



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



微小ビーズ併用超音波法によるグラフェン・多層グラフェン分散液の作製

メタデータ	言語: jpn 出版者: 粉体工学会 公開日: 2019-12-18 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 土橋, 礼奈, 高瀬, 舞, 山中, 真也, 空閑, 良壽 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/00010092

微小ビーズ併用超音波法による グラフェン・多層グラフェン分散液の作製

(室蘭工大院・工)○土橋礼奈, 高瀬舞, 山中真也, 空閑良壽

1. 緒言

黒鉛は、六角形の網目状に並んだ炭素原子が積層した構造を有しており、単層に剥離したものをグラフェンと呼ぶ。グラフェンは、電子移動性に優れ、非常に薄く、ほぼ透明な導電膜を形成できることから、近年ナノマテリアル界で注目されている。例えば、低コストの電極材料として太陽電池、バッテリー、センサー、導電性複合樹脂膜などへの応用である。電極材料のほとんどは、炭素材料が懸濁した溶液の塗布工程を経て生産される。そのため、グラフェン分散液の調製は、重要なプロセスに位置付けられている [1]。

グラフェンの主な作製方法に、化学気相成長法、機械的剥離法、化学的作製法がある。しかし、このような種々の作製法には一長一短がある。化学気相成長法は大面積かつ、大量にグラフェンを生産できる。一方で、構造欠陥を防ぐことができない。機械的剥離法は、単層のグラフェンを得られるものの、効率が悪く大量生産には向かない。化学的作製法は、グラフェンを酸化・還元して得られるため、グラフェンの特徴が著しく欠如する。欠陥が少なく、大量生産するグラフェン作製方法は未だ確立されていない。

そこで本研究では、大量生産を可能にするグラフェン作製法の開発を目的とした。界面活性剤存在下で、天然黒鉛、水、ジルコニアボールが混在する系に超音波を照射することにより、高濃度のグラフェン分散液を作製した。提案方法では、ジルコニアボールが超音波照射により振動することで、グラファイトの剥離を促進することを狙っている。ここでは、超音波照射時間がグラフェン分散液の濃度、シートサイズに与える影響について検討した。

2. 実験

2-1 グラフェン分散液の作製

容量 250 ml のスクリー管に水 15.0 g、天然黒鉛 (平均粒子径 20 μm) 2.25 g、界面活性剤 0.75 g を投入した。この混合液に 3 mm ジルコニアボールを約 140 g 入れ、超音波 (周波数 37 kHz) を 1-20 h 照射して、グラフェン懸濁液を

作製した。超音波照射後の懸濁液を 20°C、42 G、45 min 遠心分離して、上澄み液を回収した。

2-2 紫外可視分光光度計を用いた濃度測定法

孔径 0.22 μm のメンブレンフィルターを用いて、分散液を吸引ろ過した後、フィルターを 90°C で 1 h 乾燥した。ろ過前後のメンブレンフィルターの質量を測定することで、基準分散液の濃度を算出した。検量線は基準分散液を希釈して、波長 660 nm [2] での吸光度を測定し、分散液濃度と吸光度をプロットすることにより作製した。検量線の相関係数は 0.99 以上であり、この検量線を用いて濃度を算出した。

2-3 シートサイズの測定方法

分散液を、孔径の異なるメンブレンフィルター (孔径 5、1.2、0.1 μm) で繰り返し吸引ろ過した。得られた各ろ液の吸光度を測定して上述の検量線から濃度を算出して、シートのサイズ分布を評価した。

2-4 ラマン分光測定

グラフェン分散液をスライドガラスに塗布し、真空乾燥させ、ラマン分光装置を用いて測定した。

3. 結果および考察

3-1 超音波照射時間の検討

超音波を 3 h 照射して得られたシートの TEM 像を Fig. 1 に示す。本法では、数層のグラフェンが重なった多層グラフェンが多く見られ、黒鉛懸濁液に微小ボール共存下で超音波を照射する、という簡便な方法で多層グラフェンが調製できた。

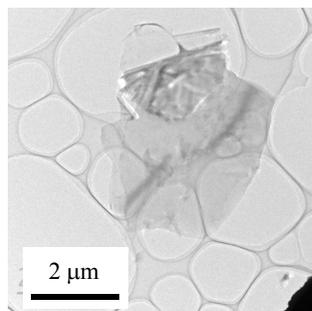


Fig.1 Typical TEM image of few-layer graphene. Sonication time was 3 h.

