

炭素材料の研究開発動向

2014

CPC 研究会

序

本年で36年を数えることになったCPC研究会は、1978年(昭和53年)に故本田英昌先生が設立され、爾来、年に7回の研究会を開いてきた。この研究会における講演内容を、毎年1冊の書籍にまとめて出版してきたのが本CPC研究会報である。したがって本書が36冊目であり、書架に古いものから順に並べてみると、手前味噌ながら、なかなか壯観であるとともに、諸先輩方によって築き上げられてきた本会の歴史の重みを感じとることができる。

本会の名称であるCPCがCoal, Petroleum and Cの略であったように、発足当初は、石炭・石油・重質油等の処理技術とその有効利用を検討する勉強会として活動していた。その後、時代の変遷と社会からの要請に対応する形で、これら化石資源、すなわち“黒もの”を主原料とする材料の利用技術やその周辺技術へと重心を移し、さらには、カーボン材料全般についてその生い立ちにかかわらず取り上げ、構造や物性を中心とした基礎科学から物理・化学・生物学的特性を活用した応用技術までを主要テーマとするに至っている(現在CPCはChemistry and Physics of Carbonsの略)。このように取り扱うテーマは推移しても、最先端の研究開発動向の調査を行いながら、関連する分野の産学官研究者・技術者の情報交換の場を提供する姿勢には些かの揺るぎもない。

我々が研究対象としているカーボン材料は、単一の元素(C)から構成されているにもかかわらず、極めて多様性に富んだ材料である。クラシカルカーボンと呼ばれる黒鉛、カーボンブラック、活性炭などが、いまだ研究開発や産業の第一線で活躍するとともに、フラーレン、カーボンナノチューブあるいはグラフェンなどのナノカーボン材料が、時を置かずして次々に出現し、常に注目を集めていることは、この材料が本質的に包含する何物にも代えがたい大きな魅力である。

CPC研究会は、このように多くの可能性を秘めたカーボン材料の研究開発を支援することを目的に、カーボンの基礎科学の進歩、関連する技術開発の進展、そして願わくは我が国産業の発展に積極的に貢献していきたいと考えている。最新刊である本書を含めた計36冊の研究報は、そのようにして我々が目指してきたことの足跡に他ならず、また、次なる未来へと向かうための道標でもある。そして、この記録が読者諸兄の研究開発活動の一助となれば、これに勝る喜びはない。

2014年3月
CPC研究会 会長
児玉 昌也

目次

第1編 炭素材料に関する新たな基礎的知見

1.1 グラフェンにおける界面効果

高井 和之

1.1-1	はじめに.....	5
1.1-2	グラフェンの電子構造.....	5
1.1-3	グラフェンにおける界面.....	6
1.1-4	グラフェン端.....	7
1.1-5	基板界面との相互作用.....	9
1.1-6	表面吸着の影響.....	10
1.1-7	まとめ.....	12

1.2 黒鉛層間化合物の熱電特性

松本 里香

1.2-1	はじめに.....	14
1.2-2	熱電発電.....	14
1.2-3	黒鉛層間化合物の合成と熱電特性測定.....	16
1.2-4	黒鉛層間化合物の熱電特性.....	17
1.2-5	まとめ.....	21

1.3 ポリイミドフィルムから調製された炭素および黒鉛フィルムの化学的性質

阿久沢 昇

1.3-1	はじめに.....	22
1.3-2	カーボンフィルムの分子吸脱着に伴う電気抵抗変化.....	23
1.3-3	黒鉛フィルムへのインターカレーションと電気伝導率の変化.....	25
1.3-4	まとめ.....	29

1.4 ポリイミド・芳香族高分子の構造と炭素化および黒鉛化挙動

竹市 力

1.4-1	はじめに.....	31
1.4-2	炭素材料前駆体としてのポリイミド.....	31
1.4-3	PI (PMDA/ODA) の炭素化挙動.....	32
1.4-4	ポリイミドの化学構造と炭素化挙動.....	33

