

炭素材料の研究開発動向

2015

CPC研究会

序

本年で37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し、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37冊目であり、書架に古いものから順に並べてみると、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は、Coal, Petroleum and Cを由来とする。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位置づけられていた。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と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37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。

2015年3月
CPC研究会 会長
児玉 昌也

目次

第1編 拡大基調の続く蓄電デバイス用炭素材料

1.1 エネルギーデバイスの現状と高出力型蓄電デバイスの開発

吉野 彰

1.1-1 はじめに.....	5
1.1-2 新規蓄電素子の試作方法.....	5
1.1-3 考察.....	6
1.1-4 負極複合炭素材料/正極活性炭の高出力型新規蓄電素子の特性.....	10
1.1-5 まとめ.....	13

1.2 リチウムイオン二次電池の劣化 ～抵抗増大の要因を探る～

林 栄治

1.2-1 はじめに.....	14
1.2-2 負極SEI被膜.....	15
1.2-3 負極表面への析出物.....	17
1.2-4 正極活物質の表面変質層.....	19
1.2-5 電解液の変性.....	24
1.2-6 まとめ.....	27

1.3 サブミクロン炭素繊維の製造とリチウムイオン電池部材への応用

北野 高広

1.3-1 はじめに.....	29
1.3-2 実験方法.....	29
1.3-3 結果と考察.....	30
1.3-4 まとめ.....	36

1.4 CNTを用いた次世代二次電池“LiS電池”の開発

村上 裕彦

1.4-1 はじめに.....	37
1.4-2 LiS電池.....	37
1.4-3 CNT-S複合体電極.....	39
1.4-4 LiS電池の特性評価.....	40
1.4-5 実用化の課題.....	41

1.5 電気化学分野におけるアセチレンブラックの用途展開

横田 博

1.5-1	はじめに.....	42
1.5-2	アセチレンブラックとファーネスブラックについて.....	42
1.5-3	代表的な LiB の用途に適したアセチレンブラックの活用法.....	43
1.5-4	アセチレンブラックと正極活物質の複合体.....	49
1.5-5	アセチレンブラックを用いる上での技術課題.....	51
1.5-6	今後の技術展望.....	51

第2編 炭素繊維と複合材料の現状と展望

2.1 炭素繊維複合材料の現状と課題

井塚 淑夫

2.1-1	はじめに.....	55
2.1-2	炭素繊維の用途拡大.....	55
2.1-3	スポーツおよびレジャー用途の現状と課題.....	56
2.1-4	航空・宇宙用途の現状と課題.....	56
2.1-5	一般産業用途の現状と課題.....	58
2.1-6	おわりに.....	63

2.2 PAN系炭素繊維研究の最新動向

田中 文彦

2.2-1	緒言.....	65
2.2-2	基本構造の特徴.....	66
2.2-3	力学的特性.....	69
2.2-4	製造技術.....	75
2.2-5	結論.....	78

2.3 張力下における炭素繊維の構造変化と力学モデル

小林 貴幸

2.3-1	はじめに.....	81
2.3-2	炭素繊維束を用いた張力印加による繊維全体としての構造変化と 結晶における構造変化の関係（応力不均一分布の概念）.....	81
2.3-3	複合力学モデルを用いた解釈.....	84
2.3-4	単繊維の応力下における繊維表層と内部の変形挙動.....	87
2.3-5	まとめ.....	89

2.4 配向カーボンナノチューブを用いた複合材料の開発

小笠原 俊夫

2.4-1 はじめに.....	90
2.4-2 配向 CNT/Epoxy 複合材料のプロセッシングと力学特性.....	91
2.4-3 配向 CNT/PPS 複合材料のプロセッシングと力学特性.....	96
2.4-4 おわりに.....	98

第3編 新規炭素電極の開発と応用

3.1 MgO 鋳型由来メソ孔性炭素の電極特性

曾根田 靖

3.1-1 はじめに.....	103
3.1-2 MgO 鋳型を用いたメソ孔性炭素：合成と特徴.....	104
3.1-3 水系電解液中でのキャパシタ電極特性.....	106
3.1-4 有機系電解液中でのキャパシタ電極特性.....	109
3.1-5 インターカレーション反応を利用した電極特性.....	110
3.1-6 おわりに.....	112

