3.3.3 乾式造粒による炭素材料の球形化	51
3.3.4 黒鉛化処理後に形状を維持する球形炭素材	53
3.3.5 結晶構造が等方性を示す球形黒鉛粉末	57
3.3.6 球形黒鉛粉末の粒子強度	59
3.4 まとめ	62
3.5 引用文献	63

第4章 乾式造粒法によるチタンおよびシリコン系 複合炭素粒子の合成に関する研究

4.1 緒言	64
4.2 実験方法	65
4.2.1 複合炭素粒子の合成方法	65
4.2.2 複合炭素粒子の電子顕微鏡による観察	67
4.2.3 複合炭素粒子の結晶構造分析	67
4.2.4 複合炭素粒子の酸素含有率およびケイ素含有率の測定	69
4.2.5 電池特性の評価方法	69

4.3 実験結果および考察	70
4.3.1 炭素を原料にした複合炭素粒子の合成	70
4.3.2 チタン系複合炭素粒子の合成	72
4.3.3 シリカを用いたシリコン系複合炭素粒子の合成	76
4.3.4 粉砕シリコンを用いたシリコン系複合炭素粒子の合成	83
4.3.5 シリカを用いたシリコン系複合炭素粒子のサイクル特性	86
4.4 まとめ	88
4.5 引用文献	89
第5章 本研究の成果（総括）	91
謝辞	93

第1章 序論

本論文では、古来より身近で使用され、今なお生活で、産業界で欠かせない材料である炭素材料について検討を行った。

炭素材料の分野では、日本で工業化されたもの、発見されたものも多い中、各企業のノウハウ的な要素が強く、系統だった技術体系として、十分とは言えない。よって、炭素材料の加工技術を検討することにより、安価に特徴がある素材を生み出すことで、新たな革新的な分野で炭素材料が適用される可能性も大きい。

近年では、グラフェン、カーボンナノチューブやフラーレンと言った新しい素材が見出され、新たな様々な特性が期待されている。他方、古来より用いられているカーボンマテリアルパウダー（炭素粉末）においても、その適用範囲は、現在でも広がっている。例えば、リチウムイオン二次電池の負極材料にも炭素材料が用いられており、炭素材料の安価な提供、更なる機能化が求められている。

本論文では、特に炭素粉末の加工技術、熱処理技術の検討を行うことで、安価な炭素材料の提供と、新たな機能化、付加価値を生み出す事を目的とした。具体的な用途の一例として、現在、高出力、高容量が求められているリチウムイオン二次電池の負極材料として、球形炭素材および複合炭素材料の適用についての検討を行った。

本章では、まず、炭素材料の特徴を理解する上で、炭素材料の歴史、特性、適用分野および製造方法についてまとめ、最後に既往の研究、現在の課題と本論文の構成についてまとめた。

1.1 炭素材料の歴史

炭素材料は、元素記号で書けば“C”と単純に表現される材料であるが、様々な特性を持つ、古くから用いられている材料である。16世紀には、鉛筆の芯としてのグラファイト（石墨）、19世紀には、エジソン電球の竹炭エレメント、1970年代には、航空宇宙分野で革新をもたらした“夢の素材”、軽くて丈夫な炭素繊維と、時代の中で大きな役割を果たしてきた材料であると言える。また、カーボンブラシ³²⁾や溶鉱炉の電極棒なども炭素材料であり、産業界の中でも欠かせない材料の1つである。

材料としての炭素の研究は古く、1800年代半ばから始まるが、1990年代には、リチウムイオン二次電池の負極材料²⁸⁾に用いられ、さらには、カーボンナノチューブ(CNT)^{14,20,21,31)}やフラーレン¹⁾などのナノカーボン³⁰⁾が発見され、現在でも様々な用途開発が検討されている。特に、最近では、2010年にノーベル物理学賞を受賞したマンチェスター大学の Andre K. Geim と Konstantin S. Novoselov によって発見されたグラフェンシート¹⁰⁾は、電気伝導率がシリコンの100倍、強度が鋼鉄の200倍などと言った驚くべき、光学

的、熱学的特性を示す。

21世紀は、環境、エネルギー、資源、情報通信、バイオ・医療関係が基幹技術であると言われているが、炭素材料は、すべての分野で適応される材料であり、1947年にトランジスタの発明から始まったシリコンの時代から、21世紀は、カーボン/有機の時代であると言われている。

炭素とは、単結合、二重結合、三重結合など色々な結合をすることができ、分子の形は原子の位置によって決まり、グラファイト、ダイヤモンドやフラーレンなどの化合物が得られる^{18,40)}。また、構造の1つの次元をナノサイズにしたナノカーボンでは、様々な特性が期待されている。

Figure 1-1 に、炭素材料とナノカーボンの結晶構造のモデル化を図示した。熱処理前の炭素材料には、大きく分け、易黒鉛化炭素(Soft carbon)と難黒鉛化炭素(Hard carbon)に分けられる。易黒鉛化炭素とは、その名の通り、高温で熱処理することで、黒鉛結晶になり易い炭素である。他方、難黒鉛化炭素とは、高温で熱処理しても黒鉛になり難い炭素である。これらの理由は、**Figure 1-1** に示すように、難黒鉛化炭素は、結晶構造が、ランダムに配列されており、結晶成長が阻害されるためである。しかしながら、第2章に示す触媒黒鉛化などを行うことで、結晶構造が黒鉛結晶に変化するため、「黒鉛結晶にすることが難しい」と命名になっている。

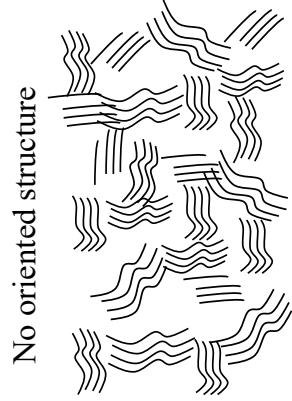
また、黒鉛結晶は、**Figure 1-1** に示すように、炭素の六角網面状の結晶が重なり合ったような構造をしており、その六角網面構造の配列の仕方で、カーボンナノチューブやグラフェンシート、フラーレン等のユニークな特徴を持つナノカーボンが形成される。

このような炭素材料の開発は、日本で製品化されたものも多い。軽くて丈夫な炭素繊維の商品化³⁹⁾やカーボンナノチューブの発見は、日本で行われた。ここでの成功の背景には、日本古来の炭焼き技術の伝統があったとも言われている。有機物を熱処理することで炭素となるが、その有機物の性状や焼き方で様々な特性の炭素材料が得られるという技術には、炭焼きの長い歴史が培った技術と無関係では無いと言われており、それらの日本独特の技術と、高度経済成長時代に発達した石油化学産業の副産物であるコークス原料などの炭素材料の検討が、1970年以降活発に行われたことで、日本で多くの炭素材料を生み出す事に繋がった。

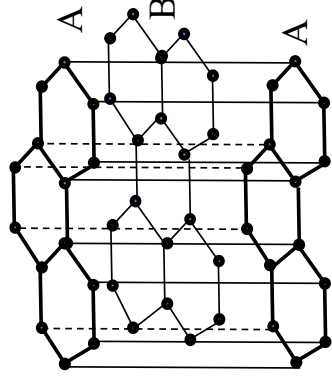
しかしながら、炭素材料には、いまだ解明されていない点も多い。単一元素であるがために、解析を難しくしているとも考えられるが、炭素業界は、各社の昔ながらのノウハウで製品化がなされている面が多く、原理解明が十分でないことが多い。



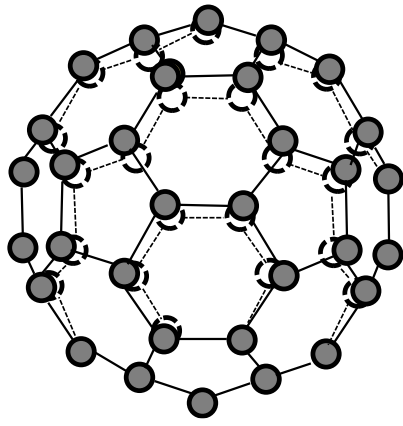
Graphitizing carbon
(soft carbon)



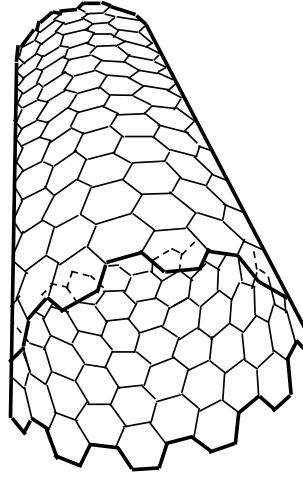
Non-graphitizing
Carbon (Hard carbon)



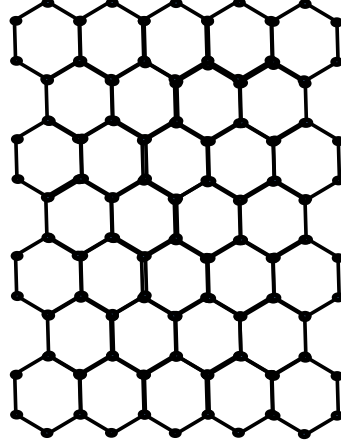
Crystal structure
of graphite



fullerene



Carbon nano tube



graphene

Fig.1-1 Crystal structure of carbon and Nano carbon structure

1.2 炭素材料の特性と適用分野

炭素材料は、単一元素でありながら、導電性、熱伝導性、強度も兼ね備え、唯一、2,000°Cを超える高温での使用が可能原料となりうる。他方、結合の状態や生成条件などで全く異なる性質を示すというユニークな材料である^{27,38)}。ダイヤモンドも炭素のみからなる素材であるが、天然では、最も硬い物質であり、屈折率の高い事を利用した装飾用以外にも工業的にも研磨や切削など多くの用途に利用されている。

Table 1-1 に、グラファイトとカーボンナノチューブ (CNT) の代表的な特性についてまとめた。しかしながら、グラファイトや CNT は、その製法や生成条件により大きく特性が異なるため、一般的に比較される素材対比の参考値としてまとめた。

Table 1-1 より、炭素材料は、金属物質より、はるかに高温で強度がある物質であること³⁹⁾、炭素をカーボンナノチューブとして合成することで、導電・熱伝導部材として良く使われている銅に比べて、導電性や熱伝導性が桁違いに良好な特性を示すことが確認できる⁷⁾。さらに、熱膨張性も小さく、潤滑性に優れると言うユニークな特性を併せ持つことがわかる。また、現在、強度を保ちつつ、軽量化のために炭素繊維が多くの分野で使用されているのも、炭素材料の特色の一つ、原子同士の結びつきが強いことによるものである。

他方、炭素材料は、「性質は、その生まれによって決定される」と言われたりもしているが、出発原料の選択だけでなく、熱処理を始めとする加工方法によっても、異なる特徴および機能が得られる。炭素材料とセラミックや金属粉などの複合化である C/C コンポジット (carbon-carbon composite、炭素繊維/炭素複合材料や炭素/炭素複合材という呼び名) としての適用例も多い²⁾。

さらに、炭素材料は、身近な生活用品としても使用され、様々な産業分野で驚くほど多くの用途で使用されている。具体的には、身近な生活用品の鉛筆の芯から、モーターやパンタグラフなどのカーボンブラシ³²⁾、原子炉用の黒鉛^{17,22)}、耐熱用(冶金用ともいう)としての特種炭素製品²⁹⁾、さらには航空の分野における強度部材として炭素繊維³⁷⁾などが使用されているが、炭素材料の発展を、第1世代 (Ancient Carbon)、第2世代 (Conventional Carbon)、第3世代 (New Carbon)、第4世代 (Nano Carbon) の4つのカテゴリーでうまく分類し説明されている¹²⁾。それらのカテゴリーを **Table 1-2** に示した。

第1世代とは木炭、石炭、鉛筆などを示し、古くから適用されながらも現在でも継続して使用されている炭素製品である。第2世代とは、カーボンブラックを始めとし、身近な素材として適用され続けている製品群であり、第3世代では、ここ数十年の間に出てきた炭素製品の適用分野、第4世代とは、カーボンナノチューブなどの将来の様々な用途で適用が期待されているナノカーボンである。

Table 1-1 Typical physical characteristic of carbon materials

炭素材料の特徴		比較対象
耐熱性	3,550 [°C]で昇華 (黒鉛)	鉄の融点 ⇨ 1,540 [°C]
軽量性	高密度 1.8~2.0[g/cc] (高密度黒鉛)	ガラス ⇨ 2.5[g/cc]
強度	①引張り強度50~70 [GPa] (at CNT) ②引張り強度500 [kg/cm ²] (黒鉛 at 1,700°C以上) *温度が上がれば強度も上がる(最大2倍)	①高張力鋼 ⇨ 0.6~1.0 [Gpa] ②高温での強度材無し
導電性	高電流密度(1cm ² 面積に対して流れる電流の量) 10 [^] 9[A/cm ²] (at CNT)	銅 ⇨ 10 [^] 6[A/cm ²]
熱伝導性	3,000 [W/mK] (at CNT) 119~165[W/mK] (at 黒鉛)	銀 ⇨ 420[W/mK] 銅 ⇨ 385[W/mK]
熱膨張性	線膨張係数 2~4.5×10 ^{^-6} [-/K](at 黒鉛)	炭素鋼 ⇨ 10×10 ^{^-6} [-/K]
自己潤滑性	鋼面との動摩擦係数0.1~0.2[-](at 黒鉛)	ゴム ⇨ 0.4~0.6[-]

Table 1-2 Historical development of carbon

第1世代	Ancient Carbon	鉛筆の芯/木炭/コークス(燃料)
第2世代	Conventional Carbon	カーボンブラック/黒鉛電極/カーボンブラシ/ カソードブロック/活性炭
第3世代	New Carbon	炭素繊維/ガラス状炭素/等方性黒鉛/ C/Cコンポジット/ 燃料電池・LIB・キャパシタ用材料
第4世代	Nano Carbon	グラフェン/カーボンナノチューブ/ カーボンアロイ/フラーレン

第4世代に分類されているグラフェンやナノチューブのように、Figure 1-1 に示す黒鉛を形成する六角網面の積層数が概ね 10 層未満に少なくなることより、電子が高速で移動できるようになり、黒鉛とは異なる電氣的、熱的、工学的特性が発現すると言われている¹⁰⁾。これらのナノカーบอนは、強靱な強度、高い電気伝導性等を特徴に、高性能のリチウム二次電池の導電材やキャパシタの活物質、透明導電膜や、銅を超える軽くて丈夫な電線など様々な用途展開が期待されている。

この表より、炭素材料は、古来より様々な分野で適用されており、最近での新規用途、さらにナノカーบอนの発見により、より多くの分野で適用されてくる素材の1つであることが確認される。

次に、炭素材料の適用された製品と求められる特徴について、Table 1-3 にまとめた。Table 1-3 より、炭素材料の持つ様々な特徴の組み合わせで、製品がなされていること、また、様々な特徴を持つ炭素材料だからこそ、多くの分野で適用されていることが確認できる。さらに、Table 1-3 には、使われる用途によって重要視とされる特性が変わるものの、各製品で主に求められる特性について記載した。

また、本研究での検討技術から期待される特性について、赤字で記載した。この図より、特に第3世代の New Carbon の領域での機能化に有用な技術であることが確認できる。第3世代の製品は、従来の炭素粉末の特徴を活かし、付加価値を生み、新たな炭素材料の適用がなされた製品群である。本研究での目的については、1.4 節で具体的に述べて行くが、本研究では、炭素材料の形状制御、等方性結晶の球形化炭素、異種材料との複合化といった炭素材料の機能化を行うことで、第3世代の商品群の高機能化、新たな製品群への炭素材料の適用を目指すことを目的とした。

Table 1-3 Application of carbon materials and necessary characteristic

Gener-ation	炭素材料の用途	炭素材料が持つ特性										求められる特性
		黒色度	自己潤滑性	電気伝導度	表面積	化学安定性	耐熱性	熱伝導性	耐熱衝撃性	強度	軽量性	
Ancient Carbon 第1世代	鉛筆の芯 	○	○									黒色度
Conventional Carbon 第2世代	カーボンブラシ 		○				○	○				耐久性
	カーボンブラック 	○	○	○	○		○					電気伝導性
	黒鉛電極 			○			○		○			低抵抗
	カソードブロック 			○				○	○			低抵抗
	活性炭 			○	○	○						高表面積
New Carbon 第3世代	特殊炭素材 			○			○	○		○	○	等方性結晶
	LiB負極材 			○		○		○				等方性結晶 高容量
	触媒(燃料電池) 				○	○				○	○	表面活性
	炭素繊維 									○	○	強度/軽量
Nano Carbon 第4世代	CNT 	○		○		○		○		○	○	低抵抗 強度
	グラフェン 			○		○		○				低抵抗

1.3 炭素材料の製造方法

炭素材料は、非酸化性雰囲気下で、有機物を加熱することで、熱分解を起こし、生成される。木炭などは、古来より、木々を不完全燃焼されることで得られ、現在でも基本的に同じ製法にて製造され、今なお使用されている。しかしながら、工業用途で大量かつ安価に炭素材料を得ようとするならば、地下資源である、石炭、天然ガス、石油、天然黒鉛などが出発原料とされる。例えば、石油重質油を高温で熱処理することで、液状成分（各種燃料）やガス成分が抽出され、最後の固状残渣が残る。

熱処理の方法としては、その主なものは、デレードコーキング法、フルードコーキング法、バッチ式コーキング法、連続コーキング法などである³⁶⁾。この過程で得られた液状成分は、有機物からの炭素原料³³⁾に用いられることもあり、残渣である石油コークスは、さらに熱処理を重ねて、炭素原料として使用されていく。同じように石炭についても乾留を行うことで、液状成分や石炭コークスとして炭素の原料に使用される。

これらのコークス原料は、地下資源であり、何処で採掘されたかによって、特性が大きく異なってくる。「炭素材料の性質は、その生まれた過程によって決定される」と言われる所以である。

原料油は、不純物量が多いもの、特定の不純物を含むもの、比較的不純物の少ないものなど、産地により異なり、高電力操業用の黒鉛電極に用いるコークスは、易黒鉛化性、低抵抗の特性が求められ、不純物の少ない針状コークス (needle cokes) が用いられる²³⁾。他方、不純物の多いコークスは、モザイクコークス¹¹⁾と言われ、等方的な結晶構造を持ち、特殊炭素材料として用いられることが多い。成型体にして黒鉛化する特殊炭素材料は、熱処理により結晶が膨張することで、成型体にクラックが入ることがある。よって、原料としても等方的な結晶構造の炭素を用い、その後の製法としても粉碎-混ねつ-再粉碎を行うことで、より等方的な性質を発現させ、成型にはCIP成型 (Cold Isostatic Pressing 冷間等方圧加工法) を行うと言ったかなり長いプロセスで製造されている²⁴⁾。

Figure 1-3に、石油系コークスのニードルコークスおよびモザイクコークスの偏光顕微鏡の画像を示した。偏光顕微鏡では、結晶面の方向の異なるところが、違った色彩で表される。モザイクコークスは、その名の通り、モザイク状に、ニードルコークスは、流れ構造の結晶であることが確認できる。これらの違いは、石油を発掘する産地によって、炭素原料中の不純物の種類や量が異なることに起因する。石油の多くは、遠い昔の動植物が原料となっている。恐竜などの大型動物が原料になっている産地では、炭素材料の中に、血液中に存在していたバナジウムや鉄などが多く混入したりする。これらの不純物が、生成過程および熱処理過程で結晶成長を阻害し、ランダムな結晶構造を生む。このランダムな (モザイク) 結晶構造の強いコークスがモザイクコークスである。

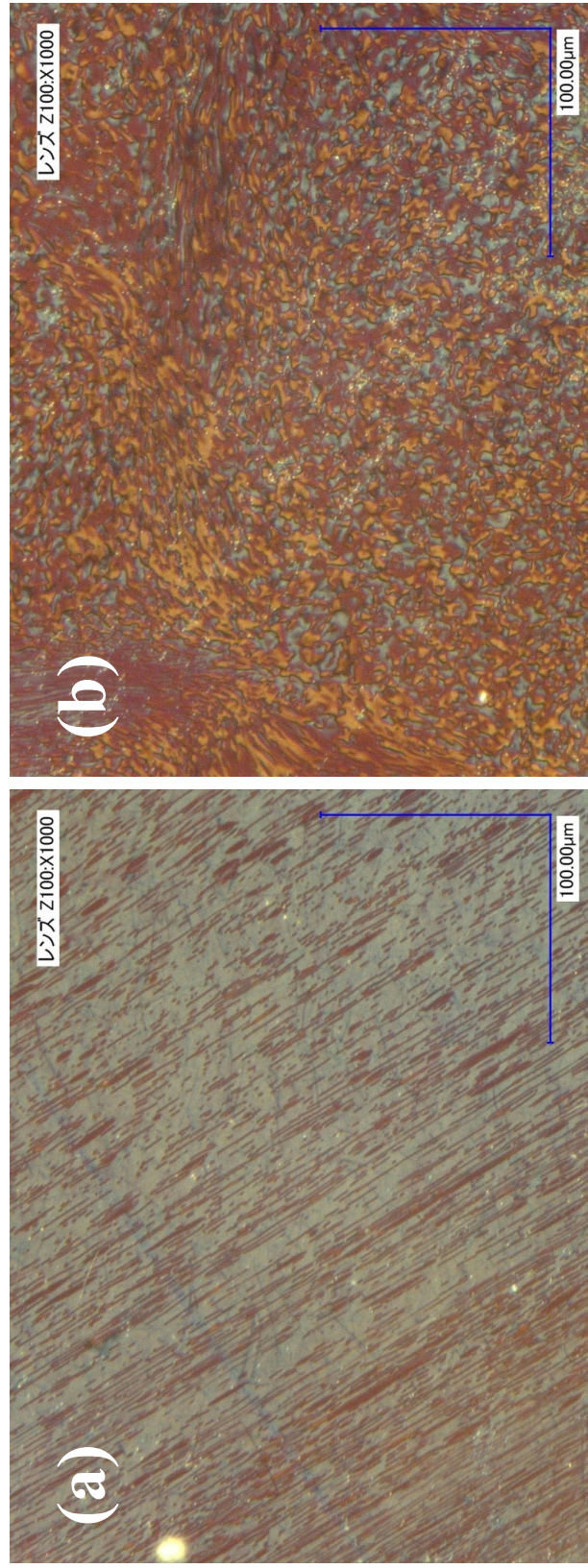


Fig.1-2 Polarization microscope Image of (a) needle cokes and (b) mosaic cokes

他方、アセチレンブラックのアセチレンガスの熱分解²⁵⁾による合成、カーボンナノチューブのように、メタンガスやプロパンガスを始めとする“C”を含む原料ガスを用いた、「アーク放電法」、「レーザーアブレーション法」、「化学気相成長 (CVD) 法」、「鋳型炭素化法」の方法による合成など気体から合成される炭素材料もある。

また、炭素繊維のように、産業の移り変わりにより、その製法が大きく変化してきた素材もある。炭素繊維の元祖は、エジソンであると言われている。当時は、竹試料の熱処理により炭素繊維を合成されていたが、最近では、熱可塑性樹脂であるポリアクリロニトリル (PAN) などを用い、細孔から吐出して急速に凝固される湿式紡糸方法などで合成されている²⁶⁾。

また、最近発見されたグラフェンは、ユニークな方法により発見されたものである。Andre K. GeimとKonstantin S. Novoselovが、粘着テープで遊んでいるとき、グラファイトの断面にテープを張り付け、剥がしたテープ表面にグラファイトのごく薄い層が剥ぎ取られたことで、グラフェンシートの発見につながった。現在でも、同じようなテープ剥離法でのグラフェンの製造もされている。しかしながら、実際にはテープに剥ぎ取られた黒鉛は、数十層の六角網面結晶からなり、その後、シリコンウェハー表面に圧着させるなどの工程を得ることになる。このほかにも現在、グラフェンは、溶解抽出法、昇華法、CVD法など様々な方法で合成の検討がなされている¹⁰⁾。

さらに、上述の方法で合成された炭素材料は、粉碎加工技術や複合技術により、新たな付加価値を創出している。例えば、高強度化を目的に、炭化チタン (TiC) や炭化ケイ素 (SiC) などのセラミックと炭素材料の複合材料^{4,13)}や、炭素繊維についても複合化の研究³⁴⁾が数多くなされている。他方、得られている複合粒子は、粒子1つに視点を当てるとき、内部混合が不十分でマクロ的な均一性とどまっているものや、液相を経由することで、高価な複合粒子となることが多い。乾式にて、混合および複合化を考えると、複合化する粒子は、小さいほど局所的に均一な組成の複合粒子となりえるが、粒子が小さくなればなるほど、凝集の問題が現れ、ミクロ的な均一性が損なわれる。また、液相法を用いるとき、選ぶ溶媒、溶質により、洗浄工程や乾燥工程が必要となってくる。

つまり、炭素材料を考えると、出発原料だけでなく、複合技術や熱処理を始めとする加工方法も重要であり、それらの方法の違いにより、異なる特徴が導かれる。

1.3.1 炭化方法

炭化とは、炭素化とも呼ばれ、非酸化性雰囲気中で熱処理を行うことで、炭素化合物が熱分解を起こし、揮発性成分が、炭素化合物から揮発し、比較的揮発成分の少ない炭素化合物になることを言う。自然界においては、石炭や天然黒鉛などが炭化された一例で

ある。これらは、古来の動植物が、地中にて、酸素が遮断させた状態で、地中であるために圧力がかかった状態で、地熱により、長時間加熱されたことにより、有機物が炭化され、合成されたものである。

また、炭化を行う理由としては、その後の黒鉛化処理を行うための前処理としての意味合いもある。黒鉛結晶にすることで、先に述べた炭素材料の特徴である導電性や熱導電性などの特性の向上を目指して、炭素材料は熱処理されていく。よって、燃料コークスとして利用する場合、炭化処理を行う必要がない。

他方、黒鉛化の前処理と言っても、単に、黒鉛化炉での揮発物による炉の汚染、消耗を防ぐと言う意味合いだけではない。特に炭素成型体などは、非酸化性雰囲気、数百度から千数百度の温度にて熱処理を行うことで、バインダー成分が炭素化し、フィラー粒子と一体化される。この段階で、複雑な化学反応により、揮発物質の重縮合反応が生じ、有機物の分解ガスが発生し、炭素化合物が膨張し、揮発ガスが抜けてくると体積が収縮すると言う現象が現れる。この時、加熱速度などの加熱条件により、膨張および収縮度合いが異なり、成型体にクラックが生じることがある。膨張収縮の大きな温度領域では、1~2℃/時間と言うゆっくりとした昇温速度で焼成される^{9,24)}。

次に、炭化方法についてであるが、上述したように、自然界でも炭化現象は生じるものの、工業的にはリードハンマー炉やカルサイナーと言われる連続式の炭化炉により、炭化処理がなされている²⁾。

リードハンマー炉の装置の上から見た構造と横から見た構造のモデル図を **Figure 1-3** に示した。リードハンマー炉は、上から見ると、冷却、予熱、燃焼（加熱）炉をリング状に配列した構造になっている。燃焼炉で発生した排ガスにより、被炭化物の予熱を行い、さらに、冷却炉での冷却ガスを燃焼用のガスに用い、熱ロスを少なくした炉であり、生産性に優れている。他方、加熱から、取り出しまで、長い場合、1ヵ月に及ぶこともあり、少量生産には向いていない。

また、カルサイナーは、構造的には、一般的なロータリーキルンであり、石油コークスなどの揮発性ガスを燃料に用いることが特徴になっている。通常の炭化炉は、不活性ガス雰囲気で行うが、この炉は、送り込む酸素量を制御することで、コークス中の揮発ガスを燃料とし、炉および炭素材料の加熱を行うと言ったユニークな制御方式をとっている。しかしながら、かなり大型の装置になり、生産性に優れた炉であるものの、少量生産には向いていないと言う欠点も持つ。また、カルサイナーでは、回転体の中で加熱を行うために、成型体での熱処理は行えない。

他方、少量処理には、一般的な工業炉である、燃料ガスなどを燃焼させて加熱する燃焼炉、SiC やカーボンヒーターなどの抵抗加熱によって加熱する抵抗炉、誘導加熱による誘導炉、アーク放電を利用したアーク炉などが非酸化性雰囲気化で利用される。

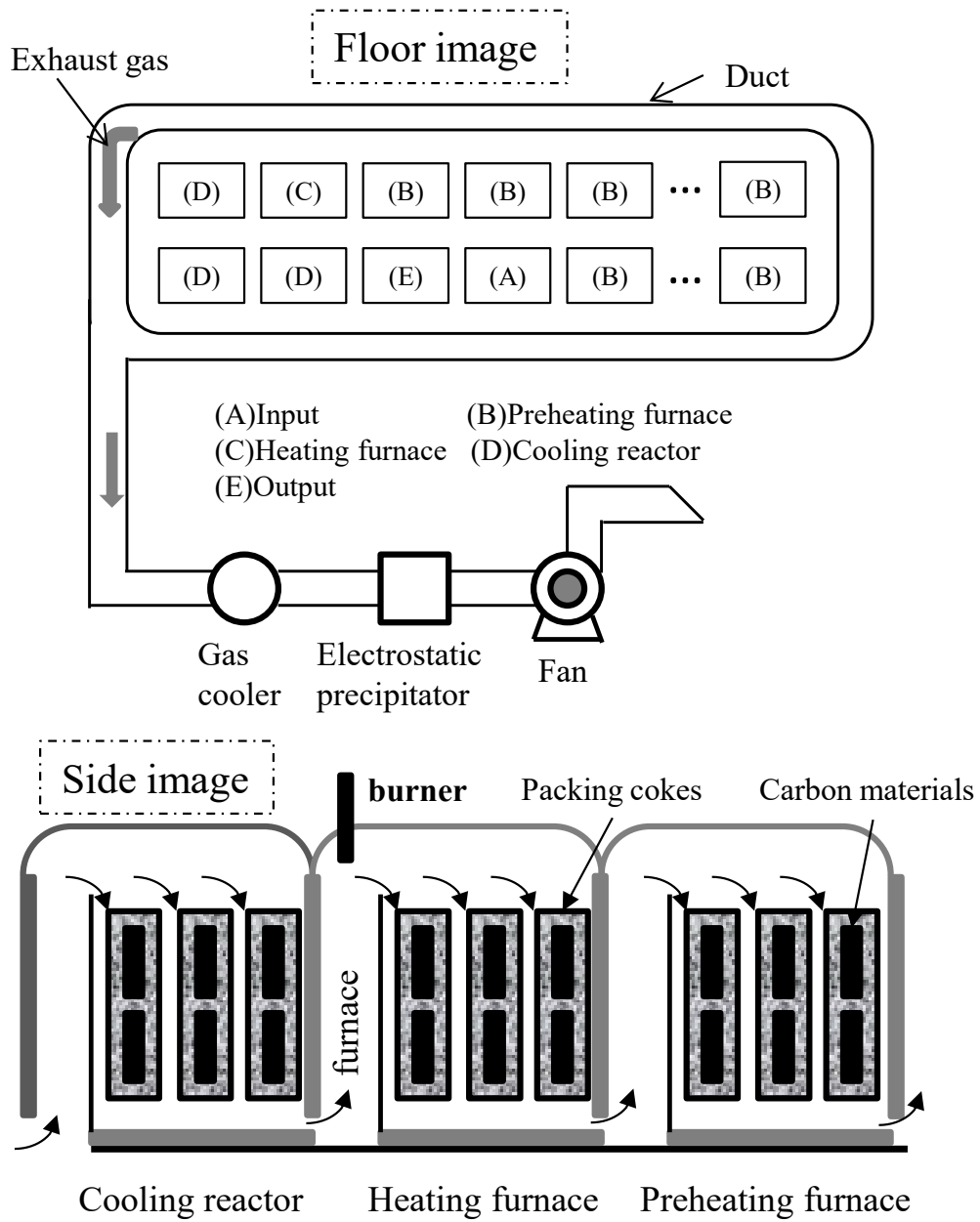


Fig.1-3 Riedhammer type ring kiln

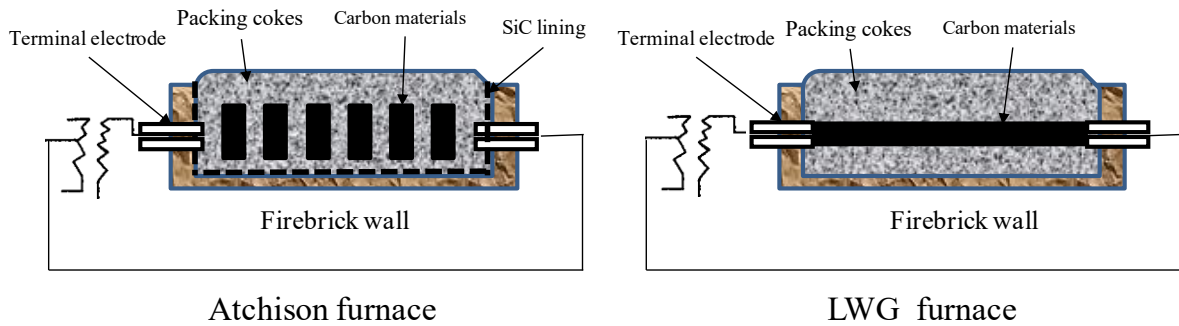


Fig.1-4 Graphitizing furnace

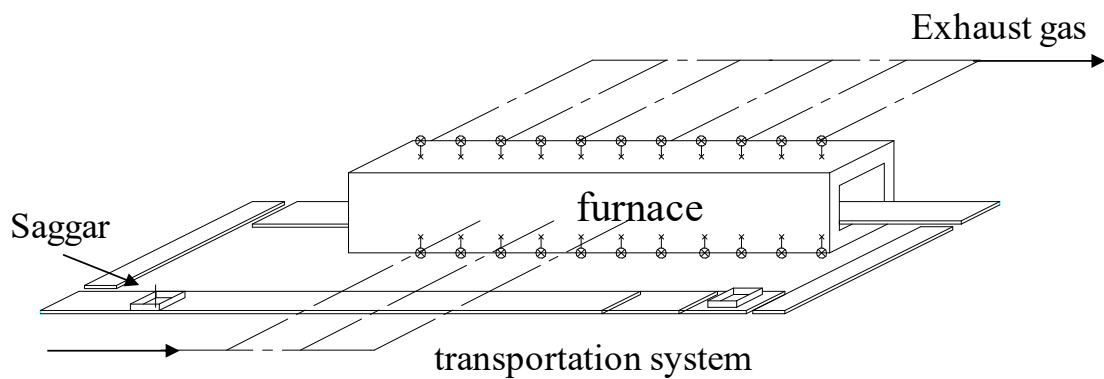


Fig. 1-5 Tunnel kiln

1.3.2 黒鉛化方法

黒鉛材料は、一般に無定形の炭素材料粉末を高温熱処理によって結晶化させることにより合成されるが、この黒鉛材料は、①炭素材料中の不純物の気化による純度の向上、②六角網平面結晶の成長による熱伝導性の向上、さらに、③電池材料として高い電池容量を保有するという基本特性⁵⁾を備えることを目標に、高温熱処理が行われている。この高温熱処理には、2,000℃以上の高い温度が必要であるため、莫大な電気エネルギーと高価な熱処理設備が不可欠である。また、炭素結晶の性質上、より高い温度で黒鉛化するほど、黒鉛結晶が成長し、特性向上につながる。よって、関節通電方式のアチソン炉⁹⁾が、以前より主流の黒鉛化炉となっている。

