

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-48070

(P2017-48070A)

(43) 公開日 平成29年3月9日(2017.3.9)

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
 CO1B 32/15 (2017.01) CO1B 31/02 IO1Z 4G146
 CO1B 32/18 (2017.01)
 CO1B 32/182 (2017.01)

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2015-170985 (P2015-170985)
 (22) 出願日 平成27年8月31日 (2015.8.31)

(71) 出願人 304021417
 国立大学法人東京工業大学
 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
 (71) 出願人 503027931
 学校法人同志社
 京都府京都市上京区今出川通烏丸東入玄武
 町601番地
 (74) 代理人 100105924
 弁理士 森下 賢樹
 (74) 代理人 100109047
 弁理士 村田 雄祐
 (74) 代理人 100109081
 弁理士 三木 友由
 (74) 代理人 100133215
 弁理士 真家 大樹

最終頁に続く

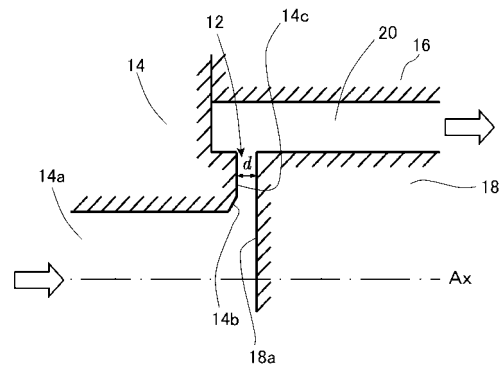
(54) 【発明の名称】 層状物質の製造方法

(57) 【要約】

【課題】層状鉱物を効率よく薄層に剥離する新たな技術を提供する。

【解決手段】ある態様の層状物質の製造方法は、層状鉱物を含む液体を流路12の高圧側から低圧側に向かって通過させることで層状鉱物の層同士を引き剥がす。流路12は、流路の中央を通過する液体の流速が流路の縁部を通過する流体の流速よりも速くなるように構成されている。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

層状鉱物を含む液体を流路の高圧側から低圧側に向かって通過させることで層状鉱物の層同士を引き剥がす層状物質の製造方法であって、

前記流路は、層流状態を実現するように構成されており、該流路の最小幅が 1 ~ 1000 μm である、

ことを特徴とする層状物質の製造方法。

【請求項 2】

前記流路の高圧側と低圧側の差圧が 0.002 ~ 300 MPa に設定されていることを特徴とする請求項 1 に記載の層状物質の製造方法。

10

【請求項 3】

前記流路は、前記差圧が 20 MPa 以上の場合に、流路の中央を通過する液体の流速が 100 m/s よりも速くなるように構成されていることを特徴とする請求項 2 に記載の層状物質の製造方法。

【請求項 4】

前記流路は、複数の固定部材の間に形成された隙間であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の層状物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

20

本発明は、層状物質の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

黒鉛やボロンナイトライド、二硫化モリブデンに代表される層状鉱物は、層を薄く引き剥がすことで、機械的特性、熱伝導率、電気伝導率が飛躍的に上昇する。しかしながら層同士がファンデルワールス力で引き合っており、引き剥がす技術が必要となっている。

【0003】

従来、層状鉱物における層同士を引き剥がす技術として、層状鉱物を相性のよい液体と混ぜ、その混合物に超音波を印加、あるいは高速攪拌を施すことで、1 ~ 10 層程度まで剥離させる方法が考案されている（非特許文献 1、2 参照）。

30

【先行技術文献】**【非特許文献】****【0004】**

【非特許文献 1】A. Ciesielski et al., 「Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation」、Chemical Society Reviews、2014、vol. 43、p.381

【非特許文献 2】Keith R. Paton et al., 「Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids」、NATURE MATERIALS、20 April 2014、vol. 13、p.624

