



# High-Performance Graphite Products Based on Powder Control Technology and the Latest Carbon Powder Materials

Takahiro MORISHITA<sup>1</sup>

**Background and Aims:** Many carbon materials are used in the fields of advanced semiconductors and energy creation, and they require extremely high levels of purity and specific properties. In recent years, they have been widely deployed in various applications, from industrial to consumer, such as energy conservation and clean energy, and are playing an important role as a basic material that supports our lives. Furthermore, technological developments such as new application developments and composite material technology have led to a wide range of applications. Although carbon is a material that consists only of the element C, the factors that determine the characteristics of these applications are largely due to the handling technology of the powder made from the raw powder. In particular, we will describe the characteristics of high-performance artificial graphite, which is an integrated powder control technology, and report on mesoporous carbon CNovel<sup>®</sup> as the latest carbon powder material.

**Methods and Results:** CNovel<sup>®</sup> was synthesized by utilizing resin powder as a carbon source, which was then heated to approximately 900°C in an inert atmosphere. The process involved the use of MgO as a template to form mesopores. Post-synthesis, MgO was removed through washing with dilute sulfuric acid and pure water. Various techniques, including scanning electron microscopy (SEM) and nitrogen adsorption-desorption isotherms, were employed to analyze the pore structure and surface area of the resultant carbon material. The study demonstrated that by adjusting the MgO crystal size, researchers could precisely control the pore size of CNovel<sup>®</sup>. Results showed that carbon materials with tailored pore structures significantly enhanced performance in energy storage and catalytic applications compared to conventional carbons.

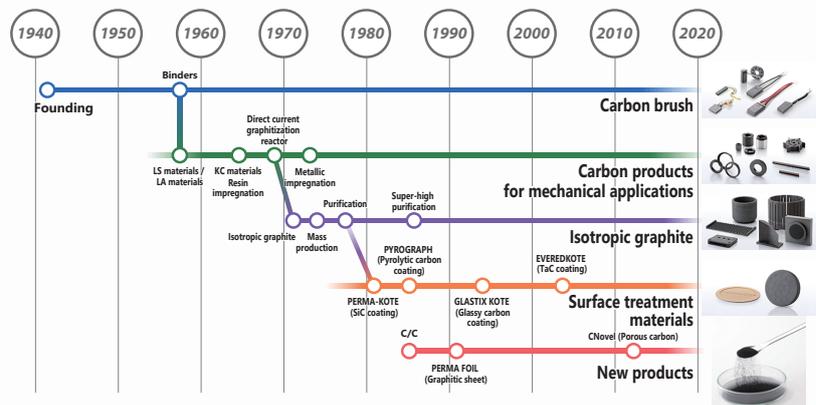
**Conclusions (Outlooks):** CNovel<sup>®</sup>'s ability to control pore size through MgO crystal size manipulation opens new avenues for the development of advanced carbon materials. The tailored pore structures offer promising improvements in efficiency and functionality for applications such as supercapacitors, batteries, and catalytic converters. Future research should focus on optimizing synthesis parameters and exploring additional applications to fully harness the potential of CNovel<sup>®</sup> in various industrial and technological fields.

**Keywords:**

Artificial graphite  
 Carbon powder  
 Mesoporous carbon  
 Pore size control

<sup>1</sup>Executive Fellow, Toyo Tanso Co. Ltd., JAPAN

Technological Lineage: Expanding and Evolving R&D Themes to Meet Advancing Industry and Changing Customer Needs





## 粉体制御技術からなる高機能黒鉛製品と 最新の炭素粉末材料への展開

森下 隆広

東洋炭素株式会社 エグゼクティブフェロー

### 抄 録

先進半導体や創エネルギー分野では多くのカーボン材料が使用されており、それらは非常に高い純度や特性が要求される材料である。近年では省エネ、クリーンエネルギーなど産業用から民生用まで幅広く展開され、我々の生活を支える重要な基盤材料として活躍している。さらに、新たな用途開発や複合材料技術などの技術発展により、その用途は多岐にわたる。カーบอนは元素としては炭素(C)のみから成り立つ材料ではあるが、それらの用途における特性を決める要因は、原料粉からなる粉体のハンドリング技術によるところが大きい。特に、粉体制御術が集約されている高機能人造黒鉛の特性を述べるとともに、最新のカーボン粉体材料として、メソポーラスカーボン CNovel<sup>®</sup> (クノーベル<sup>®</sup>) に関し報告する。