Figure 1-4 にアチソン炉とエネルギー効率を改善した黒鉛化炉である、LWG(Length Wise Graphitization)炉の設備の概略について示した。アチソン炉とは、プール状の大きな容器に、処理材料を入れ、その隙間に“詰め粉(Packing cokes)”と称される黒鉛の粉末を敷き詰める。プール内に電極棒を挿入して電流を流すが、詰め粉を介して通電することで、ジュール発熱により温度を上げることができる。他方、高温での黒鉛化処理が可能な反面、莫大な電気エネルギーと高価な熱処理設備が不可欠であること、試料の温度

測定は困難で、場所による温度分布も大きく、温度制御が困難であるという問題がある。

LWG 炉は、直接通電方式を選択し、被黒鉛化処理物である電極棒に直接通電することで被黒鉛化処理物の黒鉛化を行う。この炉は、確かにエネルギー効率的には、アチソン炉に勝るものの、決まった形状の被黒鉛化処理物の黒鉛化しかできないという問題がある。

これらを克服すべく開発されたのが、LWG(Length Wise Graphitization)方式⁸⁾やカーボンヒーター等の抵抗加熱方式や誘導加熱方式でのトンネル炉タイプの黒鉛化炉である。

Figure 1-5 に、トンネル炉の概念図を示した。トンネル炉とは、その名の通り、トンネルのように長い炉の中に処理物を連続的に搬送し、熱処理を行う炉のことを言う。

搬送方式により、プレッシャーで処理物を搬送するトレイプッシャー炉、ローラーにより搬送するローラーハース炉などとも呼ばれる。黒鉛化炉の場合、加熱方式については、抵抗加熱や、誘導加熱などの形式を取りうるが、搬送方式は、高温場での搬送のためにプッシャー方式が選択される。

他方、LGW 方式の連続炉とは、LWG 炉の様な外観をなすが、直接通電部が、黒鉛製のチューブとなっており、プッシャーにて、成型体や被黒鉛化品を入れた坩堝などを内部に連続して搬送させ、黒鉛化を行うというユニークな炉設計となっている。

これらの炉は“詰め粉”が少ないこと、アチソン炉の処理時間(1~1.5 ヶ月)に比べて、極めて処理時間が短いことより、エネルギー消費量の削減につながると言われている。しかしながら、これらのタイプの炉では、アチソン炉のように、3,000℃での黒鉛化を行うとき、炉の消耗の点で、工業的ではなく、通常 2,800℃以下での操業になっている。

他方、これらのトンネル炉タイプの黒鉛化炉は、温度制御性が優れているという利点を持つ。黒鉛結晶の成長の点では、黒鉛化温度は高い方が良いことになるが、黒鉛化温度が異なれば、特性のばらつきが生じることになる。一例として、リチウムイオン二次電池用の負極材料として加工した炭素粉末の黒鉛化温度と可逆容量の関係と、黒鉛化温度と結晶子サイズ(Lc006)の関係をそれぞれ、**Figure 1-6** と **Figure 1-7** に示した。図中には、ニードルコークスとモザイクコークスを平均粒子径が 10 μm に粉砕分級した炭素粉末のデータを示した。これらの図より、原料炭素により、同じ黒鉛化温度における可逆容量が異なること、黒鉛化温度が異なれば、成長した結晶子サイズや可逆容量も大きく変化することが確認できる。モザイクコークスよりも、ニードルコークスの方が、結晶成長し易く、可逆容量も大きな結果になっているが、この理由は、**Figure 1-2** に示した結晶の違いによるためである。

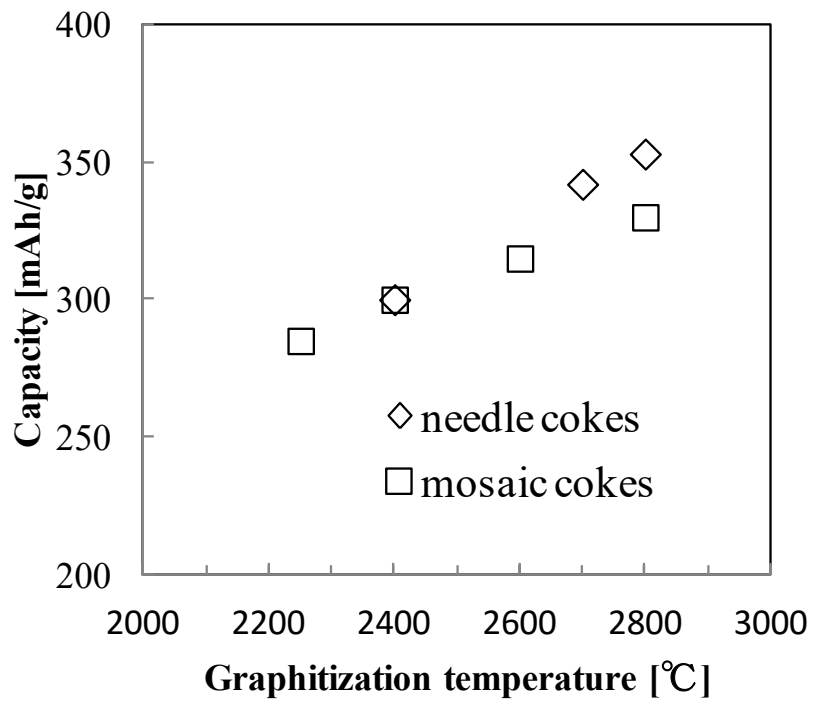


Fig.1-6 Capacity of needle cokes and mosaic cokes with an increase of graphitization temperatures

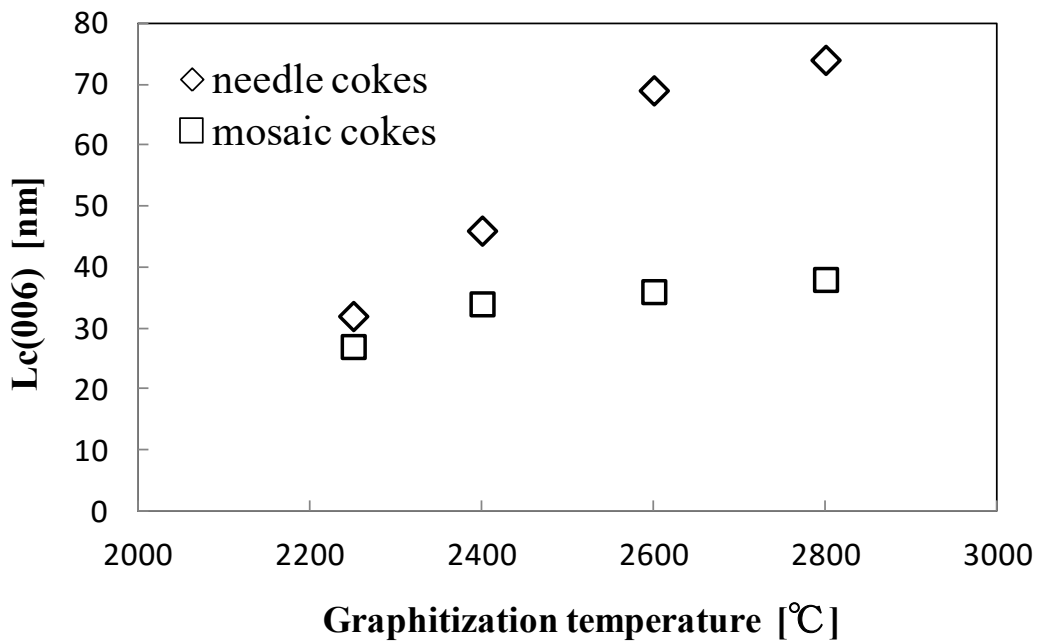


Fig.1-7 Crystallite sizes Lc(006) of needle cokes and mosaic cokes with an increase of graphitization temperatures

また、可逆容量が変化することは、黒鉛の結晶子サイズが変化しているにとどまらず、リチウムイオン二次電池の負極材料の場合、リチウムイオンの挿入、脱離の抵抗が異なり、電池特性として、無視できない結果となる。特殊炭素材料のように、黒鉛化度を極限まで高めることで、それなりの特性が得られると言う素材では、アチソン炉の様な形式の黒鉛化炉の適用もできるものの、**Table 1-2**に示した、New CarbonやNano Carbonのカテゴリーには、黒鉛化温度を制御し、品質の安定化が必要な素材が多く存在する。

よって、黒鉛化処理としては、できる限り低温で黒鉛化度を上げられ、温度制御も良く、エネルギー消費量の少ない方法が求められている。また、黒鉛化処理が、炭素材料の価格を支配しているとも言われており、安定して、安価に黒鉛化処理を行うことの意義は大きい。

1.4 本論文の内容および既往の研究

炭素材料は、単一元素でありながら、導電性、熱伝導性、強度も兼ね備え、唯一高温での使用可能原料となりうる。また、異種金属の複合化により、様々な付加価値を付与できる可能性を秘めている。現在でもリチウムイオン二次電池の負極材料や導電性シート、太陽光パネルのシリコン基板合成用の増埴をはじめとする特殊炭素材料など様々な分野での適用がなされている。但し、この業界は、各社の昔ながらのノウハウで製品化がなされている面が多く、原理解明が十分でなく、製品コストも高いものになっている。

そこで、本研究では、安価に生産できる炭素材料の加工技術、複合化技術および熱処理技術を検討し、複合炭素材料の新しい用途開拓を目指した。

1.4.1 本論文の構成

本論文は、5章から成り、第2章では、安価な黒鉛化方法における研究結果、第3章では、炭素材料の形状制御に関する研究結果、第4章では、炭素材料の複合化技術の研究およびその技術を利用した炭素複合材料のLIB用負極材料としての適用に関する研究結果について言及する。**Figure 1-8**には、炭素粉末および炭素成型体製品の代表的な製造フローと本研究で検討した技術内容の関係について示した。

原料の選択により、コストや基本特性が異なることについては、上述した通りであるが、第3章および第4章では、炭素原料に石油系生コークス原料を適用することで、安価でユニークな複合炭素粒子の検討を行った結果を示した。石油系生コークス原料とは、掘り出される地下資源である重油の蒸留残渣成分である重質油をコーキングと言う熱分解処理を行った残渣である。また、5~15%の揮発成分を含んでおり、グリーンコークスと呼ばれることもある。

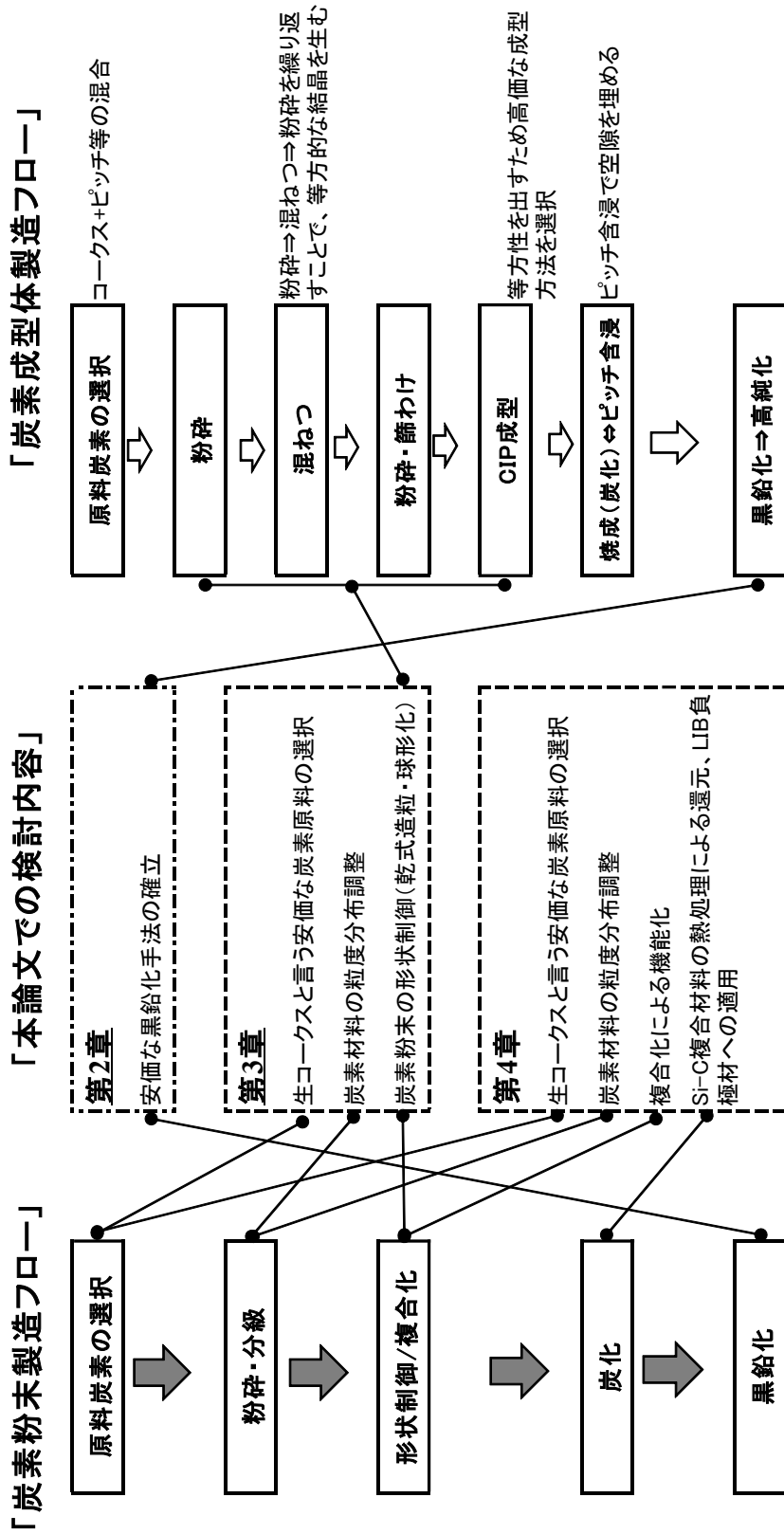


Fig.1-8 Production flow of carbon materials and examination technology in this study

次に、粉碎および分級工程で、最適な粒度分布にすることで、メカノケミカル反応を利用した乾式造粒が適用でき、それらの応用として、形状制御および複合化について第3章、第4章で検討した。

炭化工程では、炭化温度の最適化を行うことで、Si-C 複合材料の結晶制御を行い、第2章では、安価な黒鉛化方法について検討を行った。

Figure 1-8 より、本論文の検討内容は、炭素粉末の製造工程において、幅広く適用できることが確認できる。また、一般に、黒鉛増埒などの特殊炭素材料は、粉碎⇒混ねつ⇒粉碎⇒CIP 成型という長く、高価な製造フローにより、等方的な結晶構造を持つ成型体を合成しているが、今回検討の等方的な結晶構造を持つ球形炭素材の適用により、これらの製造フローが簡素化できる可能性があり、本技術は、炭素の成型体の製造技術としての適用も考えられる。

また、最後の第5章で本論文の各章で得られた結果を総括する。

以下に、既往の研究を含め、研究の概要を述べる。

1.4.2 安価な黒鉛化方法の研究

炭素材料では、黒鉛結晶にすることで、**Table 1-1** に示すような特性を得られることが知られている。また、黒鉛としては、天然黒鉛と人造黒鉛の2種類が存在する。天然黒鉛¹⁹⁾は、地下資源であり、人造黒鉛は、炭素材料を高温での熱処理、黒鉛化処理を行うことで得られる。天然黒鉛は、地下資源であることにより、埋蔵量にも限りがあること、不純物含有量も多いことなどから、人造黒鉛の必要性が大きくなってきている。他方、高温の熱処理であるために、炭素材料の製造価格を支配する程、黒鉛化コストが高いものとなっている。よって、できる限り低い温度での熱処理法の開発が要望されている。

この熱処理温度の低温化のための手法として、種々の触媒を用いる触媒黒鉛化作用を適用する方法が検討^{15,16)}されてきたが、ホウ素などの他元素を触媒に用いた場合、炭素材料へ他元素が残留する問題、CO₂ ガスや O₂ ガスなどの気体触媒を用いた触媒黒鉛化反応では、炭素材料で構成されている炉材の消耗が激しいという問題がある。

よって、第2章では、①2,800°C以下で、黒鉛結晶がしっかりと成長する黒鉛化方法、②黒鉛化温度が制御でき、炭素材料の特性が安定する黒鉛化方法 ③炭素材料以外の元素が残留しない黒鉛化方法、と言う視点で検討を進めた。なぜならば、2,800°C以上では、炭素の昇華現象が大きくなり、炉のダメージが大きなこと、アチソン炉のような温度バラつきが大きな黒鉛化方法では、品質のばらつきも大きく、今後の New-Carbon および Nano-Carbon への黒鉛化方法としては適していないこと、炭素材料に他の元素が残留することで、悪影響を及ぼす可能性があること、と言う理由からである。

具体的には、不活性ガスとして反応性が低いと考えられている N₂ ガスの気体触媒黒鉛化の適用について検討した。

1.4.3 炭素材料の形状制御に関する研究

「炭素材料の性質は、その生まれによって決定される」と言われているが、炭素原料を加工することで、性質を変化させることができる。異方性が強い炭素材料であっても、球形化することで、マクロ的に等方的な特徴が生みだされる。

従来、このような原料として、主に天然黒鉛やメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)³⁾のような高価な人造黒鉛が用いられていた。しかしながら、天然黒鉛は、現状では安価であるものの、不純物の点、安定供給の点で問題を抱えている。さらに、天然黒鉛は、埋蔵量に限りのある資源であり、その多くが中国に埋蔵されている。また、MCMB については、長い製造フローを必要とし、製造コストが高く、広く普及するに及んでいない。そこで、第3章では、石油精製時のパイプロとして発生する、安価に大量に存在する石油系生コークスに着目し、出発原料に選択した。

Figure 1-9 には、ニードルコークスおよびモザイクコークスを粉砕分級した炭素粉末、ニードルコークスを球状にした炭素粉末および、真球近くまで形状を変化させた炭素粉末、比較として、炭素繊維とカーボンナノチューブの SEM 像を示した。**Figure 1-9** より、元素記号で表現すれば、単に“C”という単一元素でありながら、全く形状が異なることが確認できる。

また、**Figure 1-10** には、**Figure 1-9** に示すニードルコークス (A)、モザイクコークス (B) と球形化したニードルコークス (C) の熱処理温度を変化させた場合の結晶子サイズの関係を示した。**Figure 1-10** より、ニードルコークスは、モザイクコークスに比べて、結晶成長し易い様子が確認できる。これは、上述したようにニードルコークスは、不純物も少なく、結晶構造が整い易い炭素であり、他方、モザイクコークスは、不純物が多く存在し、結晶成長を阻害しているためである。また、同じニードルコークスを原料にしても、球形化処理で、結晶に歪を与えることで、モザイクコークスの様な結晶成長性を示すことが確認できる。これは、「炭素材料の性質は、その生まれによって決定される」と言われるものの、その後の加工のやり方で、炭素材料の性質を変えることができるという一例である。

第3章では、メカノケミカル反応を利用した乾式造粒により、炭素材料の性質を異方性結晶から等方性結晶に変え、**Figure 1-9** の (D) に示す球形炭素材を、バインダーを用いず炭化処理前の状態で合成できると言った安価な合成方法について検討した。

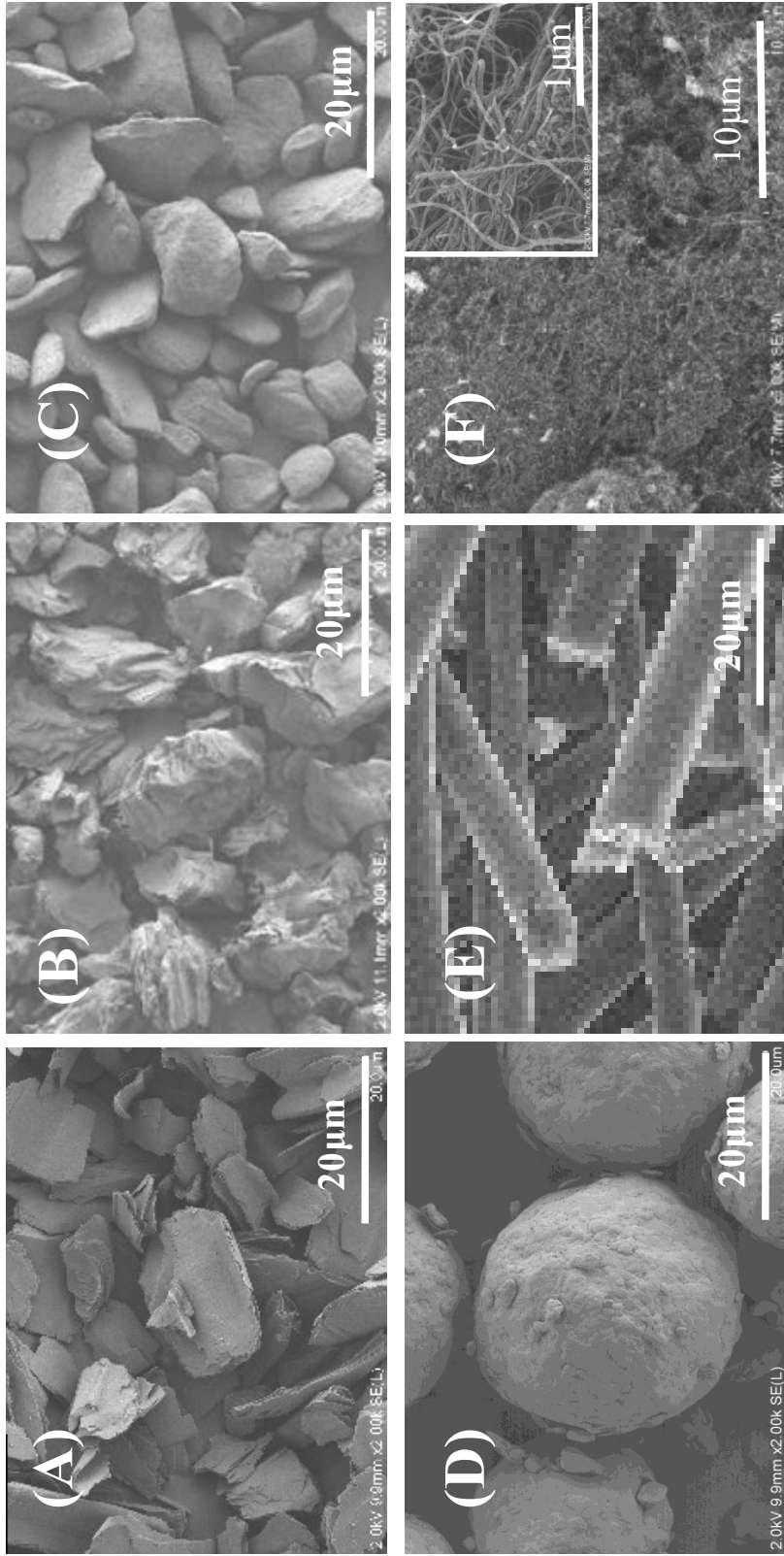


Fig.1-9 SEM images of six kinds of carbon powder samples for thin needle cokes (A), thin mosaic cokes (B), nodular needle cokes (C), spherical carbon materials(D), carbon fiber (E) and carbon nano tube (F)

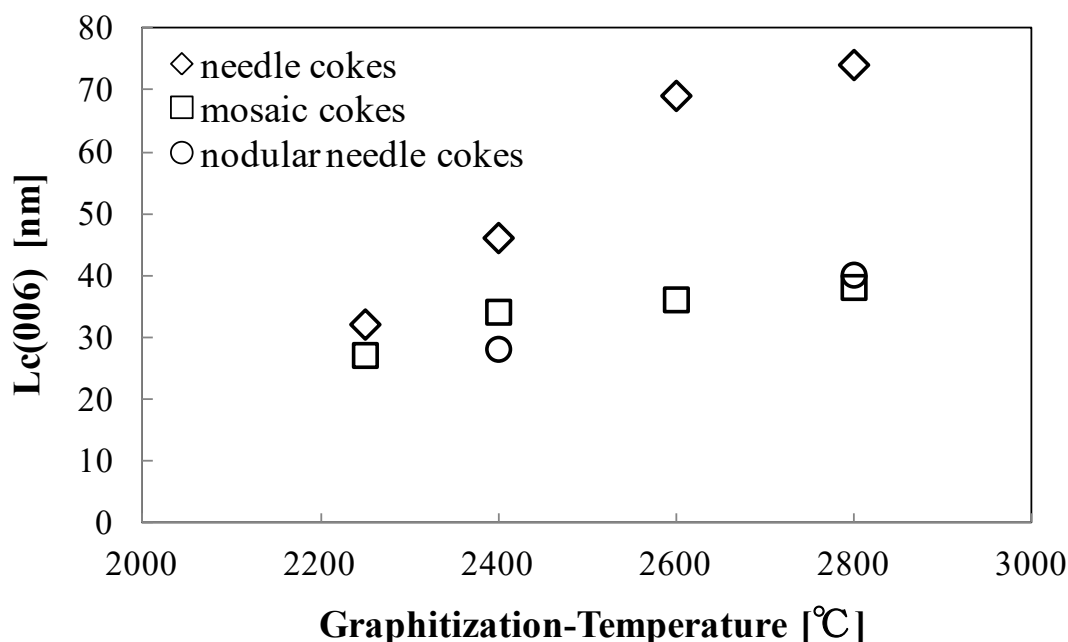


Fig. 1-10 Crystallite sizes $L_c(006)$ of needle cokes ((A) in Fig.1-9), mosaic cokes ((B) in Fig. 1-9) and nodular needle cokes ((C) in Fig.1-9) with an increase of graphitization temperatures

1.4.4 炭素材料の複合化と LIB 用負極材料としての適用に関する研究

第 3 章で検討した生コークス原料を用いた乾式造粒方法を炭素材料と他の元素との複合化検討に適用した。生コークスにメカノケミカル法を適用する粒子設計を利用し、炭素材料に微粒子の金属元素を均一に分散させることで、新たな機能を付加するとともに、粉体のハンドリングの向上を目指して形状制御を行い、チタンおよびシリコンを用いたコア-シェル型複合炭素粒子や、それらを内部混合した複合炭素粒子の合成検討を行った。

さらに、シリコンと炭素材料との複合炭素粒子については、リチウムイオン二次電池の負極材としての適用検討を行った。

リチウムイオン二次電池の負極材料としては、現状黒鉛を用いることが主流になっている。従来金属リチウムが負極材料として検討されていたが、リチウムデンドライトの生成によって、電極間でショートが生じるなどの問題から、負極材料に炭素材料が用いられることになった。しかしながら、黒鉛の場合には、 LiC_6 という反応 (リチウムのインターカレーション) により、リチウムイオンを補足するという機構のために、理論容量は、 372mAh/g が上限値となる。

他方、アモルファスカーボンの場合には、リチウムの LiC_6 という反応だけでなく、最適な大きさの細孔にリチウムイオンを補足するという機構のために、黒鉛の理論容量よ

りも大きな可逆容量を示す炭素材料も存在する。しかしながら、抵抗が低いという特徴があるものの、不可逆容量も大きく、多くの負極材料には、黒鉛系炭素材料が用いられている。

Figure 1-11 に、炭素材料の熱処理温度と可逆容量、初期効率の関係を示した。**Figure 1-11** には、ソフトカーボン(易黒鉛化炭素)の熱処理温度の違いによる可逆容量の関係⁶⁾と **Figure 1-6** に示す平均粒子径が、10 μm に粉碎分級されたニードルコークスの熱処理温度における可逆容量と初期効率の関係を示した。

ここで、初期効率とは、充電容量と放電容量との比であり、可逆容量は、充電時に負極側に移動してきたリチウムイオンが正極側に戻る量である。不可逆容量とは、充電時に負極側に移動してきたリチウムイオンが、電解液の反応、結晶内での副反応によって正極側に戻れないロス容量である。不可逆容量が大きい場合、電池内には、過剰のリチウムイオンが必要になり、リチウムイオンの供給源である希少金属を用いた高価な正極材料を多く入れなければならず、不可逆容量の小さい、初期効率の良い活物質が求められている。このことが、炭素系負極材料に黒鉛系炭素材料が用いられている所以である。

可逆容量は、**Figure 1-11** に示すように、熱処理温度が低い時には、大きいものの、熱処理温度が高くなると、小さくなり、その後、変曲点を持ち大きくなる。この傾向は、一般に文献⁶⁾に示される傾向であるとともに、今回用いたニードルコークスでも同じ傾向を示している。

他方、熱処理温度が高くなるほど初期効率は改善され(大きくなり)、負極材料として、不可逆容量が小さな素材になる。

また、リチウムイオン二次電池において粒子形状および結晶構造によっても特性が異なってくる。その関係を **Figure 1-12** に示した。炭素材料の粒子形状が、鱗片状で、異方性の強い結晶構造の場合、粒子は、ベール面が電極シートに並行に並ぶ傾向がある。リチウムイオンの結晶への挿入(インターカレーション)は、ベール面ではなく、エッジ面から行われる。つまり、鱗片状粒子の場合は、イオン電導性が悪い電極となる。他方、形状が、球形粒子の場合には、異方性の強い結晶構造の場合でも、イオン電導性は改善され、さらに等方的な結晶構造の場合には、有効なエッジ面が得られ、良好なイオン導電性が得られる。しかしながら、電子電導性は、完全な真球の場合には、点接触となり、悪化する方向であり、負極材としては、イオン導電性と電子電導性のバランスが重要となる。

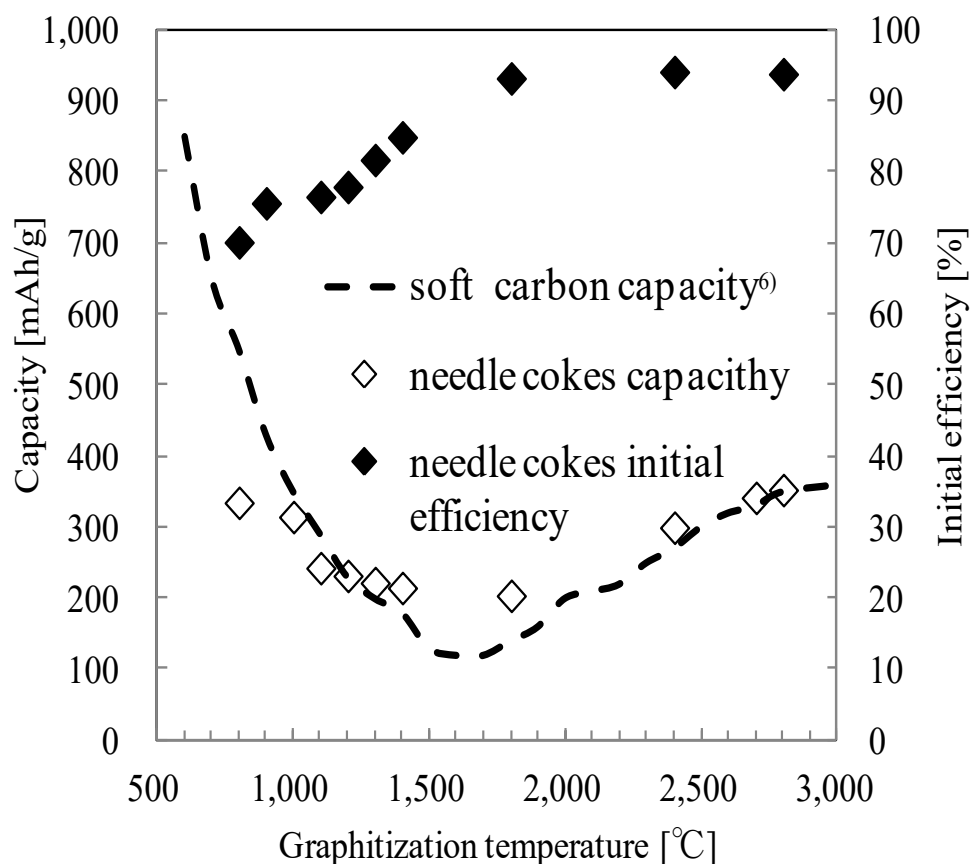


Fig.1-11 Relations of heat-treatment temperature and electrochemical properties of carbon materials