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】**

40

【0005】

しかしながら、超音波装置を用いた方法ではスケールアップが困難である。また、高速攪拌による方法では、仮にスケールアップした大型の装置を用いても 1 時間あたり 5 g ほどのグラフェンしか得ることができなかった。更に、複雑な応力場で層状鉱物を砕きながら剥離するため、剥離された層の大きさは平均で 1 μm 以下の値であった。

【0006】

本発明はこうした状況に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、層状鉱物を効率よく薄層に剥離する新たな技術を提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0007】**

50

上記課題を解決するために、本発明のある態様の層状物質の製造方法は、層状鉱物を含む液体を流路の高圧側から低圧側に向かって通過させることで層状鉱物の層同士を引き剥がす。流路は、層流状態を実現するように構成されており、該流路の最小幅が1～1000 μm である。

【0008】

この態様によると、乱流ではなく層流を発生させやすくなり、層状鉱物が流路を通過中にせん断力を受けやすくなり、層状鉱物の積層方向に力をかけて引き剥がす場合と比較して、剥離しやすくなる。

【0009】

流路の高圧側と低圧側の差圧が0.002～300MPaに設定されていてもよい。これにより、流速を高めることができる。

10

【0010】

流路は、前記差圧が20MPa以上の場合に、流路の中央を通過する液体の流速が100m/sよりも速くなるように構成されていてもよい。これにより、大きなせん断力を層状鉱物に対して付与できる。

【0011】

流路は、複数の固定部材の間に形成された隙間であってもよい。これにより、安定した層流を形成できる。

【0012】

なお、以上の構成要素の任意の組合せ、本発明の表現を、方法、装置などの間で変換したものもまた、本発明の態様として有効である。

20

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、層状鉱物を効率よく薄層に剥離できる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1(a)は、層状鉱物を積層方向に引き剥がす様子を示す模式図、図1(b)は、層状鉱物にせん断力が加わった様子を示す模式図である。

【図2】層状鉱物を含む液体を流路の高圧側から低圧側に向かって通過させることで層状鉱物の層同士を引き剥がす剥離方法のメカニズムを説明するための図である。

30

【図3】圧力式ホモジナイザの流路を説明するための模式図である。

【図4】図3のA領域の拡大図である。

【図5】図5(a)は、超音波方式で作製されたグラフェンの透過電子顕微鏡(TEM)写真を示す図、図5(b)は、本実施の形態に係る圧力式ホモジナイザを用いて作製されたグラフェンの透過電子顕微鏡写真の図、図5(c)は、本実施の形態に係る圧力式ホモジナイザを用いて作製された他のグラフェンの透過電子顕微鏡写真の図である。

【図6】超音波方式および高圧式ホモジナイザで作製されたグラフェン厚み(層数)を示した図である。

【図7】超音波方式および高圧式ホモジナイザで作製されたグラフェンの大きさの分布を示した図である。

40

【図8】超音波方式および圧力式ホモジナイザにより作製したグラフェンをラマン分光法により評価したラマンシフトと強度との関係を示す図である。

【図9】各方式で作製されたグラフェンのラマンスペクトルにおけるGバンドの強度に対するDバンドの強度の比率(I_D/I_G)を示した図である。

【図10】グラフェンの生産能力を説明するための図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明を好適な実施の形態をもとに図面を参照しながら説明する。各図面に示される同一または同等の構成要素、部材、処理には、同一の符号を付するものとし、適宜重複した説明は省略する。また、実施の形態は、発明を限定するものではなく例示であって