### 1 はじめに

近年、「カーボンニュートラル」、「脱炭素」という環境関連の用語が注目される中、炭素材料は地球温暖化ガスの一つである二酸化炭素（炭酸ガス）と混同され、世間一般的にはマイナスのイメージを持たれることもあるが、元素Cからなる炭素材料は、クリーンエネルギーの創出やハイテク産業への寄与など、現代社会の豊かな生活を支える上でなくてはならない、古くから存在しつつも常に用途とともに進化している新しい材料である。身近なところでは、リチウムイオン二次電池の負極材料に黒鉛が使用され、モバイル機器や電気自動車などの民生用デバイスにも多く使われている。これらの分野では、さらなる使用量の拡大と性能向上が求められており、負極材料の黒鉛のナノレベルでの粉碎技術を用いた性能向上など、粉体技術を活用した機能向上が多く報告されている。

一般的な炭素材料と聞いて思い浮かぶのは、産業用では鉄鋼精錬に使用される黒鉛電極や、目に見え

るところでは顔料やタイヤに使用されるカーボンブラック粉、浄水器の活性炭などが代表的である。近年では、カーボンナノチューブやグラフェンなどのナノ材料や原子制御が可能な材料が有名である。とりわけ使用量が増加傾向にあるのは炭素繊維であり、その軽量さと強靱さを利用し航空機のボディや風力発電のブレード部分など、省エネやクリーンエネルギー分野で活躍する場面が増加している。

東洋炭素株式会社は、カーボンブラシと呼ばれる炭素粉末をバインダーと混合させて固めて焼成し、リード線を付けたモーター用電気接点の製造販売からはじまり、その炭素粉末のハンドリング技術を進化させ、様々な人造黒鉛製品を製造・加工・販売を主事業としている。1974年に「等方性黒鉛」と呼ばれる大型の人造黒鉛ブロックの工業製品化に世界で初めて成功し、他のカーボン材料メーカーに先駆けて製品展開を行い、現在に至るまで主力製品となっている<sup>[1]</sup>。等方性黒鉛は、シリコン半導体単結晶の製造や半導体デバイスの製造装置の部材、医療用X線発生装置のターゲット、自動車の燃料ポン

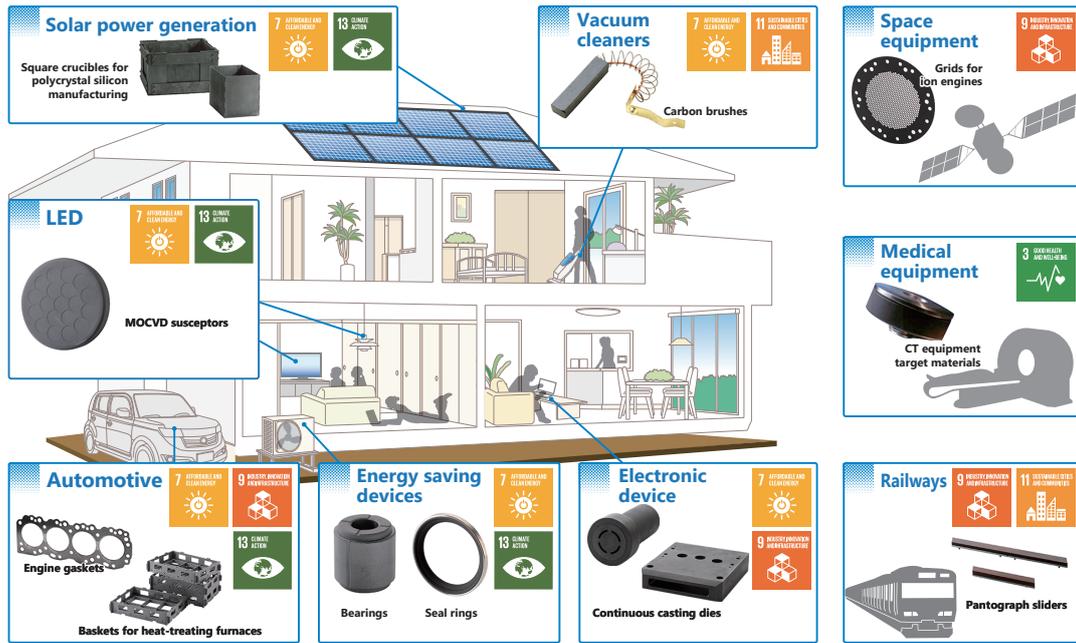


図1 生活の中で使用される黒鉛材料

Fig. 1 Graphite products used in daily life.

プ部品など、様々な部品や治具で使われることが多い。

人造黒鉛のブロック、いわゆる黒鉛の塊であるが、その起源は粉体であり、前述の用途例のように削れて粉体となり消費されるなど、粉体技術、制御技術は密接に関わっている。炭素粉体はセラミックスのように熔融焼結現象が生じないため、黒鉛ブロックを作る際は、母材となるコークスを粉碎し、バインダーとなるコールタールピッチと混練したのち、再度粉碎して型に入れ成型する。それを3000℃という高温で熱処理し製品となるが、このブロックの強度や電気伝導度、耐酸化性などの特性は、原料の粉碎粒度とその制御が大きな因子の一つであり、粉体制御技術の保有と進化が切っても切り離せない。粉碎や粉体の混合に関する装置・機器メーカーの技術進歩（進化）は近年著しく、微粉化や高度な制御が可能になることで、それらに適用できるような製法の確立や周辺技術の向上も進んでいる。本稿では、最初にこの特殊炭素材料と呼ばれる黒鉛材料を解説し、黒鉛材料の製造で培った粉体技術や熱処理技術を応用した最新の多孔質粉体製品であるメソポーラスカーボン、CNovel®（クノーベル®）に関して報告する。

