

令和 4 年 5 月 6 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02021

研究課題名(和文) 溶媒可溶性グラフェンを利用した高強度・高耐久性ナノコンポジットの創出

研究課題名(英文) Producing high strength and durable nanocomposites using soluble graphene

研究代表者

荒尾 与史彦 (Arao, Yoshihiko)

早稲田大学・理工学術院・准教授

研究者番号：40449335

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ強化による複合材料の機械的特性の向上をはかることを目的に、ナノ材料の一つであるグラフェンを量産化させるプロセスを構築した。グラフェンはグラファイトを剥離して薄層化することで得られる。液中でグラファイトを剥離してグラフェンを取り出す液相剥離法が最も安価にグラフェンを量産化できる。本研究では、液相剥離法の前処理方法として、塩と黒鉛の混合物をボールミルによりメカノケミカル反応させることで、グラファイトが液中で溶けるように剥離分散することを見出した。これにより低沸点溶媒への分散が可能となり、可溶性グラフェンを用いることで繊維強化プラスチックの更なる機械的特性の向上を確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グラフェンは溶媒へ分散性が悪く、プラスチック材料へのナノ分散は極めて難しい。本研究では、グラファイトを粉砕する際に生じるラジカルに弱酸からなる塩を吸着させることで、極性溶媒にエッジ改質黒鉛を浸漬させた場合に溶けるように剥離分散することを見出した。用いる塩はクエン酸カリウムや酢酸カリウム等、汎用の塩でよく、プロセスはボールミルでよいいため、低コストで改質グラフェンを量産化できる。可溶性グラファイトを利用した機能性コーティングなどの応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：With the aim of improving the mechanical properties of composite materials by nano reinforcement, we have constructed a process for mass production of graphene, which is one of the nanomaterials. Graphene is obtained by exfoliating graphite to form a thin layer. The liquid-phase-exfoliation method, which exfoliates graphite in a liquid to extract graphene, is the cheapest way to mass-produce graphene. In this study, we found that as a pretreatment method for the liquid phase exfoliation method, graphite is exfoliated and dispersed so that it dissolves in the liquid by mechanochemical reaction of salts and graphite via a ball mill. This made it possible to disperse graphene in a low boiling point solvent, and it was confirmed that the use of soluble graphene further improved the mechanical properties of the fiber reinforced plastic.

研究分野：機械材料

キーワード：グラフェン 量産化 メカノケミカル法 複合材料

## 1. 研究開始当初の背景

グラフェンは炭素原子 1 層からなるシートであり、高熱伝導、高電気伝導、高強度を有する。これらの特性を利用した高機能材料の開発が期待されている。グラフェンは天然黒鉛を薄層化することで得られる。剥離手法の中では、黒鉛を適切な溶媒中へ投入し、超音波印加やせん断攪拌を行うことで薄層化を進める液相剥離法が最も低コストでグラフェンを量産化させる手法として期待されている。

液相剥離法は、グラフェン変換率が極めて低いことが問題となっている。例えば 1 時間のせん断攪拌においてグラファイトからグラフェンへの変換率はわずか 0.07% であり、この低い収率が実用化のボトルネックとなっている<sup>(1)</sup>。更に用いる溶媒は NMP や DMF といった高沸点溶媒であり、アルコールやアセトンといった汎用の低沸点溶媒では剥離分散できないことが問題となっていた。

液相剥離法において、収率向上と分散媒の範囲を広げるための新しい改質手法を確立することが急務となっている。また、これらを解決した場合、液相剥離グラフェンはプラスチックとの複合化を行うことができる。ナノコンポジットにした際にどの程度の強度向上が得られるのか明らかになっていない。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は下記の通りである。

- (1) グラファイトを前処理することで、液相剥離での収率を向上させる。
- (2) 同様の処理によって、アルコールやアセトンなど従来剥離分散不可能であった溶媒へ剥離分散させる。
- (3) ナノ分散された分散液をガラス繊維にコーティングすることで繊維強化プラスチックの更なる機械的特性の向上をはかる。

