

(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2019-73401

(P2019-73401A)

(43) 公開日 令和1年5月16日(2019.5.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 32/19 (2017.01)	CO1B 32/19	4G048
CO1G 39/00 (2006.01)	CO1G 39/00	Z 4G146
CO1B 21/064 (2006.01)	CO1B 21/064	M

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2017-198450 (P2017-198450)
 (22) 出願日 平成29年10月12日 (2017.10.12)

(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
 (74) 代理人 100103894
 弁理士 冢入 健
 (72) 発明者 荒尾 与史彦
 東京都目黒区大岡山2-12-1 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2-12-1 国立大
 学法人東京工業大学内
 Fターム(参考) 4G048 AA07 AB03 AC04 AD02
 4G146 AA01 AB07 AD22 BA02 CB10
 CB12 CB32 CB35

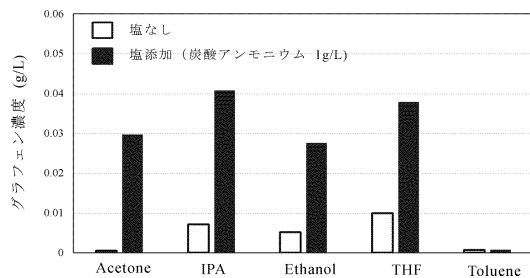
(54) 【発明の名称】 層状鉱物粉体の剥離方法および層状ナノプレート複合体の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】生産性に優れ、且つ分散性に優れる層状鉱物粉体の剥離方法、および層状ナノプレート複合体の製造方法の提供。

【解決手段】層状鉱物粉体を層状に剥離する方法で、有機溶媒中に、層状鉱物粉体と有機溶媒に分散する塩とを加える添加工程と、得られた混合液を攪拌する混合工程とを含み、有機溶媒の比誘電率および沸点が特定の範囲を満たし、塩は、塩の対アニオンの酸の酸解離定数 $pK_a(H_2O)$ が0より大きい塩である層状鉱物粉体の剥離方法。

【選択図】 図5



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

層状鉱物粉体を層状に剥離する方法であって、
 有機溶媒中に、層状鉱物粉体と前記有機溶媒に分散する塩とを加える添加工程と、
 得られた混合液を攪拌する混合工程とを含み、
 前記有機溶媒は、以下の数式(1)および数式(2)を満たし、
 前記塩は、当該塩の対アニオンの酸の酸解離定数 $pK_a(H_2O)$ が 0 より大きい塩である、
 層状鉱物粉体の剥離方法。

[数式(1)]

4 有機溶媒 1 の体積比率 \times 有機溶媒 1 の比誘電率 $+ \dots +$ 有機溶媒 $n - 1$ の体積比率 \times
 有機溶媒 $n - 1$ の比誘電率 ≤ 60

但し、 n は 1 以上の整数であり、 $n = 1$ は単独溶媒、 $n = 2$ は混合溶媒を示す。

[数式(2)]

有機溶媒 1 の体積比率 \times 有機溶媒 1 の沸点 $+ \dots +$ 有機溶媒 $n - 1$ の体積比率 \times 有機溶媒
 $n - 1$ の沸点 < 100

但し、 n は 1 以上の整数であり、 $n = 1$ は単独溶媒、 $n = 2$ は混合溶媒を示す。

【請求項 2】

有機溶媒中に、層状鉱物粉体と前記有機溶媒に分散する塩とを加える添加工程と、
 得られた混合液を攪拌する混合工程とを含み、
 前記有機溶媒は、以下の数式(1)および数式(2)を満たし、
 前記塩は、当該塩の対アニオンの酸の酸解離定数 $pK_a(H_2O)$ が 0 より大きい塩である、
 層状ナノプレート複合体の製造方法。

[数式(1)]

4 有機溶媒 1 の体積比率 \times 有機溶媒 1 の比誘電率 $+ \dots +$ 有機溶媒 $n - 1$ の体積比率 \times
 有機溶媒 $n - 1$ の比誘電率 ≤ 60

但し、 n は 1 以上の整数であり、 $n = 1$ は単独溶媒、 $n = 2$ は混合溶媒を示す。

[数式(2)]

有機溶媒 1 の体積比率 \times 有機溶媒 1 の沸点 $+ \dots +$ 有機溶媒 $n - 1$ の体積比率 \times 有機溶媒
 $n - 1$ の沸点 < 100

但し、 n は 1 以上の整数であり、 $n = 1$ は単独溶媒、 $n = 2$ は混合溶媒を示す。

【請求項 3】

前記混合工程後、濾別により濾取する濾取工程と、
 前記濾取工程後、溶媒に再分散させ、サイズ分画する工程を含む請求項 2 に記載の層状
 ナノプレート複合体の製造方法。

【請求項 4】

前記濾取工程後に、前記有機溶媒を留去する工程をさらに備える請求項 3 に記載の層状
 ナノプレート複合体の製造方法。

【請求項 5】

前記混合工程により、前記層状鉱物粉体が薄膜化されている請求項 2 ~ 4 のいずれかに
 記載の層状ナノプレート複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、層状鉱物粉体の剥離方法および層状ナノプレート複合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

