

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第5812313号
(P5812313)

(45) 発行日 平成27年11月11日(2015.11.11)

(24) 登録日 平成27年10月2日(2015.10.2)

(51) Int. Cl. F 1
 CO 1 B 31/02 (2006.01) CO 1 B 31/02 1 O 1 Z
 CO 1 B 31/04 (2006.01) CO 1 B 31/04 1 O 1 Z

請求項の数 10 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2015-533330 (P2015-533330)	(73) 特許権者	502116221
(86) (22) 出願日	平成27年2月27日 (2015. 2. 27)		グラフェンプラットフォーム株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/055977		東京都渋谷区恵比寿南一丁目15番1号
審査請求日	平成27年7月3日 (2015. 7. 3)	(74) 代理人	100098729
(31) 優先権主張番号	PCT/JP2014/073838		弁理士 重信 和男
(32) 優先日	平成26年9月9日 (2014. 9. 9)	(74) 代理人	100163212
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 溝渕 良一
早期審査対象出願		(74) 代理人	100148161
			弁理士 秋庭 英樹
		(74) 代理人	100156535
			弁理士 堅田 多恵子
		(74) 代理人	100195833
			弁理士 林 道広
		(74) 代理人	100116757
			弁理士 清水 英雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラフェン複合体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

母材に少なくとも黒鉛系炭素素材の一部が剥離されたグラフェンが分散されたグラフェン複合体であって、

前記黒鉛系炭素素材は、菱面晶系黒鉛層(3R)と六方晶系黒鉛層(2H)とを有し、前記菱面晶系黒鉛層(3R)と前記六方晶系黒鉛層(2H)とのX線回折法による次の(式1)により定義される割合Rate(3R)が31%以上であることを特徴とするグラフェン複合体。

$$Rate(3R) = P3 / (P3 + P4) \times 100 \dots (式1)$$

ここで、

P3は菱面晶系黒鉛層(3R)のX線回折法による(101)面のピーク強度、

P4は六方晶系黒鉛層(2H)のX線回折法による(101)面のピーク強度、

前記グラフェンは、平均サイズが100nm以上の結晶であって、かつ層数が10層以下の薄片状又はシート状のもの

である。

【請求項 2】

樹脂成形品として用いられることを特徴とする請求項1に記載のグラフェン複合体。

【請求項 3】

前記母材は樹脂であり、当該母材には相溶化剤が分散されたことを特徴とする請求項2に記載のグラフェン複合体。

【請求項 4】

導電性インクとして用いられることを特徴とする請求項 1 に記載のグラフェン複合体。

【請求項 5】

前記母材は、溶媒及び導電性付与剤の少なくともいずれか一方であることを特徴とする請求項 4 に記載のグラフェン複合体。

【請求項 6】

母材に少なくとも黒鉛系炭素素材を混ぜ一部がグラフェンに剥離・分散されるステップを含むグラフェン複合体の製造方法であって、

前記黒鉛系炭素素材は、菱面晶系黒鉛層（3R）と六方晶系黒鉛層（2H）とを有し、前記菱面晶系黒鉛層（3R）と前記六方晶系黒鉛層（2H）との X 線回折法による次の（式 1）により定義される割合 Rate（3R）が 31% 以上であることを特徴とするグラフェン複合体の製造方法。

$$\text{Rate (3R)} = P3 / (P3 + P4) \times 100 \dots \dots \text{(式 1)}$$

ここで、

P3 は菱面晶系黒鉛層（3R）の X 線回折法による（101）面のピーク強度、

P4 は六方晶系黒鉛層（2H）の X 線回折法による（101）面のピーク強度、

前記グラフェンは、平均サイズが 100 nm 以上の結晶であって、かつ層数が 10 層以下の薄片状又はシート状のもの

である。

【請求項 7】

前記母材は、樹脂であり、

前記混ぜるステップは、シエアをかけながら混練するものであり、

前記グラフェン複合体は樹脂成形品であることを特徴とする請求項 6 に記載のグラフェン複合体の製造方法。

【請求項 8】

前記混ぜるステップは、前記母材に相溶化剤を添加して混練することを特徴とする請求項 7 に記載のグラフェン複合体の製造方法。

【請求項 9】

前記グラフェン複合体は導電性インクであることを特徴とする請求項 6 に記載のグラフェン複合体の製造方法。

【請求項 10】

前記母材は、溶媒及び導電性付与剤の少なくともいずれか一方であることを特徴とする請求項 9 に記載のグラフェン複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、グラフェン前駆体を用いたグラフェン複合体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、様々な分野で小型軽量化などを目的として、様々なナノ材料の添加が研究されている。特に、環境や資源の問題で、非金属のナノ材料として、グラフェン、CNT（カーボンナノチューブ）、フラーレン等の炭素素材に注目が集まっている。

例えばリチウムイオン電池などの導電助剤としてカーボンブラックが使用されてきたが、近年ではさらに導電性を担保するため、昭和電工株式会社製のカーボンナノファイバー V G C F（登録商標）などが検討されている（特許文献 1）。

その中でもグラフェンは、性能的にはもちろん、量産性、ハンドリング性などの面からも他の炭素素材より優れており、様々な分野で期待されている。

【0003】

グラファイトの層数の少ない等の高品質なグラフェンを得るために、天然黒鉛を溶媒（NMP）中で弱い超音波を長時間（7～10時間）与えた後、底に沈殿した大きな塊を取

10

20

30

40

50

り除き、その後、上澄みを遠心分離して濃縮することにより、単層のフレイクが20%以上、2層又は3層のフレイクが40%以上、10層以上のフレイクが40%未満の黒鉛材料が0.5g/L程度分散したグラフェン分散液を得る方法が検討されている(特許文献2)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2013-77475公報(段落0023)

【特許文献2】国際公開第2014/064432号(第19ページ第4行-第9行)

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】黒鉛の磨砕にともなう構造変化;著:稲垣道夫、麦島久枝、細川健次;1973年2月1日(受理)

【非特許文献2】炭素加熱処理に伴う確率P1, PABA, PABCの変化;著:野田稲吉、岩附正明、稲垣道夫;1966年9月16日(受理)

【非特許文献3】Spectroscopic and X-ray diffraction studies on fluid deposited rhombohedral graphite from the Eastern Ghats Mobile Belt, India; G.Parthasarathy, Current Science, Vol.90, No.7, 10 April 2006

【非特許文献4】固体炭素材料の分類と各々の構造的特徴;名古屋工業大学 川崎晋司

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献2に開示される方法で得られた黒鉛材料(単層のフレイクが20%以上、2層又は3層のフレイクが40%以上、10層以上のフレイクが40%未満)を溶媒に混ぜても、溶媒に分散するグラフェンの分散量が少なく、希薄なグラフェン分散液しか得られなかった。また、上澄みを集めて濃縮することも考えられるが上澄みを集めて濃縮する工程を繰り返すことは処理に時間がかかり、グラフェン分散液の生産効率が悪いという問題がある。特許文献2に開示されるように、天然黒鉛を長時間、超音波処理しても表面の弱い部分のみが剥離し、他の大部分は剥離に寄与しておらず、剥離されるグラフェン量が少ないことが問題であると考えられる。

【0007】

本発明は、このような問題点に着目してなされたもので、天然黒鉛に所定の処理を施すことでグラフェンが剥離しやすく、グラフェンを高濃度又は高分散させることができる黒鉛系炭素素材をグラフェン前駆体と呼び、このグラフェン前駆体として用いられる黒鉛系炭素素材及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

前記課題を解決するために、本発明のグラフェン複合体は、母材に少なくとも黒鉛系炭素素材の一部が剥離されたグラフェンが分散されたグラフェン複合体であって、

前記黒鉛系炭素素材は、菱面晶系黒鉛層(3R)と六方晶系黒鉛層(2H)とを有し、前記菱面晶系黒鉛層(3R)と前記六方晶系黒鉛層(2H)とのX線回折法による次の(式1)により定義される割合Rate(3R)が31%以上である。

$$\text{Rate}(3R) = P3 / (P3 + P4) \times 100 \dots (式1)$$

ここで、

P3は菱面晶系黒鉛層(3R)のX線回折法による(101)面のピーク強度、

P4は六方晶系黒鉛層(2H)のX線回折法による(101)面のピーク強度、

前記グラフェンは、平均サイズが100nm以上の結晶であって、かつ層数が10層以下の薄片状又はシート状のもの

である。

10

20

30

40

50

このため、グラフェンが高分散されているため、グラフェン複合体の性状が向上する。
また、樹脂成形品として用いられる。このため、グラフェンの分散により樹脂成形品の強度が向上する。

また、前記母材は樹脂であり、当該母材には相溶化剤が分散されている。このため、相溶化剤の作用でグラフェンに剥離されやすく、樹脂成形品の強度がさらに向上する。

また、導電性インクとして用いられる。このため、グラフェンの分散により導電性インクの導電性が向上する。

また、前記母材は、溶媒及び導電性付与剤の少なくともいずれか一方である。このため、導電性インクの導電性に優れる。

また、母材に少なくとも黒鉛系炭素素材を混ぜ一部がグラフェンに剥離・分散されるステップを含むグラフェン複合体の製造方法であって、

前記黒鉛系炭素素材は、菱面晶系黒鉛層（3R）と六方晶系黒鉛層（2H）とを有し、前記菱面晶系黒鉛層（3R）と前記六方晶系黒鉛層（2H）とのX線回折法による次の（式1）により定義される割合Rate（3R）が31%以上である。

$$\text{Rate (3R)} = P3 / (P3 + P4) \times 100 \dots \dots \text{(式1)}$$

ここで、

P3は菱面晶系黒鉛層（3R）のX線回折法による（101）面のピーク強度、

P4は六方晶系黒鉛層（2H）のX線回折法による（101）面のピーク強度、

前記グラフェンは、平均サイズが100nm以上の結晶であって、かつ層数が10層以下の薄片状又はシート状のもの

である。

このため、グラフェンが高分散され、グラフェン複合体の性状が向上する。

また、前記母材は、樹脂であり、前記混ぜるステップは、シェアをかけながら混練するものであり、前記グラフェン複合体は樹脂成形品である。このため、グラフェンに剥離されやすく、強度が向上されたグラフェン複合体が得られる。