1.4-5	ポリイミドの形状と炭素化挙動.....	34
1.4-6	ポリイミドの大気中での炭素化.....	35
1.4-7	多孔性ポリイミドの炭素化.....	36
1.4-8	ポリイミドの黒鉛化挙動.....	37
1.4-9	ポリベンゾオキサジンの炭素化.....	37
1.5 難黒鉛化性炭素前駆体から調製したカーボンナノファイバーの黒鉛化挙動		
		鎗木 裕
1.5-1	はじめに.....	40
1.5-2	バクテリアセルロース、植物系セルロースナノフィブリル、 アニマルセルロースの調製.....	41
1.5-3	バクテリアセルロースの炭素化・高温処理と組織・構造.....	42
1.5-4	植物系セルロースナノフィブリルの炭素化・高温処理と組織・構造.....	44
1.5-5	アニマルセルロースの炭素化・高温処理と組織・構造.....	45
1.5-6	フェノール系カーボンナノファイバーの高温処理と組織・構造.....	47
1.5-7	おわりに.....	49

第2編 炭素材料の最新解析技術

2.1 レーザフラッシュ法による炭素材料の熱拡散率の精密測定		
		阿子島 めぐみ
2.1-1	はじめに.....	53
2.1-2	フラッシュ法による熱拡散率測定.....	53
2.1-3	レーザフラッシュ法による炭素材料の熱拡散率の精密測定.....	56
2.1-4	レーザフラッシュ法による炭素材料の熱拡散率の実用的評価.....	59
2.1-5	まとめ.....	61
2.2 EDLC 炭素細孔中のイオン液体物性に関する古典分子動力学シミュレーション		
		岡田 康明
2.2-1	はじめに.....	63
2.2-2	分子モデルと力場パラメータ.....	63
2.2-3	Slit 型細孔モデル.....	64
2.2-4	計算条件.....	66
2.2-5	1次元数密度分布.....	66
2.2-6	動径分布関数、積算配位数.....	68

2.2-7	自己拡散係数.....	69
2.2-8	まとめ.....	70

第3編 既存炭素材料の高度利用と新規炭素材料の開発

3.1 石油系ニードルコークスの概要

大山 隆

3.1-1	はじめに.....	75
3.1-2	石油系ニードルコークスの製造プロセス.....	76
3.1-3	石油系ニードルコークスの電気製鋼における役割.....	77
3.1-4	高品質な石油系ニードルコークスの品質設計.....	79
3.1-5	石油系ニードルコークスの蓄電用炭素材への展開.....	80
3.1-6	おわりに.....	81

3.2 多孔質炭素材料の固体高分子形燃料電池触媒担体への適用

飯島 孝

3.2-1	はじめに.....	82
3.2-2	触媒担体に要求される物性.....	82
3.2-3	触媒層の構造制御による発電特性改善.....	84
3.2-4	触媒担持機能（多孔質炭素と非多孔性炭素）.....	85
3.2-5	担体の熱処理による発電特性と耐久性の変化.....	87
3.2-6	MCNDの触媒担体への適用.....	90
3.2-7	まとめと今後の展望.....	92

3.3 C/C複合材料の開発と特性評価

山内 宏, 鈴木 茂

3.3-1	はじめに.....	93
3.3-2	HIP法によるC/C製造技術.....	93
3.3-3	常圧炭素化法によるC/C製造技術.....	94
3.3-4	化学液相含浸法によるC/C製造技術開発.....	96
3.3-5	C/C複合材料特性評価.....	101
3.3-6	おわりに.....	103

