

膨張化グラファイトの合成

吉元昭二^{*1}、行木啓記^{*1}

Synthesis of Expanded Graphite

Shoji YOSHIMOTO^{*1} and Hirofumi NAMEKI^{*1}

Industrial Technology Division, AITEC^{*1}

グラファイト層間にフラーレンを効率よく取り込むためにグラファイトの各層を均一に拡張した膨張化グラファイトの合成を試みた。その結果、従来の方法と化学処理及び熱処理方法を変えることでほぼ全ての層が均一に拡張された膨張化グラファイトを合成できることが分かった。合成された膨張化グラファイトはおおよそ数百 nm の層間隔を有し、フラーレンを取り込むために十分な間隔であることも確認できた。この合成方法は、従来の方法に比べて熱処理温度が低く、より低温での合成が可能であり、また、得られた膨張化グラファイトは嵩密度が小さく粒子径も微細であった。

1. はじめに

超潤滑システムを可能にする摩擦ゼロフィルムは、自動車等の大型機械からナノマシンまでさまざまなサイズの機械・機器に適用できる可能性があり、摩擦の極めて少ない夢の摩擦ゼロマシンを実現することが期待できる。この摩擦ゼロフィルムは、フラーレン(C₆₀)単層膜をグラファイト層間にインターカレートすることによって作製できることが確認されている¹⁾。

そこで、超潤滑システムを可能にする新規固体潤滑材料の開発を目的に、C₆₀がグラファイト層間に取り込まれた複合化材料の開発を目指した。未処理のグラファイトの層間隔はおおよそ0.34nmであり、直径おおよそ0.7nmのC₆₀をこのグラファイト層間に取り込むためには、グラファイト層にあらかじめ化学処理、熱処理などを施し、C₆₀が挿入可能な層間隔以上に拡張された膨張化グラファイトを合成する必要がある。

本研究では、その化学処理、熱処理方法について検討し、C₆₀を導入するにあたって十分な層間隔を有する膨張化グラファイトの合成を試みた。

2. 実験方法

2.1 試薬および実験装置

グラファイトはアルドリッチ社製のフレーク状のものを用いた。膨張化グラファイトの合成には和光純薬工業製試薬の硫酸、硝酸、硝酸ナトリウムおよび過マンガン酸カリウムを用いた。

X線回折(XRD)は理学電機製粉末X線回折装置RINT2200/PCを用い、また、比表面積測定はマウンテ

ック製 Macsorb HM-1210 により測定した。電子顕微鏡(SEM)観察は日立製 S-3000N で行った。

2.2 膨張化グラファイトの合成方法

以下に示す2つの方法によりグラファイトの層間拡張を行い膨張化グラファイトを合成した。

()グラファイト 2g を硫酸 50ml と硝酸 12.5ml の混合液中で 16 時間攪拌した後蒸留水で洗浄、その後 1050 の電気炉中で 15 秒間熱処理する。

()グラファイト 2g を硫酸 46ml、硝酸ナトリウム 1g、過マンガン酸カリウム 6g の混合溶液中で 24 時間攪拌した後蒸留水で洗浄、その後 400 の電気炉中で 180 秒間熱処理する。

()はグラファイトの層間を拡張する方法(膨張化グラファイトの合成方法)として従来から用いられてきた方法²⁾であるが、本研究では、この方法と新しい()による方法について比較し検討を行った。

3. 実験結果および考察

グラファイトは、平面構造を持つ炭素原子の集合体(グラフェン)が層状に積層された物質である。層の面内では強い共有結合によって炭素原子同士が結びついているが、層と層の間は弱いファンデルワールス力による結合であるため、容易に剥がれる特性がある。グラファイトのSEM写真を図1に示す。図1のSEM写真からグラファイトの板状構造が観察できる。