また、前記混ぜるステップは、前記母材に相溶化剤を添加して混練する。このため、相溶化剤の作用でよりグラフェンに剥離されやすく、強度に優れる樹脂成形品が得られる。

また、前記グラフェン複合体は導電性インクである。このため、グラフェンの分散により導電性が向上した導電性インクを得られる。

また、前記母材は、溶媒及び導電性付与剤の少なくともいずれか一方である。このため、導電性が向上した導電性インクを簡易に得ることができる。

また、グラフェン前駆体として用いられる黒鉛系炭素素材は、

菱面晶系黒鉛層（3R）と六方晶系黒鉛層（2H）とを有し、前記菱面晶系黒鉛層（3R）と前記六方晶系黒鉛層（2H）とのX線回折法による次の（式1）により定義される割合Rate（3R）が31%以上であることを特徴としている。

$$\text{Rate (3R)} = P3 / (P3 + P4) \times 100 \dots \dots \text{(式1)}$$

ここで、

P3は菱面晶系黒鉛層（3R）のX線回折法による（101）面のピーク強度

P4は六方晶系黒鉛層（2H）のX線回折法による（101）面のピーク強度

である。

この特徴によれば、層が剥がれ易い菱面晶系黒鉛層（3R）が多く含まれるため、前駆体として用いたときにグラフェンが剥離しやすく、グラフェンを高濃度または高分散させることができるグラフェン前駆体として用いられる黒鉛系炭素素材が得られる。

【0009】

また、前記割合Rate（3R）が40%以上であることを特徴としている。

この特徴によれば、割合Rate（3R）が40%以上であれば、31%以上40%未満のときよりもグラフェンが剥離しやすいグラフェン前駆体として用いられる黒鉛系炭素素材を簡単に得ることができる。

【0010】

また、グラフェン前駆体として用いられる黒鉛系炭素素材は、

前記割合 $R a t e (3 R)$ が 50% 以上であることを特徴としている。

この特徴によれば、割合 $R a t e (3 R)$ が 50% 以上であれば、40% 以上 50% 未満のときよりもグラフェンが剥離しやすいグラフェン前駆体として用いられる黒鉛系炭素素材を簡単に得ることができる。

【 0 0 1 1 】

また、グラフェン前駆体として用いられる黒鉛系炭素素材は、

前記六方晶系黒鉛層 (2 H) の X 線回折法による強度比 $P 1 / P 2$ が 0 . 0 1 以上であることを特徴としている。

ここで、

$P 1$ は六方晶系黒鉛層 (2 H) の X 線回折法による (1 0 0) 面のピーク強度

$P 2$ は六方晶系黒鉛層 (2 H) の X 線回折法による (0 0 2) 面のピーク強度

である。

この特徴によれば、六方晶系黒鉛層 (2 H) の強度比 $P 1 / P 2$ を 0 . 0 1 以上にすれば、炭素材料の結晶構造の配向性の乱雑性が高く、さらにグラフェンが剥離しやすく、より有効に前駆体として機能させることができる。

【 0 0 1 2 】

また、天然黒鉛材料に対して、電波的力による処理と物理的力による処理とを真空または気中において施されて生成されたことを特徴としている。

この特徴によれば、真空または気中において天然黒鉛材料にマイクロ波、ミリ波、プラズマ、電磁誘導加熱 (I H)、磁場などの電波的力による処理とボールミル、ジェットミル、遠心力、超臨界などの物理的力による処理とを併用することで、菱面晶系黒鉛層 (3 R) がより多く含まれる黒鉛系炭素素材が得られる。また、真空または気中において処理しているから後処理が簡単である。

【 0 0 1 3 】

また、グラフェン前駆体として用いられる黒鉛系炭素素材を製造する方法であって、天然黒鉛材料に対して、電波的力による処理と物理的力による処理とを真空または気中において施すことを特徴としている。

この特徴によれば、天然黒鉛材料にマイクロ波、ミリ波、プラズマ、電磁誘導加熱 (I H)、磁場などの電波的力による処理と、ボールミル、ジェットミル、遠心力、超臨界などの物理的力による処理とを併用させることで、いずれか一方で処理するよりもグラフェンに分離しやすいグラフェン前駆体として用いられる黒鉛系炭素素材を短時間で得ることができる。

【 0 0 1 4 】

また、グラフェン前駆体として用いられる黒鉛系炭素素材を製造する方法は、

上述に記載された前記天然黒鉛材料は、少なくとも六方晶系黒鉛層 (2 H) を有し、前記六方晶系黒鉛層 (2 H) の X 線回折法による強度比 $P 1 / P 2$ が 0 . 0 1 未満であることを特徴としている。

ここで、

$P 1$ は六方晶系黒鉛層 (2 H) の X 線回折法による (1 0 0) 面のピーク強度

$P 2$ は六方晶系黒鉛層 (2 H) の X 線回折法による (0 0 2) 面のピーク強度

である。

この特徴によれば、炭素材料の結晶構造の配向性の乱雑性が低い一般的な入手し易い天然黒鉛から該黒鉛系炭素素材を製造することができる。

また、黒鉛系炭素素材は、菱面晶系黒鉛層 (3 R) と六方晶系黒鉛層 (2 H) とを有し、前記菱面晶系黒鉛層 (3 R) と前記六方晶系黒鉛層 (2 H) との X 線回折法による次の (式 1) により定義される割合 $R a t e (3 R)$ が 31% 以上である。

$$R a t e (3 R) = P 3 / (P 3 + P 4) \times 1 0 0 \cdots \cdots (式 1)$$

ここで、

$P 3$ は菱面晶系黒鉛層 (3 R) の X 線回折法による (1 0 1) 面のピーク強度

$P 4$ は六方晶系黒鉛層 (2 H) の X 線回折法による (1 0 1) 面のピーク強度

10

20

30

40

50

である。

この特徴によれば、層が剥がれ易い菱面晶系黒鉛層（3R）が多く含まれる黒鉛系炭素素材が得られる。

【0015】

さらに、他の態様として以下のものが挙げられる。

グラフェン分散液は、上述に記載されたグラフェン前駆体として用いられる黒鉛系炭素素材を、液中で、電波的力による処理と物理的力による処理とを施すことにより得られることを特徴としている。

この特徴によれば、溶媒等の液中で黒鉛系炭素素材に液中で、マイクロ波、ミリ波、プラズマ、電磁誘導加熱（IH）、磁場などの電波的力により熱が作用されかつ超音波、ボールミル、ジェットミル、遠心力、超臨界などの物理的力が作用されることとなり、電波的力による処理と物理的力による処理とを併用することで、短時間で大量のグラフェンに剥離されやすく、溶媒等の液中にグラフェンに剥離されずに残留する黒鉛系炭素素材が少なく、グラフェンが高分散するため、溶媒等の液中にグラフェンを多く分散させることができ、濃度の濃いグラフェン分散液が得られる。

また、グラフェン分散液は、グラフェンを少なくとも0.01重量部以上含有することを特徴としている。

この特徴によれば、グラフェンが少なくとも0.01重量部以上あれば、当該グラフェンは高分散性を有することからグラフェン分散させたことによる機能が十分に発揮される。

また、グラフェン複合体は、上述に記載されたグラフェン前駆体として用いられる黒鉛系炭素素材、または上述に記載されたグラフェン分散液を、複合体母材に混ぜ、せん断力を付与しながら混練して得られたことを特徴としている。

この特徴によれば、せん断力を付与しながら混練しており、グラフェンに剥離されやすく、剥離されたグラフェンが高分散するため、モノマー、ポリマー、他の炭素素材、セラミックス、木材、セメント、金属等の複合体母材中にグラフェンを多く分散させることができるグラフェン複合体が得られる。

また、グラフェン複合体は、

前記母材に混練する際に相溶化剤を用いることを特徴としている。

この特徴によれば、相溶化剤の作用により、よりグラフェンに剥離しやすい。

【0016】

また、上述に記載されたグラフェン前駆体として用いられる黒鉛系炭素素材0.1重部と、をN-メチルピロリドン（NMP）に混ぜ、出力100Wかつ周波数20kHzの周波数の超音波を3時間付与して、グラフェンを分散させた際に、層数が10層以下であるグラフェンの個数が全グラフェン及びグラフェン前駆体の総個数に対して50%以上表出するものであることを特徴としている。

この特徴によれば、グラフェン前駆体として用いられる黒鉛系炭素素材0.1重部に対して、上記した処理を施すだけで、全グラフェン及びグラフェン前駆体である全グラファイトの個数に対する層数が10層以下であるグラフェンの個数が50%以上あるような、グラフェンを高濃度または高分散させたグラフェン分散液を得ることができる。

【0017】

また、前記グラフェン前駆体として用いられる黒鉛系炭素素材は複合体母材に混練して用いられることを特徴としている。

この特徴によれば、混練により、黒鉛系炭素素材にせん断力が付与され、グラフェンに剥離されやすく、剥離されたグラフェンが高分散するため、モノマー、ポリマー、他の炭素素材、セラミックス、木材、セメント、金属等の複合体母材中にグラフェンを多く分散させることができるグラフェン複合体が得られる。

【0018】

また、複合体母材は樹脂であることを特徴としている。

この特徴によれば、グラフェンが高分散した樹脂成形品を得ることができる。例えば弾

10

20

30

40

50

性率に優れた樹脂成形品を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】黒鉛の結晶構造を示す図であり、(a)は六方晶、(b)は菱面体晶の結晶構造である。

【図2】一般的な天然黒鉛のX線回折プロファイルを示す図である。

【図3】実施例1のジェットミルとプラズマとを用いた製造装置Aを説明する図である。

【図4】実施例1のボールミルとマグネトロンとを用いた製造装置Bを説明する図であり、(a)は粉碎する状態を説明する図、(b)は黒鉛系炭素素材(前駆体を)収集する状態を説明する図である。

10

【図5】実施例1の製造装置Bにより製造された試料5の黒鉛系炭素素材のX線回折プロファイルを示す図である。

【図6】実施例1の製造装置Aにより製造された試料6の黒鉛系炭素素材のX線回折プロファイルを示す図である。

【図7】比較例を示す試料1の黒鉛系炭素素材のX線回折プロファイルを示す図である。

【図8】黒鉛系炭素素材を前駆体として用いて分散液を作成する分散液作成装置を示す図である。

【図9】比較例を示す試料1と実施例1の製造装置Bにより製造された試料5の黒鉛系炭素素材を用いて作成した分散液の分散状態を示す図である。

【図10】分散液に分散された黒鉛系炭素素材(グラフェン)のTEM撮像図である。

20

【図11】試料5の黒鉛系炭素素材(前駆体)を用いて作成した分散液に分散された黒鉛系炭素素材の分布状態を示す図であり、(a)は平均サイズの分布、(b)は層数の分布を示す図である。