3.2 多層カーボンナノチューブの欠陥構造制御とその酸素還元活性

脇 慶子

3.2-1 はじめに.....	114
3.2-2 目的と手法.....	114
3.2-3 結果と考察.....	115
3.2-4 おわりに.....	118

3.3 化学修飾による生体融合型ナノカーボンバイオチップの開発

平田 孝道

3.3-1 はじめに.....	119
3.3-2 生体由来物質を用いた CNT ナノバイオセンサの作製とその特性評価.....	119
3.3-3 プラズマアクティベーション法を用いた CNT 表面への化学修飾.....	120
3.3-4 CNT 複合体を用いたグルコースセンサの試作及び特性評価.....	120
3.3-5 酵素反応原理の解析.....	124
3.3-6 生体埋め込み型カーボンナノチューブセンサにおける 生体適合性の向上と評価.....	124

3.4 電気二重層吸着法による希薄水溶液中の各種イオンの除去技術

小田 廣和

3.4-1	はじめに.....	129
3.4-2	小型通液型装置を用いた各種イオンの吸着特性.....	130
3.4-3	メソ孔が発達したカーボンプライオゲル電極(RFCC)の吸脱着特性.....	132
3.4-4	CV測定による静電容量の評価.....	134
3.4-5	メソ孔性材料を電極に用いたフッ素イオンの吸着特性.....	137
3.4-6	硝酸イオンの吸着に及ぼす電極表面電荷の影響.....	137
3.4-7	大型装置への展望.....	139
3.4-8	捲回装置の試作.....	141
3.4-9	今後の展望.....	141

執筆分担

1.1	吉野 彰	旭化成エレクトロニクス株式会社
1.2	林 栄治	株式会社東レリサーチセンター
1.3	北野 高広	テックワン株式会社
1.4	村上 裕彦	株式会社アルバック
1.5	横田 博	電気化学工業株式会社
2.1	井塚 淑夫	一般社団法人 日本繊維技術士センター
2.2	田中 文彦	東レ株式会社
2.3	小林 貴幸	三菱レイヨン株式会社
2.4	小笠原 俊夫	独立行政法人 宇宙航空研究開発機構
3.1	曾根田 靖	独立行政法人 産業技術総合研究所
3.2	脇 慶子	東京工業大学大学院
3.3	平田 孝道	東京都市大学
3.4	小田 廣和	関西大学

はじめに

本研究報は計3編から構成されている。第1編には「拡大基調の続く蓄電デバイス用炭素材料」のテーマで5報を掲載した。1.1「エネルギーデバイスの現状と高出力型蓄電デバイスの開発」では、リチウムイオン二次電池（1時間率用途分野）と高出力型蓄電デバイス（1分間率用途分野）の現状と課題について、社会的ニーズを踏まえた解説がされている。また、電極に炭素材料を用いた新規蓄電素子(Lithium Ion Capacitor (LIC))の可能性についても紹介しており、今後の蓄電素子の研究・開発の方向性を指し示す内容である。1.2「リチウムイオン二次電池の劣化 ～抵抗増大の要因を探る～」では、リチウムイオン二次電池の劣化について、電解液と接する活物質の最表面で生じる界面反応をマクロ的及び微視的に把握することが重要であることを解説している。特に、負極SEI被膜、負極表面析出物、正極活物質の表面変質層、電解液の変性等については、具体的な分析例を交えて紹介しており、劣化メカニズムの本質を理解する一助となる。1.3「サブミクロン炭素繊維の製造とリチウムイオン電池部材への応用」では、サブミクロン炭素繊維(Submicron Diameter Carbon Fiber: SDCFs)について、遠心紡糸法による製造方法及び表面形態、結晶構造等の解析結果を解説している。また、リチウムイオン電池の正極用導電剤にSDCFsを用いた場合の作用と効果についても解説している。1.4「CNTを用いた次世代二次電池“LiS電池”の開発」では、現行のリチウムイオン二次電池に比較して理論的に高容量が期待されるLiS電池について、集電体金属箔上に垂直配向したCNTとSとの複合電極を正極に用いることにより、実デバイスとして有効に機能することが解説されている。ポストリチウムイオン二次電池として、LiS電池の実用化を期待させるものである。1.5「電気化学分野におけるアセチレンブラックの用途展開」では、アセチレンブラックについて、ファーネスブラックとの相違点を対照させつつ粉体特性や物理的、化学的性質が製造方法により受ける影響を解説している。さらに、カーボンブラックの粉体特性がリチウムイオン二次電池用導電剤として用いた際の電池性能に与える影響についても解説している。以上により、蓄電デバイスに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についてのその内容に触れる事が出来る。

