

## 学位論文題名

Analysis and Modeling of  
Carbonaceous Mesophase Sphere Formation

(炭素質メソフェイズ球晶生成の解析とモデル化)

## 学位論文内容の要旨

石油ピッチやコールタールピッチなどの重質炭化水素類を 650K から 800K の温度域で加熱すると、光学的に等方性のマトリクス中に異方性で径が数 $\mu\text{m}$  のメソフェイズ球晶が発生する。球晶は発生後、成長と合一を繰り返す、やがて異方性連続相となる。球晶を溶剤抽出などによりマトリクスから分離した数十 $\mu\text{m}$  のメソカーボンマイクロビーズ (MCMB) は高密度炭素体や炭素繊維の原料、液体クロマトグラフィの充填材、吸着剤として利用されているばかりでなく、最近はリチウムイオン二次電池負極材としての利用も試みられている。しかしながら、MCMB の収率は合一のために高々 20%にとどまるので、合一を抑制して収率を向上させることが MCMB 製造における課題となっている。

MCMB の粒径を制御して収率を向上させるためには生成過程、すなわち球晶の発生、成長および合一の速度素過程を把握することが必要であるが、これらを定量的に解析した例はこれまでにない。そこで、本研究は (1) 加熱中のメソフェイズ球晶生成特性を *in situ*  $^1\text{H-NMR}$  測定による分子運動性の変化に基づいて検討すること、(2) 異なった保持温度における球晶径分布の経時変化を測定し、速度素過程を晶析理論に基づいてモデル化して解析し、球晶生成機構を検討すること、(3) 原料ピッチのキノリン不溶分 (QI) 粒子や揮発成分の含有量などの化学組成を変化させることにより球晶の合一を制御することを目的とする。

本論文は 5 章から構成される。

第 1 章は序論であり、本研究の背景、既往の関連研究、目的および本論文の構成について述べている。

第 2 章は、コールタールピッチを試料として高温  $^1\text{H-NMR}$  により加熱、定温保持および冷却中の核磁気緩和特性を測定し、冷却後の試料の偏光顕微鏡観察により測定した球晶生成特性と対比した結果を述べたものである。まず、 $^1\text{H-NMR}$  緩和特性から、試料は分子運動性が単離した MCMB とほぼ等しい G1 成分、球晶発生前のピッチと同等の W 成分およびそれらの中間の G2 成分と、分子運動性の異なる三つの成分から成ることを明らかにした。定温保持時間 ( $t_h$ ) が短いとき、NMR シグナルは W および G2 成分のシグナルから構成された。これは、試料が分子運動性の高い成分だけから構成されることを示唆する。G1 成分は  $t_h = 60\text{min}$  で現れ、その後 G1 と G2 成分の比は  $t_h$  とともに増加し、この増加は偏光顕微鏡観察により得られた球晶の生成と良く対応した。さらに、偏光顕微鏡観察から G1 成分が存在しない  $t_h \leq 60\text{min}$  でも試料を冷却すると微小球晶が発生した。

そこで、 $t_h = 30\text{min}$  で冷却中の緩和特性を測定したところ、冷却中に G2 成分が G1 成分へ転化することが明らかとなり、この成分は冷却中に生成したものと断定した。以上の結果から、球晶は加熱中ばかりでなく冷却中にも発生することを明らかにした。

第 3 章では、加熱、冷却したピッチ試料断面の偏光顕微鏡写真の解析により球晶の個数密度および径分布を定量的に求める方法について論じ、これらの経時変化を発生、成長および合一を速度素過程とする晶析モデルによって定量的に説明することを試みた。すなわち、まず、第 2 章と同様のコールタールピッチを所定の条件で種々の温度で熱処理した試料の断面に含まれる半径が  $1\mu\text{m}$  以上の球晶切断円を対象とし、切断円の個数と径を求め、切断円の離散化径分布を求め、切断確率を考慮した計算により球晶の径分布を算出する方法について述べた。ついで、球晶の発生、成長および合一を考慮した晶析モデルに基づき、球晶径分布の経時変化を解析して、球晶生成機構について以下のことを明らかにした：