【図12】比較例を示す試料1の黒鉛系炭素素材を用いて作成した分散液に分散された黒鉛系炭素素材の分布状態を示す図であり、(a)は平均サイズの分布、(b)は層数の分布を示す図である。

【図13】試料1-7を前駆体として用いて作成した分散液に分散された黒鉛系炭素素材の層数の分布を示す図である。

【図14】分散液に分散された菱面体晶の含有率に対する10層以下のグラフェンの割合を示す図である。

30

【図15】実施例2の試料5の黒鉛系炭素素材(前駆体)を用いて分散液を作成する条件を変えた場合の黒鉛の分布状態を示す図であり、(a)は超音波処理とマイクロ波処理を併用した場合の分布、(b)は超音波処理をした場合の層数の分布を示す図である。

【図16】実施例3の黒鉛系炭素素材を導電性インクに分散させたときの抵抗値を示す図である。

【図17】実施例4の黒鉛系炭素素材を樹脂に混練したときの引張強さを示す図である。

【図18】実施例5の黒鉛系炭素素材を樹脂に混練したときの引張強さを示す図である。

【図19】実施例5における分散状態を補足的に説明するため、N-メチルピロリドン(NMP)に分散させた分散液の黒鉛炭素系素材の分布状態を示す図であり、(a)は試料12の分布状態、(b)は試料2の分布状態を示す図である。

40

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明は、黒鉛の結晶構造に着目したものであり、この結晶構造に関連する事項を先ず説明する。天然黒鉛は層の重なり方によって六方晶、菱面体晶及び無秩序の3種類の結晶構造に区別されることが知られている。図1に示されるように、六方晶は、層がA B A B A B・・・の順に積層された結晶構造であり、菱面体晶は層がA B C A B C A B C・・・の順に積層された結晶構造である。

【0021】

天然黒鉛は、発掘された段階では菱面体晶が殆ど存在しないが、精製段階で破砕など行われるため、一般的な天然黒鉛系炭素素材中には、菱面体晶が14%程度存在する。また

50

、精製時における破砕を長時間行っても、菱面体晶の比率は30%程度で収束することが知られている（非特許文献1、2）。

また、破砕などの物理的力以外でも加熱によって黒鉛を膨張させて薄片化する方法も知られているが、黒鉛に1600K（摂氏約1300度）の熱をかけて処理を行っても菱面体晶の比率は25%程度である。（非特許文献3）。更に超高温の摂氏3000度の熱をかけても30%程度までとなっている（非特許文献2）。

このように、天然黒鉛を物理的力や熱によって処理することで、菱面体晶の比率を増加させることが可能であるがその上限は30%程度である。

【0022】

天然黒鉛に多く含まれる、六方晶（2H）は非常に安定的で、そのグラフェン同士の層間のファンデルワールス力は、（式3）で示される（特許文献2）。この力を超えるエネルギーを与えることでグラフェンが剥離する。剥離に必要なエネルギーは厚さの3乗に反比例するため、層が無数に重なった厚い状態では非常に微弱で超音波などの弱い物理的な力でグラフェンは剥離するが、ある程度薄い黒鉛から剥離する場合には非常に大きなエネルギーが必要となる。つまり、黒鉛を長時間処理しても、表面の弱い部分のみが剥離し、大部分は剥離されないままになる。

【0023】

$$F_{vdw} = H \cdot A / (6 \cdot t^3) \quad \dots \text{（式3）}$$

F_{vdw} : ファンデルワールス力

H : Hamaker定数

A : 黒鉛又はグラフェンの表面積

t : 黒鉛又はグラフェンの厚み

【0024】

本願の発明者らは、天然黒鉛に下記に示すような所定の処理を施すことで、粉碎や超高温に加熱する処理では30%程度までしか増えない菱面体晶（3R）の割合を、それ以上まで増加させることに成功した。黒鉛系炭素材料の菱面体晶（3R）の含有率がより多くなると、特に31%以上の含有率であると、この黒鉛系炭素素材を前駆体として用いることで、グラフェンに剥離しやすくなる傾向があり、簡単に高濃度、高分散度されたグラフェン溶液などが得られることが実験・研究の結果として知見として得られた。これは、菱面体晶（3R）にせん断などの力が加わった際に、層間に歪みが生じ、つまり黒鉛の構造全体の歪みが大きくなり、ファンデルワールス力に依存せずに、剥離しやすくなるためであると考えられる。このため、本発明においては、天然黒鉛に所定の処理を施すことでグラフェンが剥離しやすく、グラフェンを高濃度又は高分散させることができる黒鉛系炭素素材をグラフェン前駆体と呼び、以下、後述の実施例において、所定の処理を示すグラフェン前駆体の製造方法、グラフェン前駆体の結晶構造、グラフェン前駆体を用いたグラフェン分散液の順に説明する。

【0025】

ここで、本明細書においてグラフェンは、平均サイズが100nm以上の結晶であって平均サイズが数nm～数十nmの微結晶ではなく、かつ層数が10層以下の薄片状又はシート状のグラフェンをいう。

なお、グラフェンは平均サイズが100nm以上の結晶であるため、天然黒鉛以外の非晶質（微結晶）炭素素材である、人造黒鉛、カーボンブラックは、これらを処理してもグラフェンは得られない（非特許文献4）。

また、本明細書において、グラフェン複合体は、本発明に係るグラフェン前駆体として用いられる黒鉛系炭素素材、すなわちRate（3R）が31%以上の黒鉛系炭素素材（例えば後述する実施例1の試料2-7、実施例5の試料2、21・・・）を用いて作成した複合体を意味する。

【0026】

以下、本発明に係るグラフェン前駆体を用いたグラフェン複合体及びその製造方法を実施するための実施例を説明する。

10

20

30

40

50

【実施例 1】

【0027】

< グラフェン前駆体として用いられる黒鉛系炭素素材の製造について >

図3に示されるジェットミルとプラズマとを用いた製造装置Aにより、グラフェン前駆体として用いられる黒鉛系炭素素材を得る方法について説明する。製造装置Aは、電波的力量による処理としてプラズマを施し、また、物理的力量による処理としてジェットミルを用いた場合を例にしている。

【0028】

図3において、符号1は5mm以下の粒子の天然黒鉛材料（日本黒鉛工業製 鱗片状黒鉛ACB-50）、2は天然黒鉛材料1を収容するホッパー、3はホッパー2から天然黒鉛材料1を噴射するベンチュリーノズル、4はコンプレッサ5から8箇所に分けて圧送された空気を噴射させて天然黒鉛材料をジェット噴流によりチャンバ内に衝突させるジェットミル、7はタンク6から酸素、アルゴン、窒素、水素などのガス9をノズル8から噴射させるとともに、ノズル8の外周に巻回されたコイル11に高圧電源10から電圧を付与し、ジェットミル4のチャンバ内でプラズマを発生させるプラズマ発生装置であり、チャンバ内に4カ所に設けてある。13はジェットミル4と集塵器14とを接続する配管、14は集塵器、15は収集容器、16は黒鉛系炭素素材（グラフェン前駆体）、17はブロアである。

10

【0029】

次に製造方法について説明する。ジェットミル及びプラズマの条件は次のとおりである。

20

ジェットミルの条件は次のとおりである。

圧力 : 0.5 MPa

風量 : 2.8 m³ / min

ノズル内直径 : 12 mm

流速 : 約 410 m / s

プラズマの条件は次のとおりである。

出力 : 15 W

電圧 : 8 kV

ガス種 : Ar (純度 99.999 Vol%)

ガス流量 : 5 L / min

30

【0030】

ベンチュリーノズル3よりジェットミル4のチャンバ内に投入された天然黒鉛材料1は、チャンバ内で音速以上に加速され、天然黒鉛材料1同士や壁にぶつかる衝撃で粉砕されると同時に、プラズマ12が天然黒鉛材料1に対して放電や励起することで、原子（電子）に直接作用し、結晶の歪みを増し粉砕を促すと考えられる。天然黒鉛材料1はある程度の粒径（1～10 μm程度）まで微粉になると、質量が減り、遠心力が弱まることで、チャンバの中心に接続された配管13から吸い出される。

【0031】

配管13から集塵器14のチャンバの円筒容器に流入された黒鉛系炭素素材（グラフェン前駆体）が混在した気体は旋回流となって、容器内壁に衝突した黒鉛系炭素素材16を下方の収集容器15に落下させるとともに、チャンバの下方のテーパ容器部によってチャンバの中心に上昇気流が発生し気体はブロワ17から排気される（所謂サイクロン作用）。本実施例における製造装置Aによれば、原料となる1kgの天然黒鉛材料1から約800gのグラフェン前駆体として用いられる黒鉛系炭素素材（グラフェン前駆体）16を得た（回収効率：8割程度）。

40

【0032】

次に、図4に示されるボールミルとマイクロ波とを用いた製造装置Bにより、グラフェン前駆体として用いられる黒鉛系炭素素材を得る方法について説明する。製造装置Bは、電波的力量による処理としてマイクロ波を施し、また、物理的力量による処理としてボールミ

50

ルを用いた場合を例にしている。

【0033】

図4(a)及び(b)において、符号20はボールミル、21はマイクロ波発生装置(マグネトロン)、22は導波管、23はマイクロ波流入口、24はメディア、25は5mm以下の粒子の天然黒鉛材料(日本黒鉛工業製 鱗片状黒鉛 ACB-50)、26は収集容器、27はフィルタ、28は黒鉛系炭素素材(グラフェン前駆体)である。