3.4 リグニンを原料とする中空炭素微粒子の開発

亀川 克美

3.4-1	はじめに.....	104
-------	-----------	-----

3.4-2	実験	105
3.4-3	実験結果と考察.....	107
3.4-4	結論	113

第4編 炭素繊維と炭素ナノ繊維の展開

4.1	炭素繊維の現状と将来展望	伊藤 哲也
4.1-1	はじめに.....	117
4.1-2	炭素繊維とは.....	117
4.1-3	炭素繊維の需要動向.....	121
4.1-4	炭素繊維の用途別展開.....	121
4.1-5	諸外国の動向.....	124
4.1-6	まとめ.....	124
4.2	等方性ピッチ系炭素繊維の特徴とホットゾーン用断熱材	曾我部 敏明
4.2-1	等方性ピッチ系炭素繊維.....	125
4.2-2	炭素繊維質断熱材.....	128
4.3	ナノ溶融分散紡糸法（ポリマーブレンド法）	安田 榮一, 小村 伸弥, 角田 三尚, 大谷 朝男, 西澤 節, 村上 哲, 赤津 隆
4.3-1	はじめに.....	135
4.3-2	ナノ溶融分散紡糸法の特徴と課題.....	135
4.3-3	プロセスの検討.....	136
4.3-4	CNFの構造と特性.....	138
4.3-5	圧粉体の密度と電気抵抗率.....	140
4.3-6	おわりに.....	143

執筆分担

- | | | |
|-----|---------|--------------------|
| 1.1 | 高井 和之 | 法政大学 |
| 1.2 | 松本 里香 | 東京工芸大学 |
| 1.3 | 阿久沢 昇 | 東京工業高等専門学校 |
| 1.4 | 竹市 力 | 豊橋技術科学大学 |
| 1.5 | 鏑木 裕 | 東京都市大学 |
| 2.1 | 阿子島 めぐみ | 産業技術総合研究所 |
| 2.2 | 岡田 康明 | 株式会社村田製作所 |
| 3.1 | 大山 隆 | J X 日鉱日石エネルギー株式会社 |
| 3.2 | 飯島 孝 | 新日鐵住金株式会社 |
| 3.3 | 山内 宏 | 株式会社 I H I エアロスペース |
| | 鈴木 茂 | 株式会社 I H I エアロスペース |
| 3.4 | 亀川 克美 | 産業技術総合研究所 |
| 4.1 | 伊藤 哲也 | 東邦テナックス株式会社 |
| 4.2 | 曾我部 敏明 | 大阪ガスケミカル株式会社 |
| 4.3 | 安田 榮一 | 東京工業大学名誉教授 |
| | 小村 伸弥 | 帝人株式会社 |
| | 角田 三尚 | 元東京工業大学 |
| | 大谷 朝男 | 群馬大学 |
| | 西澤 節 | 元東京工業大学 |
| | 村上 哲 | 元東京工業大学 |
| | 赤津 隆 | 東京工業大学 |

はじめに

本研究報は計4編から構成されている。第1編は「炭素材料に関する新たな基礎的知見」と題して、グラフェン、黒鉛層間化合物、ポリイミドやセルロースの炭素化・黒鉛化に関する研究開発動向を5報掲載した。1.1「グラフェンにおける界面効果」では、2010年のノーベル物理学賞受賞以後注目を集めているグラフェンについて、特徴的な電子構造の起源と、それが網面の端、基板界面、表面を通して外界と相互作用し変調を受ける結果が解説されている。これらの観察結果は、グラフェンを実用材料として用いる上で常に念頭に置くことが必要となるため、応用展開を考える上でも重要な示唆を与える基礎的研究である。1.2「黒鉛層間化合物の熱電特性」では、ドナー型およびアクセプター型の種々のインターカレート種による黒鉛層間化合物について、熱伝導率やゼーベック係数などを測定し熱電特性を評価している。同時にキャリア密度、移動度の評価から熱電特性向上に向けた材料設計についての考察が行われている。1.3「ポリイミドフィルムから調製された炭素および黒鉛フィルムの化学的性質」では、ポリイミドを原料とした炭素化フィルムの電気伝導性が分子吸着によって受ける影響や、黒鉛化フィルムからのインターカレーション化合物の空气中安定性など、ポリイミドフィルムを炭素・黒鉛原料とした場合の特異性が報告されている。また、1.4「ポリイミド・芳香族高分子の構造と炭素化および黒鉛化挙動」では、ポリイミド樹脂の分子設計や形態・組織制御によって、炭素化あるいは黒鉛化挙動がさまざまに変化する様子が示されている。さらに、今後炭素前駆体として期待される新規な芳香族高分子についても紹介されている。1.5「難黒鉛化性炭素前駆体から調製したカーボンナノファイバーの黒鉛化挙動」では、天然物由来の種々のセルロースナノファイバーについて、炭素化・黒鉛化挙動が述べられている。難黒鉛化性のセルロースもナノサイズの形態とすることで黒鉛構造が発達することは興味深い。