第2編には「炭素繊維と複合材料の現状と展望」のテーマで4報を掲載した。2.1「炭素繊維複合材料の現状と課題」では、炭素繊維複合材料(CFRP)について、用途需要の現状とその一層の拡大のための課題と方向性を用途別に解説している。特に、量産自動車への用途では、CF基材の低コスト化、低コスト新規成形法、成形品の二次加工およびリサイクル技術について詳細に紹介している。2.2「PAN系炭素繊維研究の最新動向」では、PAN系炭素繊維について、基本構造、力学的特性および製造技術等幅広く解説している。特に、力学的特性については、適用モデルおよび解析手法を詳細に紹介しており、PAN

系炭素繊維の弾性率・引張強度・圧縮強度を制御する構造的なパラメーターを理解する上で重要な示唆を与えるものである。2.3「張力下における炭素繊維の構造変化と力学モデル」では、炭素繊維束を用いた繊維軸方向の結晶弾性率の評価と結晶部と非晶部における応力不均一分布を考慮した複合力学モデルに基づく解析と炭素繊維の繊維表層と内部の応力分布の相違に基づく解析による炭素繊維の力学変形挙動について比較解説しており、炭素繊維の性能向上を目指す上で重要な指針を示すものである。2.4「配向カーボンナノチューブを用いた複合材料の開発」では、高速 CNT 成長法によって製作された配列 CNT シートを適用した CNT 複合材料について、プリプレグ法による配向 CNT/エポキシ複合材料および CNT/PPS 複合材料のプロセスと力学特性等を解説しており、配向 CNT 複合材料の将来性を期待させる内容である。以上の4報により、炭素繊維および炭素繊維複合材料を取り巻く現況と最新の研究動向からカーボンナノチューブ複合材料まで幅広くカバーする内容になっている。

続く第3編には「新規炭素電極の開発と応用」のテーマで4報を掲載した。3.1「MgO 鋳型由来メソ孔性炭素の電極特性」では、MgO 鋳型由来メソ孔性炭素の合成方法と特徴および電気二重層キャパシタの電極としての特性について解説している。また、MgO 鋳型由来メソ孔性炭素の LIC などの電極への適用についても紹介しており、この材料の将来性を感じさせるものである。3.2「多層カーボンナノチューブの欠陥構造制御と酸素還元活性」では、多層カーボンナノチューブを用いた触媒について、コバルト酸化物微粒子を用いたナノレベルの欠陥構造制御の手法について解説している。また、炭素の欠陥が酸素還元活性に重要な役割を果たすことを明らかにしており、今後の炭素系触媒の研究に新たな道を開くものである。3.3「化学修飾による生体融合型ナノカーボンバイオチップの開発」では、プラズマアクティベーション法により官能基修飾した CNT 表面への化学吸着による酵素の固定化およびCNT表面での酵素反応原理の解析について解説している。あわせて、CNT表面での酵素反応を利用したセンサの特性評価および生体適合性についても解説しており、CNTのバイオチップへの展開を理解する手がかりとなる。3.4「電気二重層吸着法による希薄水溶液中の各種イオンの除去技術」では、電気二重層吸着法について、希薄水溶液中でのイオン除去の原理、特徴を豊富な実例を交えて解説している。また、電極に用いる炭素材料の細孔分布および電極の表面電荷の影響等を解説するとともに、大型装置への展望についても紹介している。以上4報により、蓄電デバイスの分野に留まらず、センサやイオン除去など新たな電極に適用される炭素材料の最先端に触れることができる。

第1編

拡大基調の続く

蓄電デバイス用炭素材料