

研究種目：基盤研究 (B)
研究期間：2007 ~ 2009
課題番号：19360319
研究課題名 (和文) アスベスト代替に伴う膨張黒鉛の需要増大に伴う対応と環境に優しい製造技術の開発
研究課題名 (英文) Correspondence and development of environment-friendly manufacturing technology with the rising demand of exfoliated graphite with the asbestos substitution.
研究代表者 豊田 昌宏 (TOYODA MASAHIRO) 大分大学 工学部 教授 研究者番号：00290742

研究成果の概要(和文)：これまで膨張黒鉛製造に使用されていなかった粒径が50及び30 µmの試料においては、電気化学処理時の印加チャージ量を増加させることにより、全ての粒子を膨張させることが可能となった。また、3 µmの微粒子黒鉛においては、黒鉛をシート状に成形することで、シート表面で膨張化が認められ、膨張化に至ることが明らかとなった。真空ラインを用いた合成によってアンモニアの三元系黒鉛層間化合物合成を可能とした。この手法により、平均粒径 15 µm の天然黒鉛フレークで黒鉛層間化合物形成が認められ、これを急速加熱処理することで膨張化に至った黒鉛粒子が認められた。この時、合成のために凝縮したアンモニアの回収については、過剰に用いた分は、100%可能とした。

研究成果の概要(英文)：In particles less than 50 µm which have not been used for fabrication of the exfoliated graphite in manufacturing, there particles could be exfoliated by increasing of applied charge through electrochemical treatment. In fine particle such as 3µm, it could be recognizing to be exfoliated on sheet surface, when its particle formed sheet like morphology. It was clarified that the exfoliation was possible even in the fine particle. Synthesis of the ternary graphite intercalation compounds with NH₃ was carried out by the schlenk line. Formation of its graphite intercalation compounds was recognized in natural graphite flake of the average particle size of 15 µm. Those particles could be exfoliated through rapid heat-treatment. The recovery of the NH₃, that was condensed for the synthesis become possible 100 % in excessive NH₃ used.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	8,100,000	2,430,000	10,530,000
2008年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2009年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
年度			
総計	15,800,000	4,740,000	20,540,000

研究分野, 無機材料, 炭素材料, 電気化学,
 科研費の分科・細目: 材料工学, 構造・構造機能材料
 キーワード: 膨張黒鉛, 黒鉛層間化合物, 微粒子黒鉛フレーク, アスベスト代替え, インターカレーション, 三元系層間化合物, 電気化学処理, 酸化黒鉛,

1. 研究開始当初の背景

平成17年6月以降に民間企業の従業員およびその周辺住民から、アスベストによる健康被害が公表され、深刻な被害が次々と明らかになり、社会的関心が高まり、現在使用されているアスベスト製品を早期に非アスベスト製品へ代替することが求められた。その建築用資材の代替品の一つとして大量の膨張黒鉛が使用される可能性が出てきた。この膨張黒鉛は、天然黒鉛原料を輸入して、その黒鉛層間に硫酸を挿入(インターカレーション)した後、1000℃付近で急熱することによってそれを分解させ、それに伴って黒鉛層間が大きく膨らむ(膨張する)ことを利用して製造されている。得られた膨張黒鉛は、ロール成形によってシート状とし、それを各種の大きさに打ち出すことによって、またメタルシートあるいは樹脂との複合材として、各種機械、装置のシール及びパッキング材として使用されている。しかし、前述の問題により、膨張黒鉛が大量に消費されると予想され、以下の点を解決することが、将来に向けて非常に重要となってくると考えられた。

1) 膨張黒鉛の製造(膨張化)には、天然黒鉛原料を使用するが、膨張シート化は、通常100から200 μm の大きな粒子に限定され、また、実際に膨張化できる粒子はおおよそ50から80 μm 以上の粒子にて可能で、それ以下の粒子は、現状では膨張化できないとされていた。そこでそれら50 μm 以下の微粒子での膨張化を可能にして、天然黒鉛原料資源に乏しい日本での輸入量の増加を抑制し、そして、原料コストの増加を押さえる必要がある。

2) 現状の製造方法では、層間化合物形成の際に酸溶液を使用するため、膨張化処理の際に大量の SO_x を発生している。今後、膨張黒鉛の使用が増加していった場合には、これまで以上の SO_x の発生、言い換えれば環境汚染の危険

性が大きくなる。環境負荷を少なくする手法の開発が望まれており、本研究では、Naと NH_3 を用いた三元系層間化合物(Na- NH_3 -GIC)を経由してアンモニアを回収できる環境負荷の少ない製造プロセスについて検討を行う。

