

マイクロウェーブ照射による膨張黒鉛の生成 Formation of exfoliated graphite under microwave irradiation

稲垣道夫, 小林伸啓
M. Inagaki and N. Kobayashi

Abstract The pore structure inside the worm-like particles of exfoliated graphite prepared by microwave irradiation was studied by using image processing. The pore parameters, cross-sectional area and lengths of major and minor axes which were determined from about 17000 pores observed on the fractured surfaces of worm-like particles through image processing, were difficult to differentiate from those on the sample exfoliated by rapid heating to 1000 °C. Irradiation of microwave for 60 s increased large size pores, but the average parameters showed no dependence on irradiation time. Possibility of microwave exfoliation technique for practical applicationsto exfoliated graphite production was discussed.

1. はじめに

膨張黒鉛はバインダーを使うことなくシート状に成型でき、フレキシブルな黒鉛シートを製造することが出来ることから、大量に生産されている。その成型した黒鉛シートは種々の形状に打ち抜いて、シール材、パッキング材、あるいはシートのまま熱絶縁材として使われている[1-3]。膨張黒鉛は層状構造を持つ黒鉛が種々のインターカレーション化合物を作ることを利用したもので、工業的には硫酸のインターカレーション化合物とし、それをいったん水洗して分解させることによって残留化合物と呼ばれるインターカレーションした硫酸量を少なくしたものに変わった後、1000 °C程度の高温に急熱することによって作られている。高温への急熱によって、黒鉛層間に残留していた硫酸がガスに分解し、それに伴って層間が大きく引き裂かれ、層面に垂直方向に優先的に膨張することによって生成する。したがって、膨張黒鉛を構成する粒子は、Fig. 1a)にSEM像として示したような芋虫状の粒子である。この膨張黒鉛をロール成型して作られた黒鉛シートは、潤滑性、耐熱性、化学的安定性、熱および電気に対する高伝導性などの黒鉛固有の特性に加えて、可撓性、圧縮復元性、そして種々の形状への打ち抜きが可能であるなどの特性を持っている。最近、この黒鉛シートの原料である膨張黒鉛が大量の重油を収着し得ること[4,5]、さらに生体液などの収着も可能であること[6,7]が見出された。

膨張黒鉛は Fig. 1 から分かるように、少なくとも3種類の細孔を持っている。すなわち、芋虫状粒子が複雑に入り組んで出来た比較的大きな細孔(空間と呼ぶ方が適当といえる)、粒子表面のクレバス状の細孔そして粒子内部の細孔(Fig. 1b)である。これらの細孔の存在と黒鉛表面が親油性(撥水性)であることが、大きな重油収着量の原因となっていると考えられる。したがって、これ

らの細孔の定量的な評価が必要となり、一連の研究を行ってきた[8-13]。粒子内の細孔は、Fig. 1b)の例のように、粒子の切断面を作製し、細孔断面を楕円形に近似して、画像処理プロセスを用いて評価することができる[8]。また芋虫状粒子が入り組むことによって生成した空間は、パラフィンで充填した後、その断面を画像処理することによって評価できる[8]。

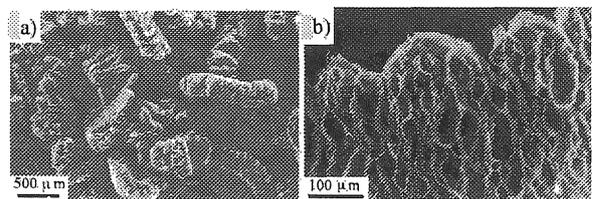


Fig. 1 SEM images of exfoliated graphite.