また、粒子形状は、充放電時のリチウムのインターカレーションによる膨張収縮にも影響を与える。黒鉛系炭素材料の場合、リチウムのインターカレーションにより、110%の体積膨張が生じる。異方性結晶の鱗片状粒子の場合、電極の厚み方向に10%も体積膨張する一方、球形粒子の場合は、等方的な膨張になるために、電極厚み方向には、3%程度の膨張にとどまる。他方、球形で異方性結晶の場合には、電極内で不均一の膨張収縮が生じる可能性があり、粒子の結晶構造は、等方的な結晶構造が求められている。このような問題解決に当たり、本研究で検討した等方性結晶の球形粒子は有効である。

また、リチウムイオン二次電池として、更なる高容量化も求められている。リチウムイオン二次電池は、スマホを始めとするモバイルや、最近では、電気自動車にも搭載されている。一方、スマホでは、充電が1日持たない、電気自動車では、150~200kmしか走行できないなど、高容量化の要求は、身近なところでも実感できる。

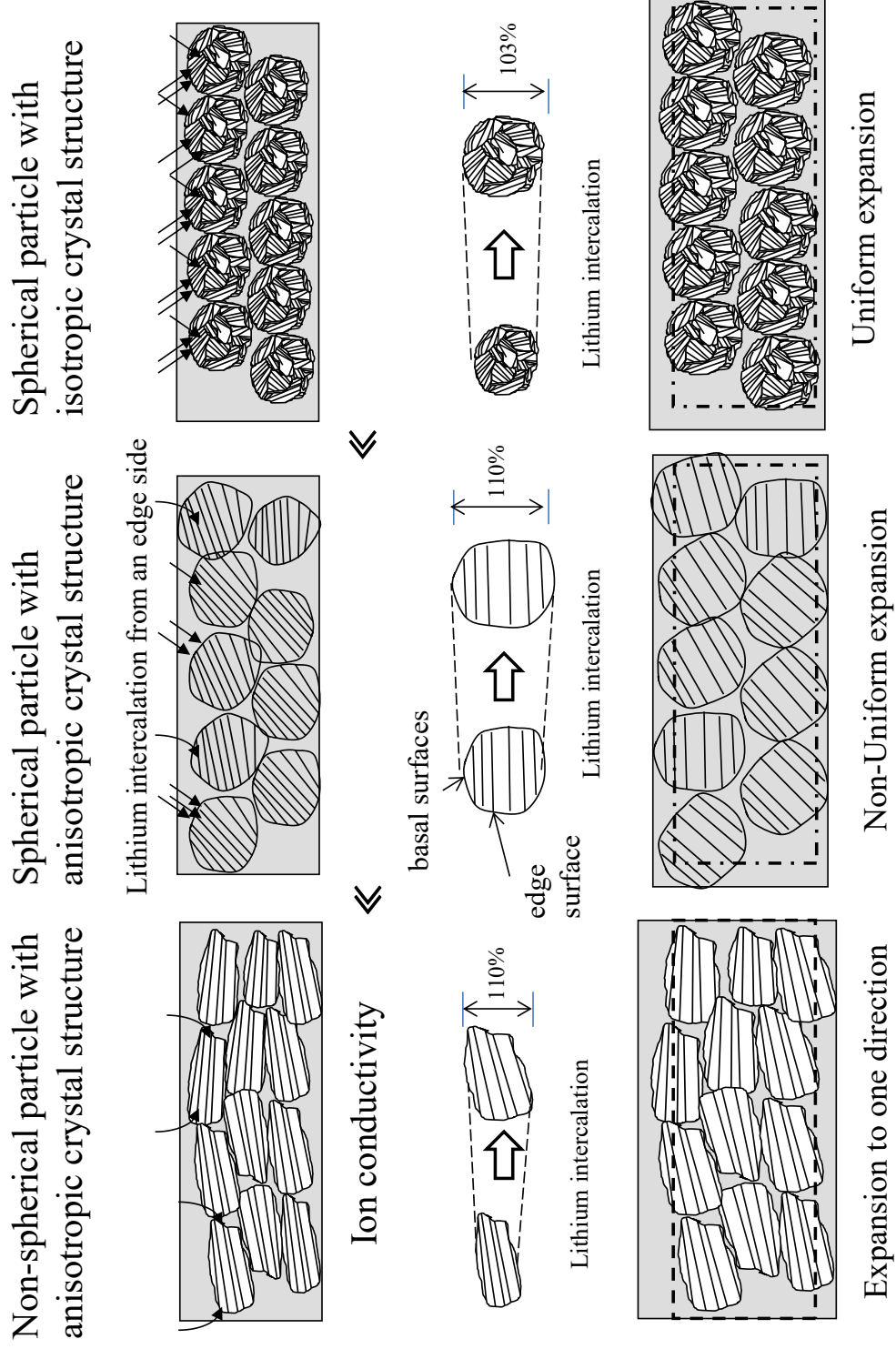


Fig.1-12 Influence of lithium intercalation by the difference in particle shape and crystal structure

このような状況の中、炭素材料に代わる負極材料の検討がなされている。具体的には、シリコン金属は、理論容量も 4,000mAh/g と炭素材料に比べて、1 桁も大きく、有望な候補として検討がなされている。しかしながら、シリコンを負極材料にした場合には、リチウムのインターカレーションにより、体積が約 4 倍まで膨張し、シリコン粒子の破壊、電極破壊と言った問題で、まだ多くの問題を抱えている。シリコン系負極材料の現状の問題点と第 4 章で解決を試みた手法について、**Figure 1-13** にまとめた。

シリコン粒子の 4 倍にも及ぶ体積膨張の問題を解決すべく、シリコン粒子を 200nm 以下まで粉砕し、シリコン粒子の膨張収縮の影響を小さくする検討が進められているが、ナノ粒子の凝集を如何に単分散させていくかがポイントで、このナノ粒子の均一分散の検討がなされている。

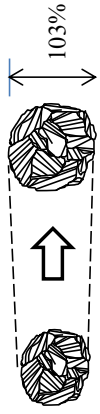
また、金属系負極材料の場合には、如何に電極において導電パスを形成させるかがポイントになる。よって、粒子の膨張収縮により、粒子および電極が破壊されないこと、電極として導電パスが切れることなく、導電性を維持させることが重要となる。

第 4 章では、等方的な結晶構造を持つ炭素材料の中に、ナノシリコンを均一に分散させ、複合化した炭素材料で、導電性が維持できる球形複合炭素材料について検討した。

最後に、第 5 章で、第 2 章から第 4 章の結論について総括した。

「Graphite particle」

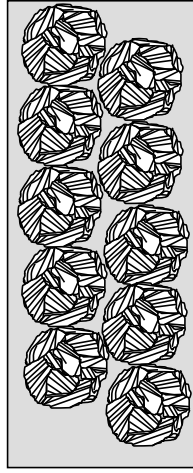
Volume expansion: 110%



Lithium intercalation

reversible capacity: 372mAh/g

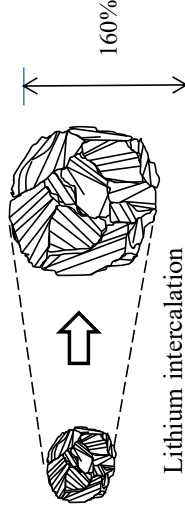
Electrode sheet



/Good electrode sheet
/Low energy density

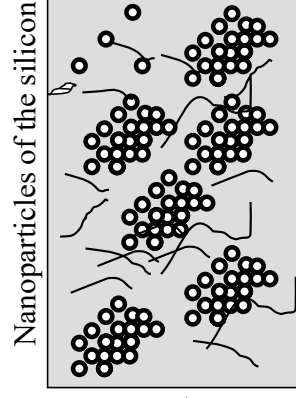
「Silicon particle」

Volume expansion: 400%

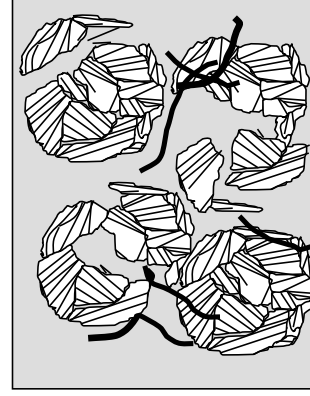


Lithium intercalation

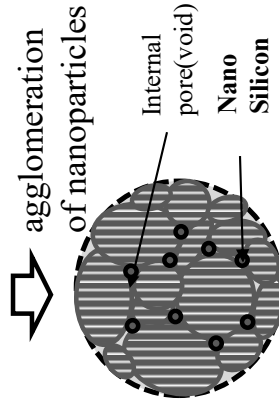
reversible capacity: 4,000mAh/g



Nanoparticles of the silicon



/Electrode destruction
/Particle destruction
/Disconnection of the conductive pass



Carbon/SiO₂ composite in this paper

Fig.1-13 Influence of lithium intercalation of graphite and silicon particles for lithium-ion batteries anodes materials

1.5 引用文献

- 1) Arikawa, M.; “Fulerene-characteristics and synthesis/production methods” *TANSO*, **No.224**, 299-307(2006)
- 2) Ekinaga, N., T. Setaka, and Y. Ushijima; “Carbon fiber-reinforced carbon composite” *TANSO*, **No.239**, 184-194(2009)
- 3) Fujimoto, H.; “The Production Method of Mesocarbon Microbeads and Their Application” *TANSO*, **241**, 10-14 (2010)
- 4) Hokao, M., H. Sasaki and S. Hironaka; “Friction and Wear Properties of Carbon Silicon Carbide Composites”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **108(2)**, 191-195(2000)
- 5) Inagaki, M. ; “New carbon materials guide Shin Tanso Zairyo Nyumon” *Tanso Zairyou Gakkai* (1996)
- 6) Inagaki, M.; “Carbon materials for lithium ion rechargeable batteries Lithium Ion Nizidenchi No Tameno Tanso Zairyou”, p. 4 *Tanso Zairyou Gakkai* (1996)
- 7) Kanda, A. and Y. Ootuka; “Experimental study on electron transport in multiwall carbon nanotubes” *The Murata Science Foundation Annual Report*, **No.18**, 153-164(2004)
- 8) Kitagi, T., Y. Sato, T. Shibata and H. Ninomiya; “Technical Commentary Development of Large-sized Consecutive Graphitization Furnaces”, *Industrial Heating*, **40**, 35-39 (2003)
- 9) Kuroda, K.; “Artificial Graphite Electrode” *TANSO*, **221** 61-68 (2006)
- 10) Muramatsu, K. ; “Graphene production technology and processing technology” *TANSO*, **256**, 60-66(2013)
- 11) Mochida, I., K. Maeda and K. Takeshita; “Carbonization Reactions of Organic Compounds” *Yuki Gosei Kagaku*, **38-6**, 433-446 (1980)
- 12) Murofushi, N.; “Focusing on the commercial aspect of carbon” *TANSO*, **No.248**, 105-111(2011)
- 13) Ono, T., M. Ueki and M. Shimizu; “Fabrication and Characterization of Titanium Carbide-Graphite Composite Materials: 1st Report, Mechanical Properties and Microstructure of Titanium Carbide and Its Composites with Addition of a Small Amount of Graphite”, *Transactions of the JSME*, **59**, 184-190(1993)
- 14) Otsuka, K., H. Ogihara, and S. Takenaka; “Decomposition of methane over Ni catalysts supported on carbon fibers formed from different hydrocarbons” *Carbon*, **41**, 223-233(2003)
- 15) Oya, A., M. Mochizuki, S. Otani and I. Tomizuka; “An Electron Microscopic Study on the Turbostratic Carbon Formed In phenolic Resin Carbon by Catalytic Action of Finely Dispersed Nickel” *CARBON*, **17**, 71-76 (1979)
- 16) Oya, A.; “Catalytic Graphitization Phenomenon”, *TANSO*, **102**, 118-131 (1980)

- 17) Saito, Y; "Production of Reactor grade Graphite" *TANSO*, **Vol.7-No.1**,16-19 (1958)
- 18) Suda, Y., H. Tanoue, and H. Takikawa; "New Development of Carbon Nanomaterials"
J. Plasma Fusion Res., **Vol.88, No.11**, 629-638(2012)
- 19) Sugimoto, H.;" Natural graphite" *TANSO*, **No.228**, 215-219(2007)
- 20) Takenaka, S., M. Ishida, M. Serizawa, E. Tanabe, and K. Otsuka; "Formation of Carbon Nanofibers and Carbon Nanotubes through Methane Decomposition over Supported Cobalt Catalysts" *J. phys. Chem.*, **108**, 11464-11472(2004)
- 21) Takenaka, S., W. Serizawa, and K. Otsuka; "Formation of filamentous carbons over supported Fe catalysts through methane decomposition" *Journal of Catalysis* **222**, 529-531(2004)
- 22) Tanabe, T. and T. Maruyama; "Fusion Graphite" *Plasma and Fusion Research*, **69-5**, 415-450 (1993)
- 23) Tano, T., K. Nakanishi and T. Oyama; "Needle coke", *TANSO*, **No.239**, 180-183(2009)
- 24) Tojo, J.; "Production process and major applications for isotropic graphite", *TANSO*, **No.234**, 234-243(2008)
- 25) Wada, T.; "Manufacturing process, characterization and application of acetylene black"
TANSO, **No.247**, 75-79(2011)
- 26) Yasuda, E.; "Carbon fiber from micro to nano" *TANSO*, No.248, 112-121(2011)
- 27) Yoda, S. and K. Fujisaki; "Correlation between Some Mechanical and Physical Properties of Polycrystalline Graphites" *TANSO*, **No.110** 81-88(1982)
- 28) Yoshino, A.; "Carbonaceous Material for Negative Electrode of Lithium Ion Battery"
TANSO, **No.186**, 45-49(1999)

- 29) 石尾右哉; “特殊炭素製品” *TANSO*, **No.69**, 57-63(1972)
- 30) 稲垣道夫; “カーボン材料の新しい展開フラーレンの出現” *TANSO*, **No.153**, 202-207(1992)
- 31) 遠藤守信; “CNTのこれまでと今後の展望” *応用物理*, **第79巻 第10号**, 883-889 (2010)
- 32) 大久保勝弘; “カーボンブラシ” *TANSO*, Vol.1970-No.62, 95-101(1970)
- 33) 大谷朝男; “炭素材料の構造と機能の制御” *TANSO*, Vol.1988, **No.132**, 32-43(1988)
- 34) 小須田弘幸; “複合材の製造技術” *TANSO*, **No.104**, 22-29(1981)
- 35) 北野 彰彦; “航空機の軽量化を支える炭素繊維複合材料” *化学と教育*, **59巻4号**, 226-229(2011)
- 36) 真田雄三; “炭素原料” *TANSO*, Vol.1969, **No59**, 291-297(1969)
- 37) 清水二郎他; “特集-炭素材料に望む” *TANSO*, **No.100**, 27-39(1980)
- 38) 永井雅夫; “炭素製品の特性ならびに用途” *TANSO*, **Vol.7 No.1**, 20-24(1958)
- 39) 野田稻吉, 稲垣道夫; “高温における黒鉛の性質” *TANSO*, **Vol.1961**, 22-27(1961)
- 40) 野田稻吉; “炭素の構造モデル, その歴史的変遷” *TANSO*, **No.74**, 98-116(1973)

第2章

炭素材料粉末の黒鉛化処理における 加熱雰囲気の影響に関する研究

2.1 緒言

電池材料や電極材料として用いられている黒鉛材料は、一般に無定形の炭素材料粉末を高温熱処理によって結晶化させることにより合成されるが、この黒鉛材料は、①炭素材料中の不純物の気化による純度の向上、②六角網平面結晶の成長による熱伝導性の向上、さらに、③電池材料として高い電池容量を保有するという基本特性¹⁾を備えることを目標に種々の合成方法の研究が進められてきた。この高温熱処理には、2,000℃以上の高い温度が必要であるため、莫大な電気エネルギーと高価な熱処理設備が不可欠であり、できる限り低い温度での熱処理法の開発が要望されている。

この熱処理温度の低温化のための手法として、種々の触媒を用いる触媒黒鉛化作用を適用する方法が検討されてきた²⁾。例えば、ホウ素を黒鉛化反応触媒として用いると、2,000℃付近で炭素材料の黒鉛化が進展することが分かっている。しかしながら、このホウ素を用いた黒鉛材料を電池材料に適用すると、残存ホウ素が電池特性の低下に影響を与えるなどの問題が懸念されている。他方、気体触媒黒鉛化の A 効果の開発³⁾も行われ、この触媒の代表例として、CO₂ ガスおよび O₂ ガスなどが挙げられている。これらの触媒雰囲気中で黒鉛化処理を行うと、炭素材料の一部が酸化により消費されるものの、黒鉛化度が増加することが明らかになっている。

この触媒黒鉛化の A 効果を期待される熱処理炉がアチソン炉であり、黒鉛電極材料や負極材料用の黒鉛粉末の作製に用いられる代表的な熱処理炉である⁴⁾。この炉は、大気雰囲気下で黒鉛化の処理を行う方法であり、まず、炉の容器に炭素原料を入れ、その周りに“詰め粉”と称される炭素粉末を充填して熱処理を行うが、この黒鉛化過程で、詰め粉が燃焼して消費されるため補充しながら黒鉛化の処理を進めて行く必要がある。したがって、アチソン炉は、黒鉛化度の極めて高い黒鉛材料を合成出来るもの、莫大な電気エネルギーを要し、大気には多量の CO₂ ガスを放出することが課題となっている。

本研究では、3種類の炭素粉末原料と数種の加熱炉を用い、種々の条件下で黒鉛化の処理を行い、電池特性との関係を調べ、環境負荷が少なく、電気エネルギーを削減でき、且つ、十分な黒鉛化度を上げることができる熱処理方法について検討した。特に、黒鉛化に及ぼす雰囲気ガスの影響について新しい知見を得た。

2.2 実験方法

2.2.1 炭素材粒子の作製方法

黒鉛化用炭素粉末は、原料炭素材料の種類、炭素粉末の粒子サイズおよび粒子形状によって、結晶の成長性が異なり、黒鉛化の進展に大きく影響を及ぼす。本研究では、原料として、石油系の①「モザイクコークス」と②「ニードルコークス」⁶⁾を用いて黒鉛化の挙動を調べた。

- ①「モザイクコークス」は、六角網平面中の結晶内に不純物が存在し、黒鉛化の進展において六角網平面の合一が阻害されて、結晶の不連続性が生じ、モザイク状の結晶構造となる。
- ②「ニードルコークス」は、六角網平面の合一が進み易く、黒鉛化反応により結晶成長し、層状の結晶構造が強くなる。

一方、炭素材料粉末の粒子形状は、粉砕の方法やその後の球形化処理方法の違いによって異なり、種々の形を取る。**Figure 2-1**に本研究において黒鉛化処理の検討を行った3種のサンプルのSEM像を示す。**Figure 2-1 (a)**の(A)および(B)は、ニードルコークスおよびモザイクコークスをジェットミル粉砕機により粉砕し、気流式の分級機により分級した粉末である。**Figure 2-1 (a)**の(C)は、ニードルコークスを粉砕および分級し、粒子設計装置（日本コークス（株）製のCOMPOSI）にて球形化処理を行った炭素材料である。各々の炭素材料に黒鉛化の処理を行ったサンプルのSEM像を**Figure 2-1 (b)**に示す。**Figure 2-2**は、各々の作製した炭素材料の粒度分布である。これらの炭素粉末の平均粒子径は、8~13 μm である。

2.2.2 黒鉛化方法

黒鉛化炉は、加熱方式や形式の違いにより、処理物に与えるエネルギー量が大きく異なる。本研究で使用した黒鉛化炉の概要について以下に示す。

(1) 「アチソン炉」

プール状の大きな容器に、処理材料を入れ、その隙間に“詰め粉”と称される黒鉛の粉末を敷き詰める。プール内に電極棒を挿入して電流を流すが、詰め粉を介して通電することで温度を上げることができる。試料の温度測定は困難で、場所による温度分布も大きい、大体、2,800°C以上と考えられている。

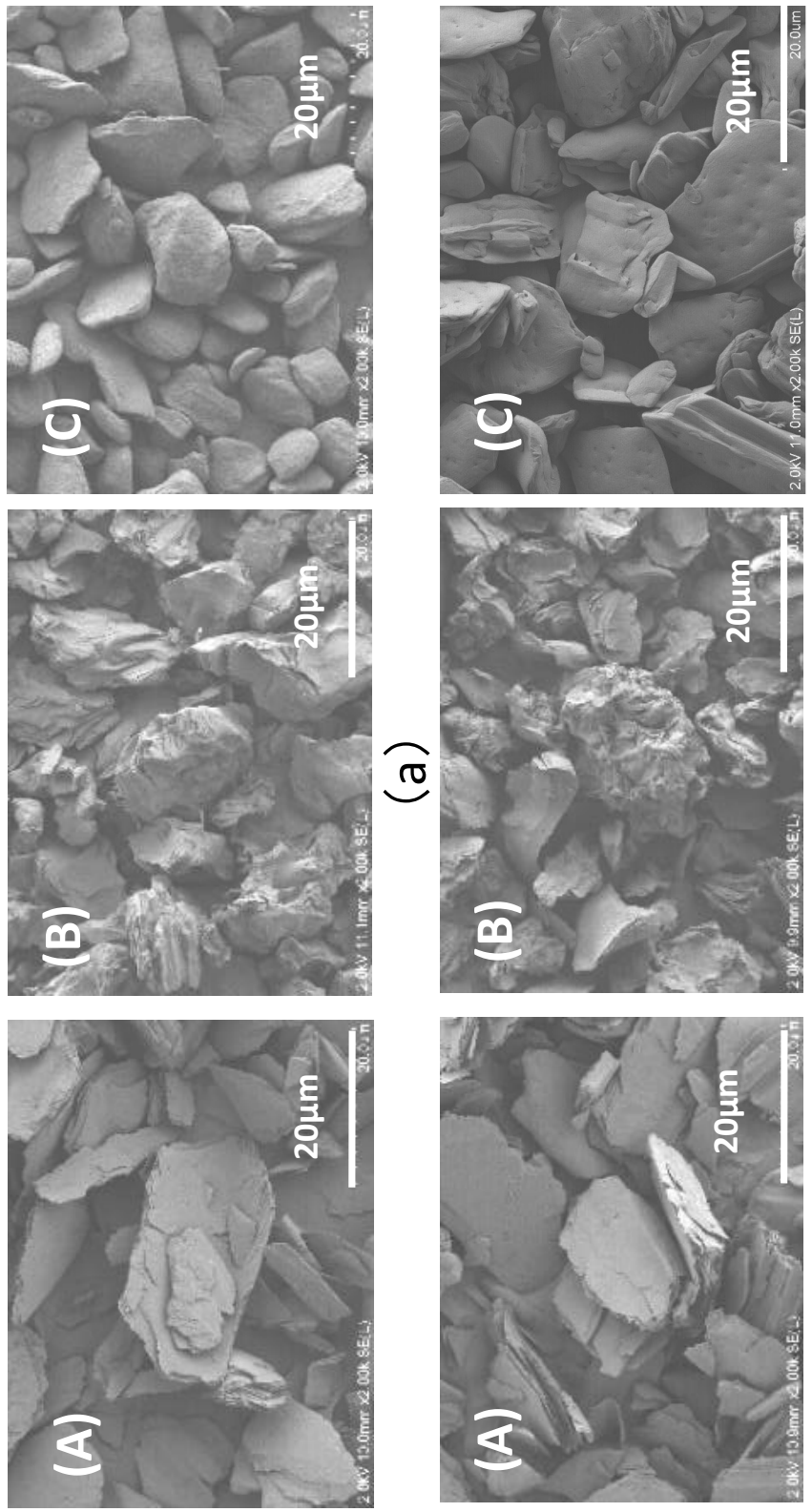


Fig. 2-1 SEM images of three kinds of carbon powder samples before (a) and after (b) graphitization for thin needle cokes (A), thin mosaic cokes (B) and nodular needle cokes (C)

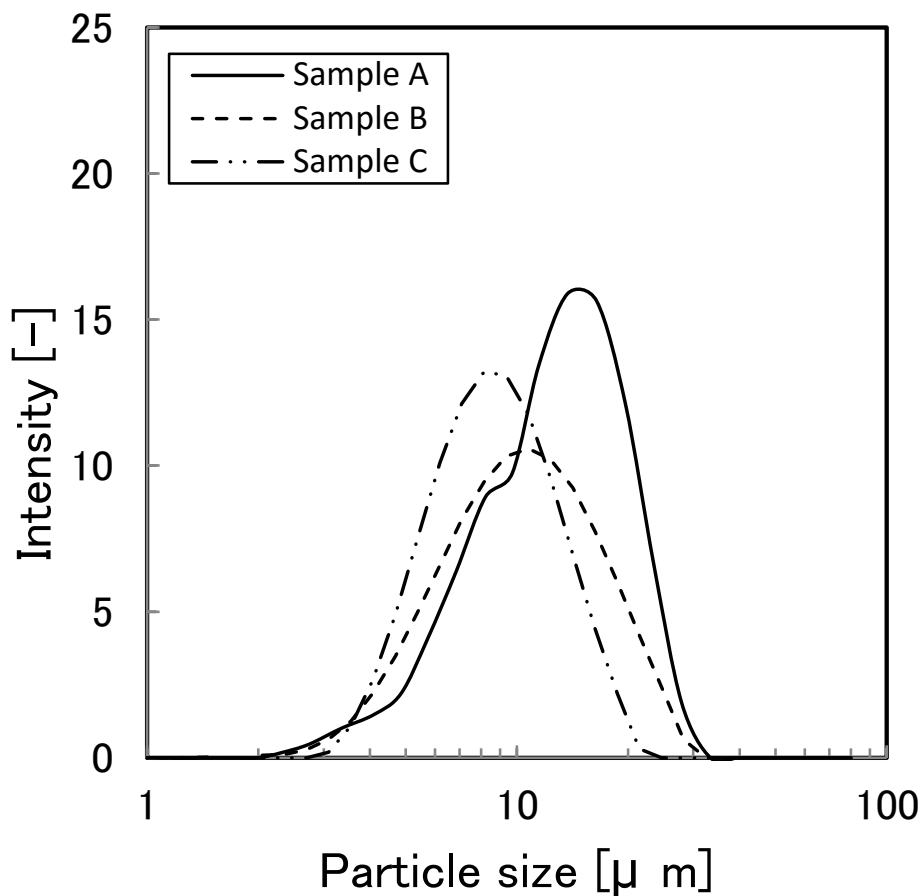


Fig.2-2 Particles size distributions of carbon powders

(2) 「トレイプッシャー炉」

トンネル炉と称されるものであり、加熱方式としては、LWG(Length Wise Graphitization)方式²⁾やカーボンヒーターなどが用いられる。LWG方式とは、直接通電方式のことで、タンマン管方式もこれに準ずる。大きな円筒状の黒鉛に直接通電し、坩堝をその中に移動して加熱する連続タイプの黒鉛化炉もある³⁾。

(3) 「シャフト炉」

黒鉛製円筒状の炉心管を垂直に設置し、炉心管の中心部を加熱する。加熱方式は、誘導加熱やカーボンヒーター、LWG方式など種々取りうる。その炉心管内の上から下に、炭素材料を通過させ黒鉛化の処理を行う。

(4) 「バッチ型黒鉛化炉」

加熱方式は、シャフト炉同様に誘導加熱、カーボンヒーター、LWG方式を取りうる。大きさについても、実験検討用の小型炉から、何百リットルサイズの大型炉がある。

以上が、本研究で用いた代表的な黒鉛化炉である。但し、いずれの黒鉛化炉も高価な装置となる。したがって、触媒黒鉛化法の検討のために、種々の触媒元素や雰囲気ガス（ O_2 、 CO_2 ガス）を変更して実験することは、炉内のコンタミや、炉の消耗を考慮する必要があり、系統だった検討がされにくい状況にある。

2.2.3 結晶子サイズの測定方法

黒鉛結晶の結晶子サイズの評価には、炭素業界において一般的である学振法を用いて算出した⁸⁾。本研究では、X線回折装置（リガク社製 RINT2000）を用い、X線源は $CuK\alpha$ 線（ $K\beta$ フィルターモノクロメータを使用）とし、X線管球への印加電圧および電流は、それぞれ 40 kV および 40 mA で測定した。この X 線回折結果から結晶子サイズを求めた。また、黒鉛結晶の成長性の指標として、Lc (006) および Lc (112) を用いた。この理由は、解析結果の安定性（再現性の良さ）と(006)面および(112)面が、それぞれ六角網平面の広がり、厚み方向を示すパラメーターと考えられるからである。

2.2.4 炭素中窒素および酸素の測定方法

炭素中の窒素および酸素の測定には、酸素・窒素分析装置（LECO 社製 TC-600 型）を用いた。黒鉛坩堝に試料を投入し、不活性ガス雰囲気中、最大 3,000°C の高温で試料を融解した。発生した CO_2 ガスおよび CO ガスを赤外線検出器により分析し、酸素を定量的に求めた。また、発生した N_2 ガスは熱伝導度検出器によって定量評価した。

2.2.5 電池特性の評価方法

正極および負極の作製

金属リチウム箔を 16mm Φ に打ち抜いて正極とした。負極活物質として、黒鉛質炭素材を 94wt%、導電材としてアセチレンブラックを 2wt%、バインダーとしてスチレンブタジエンゴムを 2wt%、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースを 2wt% とを水溶媒で混合した後、銅箔に塗布し 120°C で乾燥した。このシートを 16mm Φ に打ち抜いた後、1.5t/cm² で圧着して負極を作製した。

コインセルの作製

アルゴン雰囲気のグローブボックス中で SUS316L 製のケースを用い、上記正極と負極の間にポリプロピレン製のセパレータを介し、さらに 1mol/L の $LiPF_6$ を溶解した EC(Ethylene Carbonate)と DMC (Dimethyl Carbonate)を体積比 1:2 で混合した電解液を注入して、2032 型（直径 20.0mm 高さ 3.2mm）のコイン電池を作製した。

電池特性評価

前記コイン型電池を用いて、二次電池の充放電試験を行った。25℃の恒温槽中で、カットオフ電圧が 0.01V から 1.5V の間で、1/5C (5 時間で所定の電圧まで放電) の測定条件で充放電を 5 サイクル繰り返し、第 5 サイクル目の放電容量を可逆容量とした。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 原料および粒子形状の黒鉛結晶性に与える影響

Figure 2-3 に、「トレイプッシャー方式」の連続黒鉛化炉を用い、N₂ ガス雰囲気中で黒鉛化を行った場合の黒鉛化温度に対する Lc(006)および Lc(112)の成長カーブを示した。また、**Table 2-1** に、「シャフト炉型」の黒鉛化炉を用い、Ar ガス雰囲気中で 3,000℃ で黒鉛化の処理を行った場合の Lc(006)および Lc(112)を原料毎にまとめた。これらの図および表より、一般的に言われているように、黒鉛化温度を上昇させることで結晶が成長する様子が確認できた。また、原料や粒子形状が異なれば、全く結晶成長性が異なることもわかった。さらに、モザイクコークス (サンプル B) は、結晶が成長し難いこと、「ニードルコークス (サンプル A) は結晶成長し易い」と言われているが、ニードルコークスを球形化処理したサンプル C では、結晶化され難いことがわかった。この原因は、球形化処理により結晶に歪みが生じて、結晶成長が阻害されるためと考えられる。これらの違いは、黒鉛化の雰囲気ガスが N₂ ガスでも Ar ガスでも同じ傾向であった。

2.3.2 黒鉛化温度と黒鉛化処理時間の影響

炭素材料の結晶成長は、「処理時間よりも黒鉛化温度により支配される」と一般的に言われている。**Table 2-2** に、Ar ガス雰囲気中で黒鉛化の処理を行った場合の、処理時間の結晶成長に与える影響を調べた結果を示す。本結果からも、黒鉛化の処理時間を長くしても、大きく結晶成長をしないことが確認でき、従来から言われている「炭素材料の黒鉛化は、黒鉛化温度が支配する」ということを裏付ける。

他方、**Table 2-3** には、黒鉛化のガス雰囲気を N₂ ガスとした場合の処理時間と結晶成長性との関係を示した。しかしながら、N₂ ガスは、2,500℃を超えると分解し、カーボン炉材の消耗が激しいため、小規模の黒鉛化炉での実験は困難である。したがって、**Table 2-3** には、大型黒鉛化炉におけるバッチ式および連続式での実験結果を示した。共に 2,800℃の保持時間は 3hr であるが、放熱の関係で、2,000℃を超える高温の保持時間は、連続式黒鉛化炉の 10hr に対して、バッチ式黒鉛化炉では、24hr 程度の黒鉛化処理