【0034】

次に製造方法について説明する。ボールミル及びマイクロ波発生装置の条件は次のとおりである。

ボールミルの条件は次のとおりである。

回転数 : 30rpm
 メディアサイズ : 5mm
 メディア種 : ジルコニアボール
 粉碎時間 : 3時間

マイクロ波発生装置(マグネトロン)の条件は次のとおりである。

出力 : 300W
 周波数 : 2.45GHz
 照射方法 : 断続的

【0035】

ボールミル20のチャンパ内に1kgの天然黒鉛系炭素原料25と、800gのメディア24を投入し、チャンパを閉じ30rpmの回転数で3時間処理する。この処理中にチャンパにマイクロ波を断続的(10分おきに20秒)に照射する。このマイクロ波の照射により、原料の原子(電子)に直接作用し、結晶の歪みを増やすと考えられる。処理後、フィルタ27でメディア24を取り除くことで、10 μ m程度の粉体の黒鉛系炭素素材(前駆体)28を収集容器26に収集することができる。

【0036】

<黒鉛系炭素素材(前駆体)のX線回折プロファイルについて>

図5-図7を参照して、製造装置A、Bにより製造された黒鉛系天然材料(試料6、試料5)及び製造装置Bのボールミルのみを用いて得た10 μ m程度の粉体の黒鉛系天然材料(試料1:比較例)のX線回折プロファイルと結晶構造について説明する。

X線回折装置の測定条件は次のとおりである。

線源 : Cu K 線
 走査速度 : 20 $^{\circ}$ /min
 管電圧 : 40kV
 管電流 : 30mA

各試料は、X線回折法(リガク社製試料水平型多目的X線回折装置 Ultima IV)によれば、それぞれ六方晶2Hの面(100)、面(002)、面(101)、及び菱面体晶3Rの面(101)にピーク強度P1, P2, P3, P4を示すことからこれらについて説明する。

ここで、X線回折プロファイルの測定は、近年では国内外を問わずいわゆる標準化された値が用いられている。当該、リガク社製試料水平型多目的X線回折装置 Ultima IVは、X線回折プロファイルを、JIS R 7651:2007「炭素材料の格子定数及び結晶子の大きさ測定方法」に準拠して測定可能な装置である。なお、Rate(3R)は、Rate(3R) = P3 / (P3 + P4) \times 100で求められる回折強度の比であり、回折強度の値が変化しても、Rate(3R)の値が変化するものではない。つまり、回折強度の比は規格化されており、絶対値で物質の同定を行うのを回避するために一般に用いられおり、その値が測定装置に依存することはない。

【0037】

ボールミルによる処理とマイクロ波処理を施す製造装置Bにより製造された試料5は、図5及び表1に示されるように、ピーク強度P3やピーク強度P1の強度の割合が高く、

10

20

30

40

50

P 3 の P 3 と P 4 の和に対する割合を示す (式 1) で定義される $R a t e (3 R)$ が 4 6 % であった。また、強度比 $P 1 / P 2$ は 0 . 0 1 2 であった。

$$R a t e (3 R) = P 3 / (P 3 + P 4) \times 1 0 0 \cdots \cdots (式 1)$$

ここで、

P 1 は六方晶系黒鉛層 (2 H) の X 線回折法による (1 0 0) 面のピーク強度

P 2 は六方晶系黒鉛層 (2 H) の X 線回折法による (0 0 2) 面のピーク強度

P 3 は菱面晶系黒鉛層 (3 R) の X 線回折法による (1 0 1) 面のピーク強度

P 4 は六方晶系黒鉛層 (2 H) の X 線回折法による (1 0 1) 面のピーク強度

である。

【 0 0 3 8 】

【表 1】

	ピーク強度[counts·deg] ($2\theta [^\circ]$)
六方晶 2H(100) [P1]	162 (42.33)
六方晶 2H(002) [P2]	13157 (26.50)
菱面体晶 3R(101) [P3]	396 (43.34)
六方晶 2H(101) [P4]	466 (44.57)

【 0 0 3 9 】

同様に、ジェットミルによる処理とプラズマによる処理を施す製造装置 A により製造された試料 6 は、図 6 及び表 2 に示されるように、ピーク強度 P 3 やピーク強度 P 1 の強度の割合が高く、 $R a t e (3 R)$ が 5 1 % であった。また、強度比 $P 1 / P 2$ は 0 . 0 1 4 であった。

【 0 0 4 0 】

【表 2】

	ピーク強度[counts·deg] ($2\theta [^\circ]$)
六方晶 2H(100) [P1]	66 (42.43)
六方晶 2H(002) [P2]	4,675 (26.49)
菱面体晶 3R(101) [P3]	170 (43.37)
六方晶 2H(101) [P4]	162 (44.63)

【 0 0 4 1 】

また、ボールミルのみにより製造された比較例を示す試料 1 は、図 7 及び表 3 に示されるように、ピーク強度 P 3 は試料 5、6 に比較してその割合が小さく、 $R a t e (3 R)$ は 2 3 % であった。また、強度比 $P 1 / P 2$ は 0 . 0 0 8 であった。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 2 】

【表 3】

	ピーク強度[$\text{counts} \cdot \text{deg}$] ($2\theta [^\circ]$)
六方晶 2H(100) [P1]	120 (42.4)
六方晶 2H(002) [P2]	15,000 (26.5)
菱面体晶 3R(101) [P3]	50 (43.3)
六方晶 2H(101) [P4]	160 (44.5)

10

【 0 0 4 3 】

このように、実施例 1 の製造装置 B により製造された試料 5、実施例 1 の製造装置 A により製造された試料 6 では、Rate (3R) が、46%、51% となり、図 2 に示す天然黒鉛や、比較例を示す試料 1 に比較して、40% 以上または 50% 以上となることが示された。

20

次に、上述で製造されたグラフェン前駆体を用いて、グラフェン分散液を作成し、グラフェンの剥離し易さを比較した。

【 0 0 4 4 】

< グラフェン分散液について >

グラフェン分散液の作成方法について図 8 を参照して説明する。図 8 においては、グラフェン分散液を作成する際に、液中にて超音波処理とマイクロ波処理とを併用する場合を例にしている。

(1) ビーカー 40 にグラフェン前駆体として用いられる黒鉛系炭素素材 0.2 g と分散液である N-メチルピロリドン (NMP) 200 ml を入れる。

30

(2) ビーカー 40 をマイクロ波発生装置 43 のチャンバ 42 に入れ、上方から超音波ホーン 44 の超音波の振動子 44A を分散液 41 に挿入する。

(3) 超音波ホーン 44 を作動させ 20 kHz (100 W) の超音波を連続的に 3 時間付与する。

(4) 上記超音波ホーン 44 を作動させている間に、マイクロ波発生装置 43 を作動させマイクロ波 2.45 GHz (300 W) を断続的 (5 分おきに 10 秒照射) に付与する。

【 0 0 4 5 】

図 9 は上述のようにして作成されたグラフェン分散液が 24 時間経過した様子である。

製造装置 B により製造された試料 5 を用いたグラフェン分散液 30 は一部沈殿しているものの全体が黒色を呈するものが確認された。これは、グラフェン前駆体として用いた黒鉛系炭素素材の多くがグラフェンに剥離した状態で分散していると考えられる。

40

比較例を示す試料 1 を用いた分散液 31 は黒鉛系炭素素材のほとんどが沈殿しており、一部が上澄み液として浮いていることが確認された。このことから、ごく一部がグラフェンに剥離し、上澄みとして浮いていると考えられる。

【 0 0 4 6 】

また、上述のようにして作成されたグラフェン分散液を資料台 (TEM グリッド) の上に観察可能な濃度に希釈・塗布し、乾燥させて、透過型電子顕微鏡 (TEM) の図 10 に示すような撮像画からグラフェンのサイズと層数を観察した。なお、試料 1 については上澄みを希釈・塗布したものをを用いた。例えば、図 10 の場合、図 10 (a) からサイズはフレイク 33 の最大の長さ L であり約 600 nm、図 10 (b) から層数はフレイク 33

50

の端面を観察しグラフェン層の重なりをカウントし6層(符号34が指す領域)として求めた。このように各フレーク(フレーク数をNとする)のサイズと層数を測定して、図11、図12に示すグラフェン層数と大きさを求めた。

【0047】

図11(a)を参照し、実施例1の製造装置Bにより製造された試料5(Rate(R3)が46%)のグラフェン分散液に含まれた薄片状のフレークの粒度分布(サイズの分布)は、0.5 μ mをピークとする分布であった。また、図11(b)において、層数は、3層をピークとし、10層以下のグラフェンが68%となる分布であった。

図12を参照して、比較例の試料1(Rate(R3)が23%)の分散液に含まれた薄片状のフレークの粒度分布(サイズの分布)は、0.9 μ mをピークとする分布であった。また、層数は、30層以上のものが大部分を占め、10層以下のグラフェンが10%となる分布であった。

この結果から、製造装置Bにより製造された試料5のものは、グラフェン前駆体として用いた場合に、10層以下のグラフェンが多く、グラフェンの分散性に優れ、かつ、高濃度のグラフェン分散液を得られることが分かった。

【0048】

次に、図13を参照して、グラフェン前駆体の割合Rate(3R)とグラフェン分散液における層数の関係について説明する。図13における、試料1、5、6は上述したものである。試料2、3、4は、ボールミルによる処理とマイクロ波処理とを施す製造装置Bで製造したものであり、試料5よりもマイクロ波の照射時間を短くして製造したグラフェン前駆体を用いてグラフェン分散液を作成したものである。また、試料7はジェットミルによる処理とプラズマ処理とを施す製造装置Aで製造したものであり、試料6よりも高出力のプラズマを与えて製造したグラフェン前駆体を用いてグラフェン分散液を作成したものである。

【0049】

図13から、Rate(3R)が31%及び38%の試料2及び3は、層数の分布の形状が13層前後にピークを有する正規分布に近い形状(試料2、3を用いた分散液)である。Rate(3R)が40%以上の試料4-7は、層数の分布の形状が数層(薄いグラフェン)の部分にピークを有する所謂対数正規分布の形状である。一方、Rate(3R)が23%の試料1は、層数が30層以上の部分にピークを有する形状(試料1を用いた分散液)である。すなわち、Rate(3R)が31%以上となると、層数の分布の形状が31%未満と異なり、更にRate(3R)が40%以上となると、層数の分布の形状が40%未満とは明らかに異なる傾向となることが分かる。また、10層以下のグラフェンの割合は、試料3を用いた分散液のRate(3R)が38%であるのに対し、試料4を用いた分散液のRate(3R)が62%であり、Rate(3R)が40%以上となると、10層以下のグラフェンの割合が急増していることが分かる。

