



Title	膨張黒鉛を用いた鉄微粒子分散黒鉛材料の作製とその磁性
Author(s)	金野, 英隆; 高橋, 幸裕; 幅崎, 浩樹
Citation	炭素, 2004(214), 191-193 https://doi.org/10.7209/tanso.2004.191
Issue Date	2004-09-01
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/72922
Rights	著作権は炭素材料学会にある。利用は著作権の範囲内に限られる
Type	article
File Information	tanso214-191.pdf



[Instructions for use](#)

膨張黒鉛を用いた鉄微粒子分散黒鉛材料の作製とその磁性

Formation of iron dispersed graphite composites utilizing exfoliated graphite and their magnetic properties

金野英隆^{*}, 高橋幸裕, 幅崎浩樹

Hidetaka Konno^{*}, Yukihiro Takahashi and Hiroki Habazaki

An organic solution of tris(acetylacetonato)iron(III) was impregnated by sorption into exfoliated graphite and dried at 180 °C in air. By 1 h treatment of this precursor at 900 ~ 1200 °C in Ar (heating rate to each temperature : 400 K h⁻¹), iron/graphite composites containing 33 mass% Fe were obtained. In these composites fine α -Fe particles of several tens to hundreds nanometers were uniformly dispersed, though the surface of some particles may be oxidized by exposure to air. For the 1000 °C product, magnetization assigned for iron was 154 emu g⁻¹, and the coercive force, H_c , 420 Oe.

KEYWORDS : Exfoliated graphite, Carbon-iron composites, Highly dispersed iron particles, Heat treatment, Magnetic properties

1. 緒言

金属微粒子を分散した炭素複合材料は、触媒、電磁波吸収体、磁気シールド、電極材料などへの応用が考えられ、さまざまな作製方法が提案されている¹⁾。われわれも、キレート樹脂を用いてニッケル²⁾、コバルト³⁾などの金属微粒子が分散した球状炭素材料の合成を行ってきた。金属がサブミクロンあるいはナノメートルスケールで分散した材料が望まれるが、一般に、金属含有量が多くなると金属粒子の凝集が起き、微粒子化と高濃度化を両立させるのは容易ではない。われわれは、膨張黒鉛（以下EGと略す）が自重の数十倍という多量の油成分を収着する性質を利用して、金属/黒鉛およびセラミックス/黒鉛複合材料を作製する方法を研究している^{4), 5)}。そのなかで、30mass%以上の鉄微粒子がサブミクロン級でよく分散した黒鉛複合材料を作製できることを見出した。

EGはさまざまな油成分を多量に収着するので、金属イオンを含む適当な化合物を有機溶媒に溶解し、これを収着したEGを適切な方法で熱安定化して、その後不活性雰囲気中で熱処理すれば炭素との複合材料が得られる。原料および熱安定化の条件が、得られる複合材料の組成や構造を支配することは当然であるが、熱処理の際に気化・消失しない前駆体を得られるような原料および熱安定化の条件を第一に考慮しなければならない。鉄/黒鉛複合材料の場合、乳酸鉄(II)、Fe(III)オキシ錯体、フェロセンなどにより予備実験を行ったが、溶媒に十分溶けない、熱安定化が難しい、金属に還元されないなどのさまざまな問題が生じた。

特に、Fe(III)オキシ錯体の場合は、アルゴン気流中、1000 °C、1h処理でマグネタイト/黒鉛複合材料が得られたが、処理時間を5hまで延長または温度を1200 °Cまで上昇しても金属Feにはならなかった。そこで、アセチルアセトン錯体を用いたところ、好結果が得られたので報告する。

2. 実験

EGは高密度6.0kgm⁻³、比表面積62m²g⁻¹（公称平均径130 μ m）の市販のものを用いた。市販のtris(acetylacetonato)iron(III)（Fe(III)-AAと略す）5.01gを50cm³のトルエンに加えて攪拌、溶解し、0.98gのEGを加えてドラフトの空気流通下で一晩放置したのち、大気中180 °Cで45min乾燥して前駆体とした。これを、超高純度Ar気流（60cm³min⁻¹）中、400K h⁻¹で500 ~ 1200 °Cの一定温度まで昇温して1h保持したのち炉冷した。本実験では濃度を高めるため溶媒としてトルエンを用いたが、より有害でない溶媒（例えばアルコール類）の検討が必要である。

