

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05504

研究課題名(和文) グラフェン量産プロセスの開発と超高強度ナノ複合材料の創製

研究課題名(英文) Development of mass production process of graphene and fabrication of high strength nanocomposites

研究代表者

荒尾 与史彦(Arao, Yoshihiko)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：40449335

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,150,000円

研究成果の概要(和文)：液中において黒鉛を剥離してグラフェンに変換するプロセスの開発を行った。従来の超音波法による剥離よりも、圧力ホモジナイザを利用した剥離法の方が、10倍以上の生産能力があることを実証した。NMP等の有機溶媒にpHをコントロールした水を混合したものが、剥離分散に最適な溶媒であることを見出した。また、黒鉛を改質することで、どの溶媒にも溶けるように分散する新技術を発見した。

研究成果の概要(英文)：Liquid phase exfoliation that enables to produce few-layer graphene from graphite has been developed in order to improve the quality and yield of graphene. It was demonstrated that the pressure homogenizer produced few-layer graphene more than ten times compared to conventional sonication method. We have found the optimal solvent system. The cosolvent of organic solvent and alkali water was the most proper solvent in liquid phase exfoliation due to its enhanced steric and electrical repulsion forces. In addition, we can successfully modify the structure of graphite. The modified graphite can be dissolved in water and alcohol those of which are believed as incompatible solvent against graphite.

研究分野：材料力学

キーワード：グラフェン 剥離 ナノコンポジット

### 1. 研究開始当初の背景

炭素原子の1層からなるグラフェンの特異な性質が明らかになるにつれて、その量産化プロセスの確立が期待されている。グラフェンは、層が多数積層されている黒鉛を適切な溶媒中で剥離分散させることで、得られることができる。しかしながら課題も多く、超音波による剥離ではスケールアップが難しく、生産量は最大で1g/h程度であること、単層の割合は少なく、またナノシートの大きさが200-300nm程度で小さい、剥離できる溶媒はNMPやDMFの高沸点で低揮発性の溶媒であり、そのまま分散液を用いることが難しい、といった課題があった。グラフェンの実用化への道を切り開くためには、これらの課題を克服する必要がある。

### 2. 研究の目的

液相剥離における黒鉛からのトップダウン法によるグラフェン生産において、上述の三つの課題を克服する。具体的には、従来の高出力の超音波よりも高効率で得られる剥離手法を見出すこと、そして生産されるグラフェンのアスペクト比(大きさ/厚み)をより高める手法を確立することを第一の目標とする。また、溶媒についても従来のNMPやDMFにとらわれず、溶媒をミックスすることで生産性を高められないか検討するとともに、溶解性理論では不可能とされるアセトンや水、アルコールへの剥離分散を可能にする手法を探索する。また、グラフェンを熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂の混合し、低含有率で樹脂の特性を大幅に改善することを目的とする。

### 3. 研究の方法

まず最も広く用いられている超音波剥離法として、プローブ式の高出力超音波(UH-600S, SMT)を導入し、グラフェンの生産量の限界値を見極める。黒鉛の投入量、溶媒の体積、超音波処理時間を変化させて、得られるグラフェンの量を求める。超音波処理後の分散液は、遠心分離(2420, Kubota)で1500rpm, 45分で処理することで、大きな黒鉛の塊を取り除き、上澄み液をグラフェンの分散液として取り出す。分散液の濃度は、吸光度測定(660nm)の値から、ランバートベールの法則( $A=\alpha cl$ )を用い算出する。Aは吸光度、 $\alpha$ は吸光度係数、cはグラフェン濃度、lは光路長である。また、グラフェンの質に関しては、ラマン分光による測定とTEM、AFMによる直接観察を行う。

他の剥離方法として、圧力ホモジナイザ(15MR, SMT)のグラフェン剥離の性能評価を行った。もともとは乳化装置であるが、狭い隙間を流れる高速層流によって、黒鉛を効率的に剥離させることを期待した。また、乱流や衝突の影響をみるために、ナノ粒子分散に導入されているノズルタイプの圧力ホモジナイザ(L-ED, 吉田機械工業)による剥離分

散も行った。グラフェンの生産に対する処理圧力や処理回数の影響を調査した。

溶媒の影響をみるために、溶媒はナノカーボン材料のマジックソルベントとして知られるNMPを比較材料として用い、それ以外に水やアルコールなどよく用いられる有機溶媒と、それらを所定の割合で混合したもの、また水に関してはグラフェンの静電反発を期待してpHをコントロールさせて剥離を行った。