【0050】

これらのことから、Rate(3R)が31%以上の場合に10層以下のグラフェンに剥離しやすくなり、さらに、Rate(3R)が40%、50%、60%と多くなるにつれ、10層以下のグラフェンにさらに剥離し易くなると考えられる。また、強度比P1/P2について着目すると、試料2-試料7は、比較的狭い0.012~0.016の範囲内の値となっており、結晶構造にゆがみが生じグラフェンに剥離しやすいと考えられる0.01を超えるからいずれも好ましい。

【0051】

さらにRate(3R)と10層以下のグラフェンが含まれる割合との対比を行った結果を図14に示す。図14を参照すると、Rate(3R)は、25%以上となると31%付近から10層以下のグラフェンが増加し始め(右肩上がりの傾きとなり)、また40%前後において、10層以下のグラフェンが急増し(10層以下のグラフェンの割合は、試料3を用いた分散液のRate(3R)が38%であるのに対し、試料4を用いた分散液のRate(3R)が62%であり、Rate(3R)が4%増えることにより10層

10

20

30

40

50

以下のグラフェンの割合は24%増えるように急増し)かつ全体に占める10層以下のグラフェンが50%以上となることが判明した。なお、図14中の黒四角の点は各々異なる試料であり、上述した試料1-7と、それ以外の他の試料も含まれている。

【0052】

このことから、Rate(3R)が31%以上の試料をグラフェン前駆体として用いてグラフェン分散液を作成すると、10層以下のグラフェンが分散される割合が増加し始め、さらにRate(3R)が40%以上の試料をグラフェン前駆体として用いてグラフェン分散液を作成すると、10層以下のグラフェンが50%以上生成される。すなわち、グラフェンが高濃度かつ高分散のグラフェン分散液を得ることができる。また、上述したように、この分散液に含まれる黒鉛系炭素素材(前駆体)はほとんど沈殿しないから、簡単に濃いグラフェン分散液を得ることができる。この方法により、濃縮することなしに、グラフェンの濃度が10%を超えるグラフェン分散液を作成することもできた。特に、10層以下のグラフェンが分散する割合が50%以上に急増するという観点から、Rate(3R)は40%以上がより好ましい。

10

【0053】

上述により、Rate(3R)が31%以上、好ましくは40%以上、更に好ましくは50%以上であると、10層以下のグラフェン及び10層前後の薄層の黒鉛系炭素素材に分離される割合が多く、これらの黒鉛系炭素素材をグラフェン前駆体として用いた場合に、グラフェンの分散性に優れ、かつ、高濃度のグラフェン分散液を得られることが分った。また、後述する実施例5により、Rate(3R)が31%以上の場合に黒鉛系炭素素材グラフェン前駆体として有用であることが明確になった。

20

【0054】

また、Rate(3R)の上限を特に規定する必要はないと考えるが、強度比R1/R2が0.01以上を同時に満たすようにすることが、分散液等を作成する場合にグラフェンに分離しやすいことから好ましい。なお、製造装置A、Bを用いた製造方法の場合には、グラフェン前駆体を製造がし易いという観点からは、上限は70%程度である。また、製造装置Aのジェットミルによる処理とプラズマ処理とを併用する方法の方が、Rate(3R)が高いものを容易に得られることからより好ましい。なお、物理的力による処理と電波的力による処理を併用して、Rate(3R)が31%以上となっていればよい。

30

【実施例2】

【0055】

実施例1では、グラフェン分散液を得る際に、超音波処理とマイクロ波処理とを併用する場合について説明したが、実施例2では、超音波処理のみを行いマイクロ波処理は行っておらず、その他の条件は実施例1と同様である。

図15(b)は、製造装置Bで製造した試料5(Rate(3R)=46%)のグラフェン前駆体を用い超音波処理を施して得られたグラフェン分散液の層数の分布を示す。なお、図15(a)は実施例1の製造装置Bにより製造された試料5の図11(b)に示される分布と同じである。

その結果、層数の分布の傾向は概ね同様であるが、10層以下のグラフェンの割合は64%であり、実施例1の68%に比較し、少し低下している。このことから、グラフェン分散液を作成する際は物理的力と電波的力の処理を2つ同時に行った方がより効果があることが判明した。

40

【実施例3】

【0056】

実施例3では導電インクに用いる例について説明する。

実施例1の試料1(Rate(3R)=23%)、試料3(Rate(3R)=38%)、試料5(Rate(3R)=46%)、試料6(Rate(3R)=51%)をグラフェン前駆体として、水と導電性付与剤たる炭素数3以下のアルコールとの混合溶液に導電性インクに使用する濃度にしたINK1、INK3、INK5、INK6を作成し、それぞれの抵抗値を比較した。この結果から、Rate(3R)が高くなるにつれ、抵抗値

50

は低いという結果となった。

【実施例 4】

【0057】

実施例 4 では樹脂に混練する例について説明する。

グラフェンを分散した樹脂シートを作成する際に、ガラス繊維を添加したものの引張強度が非常に良好であったためその要因を調べたところ、ガラス繊維と同時に添加する相溶化剤が、前駆体がグラフェン化することに寄与していることが知見として得られた。そこで、分散剤と相溶化剤とを樹脂に混ぜたものについて検討した。

実施例 1 の試料 5 (Rate (3R) = 46%) を前駆体として LLDPE (ポリエチレン) に 1wt% 直接添加し、ニーダーや 2 軸混練機 (エクストルーダー) 等でシェア (せん段力) をかけながら混練した。

樹脂中で黒鉛系炭素素材がグラフェン化し、高分散すると、引張強度が増加することは公知であることから、樹脂の引張強度を測定することによりグラフェン化と分散の度合いを相対的に推察することができる。引張強度は、島津製作所社製の卓上型精密万能試験機 (AUTOGRAPH AGS-J) で試験速度 500mm/min の条件で測定した。

【0058】

また、添加剤の有無による、グラフェン化と分散性を比較するため、下記 (a), (b), (c) 3 種類の比較を行った。

(a) 添加剤無

(b) 一般的分散剤 (ステアリン酸亜鉛)

(c) 相溶化剤 (グラフト変性ポリマー)

【0059】

測定結果を示す図 17 を参照して結果について説明する。なお、図 17 中、丸印は比較例の試料 1 を用いた樹脂材料、四角印は実施例 1 の試料 5 を用いた樹脂材料である。

(a) の添加剤を加えない場合は、引っ張り強さの差は小さかった。

(b) の分散剤を添加した場合は、試料 5 のグラフェン前駆体はグラフェン化がある程度促進されることがわかる。

(c) の相溶化剤を添加した場合は、試料 5 のグラフェン前駆体はグラフェン化がかなり促進されることがわかる。これは、相溶化剤は、グラフェン分散させる効果の他に、グラフェン層結合体と樹脂を結合させ、その状態でシェアを加えると、グラフェン層結合体を引きはがすように作用すると考えられるからである。

【0060】

分散剤としてステアリン酸亜鉛を例に説明したが、化合物に合った性質のものを選択するとよい。例えば、分散剤としては、陰イオン (アニオン) 界面活性剤、陽イオン (カチオン) 界面活性剤、両性イオン界面活性剤、非イオン (ノニオン) 界面活性剤が挙げられる。特にグラフェンに対しては、陰イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤が好ましい。より好ましくは、非イオン界面活性剤である。非イオン界面活性剤は、オキシエチレン基や水酸基、グルコシドなどの糖鎖など、イオンには解離せず、水との水素結合によって親水性を呈する界面活性剤であるため、イオン性界面活性剤ほどの親水性の強さは無いが、非極性溶媒中での使用が可能であるメリットがある。そして、その親水基鎖長を変化させることで、その性質を親油性から親水性まで自由に变化させることができるからである。陰イオン界面活性剤としては、X 酸塩 (X 酸は例えばコール酸、デオキシコール酸)、例えば SDC : デオキシコール酸ナトリウム、リン酸エステルなどが好ましい。また、非イオン界面活性剤としては、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪アルコールエトキシレート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、アルキルグリコシドなどが好ましい。

【実施例 5】

【0061】

実施例 1 でも説明した Rate (3R) を 31% 以上とするとグラフェン前駆体として有用であることを更に検証するため、実施例 5 では樹脂に混練する例を用いて更に説明す

10

20

30

40

50

る。実施例 1 における試料 1 ~ 7 を含む図 1 4 にプロットされた R a t e (3 R) の黒鉛系炭素素材を前駆体として用いた樹脂成形品の弾性率について説明する。

【 0 0 6 2 】

(1) 上記黒鉛系炭素素材を前駆体として L L D P E (ポリエチエレン : プライムポリマー社製 2 0 2 0 1 J) 5 w t % を分散剤 (ノニオン系界面活性剤) 1 w t % とともに、イオン交換水に混ぜ、上述した図 8 の装置を同様の条件で駆動して、グラフェン乃至黒鉛系炭素素材が 5 w t % となるグラフェン分散液を得る。

(2) (1) において得られたグラフェン分散液 0 . 6 k g を直ちに、ニーダー (モリヤマ株式会社製 加圧型ニーダー WDS7-30) を用いて樹脂 5 . 4 k g に混練し、ペレットを作成する。混練条件については後述する。なお、樹脂と分散液との配合比率は最終的にグラフェン乃至黒鉛系炭素素材の添加量が 0 . 5 w t % になるように選定した。

(3) (2) において作成されたペレットを使用して射出成型機で試験片 JIS K7161 1A 形 (全長 165mm、幅 20mm、厚み 4mm) を作成する。

(4) (3) により作成された試験片の弾性率 (M p a) を JIS K7161 に基づいて、株式会社島津製作所製の卓上精密万能試験機 (AUTOGRAPH AGS-J) により試験速度 : 5 0 0 m m / m i n の条件で測定した。

【 0 0 6 3 】

混練条件は次のとおりである。

混練温度 : 1 3 5

ローター回転数 : 3 0 r p m

混練時間 : 1 5 分

炉内加圧 : 開始後 1 0 分間 0 . 3 M P a 、 1 0 分経過後大気圧まで除圧

【 0 0 6 4 】

ここで、上述した (2) のグラフェン分散液の樹脂への分散について、一般に樹脂の融点は 1 0 0 以上のため、大気中では水が蒸発するが、加圧ニーダーは、炉内を加圧できる。炉内で、水の沸点を上げ、分散液を液体のまま留めることにより、分散液と樹脂とのエマルションが得られる。所定の時間加圧後、徐々に圧力を抜くと、水の沸点が下がり水は蒸発していく。その際に水に閉じ込められていたグラフェンは樹脂中に残る。これにより、樹脂中にグラフェン黒鉛系炭素素材が高分散される、と考えられる。