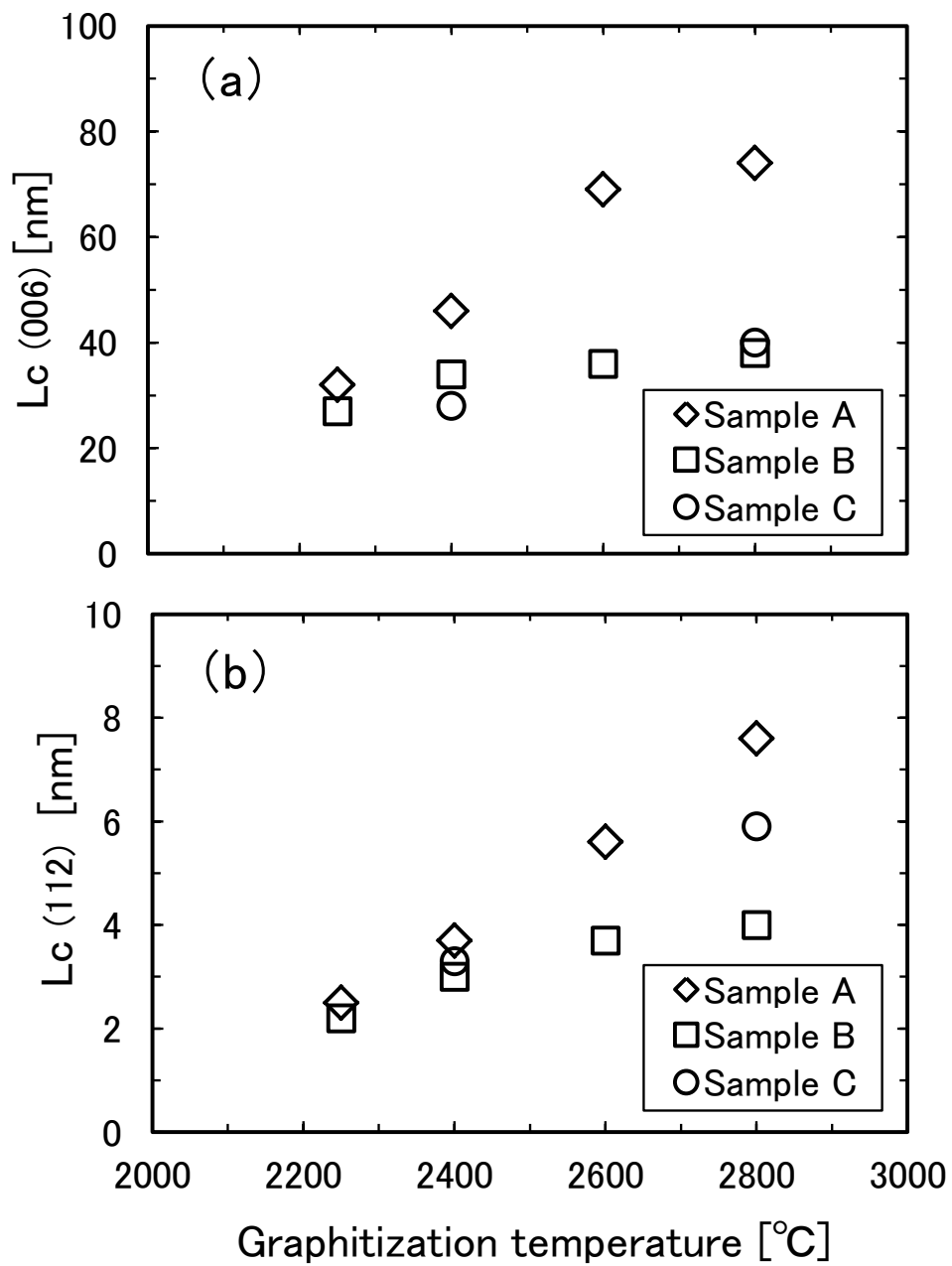


Fig.2-3 Crystallite sizes Lc (006) (a) and Lc (112) (b) of samples A, B and C with an increase of graphitization temperatures using Tray pusher-type graphitization furnace under nitrogen gas atmosphere

Table 2-1 Crystallite sizes of samples A, B and C graphitized at 3000°C under argon gas atmosphere using Shaft-type furnace

Properties Source carbon	Lc(006)	Lc(112)
	[nm]	[nm]
Sample A	66	6.1
Sample B	42	4.1
Sample C	37	4.7

Table 2-2 Effect of graphitization time on the crystalline sizes of samples A and C heat-treated under argon gas atmosphere using batch type graphitization furnace

Graphitization Time (at 2800°C)		0.5 [hr]	3.0 [hr]
Sample A	Lc(006) [nm]	72.6	66.9
	Lc(112) [nm]	4.2	4.6
Graphitization Time (at 3000°C)		0.25 [hr]	1.0 [hr]
Sample C	Lc(006) [nm]	27.0	28.0
	Lc(112) [nm]	3.0	3.0

Table 2-3 Effect of graphitization methods (continuous and batch) on the crystalline sizes of samples A and C heat-treated at 2800°C under nitrogen gas atmosphere

	Graphitization Type	Lc(006)	Lc(112)
		[nm]	[nm]
Sample A	Continuation	78.0	7.2
	Batch	144.0	11.3
Sample C	Continuation	40.0	5.8
	Batch	39.5	7.8

になっている。即ち、バッチ式の黒鉛化処理は、連続式の黒鉛化処理に比べて、黒鉛化の処理時間が長いことが確認された。この表より、Lc(006)に着目したとき、球形化されていないサンプル A では、結晶成長性に大きな違いが見られるが、球形化サンプル C では、黒鉛化処理時間による結晶成長への影響が小さいことが確認できる。

2.3.3 黒鉛化処理時間の電池特性への影響

Table 2-4 には、Table 2-3 に示したサンプルについての電池特性評価結果を示す。この結果、バッチ式黒鉛化サンプルと連続式黒鉛化サンプルとでは電池特性が異なり、バッチ式黒鉛化サンプルは、結晶成長が進んでいることが示される。具体的には、バッチ式黒鉛化サンプルは、電極密度が高いことが確認できる。一般に、電極密度は、黒鉛結晶の結晶性が高くなるほど大きくなる。また、可逆容量 (Capacity) は黒鉛結晶の成長に伴い大きくなる²⁾。つまり、バッチ式黒鉛化処理の球形化サンプル C は、結晶子サイズの差は小さいものの、より結晶成長していることが、Table 2-4 の電極密度および可逆容量から明らかである。

他方、球形化していないサンプル A では、バッチ式黒鉛化サンプルの可逆容量が小さい。この結果は、一見矛盾しているように見えるが、黒鉛化が進行すれば、初期効率が下がり、結果として可逆容量が小さくなることはよく見られる現象であり、この結果からもバッチ式黒鉛化サンプルの方が、結晶成長していることが確認できる。

これらの結果より、「黒鉛成長は絶対温度に支配される」という通説は、N₂ ガス雰囲気中の黒鉛化の処理では適用できないと考えられる。Table 2-3 より、黒鉛化炉の違いによるサンプル A およびサンプル C の L_c(112)の差は、それぞれ 4nm および 2nm であることがわかる。この結晶子サイズの差は、Figure 2-3 の結果から換算すると、300°Cの温度差に相当することが確認できる。黒鉛化温度の制御は極めて難しいと言われているものの、放射温度計の誤差を考慮しても、300°Cの違いは、誤差範囲以上の温度差であり、黒鉛化の時間によっても黒鉛結晶の成長度合が異なることが確認できた。

2.3.4 黒鉛化処理時のサンプル量の影響

黒鉛化温度およびガス雰囲気条件を同一にして、坩堝サイズ、および坩堝への充填量を変えたサンプルを黒鉛化した結果について Table 2-5 に示す。初期効率改善のために表面処理したサンプル A を Table 2-3 に示すバッチ式の黒鉛化の条件で処理した結果である。これらの結果より、坩堝内の空隙率が同程度でも、仕込み量が多い場合には、仕込み量の少ない場合に比べて、結晶成長が小さい。また、大きさが同一の坩堝でも空隙率が異なれば、電池特性における初期効率が大きく異なることが確認できる。

Table 2-4 Effect of graphitization methods (continuous and batch) on the battery properties of samples A and C heat-treated at 2800°C under nitrogen gas atmosphere

Properties Source carbon	Graphitization Type	Capacity [mAh/g]	Density [g/cm ³]	Initial efficiency [%]
Sample A	Continuation	352.9	1.65	84.5
	Batch	332.1	1.73	68.0
Sample C	Continuation	320.0	1.55	92.4
	Batch	333.5	1.65	91.8

Table 2-5 Effect of charging methods on the crystal sizes and battery properties of sample A graphitized at 2800°C under nitrogen gas atmosphere

Volume of crucible	[l]	0.13	1.1	
Filling rate	[vol%]	77	91	45
Capacity	[mAh/g]	337	335	341
Density	[g/cm ³]	1.70	1.63	1.72
Initial efficiency	[%]	87.6	83.6	92.1
Lc(006)	[nm]	59.1	63.9	62.4
Lc(112)	[nm]	11.1	7.7	7.9

つまり、N₂ガス雰囲気下における黒鉛化は、熱処理温度だけで黒鉛化が進行するのではなく、一種の触媒黒鉛化が進行することを示唆する。触媒黒鉛化雰囲気における黒鉛化は、絶対温度だけではなく、処理時間や仕込みの方法によっても、結晶成長性に大きな影響を与えることが確認された。

2.3.5 黒鉛化雰囲気ガスと結晶成長

黒鉛化雰囲気ガスの種類を変更した場合の黒鉛化温度に対する結晶成長性を、**Figure 2-4**に示す。これらの結果は、今まで述べてきた色々な黒鉛化炉での検討結果をまとめたものであるが、上述した理由により、①充填量、②空隙、③黒鉛化を行う炭素材料を統一した場合の黒鉛化温度と結晶成長性について調べたものである。

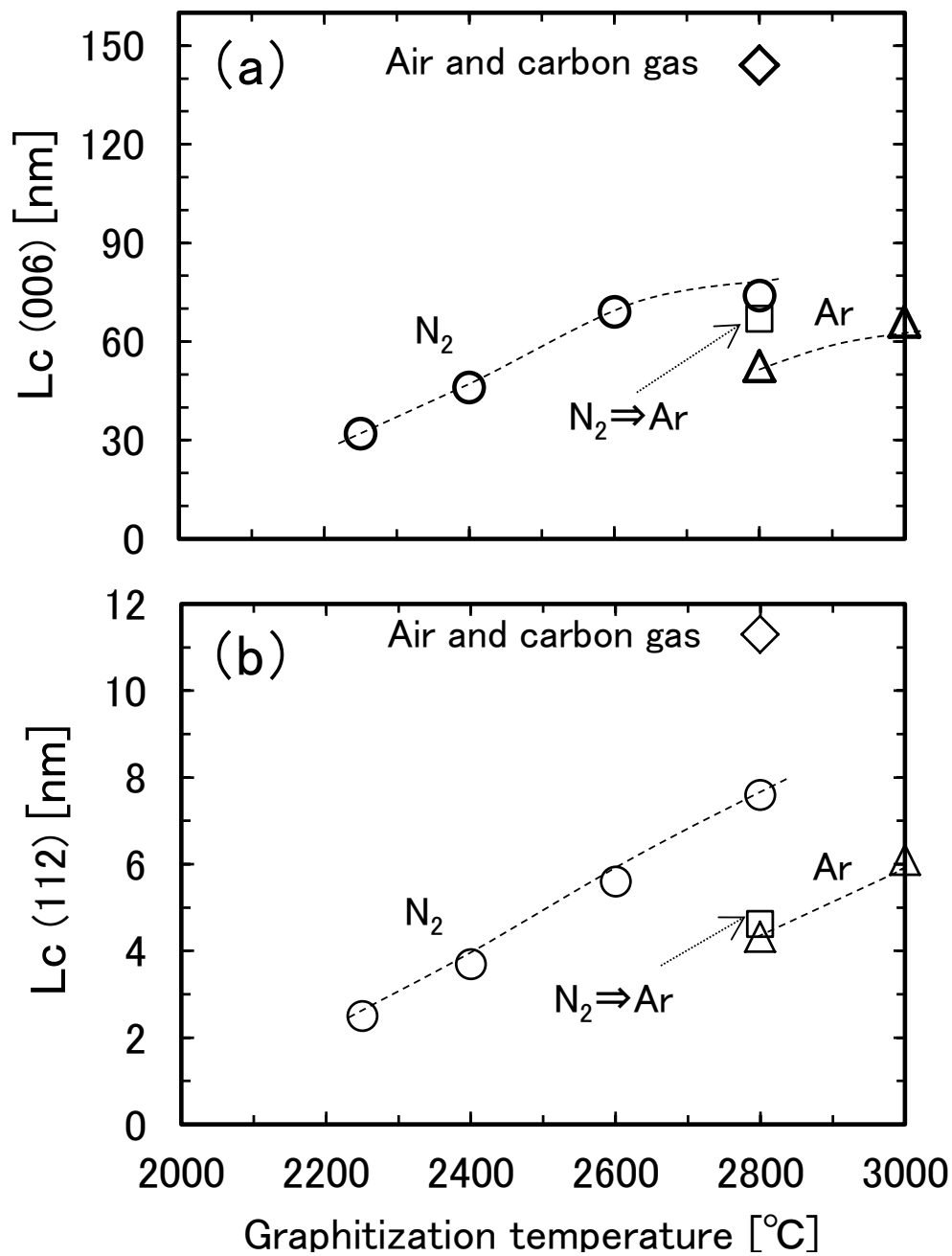
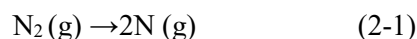


Fig.2-4 Influence of atmosphere gases on graphitized crystal sizes Lc (006) (a) and Lc (112) (b) of sample A as a function of temperature : □) N₂ gas followed by Ar gas, △) Ar gas, ○) N₂ gas, ◇) Air and carbon gas

これらの図より、黒鉛化温度に対する結晶成長カーブが、黒鉛化の雰囲気ガスによって著しく異なることが確認できる。具体的には、触媒黒鉛化の A 効果の代表的なガス、すなわち図に示される Air/carbon gas 雰囲気下では、Air 中の O₂ ガスやまた炭素との反応により発生した CO₂ ガスが再び炭素と反応して、最も著しい黒鉛化結晶成長を促進するが、本研究の結果、N₂ ガス雰囲気もまた、黒鉛化結晶成長を促進させることが確認された。すなわち、高温度下で O₂ もしくは、N₂ ガスが炭素材料と反応して生成される CO₂ や CN などが、結晶成長を促進すること、また、CN よりも CO₂ および O₂ の方が反応性も高く、より結晶成長を促進すると考えられる。なお、N₂ ガスと炭素との反応で生成される窒化炭素は、CN や C₂N₂ などの種々の形態をとり、下記の反応式で示される。

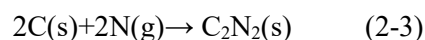
1) 窒素分子の熱分解反応



2) 炭素と窒素原子との反応



3) 炭素と窒素原子との反応



従来不活性であると考えられていた N₂ ガスも触媒黒鉛化の A 効果を及ぼす活性物質であることが示されたが、N₂ ガスが高温で分解して炭素材料と化学反応するもう 1 つの根拠が **Figure 2-5** および **Figure 2-6** から得られた。Ar ガスと N₂ ガスのそれぞれの雰囲気下での炭素材料 A および B の加熱処理にて、処理温度に対する炭素材料のサンプル中に残存する窒素元素含有量を調べた結果を **Figure 2-5** に示す。

この図より、N₂ ガス雰囲気下での加熱処理は、N₂ ガスの分解温度 2,400°C 付近に至るまでは、炭素中の窒素元素が抜け出し、窒素含有量は減少するものの、さらに高温度になると、逆に窒素含有量が増加してくる。このことは、N₂ ガスが分解して、炭素材料と反応し、内部へ侵入することを示している。他方、Ar ガス雰囲気下における加熱処理でも、窒素含有量が検出されたが、N₂ ガス雰囲気下に比べて 1 オーダー低い値を示している。この値は測定限界域の値で、誤差範囲内のものであるが、極めて窒素含有量が少ない理由は、Ar ガス雰囲気下の黒鉛化過程で、もともと原料に含まれている微量の窒素元素が高温度で抜け出たものと考えられる。この結果も、炭素材料と N₂ ガスが高温で反応することを明確に裏付けている。

触媒黒鉛化の A 効果とは、黒鉛化結晶の成長に対して阻害を及ぼすと考えられている架橋部分が、例えば O₂ や CO₂ などの酸化性ガスとの反応により除去されることによ

って結晶成長が促進されると考えられているが、 N_2 ガスの場合、窒素元素の一部が、黒鉛化炭素に固定化されている事実から、 N_2 ガスは、応力が集中した結晶の架橋部分の除去効果のみならず、黒鉛化結晶の固相内を拡散することによって成長する触媒黒鉛化機能も併せ持つ可能性も考えられる。この場合、窒素元素の内部拡散により反応した部分は、電気的平衡の崩れにより構造不安定化が起こり、抜け出た結晶には空孔が生じ、さらに構造の不安定化につながり、黒鉛化が進むものと考えられる。

また、**Figure 2-6** に示すように、タンマン管炉をもちいて N_2 ガスを過剰に通気させて、 $3,000^{\circ}\text{C}$ で黒鉛化の処理を行うと、タンマン管が破損してくるが、 N_2 ガスが炭素材料を攻撃し、炭素が減肉し破損した様子が確認できる。 N_2 ガス雰囲気下で黒鉛化することでシアン化合物が発生し、炭素の発熱体の消耗につながることも報告されている⁴⁾。

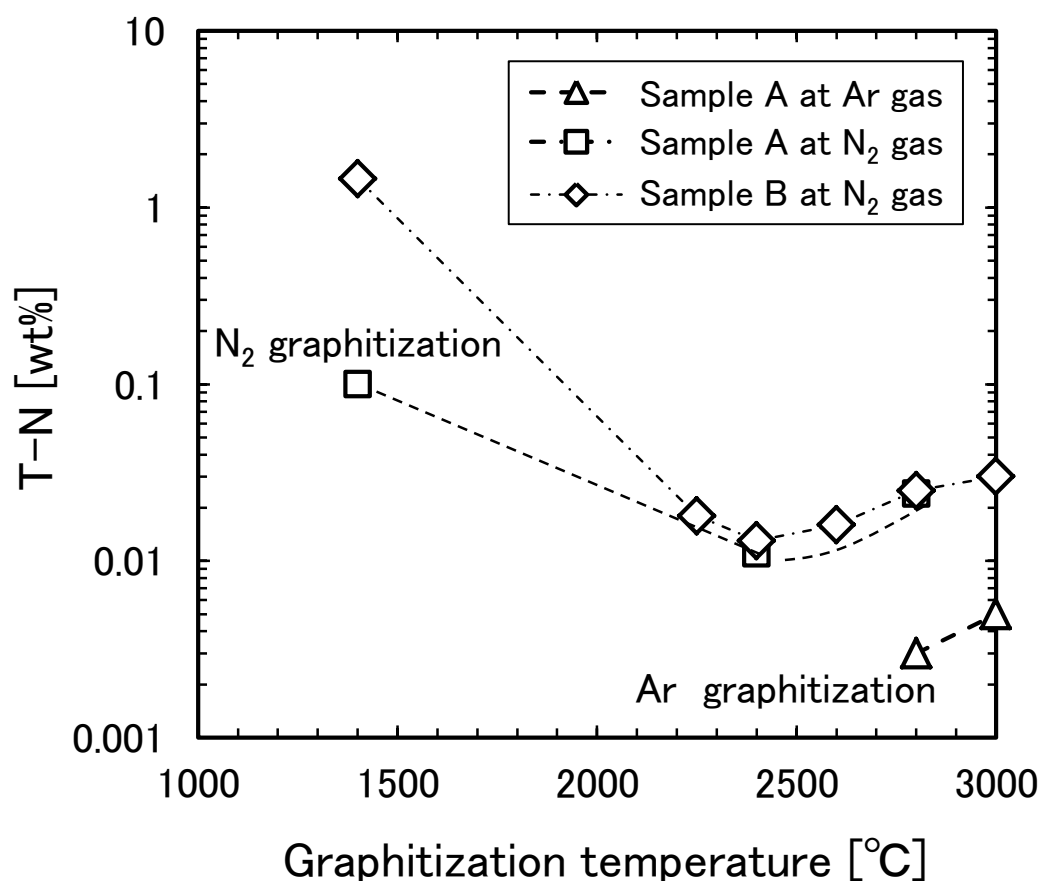


Fig. 2-5 Relationship between the quantity of residual nitrogen and graphitization temperature

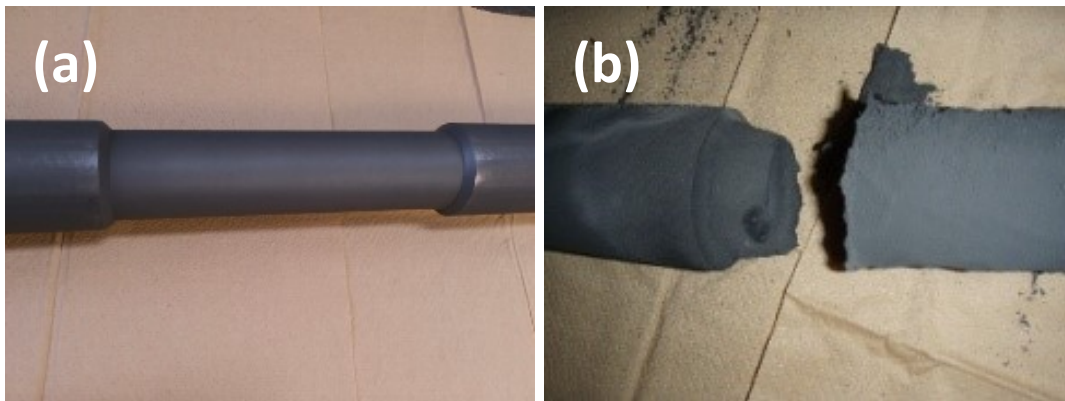


Fig. 2-6 Pictures of the furnace pipe whose parts were sublimated by the reaction with nitrogen gas before (a) and after (b) graphitization

N_2 ガスは炭素材料の消耗もかなり激しく生じさせることが確認されたが、他方、 N_2 ガスを通気させなかった場合にはこのような消耗は少ない。また、坩堝内に炭素材料を充填せずに加熱した場合には、坩堝の表面荒れが確認されるが、炭素材料を坩堝内に充填した場合は、坩堝内の表面荒れはほとんど確認されない。即ち、表面活性の高い炭素粉末が積極的にアタックされるために、炉材の消耗が低減されたと考えられる。

さらに N_2 供給ガス量をコントロールして $3,000^\circ\text{C}$ で黒鉛化反応を行った場合と Ar ガス雰囲気での黒鉛化反応を行った場合の結晶子サイズを調べた結果を **Table 2-6** に示す。なお、この実験には、結晶成長しやすく、結晶成長の差が分かり易いサンプル A を用いた。この表から、供給量をコントロールした N_2 ガス雰囲気下で黒鉛化を行うと、Ar ガスに比べて、より大きく結晶成長することが分かる。また、この黒鉛化の処理方法は N_2 ガスをそのまま流通させた場合に比べて、結晶成長性は小さいものの、粒子径 $L_c(006)$ は 13.3 nm の差があり、**Figure 2-4** の黒鉛化反応結果と比較すると、この 13 nm は、黒鉛化温度に換算するとき 300°C に相当する。

炭素材料は、設定温度を $2,800^\circ\text{C}$ 付近として黒鉛化処理を行うと、 100°C の温度差でも消耗に大きく影響を与えていると言われていたが、黒鉛化温度を 300°C も低下できることは、工業的にも大きなメリットとなる。例えば、 $2,800^\circ\text{C}$ 以下での黒鉛化には、「アチソン炉」を使わずとも、「トレイプッシャー方式」や「シャフト炉方式」の炉形式でも十分工業化が可能である。

以上のことより、 N_2 ガス雰囲気下で黒鉛化の処理を行うことは、今まで不活性だと思われていた N_2 ガスでも触媒黒鉛化の A 効果のような影響が表れ、結晶成長を促進させることが確認された。この反応機構については、 N_2 ガスが分解して、炭素材料と反応し、CN 化合物が炭素材料にアタックするためであると考えられる。

Table 2-6 Effect of gas atmosphere (argon and nitrogen) on the crystalline sizes of sample A graphitized at 3,000°C

Properties Source carbon	atmosphere gas	Lc(006) [nm]	Lc(112) [nm]
	Sample A	argon gas	62.3
nitrogen gas		75.6	6.9

2.4 まとめ

本研究にて、以下の結論を得た。

- (1) 「黒鉛化の支配要因は絶対温度である」という従来からの見解に対して、触媒黒鉛化の影響下では、処理時間および処理状況によって著しく黒鉛化度が変わる。つまり、処理時間や充填方法の最適化により、低温での黒鉛化も可能となり、黒鉛化炉の選択性に幅ができる。
- (2) N₂ ガスを用いる触媒黒鉛化は、同一エネルギー条件下での Ar ガスの場合よりも、黒鉛化度を高めることができる。
- (3) N₂ ガスを用いる触媒黒鉛化は、N₂ ガスを流通させるよりも閉じ込めることにより、炭素材料の減肉を抑え、また、低温度で黒鉛化の処理ができるため、炉材の消耗を抑えることができる。
- (4) N₂ ガスを用いる触媒黒鉛化は、アチソン炉以外の黒鉛化炉方式の適用が可能であり、電気使用量の大幅な削減と詰め粉の昇華や燃焼による大気への CO₂ ガス放出量を削減できるため、低炭素社会に貢献できる。

2.5 引用文献

- 1) Inagaki, M.; "New carbon materials guide Shin TansoZairyoNyumon", *TansoZairyouGakkai* (1996)
- 2) Inagaki, M.; "Carbon materials for lithium ion rechargeable batteries Lithium Ion Nizidenchi No TamenoTansoZairyou", p. 4 *TansoZairyouGakkai* (1996)
- 3) Kitagi, T., Y. Sato, T. Shibata and H. Ninomiya; "Technical Commentary Development of Large-sized Consecutive Graphitization Furnaces", *Industrial Heating*, **40**, 35-39 (2003)
- 4) Komine, K., Y. Chiba, H. Mizen, T. Hino and M. Yamamoto;" Manufacturing method of carbon materials TansoSeni No SeizouHouhou" *TOKUKAIHEI* 6-166911, (1994)
- 5) Kuroda, K.; "Artificial Graphite Electrode", *TANSO*, **211**, 61-68 (2006)
- 6) Mochida, I., K. Maeda and K. Takeshita ; "Carbonization Reactions of Organic Compounds" *Yuki Gosei Kagaku*, **38-6**, 433-446 (1980)
- 7) Otani, A.; "Catalytic Graphitization Phenomenon", *TANSO*, **102**, 118-131 (1980)
- 8) The 117 Committee of JSPS; "Procedure for the Measurements of Lattice Parameters and Crystallite Sizes of Carbon Materials by X-ray Diffraction" *TANSO*, **221**, 52-60 (2006)

第3章

乾式造粒法による等方性結晶を持つ 球形黒鉛粉末の合成に関する研究

3.1 緒言

等方性結晶を持つ球形炭素材は、リチウムイオン二次電池(LIB)の負極材料や下記に述べる特殊炭素材材料など、様々な分野で使用されている。特殊炭素材材料とは特定の製品の材料を示すものではなく、カーボン材を原料とし、切削加工などをして様々な機械や装置の部品や治具として使われる一群の加工品および製品の材料を言う。一例としては、アルミ精錬用のカソードブロック、太陽光発電用のシリコンウエハー製造用の坩堝や原子力発電における核融合炉などの用途がある。従来の製造法は炭素材材料とバインダーとを混練した材料にCIP(Cold Isostatic Press)成形を行うこと⁴⁾や、焼成およびピッチなどの含浸を繰り返す工程を経ることにより、等方性結晶の特殊炭素材製品を生産してきた¹¹⁾。

また、近年では、特殊な等方成形によらず等方性炭素材を得る方法が提案されている。例えば、ピッチを熱処理して得られるメソフェースピッチから溶剤抽出残分としてメソフェースを取り出し、これを炭化し、さらに黒鉛化したメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)^{1,12,13)}や、天然黒鉛材料でバインダーなどを用いて球形化する球形化天然黒鉛²⁾である。

MCMBは異方性の球状炭素材であり、球状の小粒子をランダムに充填するために、等方的な成形体を得ることができるが、等方性炭素材とは言い難く、高価な材料であるために適用できる用途が限定されている。また、球形天然黒鉛は、不純物の問題と強度不足という問題もある。他方、安価に得られる石油系および石炭系のコークス原料は、黒鉛化処理を行うことで、層状結晶構造に起因して、粒子形状が鱗片状になると報告されており¹⁰⁾、これらの特性は、特殊炭素材材料のような炭素材材料の成形を行うとき、強度の点や電気特性などに方向依存性が現れる点でデメリットとなる。

この様な背景から、安価で粒子強度も強く、等方的結晶構造の球形炭素材の開発が求められている。本研究では、石油系生コークス原料に着目し、原料の粒度分布および機械的エネルギーの最適化を行い、乾式造粒技術を用いて球形炭素材の合成検討を行った。その結果、等方性結晶の球形炭素材であり、粒子強度が強く、黒鉛化処理を行っても形状を維持するというユニークな球形黒鉛粉末が合成された。

3.2 実験方法

3.2.1 炭素材粒子の作製方法

本研究では、原料として石油系の「ニードルコークス」と「モザイクコークス」⁷⁾のそれぞれの生コークスおよびカルサインコークスを用いて球形炭素粉末の合成検討を行った。生コークスとは、石油精製時のコーカーから出てきた残油由来の炭素原料であり、その生コークスをカルサイナーと呼ばれる炭化炉で炭化したものがカルサインコークスである。ニードルコークスとモザイクコークスのそれぞれの生コークスおよびカルサインコークスをジェットミルにより粉砕し、気流式の分級機で分級して、粉末状の炭素材料を得た。

これらの炭素材料の球形化を行う粉体処理装置は、日本コークス（株）製COMPOSI (CP15)、(株) 奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシステム(NHS-1)、ホソカワミクロン(株)製ノビルタ(NOB-130)を用いた。周速が30m/sの検討にはノビルタを用い、それ以上の周速での検討には、COMPOSIおよびハイブリダイゼーションシステムを用いた。

熱処理は、バッチ式のセラミック製炭化炉を用い、1,200°Cで5hの炭化処理を行い、その後、2,800°Cで3hの黒鉛化処理を行った。黒鉛化処理には、種々の方法があるが⁶⁾、触媒黒鉛化などの反応因子が入らないように、Arガス雰囲気でタンマン管炉を用いて高温熱処理を行った⁹⁾。

3.2.2 炭素粉末の画像解析方法

球形化を行った粒子の形状評価には、炭素粉末粒子が積層化しないように、さらに扁平な粒子は扁平面がシートに平行に配列するように付着させたシートを走査型電子顕微鏡 (S-4800日立ハイテク社製) によって、上面および側面から撮影した。それらの画像処理を行うことで、Eq.(3-1)より球形化率を、Eq.(3-2)より形状維持率を求めた。また、球形化率は、上面からおよび側面からの画像により得られた値の平均値で、形状維持率は、熱処理前後の側面からの画像より求めた。これらの評価では、粒子数300個の平均値を用いた。

$$\text{球形化率 [\%]} = (\text{粒子の投影面積} / \text{球形近似粒子の投影面積}) \times 100 \quad (3-1)$$

$$\text{形状維持率 [\%]} = (\text{加熱後の粒子の最小幅} / \text{最大長}) / (\text{加熱前の粒子の最小幅} / \text{最大長}) \times 100 \quad (3-2)$$

ここで、球形近似粒子とは、粒子の投影像から求めた最小外接球を表わし、粒子の上

面および側面からの相当像により求めた。上面、側面の平均値により解析を試みた理由は、鱗片状および米粒状の粒子を上面のみから観察するとき、粒子の形状を正しく評価できず、立体的な粒子として出来るだけ正しく評価を行うためである。

球形炭素材の結晶の配向性は透過型電子顕微鏡（HD-2000日立ハイテク社製）を用いた暗視野観察により評価した³⁾。暗視野観察は、電子線が試料を通過する際に回折された電子線を結像するため、結晶の配向性を測定することができる。暗視野像は、回折された部分、すなわち、電子線と同一の結晶方向を向いた結晶ドメインは明るく見え、それ以外の部分は非常に暗く見える。

3.2.3 炭素粉末の粒子強度の測定方法

球形炭素材の粒子強度を評価するため、「粉砕指数」を以下の方法により定義した。50ccのポリプロピレン製のポリ瓶に、2mm Φ のジルコニアビーズを50g、黒鉛炭素材試料を2g入れた後、TOYO SEIKI製の試験用分散機（ペイントシェーカー）で、15 min間振盪し粉砕した。粉砕による粒子径の変化は、レーザー散乱式粒度分布測定器（マルバーン社製LMS-2000e）により測定した。粉砕時間が0, 5, 10, および15 minにおける平均粒子径(D₅₀)を粉砕時間に対してプロットすると一次式に近似して減少した。この近似式の一次係数を最小二乗法により求め、この値の絶対値を本研究で新たに粉砕指数と定義した。ここで定義した粉砕指数が大きいものほど、粒子として粉砕され易いことになる。

また、粉砕処理時の粒子同士およびメディアとの衝突によって生じる粒子径の変化を定量化するために粒子表面積で評価した。粒子表面積は、球形化粒子の形状評価と同様に走査型電子顕微鏡の撮影により求めた、粉砕前の粒子の上面および側面からのそれぞれのSEM像の画像処理を粒子300個について行い、粒子を球と仮定した円相当径の平均値を粒子の直径と見なして、粒子表面積を算出した。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 黒鉛化処理を行った場合の炭素材料の形状変化

Figure 3-1に、ニードルコークスとモザイクコークスのそれぞれの生コークスおよびカルサインコークスを粉砕、分級した粉末状の炭素材料のそれぞれのSEM像(A-D)を示す。これらのSEM像より、ニードルコークス(A,B)は、鱗片状粒子になりやすく、モザイクコークス(C, D)はやや厚みのある米粒状の粒子になりやすいことがわかる。また、生コークス(A, C)は、粉砕により粒子のエッジ部分に丸みのある粒子になっている様子が確認できる。

これは、ニードルコークスは針状結晶の結晶面に沿って粉砕が進むが、他方、モザイクコークスは針状結晶性が弱く、モザイク状の結晶構造を持ち、きれいに結晶面で粉砕されにくいこと、また、カルサインコークス(B, D)は、熱処理により結晶成長し、結晶粒界での粉砕が進行したためと考えられる。

Figure 3-2に、Figure 3-1の写真(A)で示したニードル生コークスの粉砕および分級処理品（以後サンプルAと呼ぶことにする）を黒鉛化処理したときのSEM像を示す。この結果、黒鉛化処理を行うことで粒子形状がさらに鱗片状になっている様子が確認できる。この結果は、上述したような石油系および石炭系のコークス原料は、黒鉛化処理を行うことで、粒子形状が、鱗片状になるという報告と一致する。すなわち、黒鉛化処理を行うことで、六角網平面結晶が成長し、層状の結晶構造となるためと考えられる。

このように粒子形状が鱗片状になる特徴は、強度の点や電気特性などに方向依存性が現れるという問題や、成形体としては、形状を制御し難いという問題につながる。これらの問題を解決するために、炭素材料には、黒鉛化処理を行ったときに等方性の特性を維持するような特徴や、成形体として等方的な性質が得られやすく、流動性の良い球状の粒子形状が求められている。次に炭素材料の球形化を検討した。