## 3. 研究の方法

### 3.1 液相剥離における黒鉛の前処理

黒鉛の前処理と液相剥離法のイメージを図 1, 図 2 に示す。まず天然黒鉛 2g と塩（炭酸カリウム、酢酸カリウム、クエン酸カリウム等）4g を混合する。水分があるとメカノケミカル反応が阻害されるので、両粉末ともに事前に十分に乾燥させる。次に黒鉛と塩の混合粉末をボールミル容器 (80ml) に入れて、遊星ボールミル (P-6, Fritsch 製) にて 500rpm で 30 分間粉碎処理を行う。得られた粉末は水洗することで塩を取り除き、乾燥させることで改質黒鉛のみを取り出すことができる。

次に改質黒鉛 0.5g をはかり取り、溶媒 100ml の中に投入する。高出力超音波機 (UH-600, SMT) を 5 分間照射させることで剥離分散を行い、分散液を遠心処理 (1500rpm, 10 分) することで、未剥離のものを沈殿させ、十分に剥離分散が進んだ上澄み液を取り出す。上澄み液を吸引ろ過して乾燥することでグラフェンを取り出す。

分散液についてはマイカ基盤にスプレーコートし、原子間力顕微鏡で大きさと厚みを測定した。粉末についてはラマン、XRD、FT-IR、XPS により分析を行った。

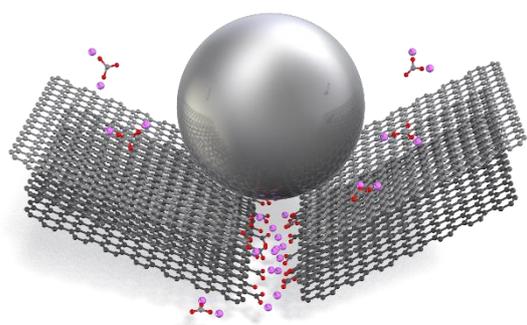


図 1 ボールミルによる黒鉛の粉碎と、黒鉛端部での塩の吸着

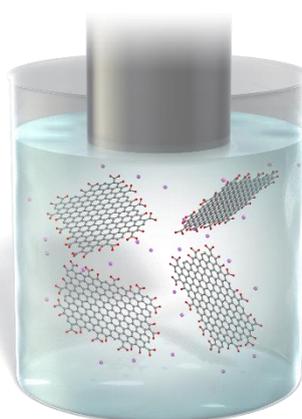


図 2 エッジ改質黒鉛の超音波による液相剥離

### 3.2 繊維強化プラスチックへの応用

回収されたグラフェン粉末はアセトン中に超音波処理によって再分散させ、その分散液にエポキシ、硬化剤を適宜入れてコーティング液を調製した。そのコーティング液にガラス繊維クロスに 30 秒浸漬させ、オープンで乾燥させることでグラフェンがコーティングされたガラス繊維クロスを作製した。得られたガラス繊維クロスを積層してハンドレイアップ法によってガラス繊維強化プラスチックを得た。ガラス繊維強化プラスチックは、3 点曲げによって曲げ弾性率、曲げ強度の評価を行った。

## 4. 研究成果

### 4.1 前処理グラフェンの剥離分散性

図 3 に改質黒鉛を用いた液相剥離後の分散液（遠心処理済み）の様子を示す。また収率についても下に併記している。改質黒鉛を用いることで、通常安定分散できないとされていた水、THF、アセトン等にも分散し、黒色の分散液となっていることが見て取れる。また、収率は NMP で最も高く、50%を超える値となっている。それ以外の溶媒においても 10-20%の収率となっている。処理前の黒鉛を液相剥離した場合の収率の範囲は 0.01-0.5%程度であることから、塩と混合してボールミルすることで収率は 100 倍以上向上する結果となった。塩を入れずにボールミルした場合、収率は 1%以下であり、塩による効果が著しいことが分かった。一方で非極性溶媒であるトルエン、ヘキサンでは遠心処理後に透明な溶媒となり、収率は 0.1%以下となり、塩を用いたボールミルの効果がないことが分かった。すなわち塩処理黒鉛は極性溶媒には有効であるが、無極性溶媒では効果がないことを意味している。これは、塩を端部に吸着させることで黒鉛の静電反発が高まることによって剥離分散が著しく向上することに起因する。実際に静電反発力の指標であるゼータ電位を測定したところ、通常の黒鉛では $-30\text{mV}$ と分散安定の閾値の値であったが、塩処理黒鉛を用いることで $-60\text{mV}$ まで向上している。静電反発力は極性溶媒では有効に働くが、無極性溶媒では静電反発力の効果はなくなる。この理由により、ヘキサンやトルエンでは剥離分散させることができなかった。