一方、重油収着という新しい用途の開発に伴って、膨張化のためのプロセスの再検討も行われるようになった。最近、マイクロウェーブの照射によって膨張黒鉛が作成可能であることが示された[14-16]。

本研究では、家庭用の400 W電子レンジを用いて硫酸残留化合物にマイクロウェーブを照射し、生成した芋虫状粒子について、内部細孔の構造を、画像処理プロセスによって解析し、一般的に使われている1000 °Cへの急熱によって作製した膨張黒鉛のそれと比較した。

2. 実験

膨張黒鉛作製のための原料としては、鱗片状天然黒鉛(平均粒子径300 μm)を原料として、電気化学的に硫酸をインターカレーションさせ(消費電力33.33 Ah/kg)た後、水洗することによって残留化合物としたものを用いた。残留化合物の作製およびその高温への急熱処理によって生成した膨

張黒鉛中の細孔構造については前報[9]で報告した。

残留化合物約 0.6 g を 300 mL ビーカー中に計り取り、それを家庭用電子レンジ中で、20 および 60 秒間マイクロウェーブで照射した。

生成した芋虫状粒子を取り、Fig. 2 の手順で割断面を作製した。

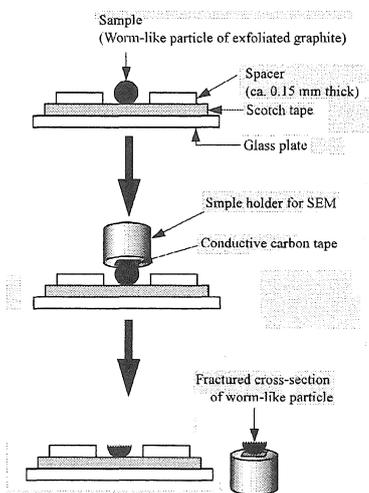


Fig. 2 Procedure for the preparation of cross-section of worm-like particle in exfoliated graphite.

割断面の走査電子顕微鏡像を 10 kV によって加速された電子線によって 200 倍の倍率で測定した。この SEM 像を二値化したのち透明紙にトレースした後、スキャナーを使って再度コンピュータに読み込み、画像処理ソフト（三谷商事 Mac SCOPE Ver. 2.5.6）によって解析した。多数の細孔断面について、断面の面積、断面を楕円形と仮定したときの長軸および短軸の長さ、アスペクト比を測定し、それらの分布をヒストグラムで表わすとともに、平均値を求めた。割断面の作製方法、SEM 像の二値化などについての詳細は別に報告している[8]。

比較のために、膨張黒鉛製造のための原料として市販されている残留化合物粉末を、実験室で 1000 °C に急熱し、1000 °C に 60 秒間保持することによって得られた膨張黒鉛[13]についても同様の測定を行った。

3. 結果と考察

3.1. マイクロウェーブ照射による膨張化

原料である残留黒鉛に電子レンジ中でマイクロウェーブを照射すると、最初、瞬間的に火花を発生するが、それとほぼ同時に黒鉛が膨張し、膨れ上がり、見掛けの体積は 100 倍以上となる。しかし、黒鉛が赤熱することはなく、高温になることはなかった。

マイクロウェーブ照射の場合は、50 mg 以上の原料残留黒鉛を用いることが必要で、これ以下の量では電子レンジのスイッチをオンとしても、膨張化が生じることはなかった。これは、マイクロウェーブによる渦電流が生成しないためと思われる。また、原料粉末塊の表面近くがより膨張する傾向が認められた。

生成膨張黒鉛を肉眼で観察すると、膨張した芋虫状粒子の中に、充分膨張していない粒子も少数認められ、膨張が均一に生じていないことが明らかになった。この不均一性は原料塊の表面ではほとんどなく、内部ほど顕著な傾向が認められた。1000 °C への急熱によって作製した膨張黒鉛中にはこのような不均一性は認められなかった。

1000 °C への急熱の場合には、膨張黒鉛は赤熱しており、空気中で行うと、60 秒以上の時間を保持すると黒鉛が酸化される危険がある。これに対して、マイクロウェーブ照射による場合は、赤熱するほどの高温になることは無く、酸化の危険性は非常に低いと云える。