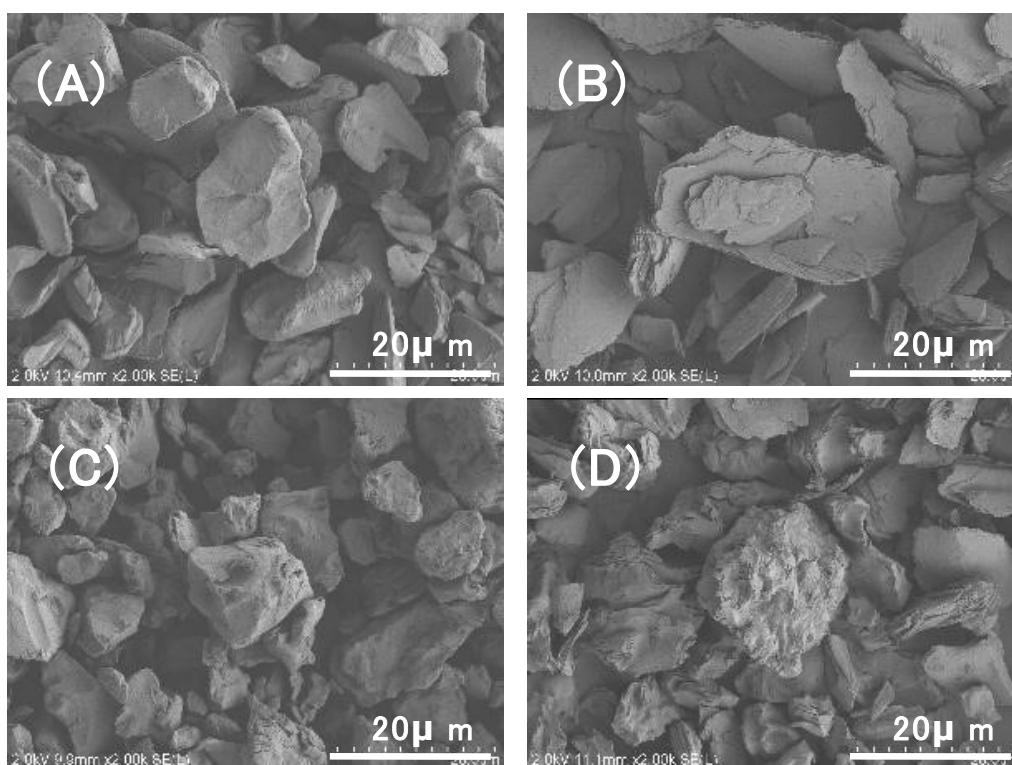


Fig. 3-1 SEM images of milled and classified carbon powder samples from; (A) raw coke of needle cokes, (B) calcined coke of needle cokes, (C) raw coke of mosaic cokes and (D) calcined coke of mosaic cokes

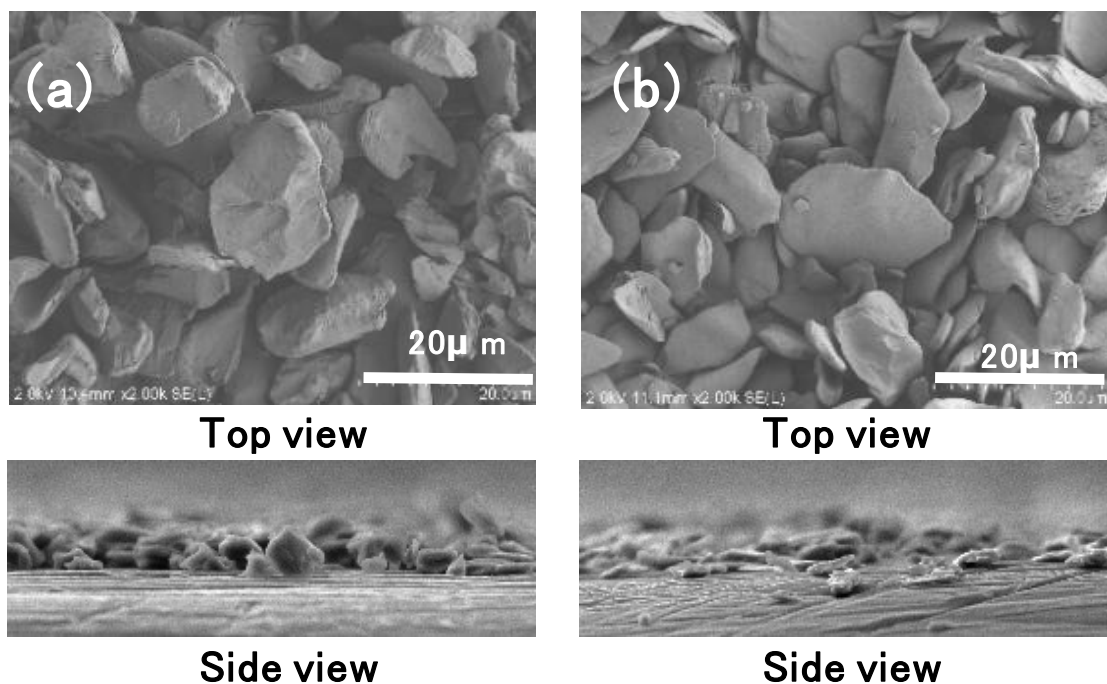


Fig. 3-2 SEM images of sample A before (a) and after (b) graphitization at 2,800°C

3.3.2 原料および処理条件が球形化に与える影響

これらの炭素粉末の球形化処理には、粒子に衝撃、せん断、ずり応力、摩擦などの機械的エネルギーを与えることで、固体粒子の活性・反応性を高め、周囲の物質と化学反応を起こすというメカノケミカル法（MC法）^{5,8)}を利用した。

Figure 3-3に、サンプルAおよびサンプルB（**Figure 3-1**の写真(B)で示したニードルカルサインコークスの粉砕および分級処理品）を原料とし、粉体処理装置を用い、回転羽根の周速を30m/sで60 minおよび周速80m/sで60 minの処理を行った場合のSEM像を示す。

Figure 3-3より、周速が30m/sの場合、生コークスおよびカルサインコークスいずれの場合も粒子のエッジが削れて、丸みを帯びているが、粒子形状は大きく変わっていないことがわかる。また、粒度分布測定も処理前後で変化しなかった。

しかし、カルサインコークスでは、削れた微粉が表面に吸収されることなく、粒子表面に付着している様子が確認できた。カルサインコークスは、炭化処理により、結晶成長し、粒子の表面結晶が強固になり、削られた微粉が合一し難くなったためだと考えられる。また、周速80m/sで60 minの球形化処理は、周速30m/sの場合と比較して、球形化度は高くなっているものの、まだ十分な球形炭素材でない。カルサインコークス原料の場合、周速30m/sと比較して、削られた微粉の大きさが大きくなっている様子が確認できる。これは、いずれの結果も粒子へ加えられる機械的エネルギーが大きくなったためである。これらの傾向は、日本コークス製のCOMPOSIおよび奈良機械製のハイブリダ

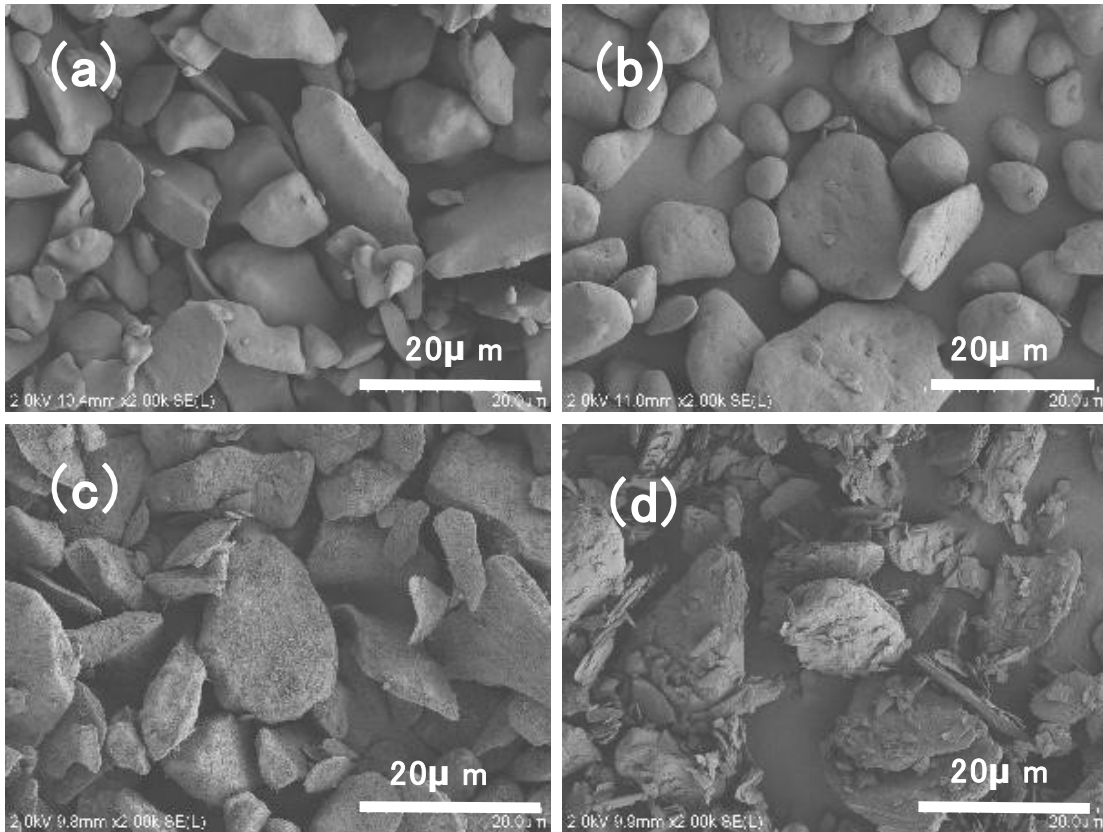


Fig. 3-3 SEM images of sphericalized samples A ((a) and (b) at 30m/sand 80m/s) and samples B ((c) and (d) at 30m/s and 80m/s)

イゼーションシステムでも同様な傾向を示し、装置の機械的構造の違いよりも粒子に与えられる機械的エネルギー、すなわち、周速の違いが大きく影響していることがわかった。また、粉砕が生じやすいカルサインコークスでは球形炭素材を得るのが困難であることが確認された。

3.3.3 乾式造粒による炭素材料の球形化

Figure 3-4に、サンプルAと同じ原料の微粉をサンプルAと混合したもの（以後サンプルA'と呼ぶ）を周速80m/sで60 minおよび120 min球形化処理を行った経時変化についてSEM像を示す。また、その時の粒度分布の変化を**Figure 3-5**に示す。これらの結果より、処理時間とともに、球形化されていることが確認できる。粒度分布の変化は、炭素材料の微粉を吸収しながら、粒子が大きくなっている様子を示している。この結果により、平均粒径(D_{50})以下の微粉を生コークス粉末に適量添加し、周速60m/s以上のせん断応力を加えて処理を行うと、乾式造粒されながら、粒子が大きくなり、球形化されて目的とする球形炭素材が合成できることがわかった。

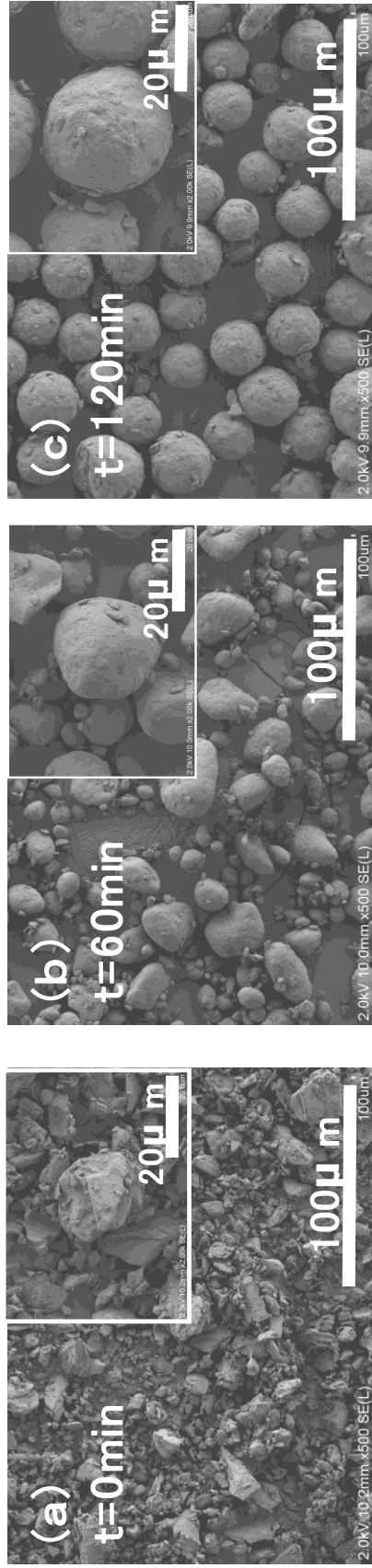


Fig.3- 4 Change in the particle shape of sample A' at different sphericalization times at 80m/s

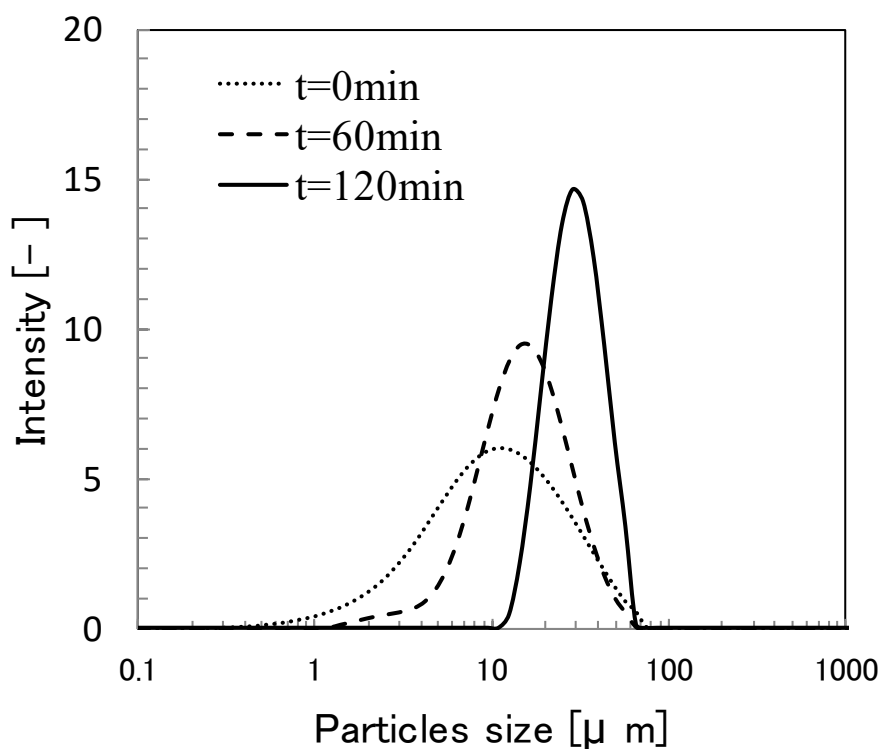


Fig. 3-5 Change in the particle size distribution of sample A' at different sphericalization times at 80m/s

Figure 3-6には、粒子サイズの異なる球形炭素材のSEM像を示す。**Figure 3-6**より、5-30 μm の球形炭素材が合成できることが確認できる。これらの粒子サイズの制御は、球形化処理を行う原料の平均粒子径の選択により可能である。

3.3.4 黒鉛化処理後に形状を維持する球形炭素材

Figure 3-7に、サンプルAおよび本研究により得られた球形炭素材にピッチを混ぜ、加圧式のプレス成形機で成形した成形体の破断面のSEM像を示す。**Figure 3-7**より、球形炭素材は、いずれの断面でも等方的な粒子配列になっており、鱗片炭素材材料は、粒子が加圧方向に対して、扁平に配列している様子がわかる。つまり、球形化することで高価なCIP成形法を取らずとも粒子が等方的に配列されることが確認できた。

次に、**Figure 3-8**に、**Figure 3-4**の写真(c)に示した球形炭素材（サンプル A'の周速80m/sで120 minの処理品。以後サンプル A'2と呼ぶ。）の黒鉛化処理前後の側面のSEM像を示す。**Figure 3-8**より、黒鉛化処理を行っても形状が鱗片状になることなく、球形のままの形状を維持していることが確認できる。

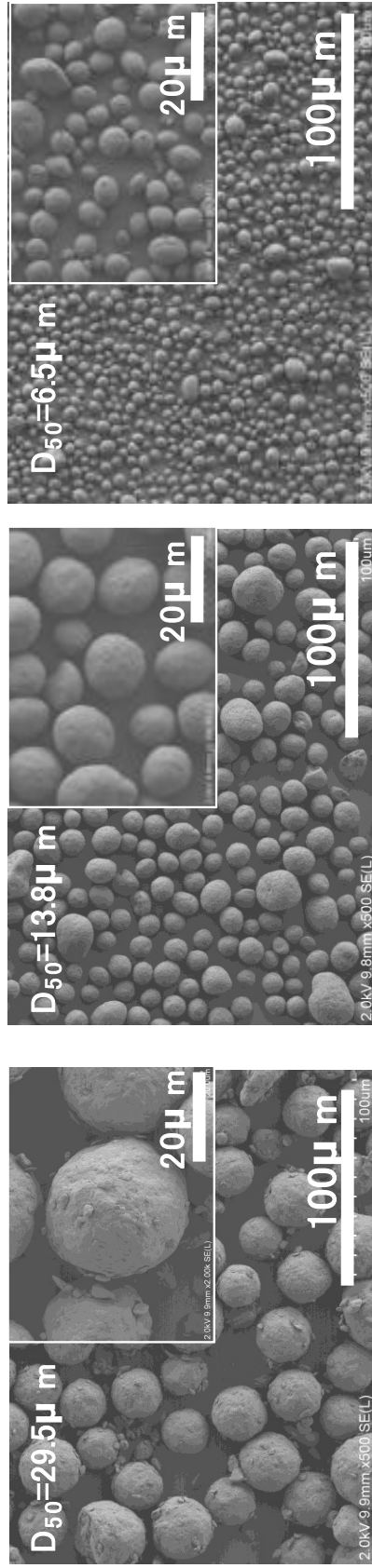


Fig.3- 6 SEM images of different size of spherical carbon materials

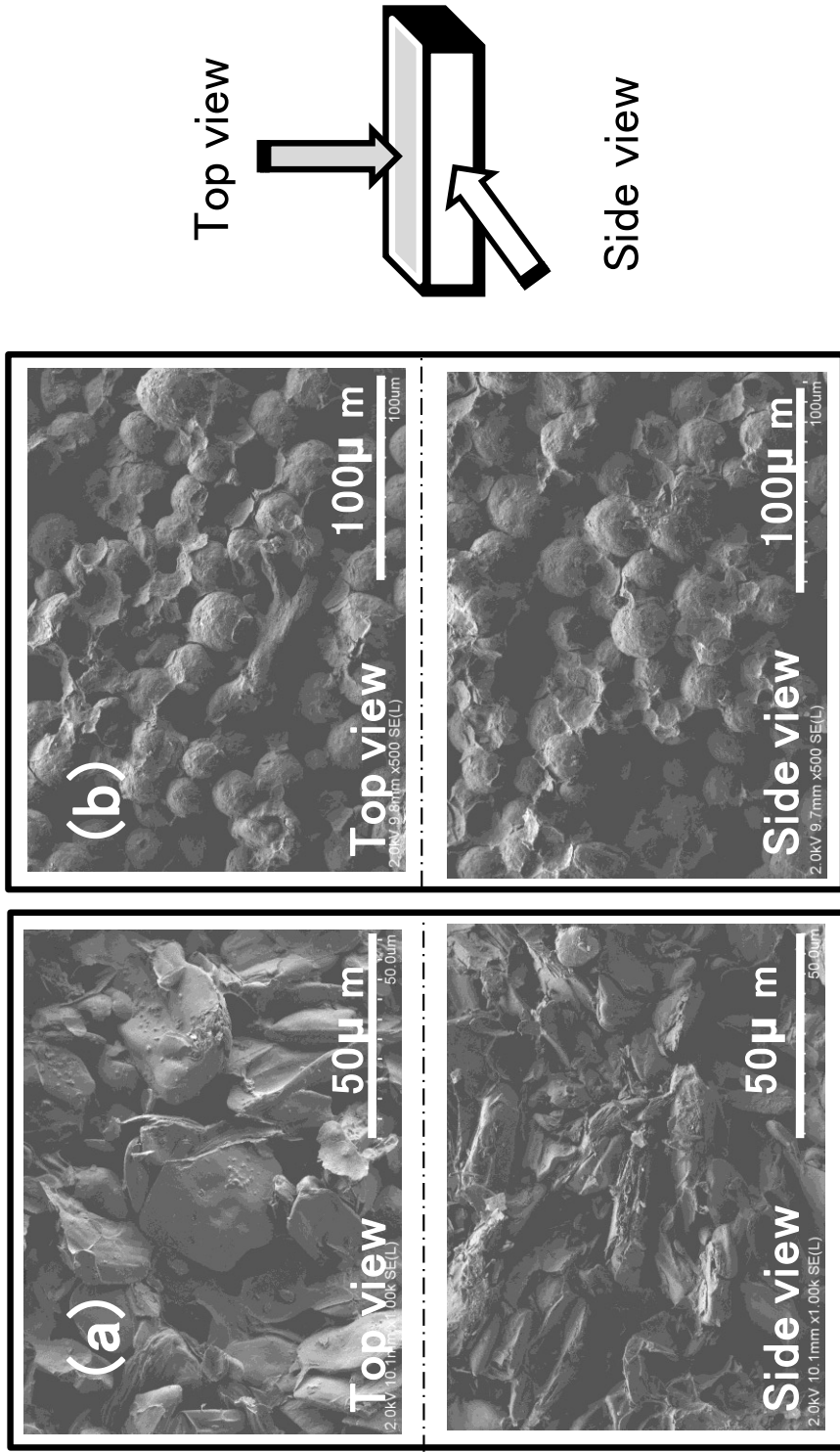


Fig. 3-7 SEM images of cross section of the molding body from (a) thin needle cokes and (b) spherical needle cokes

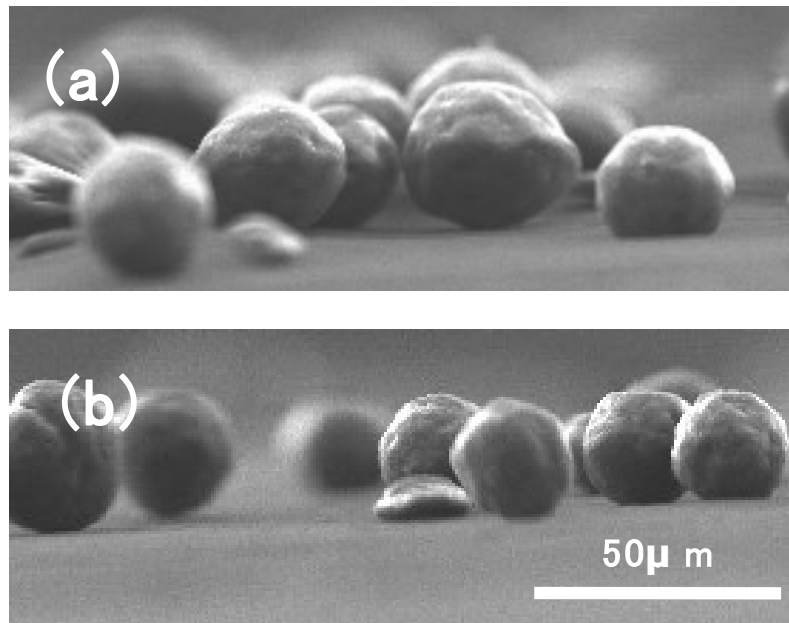


Fig. 3-8 SEM images of sample A'2 from side view before (a) and after (b) graphitization at 2,800°C

Table 3-1 Relations of the shape maintenance rate by the difference in sphericity

Source carbon		Sample A	Sample A2	Sample A'2
		Properties		
Average particle diameter	[μ m]	17.1	14.3	29.6
Sphericity	[%]	52.1	58.3	82.5
Maintenance rate of the shape	[%]	64	60	100

Table 3-1には、サンプルA、サンプルA2 (**Figure 3-3**の写真(b)、サンプルAの周速80m/sで60 minの処理品) およびサンプルA'2を黒鉛化処理した場合の形状維持率をまとめた。この表より、SEM像と同様に、数値的定量評価からも球形炭素材の形状維持が確認できる。黒鉛化処理によって、形状を変化させないことは、成形体を作製する上で極めて有効であると同時に、球形であることから成形体として等方性の粒子配列が可能となり、成形体としての熱膨張や導電性といった特性も方向依存性がなくなり、製品への適用に信頼性が生まれてくる。

Figure 3-9に、本研究の乾式造粒および黒鉛化過程で合成させた炭素粉末の球形形状の形成についてのモデル化を図示した。乾式造粒で重要なことは、原料の調整、すなわち、原料の選択および原料粒度の調整(**Figure 3-9 (a)**)と、それに適合した機械的エネルギーである。このようにして得られた球形炭素材が、黒鉛化処理により形状を維持する理由は、異方性のある小粒子を変形させながら、乾式造粒していることにある(**Figure 3-9 (b)**)。炭素材料は、黒鉛化処理を行うと、六角網平面の結晶が広がるような結晶成長を行い、結果として粒子が鱗片状になっていく(**Figure 3-9 (d)**)。他方、球形炭素材は、乾式造粒を行うことで、等方的な性質を持ち、結晶成長が一方向でなく、全方面に進むことで球形形状が維持されていると考えられる(**Figure 3-9 (c)**)。すなわち、乾式造粒によって球形形状に近づけるほど、黒鉛化処理を行ったときに球形形状を維持しやすくなる。

Figure 3-10に、球形化率と形状維持率の関係を示す。また図中には、モザイクコークスの球形化についても示した。この結果より、球形化率を高くするほど、黒鉛化による形状が変化し難いことがわかる。さらに、炭素材料がモザイクコークスの場合も同様の傾向を示した。すなわち、原料炭素の結晶構造に関係なく、生コークスという揮発成分を含む炭素材料を選択し、適度な粒度分布に調整し、乾式造粒を行うことで球形炭素材が得られ、それらを黒鉛化処理することで、球形黒鉛粉末が得られることが確認できた。

また、加えた微粉は、大粒子間の空隙を埋め、大粒子間同士の接合のために機能し、本造粒粒子は、内部が異方性結晶のコア - シェル型粒子ではなく、等方的性質の強い粒子になっていると考えられる。

3.3.5 結晶構造が等方性を示す球形黒鉛粉末

乾式造粒法は、異方性の強い炭素材料を用いた場合でも、黒鉛化処理により形状が変化し難いことが明確になった。これは、**Figure 3-9**に示すように、結晶構造が、等方的な配列になっているためだと考えられる。**Figure 3-11**に、A²の球形炭素材を黒鉛化処理し、FIB (Focused Ion Beam) で粒子を破断し、破断面の高解像TEMによる暗視野像を示す。**Figure 3-11**より、白と黒の濃淡がまばらに存在している様子が確認できる。すなわち、結晶面が一方向に向いているのではなく、結晶軸の異なるドメインで構成されている様子が確認できる。

また、**Figure 3-12**に、A²の球形炭素材を黒鉛化処理したサンプルを高解像TEMで観察した格子縞を示す。**Figure 3-12**より、各ドメインの結晶軸は一方向を向くのではなく、それぞれ多方向を向いており、粒子全体として等方的な結晶を示していることが確認できる。これらの結果より、**Figure 3-9**で考察したモデルのように、乾式造粒により、等方的な結晶構造を持つ球形黒鉛粉末になっていることが確認できた。

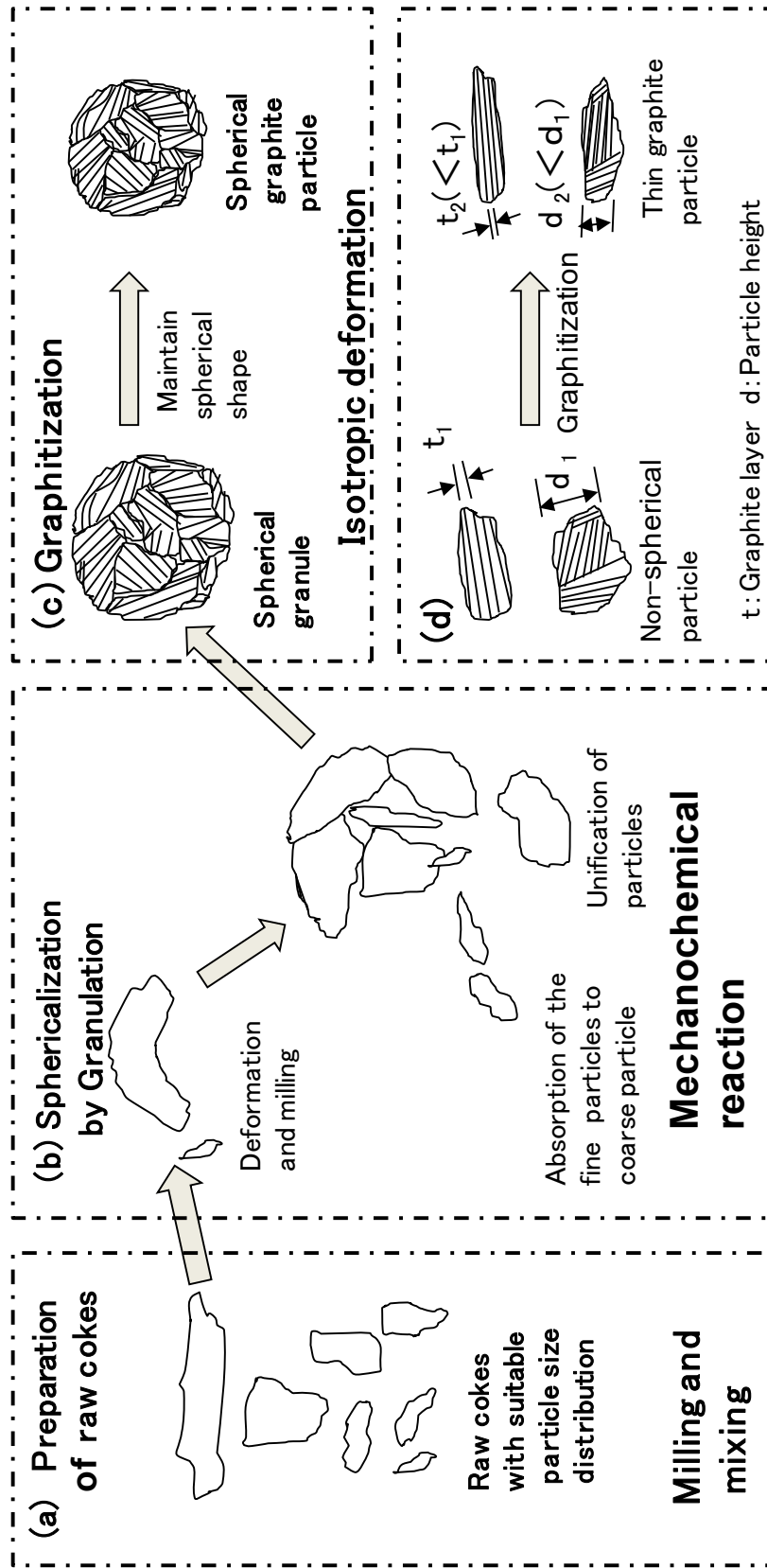


Fig.3- 9 Model of granulation in the dry process

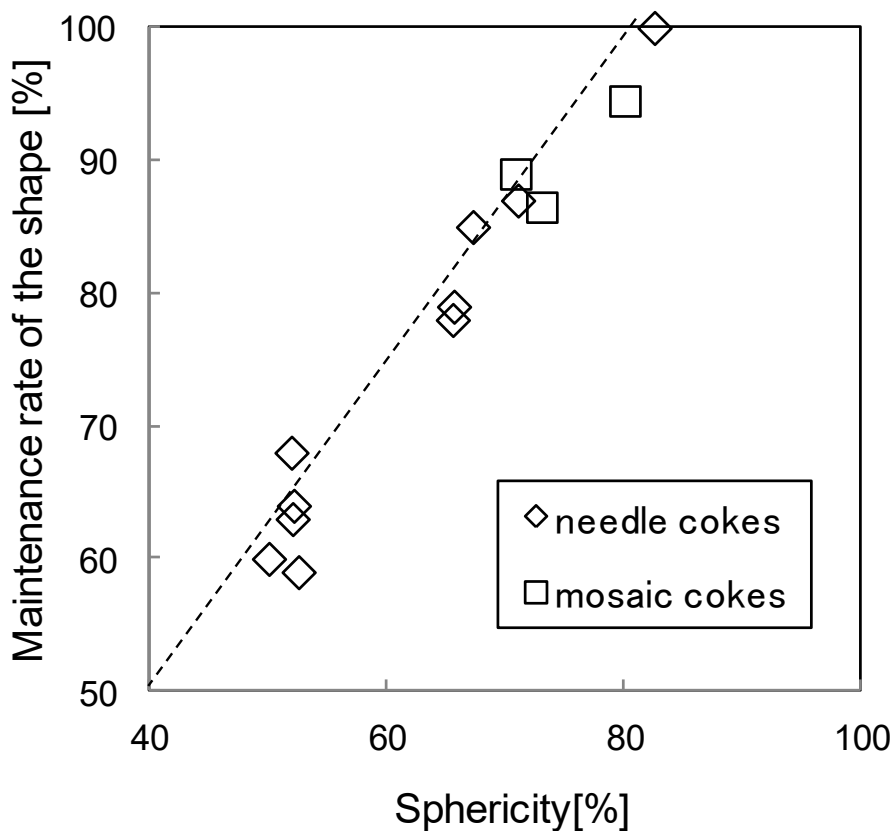


Fig. 3-10 Relations of the shape maintenance rate and the sphericity

3.3.6 球形黒鉛粉末の粒子強度

Figure 3-13に、粒子強度と粒子表面積との関係についてまとめた。この図の横軸の粒子表面積は、画像処理により求めた球相当径から計算した表面積を、縦軸は、粉砕のしやすさとして定義した粉砕指数を示した。3.2.3節で述べたように、粉砕指数が大きくなると、粉砕がされやすい。