50

、実施の形態に記述されるすべての特徴やその組合せは、必ずしも発明の本質的なものであるとは限らない。

【0016】

本発明者らは、乱流によって層状鉱物を薄く引き剥がす従来の方法に対して、層流によるせん断力によって層状鉱物を薄く引き剥がす技術に想到した。以下では、高圧ホモジナイザを用いて黒鉛からグラフェンを生成する方法について説明する。なお、用いる装置は高圧ホモジナイザに限らず、高速な層流を安定的に発生できる装置であればよい。また、本技術を適用できる物質は、黒鉛だけでなくボロンナイトライド(BN)や二硫化モリブデン(MoS₂)等の層状鉱物であればよい。ここで、層流とは、流線が流路の長手方向と平行であり、流路の内壁近傍では流速が小さく、流路の中央付近で流速が最大となる流れである、とすることができる。

10

【0017】

図1(a)は、層状鉱物を積層方向に引き剥がす様子を示す模式図、図1(b)は、層状鉱物にせん断力が加わった様子を示す模式図である。層状鉱物10は、層毎の面内は強い共有結合で原子間が繋がっているが、層と層の間はファンデルワールス力で結合している。そして、前述のグラフェンのように、一層から数層の薄層にすることで、各種の特性が飛躍的に上昇することが知られている。そのため、層状に剥離するための技術が重要である。

【0018】

例えば、図1(a)に示すように、層10a同士を引き剥がすために層状鉱物10の積層方向に力F1を加える場合、層10a同士を引き付けているファンデルワールス力に打ち勝つ大きな力が必要であり、装置の大型化や投入エネルギーの増大を招くことになる。また、過大な力が層10a自体に加わることで、層10aの一部が破壊され小片となるおそれがある。例えば、従来は、超音波分散機におけるキャビテーションの破裂によって生じるエネルギーによって、層状鉱物を粉々に砕き薄層にしていた。しかしながら、この方法では、ある程度の薄層にはなるものの、層10a自体が破壊されやすく、大きなものがほとんど得られなかった。

20

【0019】

そこで、本発明者らは、図1(b)に示すように、層10aにせん断力F2が加わるようにすることで、層状鉱物を効率よく薄層に剥離できる点に想到した。

30

【0020】

図2は、層状鉱物を含む液体を流路の高圧側から低圧側に向かって通過させることで層状鉱物の層同士を引き剥がす剥離方法のメカニズムを説明するための図である。

【0021】

流路12は、流路の中央を通過する液体の流速v1が流路の縁部を通過する流体の流速v2よりも速くなるように構成されている。流体に含まれている層状鉱物10を、様々な方向で存在している。しかしながら、前述のように流路12の中央と縁部とで通過する液体の流速が異なることで、液体が流れる方向に対して層10aが平行になるように液体内で層状鉱物10が回転する。その状態で、流路12を層状鉱物10が流れると、層10aにせん断力が働き剥離する。

40

【0022】

次に、図2に示すような流路を有する装置として、圧力式ホモジナイザを例に説明する。図3は、圧力式ホモジナイザの流路を説明するための模式図である。図4は、図3のA領域の拡大図である。

【0023】

図3に示す圧力式ホモジナイザ100は、ホモバルブシート14と、インパクトリング16と、ホモバルブ18と、を備える。ホモバルブシート14は、中央に液体の流入孔14aが形成された環状の部材である。また、流入孔14aの出口側にはテーパ14bが形成されている。ホモバルブ18は、円柱状の部材であり、軸Axに対して平行に移動できるように配置されている。そのため、ホモバルブシート14の上面14cと、上面14c

50

と対向するホモバルブ 18 の上面 18 a との間の流路 12 の最小幅 d を調整できる。

【0024】

なお、流路 12 は、複数の固定部材の間に形成された隙間でもある。これにより、安定した層流を形成できる。また、攪拌装置における攪拌羽根のような回転部材が必要なく、装置を簡素化できる。また、インパクトリング 16 とホモバルブ 18 との間には、環状の隙間 20 が形成されており、流路 12 から流出部 22 への経路となっている。