2. 研究の目的

以下の2項目を主たる目的とした。

1) 幅広い範囲の原料を使って膨張黒鉛を製造するためのプロセスを開発する。

具体的には、輸入されている黒鉛フレークのうち、50 μm 以下のこれまで膨張化が不可能とされた粒子径の黒鉛フレークを用いて層間化合物の合成を、酸電解質中で電気化学処理とそれに続く熱処理により、膨張黒鉛の合成が可能であるか検討を行う。

2) 膨張黒鉛製造のための新しいインターカレートを開発し、環境に優しいプロセスを開発する。

具体的には、Na- NH_3 -C系化合物の合成とその膨張化を行う。アルカリ金属として「Na:ナトリウム」は、広い範囲の炭素材料にインターカレーションすることが可能であり、それによって生成した空間に各種の分子が付加的にインターカレーションすることができる。従って、このような三元系インターカレーション化合物を急熱することによってガス分子を分解・蒸発させ、膨張化させる検討を行う。

3. 研究の方法

電気化学処理による層間化合物、黒鉛酸の形成とその膨張化

1) 微小黒鉛フレークの膨張化に関する研究

50, 30, 20, 15および3 μm の黒鉛フレークを選択し、作用極に固定した。具体的には、微粒子黒鉛フレークのまま、白金電極プレート間に挟み込む、あるいは微粒子黒鉛にバインダーとし

てPVdF, 溶媒にメチルピロリドンを選択し, シート状に形成した後, 白金板に挟み込み, そのシート状に形成した電極をPtメッシュに挟み, テフロンテープで固定した.

固定後は, 電気化学処理時の, 濃度依存性, 電流密度依存性について検討を行った.

2) Na-N₂-黒鉛三元系化合物を用いたリサイクル性のある膨張化技術

合成には, 黒鉛試料として, 粒径の異なるフレーク状黒鉛を用いた. ガラス製反応管の中に金属ナトリウムと黒鉛をセットして真空排気した後, 反応管を 194 K に保持し, アンモニア蒸気を導入・凝縮させた状態で反応させた. 数時間放置した後, 2日ほどかけてゆっくりと室温に戻して過剰のアンモニアを除去した. 合成した後, 反応生成物を空気中にとりだし, グラフオイル製容器にセットして約 800 の電気炉中に投入して膨張化させた.

インターカレート回収の施策の検討

アルカリ金属として選択したナトリウムは, 生成した空間に各種の有機分子が付加的にインターカレーションすることができる. このような三元系インターカレーション化合物を急熱することによってガス分子を分解・蒸発させ, 膨張化させた. この合成過程とその膨張化挙動の検討を行った. 尚, この際にインターカレートされたアンモニアの回収については, 膨張の際に蒸気として排出されることから, 冷却トラップを使用して回収した. 回収のシステム概略を Fig.1 に示した.

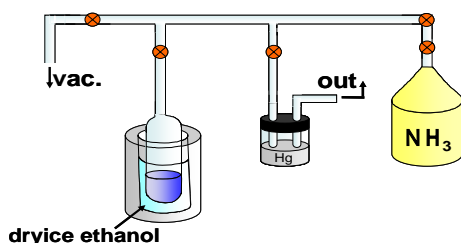


Fig. 1 アンモニア回収システム概略図

4. 研究成果

粉末状態の黒鉛に電気化学処理を施した. 電気化学処理に伴う構造変化を XRD により確認したところ, 出発原料では確認されなかった新たなピークが $2\theta = 9^\circ$ 付近に認められ, それが酸化黒鉛に相当するピークであることから酸化黒鉛の合成が確認された. しかしながら, この試料に急速加熱処理を施したところ, 従来の膨張形態を示す黒鉛粒子が観察された一方で, いくつかの粒子で膨張化には至っていないことが確認された. これは, 酸化黒鉛が形成された粒子では膨張化に至ったものの, 酸化黒鉛が形成されなかった粒子では, 膨張に至らなかったためと考えられた.

そこで粒径が微小化するに伴い, 個々の粒子全てに対して電気化学処理(陽極酸化)が行えるようにシート形状とした. この試料の電気化学処理に伴う構造変化を XRD により確認したところ, 酸化黒鉛に相当するピークが認められ, その合成が確認された. この試料に急速加熱処理を施したところ, Fig.1 に示すような膨張黒鉛の典型的なハニカム構造を有する粒子が観察された. しかしながら, この膨張化が確認されたのは, 電気化学処理時に白金板と接触していたシート表面のみであり, 裏面の白金メッシュと接触していた面では膨張化は確認されなかった. 事実, 電気化学処理後の試料表面を削り, 削りとした残りの部分を XRD にて構造変化を確認したところ, この面では酸化黒鉛に相当するピークが認められず, またこの試料を急速加熱処理しても膨張化は確認されなかった. この結果より, 電解酸化はシート表面でのみ起こり, 粒子間の導電性, 電気抵抗の問題もあり, すべてが均一に陽極酸化できるものではないと考えられた. 従って, シート全体すなわち, シート内部にまで充分に通電されず, 電解酸化を起こすために必要な電解条件には達していなかったこと, 電解酸化を起こす為の硝酸が内部まで浸透できずに, 酸