一般にグラファイトは、その層間に種々の物質が侵入(インターカレーション)した層間化合物を合成することができる。層間に侵入した物質はインターカレントと

^{*1} 工業技術部 材料技術室

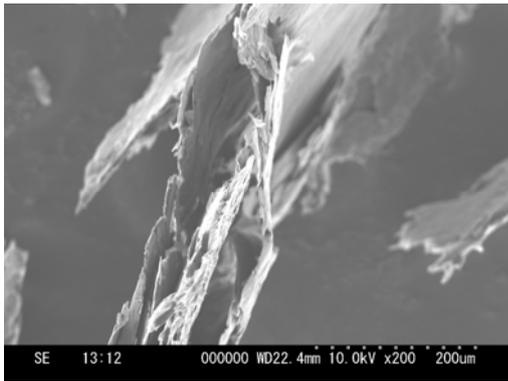


図1 グラファイトの電子顕微鏡写真 倍率：×200

呼ばれ、各種の原子や分子種が侵入した層間化合物でカリウム/グラファイト層間化合物や臭素/グラファイト層間化合物がよく知られている^{3) 4)}。カリウム/グラファイト層間化合物は、グラファイトとカリウムを入れた容器を真空排気後封管し高温にすることで気相のカリウムをグラファイトと接触・反応させて合成する³⁾。また、ハロゲン/グラファイト層間化合物はハロゲンの蒸気や液体中にグラファイトを入れることで合成でき、室温付近で合成可能である⁴⁾。これらアルカリ金属やハロゲン以外にも高分子化合物などの比較的大きな分子もグラファイトの層間に侵入することが報告されている⁵⁾。しかし、高分子化合物のような大きな物質は0.34nmの層間しか持たないグラファイトに直接インターカレートすることは困難である。そこで、グラファイトの層間隔以上の大きさを持つ物質をインターカレートさせる場合には、グラファイトの層間隔を化学処理及び熱処理により拡張させた膨張化グラファイトをあらかじめ合成し、その層間に目的物質をインターカレートさせる方法が一般的に用いられる。本研究でも直径およそ0.7nmの球状分子であるC₆₀をグラファイト層間にインターカレートするためにグラファイトをあらかじめ処理する必要がある。そこで、実験方法に記述した()及び()の方法によりグラファイトを処理した。まず、()の方法により合成した膨張化グラファイトのSEM写真を図2に示す。図1の未処理のグラファイトと比較して明らかに層間が拡張していることが観察される。しかし、合成された膨張化グラファイトはその層間の拡張が不均一であり、また、拡張されていない層がかなり多く残っていることが図2の一連の写真から推測される。

次に、()の方法により合成した膨張化グラファイトのSEM写真を図3に示す。図3(a)および(b)の写真から()の方法により合成された膨張化グラファイトは、()の方法で合成した膨張化グラファイトに比べ層間がほぼ均一に拡張されており、また、図3(c)および(d)