【0025】

流路 12 は、最小幅 d が $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 程度であればよい。最小幅 d が小さすぎると、通過する液体の量を多くすることが困難となる。そこで、より好ましくは、 $10 \mu\text{m}$ 以上であるとよい。更により好ましく $100 \mu\text{m}$ 以上であるとよい。一方、最小幅 d が大きい場合は、液体の流速を高めるために出力の大きなポンプを用いれば対応できるが、好ましくは、 $600 \mu\text{m}$ 以下であるとよい。これにより、乱流ではなく層流を簡易な装置構成で発生させやすくなる。なお、流路 12 の長さは、 1.5mm 程度あればグラフェンを効率よく薄層に剥離できる。より好ましくは、流路 12 の長さが 1.5mm 以上であればよい。

10

【0026】

また、層流において層状鉱物 10 から層 10 a を剥離させるためには、ひずみ速度が $10^4 [1/s]$ 以上あることが必要であり、流路 12 においてそのような状態を作るためには、層状鉱物 10 を含んだ液体の流速を高めるための、ある程度の差圧が必要である。流路 12 の低圧側（隙間 20 側）は、大気側に開放されており、ほぼ大気圧である。そこで、流路 12 の高圧側（流入孔 14 a 側）は、大気圧に対して $0.002 \sim 300 \text{MPa}$ 高くなるように設定されている。好ましくは、差圧が 10MPa 以上であるとよく、より好ましくは差圧が 20MPa 以上、更により好ましくは 50MPa 以上である。

20

【0027】

このような圧力式ホモジナイザを用いた場合、 $10^7 [1/s]$ 以上のひずみ速度が得られることがわかっている。そのため、層状鉱物 10 が流路 12 を通過中にせん断力を受けやすくなり、従来の攪拌により層状鉱物にせん断力を与える場合と比較して、層状鉱物 10 から層 10 a を効率よく剥離できる。

【0028】

なお、本実施の形態における流路 12 は、流路の中央を通過する液体の流速が 100m/s よりも速くなるように構成されているとよい。これにより、より大きなせん断力を層状鉱物 10 に対して付与できる。

30

【0029】

次に、超音波方式および圧力式ホモジナイザを用いた層状物質の製造方法を説明する。具体的には、高出力超音波装置（ 600W ）とラボスケール圧力式ホモジナイザにて、黒鉛からグラフェンへと剥離分散を行った。水と黒鉛の混合物に関して、投入する黒鉛の量、界面活性剤の量、処理圧量について、グラフェンの生産量が最大となるように最適化した。処理した後、遠心分離機（ 1500rpm , 45min ）にて、剥離していない大きな黒鉛と、剥離して小さくなったグラフェンを分離した。

【0030】

分離した溶液に関して、透過電子顕微鏡（TEM）による直接観察を行い、層数と大きさを評価した。TEM では層の端面を拡大してみることで、薄い線が透過して見える。この線の本数より、グラフェンの層数を見積もる。

40

【0031】

図 5 (a) は、超音波方式で作製されたグラフェンの透過電子顕微鏡（TEM）写真を示す図、図 5 (b) は、本実施の形態に係る圧力式ホモジナイザを用いて作製されたグラフェンの透過電子顕微鏡写真の図、図 5 (c) は、本実施の形態に係る圧力式ホモジナイザを用いて作製された他のグラフェンの透過電子顕微鏡写真の図である。

【0032】

図 5 (a) に示す TEM 写真より、超音波方式ではキャピテーション効果により外層が

50

ら砕けてはがれるため、層状には更に細かいグラフェン層が積み重なっている。一方、図5(b)や図5(c)に示すTEM写真のように、圧力式ホモジナイザを用いた場合、各層がきれいにはがれており、また層の大きさも比較的大きい。なお、図5(c)の矢印が指すように、各層がせん断によりずれていることがわかる。

【0033】

図6は、超音波方式および高圧式ホモジナイザで作製されたグラフェン厚み(層数)を示した図である。図7は、超音波方式および高圧式ホモジナイザで作製されたグラフェンの大きさの分布を示した図である。