前駆体の熱分解挙動を熱分析（TG-DTA、セイコーインスツルメントTG/DTA6300、昇温速度400K h⁻¹、Ar気流中）によって調べた。生成物中の鉄含有量は、酸素気流中で1000 °Cまで昇温して残さのFe₂O₃質量から換算して求めた。生成物は、X線回折（XRD、理学電機RAD-X RINT2000、モノクロ検出器、Cu K α 線）、走査電子顕微鏡（SEM、日本電子JSM-6300F、加速電圧2kV）、波長分散X線分析（WDX、日本電子JSM-5410 + Oxford WDX-400、加速電圧15kV）、振動試料型磁力計（VSM、理研電子BHV-50、最高磁場15kOe）によりその構造・形態・磁気特性などを調べた。

^{*} Corresponding Author, E-mail: ko@eng.hokudai.ac.jp
北海道大学大学院工学研究科：〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目
Graduate School of Engineering, Hokkaido University : Sapporo 060-8628, Japan

（平成16年2月10日受理、平成16年7月14日採択）

3. 結果と考察

前駆体の熱分析の結果をFig.1に示す。この前駆体は、Fe(III)-AAの融点(182~185℃⁶⁾付近から徐々に分解し、580℃付近で吸熱反応による2段階目の熱分解を起こしたのちはあまり大きな質量変化を示さない。1000℃の収率は53.1mass%である。2段階目付近の挙動と反応温度はFe₃O₄の熱分解挙動とよく似ており、以下に示すXRDの結果とも対応する。EGのみの場合、純酸素中でも、500℃付近からわずかに質量減が始まるものの実質的な燃焼は700℃付近で起きるので、AAからの酸素によって燃焼する可能性は低く、この前駆体中のEGは600℃付近までの質量減にはほとんど関係ないと考えられる。

生成物のXRDパターンをFig.2に示す。500℃ではEGに由来する回折ピーク以外はすべてFe₃O₄(マグネタイト)に指数付けできる。したがって、Fig.1のこの温度までの質量減は、前駆体中の有機物の分解による。α-Feの回折ピークは700℃から明確に現れ、処理温度の上昇とともに強度が少しずつ増加していく。Fe₃O₄のピーク強度は処理温度の上昇とともに減少し1000℃で最も弱くなるが、それ以上の温度ではまた強度が増している。しかし、強度の増加には一定の温度依存性がなく、還元剤である炭素が共存しているので不自然な結果である。ポリ塩化ビニル粉末とFe₃O₄粉末を重量比で1:1に混合したものを1000℃で1h熱処理した場合にはFe₃O₄はすべて金属鉄に還元された⁷⁾。また、ポリビニルアルコール⁸⁾やポリビニルピロリドン⁹⁾のように酸素を含むポリマーの場合でもFe₃Cの生成はあっても酸化物はすべて消失した。したがって、Fig.2 1000℃~1200℃のFe₃O₄のピークは、試料を取り出した後に酸化されたためである可能性がある。その原因については後で述べる。なお、Fig.2中900℃以上の回折パターンにみられる帰属の記入されていない微弱なピークはすべてFe₃Cである。

1000℃以上での1h熱処理による生成物中の全鉄含有量は33mass%であった。前駆体を純酸素中で1000℃まで昇温すると、700℃以上で残さが24.5mass%と一定になり、鉄含有量は17.1mass%と求められた。この分析値は、熱分析の際のFe(III)-AA錯体もしくはその分解生成物の昇華によるロス分が誤差とな

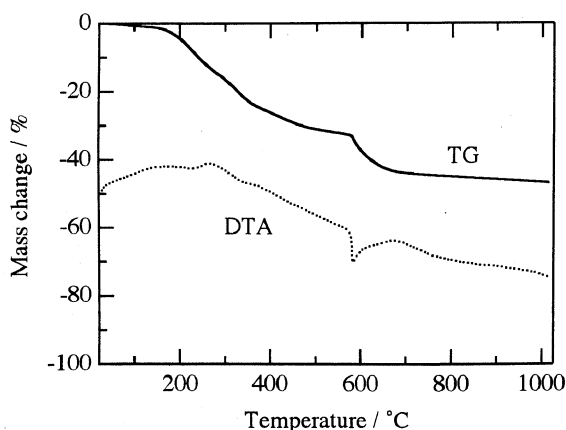


Fig.1 TG-DTA analysis of the precursor in an Ar atmosphere at 400 K h⁻¹.