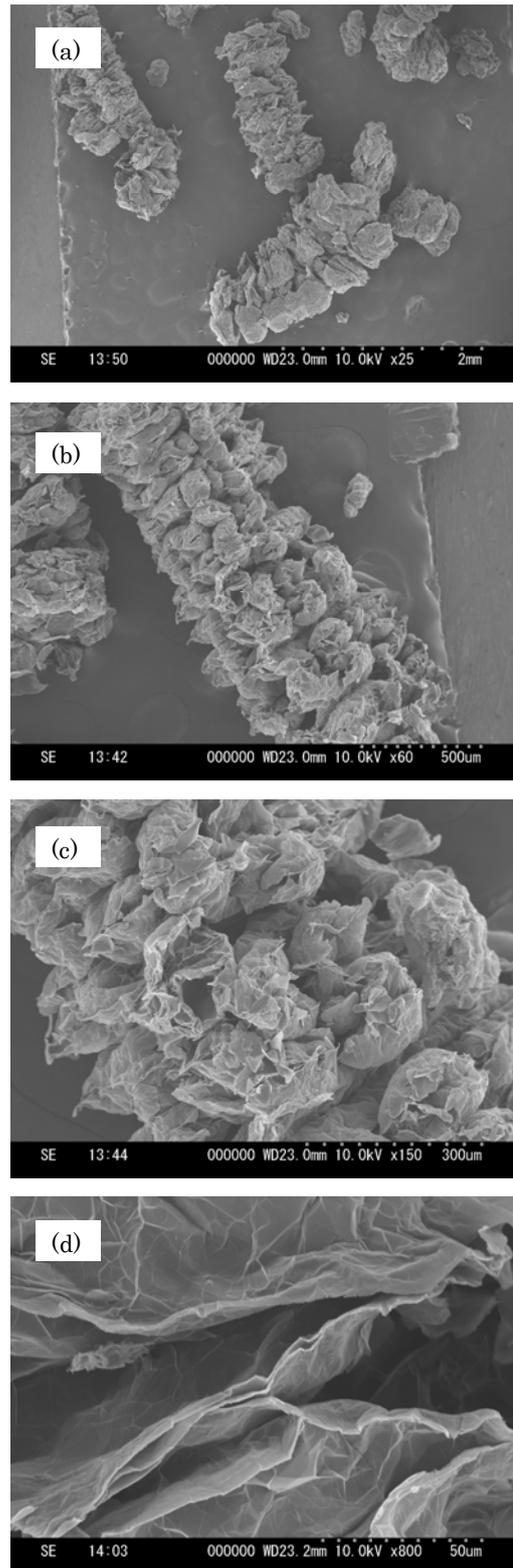


図2 ()の方法により合成した膨張化グラファイトの電子顕微鏡写真 倍率:(a)×25、(b)×60、(c)×150、(d)×800

の写真からほぼ全ての層がおよそ数百nm程度拡張していることが観察される。()の方法により合成された膨張化グラファイトは非常に高密度も小さく微細な粒子の

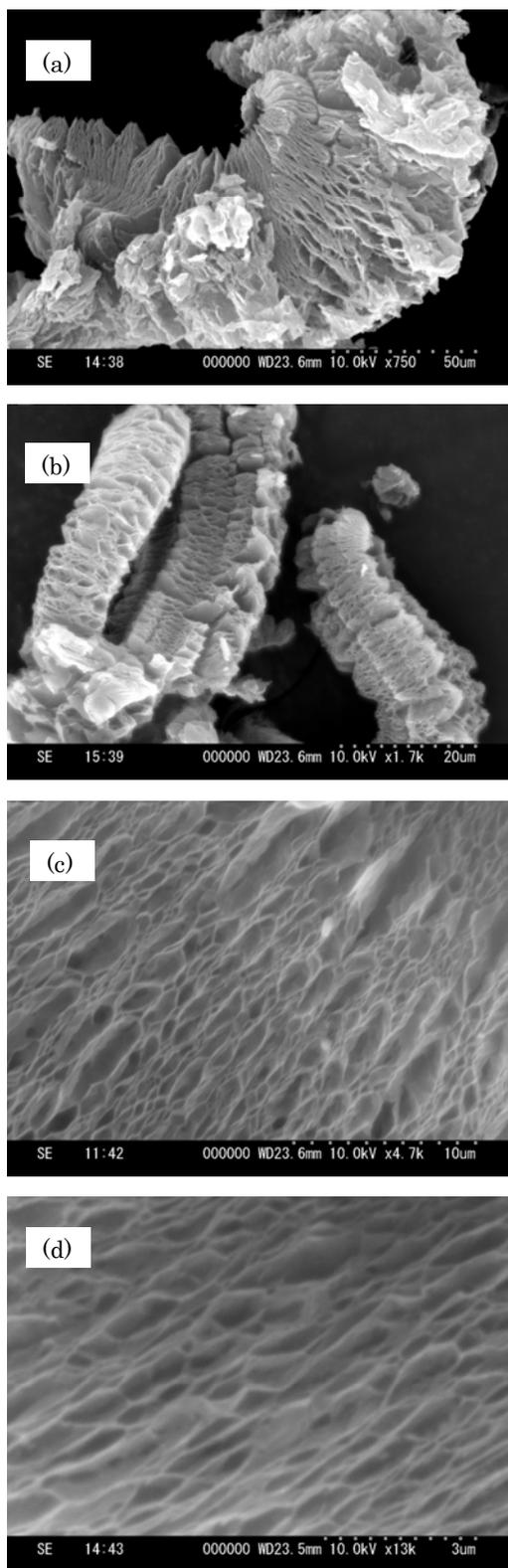


図3 ()の方法により合成した膨張化グラファイトの電子顕微鏡写真 倍率:(a)×750、(b)×1700、(c)×4700、(d)×13000

ものが得られている。このことは、潤滑油やグリースに分散させるときに大きな利点となる。

合成した膨張化グラファイトを粉末X線回折装置によ

り分析した結果を図4に示す。()で合成されたものには元のグラファイトの層間隔を示す $2\theta = 26^\circ$ 付近のピークが明確に観測されるが、()より合成されたものはこのピークが観測されなかった。このことは、()の方法により合成された膨張化グラファイト中にはグラファイト構造は存在せず、全ての層が拡張されていることが推測される。

比表面積を測定した結果、()の膨張化グラファイトがおよそ $10.6\text{m}^2/\text{g}$ 、()の膨張化グラファイトはおよそ $330.4\text{m}^2/\text{g}$ で、()により合成された膨張化グラファイトは従来の方法による膨張化グラファイトより30倍以上比表面積が大きいことが確認された。このことから、()により合成された膨張化グラファイトはグラファイトの各層が拡張されていることが推測される。

