16101

液相プロセスにおける超高アスペクト比
ナノシートの創製Production of Nanosheets with High
Aspect Ratio in Liquid Process

研究代表者 Research leader: 荒尾 与史彦 Yoshihiko ARAO

東京工業大学 物質理工学院 助教

School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Assistant
Professor

E-mail: arao.y.ab@m.titech.ac.jp

抄 録

グラフェンに代表されるナノシートは、高弾性、高強度であるとともに、化学安定性にすぐれ、かつ熱伝導性にも優れるため、様々な応用が期待されている。これらの特性を最大限に発揮させるために、できるだけ薄くかつ大面積であるような、ナノシートの高アスペクト比化が求められている。ナノシートは気相では凝集するために、単層レベルまで剥離するためには液相における剥離が必須となる。液相剥離においては、剥離可能な溶媒がNMPなどの取り扱いの難しい溶媒に限られており、この溶媒の制限が更なる用途拡大のボトルネックとなっていた。これらの液相剥離の欠点（低アスペクト比、溶媒制限）を克服すべく、溶媒剥離法の装置改造、溶媒探索、新規手法の探索を行う中で、溶媒中に少量の弱酸塩を添加することで、液中で粉碎する際にナノシートのメカノケミカル反応を引き起こすことができ、ナノシートの溶媒可溶性とアスペクト比が大幅に改善されることを発見した。

ABSTRACT

We have found new process for mass production of high-aspect ratio nanosheets. In liquid-phase exfoliation, layered materials are gradually fragmented by shear force. During the fragmentation, active species are generated at the edge. In general, these active species lead to agglomeration of the nanoparticles. In this study, we added small amount of salts, and the salts can react with the activated edge. The chemical bonded salt enhances the negative charging of nanosheets, and this contributes the exfoliation of layered material in incompatible solvent such as water, alcohol, and acetone and so on. The aspect ratio of nanosheets is also improved by adding salt. This finding will pave the way for the effective usage of nanosheet dispersion.

研究背景と目的

黒鉛の層が剥離した原子 1 層のナノシートはグラフェンとよばれ、黒鉛のバルク材にはない特異な性質が報告され、注目を集めている。黒鉛以外にも、窒化ホウ素や二硫化モリブデンなどの層状鉱物の粉末は、層を薄くすることで、熱伝導特性等の機能がより向上することが明らかとなってきた。しかしながら、これらの粉体は気相状態で剥離するには限界がある。カーボンナノチューブが凝集するように、ナノシートはファンデルワールス力により、面接触で強く凝集する。そのため、これらナノシートは粉末上では存在しない。

ナノシートを単層レベルまで剥離する手法の中で、最も単純でスケールアップが可能な手法として、液相剥離法が挙げられる^[1]。この手法は、黒鉛と相性のよい溶媒中で超音波処理や強せん断を付与することで、数層、単層レベルまで剥離することが可能である。溶媒中であれば、静電反発力や立体反発を利用することができ、ナノシートの状態で安定化することができる。しかしながら、これらの物理的エネルギーは、層の剥離よりも粒子の微細化にエネルギーが消費され、得られる扁平ナノ粒子は 5 nm 程度と薄いものの、大きさは 200 nm と極めて小さい粒子となる。一般的にこのナノ粉末をフィラーとして用いる場合、より大きなアスペクト比(大きさ/厚み)が要求される。現状ではアスペクト比は 50 程度であるが、拡散バリアや強化材、熱伝導フィラーとしての特性を発揮するには、アスペクト比で 1,000 以上が好ましいとされる。

一方で、液相剥離法における重要な因子として溶媒の表面張力が挙げられおり、層状鉱物と溶媒の表面張力が一致するとき、剥離が容易に起きると報告されている。NMP や DMF はグラフェンや MoS₂ などのナノシートと表面張力が一致し、容易に剥離することが知られている^[2]。しかしながら、これらの溶媒は沸点が高く低揮発性であり、かつ毒性もあるために、ナノシートを分散させたとしても、それ以降の取り扱い

が極めて難しい。以上のことより、ナノシートの高アスペクト比を達成しつつ、かつ水やアルコールなどの汎用性の高い溶媒への分散技術の確立が、実用化への道の乗り越えるべき課題として立ちふさがっている。