## 2 特殊炭素材料

### 2.1 暮らしの中の黒鉛材料

炭素材料の中の一つである黒鉛材料は、その用途は一般的にはあまり知られておらず、多くの場合、産業用途で目に触れない部分で使用もしくは消費されることがほとんどである。図1に示すように、黒鉛材料を使用することで身近な生活製品は作られ、日々の利便性の高い暮らしを支える重要な材料となっている。その用途は非常に広く、民生用の家電から産業用の発電、電車などの運輸、さらには宇宙航空産業にまで多岐にわたる。

これらの中で代替材料がない用途として挙げられるのは、半導体の製造過程で使用される黒鉛製品があり、電気電子機器の発展ならびに省エネ電器デバイスのさらなる進化・拡充により、グローバルで需要が増加している。黒鉛材料が使われる理由は以下の通り。①半導体で求められる主要な性能として、不純物濃度が数ppm以下という超高純度が必要であること。②半導体結晶を作る際には1000℃を超える温度、とりわけSiC半導体の場合は2000℃を越える温度が必要であり、この高温に耐えうる部材として、黒鉛材料以外に工業材料は存在しないこと。

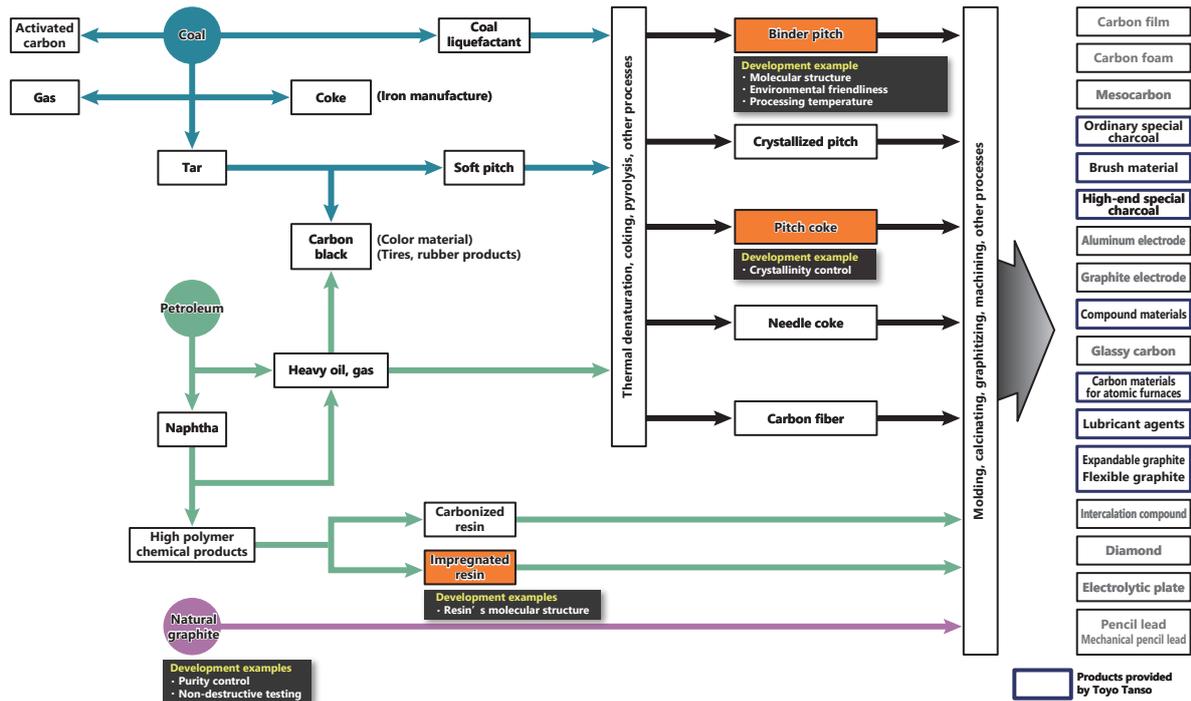


図2 原材料から炭素製品までのマテリアルフロー  
Fig. 2 Material flow from raw materials to carbon products.