グラフェンに代表される層状ナノプレートは、熱伝導性や導電性等を有する機能性接着

10

20

30

40

50

剤、機能性コーティング膜、機能性プリンタブルインクをはじめとする機能性材料・電子材料への応用が期待されている。

【0003】

グラフェンの製造方法として、グラファイトに対し、テープを用いて剥離する方法が知られている。また、グラファイトを硝酸や硫酸などで激しく酸化させて酸化グラフェンを合成し、その後に水熱合成を行い、エポキシ鎖を開裂することでグラフェンを微細化する方法が開示されている（非特許文献1）。また、9,9-ビス（置換アリール）フルオレン骨格を有する水溶性化合物と酸化グラフェンとを含む酸化グラフェン水分散体を用いて、グラフェンシート有機分散体を得、グラフェンシート水分散体と有機溶媒とを混合した後、グラフェンシートを遠心沈降させて回収する工程等を経てグラフェンシート有機分散体を得る方法が開示されている（特許文献1）。また、特定のイオン液体にグラファイトを添加し、マイクロ波等を照射してグラフェン分散液を製造する方法が提案されている（特許文献2）。

10

【0004】

また、NMP、DMF又はDMSO中に塩を加え、高せん断、超音波処理を施すことでグラフェンを製造する方法（非特許文献2）、塩を黒鉛の層間に挿入し、その層間化合物をピリジン中で超音波照射し、グラフェンを製造する方法（非特許文献3）が提案されている。また、活性メチレン化合物誘導体と塩基性化合物を含む液体にグラフェン積層構造を有する炭素材料を浸漬させ、攪拌することにより薄片化黒鉛を得る方法（特許文献3）、黒鉛とポリ芳香族炭化水素化合物を分散させた分散液を用いてフレーク化されたグラフェンを得る方法（特許文献4）も提案されている。

20

【0005】

なお、層状鉱物ではないが、カーボンナノチューブの分散性を向上させる方法として、有機溶媒と塩を用いる方法が提案されている（特許文献5）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2015-59079号公報

【特許文献2】国際公開第2014/175449号

【特許文献3】特開2016-69275号公報

【特許文献4】特表2017-500265号公報

【特許文献5】特開2015-1681610号公報

30

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】J. Mater. Chem. 2012, 22, 8764-8766.

【非特許文献2】Chemical Physics Letters 568-569 (2013) 198-201

【非特許文献3】Carbon 113 (2017) 379-386

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

市場では、様々な用途への応用展開を実現するために、分散性が高く、且つより生産性の高いグラフェンの製造方法が切望されている。なお、上記においては、グラフェンにおける課題について述べたが、層状ナノプレート全般において同様の課題を有する。

40

【0009】

本発明は、上記背景に鑑みて成されたものであり、生産性に優れ、且つ分散性に優れた層状鉱物粉体の剥離方法、および層状ナノプレート複合体の製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らが鋭意検討を重ねたところ、以下の態様において、本発明の課題を解決し得

50

ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

[1]: 層状鉱物粉体を層状に剥離する方法であって、
有機溶媒中に、層状鉱物粉体と前記有機溶媒に分散する塩とを加える添加工程と、得られた混合液を攪拌する混合工程とを含み、

前記有機溶媒は、以下の数式(1)および数式(2)を満たし、

前記塩は、当該塩の対アニオンの酸の酸解離定数 $pK_a(H_2O)$ が0より大きい塩である、層状鉱物粉体の剥離方法。

[数式(1)]

$$4 \text{ 有機溶媒 } 1 \text{ の体積比率} \times \text{有機溶媒 } 1 \text{ の比誘電率} + \dots + \text{有機溶媒 } n - 1 \text{ の体積比率} \times \text{有機溶媒 } n - 1 \text{ の比誘電率} < 60 \quad 10$$

但し、 n は1以上の整数であり、 $n = 1$ は単独溶媒、 $n = 2$ は混合溶媒を示す。

[数式(2)]

$$\text{有機溶媒 } 1 \text{ の体積比率} \times \text{有機溶媒 } 1 \text{ の沸点} + \dots + \text{有機溶媒 } n - 1 \text{ の体積比率} \times \text{有機溶媒 } n - 1 \text{ の沸点} < 100$$

但し、 n は1以上の整数であり、 $n = 1$ は単独溶媒、 $n = 2$ は混合溶媒を示す。

上記層状鉱物粉体の剥離方法によれば、簡便且つ短時間に剥離を行うことができるので、生産性を高めることができる。また、塩を加えることにより分散性を顕著に高めることができる。

【0012】

[2]: 有機溶媒中に、層状鉱物粉体と前記有機溶媒に分散する塩とを加える添加工程と、

得られた混合液を攪拌する混合工程とを含み、

前記有機溶媒は、以下の数式(1)および数式(2)を満たし、

前記塩は、当該塩の対アニオンの酸の酸解離定数 $pK_a(H_2O)$ が0より大きい塩である、層状ナノプレート複合体の製造方法。

[数式(1)]

$$4 \text{ 有機溶媒 } 1 \text{ の体積比率} \times \text{有機溶媒 } 1 \text{ の比誘電率} + \dots + \text{有機溶媒 } n - 1 \text{ の体積比率} \times \text{有機溶媒 } n - 1 \text{ の比誘電率} < 60 \quad 30$$

但し、 n は1以上の整数であり、 $n = 1$ は単独溶媒、 $n = 2$ は混合溶媒を示す。

[数式(2)]

$$\text{有機溶媒 } 1 \text{ の体積比率} \times \text{有機溶媒 } 1 \text{ の沸点} + \dots + \text{有機溶媒 } n - 1 \text{ の体積比率} \times \text{有機溶媒 } n - 1 \text{ の沸点} < 100$$