著者らは、インク等に用いられる揮発性の高い溶媒へ、層状鉱物を剥離分散させる手法を模索する中で、少量の塩を添加することで、高いアスペクト比でのナノシートに変換することができるを見出した。低沸点溶媒への直接分散が可能となったことで、ナノシートのコーティング剤やインク、接着剤などの様々な用途への展開が期待できる。

研 究 方 法

天然黒鉛(和光純薬あるいは伊藤黒鉛 Z-5F)、二硫化モリブデン(ニチモリ)、窒化ホウ素(昭和電工)を 100 ml のアセトン、イソプロパノールなどに添加し、高出力超音波装置(UH-600S, SMT)にて 5-60 min の超音波剥離処理を施した。この溶液には、炭酸アンモニウムやリン酸三カリウムなど、様々な物質を添加して、その影響を調査した。得られた分散液は、遠心処理(300 g, 30 min)によって未剥離の黒鉛を取り除き、上澄み液を回収した。上澄み液の吸光度(660 nm)を測定することで、グラフェン濃度を見積もった。また、電子顕微鏡、原子間力顕微鏡でグラフェンの大きさと厚みの評価を行った。

研 究 成 果

1. 塩添加による剥離分散性の向上

アセトンやアルコールは揮発性が高く、インクやコーティング剤の有機溶剤として使われるが、これらの溶媒は表面張力が低すぎるため、ナノシートを分散安定させることができない。実際に層状鉱物を含むアセトンに超音波を印加した後に、遠心処理によって凝集物を取り除いたところ、図 1 のように透明で極めて濃度の低

い分散液が得られた。この濃度は 0.01 g/L 未満であり、実用に耐えうるだけの剥離分散は、アセトンでは不可能であることが理解される。一方で、アセトン中に 50 mg 程度の微量な塩（リン酸カリウム）を添加したところ、遠心処理後も濃度が高く不透明な分散液が得られた（図1）。グラファイトのみならず、二硫化モリブデンや窒化ホウ素にも効果があり、条件を最適化することで、 1 g/L を超える濃度のナノシート分散液を得ることが可能となる。

図2は、投入黒鉛量を横軸にとり、縦軸に得られるグラフェン濃度を調べた結果である。プロパノールは、表面張力が低いアルコールの中でも比較的分散しやすい溶媒とされているが^[3]、投入黒鉛濃度が 1 g/L 以上となると得られるグラフェン濃度は低下傾向にある。これは、

Fig. 1 Exfoliation of layered materials in acetone. Addition of tripotassium phosphate improve the concentration of nanosheets.

Fig. 2 Graphene concentration against initial graphite concentration.

表面張力が低いために、黒鉛の濃度が高くなると黒鉛同士の距離も縮まるために、濃度を高くするほど凝集が強まり、その結果得られるグラフェン濃度は低下する。一方で、炭酸アンモニウムを添加したプロパノールでは、高い黒鉛濃度でも剥離分散可能であり、 50 g/L の黒鉛濃度では5分の超音波によって 1 g/L のグラフェンが得られた。これまでの研究では、プロパノール中で 1 g/L のグラフェンを得るためには200時間以上の超音波処理が必要とされていた^[3]。微量の塩を添加することで、わずか5分の超音波で高濃度グラフェンが得ることができ、塩添加によって時間を $1/2400$ に短縮することができた。また、最適な溶媒とされるNMPとグラフェン濃度を比較したところ、NMPと同程度の剥離分散性がある（図2）。

また、適用可能な溶媒について、広く調査を行ったところ、塩の効果はエタノール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランなどにも効果がある一方で、トルエン、キシレンには効果がみられなかった。これは、分散のメカニズムが静電反発力にあることに起因する。実際にゼータポテンシャルを測定したところ、通常のグラフェンでは -30 mV 程度であるのに対し、塩添加によって剥離分散したグラフェンは -60 mV 程度と負のチャージが大きくなることを確認している。アルコールやアセトンなどの極性溶媒では静電反発力による分散安定が期待できる一方で、無極性では静電反発力による分散安定はうまく働かないことが知られている。以上のことより、塩添加はアルコールなどの極性溶媒には有効であるものの、トルエン等の無極性溶媒には効果がなかったことが説明できる。

2. 塩添加による品質の向上

ナノシートの品質を調査するために、マイカ基盤に分散液を塗布し、表面を原子間力顕微鏡で分析した。図3は典型的なAFM画像である。厚みの分布を併記している。グラフェンの厚みは 1 nm 程度であった。AFMのタッピングモードでは基盤にもよるが単層グラフェンの厚みは

約 0.9 nm 程度とされている。100 個以上のナノシートの厚みを評価したところ、96% は厚み

Fig. 3 AFM image of graphene on mica substrate.