化黒鉛を合成することができなかつたことが考えられた。しかしながら、電気化学処理は微粒子黒鉛を膨張化させる為には有効な方法であり、粒径 $3\ \mu\text{m}$ の粒子の場合においても、膨張化が可能であることを明らかとした。

しかしながら、必ずしも全ての粒子が膨張化に至るわけではなく、粒径が小さくなればなるほど、膨張化に至った粒子は少なくなったことから、膨張化のために必要な印加チャージ量の臨界値を求め、さらに、黒鉛の結晶子サイズなどの黒鉛の性状が膨張化に及ぼす影響を検討した。

粒径 $50\ \mu\text{m}$ では、印加チャージ量を $2400\ \text{C}$ まで大きくすると $2\theta = 12^\circ$ 付近にのみ酸化黒鉛のピークが認められ、全粒子が膨張化に至った。粒径 15 及び $10\ \mu\text{m}$ では、印加チャージ量を $3600\ \text{C}$ まで大きくすると $2\theta = 9^\circ, 12^\circ, 17^\circ$ にピークが認められ、さらに $2\theta = 9^\circ$ 及び 12° のピークは明確に 2 つに分離していることが確認された。粒径 $3\ \mu\text{m}$ の試料では、印加チャージ量を $4800\ \text{C}$ まで大きくすると酸化黒鉛に相当する回折線が $2\theta = 9^\circ$ 及び 17° に現れることが明らかとなった。これらの結果と膨張化後の形態を対応させると、電解酸化による酸化黒鉛の形成は膨張化に対応しており、XRD パターンの変化と併せて考えると、いくつかの酸化黒鉛形成過程を経て進行

することが示唆された。特に $3\ \mu\text{m}$ の微粒子黒鉛においても膨張化に至ることが明らかとなった。

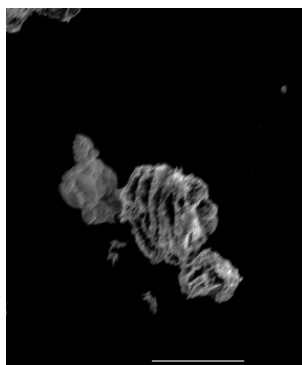


Fig. 2 膨張黒鉛 SEM 画像

Na - NH₃ - 黒鉛三元系化合物を用いたりサイクル性のある膨張化技術について検

討を行った。シュレンクラインを用いた真空系での合成により、ガラス製反応管の中に金属ナトリウムと黒鉛をセットして真空排気した後、反応管を 194K に保持し、アンモニア蒸気を導入・凝縮させた状態で反応させ、数時間放置した後、2日ほどかけてゆっくりと室温に戻して過剰のアンモニアを除去した。本手法により得られた試料の XRD パターンを確認したところ、 $2\theta = 13^\circ$ ($d=0.656\ \text{nm}$)、 $2\theta = 27^\circ$ ($d=0.328\ \text{nm}$)、 $2\theta = 38^\circ$ ($d=0.231\ \text{nm}$) 付近に認められるピークから、ステージ 1 の Na-NH₃-GIC (Graphite Intercalation Compounds: GIC) が合成され、黒鉛層間にインターカレーションが起こったことが示された。この結果から、平均粒径 $15\ \mu\text{m}$ の天然黒鉛粒子において GIC の合成が確認された。得られた GIC を 800°C 、60 秒間急熱処理した後比較すると、積層方向に膨張化していることが確認できたことから、 $15\ \mu\text{m}$ の黒鉛フレークでの膨張化に成功した。また、この真空系において、使用したアンモニアの回収を試みたところ、三元系層間化合物を合成する際に使用したアンモニアの回収が可能であることも明らかにできた。特に三元系層間化合物を合成した際に使用した過剰のアンモニアについては 100% 回収することが可能になった。しかしながら、膨張の際に蒸気として排出されるアンモニアガスの回収については、冷却トラップを使用して回収をおこなっても 100% の回収には至らず、 90% 程度となった。回収率の向上を図るためには、冷却トラップの改善で回収率の向上を図る必要があると考えられた。上記結果が得られたことは、膨張黒鉛製造のための環境に優しい新しい技術と考えて良い。