また、高温でも使用される状況に応じて要求される物性物性が異なり、それを実現するために、製造過程で原料の粉砕による粉体制御や造粒、成形技術が重要であり、それに応える設備も様々な方式を組み合わせている。

## 2.2 黒鉛材料の成り立ち

炭素材料は元素“C”から構成される材料であるが、工業材料としての炭素材料の粗原料そのものは、天然鉱物材料から成るのがほとんどである。それらの種類や組み合わせは多種多様であり、様々な工程を経ることで、様々な形態の炭素材料が製造される。

図2に一般的な炭素製品の粗原料から中間物質ならびに最終製品までの物質変遷のフローを示す。炭素材料の原料を大きく分けると化石資源と天然鉱物である。近年、グラフェンやナノチューブ、ダイヤモンドライクカーボンなど、炭化水素ガス由来のナノカーボン材料が増えているが、クラシカルな材料である黒鉛製品に関しては、圧倒的に天然鉱物および鉱物由来の化石燃料から製造するものが多い。また、植物由来のバイオマスなど有機物から得られ

るものもあるが、工業材料の原料として使用する場合には供給量や品質安定性に課題を抱えており、研究が進行している段階である。

炭素材料は、酸化物や窒化物系セラミックスのように異種の構成元素の組み合わせは無いが、その中間製造プロセスによって様々な形態へ変化することが特徴である。

図3に、黒鉛材料の一つ、当社の主幹製品である等方性黒鉛の製造プロセスフローを示す。黒鉛粒子は扁平形状を有するため押し固めてブロック体を製造すると粒子配向が生じ垂直方向と水平方向で強度や熱伝導度、電気抵抗などが全く異なる異方性材料になる。一方、どの面でも同じ特性をもつ“等方性”を持たせるためには、できる限り粒子の配向が生じないように成形し、焼成、黒鉛化をする必要がある。そのためセラミックスの成形体を作成する際にも利用される冷間等方圧加圧（CIP: cold isostatic pressing）を用いる。セラミックスでは粉体を強く押し固めるプロセスに使うことが一般的であるが、等方性黒鉛の場合は、粒子配向性を障害し、粒子方位をブロック体内部でランダムにしつつ押し固めるという目的で用いられる。この諸物性を等方性にす

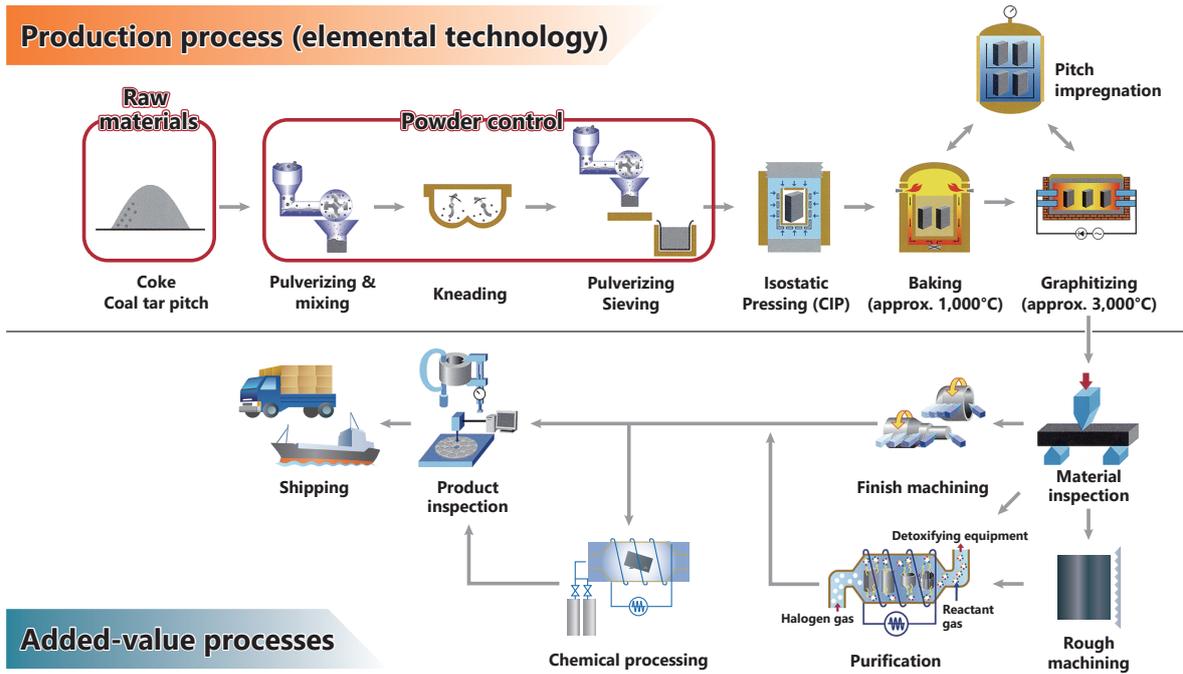


図3 等方性黒鉛の製造工程

Fig. 3 Manufacturing process of isotropic graphite.