超音波を 1-20 h 照射して、得られたグラフェン分散液の濃度を **Fig. 2** に示す。照射時間が長くなるほど、濃度が線形に増加する傾向が見られ、超音波照射 20 h では、5.6 mg/mL となった。この値は、超音波照射法により得られた L. Guaria らの 0.18 mg/L (超音波照射時間: 2 h) [3]、U. Khan らの 0.3 mg/L (同 20 h) [4] と比べて 10 倍以上高い。これは、微小なジルコニアボールを共存させることで、黒鉛の層間剥離を促す、本法の特徴を示す結果である。

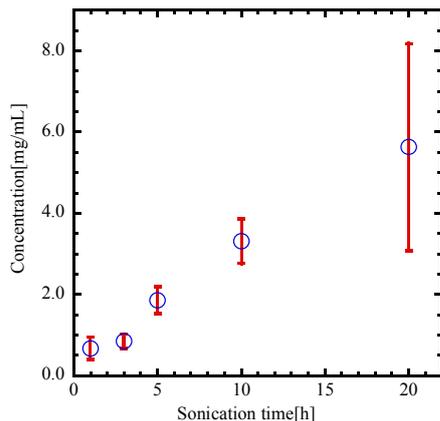


Fig. 2 Few-layer graphene concentration for each sonication time

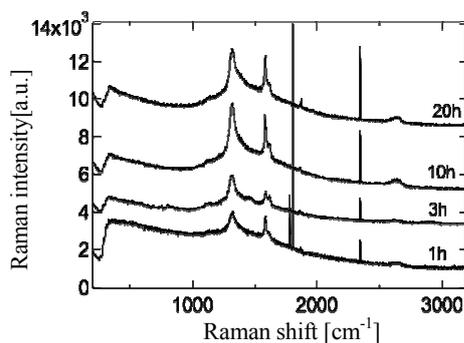


Fig. 3 Raman spectra for each sonication time

グラフェンの有無やその性状を調べるため、超音波照射時間ごとのグラフェン分散液についてラマン分光測定を行った。その結果を **Fig. 3** に示す。全ての時間で、 sp^2 結合を持った炭素材料を示す G バンドのピーク (1585 cm^{-1}) が観測された。また、単層グラフェンに起因する G' バンドのピーク (2700 cm^{-1} 付近) もすべての時間で観測され、超音波照射時間の増加に伴ってピーク強度が低波数側に見られ、これは単層グラフェンの割合が増えていることを示している。

一方で、結晶格子の欠陥に起因する D バンドのピーク (1350 cm^{-1}) も観測された。このピークも超音波照射時間の増加に伴い増加しており、欠陥の多いグラフェンの割合が増えていること

を示している。欠陥は、微結晶になり結晶の端が増えたエッジ欠陥と原子が格子から 1 つとれた点欠陥が考えられる。よって、端の多いナノグラフェン、あるいは点欠陥の多いグラフェンの割合が増加していると考えられる。

3-2 グラフェンのシートサイズ測定

上述のラマンスペクトルから超音波照射時間を長くすると欠陥、または端の多いナノグラフェンの割合が増加していることが示唆された。そこで、グラフェン分散液のシートサイズを測定した。超音波照射時間ごとのシートサイズの割合を **Table.1** に示す。超音波照射 10、20 h では、1、3、5 h に比べ、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上のグラフェンの割合が減少し、 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下のグラフェンの割合が 80 % 以上と増加しており、超音波照射時間が長い方がより小さなグラフェンとなっている。よって、照射時間を長くすることが D バンドのピークの増加に起因する可能性が示唆された。

Table 1 Sheet size distribution of few-layer graphene

Unit: %

Sheet size [μm]	Sonication time [h]				
	1	3	5	10	20
<0.1	7.3	11.7	9.4	10.7	5.1
0.1-1.2	52.6	45.1	24.5	72.3	77.7
1.2-5.0	7.9	11.9	19.3	8.0	5.0
>5.0	32.2	31.3	46.7	8.9	12.2

4. 結言

微小ジルコニアビーズ存在下で超音波照射により黒鉛を剥離することで、従来の超音波照射法では得られない高濃度の多層グラフェン分散液を調製できた。その濃度は、超音波照射時間が 20 h の場合、 5.6 mg/mL となった。また、ラマン分光とシートサイズを測定によりシートの性状を評価した結果、超音波照射時間の経過とともに、単層のグラフェンが増加し、サイズの小さなナノグラフェンの割合が増加した。

5. 参考文献

- [1] K. R. Paton *et al.*, *Nature mater.*, **13** 624-630 (2014)
- [2] M. Lotya *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** 3611-3620 (2009)
- [3] L. Guaria *et al.*, *Carbon*, **49** 1653-1662 (2011)
- [4] U. Khan *et al.*, *small*, **6** 864-871 (2010)