また、グラフェン分散液は時間の経過とともにグラフェン黒鉛系炭素素材が沈降する傾向にあることから、グラフェン分散液を得た直後に樹脂に混練することが好ましい。

【 0 0 6 5 】

なお、分散液と樹脂とのエマルションを得る手段は、加圧ニーダーの他に、ケミカルスラスタ、ボルテックスミキサー、ホモミキサー、高圧ホモジナイザー、ハイドロシエア、フロージェットミキサー、湿式ジェットミル、超音波発生器などでも良い。

また、分散液の溶媒として水の他に 2 - プロパノール (IPA) 、アセトン、トルエン、N - メチルピロリドン (NMP) 、 N , N - ジメチルホルムアミド (DMF) などを用いても良い。

【 0 0 6 6 】

表 4 には、R a t e (3 R) が 3 0 % 付近の R a t e (3 R) と樹脂成形品の弾性率の関係を示している。なお、表 4 における、試料 0 0 は前駆体を混練しなかったブランクの試料であり、試料 1 1 、 1 2 は R a t e (3 R) が試料 1 と試料 2 の間、試料 2 1 は R a t e (3 R) が試料 2 と試料 3 の間の試料である。

【 0 0 6 7 】

10

20

30

40

【表 4】

試料No.	00	1	11	12	2	21	3	4
P3/(P3+P4)	-	23%	25%	28%	31%	35%	38%	42%
弾性率(MPa) (5回平均値)	175	197	196	199	231	249	263	272
ブランクとの差	-	12.4%	12.0%	13.9%	31.7%	42.1%	50.0%	55.6%
NMP分散時の 10層以下(参考)	-	10%	12%	25%	25%	30%	38%	62%

10

【0068】

図18及び表4から、試料00(ブランク)に対する弾性率の差(弾性率の増加割合)は、Rate(3R)が31%まではほぼ10%前後で略一定であり、Rate(3R)が31%を境にその差は32%まで急増し、Rate(3R)が31%から42%にかけてその差は50%まで単調増加し、Rate(3R)が42%以降はその差は微増乃至60%前後で収束することが判明した。このように、Rate(3R)が31%以上となると、弾性率に優れる樹脂成形品が得られる。また、樹脂成形品に含まれるグラフェン乃至黒鉛系炭素素材は0.5wt%と少量であるため、樹脂が本来有する性状に与える影響が少ない。

【0069】

20

この傾向は、Rate(3R)が31%を境として、樹脂と接触する10層以下のグラフェンを含む薄層の黒鉛系炭素素材が急増するためと考えられる。ここで、実施例5では、水に分散させるための分散剤の影響でTEMにより観察してもグラフェンの層数を確認できない。そこで、参考までに、上述した急増する理由を、表4に示す、NMPに分散した際の黒鉛系炭素素材の層数の分布を基に検討する。試料12と試料2とを対比すると、グラフェン(層数が10層以下)は共に25%になる。一方、図19に示されるように、試料2は15層未満の薄層の割合が試料12よりも多く、すなわち前駆体として分散させた黒鉛系炭素素材の表面積が広く、樹脂と接触する面積が急激に広がったためと考えられる。

このように、実施例5により、Rate(3R)が31%以上であると、グラフェン前駆体として用いられる黒鉛系炭素素材は10層以下のグラフェン乃至薄層の黒鉛系炭素素材に分離される傾向が明確に示された。

30

【0070】

上述した実施例1-5では、グラフェン前駆体を製造する製造装置として、ジェットミルとプラズマを用いる製造装置Aと、ボールミルとマイクロ波を用いる製造装置Bについて説明したが、マイクロ波、ミリ波、プラズマ、電磁誘導加熱(IH)、磁場などの電波的力による処理と、ボールミル、ジェットミル、遠心力、超臨界などの物理的力による処理とを併用すると、割合Rate(R3)が高い前駆体を得ることができるから好ましい。なお、物理的力による処理と電波的力による処理を併用して、物理的力による処理と電波的力による処理の個別の処理の種類は問わない。特に、製造装置A及びBのように、電波的力と物理的力とによる作用を同時に作用させることが好ましいが、電波的力と物理的力とを交互に所定間隔毎に作用させるようにしてもよい。さらに、電波的力について、例えば、マイクロ波とプラズマとによる処理など、異なる電波的力を、交互に施し、それと並行して1または2以上の物理的力による処理を施してもよい。また、物理的力についても、例えば、ジェットミルと超臨界による処理など、異なる物理的力を、交互に施し、それと並行して1または2以上の電波的力による処理を施してもよい。

40

【0071】

また、上述した実施例では、前駆体を用いてグラフェン分散液を得る作成装置として、マイクロ波と超音波を用いる作成装置について説明したが、マイクロ波、ミリ波、プラズマ、電磁誘導加熱(IH)、磁場などの電波的力による処理と超音波、ボールミル、ジェットミル、遠心力、超臨界などの物理的力による処理とを併用すると、グラフェンの濃度

50

の高いグラフェン分散液が得られるから好ましい。特に、作成装置のように、電波的力と物理的力とによる作用が同時に作用させることが好ましいが、電波的力と物理的力とを交互に所定間隔毎に作用させるようにしてもよい。

【0072】

また、上述した実施例では、前駆体を用いた用途として、グラフェン分散液、導電インク及び樹脂成形品について説明したが、母材として、モノマー、ポリマー、他の炭素素材、セラミックス、木材、セメント、金属等の複合体母材中に前駆体を混ぜることによりグラフェン複合体を得るものであってもよい。すなわち、本明細書において、グラフェン複合体は、上述したグラフェン分散液、導電インク及び樹脂成形品を包含するものを意味する。また、グラフェン分散液は粘度が高いペースト状のものを包含する。

10

【0073】

例えば、前駆体を分散させる液体や母材としては次のものが挙げられる。

樹脂として、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ABS樹脂(ABS)、アクリル樹脂(PMMA)、ポリアミド/ナイロン(PA)、ポリアセタール(POM)、ポリカーボネート(PC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、環状ポリオレフィン(COP)、ポリフェニレンスルファイド(PPS)、ポリテトラフロロエチレン(PTFE)、ポリサルフォン(PSF)、ポリアミドイミド(PAI)、熱可塑性ポリイミド(PI)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、液晶ポリマー(LCP)が挙げられる。また、合成樹脂のうち熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂(EP)、フェノール樹脂(PF)、メラミン樹脂(MF)、ポリウレタン(PUR)、不飽和ポリエステル樹脂(UP)などの熱可塑性樹脂、繊維状のナイロン、ポリエステル、アクリル、ビニロン、ポリオレフィン、ポリウレタン、レーヨンなどの繊維、エラストマーとしてイソプレングム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、クロロプレングム(CR)、ニトリルゴム(NBR)、ポリイソブチレンゴム/ブチルゴム(IIR)、エチレンプロピレンゴム(EPM/EPDM)、クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)、アクリルゴム(ACM)、エピクロルヒドリンゴム(CO/ECO)など、熱硬化性樹脂系エラストマーとして、一部のウレタンゴム(U)、シリコーンゴム(Q)、フッ素ゴム(FKM)など、熱可塑性エラストマーとしてスチレン系、オレフィン系、塩ビ系、ウレタン系、アミド系のエラストマーが挙げられる。

20

30

【0074】

また、鉱油として、潤滑油、グリース、またゴム用配合油として、パラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油、芳香族系鉱油などが挙げられる。

さらにとして、無極性のもととして、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、クロロホルム、酢酸エチルなど、極性非プロトン性のもととして、アセトン、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N-メチルピロリドン(NMP)、アセトニトリルなど、極性プロトン性のもととして、酢酸、エタノール、メタノール、水、1-ブタノール、2-プロパノール、ギ酸などが挙げられる。

【0075】

また、グラフェン前駆体として用いられる黒鉛系炭素素材を、製造するための天然黒鉛として、5mm以下の粒子の天然黒鉛材料(日本黒鉛工業製 鱗片状黒鉛 ACB-50)を例に説明したが、天然黒鉛は、鱗片状黒鉛であって、5mm以下に粉碎されているもので、Rate(3R)が25%未満かつ強度比P1/P2が0.01未満のものが入手しやすいという観点から好ましい。

40

【産業上の利用可能性】

【0076】

対象物に前駆体を添加してグラフェンによる機能化を図るものとして次のものが挙げられる。

- ・ 樹脂、ゴム、塗料などのポリマー素材に対する添加剤
- ・ 放熱シート、導電シート、放熱テープ、導電テープに対する添加剤

50

- ・ 金属粉末に添加して焼結した焼結冶金
- ・ 酸化リチウムやナノクレイなどのセラミックスに対する添加剤
- ・ コンクリートなどの非金属、非ポリマー材に対する添加剤

【 0 0 7 7 】

グラフェン分散液を用いたものとして次のものが挙げられる。

- ・ リチウムイオン電池の電極剤、導電補助剤、放電容量向上剤、充放電効率向上剤
- ・ キャパシタ製品の電極、電解液
- ・ 導電性インクの導電剤

【符号の説明】

【 0 0 7 8 】

1	天然黒鉛材料	
4	ジェットミル	
7	プラズマ発生装置	
1 6	グラフェン前駆体として用いられる黒鉛系炭素素材	
2 0	ボールミル	
2 1	マイクロ波発生器	
2 4	メディア	
2 5	天然黒鉛材料	
2 8	グラフェン前駆体として用いられる黒鉛系炭素素材	
3 0	試料 5 を用いたグラフェン分散液	20
3 1	試料 1 を用いたグラフェン分散液	
3 3	フレーク	
4 0	ピーカー	
4 1	グラフェン分散液	
4 3	マイクロ波発生装置	
4 4	超音波発生装置	