この図より、モザイクコークスは、ニードルコークスに比べて粉砕され易い（強度が弱い）こと、出発原料が同じ物であれば、生コークスおよびカルサインコークスを問わず、同一の粉砕のしやすさを示すこと、乾式造粒した球形炭素材を黒鉛化処理した球形黒鉛粉末でも造粒していない炭素材を黒鉛化処理したものでも同一の粉砕強度を示すこと、が確認された。このことより、本研究で得られた球形黒鉛粉末は、造粒していない粒子に比べて強度は変化しないことがわかる。この理由は、メカノケミカル法を利用して乾式造粒しているだけでなく、生コークスを原料に選んでいることが大きな要因である。生コークスは、石油系由来の炭化水素などの揮発成分を多く含んでおり、それらの成分が炭化処理および黒鉛化処理によって、揮発しながら造粒粒子

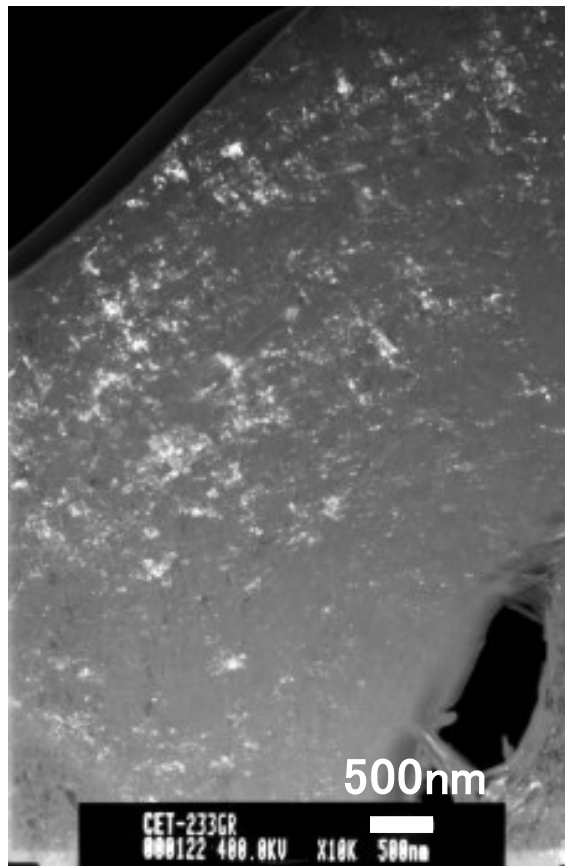


Fig. 3-11 Dark-field image of graphitized carbon powder (sample A'2)

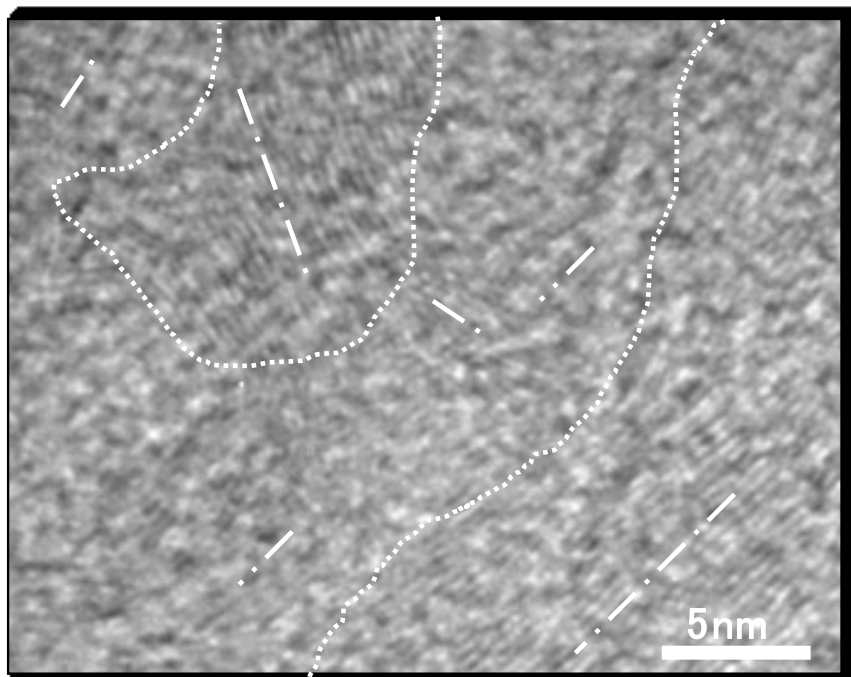


Fig. 3-12 Lattice fringe of graphitized carbon powder (sample A'2)

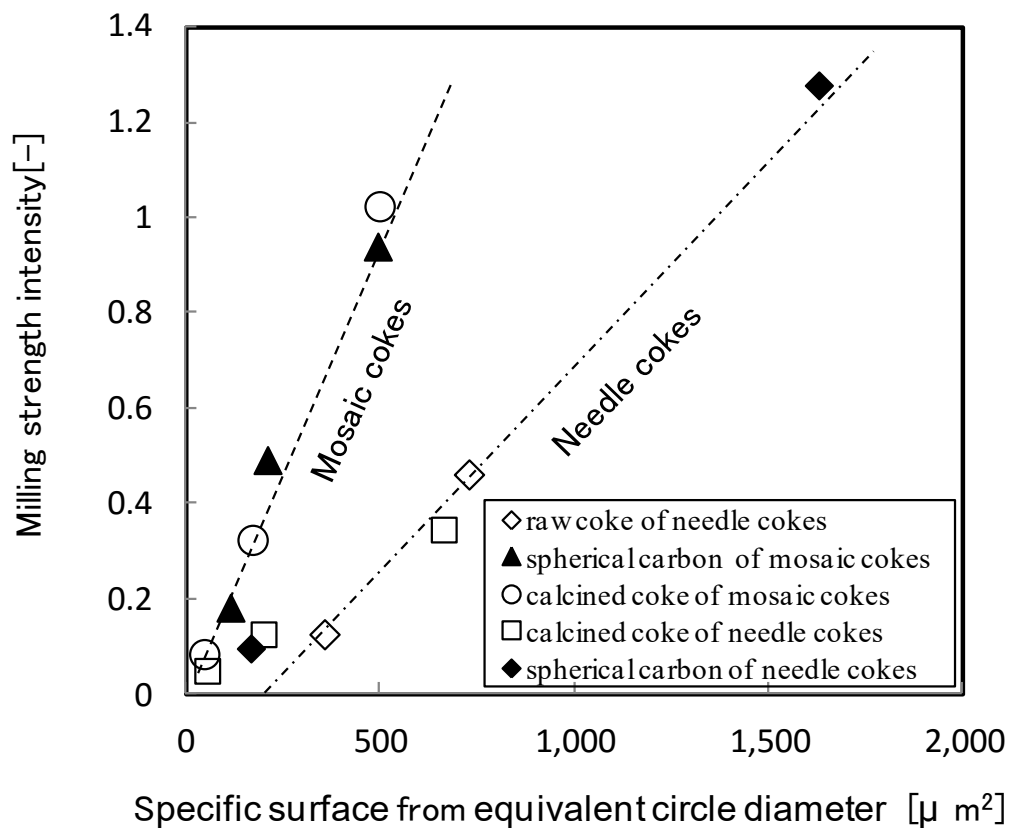


Fig. 3-13 Particle strength of graphitized spherical carbon powder v.s. specific surface from equivalent circle diameter

を結着するためだと考えられる。

他方、熱処理を行わない球形炭素材では、脆い粒子であるため、かなり大きな粉砕指数を示す。具体的には、熱処理過程における炭素材料の粉砕指数は、

生コークス球形炭素材>炭化球形炭素材>黒鉛化球形炭素材
 の関係となる。炭化処理および黒鉛化処理を行うことにより、造粒を行う前の炭素材料の塊と同一の強度を持つようになったと考えられる。

3.4 まとめ

本研究により、MCMBのような液相反応と異なり、乾式法による生コークス原料の造粒によって、等方性球形炭素材を容易に合成することができた。得られた球形炭素材は、以下の特徴を示すことが確認できた。

- (1) 球形炭素材の黒鉛化処理を行っても、鱗片状になることなく、球形形状が維持できる。
- (2) 球形炭素材の黒鉛化処理により得られる、球形黒鉛粉末は、造粒していない同一の炭素材料の黒鉛粉末と同等の強度を示す。
- (3) MCMBとは異なり、各ドメインの等方的配列により、粒子として等方的な結晶構造を持つ。

この球形黒鉛粉末を用いることで、特殊炭素材分野においては、高価なCIP成形技術を用いずとも等方的な成形体を作成することが可能となる。また、本研究で得られた球形黒鉛粉末は、液相反応に比べて安価であることとともに、粒子サイズも制御しやすく、様々な用途の製品への適用が可能である。

3.5 引用文献

- 1) Fujimoto, H.; “The Production Method of Mesocarbon Microbeads and Their Application” *TANSO*, **241**, 10-14 (2010)
- 2) Fukuda, K., T. Umeno and Y. Hara; “Natural Graphite/Carbon Composite Anode Material as Lithium Ion Battery” *Materials Integration*, **17-1**, 45-50 (2004)
- 3) Inagaki, M.; “New Carbon Materials guide, Shin Tanso Zairyo Nyumon”, p.10, *TansoZairyouGakkai* (1996)
- 4) Kayama, T., K. Asano, H. Ebisawa and K. Ueno; “Recent Technology of Refractory Production”, *Shinnittetsu giho*, **388**, 29-34 (2008)
- 5) Koishi, M.; “Preparation of Powder-Powder System Combined Material According to the Mechanochemical Process” *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **24**, 18-23 (1987)
- 6) Kuroda, K.; “Artificial Graphite Electrode”, *TANSO*, **221** 61-68 (2006)
- 7) Mochida, I., K. Maeda and K. Takeshita; “Carbonization Reactions of Organic Compounds” *Yuki Gosei Kagaku*, **38-6**, 433-446 (1980)
- 8) Naito, M., M. Yoshikawa, T. Tanaka and A. Kondo; “Analysis of the Powder Composite Process by a Mechanical Method” *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **29**, 434-439 (1992)
- 9) Okazaki, S., K. Yamaguchi, A. Sakamoto, T. Ogi and K. Okuyama; “Effect of gas atmosphere on graphitization of carbon powder” *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **40-1**, 12-17 (2014)
- 10) Takami, N., S. Yamada and T. Kohno; “Nanostructural Electrode Materials for High-Energy-Density Batteries” *Toshiba Review*, **57-1**, 17-20 (2002)
- 11) Tanabe, T. and T. Maruyama; “Fusion Graphite”, *Plasma and Fusion Research*, **69-5**, 415-450 (1993)
- 12) Yamada, Y., T. Imamura, H. Kakiyama, H. Honda, S. Oi and K. Fukuda; “Characteristics of Meso-carbon Microbeads Separated from Pitch” *Carbon*, **12**, 307-319 (1974)
- 13) Yamada, Y., K. Shibata, H. Honda, and S. Oi; “Carbon Solids made of Meso-carbon Microbeads (1)” *TANSO*, **88**, 2-8 (1977)

第4章

乾式造粒法によるチタンおよびシリコン系 複合炭素粒子の合成に関する研究

4.1 緒言

無機および有機系の粉体は、各種の電子部品材料、構造体材料、化粧品、薬品、セラミックスなどの様々な素材として使用されている。粉体のサイズは、最近ではサブミクロンサイズの微粒子が、今後はさらに小さいナノ粒子も使用される。また、ナノ粒子や微粒子を機能性材料として応用する際、粒子を単独で使用するほかに、コア-シェル型複合粒子や中空体構造粒子など、各種粒子と複合化することも多い^{10,13)}。

このようなミクロンサイズの微粒子、ナノ粒子、複合粒子において、炭素材料は、すでに様々な分野で適用されている。太陽光発電用シリコンウエハの製造に用いる坩堝材などの特殊炭素材料やリチウムイオン二次電池用の負極材料など、様々な分野で使用されている炭素材料は、強度や導電性が優れており、 $2,000^{\circ}\text{C}$ を超える非酸化性雰囲気での強度部材として、唯一選択しうる材料である。

さらに近年では、複合粒子が注目され、高強度化を目的に炭化チタン(TiC)や炭化ケイ素(SiC)など、炭素-セラミックなどの複合粒子の研究、開発が多数行われている^{4,14)}。

例えば、炭素材料に 500°C 前後の低温で製造されたコークス(生コークス)を用い、SiC粉末を粉砕混合し、炭素-SiC複合粒子が得られている^{8,9)}。また、加水分解などの液相法を利用して粒子表面に金属成分をコーティングした複合粒子なども開発されている¹⁵⁾。他方、現状得られている複合粒子は、粒子1つに視点を当てるとき、内部混合が不十分でマクロ的な均一性とどまっているものや、液相を経由することで、高価な複合粒子となることが多い。

最近では、カーボンの形状制御や複合化などの新しい機能を持った粒子設計が提案されている。第3章では、生コークス原料を用い、メカノケミカル法を適用することで、等方性の結晶構造をもつ、ユニークな球形黒鉛粉末が、液相を経由せず乾式法のみにより得られることをまとめた¹¹⁾。

また、形状を変化させることで、粉体の流動性、パッキング性を制御すること、表面を改質することや異なった金属を内部混合させることで、新たな機能を付加することができる。

例えば、リチウムイオン二次電池の負極粒子では、現在主流の黒鉛系負極粒子から、さらなる高容量化を目指し、シリコンや錫の合金系の複合粒子の検討がなされている⁵⁾。他方、シリコン系負極粒子では、粒子サイズの大きなシリコンを用いるとき、リチウムのインターカレーションにより、シリコン粒子が膨張収縮し、そのものの結晶破壊が生

じるとともに、電極にしたときには、粒子の膨張により、電極破壊につながるというデメリットが存在する。このようなデメリットを補うために、シリコン粒子は 100nm 程度の粒子サイズで調整されることが多い。また、これらの小粒子径のシリコンは、電極内での分散などの取り扱いが困難となるために、ナノ粒子を均一に分散させたシリコン系複合負極粒子が種々検討されている^{2,3,7)}。

本研究では、炭素材料の形状制御、異なった金属を複合させることによる新たな機能化、シリコンと炭素材料との複合炭素粒子のリチウムイオン二次電池の負極材料としての電気化学特性の検討を行った。これらの目的を達成するために、第3章にて検討した、石油系の生コークスを用いた乾式造粒技術を利用した。生コークスとは、石油精製時のコーカーから出てきた残油由来の炭素原料であり、粒子内に揮発成分を含んでいるという特徴を持つ^{6,11)}。

具体的には、生コークスにメカノケミカル法を適用する粒子設計を利用し、粉体のハンドリングの向上を目指して形状制御を行い、炭素材料に微粒子の金属元素を均一に分散させることで、新たな機能を付加する目的で、チタンおよびシリコンを用いたコア-シェル型複合炭素粒子や、それらを内部混合した複合炭素粒子の合成検討を行った。

また、炭素材料にシリカ粒子を内部混合した複合炭素粒子を合成し、生コークスの揮発成分を利用することで、還元し難いシリカの還元も確認され、黒鉛系炭素負極粒子に比べて、可逆容量が大きく、シリコン系負極粒子のサイクル特性の悪化という問題点が改善された、シリコン系複合炭素粒子も得られた。

4.2 実験方法

4.2.1 複合炭素粒子の合成方法

複合化方法は、生コークス原料にメカノケミカル反応を適用した乾式造粒技術を用いたものであるが、乾式造粒による複合化のモデルを **Figure 4-1** に示した。このモデルは、3つのステップから構成される。まず最初のステップ (**Figure 4-1(a)**) は、粉碎工程であり、ここでは、シャープな粒度分布の粒子でなく、微粒子を含むブロードの粒度分布に調整されることが重要である。

次のステップ (**Figure 4-1(b)**) は、乾式造粒工程である。ここでは、液相を経由することなく、乾式造粒されていく。また、乾式造粒において、2つのタイプの複合粒子について検討した。まず、1つ目のタイプの複合粒子は、炭素粉末を乾式造粒したのち、微粒子の金属元素を導入し、複合装置のローターをゆっくりとした周速度(20~30m/s)で回転させて表面被覆を行った、コア-シェル型複合炭素粒子 (**Figure 4-1(c), i**) である。

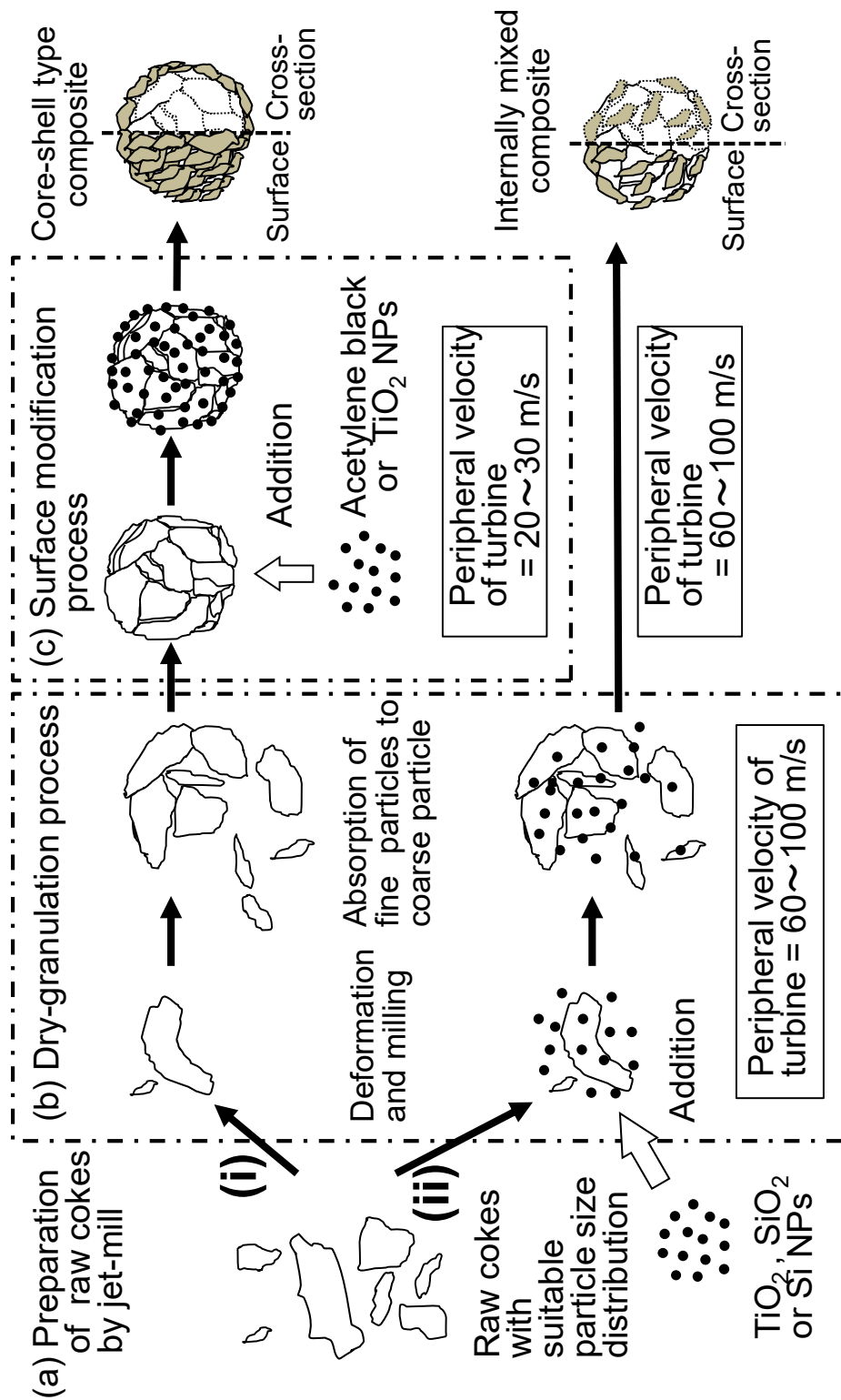


Fig. 4-1. Illustration of carbon composite particles formation via dry-granulation and surface modification process

2つ目の複合粒子は、始めから、粒度分布の調整された炭素粉末と微粒子の金属元素を混合し、複合装置のローターの速い周速度(60m/s以上)で複合化した金属元素が内部混合された複合炭素粒子(**Figure 4-1(d)**, ii)である。

また、これらの複合化するための炭素原料には、石油系モザイクコークスの生コークスをジェットミル(日本ニューマ製 PJM-100SP)で粉砕することで、微粒子を含むブロードな粒度分布とした炭素粉末を用いた。

また、複合化する粒子としては、アセチレンブラック、酸化チタン(Degussa社製 P25)、シリカ(東ソー製 Nipsil LP)および多結晶シリコンを用いた。多結晶シリコンには、ジェットミルで予備粉砕を実施し、湿式ビーズミルを用いて、IPA(Isopropyl Alcohol)溶液中で、約130nmまで粉砕を行い、フリーズドライにて乾燥することで得られた、多結晶シリコンの微粒子を用いた。これらの原料のSEM像を**Figure 4-2**に、各々の粒子の粒子サイズを**Table 4-1**に示した。これらの図および表より、ミクロンサイズの炭素粉末に対して、複合化される粒子は、ナノサイズの粒子であることが確認できる。

次に、複合化を行う粒子設計の装置としては、日本コークス(株)製のCOMPOSI(CP15)を用いた。本装置は、高速で回転するタービン翼を要し、メカノケミカル反応を生じさせることができる。

また、得られた複合炭素粒子を気流式分級機で所定の粒度分布に調整したのち、炭化処理を実施した。炭化処理には、セラミック製炭化炉を用い、900°C-1,200°Cの範囲で温度を変化させ、各温度における炭化物の評価を実施した。さらに、黒鉛化処理を行う場合には、触媒黒鉛化などの反応因子が入らないように、Arガス雰囲気でタンマン管炉を用いて、2,800°C-3hrの高温熱処理を行った¹²⁾。

4.2.2 複合炭素粒子の電子顕微鏡による観察

粒子の形状および粒子表面の観察には、走査型電子顕微鏡(S-4800 日立ハイテク社製)を用いた。また、断面写真は、樹脂に埋設した粒子をクロスセクションポリッシャー(CP)で処理し、走査型電子顕微鏡で撮影した。粒子の表面層の観察には、透過型電子顕微鏡(HD-2000 日立ハイテク社製)を用いた。さらに、粒子表面にコートされた金属の均一性の観察に、走査型電子顕微鏡(S-4800 日立ハイテク社製)に付属したEDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)を用いた。

4.2.3 複合炭素粒子の結晶構造分析

熱処理して得られた複合炭素粒子の結晶構造を分析するために、X線回折装置(リガク社製 RINT2000)を用い、X線源はCuK α 線とし、X線管球への印加電圧および電流は、それぞれ40 kV および 40 mA で測定した。

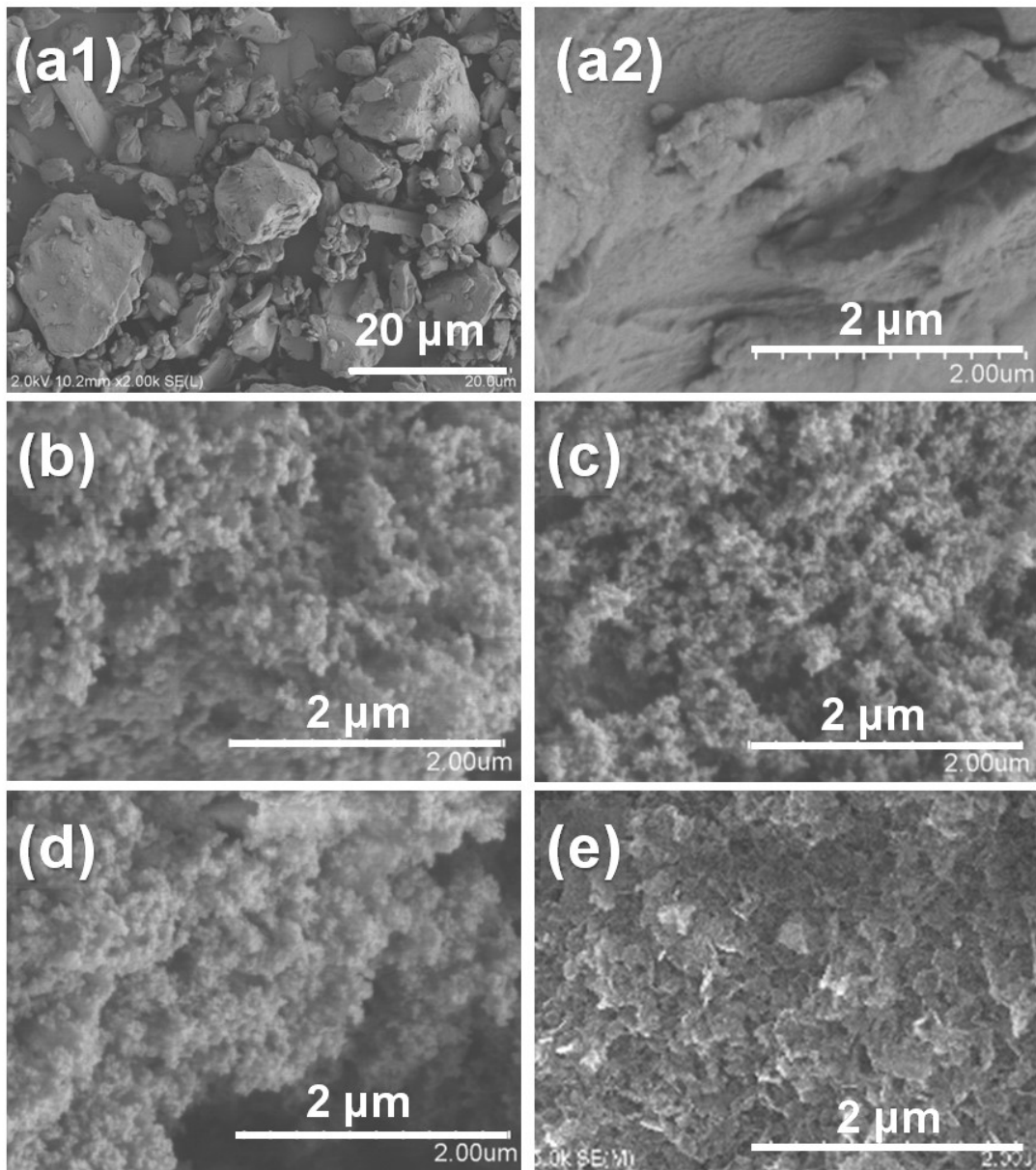


Fig. 4-2 SEM images of raw materials used in the synthetic process: Raw cokes (a1, low magnification, a2, high magnification), acetylene black NPs (b), TiO₂ NPs (c), SiO₂ NPs (d) and milled Si NPs (e)

Table 4-1 Particle size of raw materials

Raw material	Particle size
Raw cokes	3 – 7 μm
Acetylene black (AB)	30 – 40 nm
Titania (TiO_2)	20 – 30 nm
Silica (SiO_2)	20 – 30 nm
Milled silicone (Si)	130 – 140 nm

4.2.4 複合炭素粒子の酸素含有率およびケイ素含有率の測定

不活性ガス融解－赤外線吸収法 (LECO 社製の TC-600 型) によって試料中の酸素含有率を定量分析した。

ケイ素含有量は、試料を 1,050°C で灰化处理し、その残重量からケイ素含有率を算出した。酸化ケイ素中の酸素比、O/Si 比は、酸素含有率およびケイ素含有率からそれぞれ得られた試料中のモル濃度に基づいて求めた。

4.2.5 電池特性の評価方法

正極および負極の作製

金属リチウム箔を 16mm Φ に打ち抜いて正極とした。

負極活物質として、試料 1 重量部にアセチレンブラック (AB) 0.044 重量部、呉羽化学製 KF ポリマー (ポリフッ化ビニリデン (PVDF)) を 0.066 重量部加え、N-メチルピロリドン (NMP) を溶剤として、プラネタリーミキサーにて混練した後、Cu 金属箔に塗布し、乾燥させた。このシートを 16mm Φ に打ち抜いた後、1.5t/cm² で圧着して負極を作製した。

また、シリコン粒子の膨張収縮を緩和する目的で、一部ポリイミド (PI) を用いた電池評価を実施した。その時の比率は、試料 1 重量部にアセチレンブラック 0.33 重量部、ポリイミドが 0.33 重量部である。

コインセルの作製

アルゴン雰囲気グローブボックス中で、SUS316L 製のケースを用い、上記正極と負極の間にポリプロピレン製のセパレータを介し、さらに 1mol/L の LiPF_6 を溶解した EC (Ethylene Carbonate) と DMC (Dimethyl Carbonate) を体積比 1:2 で混合した電解液を注入して、2032 型 (直径 20.0mm 高さ 3.2mm) のコイン電池を作製した。

電池特性評価

前記コイン型電池を用いて、二次電池の充放電試験を行った。25℃の恒温槽中で、充電は0.1Cで0.005Vまで定電流充電(CC充電)を行い、その後、定電圧充電(CV充電)で0.025mAまで電流が減衰したところで充電完了とした。放電は0.1Cで定電流放電(CC放電)を行い、1.5Vでカットオフとした。この充放電を10サイクル繰り返した。ここでの充放電条件は、レート特性の評価よりも、充放電容量とサイクル特性評価に視点を当てた。それは、シリコン材料は、リチウムのインターカレーションにより、粒子が膨張収縮するために、充放電による容量の劣化が激しく、それを抑える評価が重要だからである。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 炭素を原料にした複合炭素粒子の合成

Figure 4-1 に示すように、生コークス原料を用いて、メカノケミカル法により、炭素材料にせん断応力をかけることで、粒子が球形化されていく。球形化される理由は、炭素粒子のエッジ部分が削られ、粒子表面に吸収されながら粒子同士の乾式造粒が進んでいくためである¹⁾。

他方、これらの方法を適用することで、**Figure 4-3** および **Figure 4-4** に示すような様々な粒子形状の粒子が合成できる。**Figure 4-3** は、粒子の形状を制御した乾式造粒粒子のSEM像であり、粒子のエッジ部分が丸みを帯びた米粒状の炭素粒子や球形形状の炭素粒子が得られることが確認できる。

また、これらのCPによる粒子断面のSEM像を見ると、粒子内部に空隙が存在することが確認できる。これらの空隙のサイズは、造粒させる炭素材料の粒度を調整することで、変化していく。

また、**Figure 4-4** は、炭素材料表面にアセチレンブラックを被覆した、コア-シェル型の複合炭素粒子を示す。**Figure 4-4** の(a)には、複合炭素粒子の低倍率SEM像、(b)には高倍率SEM像、(c)には粒子表面を一部削った高倍率SEM像と、(d)には、複合炭素粒子のTEM像を示した。これらの図より、炭素粒子表面にアセチレンブラックがきれいに被覆されたコア-シェル型複合炭素粒子が合成できることが確認できる。

これらの粒子設計方法により、目的に応じて粒子形状を変化させること、内部に空隙を持たせること、異なった粒子による表面被覆を行うことが可能となる。さらに、この方法を用いることで、炭素粒子同士の複合化にとどまらず、炭素粒子と金属粒子との複合炭素粒子の合成も可能である。