【0034】

それぞれの方式において、50枚以上のグラフェンを評価した結果、図6に示すように、超音波方式では約4.5層、圧力式ホモジナイザでは約4層で、圧力式ホモジナイザの方が薄いグラフェンを得ることができた。また、図7に示すように、層の大きさは圧力式ホモジナイザでは平均が $1.41\mu\text{m}$ と、これまでの液相剥離手法では容易には作製できない $1\mu\text{m}$ 以上の大きなグラフェンが得られた。実際、超音波方式で作製したグラフェンの層の大きさは平均で $0.92\mu\text{m}$ と明らかに小さい。

10

【0035】

図8は、超音波方式および圧力式ホモジナイザにより作製したグラフェンをラマン分光法により評価したラマンシフトと強度との関係を示す図である。

【0036】

図8に示すGバンドは、sp²カーボン(結合の手が3本の炭素原子)に共通して見ることができるラマンスペクトルであり、Dバンドは欠陥に起因するダメージバンドのことである。2Dバンドはその形状からグラフェンの層数を決定することができる。図8のラインP1やラインP2の2Dバンドに対応する領域では、比較的対称なスペクトル(グラフ右上参照)であり、数層のグラフェンの存在を示唆している。一方、黒鉛のラインP3において2Dバンドに対応する領域では、スペクトルが非対称であり、多層の層状鉱物であることが示されている。

20

【0037】

Dバンドの強度がGバンドと比較して大きい場合、欠陥が多いことを示しており、面積に対して端部の占める割合が多く、グラフェンが小さいことを示している。つまり、Dバンドの強度が相対的に小さいほど、大きなグラフェンであることがわかる。

30

【0038】

図9は、各方式で作製されたグラフェンのラマンスペクトルにおけるGバンドの強度に対するDバンドの強度の比率(I_D/I_G)を示した図である。黒丸は超音波方式で作製したグラフェンの場合、白丸は圧力が20MPaの圧力式ホモジナイザで作製したグラフェンの場合、白四角は圧力が50MPaの圧力式ホモジナイザで作製したグラフェンの場合である。図9に示すように、ラマン分光法によっても、圧力式ホモジナイザにより作製したグラフェンの方が、超音波方式で作製したグラフェンよりも大きいことがわかる。

【0039】

図10は、グラフェンの生産能力を説明するための図である。横軸は装置の動作時間、縦軸はグラフェンの生産量を示す。処理量が57[l/h]の圧力式ホモジナイザを用いた実験では、液体の容積Vが500ml、初期の黒鉛の濃度 C_i が40g/l、界面活性剤の濃度 C_s が5g/l、圧力が50MPaである。また、流路の最小幅dは、例えば10 μm 程度である。一方、超音波方式の実験では、液体の容積Vが1000ml、初期の黒鉛の濃度 C_i が20g/l、界面活性剤の濃度 C_s が0.3g/lである。

40

【0040】

上述の条件で実験を行った結果、圧力式ホモジナイザでは生産量が3.6[g/h]であり、高出力超音波装置の生産量0.28[g/h]の10倍以上の生産能力となった。したがって、例えば15000[l/h]の処理量をもつ装置を用いれば一時間あたりに1kg程度のグラフェンを得ることができる。

【0041】

50

このように、圧力式ホモジナイザを利用して層状鉱物を含む液体を幅の狭い流路を間隙に高速流動させることで、グラフェンの大量生産が可能となった。また、グラフェンの層の大きさは従来のもより大きく、本実施の形態に係るプロセスでは1 μmを超える大きなグラフェンを得ることに成功している。

【0042】

なお、本実施の形態では、剥離後にグラフェンの再凝集を防ぐために、水に界面活性剤を添加しているが、それ以外にも、高分子吸着、pH調整（黒鉛の場合は8-14程度）、ピレンの吸着などを利用することで、液相での再凝集を防ぐことができる。また、有機溶媒を用いる場合は、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）やジメチルホルムアミド（DMF）などの層状鉱物と濡れ性がよいものを選択するとよい。また、イオン液体を用いてもよい。