【要約】

前駆体として用いたときにグラフェンに剥離しやすいグラフェン前駆体として用いられる黒鉛系炭素素材を提供する。

X線回折法による次の(式1)により定義される割合Rate(3R)が31%以上であるグラフェン前駆体として用いられる黒鉛系炭素素材。 30

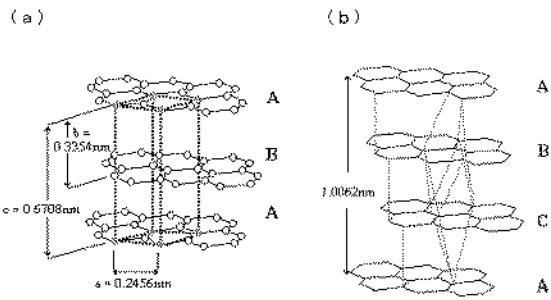
$$\text{Rate}(3R) = P3 / (P3 + P4) \times 100 \dots \dots (式1)$$

ここで、

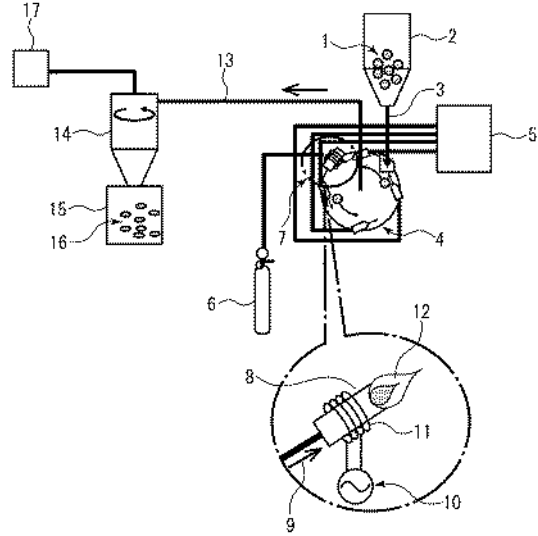
P3は菱面晶系黒鉛層(3R)のX線回折法による(101)面のピーク強度

P4は六方晶系黒鉛層(2H)のX線回折法による(101)面のピーク強度である。

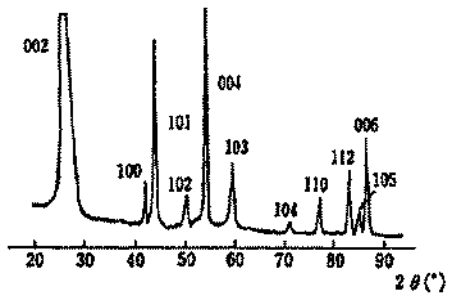
【 図 1 】



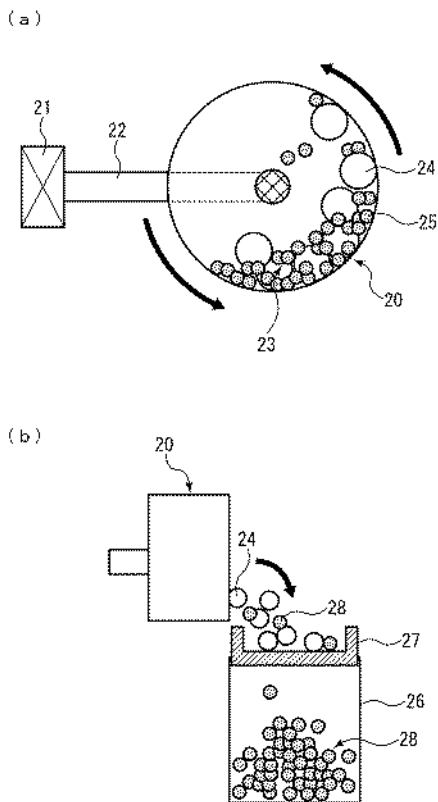
【 図 3 】



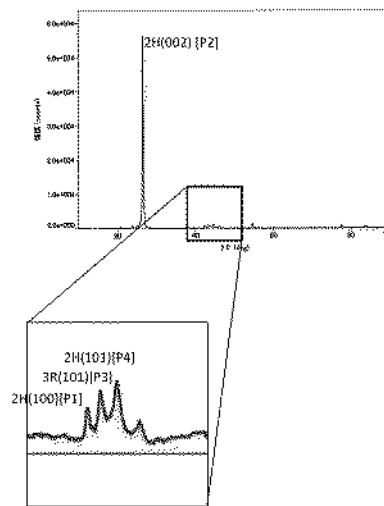
【 図 2 】



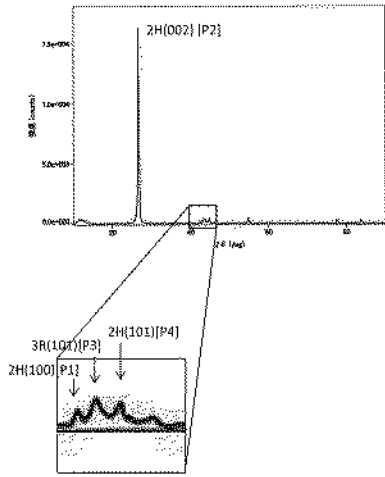
【 図 4 】



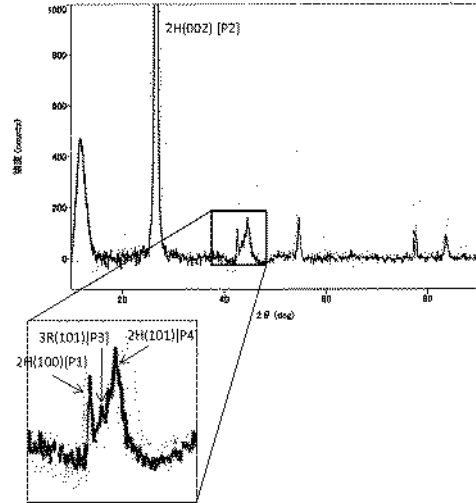
【 図 5 】



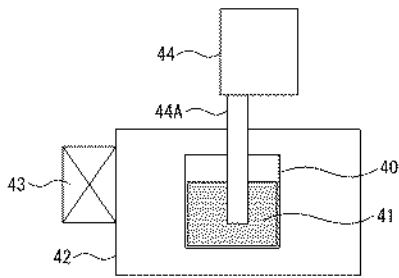
【 図 6 】



【 図 7 】

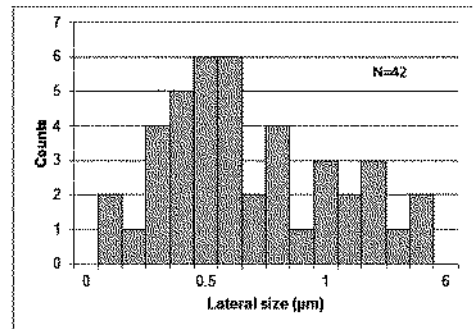


【 図 8 】

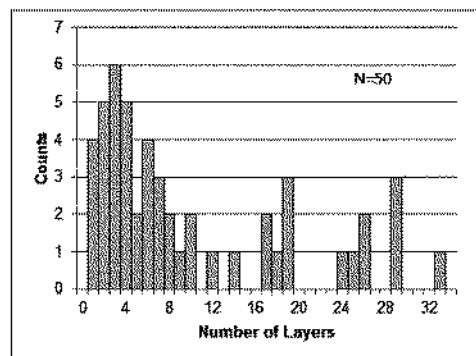


【 図 1 1 】

(a)

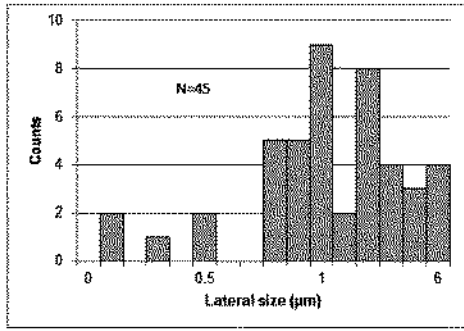


(b)

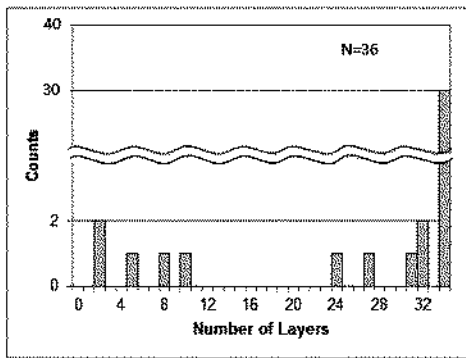


【 1 2 】

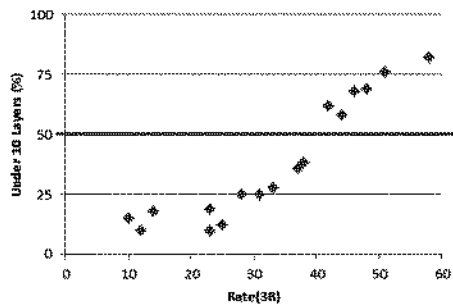
(a)



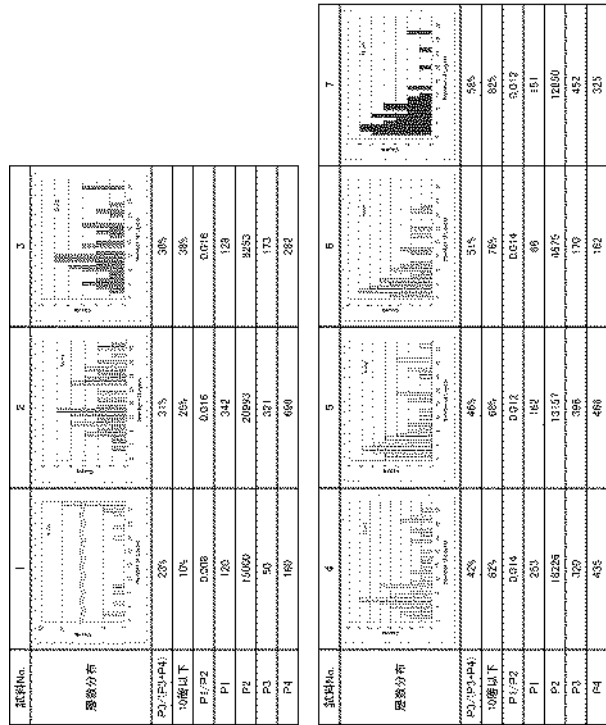
(b)