3.2. マイクロウェーブ照射膨張黒鉛の細孔構造

20 および 60 秒間のマイクロウェーブ照射によって生成した芋虫状粒子を採取して、その割断面の解析を行った。細孔断面の面積、長軸および短軸の長さをヒストグラムとして、それぞれ Fig. 3a) および b) として示し、平均値を Table 1 としてまとめた。なお、それぞれの細孔パラメータは非常に広い範囲に変動するので、比較を容易にするため、パラメータの大きな値の部分の別のヒストグラムとし、その積算値を小さな値の部分のヒストグラムの右端に示した。また、ヒストグラムの縦軸は、それぞれのパラメータ値を持つ細孔の個数を表しているが、測定した細孔総数は試料によって異なっているので、試料同士を比較する際には、縦軸の数値そのものではなく、ヒストグラム全体の形状を比較することとなる。

Table 1 Average values of parameters of pores inside the worm-like particles for exfoliated graphite prepared under microwave irradiation with 20 and 60 s holding and that by rapid heating to 1000 °C with 60 s holding.

| Exfoliation process | Microwave irradiation | | Rapid heating to 1000 °C for 60 s | |
|-------------------------------------|------------------------------|-------|-----------------------------------|------|
| | 20 s | 60 s | | |
| Volatilized mass at 1000 °C (mass%) | 12 | | 32 | |
| Average pore parameters | Area (μm^2) | 108 | 118 | 147 |
| | Major axis (μm) | 18.8 | 18.6 | 19.0 |
| | Minor axis (μm) | 7.0 | 7.4 | 7.3 |
| | Aspect ratio | 0.40 | 0.42 | 0.48 |
| Number of pores used | | 17603 | 16934 | 4580 |

約 17,000 個の細孔についての平均値を見ると、面積、長軸および短軸の長さは、20 秒照射のものでも 60 秒照射のものでもほぼ同じであり、マイクロウェーブを照射する時間は粒子内の細孔に対してはほとんど影響しないと云える。アスペクト比はほぼ 0.4 であり、原料黒鉛の層面に垂直方向へ膨張し、膨張の方向が短軸を形成している。

ヒストグラムで示した細孔断面の面積および軸長の分布 (Fig. 3a および b) も、マイクロウェーブ照射時間によっては大きく変動せず、その形状はほぼ同一であると云える。しかし、それぞれのパラメータの大きな値の部分 (Fig. 3 中の挿入図) を比較すると、面積では顕著でないが、長軸および短軸の長さでは明らかに、60 秒照射の方が大きな値を持つ細孔の数が増えている。