10

【0043】

以上、本発明について、実施の形態をもとに説明した。この実施の形態は例示であり、それらの各構成要素や各処理プロセスの組合せにいろいろな変形例が可能なおと、またそうした変形例も本発明の範囲にあることは当業者に理解されるところである。

【0044】

なお、実施の形態に基づき、特定の語句を用いて本発明を説明したが、実施の形態は、本発明の原理、応用を示しているにすぎず、実施の形態には、請求の範囲に規定された本発明の思想を逸脱しない範囲において、多くの変形例や配置の変更が可能である。

【符号の説明】

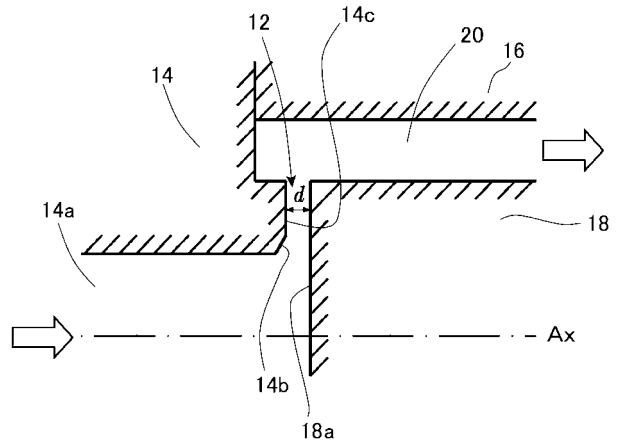
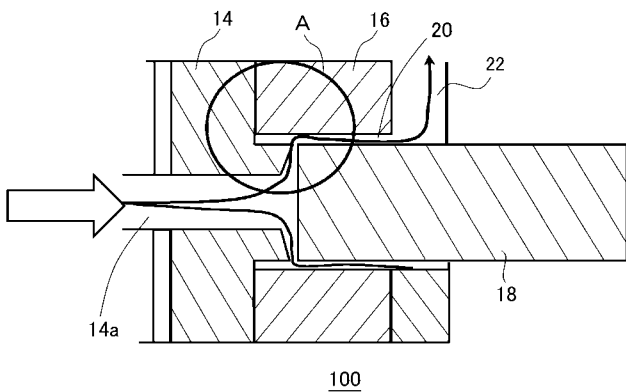
20

【0045】

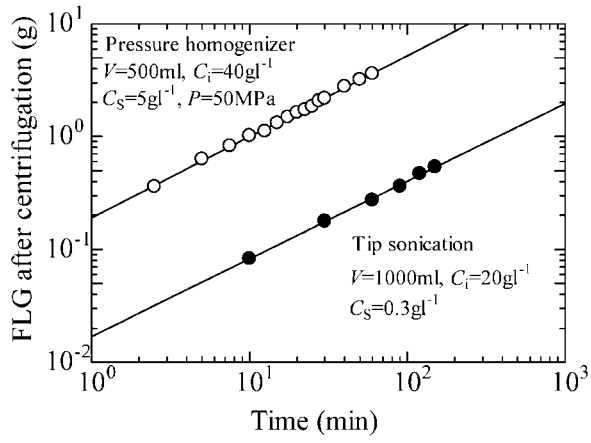
10 層状鉱物、 10a 層、 12 流路、 14 ホモバルブシート、 14a 流入孔、 14b テーパ、 14c 上面、 16 インパクトリング、 18 ホモバルブ、 18a 上面、 20 隙間、 22 流出部、 100 圧力式ホモジナイザ。