る技術が確立し大型の黒鉛ブロックに成形することに成功したため非常に多くの用途が生まれ、多くの産業で使用される原動力となっている。図4に、実際に製造される黒鉛ブロック写真を示す。一般的なブロックの大きさは高さや幅が2m程度と非常に大きく、原料のコークスをミクロン単位で粉砕するところから始まり、このような大きな成形体にし、最終的に黒鉛化を行う。この黒鉛は様々な製品へ加工機により形状加工し、各種用途ユーザーへ提供している。

図5に様々な無機材料の熱伝導性と熱膨張率を示す。3000°Cという超高温で高結晶化された黒鉛材料は、金属に匹敵する熱伝導性とセラミックスに近い線熱膨張性を示す。近年では、セラミックスの特性と黒鉛特性を併せ持つ複合化材料を目的とし、そこに必須な特性項目の一つである双方の線熱膨張係数が同じであることを満たすための黒鉛ブロックの開発も行っている。この熱膨張の起因となるのは原料コークスの粉体の結晶構造とそのコークスを粉砕・造粒する際の粒度や形状が成形体への物性に影響を与えることが分かっており、試験結果を製造プロセスにフィードバックできる粉体制御装置の選定や装置メーカーとの連携による炭素製品に特化した



図4 等方性黒鉛ブロック写真

Fig. 4 Photograph of isotropic graphite products.

カスタマイズなどを行っている。

このように、材料の分野では後発新規参入などが難しく、この特殊黒鉛材料は日本国内のメーカーが世界で技術的にも生産量的にも非常に優れている。

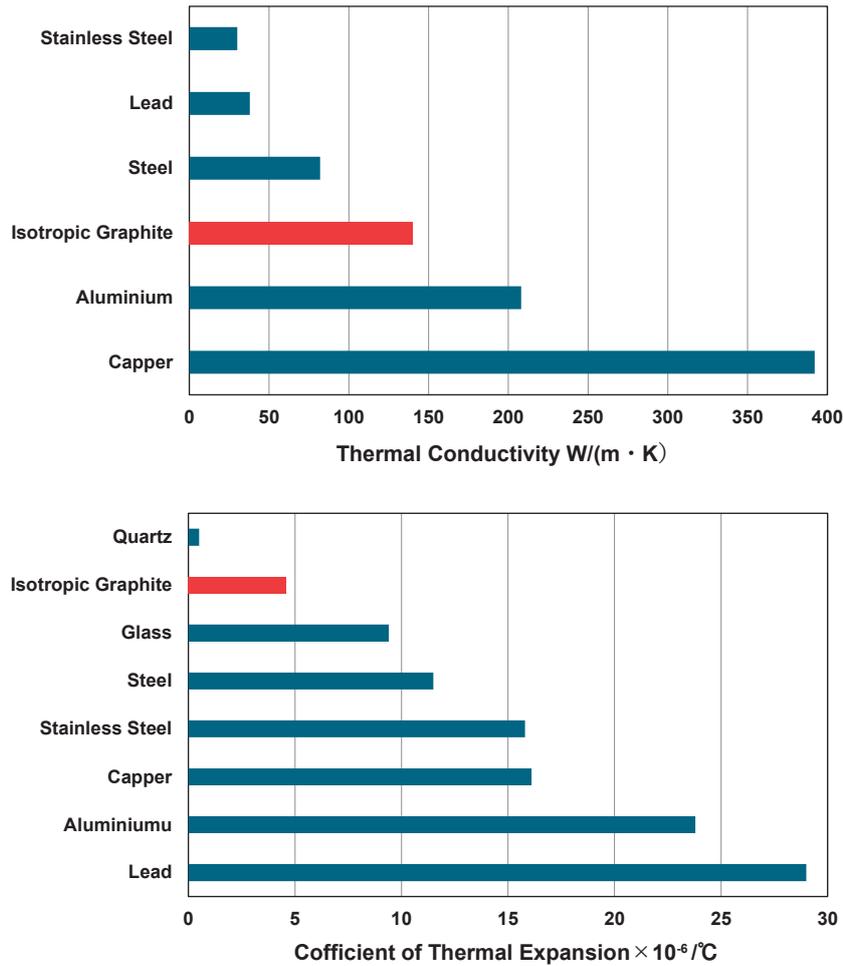


図5 無機材料の熱伝導率および熱膨張率  
Fig. 5 Thermal conductivity and Expansion of various inorganic materials.