図 4 は原子間力顕微鏡でグラフェン長さや厚みを測定した結果である。一般的な液相剥離法では平均的な厚みは 5-7nm 程度であるとされているが<sup>(1)</sup>、前処理した黒鉛を用いて液相剥離することで厚みは 0.6-0.8nm となった。この厚みは単層レベルのグラフェンであることを意味している。前処理をすることで、グラフェンの剥離度が著しく進み、単層レベルまで剥離される結果となった。

図 5 は黒鉛のジグザグエッジ部に炭酸カリウムを近づけた際にどのような現象が生じるか分子シミュレーションを行った結果である。炭酸カリウムが開裂し、COO が吸着している。そしてカリウムがイオン結合性を保って吸着していることが分かった。カリウムがイオン結合性を保って吸着していることにより、このエッジを極性溶媒に浸した際にカリウムが解離して  $\text{K}^+$ となる。カリウムが解離するとグラフェン側はマイナスのチャージが高まることとなる。これによって、グラフェンの層同士の静電反発力が大きくなり、ゼータ電位は $-30\text{mV}$ から $-60\text{mV}$ へと大きくなり、この高まった静電反発力によってグラファイトが一気に薄層化したものと考えられる。

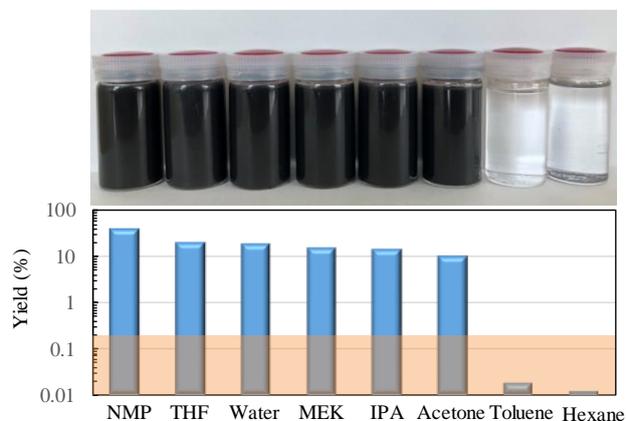


図 3 様々な溶媒におけるグラフェン分散液と収率

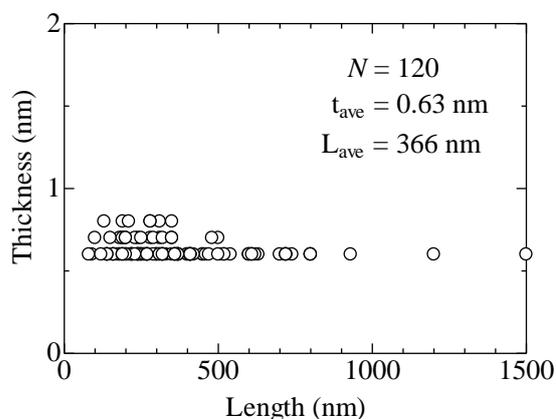


図 4 グラフェンの長さや厚みの分布図

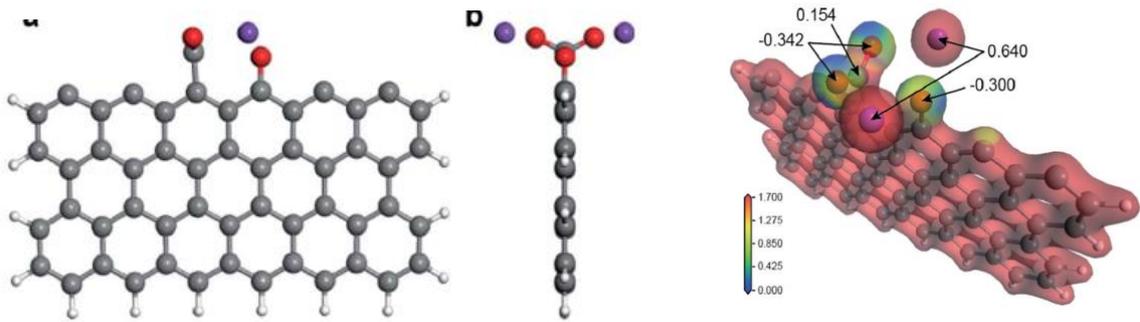


図 5 活性な端における炭酸カリウムの吸着の様子（分子シミュレーション結果）

#### 4.2 ガラス繊維へのグラフェンコーティングと繊維強化プラスチックの機械的特性の評価

図 6 にガラス繊維へグラフェンをコーティングした様子を示す。単純なディップコーティングにもかかわらず、グラフェンがガラス繊維表面へと付着している。グラフェンは負に帯電しており、他方でアミノシラン処理されたガラス繊維は正にチャージしているため、静電引力によってグラフェンが繊維周りに引き寄せられたものと考えられる。このコーティングされた繊維を用いて繊維強化プラスチック（GFRP）を成形し、曲げ試験を行った結果、図 7 のような応力-変位線図が得られた。コーティングによって特に線の傾きが急になっており、これは弾性率が上昇したことを意味する。グラフェンコーティングによって GFRP の弾性率は約 44% 向上した。これは通常の複合則では得られない興味深い上昇率であり、この上昇率を解明するために更なる研究が不可欠である。曲げ強度の方も上昇しており、約 14% 程度の上昇が得られた。

以上のように、可溶性グラフェンは通常分散が不可能とされた低沸点溶媒への分散が可能となり、静電間力の相互作用を利用することで強化繊維へ均一コーティングが可能となる。分散性が良好な状態でコーティングできるので、機械的特性の大幅な上昇が得られた。

#### <引用文献>

- (1) K. Paton et al., Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids, Nature Materials, 2014, Vol. 13, 624-630.