るので厳密な値ではないが、収率が50%前後であることを考慮すると、生成物中の鉄含有量とよく一致する。溶媒を除く前駆体調製時のFe(III)-AA(純度100%と仮定)とEGの総量基準での鉄含有量は13.2mass%である。酸化物として残っている鉄はわずかとみなされるので(Fig.2)、前駆体中の鉄含有量は高すぎることになり、前駆体調製時にすでにFe(III)-AA錯体の一部が分解していることを示唆している。

1000℃生成物の外観とその表面における鉄の分布をWDXで測定した結果をPhoto 1に示す。EGの特徴であるペロース状の形態が残っており、鉄はEG上に均一に分布していることがわかる。倍率を徐々に上げていっても、どこかに鉄が集中して存在す

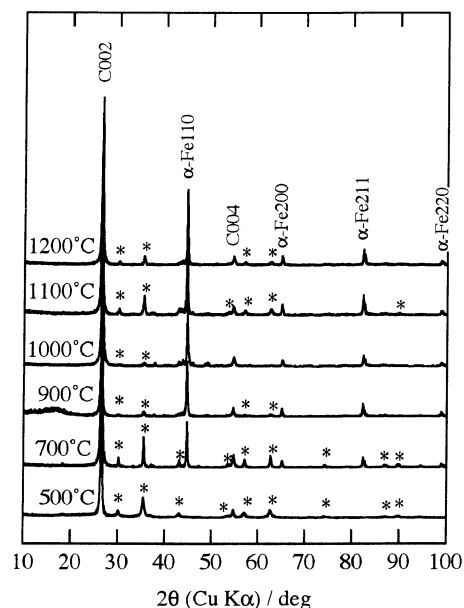


Fig.2 XRD patterns of the product by 1 h treatment. Peaks at 2θ with * are Fe₃O₄ and peaks without notation are Fe₃C.

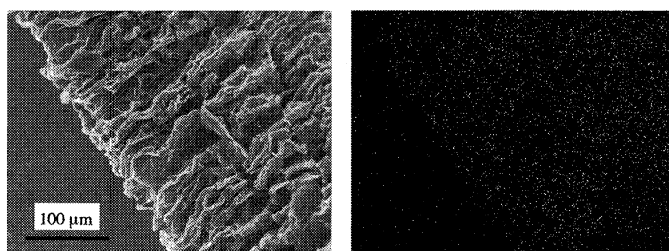


Photo 1 A low magnification SEM image of 1000℃ product (left) and Fe distribution on it measured by WDX (right).

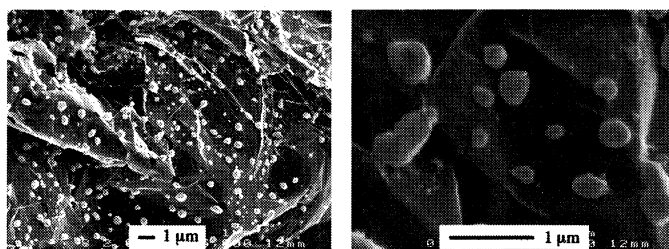


Photo 2 SEM images of 1000℃ product at different magnifications.

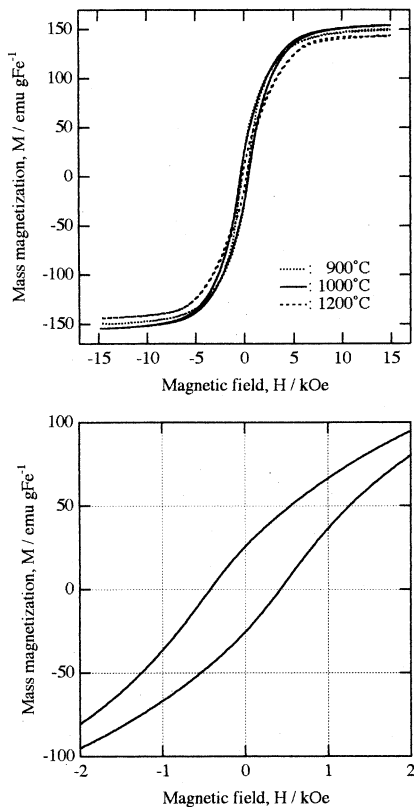


Fig.3 Magnetization curves of the 900 ~ 1200 °C products at room temperature (top) and the curve for 1000 °C product magnified around zero magnetic field (bottom).