### 3 多孔質炭素材料

前項の黒鉛バルク材料とは異なり、活性炭を代表とする多孔質の炭素材料が存在する。これらは一般的に、木質原料などの炭素化過程で熔融しない熱硬化性原料から作られ、炭素化した後に「賦活」と呼ばれる酸化処理によって、自然発生的にマイクロ細孔構造が発達する。一方、メソ孔と呼ばれる数ナノの細孔を有する領域には、工業材料が存在しておらず、近年、炭素材料においてもナノサイズ設計されたメソポーラスカーボン材料が研究されている。従来の活性炭で用いるプロセス制御では、メソ孔を制御して作成することができないため、気孔形成材としてテンプレートを利用した細孔形成の検討例が多い。テンプレート法の多くは、対象となる鋳型に炭素を被覆したのちに鋳型を取り除く、メソポーラスシリ

カテンプレートを利用した規則性のメソ孔を形成することで高比表面積を得るものや、デンドライド結晶を利用して剥片のグラファイト構造を組み合わせながらメソポーラス構造を有するカーボンを生成する方法がある<sup>[2,3]</sup>。当社は、ハードテンプレート式において酸化マグネシウム（以下、MgO）をテンプレートとして利用し、目的のメソ細孔サイズを制御して作成可能な多孔質炭素の製造方法を研究・開発し<sup>[4-6]</sup>、CNovel®（クノーベル®）という製品名で2014年に世界に先駆けてメソポーラスカーボンの工業製品化に成功した。

#### 3.1 CNovelの製造方法

工業化製品ということでは、入手性の高い樹脂粉末原料を炭素源とし、細孔形成材としても比較的安価かつ入手容易なMgO粒子を使うことで量産性を

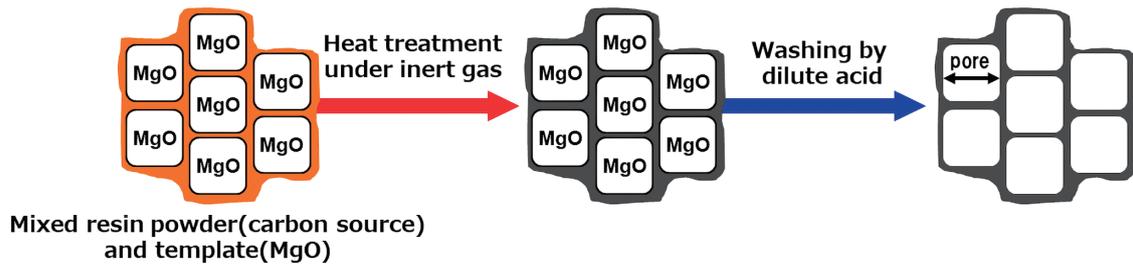


図6 クノーベル®の調製フロー

Fig. 6 Preparation of CNovel®.

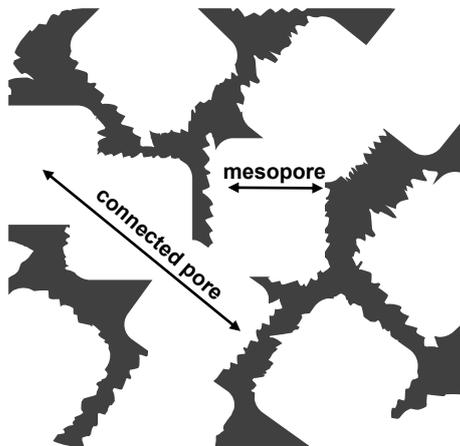


図7 クノーベル®の構造モデル

Fig. 7 CNovel® pore structure model.

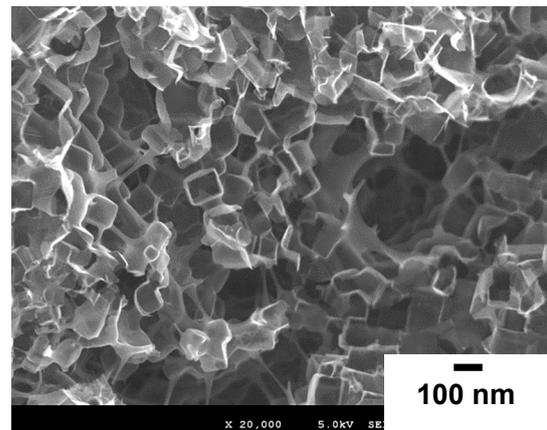


図8 得られた炭素粉末のSEM写真

Fig. 8 SEM photograph of obtained Carbon powders.

確保するとともに、連続生産を視野に入れた製造プロセスを構築している。図6に、MgOテンプレートを鋳型形成材として使用したメソポーラスカーボンの調製方法を示す。出発原料であるMgO粒子と炭素前駆体である樹脂粉末を物理混合した後、不活性雰囲気下で約900°Cにて加熱し、複合化された粉体を希硫酸および純水で洗浄しMgOを溶解させたのち炭素粉末のみを回収する。

MgO粒子の結晶子の大きさを熱処理やその他手法により変化させ、目的の結晶子サイズを調整して原料に用いることで、目的の細孔サイズを有した多孔質炭素が得られる。これにより、用途や目的に応じた細孔サイズを任意に作り出すことができることがCNovelの特長である。

さらに、得られるカーボンの不純物濃度はppmオーダーであり、MgOの残留はほぼなく、完全に溶出していることから、テンプレートを基に形成された細孔間および外部とつながっており、細孔間は