但し、 n は1以上の整数であり、 $n = 1$ は単独溶媒、 $n = 2$ は混合溶媒を示す。

上記層状ナノプレート複合体の製造方法によれば、有機溶媒中に塩を加えることにより分散性を顕著に高めることができる。この反応は、常温・常圧において行うことができるので、また、短時間で分散性を高められるので、生産性に優れる。

【0013】

[3]: 前記混合工程後、濾別により濾取する濾取工程と、

前記濾取工程後、溶媒に再分散させ、サイズ分画する工程を含む[2]に記載の層状ナノプレート複合体の製造方法。 40

上記製造方法によれば、サイズの揃った分散性に優れた層状ナノプレート複合体を簡便に得ることができる。

【0014】

[4]: 前記濾取工程後に、前記有機溶媒を留去する工程をさらに備える[2]又は[3]に記載の層状ナノプレート複合体の製造方法。

上記製造方法によれば、層状ナノプレート複合体を容易に得ることができる。

【0015】

[5]: 前記混合工程により、前記層状鉱物粉体が薄膜化されている[2]～[4]のいずれかに記載の層状ナノプレート複合体の製造方法。 50

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、生産性に優れ、且つ分散性に優れた層状鉱物粉体の剥離方法、および層状ナノプレート複合体の製造方法を提供できるという優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】実施例1に係る分散液（図中の左側は塩添加前のサンプル瓶、右側は塩添加後のサンプル瓶）および実施例1に係る層状ナノプレート複合体のTEM像。

【図2】実施例2に係る分散液（図中の左側は塩添加前のサンプル瓶、右側は塩添加後のサンプル瓶）および実施例2に係る層状ナノプレート複合体のTEM像。

【図3】実施例3に係る分散液（図中の左側は塩添加前のサンプル瓶、右側は塩添加後のサンプル瓶）および実施例3に係る層状ナノプレート複合体のTEM像。

【図4】実施例24の分散液の写真（図中の左側）および比較例9の分散液の写真（図中の右側）。

【図5】有機溶媒（塩添加無し VS 塩添加有）にグラフェンを添加したときのグラフェン濃度をプロットした図。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明を適用した実施形態の一例について説明する。なお、本発明の趣旨に合致する限り、他の実施形態も本発明の範疇に含まれることは言うまでもない。

【0019】

[層状鉱物粉体の剥離方法]

本実施形態に係る層状鉱物粉体の剥離方法は、層状鉱物粉体を剥離して元の層状鉱物粉体よりも薄層化する方法に関する。本実施形態に係る層状鉱物粉体の剥離方法は、少なくとも有機溶媒中で層状鉱物粉体と有機溶媒に分散する塩とを加える添加工程と、塩と層状鉱物粉体を有機溶媒中で混合する混合工程とを含む。ここで「有機溶媒に分散する塩」とは、実質的に溶解は含まず、懸濁する意である。但し、懸濁が支配的であればよく、一部の塩が有機溶媒に溶解していてもよい。なお、分散には、塩および層状鉱物粉体がそれぞれ有機溶媒中に分散できればよく、攪拌等の物理的手段を用いて分散できるものも含む。添加工程と混合工程は同時または順に行うことができる。また、添加工程における塩と層状鉱物粉体の添加順は問わない。

【0020】

(層状鉱物粉体)

本実施形態に係る層状鉱物粉体は、層状に積層された粉体状の層状鉱物をいう。原料として用いる「層状鉱物粉体」のサイズは、有機溶媒中で分散できるサイズであれば特に限定されず任意のサイズでよい。例えば、ミリオオーダーの顆粒状の粉体、マイクロサイズまたはナノサイズの微粒子が例示できる。

【0021】

層状鉱物粉体の種類は特に限定されないが、窒化ホウ素、二硫化モリブデン、天然黒鉛、人造黒鉛、膨張化黒鉛、不定形黒鉛、板状型黒鉛、グラフェンナノプレート、グラフェン、二硫化タングステン、酸化グラフェン、酸化チタン、酸化マンガン、酸化バナジウム、層状腹水酸化物(LDH)、遷移金属ダイカルコゲナイト、黒リンが例示できる。グラフェンには、多層グラフェン、単層グラフェンを含む。層状鉱物粉体は、公知の方法により製造したり、市販品を用いたりすることができる。層状鉱物粉体は1種単独で又は併用して用いられる。有機溶媒に対する層状鉱物粉体の添加量は分散に支障がない範囲であればよく限定されないが、好ましくは10~100g/Lである。

【0022】

(有機溶媒)

本実施形態に係る有機溶媒は、比誘電率が以下の数式(1)を満たすものを用いる。

[数式(1)]

10

20

30

40

50

4 有機溶媒 1 の体積比率 × 有機溶媒 1 の比誘電率 + … + 有機溶媒 n - 1 の体積比率 × 有機溶媒 n - 1 の比誘電率 60

但し、n は 1 以上の整数であり、n = 1 は単独溶媒、n = 2 は混合溶媒を示す。

有機溶媒の種類は、1 種単独の有機溶媒を用いても 2 種以上の混合溶媒で用いてもよい。1 種単独の有機溶媒を用いる場合には、比誘電率が 4 以上、60 以下になる有機溶媒を用いる。複数の有機溶媒を混合する場合には、上記数式 1 に示す通り、全有機溶媒に対する各有機溶媒の体積比率と各有機溶媒の比誘電率の積の和が 4 以上、60 以下になるものを用いる。分散性向上の観点から、数式 1 のより好ましい範囲は 10 以上、50 以下であり、更に好ましい範囲は 20 以上、40 以下である。