グラフェンの生産量をさらに改善させるために黒鉛自体の構造制御を行った。様々な粒径の天然黒鉛を調べるとともに、天然黒鉛を遊星ボールミル(P-6, フリッチュ)にて改質した。黒鉛の粒径をSEMで求め、層間距離、結晶粒径をXRDで測定した。さらに、粉碎助剤として、様々な化学物質を混合し、その効果の検証を行った。

上記プロセスにより、従来不可能であったアセトンやエタノールなど、低揮発性の溶媒にグラフェンを分散させることが可能になった。この溶媒をエポキシモノマーに混ぜ込み、溶媒を真空乾燥で取り除いた後、硬化剤を混ぜることで、完全に分散したエポキシナノコンポジットを作製した。得られたナノコンポジットに関して、引張試験を行い機械的特性の評価を行った。

### 4. 研究成果

#### 4.1 剥離分散装置について

高出力超音波と圧力式ホモジナイザ(15MR)に関して、それぞれ処理条件の最適化を行い、グラフェンの生産能力の比較を行った(図1)。高出力超音波では生産能力は0.3g/hだったのに対し、圧力ホモジナイザでは3.6g/hに達しており、一桁以上の生産量の向上がみられた。また圧力式ホモジナイザはスケールアップが可能であることより、スケールアップした場合には、1000g/hを超える生産能力があるものと予想される。

また、TEMによるグラフェンの大きさと層数を調査したところ、層数に関しては超音波、圧力式ホモジナイザともに平均4層程度の数層グラフェンが得られたものの、大きさに関しては圧力式ホモジナイザの方が約50%程度

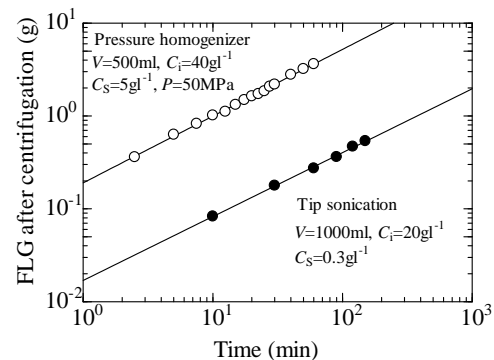


図1 高出力超音波と圧力式ホモジナイザのグラフェン生産量の比較

大きなグラフェンが得られ、アスペクト比は50%以上の向上がみられた。また、ラマン分光法によるグラフェンの欠陥の定量化を行った。結果由来のDバンドのピーク高さと同素結合由来のGバンドのピーク高さの比  $I_D/I_G$  が品質評価によく用いられている。超音波では  $I_D/I_G=0.3$  であったのに対し、圧力式ホモジナイザでは  $I_D/I_G=0.21$  程度であり、より欠陥の少ないグラフェンが得られていることを確認している。またポリビニルアルコールを母材としたナノコンポジットを作製したところ、超音波処理のものに比べて圧力式ホモジナイザで作製したグラフェンを用いたものは10-20%程度の高い引張強度が得られた。

以上のことより、高速層流部を含む圧力式ホモジナイザを利用することで、黒鉛結晶の微細化を抑えつつ、せん断で効率的に剥離ができるものと考えられる(図2)。

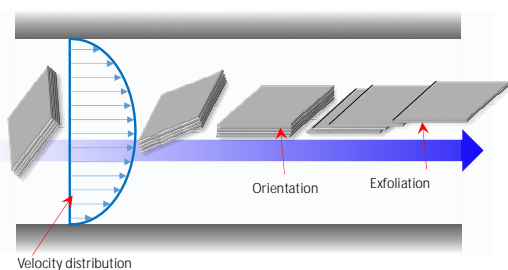


図2 高速層流タイプの圧力式ホモジナイザでの剥離イメージ

#### 4.2 分散溶媒について

これまでに液中剥離では、溶媒としてNMPが最も多く用いられている。この理由として、NMPと黒鉛の表面張力が一致するため、表面張力のミスマッチによる凝集力が働きにくいことによるとされている。NMPに代わる更なる高効率で剥離分散を促す溶媒がないかどうか探索を行った。圧力式ホモジナイザ(L-ED)では50ml程度の溶媒を数秒で