- 1) 球晶発生速度は保持時間が  $30\text{min}$  で  $0\text{min}$  の約  $1/100$  倍となり、発生はほとんど終了する。
- 2) 球晶の線成長速度は径には依存しない。
- 3) 球晶の合一開始には、キノリン不溶性 (QI) 微小粒子の球晶への付着が原因と思われる誘導期がみられ、合一は発生が終了した後に開始する。

第 4 章は、以上の成果に基づいて、原料ピッチの球晶発生前の化学組成を変化させることにより球晶生成特性を制御することを試みた結果を述べたものである。まず、原料ピッチから予め QI 成分を除去した試料にサブミクロンのキノリン不溶性粒子を添加したときの球晶径分布の変化を検討し、以下のことを明らかにした：

- 1) QI 粒子は球晶の発生を遅らせると同時に、成長と合一を抑制する。
- 2) QI 粒子が存在しないとき、球晶の発生は 2 段階で起こり、発生量は QI 粒子が存在する場合よりも多い。

ついで、原料ピッチの化学組成を球晶発生前の加熱段階における揮発分量により変化させて球晶径分布に対する影響を検討し、以下のことを明らかにした：

- 1) 加熱による揮発分量の増加によりピッチは重質化する。
- 2) 揮発分量を増せば、球晶発生速度が増加し、合一頻度および線成長速度が低下する結果、球晶個数濃度が高くなると同時に、球晶径分布は狭くなる。

第 5 章は本研究成果を纏めたものである。

以上のように、本研究は、ピッチ類を加熱したときの炭素質メソフェイズ球晶の生成が晶析過程として一般化記述できること、さらに、これに基づいて原料ピッチの化学組成を変化させることにより球晶の径分布を制御できることを初めて明らかにしたものである。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 千 葉 忠 俊  
副 査 教 授 荒 井 正 彦  
副 査 教 授 金 野 英 隆  
副 査 教 授 服 部 英

学 位 論 文 題 名

## Analysis and Modeling of Carbonaceous Mesophase Sphere Formation

(炭素質メソフェイズ球晶生成の解析とモデル化)

石油ピッチやコールタールピッチなどの重質炭化水素類を 650K から 800K の温度域で加熱すると、光学的に等方性のマトリクス中に異方性で径が数 $\mu\text{m}$  のメソフェイズ球晶が発生する。球晶は発生後、成長と合一を繰り返す、やがて異方性連続相となる。球晶を溶剤抽出などによりマトリクスから分離した数十 $\mu\text{m}$  のメソカーボンマイクロビーズ (MCMB) は高密度炭素体や炭素繊維の原料、液体クロマトグラフィの充填材、吸着剤として利用されているばかりでなく、最近はリチウムイオン二次電池負極材としての利用も試みられている。しかしながら、MCMB の収率は合一のために高々 20%にとどまるので、合一を抑制して収率を向上させることが MCMB 製造における課題となっている。本研究は加熱中のメソフェイズ球晶生成特性を、*in situ*  $^1\text{H-NMR}$  測定による分子運動性の変化に基づいて定性的に検討すると同時に、偏光顕微鏡観察により測定した球晶径分布の経時変化を晶析理論に基づいたモデルにより解析して球晶生成機構を把握し、これに基づいて原料ピッチの化学組成を変化させることにより球晶の合一を制御することを試みた一連の基礎研究成果を纏めたもので、論文は 5 章から構成される。