【0023】

また、本実施形態の有機溶媒には、沸点が以下の数式(2)を満たすものを用いる。

[数式(2)]

有機溶媒 1 の体積比率 × 有機溶媒 1 の沸点 + … + 有機溶媒 n - 1 の体積比率 × 有機溶媒 n - 1 の沸点 < 100

但し、n は 1 以上の整数であり、n = 1 は単独溶媒、n = 2 は混合溶媒を示す。

1 種単独で有機溶媒を用いる場合には、沸点が 100 未満の有機溶媒を用いる。混合有機溶媒を用いる場合には、上記数式 2 に示す通り、全有機溶媒に対する各有機溶媒の体積比率と各有機溶媒の沸点の積の和が 100 未満になるものを用いる。分散液の利用の観点から、数式 2 のより好ましい範囲は 90 以下であり、さらに好ましい範囲は 80 以下である。沸点の下限値は特にないが、常温で簡単に製造でき、取り扱い容易性の観点からは、常温(23℃)で液体を示すものが好ましく、沸点が 60℃以上であることがより好ましい。

【0024】

有機溶媒の比誘電率が上記数式(1)を満たすことにより、有機溶媒中で塩の解離を誘起することができる。塩の解離は部分的に起こっていればよく、その程度は問わないが、全て解離している状態は好ましくない。換言すると、塩が有機溶媒中で部分的に解離、或いはほとんど解離していない状態が好ましい。

【0025】

有機溶媒の種類は上記数式(1)および数式(2)を満たせば特に限定されないが、単独で用いる場合の好適な溶媒として、アセトン、エタノール、メタノール、2-プロパノール、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、アセトニトリル等が挙げられる。混合溶媒の場合には、前記有機溶媒に加えて、単独では上記数式(1)および/又は数式(2)を満たさない有機溶媒を併用することができる。係る混合に用いられる有機溶媒としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン(NMP)、トルエン、キシレンが例示できる。分散液のポストプロセス性の観点からは、アセトン、エタノール、メタノール等の極性溶媒が好ましい。また、生産安定性の観点からは、1 種単独の有機溶媒を用いることが好ましい。

【0026】

(塩)

本実施形態に係る塩は、有機溶媒中で層状鉱物粉体を剥離させる剥離剤として機能する。本実施形態に係る塩は、この塩を構成する対アニオンの酸の酸解離定数 pKa(H₂O) が 0 より大きい塩を用いる。好適な塩の対アニオンの酸として、リン酸(1.83)、酢酸(4.76)、炭酸(6.11)が挙げられる。

【0027】

前記アニオンと塩を形成する対カチオンの好ましい例としてカリウムイオン、ナトリウムイオン、アンモニウムイオンが例示できる。塩の濃度は特に限定されないが、層状鉱物粉体 100 質量部あたり例えば 0.01 ~ 100 質量部が好ましい。より好ましくは 0.1 ~ 10 質量部であり、更に好ましくは 0.1 ~ 1 質量部である。また、有機溶媒に対する塩の添加量は特に限定されないが、好ましくは 0.05 ~ 10 g/L である。

【0028】

10

20

30

40

50

有機溶媒に塩と層状鉱物粉体を加える添加工程を行う際の環境条件は特に限定されないが、常温、空気中で簡便に行うことができる。また、添加する順番は問わない。同時でもよいし、層状鉱物粉体の分散液に塩を加えてもよい。その後の混合工程は、公知の混合手段を制限なく用いることができる。例えば、攪拌機等の混合機を用いることができる。また、超音波照射、マイクロ波照射、高速ホモジナイザ（High Speed Homogenizer）、圧力式ホモジナイザ、ジェットミル、ボールミル、ビーズミル処理等が例示できる。混合工程において、加熱工程を併用してもよい。

【0029】

混合工程後は、必要に応じて、濾別工程を行うことができる。濾別に用いるフィルターとしては、テフロン（登録商標）性メンブレン等が好適に用いられる。用途により最適な孔径を選定する。通常、濾取工程を行った後に、良溶媒を用いて洗浄を行う。これらの工程を経て、塩等の不純物を除去する。

10

【0030】

濾別工程（濾取工程）を行った後または濾別工程（濾取工程）を行わずに、本実施形態に係る有機溶媒に再分散させ、サイズ分画工程を行うことができる。サイズ分画の方法としては、遠心分離法、透析、濾過（限外濾過、加圧濾過、減圧濾過等）、超遠心分離などが例示できる。

【0031】

これらの工程を経て、層状鉱物粉体の剥離が行われる。剥離を促進させる方法としては、塩濃度を高くしたり、混合処理を長くしたり攪拌条件をハードにしたりすることが有効である。層状鉱物粉体が剥離されるメカニズムは、上記特定の有機溶媒中で層状鉱物粉体と塩を接触させることによって、塩の一部が解離し、層状鉱物粉体と塩の対カチオンが相互に結合又は配位し、これにより層状鉱物粉体に静電反発が誘起され、層状鉱物粉体の剥離が起こるものと考察している。層状鉱物粉体と塩の対カチオンとの結合又は配位は、主として層状鉱物粉体のエッジ部において形成されているものと考えている。従って、これらの工程により得られる層状鉱物粉体は、主としてエッジ部に塩の対カチオンが結合又は配位されていると考えられる。塩の対アニオン、層状鉱物粉体と結合していない対カチオンおよび塩は、溶液とともに容易に除去できるが、残存していてもよい。