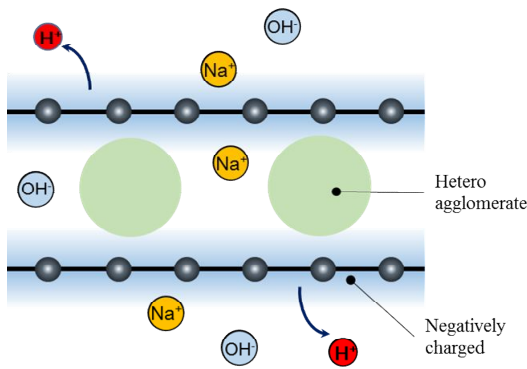


図3 pH11の水を有機溶媒に混ぜることで立体反発と静電反発を高めることができる。

剥離分散処理できるため、多数の溶媒をスクリーニングできる。その結果、有機溶媒に水を添加して表面張力を一致させることで、グラフェンの生産は著しく向上することを確認した。NMPでも水の添加によって20%程度のグラフェンの生産量の向上がみられた。さらに添加する水のpHを11にすることで、溶媒によっては約40%向上した。図3に剥離分散性の向上メカニズムを示す。水を添加することで、黒鉛粒子との表面張力が一致するほかに、水と溶媒のヘテロ凝集ができるため、この凝集体が立体反発を生み、グラフェンの再凝集を防ぐことができる。さらに水のpHを上げることで、黒鉛の帯電が強まる。ゼータポテンシャルを測定したところ、pH7では-45mV程度だったものが、pHを11とすることで-65mVまで向上することを確認した。液中での静電反発が高まったことで、剥離後のグラフェンの再凝集を防ぐことができ、それによりグラフェンの生産性が高まったものと考えられる。

しかしながら、現状では溶媒を工夫することで従来のNMPの50%程度の向上は見られたものの、前項の装置のような桁上がるほどの生産性向上は見込めないことが分かった。

#### 4.3 黒鉛の改質について

用いる黒鉛の種類によって、剥離効率が変わるものと思われる。そこで、様々な天然黒鉛を集め、剥離処理を行い、その剥離量と質について検討を行った。

得られる黒鉛の量は、用いる黒鉛の粒径が小さいほど多くなる。この現象は超音波(UH)でも圧力式ホモジナイザ(PH)でも同様の傾向が得られた(図4)。特に粒径が2~3μm程度で大きく吸光度が上昇しており、71μmの粒径の黒鉛と比較して約15程度の濃度向上がみられた。また、グラフェンの厚みと大きさをAFMによって評価したところ、大きさはいずれの黒鉛を用いた場合でも200-300nm程度で変化はなく、この値は主に遠心処理条件によって変化するものと考えられる。一方で厚みの方は小粒径の黒鉛を用いた場合は2nm程度であり、大粒径のものでは5nm程度であった。

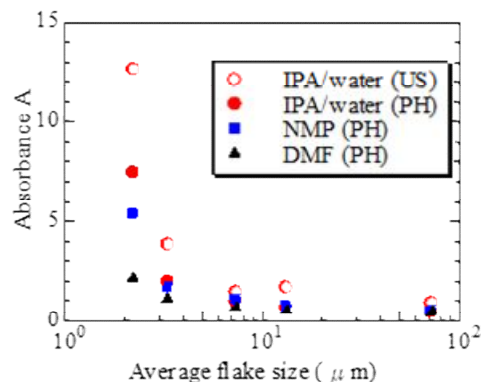


図4 様々な粒径の黒鉛の剥離処理後の吸光度(US:超音波、PH:圧力式ホモジナイザ)

小粒径のものをを用いることで、剥離濃度のみならずナノシートの厚みも改善できることが分かった。

更に黒鉛の粒径と結晶サイズを人工的に変化させることを目的にボールミルによる粉碎処理を行った。粒径は5 $\mu$ mが粉碎限界であったものの、結晶サイズは時間とともにミクロンサイズから100nm以下まで低下することがわかった。結晶径を小さくすることでも、剥離効率は大幅に改善することを確認した。

またボールミルによる改質の際に、ある特定の粉碎助剤を加えることで、黒鉛のみならず窒化ホウ素や二硫化モリブデンにおいてアセトンや水など従来剥離分散不可能であった溶媒での剥離分散が可能となった(図5)。この技術では、溶媒中でのナノシートの静電反発力が著しく大きく、表面張力が一致せず凝集力が働くような溶媒でも、凝集を防ぐことができる。

