

|         |                 |
|---------|-----------------|
| 氏名      | 大谷朝男<br>おおやあさお  |
| 学位の種類   | 工学博士            |
| 学位記番号   | 論工博第694号        |
| 学位授与の日付 | 昭和49年5月23日      |
| 学位授与の要件 | 学位規則第5条第2項該当    |
| 学位論文題目  | 炭素質の多様化因子と新炭素材料 |

論文調査委員 (主査) 教授 吉沢四郎 教授 武上善信 教授 神野 博

### 論文内容の要旨

炭素成型品は電極、機械用カーボン、電刷子など多くの分野で使用されている極めて重要な工業材料であるが、現在その用途は固定化されており、炭素成型品工業の今後の発展は新用途の開発の如何にかかっている。本研究は上述の観点に立って、有機質原料、焼成条件などの違いによる炭素質の多様性の支配因子を明らかにし、それに基づく新しい炭素成型品開発の基礎資料を得たものであって、緒論、3編15章、総括及び結論からなっている。

緒論には上記の研究の目的を述べるとともに、炭素成型品の分野の現状と本研究の立場を示している。

第1編では、炭化初期過程における炭素質の多様性（黒鉛化性）の支配因子とその制御方法について検討したものである。

まず、芳香族化合物について検討し、不活性雰囲気下で炭化して得られる炭素質の黒鉛化性は、炭化時に溶解し、また分子の平面性が高いほど優れていることを明らかにした。また、同一化合物を用いても炭化時の重縮合のさせ方を制御して黒鉛化性を変えうることを認めた。すなわち、 $AlCl_3$ を添加したピレン、クリセンのように平面的な重合物が生成する場合、易黒鉛化性炭素が得られ、逆に塩素ガスを吹き込むと非平面的な重合物を生成し、難黒鉛化性炭素が得られる。

つぎに、ナフサタールピッチの構造の特徴は、赤外、NMR、元素分析などの結果を総合し考えると、脂環構造をもつことがわかり、そのため、コールタールピッチに比し酸素と著しく反応しやすく架橋構造をとり、その結果炭素の黒鉛化性が低下するものであるとしている。

ついで、実用化を考慮して、コールタールピッチの黒鉛化性の制御方法を検討し、ピッチの乾留雰囲気を変えたり、ピッチにイオウを添加したり、ピッチをオゾン酸化するなどの3つの方法を確立した。また $AlCl_3$ 、 $FeCl_3$ をコールタールピッチに添加すると、重縮合反応により平面的な重合物が生成し、得られる炭素質の黒鉛化性を低下させないことを明らかにしている。

第2編は触媒黒鉛化とその支配因子について検討したものである。

まず、鉄粉添加の場合、従来融体機構としていわれてきた黒鉛構造成分(G)の析出だけでなく、乱層構造成分(T)の析出および炭素マトリックスの結晶性向上の作用があることを見出した。そして、金属ケイ素粉末を添加すると、熱的に安定な乱層構造成分(TS)の析出がみられ、この成分はケイ素蒸気による架橋結合の切断により生ずるとする新しい機構を提起している。

ついで、ニッケルの場合、金属粉末添加ではG成分が析出するが、ニッケロセン添加では難黒鉛化性炭素中にはTS成分が、易黒鉛化性炭素中にはX線パラメータが連続的に変化する乱層構造成分(TN)が析出することを見出し、この場合もケイ素の場合と同様、ニッケル蒸気による架橋構造の切断機構が妥当であると説明している。

つぎにコバルト金属上での一酸化炭素からの接触分解析出炭素について、析出温度と析出状態との関係および各種析出炭素の高温処理による変化を詳細に検討している。

第3編では第1、2編の結果に立脚して新炭素材料の製法とその諸性質について検討した結果をのべている。

まず、ピッチカーボンと称する新しい炭素材料の製法を研究した。すなわち、ピッチを乾留、前処理の工程で変質(塩素化、オゾン酸化、空気酸化等)し、生コークスに近い状態のもの(変質ピッチ)を得、従来の人造黒鉛のように骨材と結合材を用いないで、変質ピッチのみを原料とし、粉碎後加圧成型し、焼成して高密度、低有孔率、均一な細孔径分布、高硬度の炭素材料を得ている。さらにピッチカーボンの性質は、乾留、前処理、成型、焼成の条件により多様に変化することを認め、ガラス状炭素に近いものから軽量、多孔質炭素に近いものまで得られることを明らかにしている。また、難黒鉛化性の変質ピッチを高圧成型後焼成して高密度等方性ピッチカーボンを得、その他高密度大型ピッチカーボンの試作、ピッチカーボンの高密度化処理を試みるなど、実用化に向けて多くの可能性を確かめている。