【 1 4 】

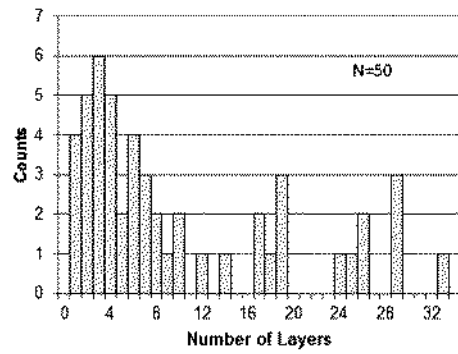


【 1 3 】

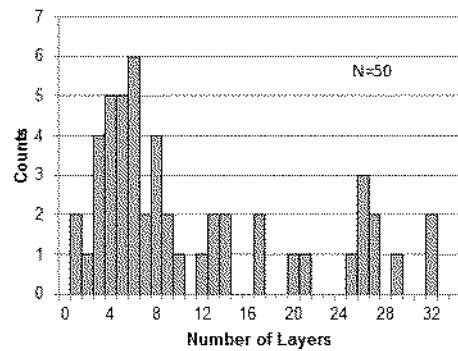


【 1 5 】

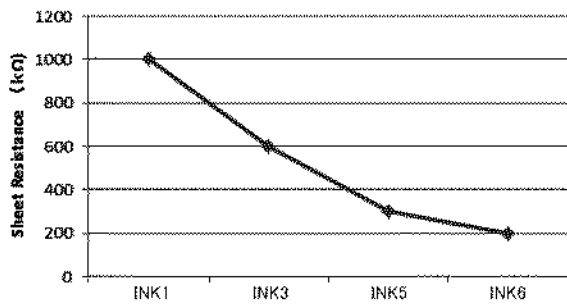
(a)



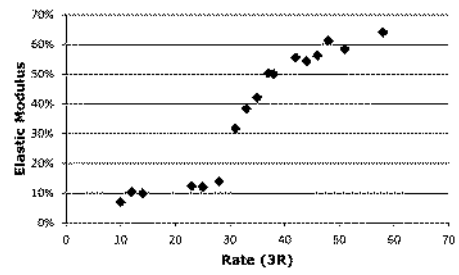
(b)



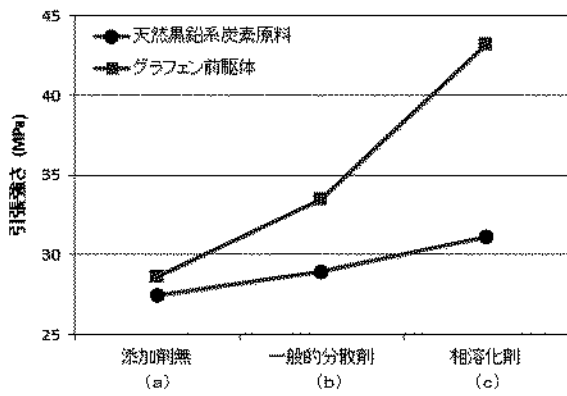
【 図 16 】



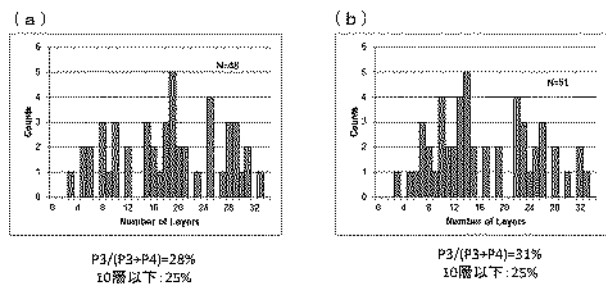
【 図 18 】



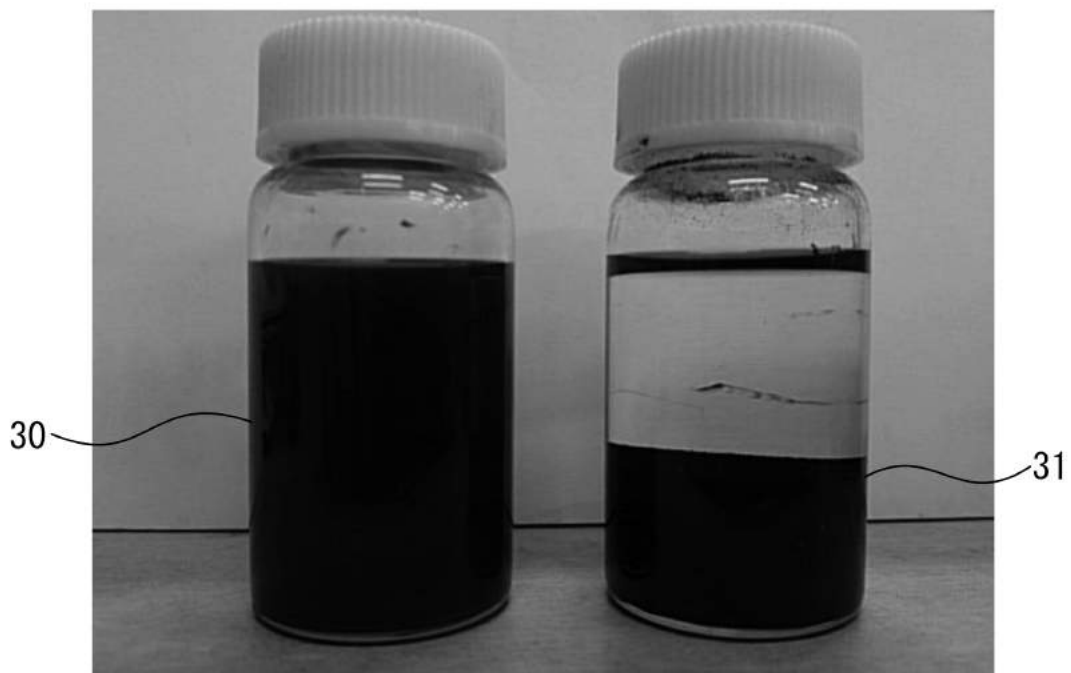
【 図 17 】



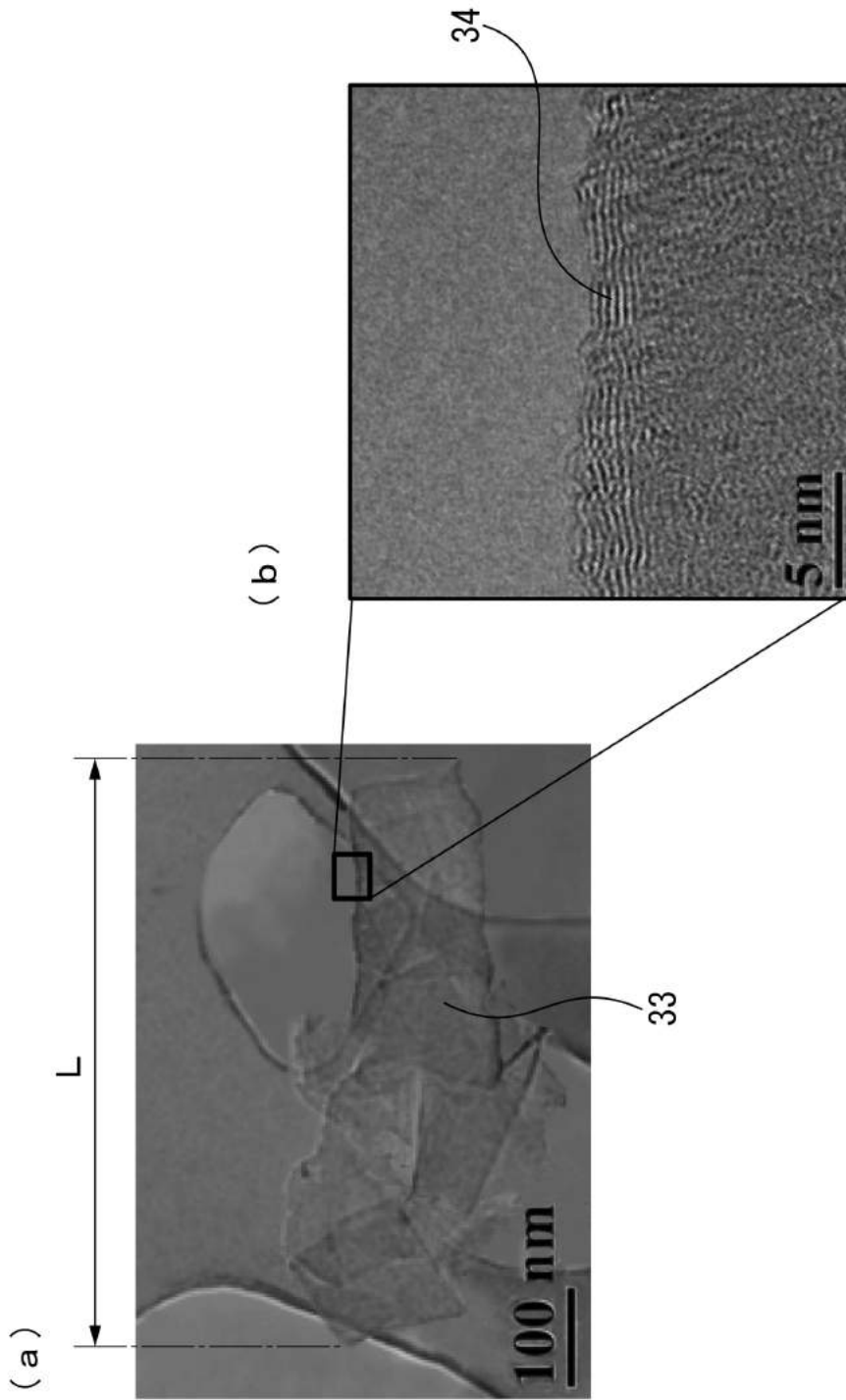
【 図 19 】



【 図 9 】



【 図 10 】



フロントページの続き

(74)代理人 100123216

弁理士 高木 祐一

(72)発明者 長谷川 正治

日本国東京都渋谷区恵比寿南一丁目15番1号 グラフェンプラットフォーム株式会社内

(72)発明者 神谷 渚

日本国東京都渋谷区恵比寿南一丁目15番1号 グラフェンプラットフォーム株式会社内

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 国際公開第2014/064432(WO, A1)

特表2013-536141(JP, A)

国際公開第2014/087992(WO, A1)

特開2011-034909(JP, A)

特開2014-067637(JP, A)

特開2000-348727(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 31/00 - 31/36