連通性を有するナノオーダーの細孔構造となっている。透過電子顕微鏡や走査型電子顕微鏡などによる観察から構築されたナノ構造体としてのCNovel構造モデルを図7に、得られた炭素粉末のSEM写真を図8に示す。このように外界から内部まで連通したスポンジのような構造をしており、物質の出入りが容易にできることを示唆している。また、このような3次元構造体であるため、熱や応力に対しても非常に強固な粉体となっている。さらに、立方晶系のMgOがそのまま溶出した後が確認できることから、炭素がコーティングされるのは粒子ではなく結晶であることが分かる。

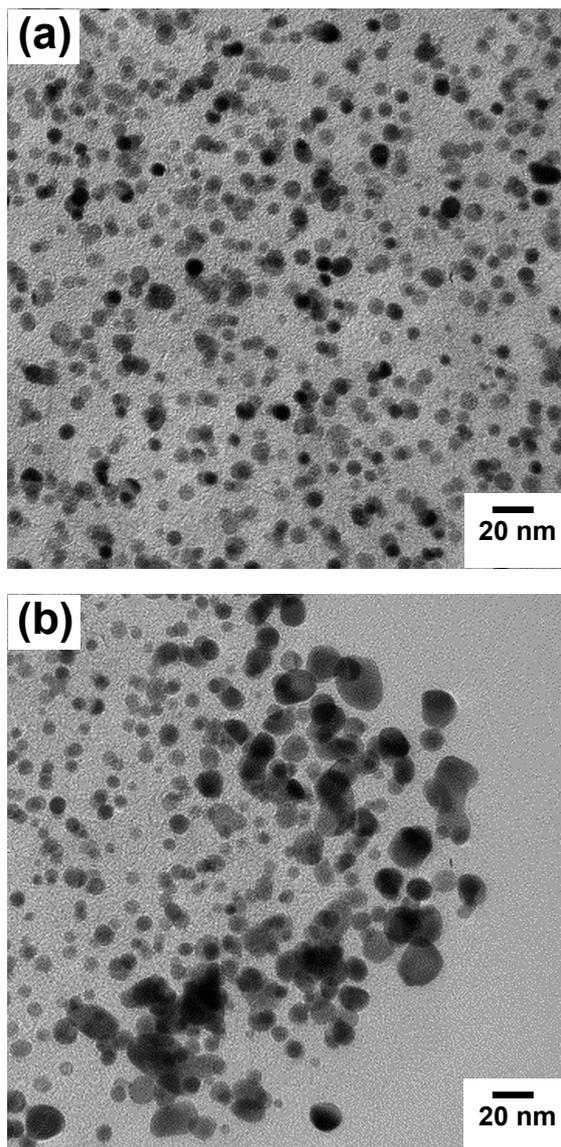
メソポーラスカーボンは研究レベルのものが多く、ラボレベル的な用途評価にとどまっていたこともあり、用途範囲は活性炭の延長線上に限られていた。しかし、CNovelを皮切りに工業製品としての入手が比較的容易になって以降、我々としても想定していなかった用途や、さらなる材料物性への要望

などが寄せられ、用途展開や特性向上の検討が現在進んでいる。

特に進んでいる用途として、クリーンエネルギーの一つである水素を利用した固体高分子型燃料電池の触媒担体が挙げられる。求められる特性は、耐酸化（腐食）性能と電気伝導性、ガスの拡散性の向上など多岐にわたる。従来触媒に比べ、貴金属の活用効率を向上させ、かつ2倍以上の長寿命化に寄与する結果が得られている。特に、メソ孔内に触媒をきれいに入れ込むことで、カーボンの外周部に露出している触媒粒子は燃料電池試験後に大きく肥大化し、活性が低下していることがみられるが、細孔内部の触媒粒子は肥大化が抑えられ、高耐久化への要因となっていることが、[図9](#)の透過電子顕微鏡写真からも確認できる。

この燃料電池用途においては、CNovelは微粒子化できると特性向上することが研究機関などから報告されており、それに伴い量的供給を求められている。しかし、CNovelは高比重が大きく、従来の乾式粉砕技術では微粒化が難しく、多孔質材料は一般的に粉砕加工を行うとその細孔が破壊され、表面積が小さくなる傾向がある。そこで、様々な粉砕方法を試行錯誤した結果、細孔構造を壊すことなく粒度を制御できる方法として、ビーズミル(アシザワファインテック社 ムゲンフロー®MGF)による粉砕方式を見出した。ビーズミルにより粉砕した粒度分布およびBET比表面積の測定値を[図10](#)に示す。この結果から、粒子は粉砕後もほぼ元の表面積を保ったまま、サブマイクロオーダーに粉砕できていることがわかる。

また、CNovelの構造はナノレベルで制御しているが、一部ナノ材料のように健康や安全性を脅かすようなものではなく、その安全性も証明されている。形状加工性については、シート加工メーカーやインクメーカーがバインダーや骨材と混合させ、形状加工することに成功している。メソポーラスカーボンの市場規模や用途展開はまだ発展途上であり、今後のさらなる用途拡大に伴い、求められる材料特性の向上、それによるデバイスの進化が期待している。



[図9](#) 燃料電池試験後のクノーベル®細孔内部 (a) と細孔外部 (b) の白金粒子の透過電子顕微鏡写真

[Fig. 9](#) TEM images of platinum particles inside (a) and outside (b) the CNovel® pores after fuel cell power generation.