()及び()の方法による合成プロセスの予想概略図を図5に示す。()の方法では、全ての層が拡張されず合成した膨張化グラファイトにはグラファイト層がかなり多く残っているが、()により合成された膨張化グラファイトは、全ての層が拡張した形態となっていることが推測される。これは()の方法では化学処理過程で多くのグラファイト層は反応せず元の状態のまま残ったため、熱処理過程でもその部分においては拡張されなかったものと考えられる。一方、()の方法では化学処理過程で全てのグラファイト層が反応しているため、その後の熱処理においてグラファイトのほぼ全ての層が均一に拡張されたものと推測される。

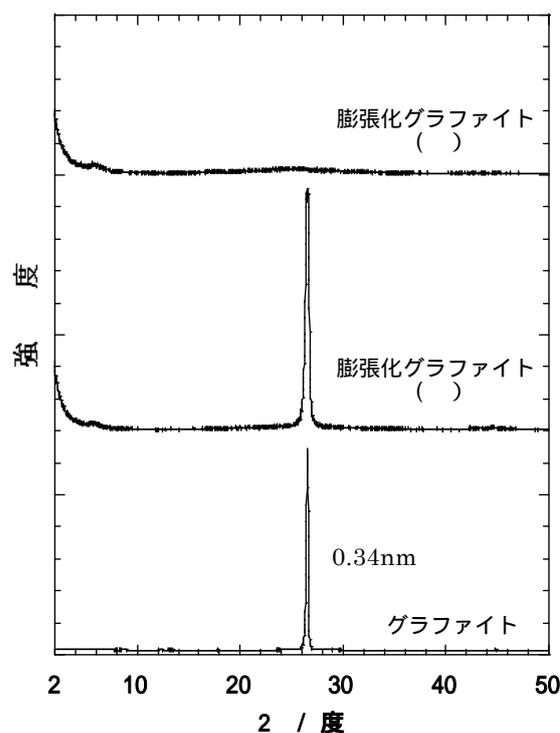


図4 粉末X線回折パターン

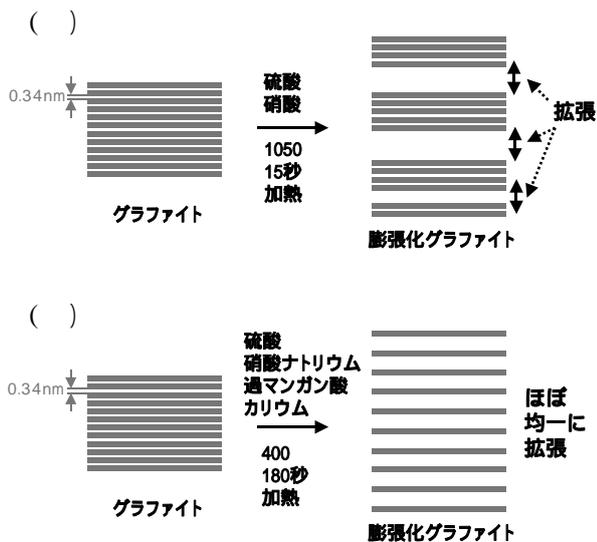


図5 膨張化グラファイトの予想合成プロセス

4. 結び

本研究では、 C_{60} を効率よくグラファイト層間に取り込むために出発原料であるグラファイトの層間を拡張した膨張化グラファイトの合成について検討した。電子顕微鏡観察、X線回折及び比表面積測定の結果から、従来

の方法ではグラファイトの全ての層を均一に拡張することができなかったが、化学処理方法を変えることにより出発原料であるグラファイトの各層をほぼ全て均一に拡張させることが可能であることが分かった。また、その層間もおよそ数百 nm 程度であることが確認され、 C_{60} を取り込むために十分な間隔を有していることも分かった。

本研究で得られた膨張化グラファイトを用いて、今後 C_{60} を層間に挿入し新規な固体潤滑材料を開発していく予定である。

文献

- 1) K. Miura, D. Tsuda, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **3**, 21 (2005)
- 2) 石川敏功, 長沖通: 新炭素工業, P118(1980), 近代編集社
- 3) 渡辺信淳: グラファイト層間化合物, P140(1986), 近代編集社
- 4) 渡辺信淳: グラファイト層間化合物, P226(1986), 近代編集社
- 5) A. Yasmin, J.-J. Luo, I. M. Danie, *Compos. Sci Technol.*, **66**, 1179 (2006)