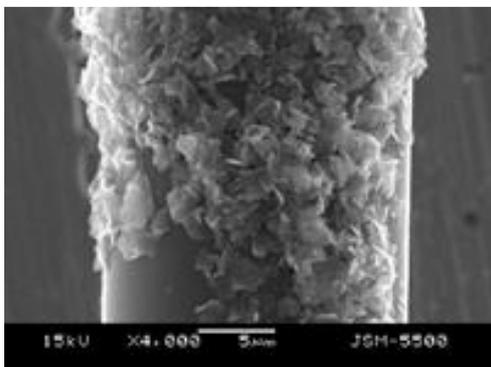


図 6 ガラス繊維へのグラフェンコーティング

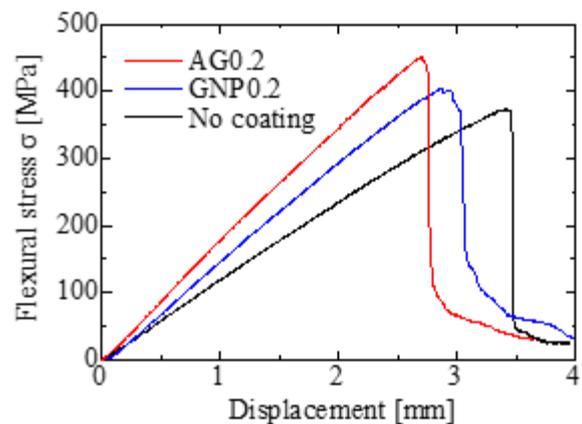


図 7 GFRP 曲げ試験の応力最大部における変位-応力線図

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yoshihiko Arao, Jonathon D. Tanks, Kojiro Aida, Masatoshi Kubouchi	4. 巻 1
2. 論文標題 Exfoliation behavior of large anionic graphite flakes in liquid produced by salt-assisted ball milling	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Processes	6. 最初と最後の頁 1-15
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/pr8010028	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Yoshihiko Arao, Jonathon D. Tanks, Kojiro Aida, Masatoshi Kubouchi	4. 巻 54
2. 論文標題 Mechanochemical reaction using weak acid salts enables dispersion and exfoliation of nanomaterials in polar solvent	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science	6. 最初と最後の頁 4546-4558
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10853-018-3156-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yoshihiko Arao, Jonathon D. Tanks, Masatoshi Kubouchi, Akira Ito, Atsushi Hosoi, Hiroyuki Kawada	4. 巻 142
2. 論文標題 Direct exfoliation of layered materials in low-boiling point solvents using weak acid salts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 261-268
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.carbon.2018.10.063	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yoshihiko Arao, Riichiro Kuwahara, Kaoru Ohno, Jonathon D. Tanks, Kojiro Aida, Masatoshi Kubouchi, Shin-ichi Takeda	4. 巻 1
2. 論文標題 Mass production of low-boiling point solvent- and water-soluble graphene by simple salt-assisted ball milling	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nanoscale Advance	6. 最初と最後の頁 4955-4964
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C9NA00463G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Yoshihiko Arao, Jonathon Tanks, Kojiro Aida, Masatoshi Kubouchi
2. 発表標題 Production of anionic graphite for ultra-high exfoliation in liquid