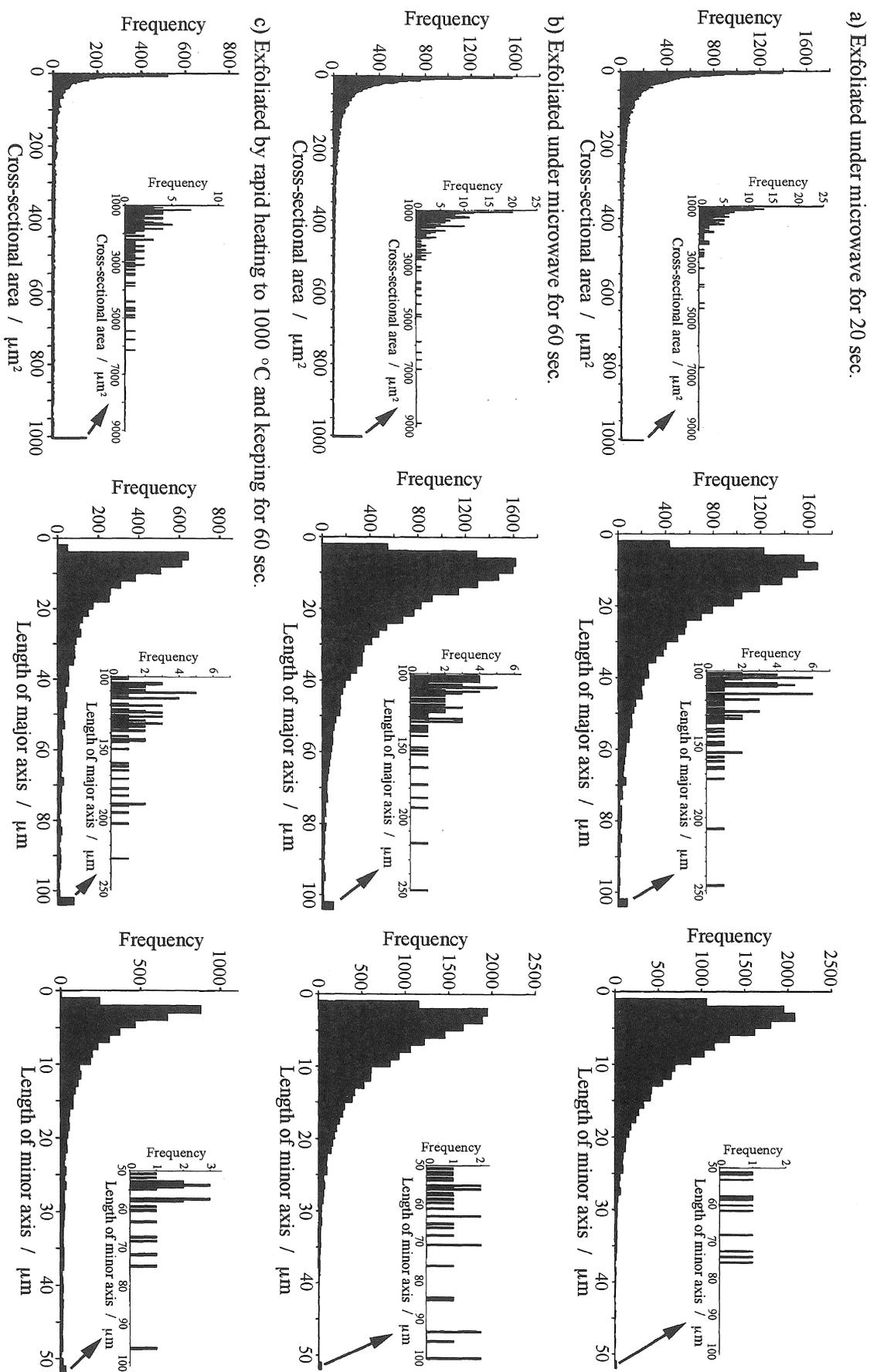


Fig. 3 Histograms for cross-sectional area and lengths of major and minor axes of pores inside the worm-like particles.

細孔分布のヒストグラムは、マイクロウェーブを照射する時間が、生成膨張黒鉛の大きな細孔の生成に対して影響を及ぼしていることを示している。たとえば、重油収着などの用途を考えた場合は、比較的大きな細孔が望ましいことから、マイクロウェーブ照射時間がその性能に影響を及ぼすことが考えられる。

3.3. マイクロウェーブ照射と急熱との比較

マイクロウェーブ照射による膨張黒鉛作製の実用化の可能性を探るために、市販の残留黒鉛から1000℃への急熱によって作製したものと比較を行った。急熱処理による場合には、その温度での保持時間も細孔構造に影響を持ち、60秒程度の保持が望ましいことが知られている[13]ので、ここでも60秒間の保持時間で比較を行った。

1000℃、60秒間保持によって作製した膨張黒鉛の細孔構造パラメータのヒストグラムをFig. 3c)に、それぞれの平均値をTable 1中に示した。

保持時間60秒についてのヒストグラム、Fig. 3b)とc)を比較すると、急熱によって作られた膨張黒鉛(Fig. 3c)の方が細孔パラメータが小さい値に鋭くなっており、大きい値を持つ細孔もマイクロウェーブ照射の場合の方が多いように見える。しかし、平均値で見ると、長軸および短軸の値はほとんど差がなく、面積が急熱の場合の方が幾分大きい。