第 1 章は序論であり、本研究の背景、既往の関連研究、目的および本論文の構成について簡潔に述べている。

第 2 章は、コールタールピッチを試料として高温  $^1\text{H-NMR}$  により加熱、定温担持および冷却中の核磁気緩和特性を測定し、冷却後の試料の偏光顕微鏡観察により測定した球晶生成特性と対比した結果を述べたものである。まず、 $^1\text{H-NMR}$  緩和特性から、試料は分子運動性が単離した MCMB とほぼ等しい G1 成分、球晶発生前のピッチと同等の W 成分およびそれらの中間の G2 成分と、分子運動性の異なる三つの成分から成ることを明らかにしている。定温保持時間 ( $t_h$ ) が短いときは、試料が W および G2 成分のシグナルから成り、分子運動性の高い成分だけから構成されるが、 $t_h = 60\text{min}$  となると G1 成分が現れ、G1 と G2 成分の比は  $t_h$  とともに増加し、この増加は偏光顕微鏡観察により得られた球晶の生成と良く対応することを明らかにしている。さらに、偏光顕微鏡観察から G1 成分が

存在しない  $t_h \leq 60\text{min}$  でも試料を冷却すると微小球晶が発生することを発見し、冷却中の緩和特性を測定したところ、冷却中に G2 成分が G1 成分へ転化することが判明し、この成分が冷却中に生成したものと断定している。すなわち、球晶は加熱中ばかりでなく冷却中にも発生することを初めて明確に示している。

第 3 章では、加熱、冷却したピッチ試料断面の偏光顕微鏡写真の解析により球晶の個数密度および径分布を定量的に求める方法について論じ、これらの経時変化を発生、成長および合一を速度素過程とする晶析モデルによって定量的に説明することを試みている。すなわち、まず、第 2 章と同様のコールタールピッチを所定の条件で種々の温度で熱処理した試料の断面に含まれる半径が  $1\mu\text{m}$  以上の球晶切断円を対象とし、切断円の個数と径を求め、切断円の離散化径分布を求め、切断確率を考慮した計算により球晶の径分布を算出する方法について述べている。ついで、球晶の発生、成長および合一を考慮した晶析モデルに基づき、球晶径分布の経時変化を解析して、球晶生成機構について以下のことを明らかにしている：

- 1) 球晶発生速度は保持時間が 30min で 0min の約 1/100 倍となり、発生はほとんど終了する。
- 2) 球晶の線成長速度は径には依存しない。
- 3) 球晶の合一開始には、キノリン不溶性 (QI) 微小粒子の球晶への付着が原因と思われる誘導期がみられ、合一は発生が終了した後に開始する。

第 4 章は、以上の成果に基づいて、原料ピッチの球晶発生前の化学組成を変化させることにより球晶生成特性を制御することを試みた結果をまとめている。まず、原料ピッチから予め QI 成分を除去した試料にサブミクロンのキノリン不溶性粒子を添加したときの球晶径分布の変化を検討し、以下のことを明らかにしている：

- 1) QI 粒子は球晶の発生を遅らせると同時に、成長と合一を抑制する。
- 2) QI 粒子が存在しないとき、球晶の発生は 2 段階で起こり、発生量は QI 粒子が存在する場合よりも多い。

ついで、原料ピッチの化学組成を球晶発生前の加熱段階における揮発分量により変化させて球晶径分布に対する影響を検討し、以下のことを明らかにしている：

- 1) 加熱による揮発分量の増加によりピッチは重質化する。
- 2) 揮発分量を増せば、球晶発生速度が増加し、合一頻度および線成長速度が低下する結果、球晶個数濃度が高くなると同時に、球晶径分布は狭くなる。

第 5 章は本研究成果を纏めたものである。

以上のように、本研究は、ピッチ類を加熱したときの炭素質メソフェイズ球晶の生成が晶析過程として一般化記述できること、さらに、これに基づいて原料ピッチの化学組成を変化させることにより球晶の径分布を制御できることを初めて明らかにしたものである。

これを要するに、著者は、重質炭化水素の炭化反応進行を初めて晶析過程として定量的に評価し、炭素材料の物性と収率を左右する球晶径分布を制御することに成功したもので、その成果は重質炭化水素化学ならびに化学工学の発展に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。