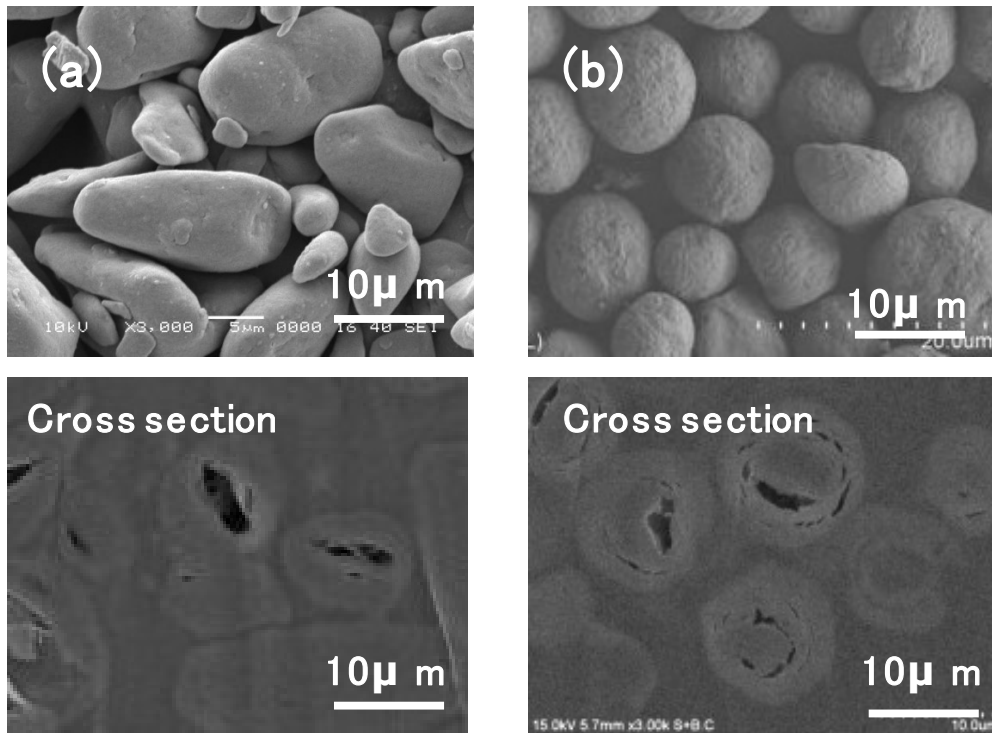


Fig.4-3 SEM images of carbon particles with different shapes

(a) nodular carbon (b) spherical carbon material

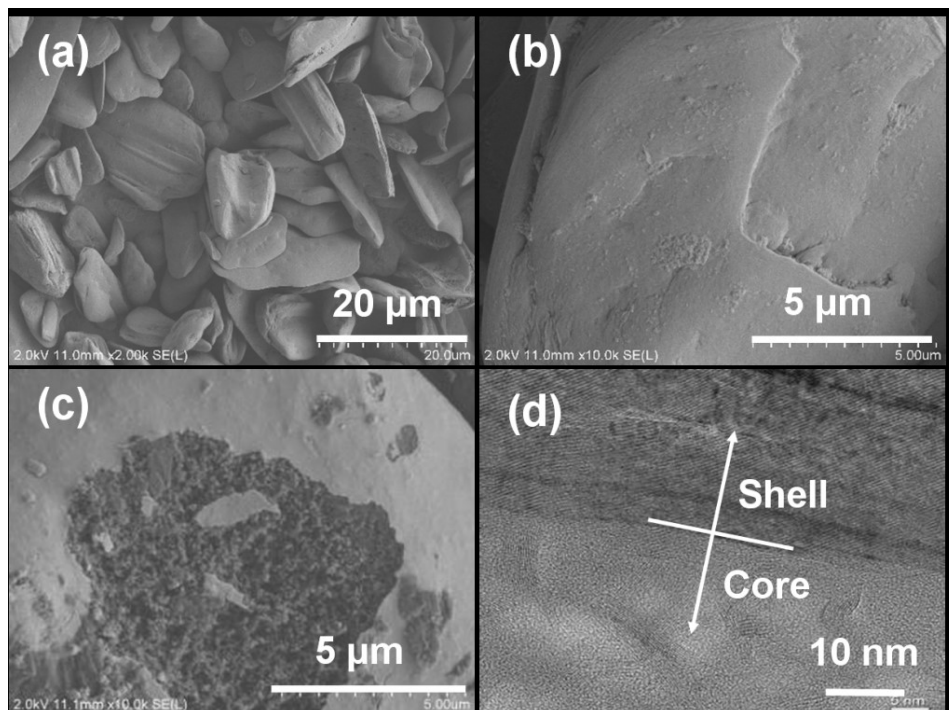
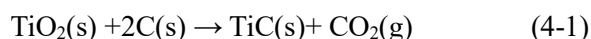


Fig. 4-4 SEM images of core-shell typed carbon composite synthesized from raw cokes and acetylene black NPs; low-magnification (a), high magnification (b), scraped-off particles surface (c), and cross sectional image (d)

4.3.2 チタン系複合炭素粒子の合成

炭素粒子表面に TiO₂ を 5% 被覆した、コア - シェル型のチタン系複合炭素粒子の低倍率の SEM 像を **Figure 4-5 (a)** に示し、その材料を 2,800°C で黒鉛化処理した複合炭素粒子および、比較対象として、炭素粒子そのものを黒鉛化処理した粒子の低倍率の SEM 像を **Figure 4-5 (b),(c)** に示した。また、各々の粒子表面の高倍率の SEM 像を **Figure 4-5 (a'),(b'),(c')** に示した。これらの SEM 像より、TiO₂ が、平滑に表面被覆されていること、それらの粒子を黒鉛化処理することで、被覆されていない粒子に対して、起伏が激しい、ごつごつとした粒子表面になっていることが確認できる。これは、黒鉛化処理を行うことで粒子表面の TiO₂ が、Eq.(4-1) の反応により、TiC に変化したためだと考えられる。



これらのチタン系複合炭素粒子の粒子表面を EDX により、観察した結果を **Figure 4-6** に示した。**Figure 4-6(b)-(d)** は、それぞれ **Figure 4-6(a)** の SEM 像における炭素(C)、チタン(Ti)、酸素(O)のマッピングを示す。これらの図より、均一に Ti が存在している様子が確認できる。これらのことより、処理された複合炭素粒子には、TiO₂ 単独で存在している微粉もないことにより、導入された Ti は、炭素粒子表面に均一に被覆されていることが確認された。

次に、炭素材料に TiO₂ を内部混合したチタン系複合炭素粒子の SEM 像を **Figure 4-7** に示す。**Figure 4-7(a)** には、黒鉛化する前の TiO₂ を内部混合した複合炭素粒子の低倍率の SEM 像、**Figure 4-7(a')** には、その複合炭素粒子の高倍率の SEM 像による粒子表面、**Figure 4-7(b)** には、その粒子の黒鉛化後の SEM 像、**Figure 4-7(b')** には黒鉛化後の高倍率の SEM 像による粒子表面を示した。これらの SEM 像より、導入された TiO₂ 粒子は、単独で存在することなく、炭素粒子と複合化されていること、黒鉛化処理した粒子表面は、表面に TiO₂ を被覆した場合(**Figure 4-5(b')**) に比べて、ごつごつとした表面状態ではなく、小さな細孔が存在していることが確認できる。

この細孔の形成される理由について、**Figure 4-8** にモデルを図示した。**Figure 4-3** の CP による断面 SEM 像で見られる粒子内部の空隙(Internal pore(void))は、造粒される粒子間の隙間や、生コークスに含まれる揮発成分の蒸発により生じる。これらの空隙のサイズは、造粒される粒子サイズによって異なってくる。

他方、TiO₂ を内部混合したチタン系複合炭素粒子は、上述した空隙とともに、Eq.(4-1) で示される反応により、粒子表面から、反応ガスが放出されるために、粒子内部から細孔(Mesopore)が形成されると考えられる。つまり、炭素粒子内部に TiC を含有しつつ、表面に向かって細孔をもつ特徴あるチタン系複合炭素粒子が形成される。

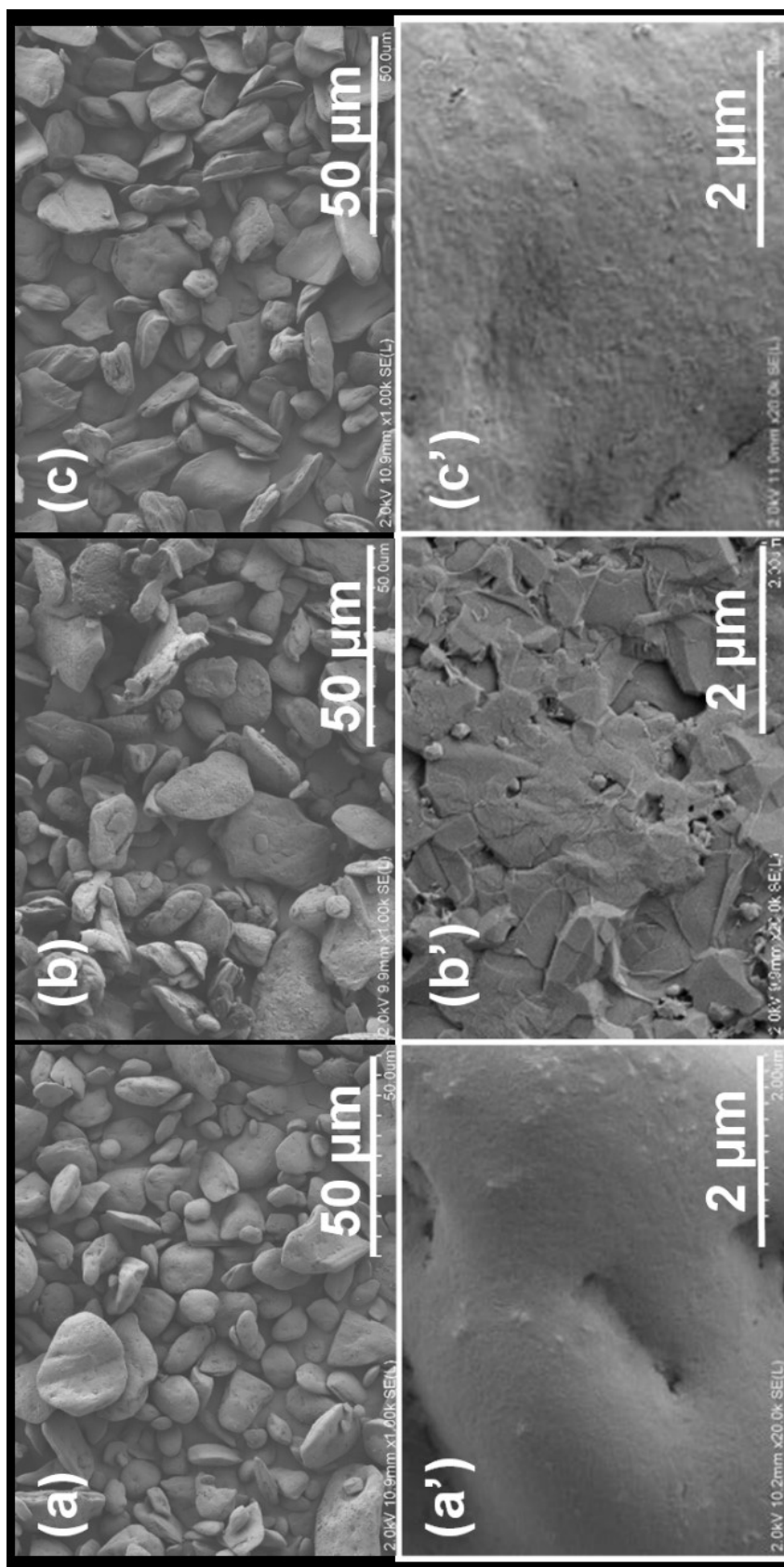


Fig.4-5 SEM images of core-shell type carbon composite; carbon composite synthesized from raw cokes and TiO₂ NPs after dry granulation process (a, a'), graphitized composite carbon of sample (b, b'), and graphitized carbon at 2800°C of powder sample synthesized from raw cokes only (without TiO₂ NPs addition) (c, c'). (a, b, c) are high magnification images of particle surface

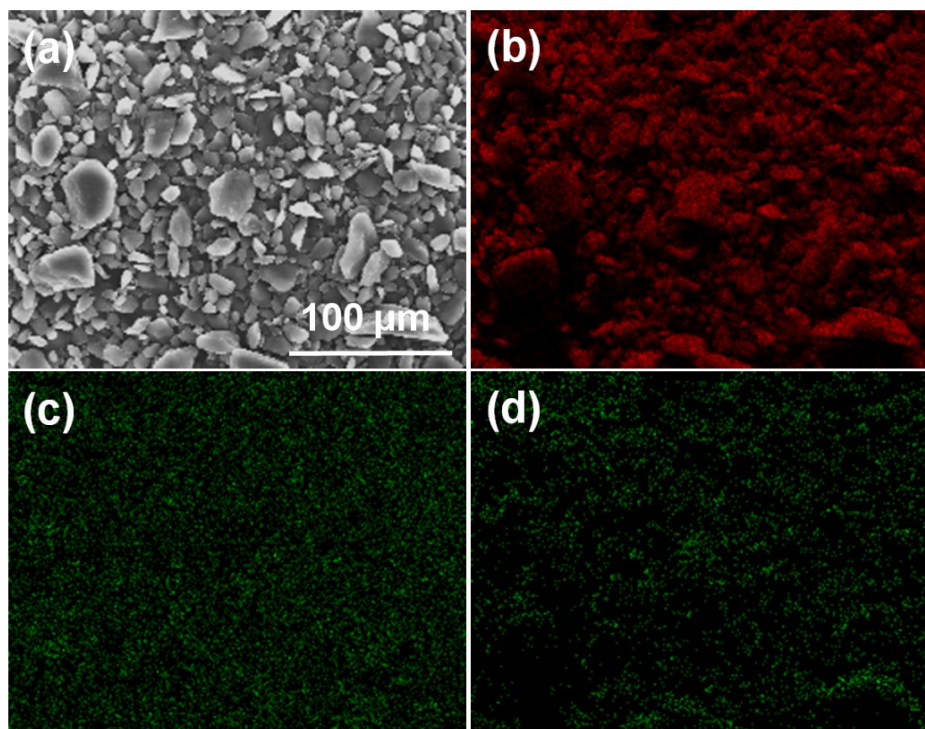


Fig. 4-6 Elemental mapping of core-shell type carbon composites synthesized from raw cokes and TiO₂ NPs; SEM image (a) and elemental mapping of carbon (b), titanium (c), and oxygen (d)

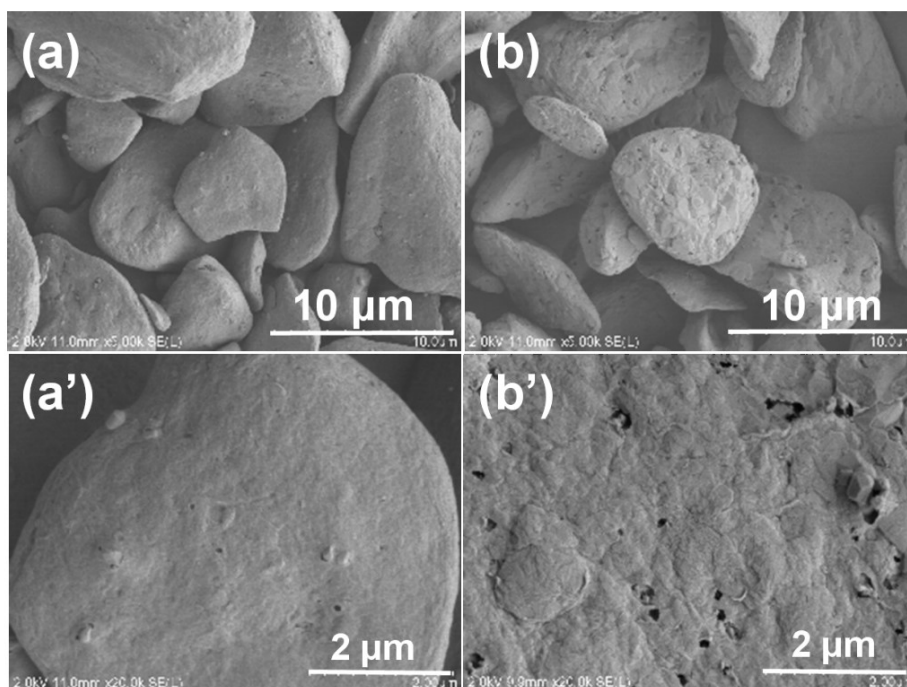


Fig. 4-7 SEM images of internally mixed carbon composites synthesized from raw cokes and TiO₂ NPs; before (a) and after (b) graphitization process at 2,800°C

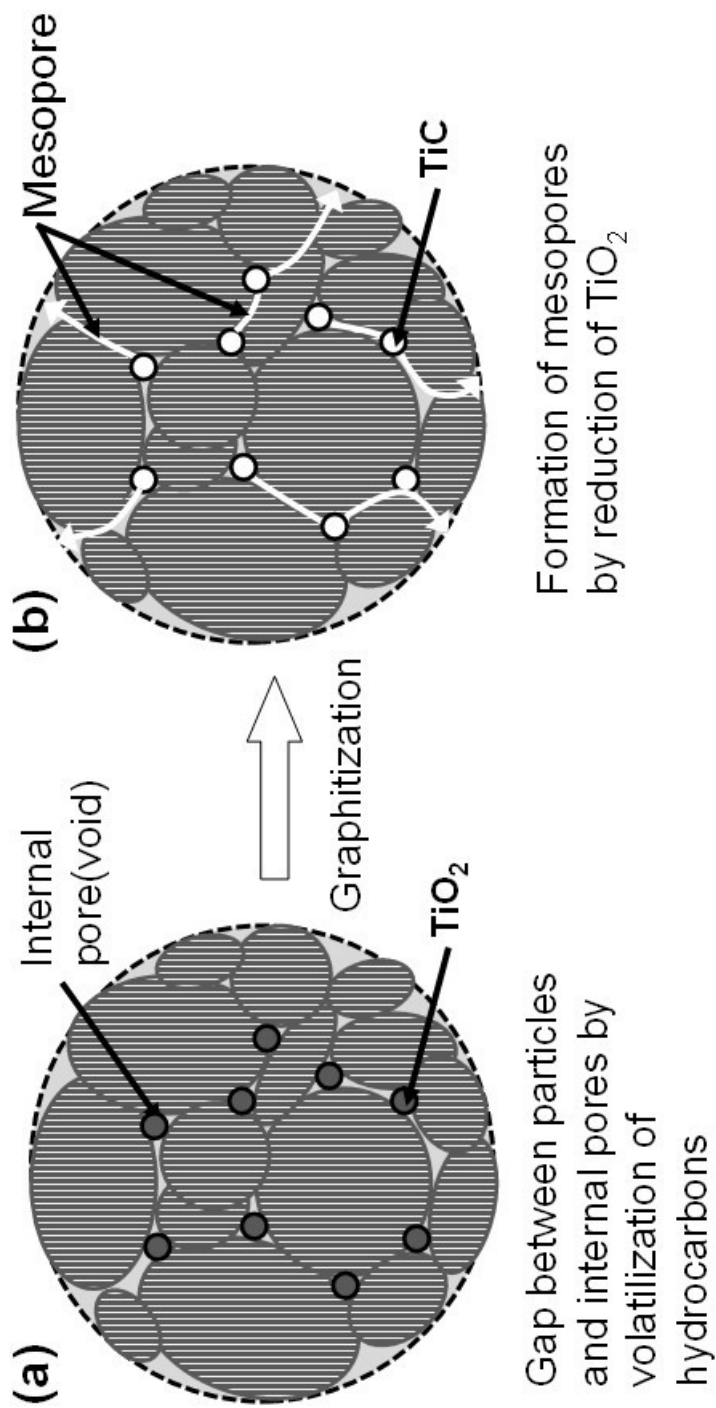


Fig.4-8 Illustration of formation of pores in the carbon composites synthesized from raw cokes and TiO₂ NPs: before (a) and after graphitization process (b)

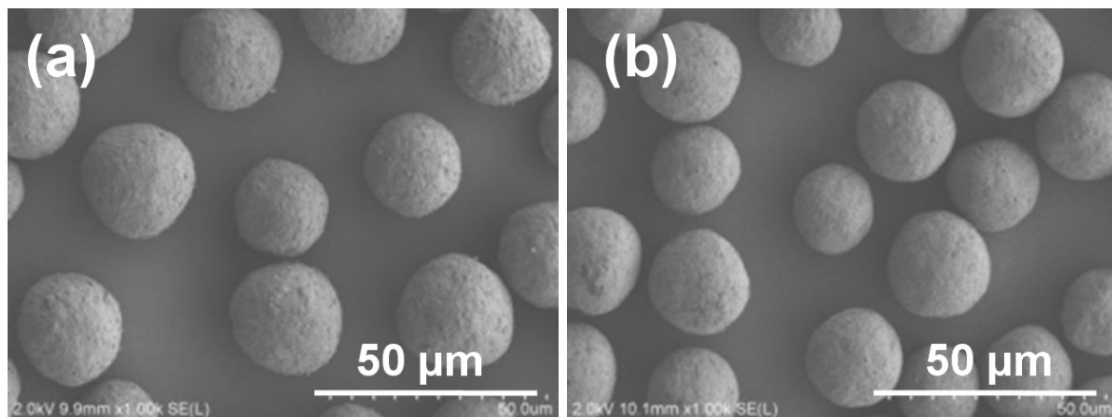


Fig. 4-9 SEM images of internally mixed carbon composites synthesized from raw cokes and SiO₂ NPs; (a) before and (b) after carbonization at 1,000°C

4.3.3 シリカを用いたシリコン系複合炭素粒子の合成

Figure 4-9(a)に、上述した生コークスの球形化技術、複合化技術を用いて合成した、複合炭素粒子中のシリコン含有率が 32%である、シリカと生コークス原料との複合炭素粒子の SEM 像を示し、**Figure 4-9(b)**には、その複合炭素粒子を 1,000°C-5hr で炭化した場合の SEM 像を示した。また、**Figure 4-10** には、熱処理前後の粒度分布と BET 表面積、タップ密度を示した。

これらの図より、不定形の生コークス原料とシリカのナノ粒子が、きれいに球形化されている様子や、それらは 1,000°C-5hr で熱処理されても、粒子サイズが、わずかに小さくなっているものの、粒子形状が維持されている様子が確認できる。熱処理を行っても形状が維持できる要因は、小粒子同士の乾式造粒により、等方的な結晶構造の粒子が形成されることで、熱処理による結晶成長も等方的な成長になるためである¹¹⁾。

他方、ここでは、チタン系複合炭素粒子と異なり、熱処理により形状が変化しないことを分かりやすくするために、米粒状の形状ではなく真球に近い状態まで球形化を行った結果を示した。

また、これらの複合炭素粒子の CP による粒子断面を EDX により観察した結果を **Figure 4-11** に示した。**Figure 4-11(b)-(d)**は、それぞれ **Figure 4-11(a)**の SEM 像における炭素(C)、チタン(Si)、酸素(O)のマップを示す。これらの図より、粒子内部にも均一に Si が存在している様子が確認できる。これらのことより、処理された複合炭素粒子には、SiO₂ 単独で存在している微粉もないことにより、導入された Si は、炭素粒子表面にだけでなく、粒子内部にも均一に、混合されている様子が確認された。

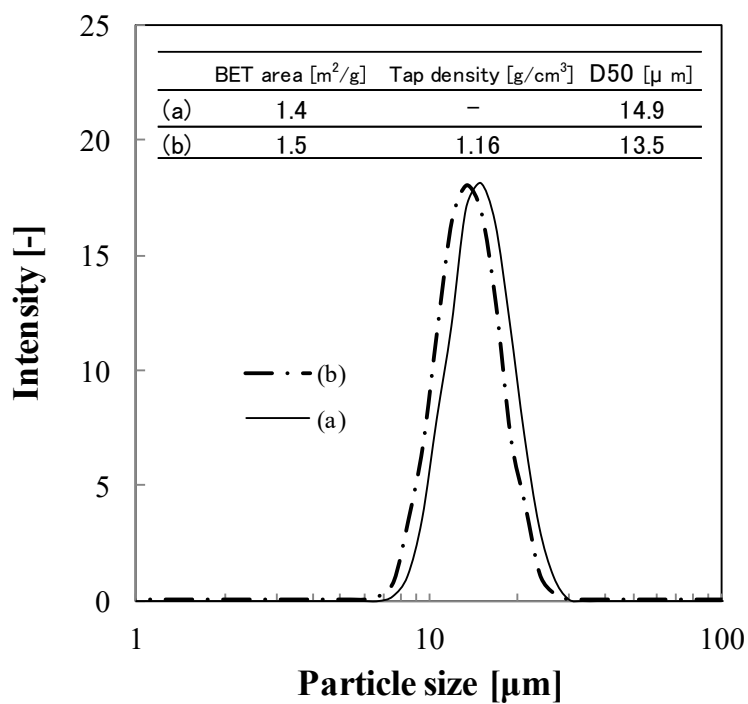


Fig. 4-10 Specific surface area measured using nitrogen adsorption, tap density and particle size distribution of carbon/SiO₂ composite; (a) before and (b) after carbonization at 1,000°C

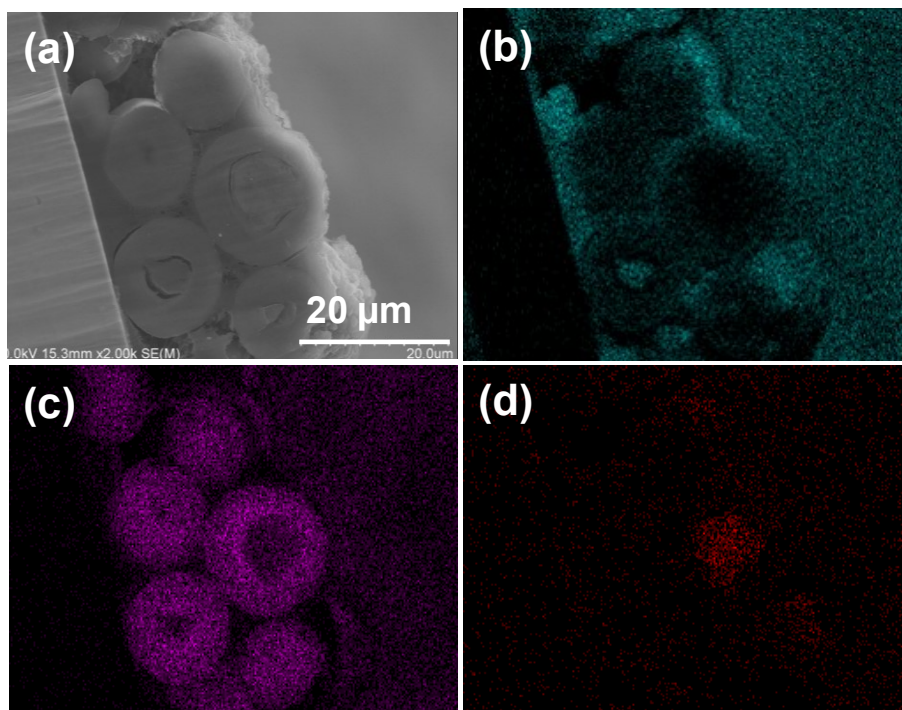


Fig. 4-11 Elemental mapping for cross-section image of carbon/SiO₂ composite after carbonization process at 1,000 °C; SEM image (a), elemental mapping of carbon (b), silicon (c), and oxygen (d)

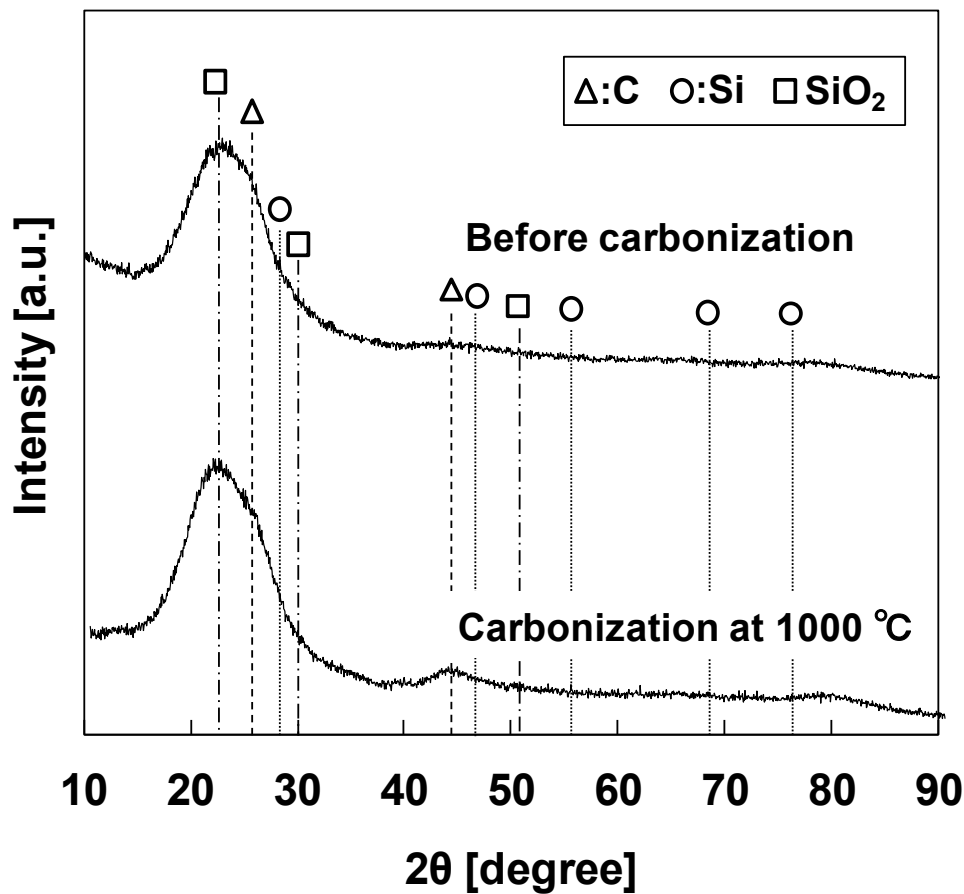


Fig. 4-12 XRD patterns of internally mixed carbon composites synthesized from raw cokes and SiO₂ NPs before and after carbonization at 1,000 °C

次に、Figure 4-9 に示す粒子の結晶構造を X 線回折により解析した結果を Figure 4-12 に示した。Figure 4-12 より、炭化前の結晶構造は、メインピークが 22° を示し、ほとんど SiO₂ の結晶構造であること、炭化後は、一部 43° にピークを持つ炭素の結晶構造が見られるが、多くは、SiO₂ の結晶構造であること、Si のピークは確認できないことがわかる。炭素のピークの発現は、炭素材料のアモルファスの結晶構造が発達して、炭素のピークを示したものと考えられる。他方、期待していた SiO₂ の還元効果については、Figure 4-12 からは確認できない。そこで、複合炭素粒子を 1,000°C-5hr で熱処理されたサンプルをリチウムイオン二次電池の負極材料として、電気化学的な評価を実施した。

Figure 4-13 に、このシリコン含有率が 32% の複合炭素材料を電池にした場合の充放電曲線とともに、シリコン含有率が 15% のシリカを用いたシリコン系複合炭素材料と、シリコンを含まない炭素系負極材料の充放電曲線を示した。

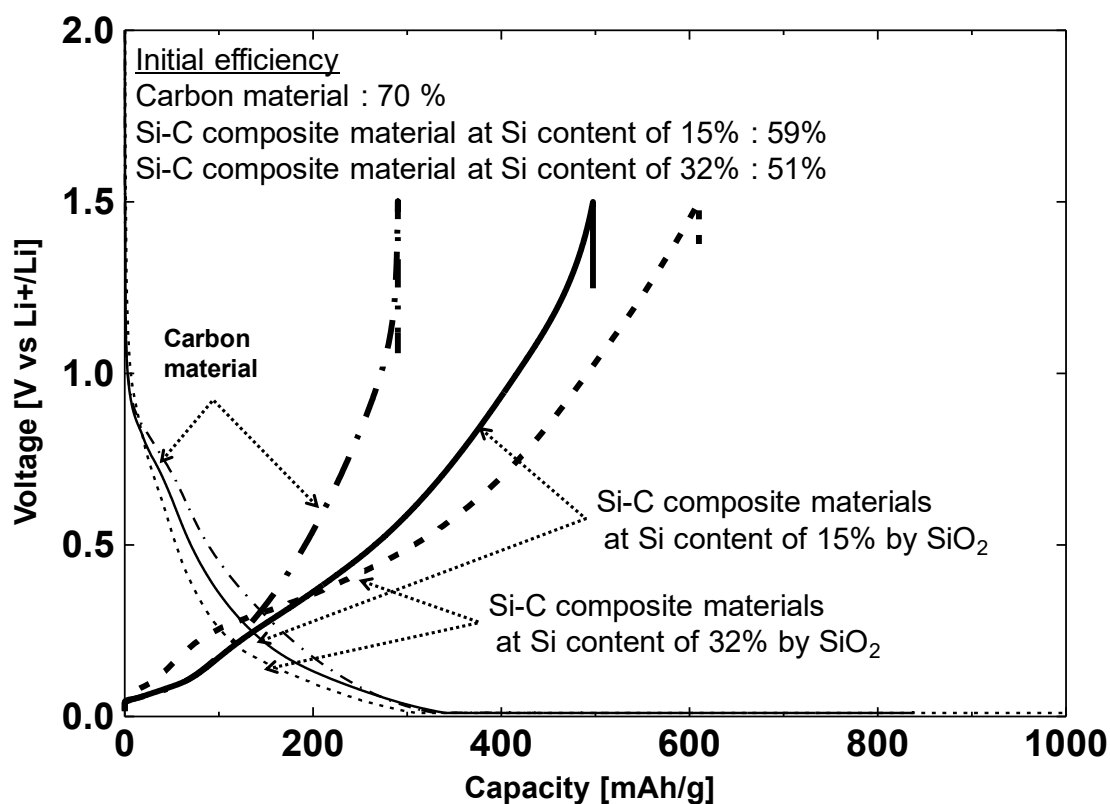


Fig. 4-13 Charge-discharge voltage curves of carbon/SiO₂ composites at various Si contents after carbonization process at 1,000 °C

Figure 4-13 より、シリコンを含んでいない炭素系負極材料に対して、シリカの含有量を大きくすることで、可逆容量が大きくなっていること、それらの可逆容量は、黒鉛系炭素材料の理論容量(372mAh/g)よりも大きな値を示していることが確認できる。

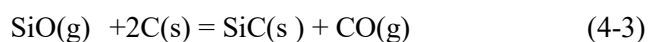
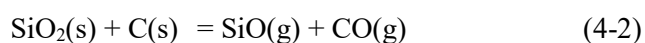
これは、容量を持たないシリカが、シリカを用いたシリコン系複合炭素材料を熱処理することで、一部還元され、SiO 結晶の状態やアモルファスのシリコンになったためだと考えられる。アモルファスのシリコンも、シリコンの理論容量が約 4,000mAh/g に対して、約 3,300mAh/g の容量を示すと言われており、それらの物質を含有することで、複合炭素粒子の可逆容量は大きくなる。

また、Figure 4-13 の炭素系負極材料の容量が黒鉛系炭素材料の理論容量よりも小さい値を示している。この原因は、熱処理温度が 1,000°C であるためである。また、初期効率が 70% と低い理由も熱処理温度が低いために、結晶系が黒鉛ではなく、アモルファスの結晶構造となっているためである。アモルファス結晶粒子では、粒子表面での電解液の還元反応やアモルファスカーボン内の細孔での副反応によって、正極側に戻れな

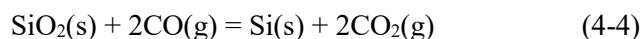
リチウムイオンが多くなり、不可逆容量が増大する。

他方、複合炭素材料の初期効率が大きく低下している。これは、シリカのすべてが還元されず、酸化ケイ素として残っているためだと考えられる。充放電中に酸化ケイ素などの酸素が存在すると、 LiO_2 や Li_4SiO_4 などが形成され、不可逆容量の増大につながる事が報告されている²⁾。この場合、初期効率を改善するためには、還元を進めればよいことになるが、熱処理温度を高くすることにより、容量を持たない炭化ケイ素になる。