1000℃へ加熱したときに生じる重量減少率は、残留化合物中に残存し、ホスト黒鉛の膨張を引き起こすのに有効なインターカレート量の目安と考えられている。その値を2つの原料で比較すると、急熱処理に使われた残留化合物の方が3倍近く大きい。このことは、残存インターカレート量が多いことが、必ずしも大きく膨張することに繋がらないこと示しており、必要最小限のインターカレート量があることが分かる。

4. おわりに

マイクロウェーブ照射によって膨張黒鉛を作製することが可能であり、生成した芋虫状粒子中の細孔構造は、急熱によって作製したものとほぼ同一であった。

マイクロウェーブ照射は、室温で行うことが可能であり、赤熱するほどの高温になることがないため、空気中でも酸化される危険性が低いと云える。マイクロウェーブ照射による膨張化においても、急熱の場合と同じように60秒程度の保持をすることが望ましい。しかし、膨張が原料の塊の表面で選択的に起こる傾向があることは注意を要する。

膨張黒鉛の製造にマイクロウェーブ照射を利用することは、装置が簡便であること、高温を必要としない(すなわち、高温炉を必要としない)こと、エネルギー消費を少ないことなどの利点がある。しかし、膨張が塊の表面付近で起こり易く、膨張に不均一性が生じる可能性があるなどの問題点も指摘しなければならない。したがって、大量の膨張黒鉛を製造するためには、例えば、原料黒鉛をある程度薄い層にして、連続的にマイクロウェーブが照射されている場所を通過させることが有効と考えられる。

謝辞

本研究は、文部科学省私学助成事業・学術フロンティア事業「21世紀を支える材料の開発一環境、エネルギー、情報に資する材料開発に関する基礎研究」の一環として行われたものである。記して謝意を表す。

引用文献

1. D. D. L. Chung, *J Mater Sci*, **22** (1987) 4190-8.
2. G. Furdin, *Fuel* **77** (1998) 475-85.
3. M. Inagaki, F. Y. Kang, and M. Toyoda, *Phys Chem Carbon*, Vol. 29, Radovic L Ed, Dekker, p. 1-69(2004).
4. M. Toyoda and M. Inagaki, *Carbon* **38** (2000) 199-210.
5. 稲垣道夫, 豊田昌宏, 岩下哲雄, 西陽子, 金野英隆, 藤田淳, 木原, *炭素*, **2002** (2002) 16-25.
6. W.E. Shen, S.Z. Wen, N.Z. Cao, L. Zheng, W. Zhou, Y.G. Liu and J.L. Gu, *Carbon*, **37** (1999) 351-8.
7. F. Kang, Y.P. Zheng, H. Zao, H.N. Wang, L.N. Wang, W. Shen and M. Inagaki, *New Carbon Materials*, **18** (2003) 161-73.
8. M. Inagaki and T. Suwa, *Carbon*, **39** (2001) 915-20.
9. F. Kang, Y.P. Zheng, H.N. Wang, Y. Nishi and M. Inagaki, *Carbon*, **40** (2002) 1575-81.
10. Y.P. Zheng, N.H. Wang, F.Y. Kang, L.N. Wang and M. Inagaki, *Carbon* (in press).
11. B. Tryba, R.J. Kalenczuk, F.Y. Kang, M. Inagaki and A. W. Morawski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **340** (2000) 113-9.
12. M. Inagaki, R. Tashiro, Y. Washino and M. Toyoda, *J. Phys. Chem. Solids*, **65** (2004) 133-7.
13. M. Inagaki, N. Saji, Y.P. Zheng, F. Kang and M. Toyoda, *炭素*, **2004** (2004) 258-64.
14. O.Y. Kwon, S.W. Choi, K.W. Park and Y.B. Kwon, *J. Ind. Eng. Chem.*, **9** (2003) 743-47.
15. B. Tryba, A.W. Morawski and M. Inagaki, *Carbon* (in press).
16. M. Inagaki, N. Kobayashi and B. Tryba, *炭素*, **2004** (2004) 249-51.

(受理 2005年5月2日)