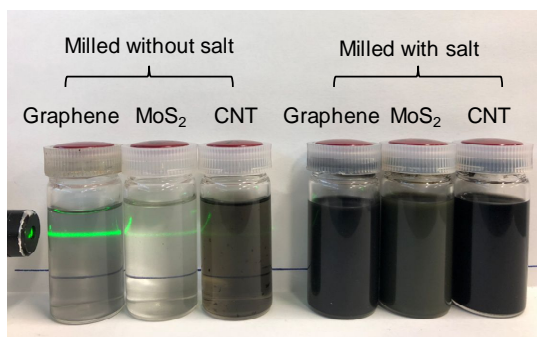


図5 特殊処理によるグラフェン、二硫化モリブデン、CNTのアセトンへの可溶化

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

1. Fumiya Mori, Yoshihiko Arai, Masatoshi Kubouchi, "Effect of graphite structures on the productivity and quality of few-layer graphene in liquid phase exfoliation", *Journal of Material Science*, (accepted) [査読有]
2. Yoshihiko Arai, Fumiya Mori, Masatoshi Kubouchi, "Efficient solvent systems for improving productivity of few-layer graphene in liquid phase exfoliation", *Carbon*, Vol. 118, 18-24, 2017. [査読有]
3. Yoshihiko Arai, Yoshinori Mizuno, Kunihiro Araki, Masatoshi Kubouchi, "Mass production of high aspect ratio few-layer graphene by high speed laminar flow in liquid" *Carbon*, Vol. 102, 330-338, 2016. [査読有]
4. 荒尾与史彦、久保内昌敏、水野吉規、液相プロセスにおけるグラフェンの低コスト量産化, *ケミカルエンジニア*, Vol. 61, 263-269, 2016. [査読無]
5. Yoshihiko Arai, Masatoshi Kubouchi,

"High-rate production of few-layer graphene by high-power probe sonication" *Carbon*, Vol. 95, 802-808, 2015. [査読有]

〔学会発表〕(計8件)

1. 森文也, 久保内昌敏, 荒尾与史彦, グラフェン作製に対する原料黒鉛構造の影響, 第44回炭素材料学会年会, 2017.
2. 荒尾与史彦, 森文也, 久保内昌敏, 液相におけるメカのケミカル反応を利用した高分散性ナノシートの作製, 第44回炭素材料学会年会, 2017.
3. 荒尾与史彦, 久保内昌敏, 坂口大輝, 細井厚志, 川田宏之, 黒鉛の液相剥離によるグラフェンの生産技術とその応用展開, 成形加工学会 成型加工'17, 2017.
4. 荒尾与史彦, 森文也, 久保内昌敏, グラフェンを効率的に剥離・分散させるための溶媒の検討, 平成29年度日本材料科学学会学術講演大会, 2017.
5. 鴨下椋祐, 荒尾与史彦, 久保内昌敏, グラフェン/エポキシナノコンポジットにおける溶媒分散法の検討, M&P2016, 2016.
6. 鴨下椋祐, 荒尾与史彦, 久保内昌敏, グラフェン/エポキシナノコンポジットにおけるドライプロセスを利用した機能性分散剤の検討, 第23回材料科学若手研究者討論会, 2016.
7. 鴨下椋祐, 荒尾与史彦, 久保内昌敏, エポキシ/グラフェン間の接着性向上によるコンポジットの高強度化, 材料科学学会学術講演大会, 2016.
8. 荒尾与史彦, 久保内昌敏, グラフェン量産化のための化学装置に関する検討, 日本機械学会 産業・化学機械と安全部門研究発表講演会 2015 冬, 2015.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計3件)

名称: 無機粒子複合体およびその製造方法、並びに無機粒子複合体分散液  
 発明者: 荒尾与史彦、久保内昌敏  
 権利者: 東京工業大学  
 種類: 特許権  
 番号: 特願 2018-033385  
 出願年月日: 2018年2月27日  
 国内外の別: 国内

名称: 高分散性ナノシートとその製造方法  
 発明者: 荒尾与史彦、久保内昌敏  
 権利者: 東京工業大学  
 種類: 特許権  
 番号: 特願 2017-198450  
 出願年月日: 2017年10月12日  
 国内外の別: 国内

名称：圧力式ホモジナイザを利用した高せん断付与による層状鉱物の剥離分散  
発明者：荒尾与史彦、久保内昌敏、水野義則  
権利者：同志社大学  
種類：特許権  
番号：特願 2015-170985  
出願年月日：2015 年 8 月 30 日

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chemeng.titech.ac.jp/~tklab/index-j.html>

## 6．研究組織

(1)研究代表者

荒尾 与史彦 (ARAO, Yoshihiko)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：40449335