Fig. 4 Distribution of thickness and length for nanosheet observed by AFM.

が 1 nm 前後であり、ほぼ単層のグラフェンが得られている (図 4)。一方で塩添加がない場合で、厚みと大きさの分布を評価したところ、平均厚みは 4.2 nm で大きさは 96 nm、アスペクト比に換算すると 23 であった。塩を添加することで、平均厚みは 1.1 nm、大きさは 184 nm、平均アスペクト比は 167 であった。通常の液相剥離ではアスペクト比が 20-50 程度とされている中で、塩添加によってアスペクト比は大幅に向上していることが理解される。IPA では表面張力が低いために、剥離よりも粉碎が生じやすいとされている。NMP 等の相性のよい溶媒中では剥離が起きやすく、アスペクト比で 500 以上のグラフェンが得られている。剥離条件 (温度や剥離装置) を最適に選定することで、アスペクト比で 1000 を超えるナノシートを得ることも可能である。

3. 塩添加による剥離向上メカニズム

塩添加によってなぜ剥離分散濃度と品質が向上するのか理解することは、本発見を応用していく上で重要である。詳細は割愛するが、XPS, FT-IR, XRD など構造分析をしたところ、塩添加の効果は図 5 のようになると考えられる。超音波で発生したキャビテーションが破裂する際の力によって、グラファイトは破断していく。炭素の sp^2 結合が切れる際に、活性な炭素ラジカルが発生する。この炭素ラジカルは安定な窒素などの気体と反応することが知られている。液中ではこの活性炭素は弱められ、通常

Fig. 5 Mechanism of salt-assist exfoliation.

凝集力として働く。しかしながら、微量な塩が存在することで、活性炭素は塩と化学的に結合する。この塩との化学結合に要する活性化エネルギーは塩の種類によって異なることを分子シミュレーションによって確認している。塩と結合した炭素は図5のように端部が改質された黒鉛となる。有機溶媒中では、塩に結合しているアルカリ金属やアンモニウムはイオン化し、液中に拡散する。これらの陽イオンが脱離することで、グラファイト自身は負にチャージする。この負のチャージによって、今まで剥離分散が不可能とされていたアセトンやアルコールにも安定分散が可能になったものと推測される。

4. まとめと今後の展望

著者らは、今までにないナノ粒子の分散安定手法を発見した。本手法は分散の際に微量の塩を加えることで、十分な効果がある。また、液相でなくても、乾式で塩と直接反応させることで、液中での静電反発がより高まることを確認している。これまでの研究では、グラフェンや

窒化ホウ素、二硫化モリブデンはNMP等の高沸点溶媒にしか剥離分散しないと考えられてきた。しかしながら、通常は塩析として知られているように凝集剤として用いられている塩を化学的に結合させることで、塩が溶けるようにナノ粒子が極性溶媒に分散するようになる。本技術を用いることで、今までにないナノ粒子の応用が期待される。

参考文献

- [1] Paton K.R., Varrla E., Backes C., Smith R.J., Khan U., O'Neill A., et al., Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquid, *Nature Materials*, 13 (2014) 624-630.
- [2] Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F.M., Sun Z., De S., et al., High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, *Nature Nanotechnology*, 3 (2008) 563-568.
- [3] O'Neill A., Khan U., Nirmalraj P.N., Boland J., Coleman J.N., Graphene dispersion and exfoliation in low boiling point solvents, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 5422-5428.

外部発表成果

論文発表

1. Arao Y., Tanks J.D., Kubouchi M., Ito A., Hosoi A., Kawada H., Direct exfoliation of layered materials in low-boiling point solvents using weak acid salts, *Carbon*, 142 (2019) 261-268. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.10.063

口頭・ポスター発表

1. 荒尾 与史彦, 会田 虎司郎, 久保内 昌敏, “ナノ粒子に分散能を付与する新技術”, 平成30年度日本材料科学会学術講演大会

(2018).

2. 会田 虎司郎, 荒尾 与史彦, 久保内 昌敏, “圧力式ホモジナイザーを用いたグラフェンの生産性評価”, 第50回化学工学会秋季大会(2018).
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”, プラスチック成形加工学会第28回年次大会(2017).
4. 荒尾 与史彦, 森 文也, 久保内 昌敏, “液相におけるメカノ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).