【図3】

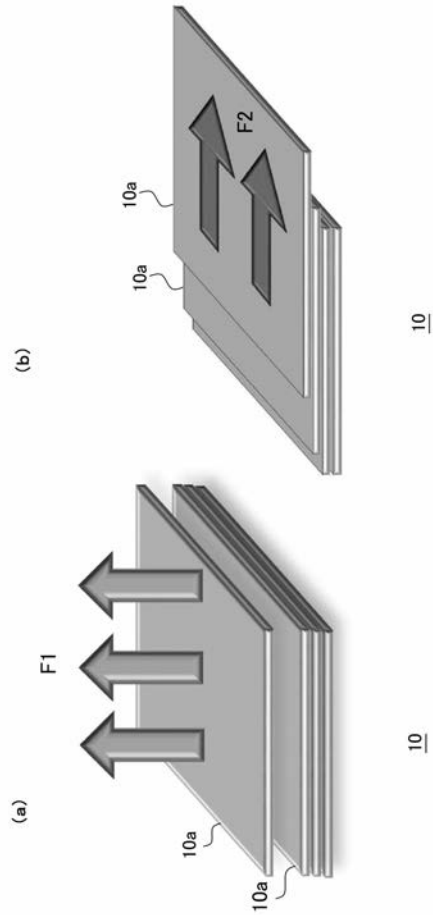
【図4】



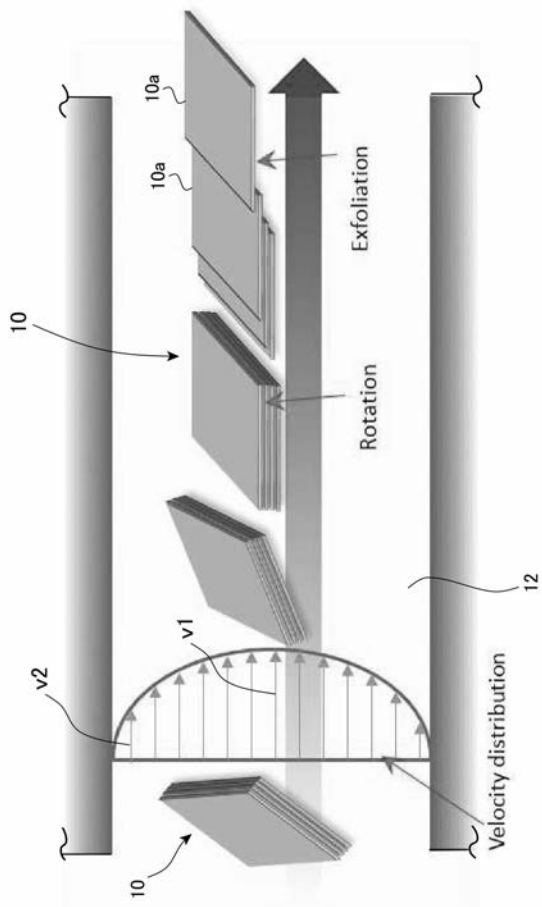
【 図 1 0 】



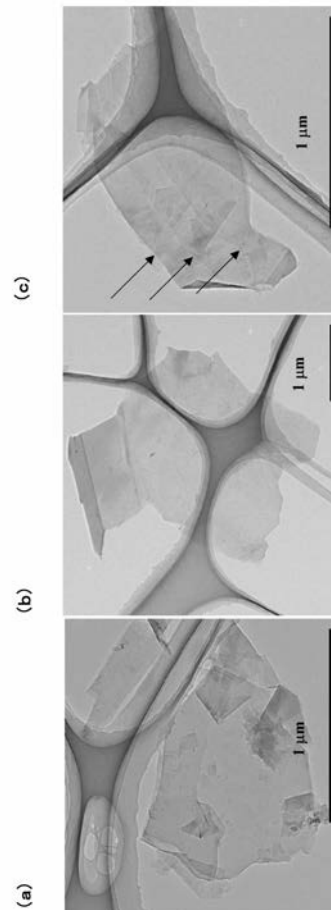
【 図 1 】



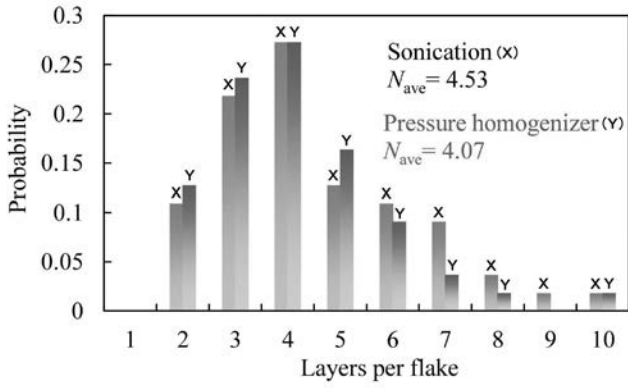
【 図 2 】



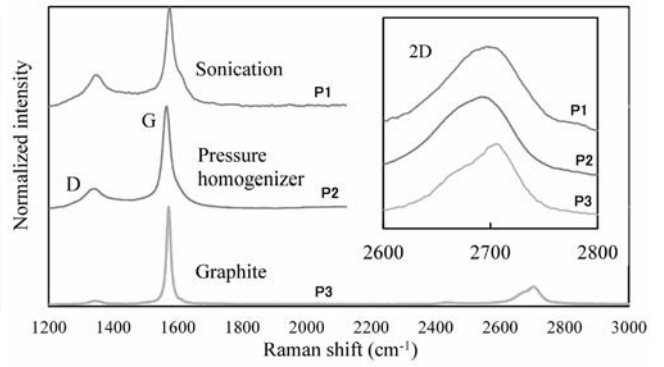
【 図 5 】



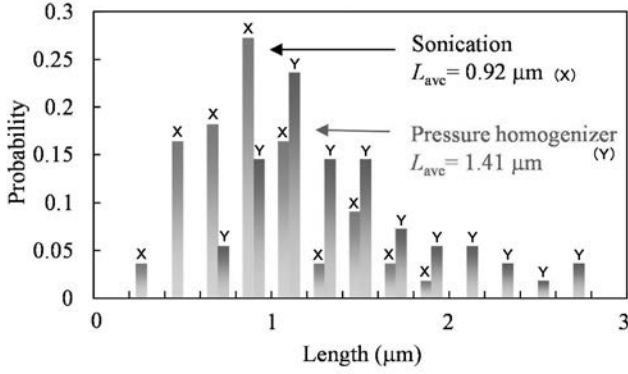