20

【0032】

本実施形態に係る層状鉱物粉体の剥離方法によれば、特定の有機溶媒に対して塩と原料の層状鉱物粉体を加え、混合工程を行うという簡便な工程により行うので、生産性を格段に高めることができる。なお、剥離後の層状鉱物粉体は、原料の層状鉱物粉体に比して薄膜化されているものであり、層状鉱物粉体のエッジ部には、塩のカチオン対が結合または配位していると考えられる。得られた分散液は、そのまま若しくは精製して利用することができる。また、分散液に樹脂等を加えて、例えばペースト材料として利用できる。また、インク等の組成物として利用することもできる。また、分散液から塩等の不要物を除去し、有機溶媒を留去して粉体として用いることができる。有機溶媒を留去する際の乾燥工程は、例えば、加熱乾燥、真空乾燥またはこれらを組み合わせる例が挙げられる。

30

【0033】

層状ナノプレート複合体は、分散液のまま用いる他、例えばペーストや粉体として又はシート状に形成して利用できるが、層状ナノプレート複合体からカチオン成分を除去することもできる。後者の場合には、加熱により容易にアンモニウム成分を除去できる観点から、アンモニウムイオンが結合した層状ナノプレート複合体が好ましい。樹脂と層状ナノプレート複合体の含有比はニーズに応じて適宜設計できる。樹脂に対する層状ナノプレート複合体の含有量は、例えば0.1～95質量%である。基材に塗工して塗膜を形成してもよい。

40

【0034】

組成物として用いる場合には、塩を必要に応じて除去した後、他の化合物を添加することができる。他の化合物は、目的およびニーズに応じて適宜選定できる。好適な例として樹脂、分散剤、消泡剤、可塑剤、酸化防止剤、着色剤および結着材等を加えてもよい。樹

50

脂は、熱可塑性樹脂、硬化性化合物を含む熱硬化性樹脂等が例示できる。また、感光性樹脂、導電性樹脂も好適に用いられる。熱可塑性樹脂としては、(メタ)アクリル系ポリマー、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、フェノキシ樹脂、感光性樹脂等が挙げられる。また、耐衝撃性向上のために、熱可塑性樹脂組成物はその他のエラストマー成分を含有してもよい。また、樹脂として導電性高分子を用い、グラフェンおよび/またはグラファイトと導電性高分子の相乗効果によって導電特性を発現させることができる。樹脂と層状ナノプレート複合体の含有比は、ニーズに応じて適宜設計できる。樹脂に対する層状ナノプレート複合体の含有量は、例えば、0.1～95質量%である。

【0035】

非特許文献1、特許文献1の方法によれば、酸化・還元反応を行う工程を含んでおり生産性が高いとはいえなかった。また、特許文献2～4の方法によれば、特定のイオン液体、活性メチレン化合物誘導体或いはポリ芳香族炭化水素化合物等を用意する必要があり、生産性が高いとはいえなかった。更に、非特許文献2の方法によれば、NMP、DMF又はDMSOを用いるので、例えばシート化するときの乾燥工程において分散液のポストプロセス性に課題があった。

【0036】

一方、本実施形態に係る層状鉱物粉体の剥離方法によれば、数式(1)および数式(2)を満たす有機溶媒を用い、且つ酸解離定数 $pK_a(H_2O)$ が0越えの酸からなる塩を用いることによって、層状鉱物粉体の剥離を簡便且つ短時間に行うことができる。また、市販の塩を用いることができるので製造工程が簡便であり、生産性が高められる。これは、塩の対アニオンが結合又は配位された層状ナノプレート複合体の互いの静電反発により分散性が高まることによって、有機溶媒中での分散性を顕著に高められたものと考えている。また、得られる層状ナノプレート複合体の経時的安定性も向上させることができる。

【0037】

また、混合工程において外部エネルギーの有無およびその強度を調整することが容易であり、遠心分離後の再分離によるサイズ分画も容易である。また、本実施形態に係る層状鉱物粉体の剥離方法によれば、製造コスト低減を図ることができる。また、剥離により、原料の層状鉱物粉体に比して表面積を高めることができるというメリットを有する。また、これに付随して層状鉱物粉体の特性(例えば伝導性等)を高めることが期待できる。

【0038】

[層状ナノプレート複合体の製造方法]

次に、本実施形態に係る層状ナノプレート複合体の製造方法について説明する。層状ナノプレート複合体の製造方法には、層状鉱物粉体を剥離する態様(上記層状鉱物粉体の剥離方法と重複する)の他、層状鉱物粉体(この場合には層状ナノプレート複合体)は剥離しないが、分散を格段に向上させる態様およびこれらの組合せが含まれる。また、上記層状鉱物粉体の剥離方法と層状ナノプレート複合体の製造方法とは、前者が得られる化合物がナノオーダー(0.3nm以上、1000nm未満)に限定されない点、後者が剥離せずに分散する態様も含む点において相違しており、目的が異なる場合も想定されるが、両者のいずれにも該当している場合も含まれている。従って、基本的には、上記実施形態と同様の工程を有する。