ついで、第2編でのべたTS成分の特異性に着目し、この成分のみからなる炭素材(TSカーボン)の製法と諸性質を検討した。すなわち、フェノール樹脂合成時にニッケロセンを添加し、樹脂中に均一分散させ、これを注型後、熱硬化し、1000°Cで1時間焼成しTSカーボン成型品を得た。さらにこれのX線ラメータ、嵩比重、電気比抵抗などは1000~2800°C間ではほぼ一定であり、極めて熱安定性が大きい特異な炭素材料であることを示している。

最後に本研究を総括し、炭素質は炭化から黒鉛化までの全処理過程を通じて多様化し、かなり大きい自由度をもたせることができると結論している。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、原料、焼成条件などの違いによる炭素質の多様性の支配因子を明らかにし、それに基づく新しい炭素成型品開発の基礎資料を得ることを目的とした研究をまとめたものである。

まず、炭化初期過程における炭素質の多様性とくに黒鉛化性の支配因子とその制御方法を研究しつぎの結果を明らかにしている。

(1)芳香族化合物を不活性雰囲気下で炭化する場合、炭化時に溶融し、また分子の平面性が高いほど、得られる炭素質の黒鉛化性は優れている。

(2)上記の場合、同一化合物でも添加物あるいは雰囲気を変えて炭化時の重縮合のさせ方を制御して黒鉛化性を変えることができる。

(3)ナフサタールピッチは脂環構造をもっており、酸素と反応し易く、そのため架橋構造をとり炭化生成物の黒鉛化性が、コールタールピッチに比し悪くなる。

以上の諸因子を考慮して、実用化の見地から、ピッチの乾留雰囲気の変化、イオウの添加およびオゾン酸化の3方法を提案しその効果を確認している。また  $AlCl_3$ 、 $FeCl_3$  を添加することにより黒鉛化性の低下を抑えることを明らかにしている。

つぎに、触媒黒鉛化とその支配因子について検討し以下にのべる結果を得ている。

(1)鉄粉添加の場合、従来既知の黒鉛構造成分 (G) の他に、乱層構造成分 (T) の析出、炭素マトリックスの結晶性向上作用などが認められる。

(2)金属ケイ素粉末添加の場合、熱的に安定な乱層構造成分 (TS) の析出がみられ、これはケイ素蒸気による架橋結合切断の機構により説明できる。

(3)ニッケル粉末を添加すれば G 成分が析出するが、ニッケロセン添加により、難黒鉛化性炭素中に TS が、易黒鉛化性炭素中には、X線パラメータが連続的に変化する乱層構造成分 (TSN) が析出する。この場合にもニッケル蒸気による架橋構造の切断機構が妥当である。

以上の他、コバルト金属上での一酸化炭素の接触分解による析出炭素について、析出温度と析出状態との関係および各種析出炭素の高温による変化を検討している。

最後に、上記の研究結果を基礎として、ピッチカーボンおよび TS カーボンと称する新しい炭素材料の製法を提案し、その諸性質について検討している。

ピッチカーボンは、ピッチを乾留、前処理の工程で変質 (塩素化、オゾン酸化、空気酸化) し生コークスに近い状態のものを得、従来の人造黒鉛のように骨材と結合材を用いなくて、変質ピッチのみを原料とし、粉碎後加圧成型して焼成するものである。各工程の条件により、高密度、低有孔率、均一細孔径分布、高硬度のものが得られ、またガラス状炭素に近いものから軽量、多孔質炭素材に近いものまで、非常に広範囲に性質を調節できることを明らかにしている。

TS カーボンは TS 成分の特異性に着目してつくられた、この成分のみからなる炭素材である。すなわちフェノール樹脂合成時にニッケロセンを添加し、これを注型後熱硬化し焼成する。こうして得られた炭素成型品は、 $1000\sim 2800^{\circ}C$  の間にわたって、X線パラメータ、嵩比重、電気比抵抗などの変化は極めて少なく、熱安定性が非常に大きな炭素材料であることが明らかにされている。

以上要するに本論文は、炭素質の多様性に及ぼす炭化過程の支配因子、触媒黒鉛化の効果を研究し、多くの新知見を得るとともに、これらの結果を活用して新炭素製品開発の基礎を確立したものである。学術上、工業上寄与するところが少なくない。よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。