

論文の要旨

題 目：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)

氏 名 岡崎 精二

本論文では、カーボンマテリアル（炭素粉末）の加工技術および炭素材料の特性を高めるために必要な黒鉛化処理方法の検討を行う事で、安価な炭素材料の提供と、炭素材料の新たな機能化、新たな付加価値を生み出すことを目的とした。炭素材料は、電気伝導性、熱伝導性、軽量性、強度、自己潤滑性など様々な特性を併せ持ち、様々な用途展開が可能な材料である。しかしながら、この分野の製造に当たっては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は十分とは言えず、不明な点も多い。このことが、炭素製品の価格を高くし、新たに機能化された炭素材料が、新市場へ展開されていく弊害となっている。他方、安価で、高機能の炭素材料を合成することで、今後も様々な分野への用途展開が可能である。本論文は5章の構成とし、各章の内容は以下の通りである。

第1章では、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、既往の研究、現在の課題と本論文の開発経緯についてまとめた。具体的には、等方性結晶構造の球形炭素材の必要性および、現在主流の黒鉛化炉であるアチソン炉についての問題点をまとめ、安価な黒鉛化方法の確立、等方性結晶の球形炭素材および複合炭素材の検討意義について言及した。

第2章では、環境負荷が少なく、安価で、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黒鉛化処理方法について検討した。

現在主流の黒鉛化炉は、アチソン炉と言う炉である。アチソン炉は、耐火煉瓦壁に囲われた大きなプール状の容器に、被黒鉛化物を入れ、その廻りにパッキングコークスと呼ばれる炭素材料を充填し、プールの両端から電気を通電し、パッキングコークスを発熱させることで、間接的に被黒鉛化物を加熱するという形式の炉である。他方、このアチソン炉では、充填されたパッキングコークスの酸化および昇華により、大気に炭酸ガスを放出する問題や、加熱対象として、パッキングコークスを含む大きな炉体まで加熱しなければならず、莫大なエネルギーが必要であるという問題を抱えている。さらに、アチソン炉では、温度分布の制御ができず、リチウムイオン二次電池の負極材料などに適用される炭素材料やナノカーボンの黒鉛化処理では、特性のばらつきに繋がり、問題となりつつある。

これらの問題を解決するために、触媒黒鉛化反応に着目し、窒素ガスが、触媒黒鉛化効能をもたらし、同一黒鉛化温度において、著しく被黒鉛化物の結晶成長を促すことが確認された。その結果、アルゴンガス雰囲気での黒鉛化処理に比べて窒素雰囲気での黒鉛化処理では、同一の結晶子サイズを得るために、300°C程度も温度を下げられることが確認された。2,800°C付近と言う高温の領域で、300°Cも温度が下げられることには大きな意味を持つ。2,800°Cを超える温度領域では、炭素材料は昇華現象が生じるために、多くの問題を持っているアチソン炉での黒鉛化処理が必要になるが、2,800°C以下の温度領域では、トンネル炉タイプの連続式黒鉛化炉の適用が可能になり、環境にやさしく、省エネルギーで、被黒鉛化物の安定した温度履歴の黒鉛化処理が可能となる。

第3章では、炭素材料の形状制御および等方的な結晶構造を持つ炭素粉末の合成について検討を行った。炭素材料は、一般に高温で熱処理することで、結晶成長の関係から、粒子形状が鱗片化することが知られ

ている。よって、黒鉛化処理することで、より異方性の強い結晶構造を持つ炭素粉末になる。

特殊炭素材料では、成型体にした時に各特性の方向依存性がなく、熱処理により膨張収縮が等方的に生ずる、等方性結晶の特徴を持つ炭素材料が求められている。また、リチウムイオン二次電池の負極材料としても、入出力特性向上のために、等方的な結晶構造の炭素粉末が求められている。

従来は、これらの炭素原料に、不純物を多く含む天然黒鉛や高価なメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)などが用いられ、純化处理および、等方的特徴を得るために、長い製造プロセスや高価な CIP 成形法 (Cold Isostatic Pressing 冷間等方圧加工法) などの製造方法が必要となり、高価な炭素材料になっていた。

そこで、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を用い、液相法などの高価な工程を経ることなく、短いプロセスで、等方的結晶構造を持つ球形炭素材が合成できることが確認された。また、得られた球形炭素材は、黒鉛化処理を行っても形状が変化しないことや、黒鉛化処理を行う事で、造粒粒子でありながら、元々の炭素材料と同様の粉体強度を持つことが確認できた。これらの等方性結晶をもつ球形炭素材は、特殊炭素材料の分野やリチウムイオン二次電池としての負極材料として期待できる。

第 4 章では、石油系生コークスを原料とした、乾式造粒技術を用い、炭素材料と異種元素との複合化の検討を行った。その結果、粒子形状が、米粒形状から球形形状まで制御され、コア - シェル型複合粒子だけでなく、金属元素が内部混合されたチタン系複合炭素粒子およびシリコン系複合炭素粒子が得られた。これらの複合炭素粒子は、表面あるいは粒子内部に、ナノ粒子であるチタンあるいはシリコン粒子が均一に分散された状態であることが確認された。

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)の還元も確認された。さらに、これらのシリコン系複合炭素材料については、リチウムイオン二次電池の負極材料としての適用検討を行い、黒鉛系負極材料の理論容量である、 372mAh/g を大きく超える可逆容量を示すことが分かった。また、本研究で得られたシリコン系複合炭素材料では、シリコン負極材料の問題点であるサイクル特性が悪いという欠点についても改善されることが確認され、本検討で得られた複合炭素材料は、リチウムイオン二次電池の負極材料として期待される。

第5章では、本研究で得られた成果について総括した。