【0039】

本実施形態に係る層状ナノプレート複合体の製造方法は、上述した数式(1)および数式(2)を満たす有機溶媒中に、層状鉱物粉体と有機溶媒に分散する塩とを加える添加工程と、得られた混合液を攪拌する混合工程とを含む。塩は、前述した通り、当該塩の対アニオンの酸の酸解離定数 $pK_a(H_2O)$ が0より大きい塩である。添加工程と混合工程は同時に行っても、順に行ってもよい。

【0040】

(層状ナノプレート複合体)

本実施形態に係る層状ナノプレート複合体は、元の層状鉱物粉体を有機溶媒中で塩と共

10

20

30

40

50

に添加して、混合した後に得られる層状鉱物粉体と塩の対カチオンとが結合又は配位した複合体をいう。層状ナノプレート複合体の厚みは0.3 nm以上、1000 nm未満のナノメータオーダーにあるものをいい、単層体または積層体が含まれる。用途によるが、層状ナノプレートの厚みは100 nm未満であることがより好ましい。本実施形態に係る層状ナノプレート複合体の製造方法によれば、分散性が顕著に優れる分散液を提供できる。また、常温・常圧で短時間に調製できるので生産性が高いという優れた効果を有している。なお、層状ナノプレート複合体は、原料として用いる層状鉱物粉体より薄膜化されていても、同サイズであってもよい。

【0041】

(層状鉱物粉体)

層状ナノプレート複合体の製造方法に用いる層状鉱物粉体は、前述と同様に層状に積層された粉体状の層状鉱物である。原料として用いる「層状鉱物粉体」のサイズは、層状ナノプレート複合体が得られればよく特に限定されない。例えば、ミリオオーダーの顆粒状の粉体、マイクロまたはナノサイズの微粒子等が挙げられる。層状鉱物粉体の種類は、上述した粉体に加えて、グラフェン量子ドットが例示できる。

【0042】

例えば、層状鉱物粉体としてグラフェンを用い、単層または積層数の少ないグラフェンナノプレート複合体を得たり、単層のグラフェンやグラフェン量子ドットを層状鉱物粉体として用い、高分散化された分散液を得たりしてもよい。用いる層状鉱物粉体は1種でも複数種でもよい。

【0043】

(有機溶媒)

本実施形態に係る有機溶媒は、比誘電率が上記数式(1)および数式(2)を満たすものを用いる。好ましい範囲や有機溶媒の種類等については上述したとおりである。

【0044】

(塩)

本実施形態に係る塩は、有機溶媒中で層状鉱物粉体を分散させる役割を担う。層状鉱物粉体を剥離する役割も兼ね備えることができる。本実施形態に係る塩は、前述した通り、この塩を構成する対アニオンの酸の酸解離定数 $pK_a(H_2O)$ が0より大きい塩を用いる。好適な塩の対アニオンの酸や対カチオンの好ましい例、好ましい濃度等は前述した通りである。

【0045】

有機溶媒に塩と層状鉱物粉体を加える添加工程を行う際の環境条件は特に限定されず、上述した層状鉱物粉体の剥離方法と同様の例が挙げられる。また、混合工程後、必要に応じて行う濾別、洗浄、サイズ分画工程等についても前述したとおりである。

【0046】

これらの工程を経て、層状ナノプレート複合体が製造される。分散性をより高める方法としては、塩濃度や混合処理条件を調整する方法がある。本実施形態に係る層状ナノプレート複合体の製造方法によれば、特定の有機溶媒に対して塩と原料の層状鉱物粉体を加え、混合工程を行うという簡便な工程であることから、生産性を格段に高めることができる。

【0047】

また、層状鉱物粉体の分散性を顕著に高め、経時的安定性に優れる分散液を提供できる。また、層状ナノプレート複合体にカウンターカチオンが結合又は配位していることで、溶媒中あるいはスラリーにおいて層状ナノプレート複合体の分散性を向上させることができる。

【0048】

層状ナノプレート複合体の用途としてはインク、機能性コート膜、電極触媒の担持体、導電性複合体、電極等の電子部材、各種センサー等が例示できる。また、建材用途、塗料、医療機器など幅広い応用が期待できる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 9 】

< 実施例 >

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではない。

【 0 0 5 0 】

有機溶媒は、乾燥工程を行わずそのまま用いた。塩は、市販品をそのまま用いた。

【 0 0 5 1 】

(実施例 1)

常温下、空气中でアセトン 1 0 0 m L に 1 g の二硫化モリブデン (ニチモリ社製) を添加して攪拌した。この混合物に、リン酸カリウムの粉末を 0 . 1 g 加え、高出力超音波 (6 0 0 W , S M T 社製) を 1 0 分間照射した。リン酸カリウムを加える前、二硫化モリブデンはアセトン中で透明な分散液であった (図 1 中の左側のサンプル瓶) が、塩を添加して 1 0 分間の超音波処理を行った後は分散性が劇的に向上し、濃い色の分散液が得られた (図 1 中の右側のサンプル瓶) 。得られた懸濁液を一部採取し、T E M グリッド上に滴下した試料を透過型電子顕微鏡 (T E M) で観察した。その結果、図 1 の右側の写真に示すように、薄く透明な二硫化モリブデンのナノシートが形成されていることを確認した。

10

【 0 0 5 2 】

(実施例 2)