以上により、グラフェン、黒鉛層間化合物、ポリイミド由来の炭素化・黒鉛化物に関する最新かつ豊潤な基礎研究例が報告され、機能性材料としての応用を期待させる内容となっている。

第2編には「炭素材料の最新解析技術」のテーマで2報を掲載した。2.1「レーザーフラッシュ法による炭素材料の熱拡散率の精密測定」では、実用に供されている黒鉛材料から研究試料である高純度カーボンナノチューブなどについて熱拡散率がどのようにして精密に測定可能であるか、理論的考察と実験技術が示されている。2.2「EDLC 炭素細孔中のイオン液体に関する古典分子動力学シミュレーション」では、EDLC 電極用多孔質炭素のマイクロ孔径の変化が電解質としてのイオン液体の構造にどのようなインパクトを与えるか、配位構造や拡散係数から解き明かす試みが報告されている。

これらの解析技術は比較的限定された分野で利用されているとも言えるが、それにかかわる研究者、技術者にとってはぜひとも押さえておきたい内容となっている。

続く第3編には「既存炭素材料の高度利用と新規炭素材料の開発」と題して4件の報告を収載した。3.1「石油系ニードルコークスの概要」では、ニードルコークスの製造プロセスと電気製鋼用黒鉛電極に使用される際の特性、品質設計について紹介されている。また蓄電用炭素材料としての展開についても述べられている。次の3.2「多孔質炭素材料の固体高分子形燃料電池触媒単体への適用」では、カーボンブラックのミクロからマクロまでの細孔構造や、黒鉛化処理によって触媒担体としての機能が受ける影響、新規に開発された多孔質炭素材料の触媒担体としての特性が示されている。3.3「C/C 複合材料の開発と特性評価」においては、国産ロケットのノズルスロートに採用された大型のC/C 複合材料の製造技術や、大幅なコストダウンの可能性を秘めた新規製造方法の開発経過が紹介されている。この編最後の3.4「リグニンを原料とする中空炭素微粒子の開発」においては、リグニン水溶液への無機化合物添加とスプレードライ法による急速乾燥によって、様々なサイズと形態の中空炭素微粒子が調製できることが報告されている。導電性フィラーとしてカーボンブラック代替などの応用が期待される結果となっている。

以上の4報により、既に工業材料として用いられているいくつかの炭素材料の現況や新たな展開、また新規開発素材の応用についての最先端に触れる事が出来る。

第4編は「炭素繊維と炭素ナノ繊維の展開」に関する3報からなる。4.1「炭素繊維の現状と将来展望」では、PAN系炭素繊維の製造法の概説から、需要動向と用途別展開が示されているが、簡潔にまとめられた諸外国の動向も興味深い。4.2「等方性ピッチ系炭素繊維の特徴とホットゾーン用断熱材」は、各種熱処理炉や半導体用シリコン生産のための高温炉に用いられる断熱材として成功を収めた、汎用グレード炭素繊維成型体の様々な特性が詳述されている。そして、4.3「ナノ溶融分散紡糸法（ポリマーブレンド法）」では、カーボンナノファイバー（CNF）に分類される微細な繊維状炭素の大量合成法、その生成物の構造と特性が詳しく述べられている。近年、様々なナノカーボンの合成と応用が膨大な研究報告となっているが、ナノ溶融分散紡糸法は工業的な大量生産に大変適した手法であり、実用化が期待される。

以上の3報により、炭素繊維を取り巻く現況、応用製品、そして将来の囑望されるナノ繊維までをカバーし、正に未来に向かって長く伸びゆく様を俯瞰することができる。

第1編

炭素材料に関する 新たな基礎的知見