【 図 6 】



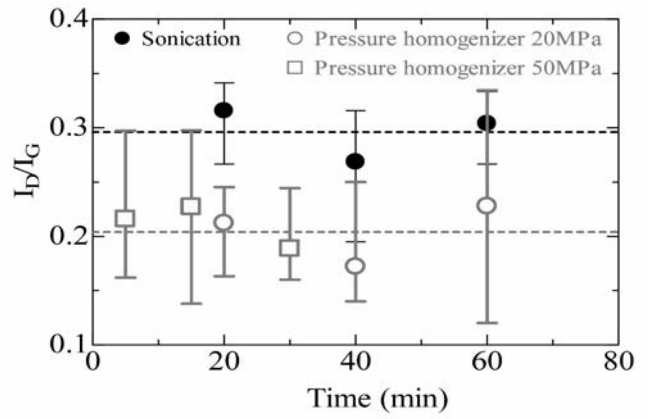
【 図 8 】



【 図 7 】



【 図 9 】



フロントページの続き

- (72)発明者 荒尾 与史彦
東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 久保内 昌敏
東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 水野 吉規
京都府京田辺市多々羅都谷 1 - 3 同志社大学内
- Fターム(参考) 4G146 AA01 AA02 AB07 CB09 CB10 DA07 DA21