二硫化モリブデンに代えて、窒化ホウ素 (昭和電工社製) を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法により分散液を得た。リン酸カリウムを加える前、窒化ホウ素はアセトン中でクリアな白色を示していた (図 2 中の左側のサンプル瓶) が、塩を添加して 1 0 分間の超音波処理を行った後は分散性が劇的に向上し、濁った白色の分散液が得られた (図 2 中の右側のサンプル瓶) 。実施例 1 と同様の方法により T E M 像を観察したところ、図 2 に示すように、塩を添加する前に比して層厚が十分に薄い半透明状のナノシートが形成されていることを確認した。

20

【 0 0 5 3 】

(実施例 3)

二硫化モリブデンに代えて、黒鉛 (和光純薬社製) を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法により分散液を得た。リン酸カリウムを加える前、黒鉛はアセトン中で灰色の透明なグラフェン分散液であった (図中の左側のサンプル瓶) 。一方、リン酸カリウムを添加して超音波処理を行った後は分散性が劇的に向上し、黒色不透明な分散液が得られた (図中の右側のサンプル瓶) 。実施例 1 と同様の方法により T E M 像を観察したところ、図 3 に示すように、透明なグラフェンのナノシートが形成されていることを観察した。

30

【 0 0 5 4 】

(実施例 4 ~ 2 4)

表 1 に示す条件に従い、実施例 4 ~ 2 4 に係る分散液を得た。表 1 に示す条件以外は、実施例 1 と同様の条件とした。実施例 1 4 ~ 1 9 、 2 1 ~ 2 3 については、混合した後にサイズ分画工程として遠心処理 (1 5 0 0 r p m × 3 0 分) を行い、上澄み液を採取した。

。

【表 1】

	層状鉱物 粉体(g)		溶媒 (mL)		塩(g)		混合手段 (処理条件)		
実施例	4	黒鉛 1	0.5	アセトン	100	炭酸ナトリウム	0.1	高出力 超音波	5分
	5	黒鉛 1	0.5	アセトン	100	炭酸カリウム	0.1	高出力 超音波	5分
	6	黒鉛 1	0.5	アセトン	100	炭酸アンモニウム	0.1	高出力 超音波	5分
	7	黒鉛 1	0.5	アセトン	100	酢酸ナトリウム	0.1	高出力 超音波	5分
	8	黒鉛 1	0.5	アセトン	100	酢酸カリウム	0.1	高出力 超音波	5分
	9	黒鉛 1	0.5	アセトン	100	リン酸二水素ナトリウム	0.1	高出力 超音波	5分
	10	黒鉛 1	0.5	アセトン	100	リン酸三ナトリウム	0.1	高出力 超音波	5分
	11	黒鉛 1	0.5	アセトン	100	リン酸三カリウム	0.1	高出力 超音波	5分
	12	黒鉛 1	0.5	アセトン	100	ロッシェル塩	0.1	高出力 超音波	5分
	13	黒鉛 1	0.5	アセトン	100	クエン酸ナトリウム	0.1	高出力 超音波	5分
	14	黒鉛 1	0.1	アセトン	100	炭酸アンモニウム	0.5	高出力 超音波	5分
	15	黒鉛 1	0.1	2-プロパノール	100	炭酸アンモニウム	0.5	高出力 超音波	5分
	16	黒鉛 1	0.1	エタノール	100	炭酸アンモニウム	0.5	高出力 超音波	5分
	17	黒鉛 1	0.1	テトラヒドロフラン	100	炭酸アンモニウム	0.5	高出力 超音波	5分
	18	黒鉛 1	1	2-プロパノール	50	炭酸アンモニウム	0.05	圧力式 ホモジナイザ	40MPa、1 ハス
	19	黒鉛 2	1	2-プロパノール	50	炭酸アンモニウム	0.05	圧力式 ホモジナイザ	40MPa、1 ハス
	20	黒鉛 1	1	アセトン	90	炭酸アンモニウム	0.1	高出力 超音波	5分
	エタノール			10					
	21	黒鉛 1	1	アセトン	90	炭酸アンモニウム	0.1	高出力 超音波	5分
	NMP			10					
	22	黒鉛 1	1	アセトン	50	炭酸アンモニウム	0.1	高出力 超音波	5分
	トルエン			50					
	23	黒鉛 2	6	2-プロパノール	100	炭酸アンモニウム	0.1	高出力 超音波	5分
	24	黒鉛 3	0.2	アセトン	100	リン酸三カリウム	0.2	高出力 超音波	10分

* : 黒鉛 1 : 和光純薬社製、黒鉛 2 : 微細粉末黒鉛 (伊藤黒鉛社製、Z-5F)、
黒鉛 3 : 膨張黒鉛、圧力式ホモジナイザ : L-ED 吉田機械社製

【 0 0 5 5 】

(比較例 1 ~ 5)

10

20

30

40

50

表 2 に示す条件に従い、比較例 1 ~ 5 に係る分散液を得た。表 1 に示す条件以外は、実施例 1 と同様とした。

【表 2】

	層状鉱物粉体(g)		有機溶媒(mL)		塩(g)		処理(条件)		
	黒鉛	量	種類	量	種類	量	時間	出力	
比較例	1	黒鉛 1	0.5	アセトン	100	塩化ナトリウム	0.1	高出力 超音波	5分
	2	黒鉛 1	0.1	アセトン	100	-	-	高出力 超音波	5分
	3	黒鉛 1	0.1	2-プロパノール	100	-	-	高出力 超音波	5分
	4	黒鉛 1	0.1	エタノール	100	-	-	高出力 超音波	5分
	5	黒鉛 1	0.1	テトラヒドロフラン	100	-	-	高出力 超音波	5分
	6	黒鉛 1	1	アセトン	90	-	-	高出力 超音波	5分
				エタノール	10				
	7	黒鉛 1	1	アセトン	90	-	-	高出力 超音波	5分
				NMP	10				
8	黒鉛 1	1	アセトン	50	-	-	高出力 超音波	5分	
			トルエン	50					
9	黒鉛 3	0.2	アセトン	100	-	-	高出力 超音波	10分	