Eq.(4-2)に、炭素材料で還元される場合の反応式を、Eq.(4-3)に反応が進み炭化ケイ素が生成される反応式を示した。



つまり、シリカは、還元を進めることで、SiC まで反応が進むことになる。本研究では、SiC 粒子まで反応を進めず、熱処理温度をコントロールすることで、 SiO_x の状態での複合炭素粒子とし、リチウムイオン二次電池の負極材料への適用を考えた。この場合、Eq.(4-2)の反応までの状態で還元を止めることになる。よって、低温での熱処理が必須となり、単純に炭素材料を還元剤として用いた場合、シリカの還元があまり進まないことになるが、生コークスを炭素原料に選択することで、うまく還元を促進させることができた。生コークスを用いることで、含有する揮発成分が、有効に還元に働くことが報告されている¹⁾。反応式については、含有揮発成分が複雑で詳細には判明していないが、生コークス中の揮発成分が揮発する際に発生する炭化水素や、例えば、Eq.(4-4)のように CO ガスが、シリカを還元する機構が考えられる。



また、これらの反応は、 $1,100^\circ\text{C}$ 付近から積極的に還元が進んでいくと言われている。

次に、 $1,000^\circ\text{C}$ で熱処理された複合炭素粒子中のシリコン含有量と可逆容量の関係を **Figure 4-14** に示した。また、図中には、複合化されたシリカがすべて還元された場合のシリコン含有量と理論容量との曲線を示した。**Figure 4-14** より、複合炭素粒子のシリコン含有量を多くするほど容量が大きくなることが確認できる。他方、すべて還元された場合の理論容量曲線と比べて、容量が小さいことが分かる。これは、生コークスにより、シリカのすべてが還元されていないためである。

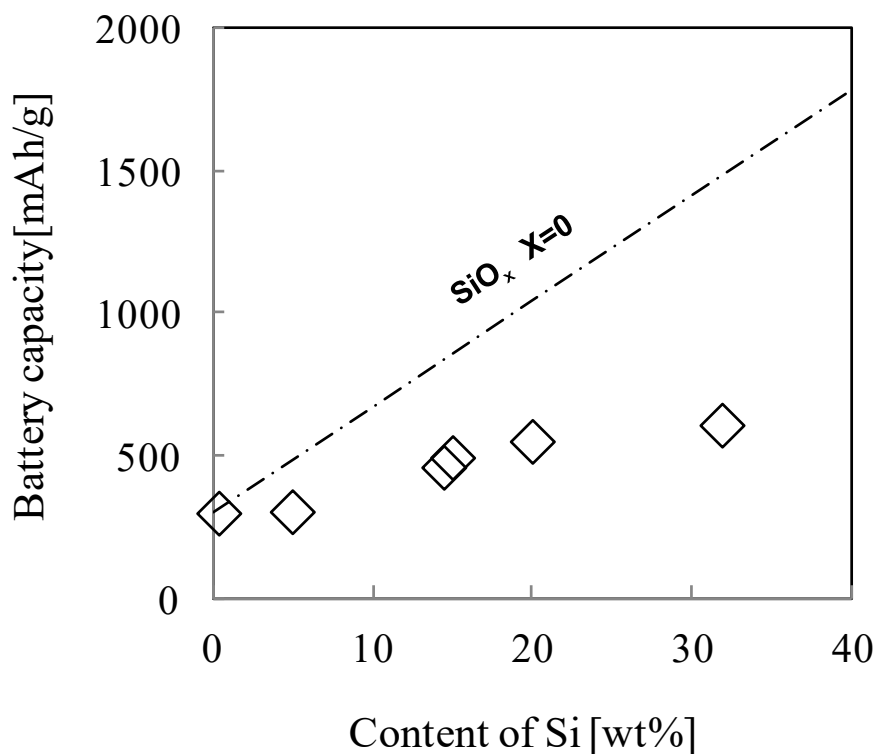


Fig. 4-14 Relations between battery capacity and Si content in carbon/SiO₂ composites after carbonization process at 1,000 °C

また、**Figure 4-14** から、シリカの還元率、すなわち酸化数を推算することができる。一部還元されて容量を持つ酸化ケイ素(SiO_x)は、充放電を行うことで、Eq.(4-5)のような平衡状態になると考えられる。



すなわち、充放電することで、酸素の移動が生じ、結果として容量を持つものを Si とし、容量を持たない Si は SiO₂ として、可逆容量から酸化数を推算した。この可逆容量から得られた酸化数とシリコンの含有率との関係を **Figure 4-15** に、推算された酸化数と赤外線吸収法によって得られた酸化数の関係を **Figure 4-16** に示した。

Figure 4-15 より、複合炭素粒子中のシリコンの含有率が小さくても酸化数が 1.0 以上であり、還元率が大きく上がらないことが確認できる。他方、シリコンの含有率が大きな場合は、わずかに還元率が下がっていく様子が確認できる。これは、シリカの含有量が少なくても、有効的にその表面に寄与する還元性ガス量はシリカ含有量の減少に比例して多くなるわけではなく、逆にシリカ含有量が大きくなる時、還元すべき酸素が増え、

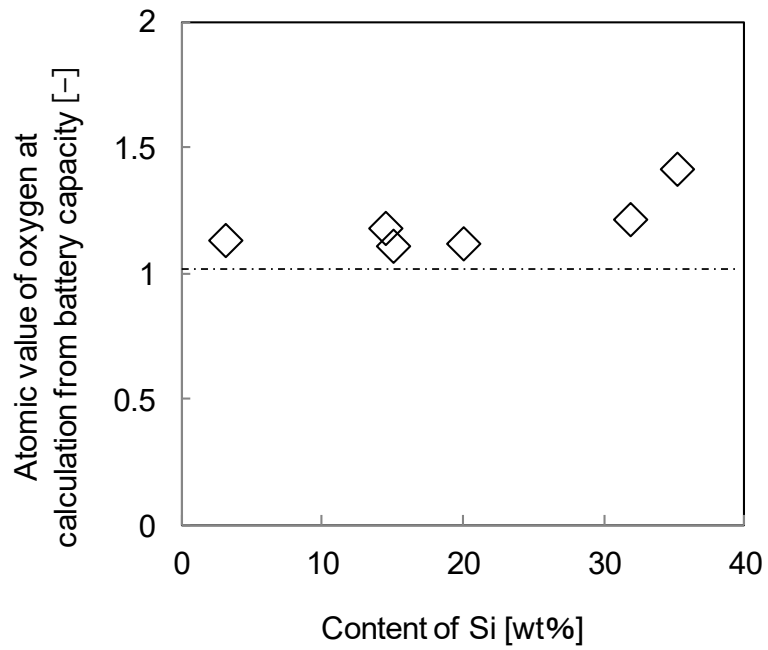


Fig. 4-15 Relations of oxygen atomic value and the content of Si

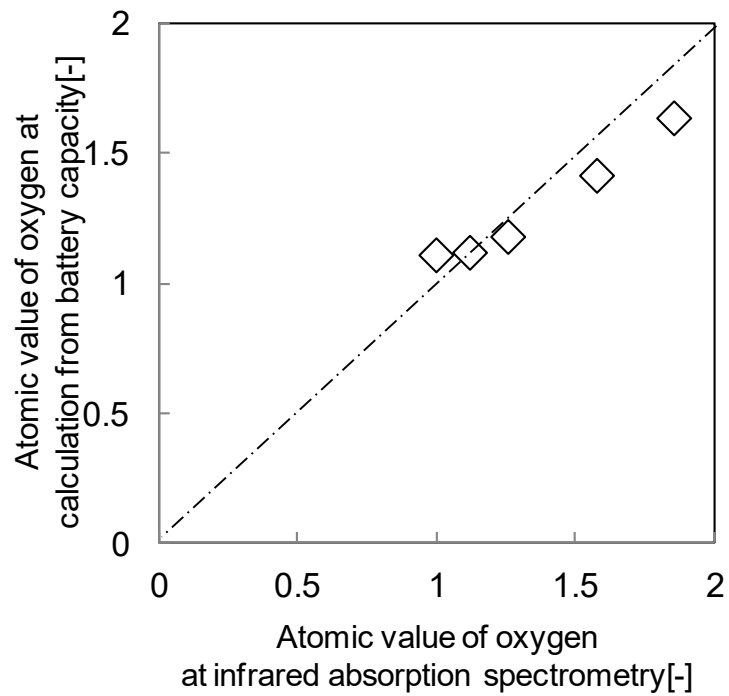


Fig.4-16 Relations with atomic value of oxygen at infrared absorption spectrometry and atomic value of oxygen at calculation from battery capacity

相対的に還元性ガス量が少なくなるために還元効率が悪くなったためだと考えられる。

また、**Figure 4-16** より、赤外線吸収法によって得られた酸化数と可逆容量から推算した酸化数は、完全一致はしていないものの、ほぼ同様な傾向を示していることが確認できる。完全一致しない理由は、シリコンの可逆容量は、シリコンの結晶性によっても異なることや、それらは、上述したような不可逆容量の増大により変化するためだと考えられる。

以上の結果より、生コークスの揮発ガスにより、シリカが還元され、一部容量を持つ酸化シリコンおよびアモルファスシリコンになったことが確認された。他方、20-30nmのシリカを用いたシリコン系複合炭素材料では、これ以上の大きな可逆容量を得ることは困難であることがわかった。

よって、次に、複合化するシリコン原料として、シリカではなく、微粉碎シリコンを用いて検討を行った。上述してきたように、本検討で得られたシリカと生コークスとのシリコン系複合炭素材料は、現在使用されている黒鉛系炭素負極材料に比べて、良好な可逆容量を持つことが確認されたものの、酸化ケイ素を含むために初期効率が悪化するという問題や、更なる高容量化を目指すとき、相対的な生コークスの揮発ガス量の関係が問題になるためである。

4.3.4 粉碎シリコンを用いたシリコン系複合炭素粒子の合成

Figure 4-17 に、微粉碎シリコンをシリコン原料とし、27wt%のSiを含有させたシリコン系複合炭素粒子を用い、炭化温度を変化させて、炭化処理した場合のX線回折結果を示した。この時の複合炭素粒子は、**Figure 4-9** に示すような球形形状であり、粒子サイズは、 D_{50} で約 $13\mu\text{m}$ のものである。

Figure 4-17 より、炭化処理を行うことで、 $1,000^{\circ}\text{C}$ の炭化処理までは、 28° のSiのメインピークが大きくなっていくこと、 $1,100^{\circ}\text{C}$ 以上では、Eq.(4-3)の反応進み、SiCとなっていることが確認できる。熱処理により、Siのピークが大きくなっている理由は、粉碎による歪によって生じたアモルファスシリコンの結晶性が、熱処理により良くなったこと、多結晶シリコンを微粉碎する過程で、シリコンが10wt%程酸化することで存在していた SiO_x 相がSiに還元されたためだと考えられる。

また、炭化温度を変化させ、炭化処理を行った場合の複合炭素材料の電池評価結果を**Table 4-2** に、 $1,000^{\circ}\text{C}$ で炭化した複合炭素材料の充放電曲線を**Figure 4-18** に示した。**Figure 4-18** には、**Figure 4-13** に示したシリカを用いたシリコン系複合炭素材料および、シリコンを含んでいない炭素系負極材料の充放電曲線も合わせて示した。

Table 4-2 より、SiCが生成された複合炭素材料は、著しく可逆容量および初期効率

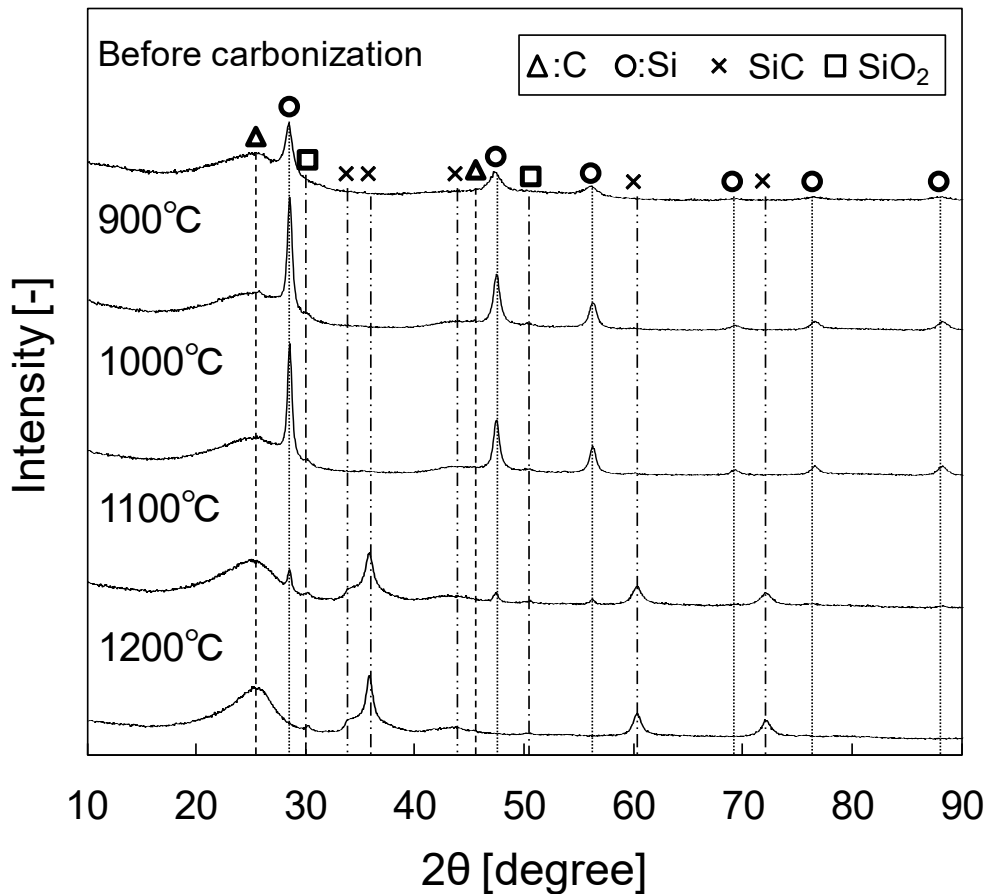


Fig. 4-17. XRD patterns of internally mixed carbon composites synthesized from raw cokes and milled Si NPs under various carbonization temperatures

などの電気化学特性が悪化していることが確認できる。これは、Si が、SiC に変化し、Li の吸蔵ができなくなったためである。

また、Figure 4-18 から、粉砕シリコンを用いたシリコン系複合炭素材料は、シリコンを含んでいない炭素系負極材料およびシリカを用いたシリコン系複合炭素材料に比べて著しく可逆容量が大きくなっていること、シリカを用いたシリコン系複合炭素材料の初期効率 51% と比べて、初期効率が 76% と、大きく改善されていることが確認できる。これは、粉砕シリコンを用いた方が、複合炭素粒子に持ち込まれる酸素量を小さく抑えられたためである。

これらの結果より、シリカを用いたシリコン系複合炭素材料で問題になった、さらなる可逆容量の向上および初期効率の改善が、シリコン原料に粉砕シリコンを用いることで改善できることが確かめられた。また、シリコンを粉砕することで生じる酸化による可逆容量の低減および、初期効率の悪化という問題点を、生コークスを用いることでの還元効果により、うまく改善されることがわかった。

Table 4-2 Electrochemical properties of internally mixed carbon composite synthesized from raw cokes and milled Si NPs under various carbonization temperatures

Carbonization temperature [°C]	Discharge capacity [mAh/g]	Charge capacity [mAh/g]	Irreversible capacity [mAh/g]	Initial efficiency [%]
900	1221	891	330	72.9
1000	1179	896	283	76.0
1100	541	356	185	65.8
1200	425	251	175	58.9

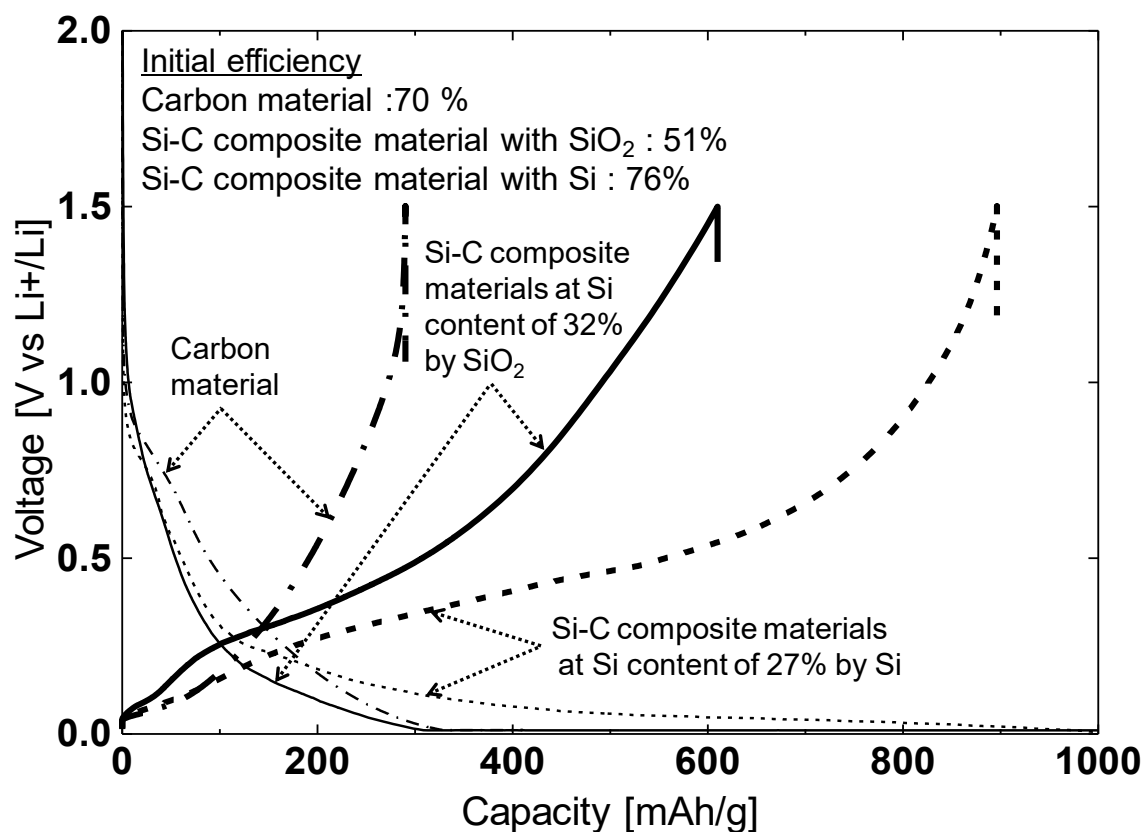


Fig. 4-18 Charge-discharge voltage curves after carbonization process at 1,000 °C of internally mixed carbon composites synthesized from raw cokes and milled Si or SiO₂ NPs

4.3.5 シリカを用いたシリコン系複合炭素粒子のサイクル特性

最後に、シリコン系負極粒子の問題点である、リチウムのインターカレーションによるシリコン粒子の膨張収縮によって生じる、結晶破壊や電極破壊のためのサイクル特性の低下について検討した。

Figure 4-19 に、本研究で得られたシリカを用いたシリコン系複合炭素材料のサイクル特性を示した。ここでは、以下の3種類のサンプルについて評価した。

- (i) サンプル A (シリカを用いたシリコン系複合炭素材料と AB とバインダーである PVDF の比率が、90%:4%:6%の組成の電極)
- (ii) サンプル B (シリカを用いたシリコン系複合炭素材料と AB とバインダーである PI の比率が、60%:20%:20%の組成の電極)
- (iii) サンプル C (球形炭素材と AB とバインダーである PVDF の比率が、90%:4%:6%の組成の電極)

Figure 4-19 より、本研究で得られたシリコン系複合炭素材料は、良好なサイクル特性を示していることが確認できる。具体的には、シリコンを含んでいない球形炭素材よりも容量の低下が少ないこと、膨張収縮を抑える効果のあるポリイミドのバインダーと PVDF のバインダーでほぼ同等なサイクル特性を示していることが確認できる。

これらの結果は、シリコンを負極材料とし、バインダーに PVDF を用いた場合、Si の膨張収縮を抑えられず、サイクル特性は悪化してくるが、シリカを用いたシリコン系複合炭素材料は、うまくリチウムのインターカレーションによる粒子の膨張収縮を緩和できていることを示唆している。その要因として、(i)本研究で得られたシリカを用いたシリコン系複合炭素粒子は、 SiO_x という酸化ケイ素の結晶であり、完全なシリコン結晶でないことにより、リチウムのインターカレーションによる膨張収縮を Si-O 結合で緩和すること、(ii) Figure 4-8 に示すような乾式造粒粒子の内部に空隙を有し、その空隙がシリコン粒子の膨張収縮を緩和していること、(iii)生コークスが炭化されることで、Si 粒子が炭素材料のアモルファス結晶に覆われ、膨張収縮を抑え込んでいること、などによりサイクル特性の向上につながっていると考えられる。

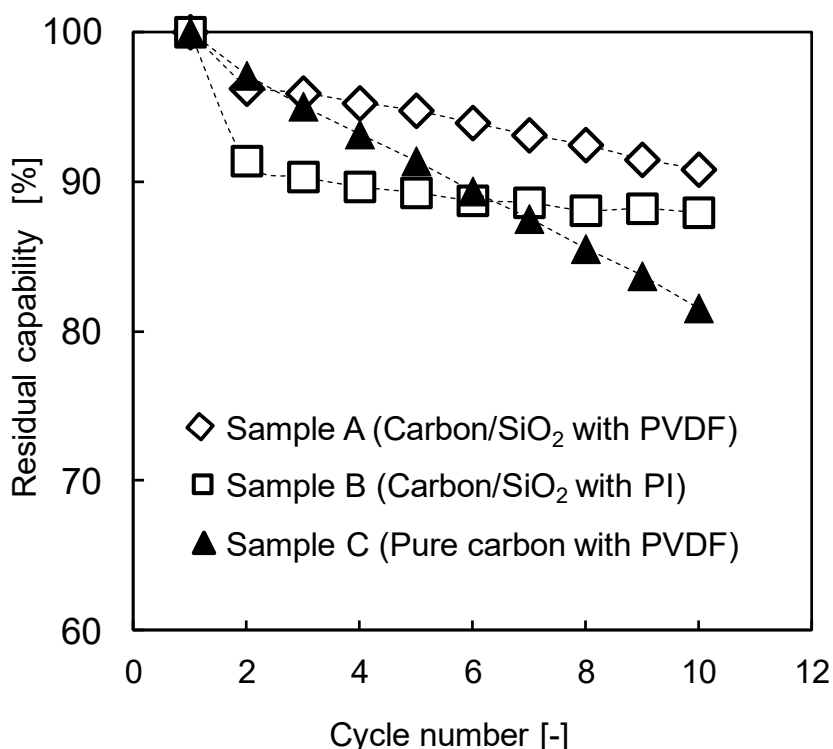


Fig. 4-19 Cycling performance after carbonization process at 1,000 °C of the internally mixed Carbon/SiO₂ and pure carbon using different type of binder (PVDF or PI)

4.4 まとめ

本研究により、生コークスに着目した乾式造粒技術を用い、米粒状から球形形状まで、形状の異なる粒子設計が可能となり、いろいろな粒子表面性を持つコア-シェル型複合炭素粒子や、他元素を内部混合した複合炭素粒子が得られた。さらに、それらの複合炭素粒子を熱処理することで、生コークスの揮発ガスを利用して、還元し難いシリカの還元効果が得られることが確認できた。

具体的には、以下の特徴を持つ複合炭素粒子が得られた。

(1) 表面に均一な AB あるいは、TiC 相を持つコア - シェル型の複合炭素粒子。

これらの複合炭素粒子を合成するためのプロセスは、リチウムイオン二次電池の負極材料における初期効率改善のための表面改質の方法としても期待できる。

(2) Ti が内部混合された、表面に細孔をもつチタン系複合炭素粒子。

これらの複合炭素粒子は、炭素 - セラミックの複合材料のような高強度化の目的や、高融点で、化学的安定性に優れた高い導電性を有する TiC 粒子という視点にとどまらず、表面活性に優れることや、粒子内部への溶液の浸透なども考えられ、触媒活性などが求められる分野での適用も期待される。

(3) 黒鉛系炭素負極材料の理論容量である 372mAh/g を大きく上回る可逆容量のシリコン系複合炭素粒子。

シリコン粒子を 27wt%ほど炭素材料に内部混合することで、約 900mAh/g という大きな容量を持つ負極材料が得られた。

(4) SiO_x の結晶構造を持つシリコン系複合炭素粒子

これらの複合炭素粒子は、生コークスの熱処理による還元効果を利用し、還元され難いとされるシリカを還元されることで得られた。さらに、これらの複合炭素粒子は、黒鉛系負極材料の可逆容量よりも大きな可逆容量を示すだけでなく、リチウムのインターカレーションによる膨張収縮が緩和され、良好なサイクル特性が期待できる。

以上、本研究では、生コークスを用いた乾式造粒技術により、炭素材料の形状制御を行い、アセチレンブラックや、チタンおよびシリコン系複合炭素粒子の合成について検討したが、本技術は、粒子サイズ、粒子形状、粒子表面性の制御も容易であり、さらなる他元素との複合化も容易にでき、新たな粒子設計で様々な用途での適用が考えられる。

4.5 引用文献

- 1) C. Kimm, K. Ueda and M. Tate; “Some consideration on silica source and reducing temperature (on the reduction of silicon in blast furnace -1), Nippon Seitetsu” *Kyoukai Ronbunshu*, **51-4**, 159-161 (1965)
- 2) D. Wang, M. Gao, H. H. Pan, J. Wang and Y. Liu; “High performance amorphous-Si@SiOx/C composite anode materials for Li-ion batteries derived from ball-milling and in situ carbonization” *J. Power Sources*, **256**, 190-199(2014)
- 3) Hanai, K., Y. Liu, N. Imanishi, A. Hirano, M. Matsumura, T. Ichikawa and Y. Takeda; “Electrochemical studies of the Si-based composites with large capacity and good cycling stability as anode materials for rechargeable lithium ion batteries” *J. Power Sources*, **146**, 156–160 (2005)
- 4) Hokao, M., H. Sasaki and S. Hironaka; “Friction and wear properties of carbon silicon carbide composites” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **108**, 191-195(2000)
- 5) Kasavajjula, U., C. Wang and A. j. Appleby; “Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells” *J. power Sources*, **163**, 1003–1039(2007)
- 6) Mochida, I., K. Maeda and K. Takeshita; “Carbonization reactions of organic compounds” *Yuki Gosei Kagaku*, **38**, 433-446(1980)
- 7) Mukai, R. and H. Tamon; “Synthesis of Si/C composites for Li⁺battery anode” *TANSO*, **221**, 40-46(2006)
- 8) Ogawa, I., T. Hagio, H. Yoshida and K. Kobayashi; “Preparation of carbon-ceramic composite materials by use of raw coke (part 1): The influence of grinding of raw composite powders on the strength of C-SiC composites” *The Ceramic Society of Japan*, **92**, 392-397 (1984)
- 9) Ogawa, I.; “Preparation of carbon/ceramic composite materials by use of raw coke (part 9) -mechanical and thermal properties of C/SiC/B₄C composites-” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **102**, 976-981 (1994)
- 10) Ogi, T., A.B.D. Nandiyanto and K. Okuyama; “Nanostructuring strategies in functional fine-particle synthesis towards resource and energy saving applications” *Adv. Powder, Technol.*, **25**, 3–17 (2014)
- 11) Okazaki, S., K. Hamai, A. Sakamoto, T. Ogi and K. Okuyama; “Synthesis of spherical graphitized carbon powder having a homolytic crystal by dry granulation process” *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **40-3**, 234-239 (2014)

- 12) Okazaki, S., K. Yamaguchi, A. Sakamoto, T. Ogi and K. Okuyama; “Effect of gas atmosphere on graphitization of carbon powder” *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **40-1**, 12–17 (2014)
- 13) Okuyama, K.; “Synthesis, Dispersion and structuralization of nanoparticle material” *Bulletin of the Ceramic Society of Japan*, **48**, 278-299(2013)
- 14) Ono, T., M. Ueki and M. Shimizu; “Fabrication and characterization of titanium carbide-graphite composite materials: 1st report, mechanical properties and microstructure of titanium carbide and its composites with addition of a small amount of graphite” *Transactions of the JSME*, **59**, 184-190(1993)
- 15) Towata, A., A. Tsuge and M. Sando; “The Synthesis of composite particles made up of titanium” *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **33**, 500-504(1996)

第5章 本研究の成果（総括）

本論文は、単一元素でありながら、導電性や熱伝導性、強度も兼ね備え、唯一高温での使用可能材料である炭素材料を対象にして、安価に生産できる炭素材料の加工技術、複合化技術および熱処理技術を検討し、複合炭素材料の機能化および新しい用途についての研究をまとめた。

特に、この業界は、各社の昔ながらのノウハウで製品化がなされている面が多く、原理解明が十分でなく、製品コストも高いものになっている。よって、炭素原料には石油精製時のバイプロとして発生する、安価に大量に存在する石油系生コークスを出発原料に選択し、低コストの方法を用い、炭素材料の機能化について検討を行った。

第2章では、炭素製品のコストを支配する、黒鉛化処理に着目した。

炭素材料は、黒鉛化することで、導電性、熱導電性など多くの特徴が出現する。それらの特徴を利用し、黒鉛化した炭素材料は、様々な分野で使用されている。しかしながら、黒鉛化処理には、莫大なエネルギーが必要であり、大気中にCO₂ガスなどを放出するという問題を抱えている。そこで環境負荷が少なく、電気エネルギーを削減でき、且つ、十分黒鉛化度を上げることができ、品質の安定に欠かせない良好な温度分布が得られる熱処理方法について検討した。

具体的には、炭素材料を種々の黒鉛化炉で黒鉛化処理を行い、粉体特性および電気化学特性について検討した。その中で、黒鉛化時の雰囲気ガスの影響について着目した。

その結果、窒素ガス雰囲気での黒鉛化処理により、アルゴンガス雰囲気での黒鉛化処理に比べて、黒鉛化が進行しやすく、同一の黒鉛化度を得るための黒鉛化温度を300℃も下げられることが確認できた。黒鉛化温度を300℃下げられることで、トンネル炉形式の黒鉛化炉も適用でき、良好な温度分布で、安定した品質が得られる黒鉛化炉の選択が可能となる。

第3章では、石油精製時のバイプロとして発生する石油系生コークスを原料とし、メカノケミカル反応を適用した乾式造粒方法で、炭素材料の球形化について検討した。

その結果、高温での黒鉛化処理を行っても球形粒子形状を維持し、等方性結晶の特性を持つ球形黒鉛粉末が得られた。

特殊炭素材料の分野では、成形体にしたときに、各特性の方向依存がない、等方性の特徴を持つ炭素材料が求められていること、リチウムイオン二次電池の負極材料としても、入出力特性の向上のために、等方的性質の炭素材料が求められており、今回検討の等方的な結晶構造を持つ球形炭素材は、それらの用途としての適応が期待できる。

第4章では、本研究で得られた、生コークスを適用した乾式造粒方法により、炭素材料と異種材料との複合化検討を行った。

その結果、粒子形状が、米粒状から球形形状まで制御され、コア-シェル型複合炭素粒子だけでなく、金属元素が内部混合されたチタン系複合炭素粒子やシリコン系複合炭素粒子が得られた。また、シリコン系複合炭素粒子の合成検討では、生コークスに含有する揮発成分を利用し、還元し難いシリカ(SiO_2)の還元も確認され、リチウムイオン二次電池における黒鉛系負極材料と比べて、可逆容量が大きく、シリコン系負極材料のサイクル特性の悪化という問題点が改善されたシリコン系複合炭素負極材料が得られた。

以上、炭素材料に視点をあて、加工技術、複合化技術および熱処理技術を検討し、生コークスを炭素原料に用いた乾式造粒、複合化技術で、等方的な結晶構造を持つ球形炭素材やチタンおよびシリコンとの複合炭素材料を得ることができた。これらの炭素材料は、特殊炭素材料やリチウムイオン二次電池の分野、さらには、触媒などへの適用も期待できる。

また、窒素ガス雰囲気での黒鉛化処理により、アルゴンガス雰囲気での黒鉛化処理に比べて、黒鉛化が進行し易いことが確認された。具体的には、同一の黒鉛化度を達成するために、黒鉛化温度を約 300°C 下げられ、黒鉛化コストの低減、黒鉛化炭素製品の低コスト化につながることを期待される。

さらに、本研究で得られた、炭素材料の形状制御、複合化技術は、粒子サイズ、粒子形状、粒子表面性の制御、他の元素との複合化も容易であり、更なる炭素材料の機能化の有効な方法であると考えられる。

謝辞

本研究を行うにあたり、また本論文の作成にあたり、終始詳細にわたり、熱心にご指導いただきました広島大学大学院 工学研究科 特任教授の奥山喜久夫先生に、謹んで御礼申し上げます。また、熱心なご指導およびご助言をいただきました広島大学大学院 工学研究科の岩木貫先生および同准教授の荻崇先生に感謝いたします。

加えて、本論文において有益なご助言をいただきました広島大学大学院 工学研究科 教授の矢吹彰広先生、同教授の福井国博先生に深く感謝申し上げます。

さらに、本研究を進めるにあたり、戸田工業株式会社 創造本部の山口浩平氏、濱井健太氏のご助言、ご協力に対して心から御礼申し上げます。

最後に、本論文を完成させるにあたり、生み育てていただいた両親に感謝するとともに、終始理解と支援してくれた妻 茂子、長男 友哉、長女 結花、次男 文哉に、深く感謝いたします。

2016年 3月

岡崎 精二