#### 4 おわりに

従来からある黒鉛材料は、技術や社会的課題を解決するためのデバイス進化により新しい用途への展開がなされ、その特性に見合った物性が要求されるため、黒鉛物性を左右するより高度な粉体制御技術が要求され、新しい炭素粉末製品が工業化されることで、新たなデバイスの発展や性能向上が実現されるという、従来の材料も新規材料も常に最新のテク

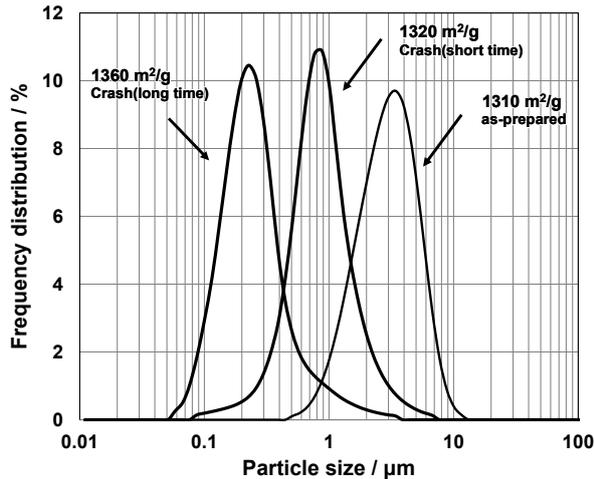


図 10 ビーズミル粉砕によるクノール®のサブミクロ粒子化および BET 表面積

Fig. 10 Atomization of CNovel® powders by beads milling and its BET surface area.

ノロジーに寄り添った進化を続けている。特に、性能向上やコスト削減の追求だけではなく、クリーンエネルギー利用などの新規分野への用途展開が急速に進んでいること、さらに炭素そのものをリサイクルし再利用する技術や、副産物として生成される炭素の利用方法や解析技術の検討など、非常に多くの技術課題が昨今出されており、将来的に成長する分野でもある。炭素材料は、一つの元素からなる材料であるにもかかわらず、多様な形態を持ちかつ様々な物性を示す非常に興味深い材料である。また、

これを実現するためには、工業的に製造できる製造装置ならびに分析装置の進化も必須であり、炭素材料メーカーとしては装置メーカーと一緒に最適な装置開発ができることを期待している。

## References

- [1] 東條 純, “等方性黒鉛の製法と主な用途”, 炭素, 2008 (2008) 234–243. Tojo J., Production process and major applications for isotropic graphite, TANSO, 2008 (2008) 234–243. <https://doi.org/10.7209/tanso.2008.234>
- [2] Ryo R., Joo S.H., Jun S., Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation, The Journal of Physical Chemistry B, 103 (1999) 7743–7746. <https://doi.org/10.1021/jp991673a>
- [3] Numao S., Judai K., Nishijo J., Mizuuchi K., Nishi N., Synthesis and characterization of mesoporous carbon nano-dendrites with graphitic ultra-thin walls and their application to supercapacitor electrodes, Carbon, 47 (2009) 306–312. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.10.012>
- [4] Morishita T., Tsumura T., Toyoda M., Przepiórski J., Morawski A.W., Konno H., Inagaki M., A review of the control of pore structure in MgO-templated nanoporous carbons, Carbon, 48 (2010) 2690–2707. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.03.064>
- [5] Inagaki M., Orikasa H., Morishita T., Morphology and pore control in carbon materials via templating, RSC Advances, 1 (2011) 1620–1640. <https://doi.org/10.1039/C1RA00608H>
- [6] Morishita T., Soneda Y., Tsumura T., Inagaki M., Preparation of porous carbons from thermoplastic precursors and their performance for electric double layer capacitors, Carbon, 44 (2006) 2360–2367. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.04.030>

## 著者紹介



森下 隆広 Takahiro MORISHITA

〔経歴〕2006年愛知工業大学大学院工学研究科博士課程修了。博士（工学）。同年東洋炭素株式会社に入社、事業部長、開発本部長を経て、2023年から総合開発センター長。

〔専門〕無機材料化学、多孔質材料、プロセス工学。最近は、資源循環などサーキュラーマテリアル関連の技術に取り組んでいる。

〔連絡先〕tmorishita@toyotanso.co.jp