3. 学会等名 Okinawa Colloid 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshihiko Arao, Jonathon Tanks, Kojiro Aida, Masatoshi Kubouchi
2. 発表標題 Mass production of soluble graphene by simple salt-assisted ball milling
3. 学会等名 18 the Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Liwen WANG, Jonathon D. TANKS, Yoshihiko ARAO, Masatoshi KUBOUCHI
2. 発表標題 Glass/epoxy laminates modified with edge-functionalized graphene
3. 学会等名 16th Japan International SAMPE Symposium & Exhibitionon, JISSE-16 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshihiko Arao, Masatoshi Kubouchi
2. 発表標題 Mass production of soluble graphite that shows ultra-high exfoliation efficiency in liquid
3. 学会等名 Graphene Korea 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Betsu Ichikaku, Takeru Miyase, Yoshihiko Arao
2. 発表標題 High-aspect-ratio Boron nitride nanosheets via oxygen doping and exfoliation by microfluidization
3. 学会等名 The 6th Asian Symposium on Materials and Processing (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 荒尾与史彦, タンクスジョナサン, 会田虎司郎, 久保内昌敏, 武田真一
2. 発表標題 ナノカーボン分散における新展開
3. 学会等名 第10回日本複合材料会議, JCCM-10
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 横田晴樹, 会田虎司郎, 荒尾与史彦, 久保内昌敏
2. 発表標題 塩添加によるグラフェンエポキシコンポジットの機械的特性・分散性の向上
3. 学会等名 第10回日本複合材料会議, JCCM-10
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荒尾与史彦, 会田虎司郎, 久保内昌敏
2. 発表標題 ボールミル処理による可溶性グラフェンの生産におけるカチオンの影響
3. 学会等名 炭素学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 寺門勇吾、荒尾与史彦
2. 発表標題 ビーズミルを用いた高アスペクト比グラフェンの作製
3. 学会等名 日本材料科学会 2022年度学術講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 別一格、宮瀬崇琉、荒尾与史彦
2. 発表標題 加熱による窒化ホウ素の官能化と圧力ホモジナイザを使用した高アスペクト比窒化ホウ素ナノシートの作製について
3. 学会等名 日本材料科学会 2022年度学術講演大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

#### 6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	久保内 昌敏 (Kubouchi Masatoshi) (00186446)	東京工業大学・物質理工学院・教授  (12608)	
研究分担者	川田 宏之 (Kawada Hiroyuki) (20177702)	早稲田大学・理工学術院・教授  (32689)	
研究分担者	細井 厚志 (Hosoi Atsushi) (60424800)	早稲田大学・理工学術院・教授  (32689)	

#### 7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------