の様子は見られなかった。粒子が明瞭に見える程度まで拡大したSEM写真をPhoto 2に示す。微粒子が凝集することなくほぼ均一にEGを構成する黒鉛層上に分散しているのが見える。EGの表面と元々は間隙であったと考えられる部分とで、分散状態の違いは見られなかった。Photo 2からこれらの粒子サイズは数十～数百nmであることがわかる。この程度のサイズになると、金属鉄は大気中で安定ではなく、表面が容易に酸化されてしまう。これが、Fig.2 1000 °C ~ 1200 °CにFe₃O₄の回折ピークが現れた原因であろうと考えられる。

このような微粒子状の分散形態は、EGにシリコンを収着して大気中で加熱硬化したのち、アルゴン中、1300 ~ 1400 °Cで熱処理した場合と非常によく似ている¹⁰⁾。熱硬化によってシリコンはサブミクロン程度の薄膜状になり、EG表面を均一に被覆するとともに微粒子化する。Fe(III)-AAの場合も収着の際には完全に液状になっているので、溶媒とともにEGの黒鉛層を均一に覆い、同様な過程を経て微粒子化するものと考えられる。粒子状の形態は500 °Cですでに観察されるので、この変化は初めの緩やかな質量変化の段階(Fig.1)で起きている。この段階で生成するFe₃O₄を含む微粒子がさらに高温で熱分解することによってPhoto 2のような金属微粒子が生成するのであろう。

VSMを用いて室温で測定した試料の磁化曲線(試料中の全鉄質量基準)をFig.3に示す。いずれの処理温度の生成物にも磁気ヒステリシスが現れるが、飽和磁化 M_s および保磁力 H_c が最も大き

かった1000 °C生成物のゼロ磁場近傍を拡大して示してある。全鉄質量基準で、1000 °C生成物では $M_s = 154 \text{ emu g}^{-1}$ 、 $H_c = 420 \text{ Oe}$ となった。この M_s の値は室温における $\alpha\text{-Fe}$ の 217.6 emu g^{-1} に比べるとかなり小さく、鉄含有量の分析誤差では説明できない。また、Fig.3には炭素の反磁性の影響²⁾もほとんどみられない。したがって、XRDにはそれほど強く現れてはいないが表面に生成したFe₃O₄($M_s = 91.2 \text{ emu g}^{-1}$)とFe₃C($M_s = 128 \text{ emu g}^{-1}$)の影響がかなりあるものと考えられる。特に、Fe₃O₄は少量でも全体の磁化率に大きく影響する。現在のところ、総量以外の各鉄成分の定量的記述はできない。微粒子状とはいってもPhoto 2のようなサイズの粒子表面がほかの成分で覆われているような試料では、XPSなどの表面分析による化学状態分析の定量性はほとんど期待できない。2種類しかなければ、質量磁化率からある程度の推定が可能であるが、少なくとも3成分あるためこれも不可能である。

粒子径と保磁力の関係がいろいろな強磁性体について調べられている。鉄については76Kのデータ¹¹⁾しか見あたらないが、室温より低温側では H_c の値がそれほど極端に変化しないので、 $H_c = 420 \text{ Oe}$ の値から、6 ~ 7nmまたは約60nmと見積もられ¹¹⁾、後者の値はSEM観察から推定される値に近いと言える。

以上のように、本研究の方法を用いると鉄のような比較的凝集しやすい金属でも微粒子状によく分散した炭素複合材料を作製することができ、この方法はほかの金属にも応用可能であると考えられる。

謝辞

本研究は科学研究費補助金基盤研究(B)(課題番号13450279)により行われた。

文献

- 例えば、L. R. Radovic and F. Rodriguez-Reinoso, *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol.25 (P. A. Throver, ed.) (1997) pp.243-358, Marcel Dekker, New York ; Y. Sakata, A. Muto, Md. Azhar Uddin and K. Harino, *J. Mater. Chem.* **6** (1996) 1241-1243 ; H. Nakagawa, K. Watanabe, Y. Harada and K. Miura, *Carbon* **37** (1999) 1455-1461 など。
- F. Goutfer-Wurmser, H. Konno, Y. Kaburagi, K. Oshida and M. Inagaki, *Synthe. Met.* **118** (2001) 33-38.
- H. Konno, R. Matsuura, M. Yamasaki and H. Habazaki, *Synthe. Met.* **125** (2002) 167-170.
- H. Konno, T. Kinomura and M. Aramata, *Carbon* **39** (2001) 2380-2382.
- 金野英隆, 炭素素原料科学と材料設計VI (2004) pp.109-119, CPC研究会。
- MSDS No.20157.
- M. Inagaki, Y. Okada, H. Miura and H. Konno, *Carbon* **37** (1999) 329-334.
- M. Inagaki, K. Fujita, Y. Takeuchi, K. Oshida, H. Iwata and H. Konno, *Carbon* **39** (2001) 921-929.
- H. Konno, K. Fujita, H. Habazaki and M. Inagaki, *TANSO* **2002** [No.203] 113-116.
- H. Konno, T. Kinomura, H. Habazaki and M. Aramata, *Carbon* **42** (2004) 737-744.
- 岡本祥一, 近桂一郎, マグネトセラミックス (1985) p.241, 技報堂。