10

20

【0056】

実施例 4 ~ 23 の上澄み液を採取し、吸光度を測定した結果を表 3 に示す。また、比較例 1 ~ 8 の上澄み液について、同様の方法で吸光度を測定した結果を表 4 に示す。

【表 3】

	吸光度
実施例 4	0.674
実施例 5	1.25
実施例 6	1.11
実施例 7	0.98
実施例 8	1.04
実施例 9	0.674
実施例 10	1.04
実施例 11	1.24
実施例 12	0.689
実施例 13	0.788
実施例 14	0.98
実施例 15	1.346
実施例 16	0.91
実施例 17	1.25
実施例 18	3.84
実施例 19	10.3
実施例 20	1.23
実施例 21	1.16
実施例 22	1.32
実施例 23	35

10

20

【 0 0 5 7 】

【表 4】

	吸光度
比較例 1	0.016
比較例 2	0.016
比較例 3	0.234
比較例 4	0.17
比較例 5	0.327
比較例 6	0.035
比較例 7	0.014
比較例 8	0.14

30

40

【 0 0 5 8 】

実施例 18 の分散液の吸光度は 3.84 であった。一方、塩を添加しない以外は同一条件である比較例 6 の分散液の吸光度は 0.145 であり、塩添加によって分散性が顕著に向上することを確認した。

また、実施例 19 の分散液の吸光度は、ジェットミル処理後の微細粉末黒鉛を用いた以外は実施例 18 と同様の条件で実験を行ったものであるが、1回の処理で吸光度は 10.3 まで向上することを確認した。

さらに、アセトンとエタノールの混合有機溶媒からなる実施例 20 の分散液の吸光度は 1.23 であった。一方、塩を添加しない以外は実施例 20 と同一条件である比較例 6 の分散液の吸光度は 0.035 であり、塩添加によって分散性を格段に向上できることを確

50

認した。

【0059】

アセトンとNMPの混合有機溶媒からなる実施例21の分散液の吸光度は1.16であった。一方、塩を添加しない以外は実施例21と同一条件である比較例7の分散液の吸光度は0.014であり、分散性が顕著に向上することを確認した。

また、アセトンとトルエン混合有機溶媒からなる実施例22の分散液の吸光度は1.32であった。一方、塩を添加しない以外は実施例22と同一条件である比較例8の分散液の吸光度は0.14であり、塩添加によって分散性が顕著に向上することを確認した。

【0060】

粒径の小さい黒鉛Z5F（伊藤黒鉛社製）を用いて得た実施例23の高濃度グラフェン分散液の吸光度は35であり、グラフェン濃度約1.06 g/Lの高濃度分散液を僅か5分で得られることが確認できた。

実施例24の分散液においては、経時的に沈降が認められたものの24時間後も黒色不透明な分散液が存在していることを確認した（図4中の左側の写真）。一方、塩を添加しない以外は実施例24と同一の条件で行った比較例9は、僅か30分で沈降してしまい、上澄み液は透明であることを確認した（図4中の右側の写真）。

【0061】

次に、アセトン、イソプロパノール、エタノール、THF、トルエンの各溶媒を100 mL入れた試験管をそれぞれ2本ずつ用意し、それぞれの試験管に天然黒鉛0.5 gを加えた。そして、各溶媒の一組（2本）の試験管の一方にのみ、塩（炭酸アンモニウム）を1 g/Lとなるように加えた。これらの試験管に対し、超音波処理を5分行った。その後、1500 rpm × 30分の遠心処理を行い、660 nmの吸光度を測定し、当該測定値を吸光度係数（3300）で除すことによりグラフェン濃度 g/L を求めた。その結果を図5に示す。

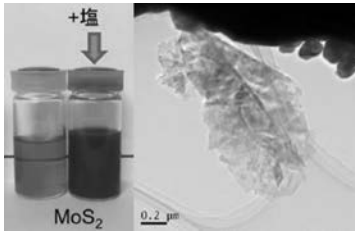
【0062】

アセトン、イソプロパノール、エタノール、THFを用いた分散液は、塩を添加することにより、グラフェン濃度が顕著に向上することを確認した。また、トルエンの場合には、塩添加の有無にかかわらずグラフェン濃度が低いことを確認した。

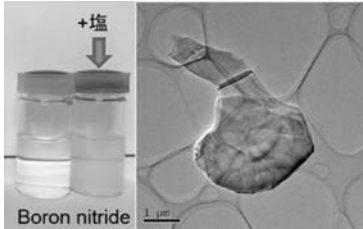
10

20

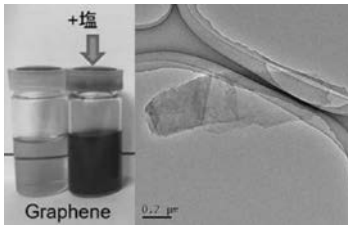
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】