5. 結言

本研究により以下のことが明らかとなった。

- ・印加チャージ量の増加に伴い、X線回折パターンに出現する酸化黒鉛のピークに違いが認められ、電解酸化による酸化黒鉛の形成はいくつかの段階を経て行われることが示唆された。
- ・粒径が50及び30 μmの試料においては、印加チャージ量の増加により、全ての粒子を膨張させることが可能であることが認められた。
- ・結晶子サイズと膨張化の関係性は認められず、粒径の関与が大きいことが認められた。
- ・黒鉛をシート状に成形することで、シート表面で膨張化が認められ、3 μmの微粒子黒鉛においても膨張化に至ることが明らかとなった。
- ・シュレンクラインを用いた合成によってアンモニアの三元系黒鉛層間化合物合成が可能であった。この手法により、平均粒径15 μmの天然黒鉛フレークで黒鉛層間化合物形成が認められ、これを急速加熱処理することで膨張化に至った黒鉛粒子が認められた。
- ・合成のために凝縮したアンモニアの回収は、過剰に用いた分については、100%可能であることが認められた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

A. Takenaka, T. Tsumura, M. Toyoda, Synthesis of ternary intercalation compounds of carbon fibers, (2010) in press.

豊田昌宏 (単著), 電気化学処理手法による炭素材料の微小化と機能材料への応用, 粉体および粉末冶金, 56, (2009) 451-455

豊田昌宏 (単著), 炭素繊維の微小化とその応用, 炭素, 238(2009)92-95.

[学会発表] (計14件)

M. Toyoda, T. Suetsuna, M. Saiki, T. Tsumura, Grain size dependence of exfoliation of graphite particles, 15th International Symposium on Intercalation Compounds, May 11th-15th, Beijing, 2009, R. P. China

M. Toyoda, A. Takenaka, T. Tsumura, Intercalation of lithium to the carbon fiber, 15th International Symposium on Intercalation Compounds, May 11th-15th,

2009, Beijing, R. P. China

M. Toyoda, M. Saiki, M. Era, T. Tsumura, Grain size dependence of exfoliation of graphite particles, The Annual World Conference on Carbon 2009, June 14th-19th, Biarritz, France,

大内康裕, 竹中麻美, 衣本太郎, 津村朋樹, 豊田昌宏, **ピッチ系炭素繊維のインターカレーション挙動の検討**, 日本セラミックス協会2010年年会, March 22th-24th, 2009, 東京農工大, 東京

竹中麻美, 衣本太郎, 津村朋樹, 豊田昌宏, **ピッチ系炭素繊維のインターカレーション挙動の検討**, 日本学術振興会第117委員会, April, 17th, 2009, 東工大, 東京

M. Toyoda, A. Takenaka, Y. Takano, T. Tsumura, Preparation of Ca-intercalation compounds by using various carbon materials as a host materials, Post Conference of Carbon 2008, Kyoto, Japan, (July 19th, 2008)

A. Takenaka, Y. Takano, N. Akuzawa, A. Yoshida, Y. Kaburagi, T. Tsumura, M. Toyoda, Synthesis of Ca-GIC using Various carbon Materials and its superconductivity, 2008 International Conference on Carbon, Nagano, Japan, (July 13th-18th, 2008).

M. Toyoda, A. Takenaka, Y. Takano, F. Tomioka, N. Akuzawa, A. Yoshida, Y. Kaburagi, Synthesis conditions of graphite intercalation compound with Ca in molten Li-Ca alloy and its superconducting characteristics, International Workshop on Superconductivity in Diamond and Related Materials, Tsukuba, Japan, (July 7th-9th, 2008).

竹中麻美, 津村朋樹, 豊田昌宏, 炭素繊維へのインターカレーション, 第35回炭素材料学会年会, 12/3-6, 2008, 筑波大学.

豊田昌宏, 電気化学処理手法による炭素材料の微小化と機能材料への応用, 粉体粉末冶金協会平成20年度秋季大会, 11/7, 2008, 九州大学.

竹中麻美, 津村朋樹, 豊田昌宏, 炭素繊維を用いた三元系黒鉛層間化合物の合成, 第45回化学関連支部合同九州大会, 7/5, 2007, 北九州国際会議場.

A. Takenaka, T. Tsumura, M. Toyoda, Synthesis of Ternary intercalation compounds of carbon fiber, 14th International symposium on intercalation compounds, Seoul, Korea, (June 12th-15th, 2007).

豊田昌宏, 竹中麻美, 津村朋樹, 三元系炭素繊維層間化合物の合成, 2007年日本

化学会西日本大会, 11/10.11, 2007, 岡山大学津島キャンパス.
竹中麻美, 高野義彦, 津村朋樹, 豊田昌宏,
Ca-GICの合成 -Li-Ca液体合金への
HOPGの浸漬によるCa-GICの合成とその
超伝導性-, 第34回炭素材料学会年会,
11/28.29.30, 2007, ビーコンプラザ別府市
国際会議場.

(図書) (計0件)

(産業財産権)
出願状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

(その他)
ホームページ等

6. 研究組織
(1) 研究代表者
豊田 昌宏 (TOYODA MASAHIRO)
大分大学・工学部・教授
研究者番号: 00290742

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし