

溶液フロー型超音波照射法による多層グラフェン
フレークの作製と複合フィルムの引っ張り強度評価

平成 26 年度
三重大学大学院 工学研究科
博士前期課程 分子素材工学専攻
レーザー光化学研究室
大鹿 悟

目次

第1章 序論	1
1.1 グラフェンの特性	2
1.2 グラフェンの作製方法	2
1.2.1 機械剥離法	2
1.2.2 熱分解法	3
1.2.3 熱 CVD 法	4
1.2.4 溶液法	5
1.3 グラフェンの分離	8
1.3.1 遠心分離を用いる分離方法	9
1.3.3 サイズ除去クロマトグラフィーを用いる分離方法	9
1.4 複合材料	10
1.4.1 酸化グラフェンをフィラーとして使用する例	11
1.4.2 グラフェンをフィラーとして使用する例	12
1.5 研究の概要と目的	14
第2章 溶液フロー型超音波照射法による多層グラフェンフレークの作製	16
2.1 実験	17
2.1.1 原料	17
2.1.2 超音波照射	17
2.1.3 遠心分離によるサイズ分離	18
2.1.4 遠心分離による NMP 除去と試料の回収	18
2.1.5 生成物の評価	18
2.2 結果と考察	19
2.2.1 超音波照射時間と遠心分離の回転速度を変更して得られた試料の重量	19
2.2.2 MGF の観察とサイズ(超音波照射時間依存性)	20
2.2.3 MGF の観察とサイズ(遠心分離の回転速度依存性)	22
2.2.4 MGF のエッジ観察	24
2.2.5 XRD パターン測定(超音波照射時間依存性)	26
2.2.6 XRD パターン測定(遠心分離の回転速度依存性)	28
2.2.7 ラマン分光スペクトル(超音波照射時間依存性)	30
2.2.8 ラマン分光スペクトル(遠心分離の回転速度依存性)	32
2.3 まとめ	34
第3章 複合フィルムの引っ張り強度評価	35
3.1 実験	36

3.1.1	フィルム水溶液の作製	36
3.1.2	複合フィルムの作製	36
3.1.3	引っ張り試験	37
3.1.4	SEM によるフィルム断面の観察	37
3.1.5	ウルトラマイクロトームを用いるフィルム断面の観察	37
3.2	結果と考察	38
3.2.1	遠心分離 1000 rpm で作製した MGF を混合したフィルム(PVA けん化度 78%、MGF 含有量 1.0 wt%)の引っ張り強度	38
3.2.2	超音波照射 7.5 および 10 時間で作製した MGF を混合したフィルム(PVA けん化度 78%、MGF 含有量 1.0 wt%)の引っ張り強度	39
3.2.3	超音波照射 7.5 時間で作製した MGF を混合したフィルム(PVA けん化度 99%、MGF 含有量 1.0 wt%)の引っ張り強度	40
3.2.4	MGF の含有量を変化させたフィルムの引っ張り強度(PVA けん化度 99%)	41
3.2.5	SEM によるフィルム断面の観察	43
3.2.6	ウルトラマイクロトームを用いるフィルム断面の観察	44
3.2.7	フィルムの引っ張り強度について	45
3.3	まとめ	46
	参考文献	47
	謝辞	49

第 1 章

序論

1.1 グラフェンの特性

グラフェンは炭素原子が六角形の格子状に結合した物質であり、厚さは炭素原子 1 個分である。炭素の sp^2 結合によって構成されており、大きな機械強度 (1 TPa のヤング率[1]や 130 GPa の引っ張り強度[2]) を持つことが報告されている。また、グラフェンは炭素原子 1 個分の厚さであるため、 $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ の大きな比表面積[3]を有している。さらに、グラフェンの特異的な構造に由来する 97.7 % の光透過率[4]、室温での電子移動度 $2.0 \times 10^5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [5]などの特性が報告されている。これらの特性から複合材料の強度を増加させるためのフィラー(材料の強度や導電性などを向上させるための強化剤)[6、7]、透明導電性薄膜 [8、9]、キャパシタ(電気を電荷のまま蓄える蓄電装置、電極には高い電子移動度、表面積が求められる)[10、11]などへの応用が期待されている。

弱いファン・デル・ワールス力によりグラフェンが多数積層した物質がグラファイトである。グラフェンが 2 から 10 層程度、積層した物質はグラフェンに近い性質(引っ張り強度や電子移動度)を示す[12]ことからグラファイトとは区別され、多層グラフェンフレーク (Multi layered graphene flake、MGF)と呼ばれている。

1.2 グラフェンの作製方法

2004 年に Novoselov らがグラフェンの単離を初めて報告[13]して以来、グラフェンや MGF の様々な作製方法が報告されている。代表的な作製方法としては機械剥離法、熱分解法、熱化学気相成長 (Chemical vapor deposition、CVD) 法および溶液法(酸化還元法、超音波照射法など)などがある。以下にグラフェンや MGF の作製方法について述べる。

1.2.1 機械剥離法

Novoselov らは、高配向熱分解グラファイト (Highly oriented pyrolytic graphite、HOPG) をスコッチテープで繰り返し剥離することによって、グラフェンを初めて単離した [13]。高品質な HOPG を傷つけることなく剥離することができるので、欠陥の無いグラフェンを形成することができる。図 1.1 は SiO_2 基板に転写したグラフェンの原子間力電子顕微鏡 (Atomic force microscope、AFM) 像である。焦げ茶色は SiO_2 の表面、赤茶色(中心付近)は表面からの高さ 0.4 nm、黄茶色(左下付近)は高さ 0.8 nm および黄土色(左上付近)は高さ 2.1 nm を示す。AFM 像から、 $10 \mu\text{m}$ サイズのグラフェン(グラフェン一層の厚さは約 0.4 nm)を形成できることがわかった。

機械剥離法では、欠陥の無いグラフェンを作製することができる。高い電子移動度 $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ がこの方法で作製したグラフェンで報告されている。

しかし、手作業で行うために大量合成することができない欠点がある。



図 1.1 SiO₂に転写したグラフェンの AFM 像([13]より引用)

1.2.2 熱分解法

熱分解法は、炭化ケイ素(Silicon Carbide、SiC)を高温(1000℃以上)で加熱することにより、沸点が炭素より低いケイ素を蒸発させて SiC 基板上にグラフェンを形成する方法である。

2002 年に Charrier らは SiC 基板を超高真空下(1.0×10^{-5} Pa 以下)、1080—1320℃で加熱することにより 1—3 層のグラフェンを作製した[14]。しかし、超真空下で加熱して作製したグラフェンの結晶サイズは小さく、電子移動度は $7.1 \times 10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と低い値になる。Emtsev らはアルゴンガス雰囲気下で SiC を 1500—2000℃で加熱することにより、1—3 層のグラフェンを形成した[15]。アルゴンガス雰囲気下で作製したグラフェンの電子移動度は $2.0 \times 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となり、超高真空化で加熱し、作製したグラフェンよりも大きな値になると報告している。

熱分解法では、SiC 表面にエピタキシャル成長(基板となる結晶の上に、新しく結晶を成長させること)したグラフェンが得られる[16]。また、SiC 基板の面積を大きくすることにより大面積のグラフェンを形成できる利点がある。しかし、1000℃以上の高温で反応させることが必要なことや大量に作製できない欠点がある。

1.2.3 熱 CVD 法

熱 CVD 法は原料ガスを加熱した基板の上で分解し、成膜する方法である。2006 年に Somani らは炭素源に樟腦($C_{10}H_{16}O$)を使用し、ニッケル箔上にグラフェンの形成を試み、3—20 層の多層グラフェンを形成した[17]。その後、Co[18]、Pt[19]、Ir[20]、Pd[21]および Ru[22]を基板に使用した例が報告されているが、単層のグラフェンを大面積に形成することはできなかった。2009 年に Li らは炭素源にメタンを使用し、銅箔上にグラフェンを形成した[23]。銅箔上の 95%は単層のグラフェン、残りの 5%は 2—3 層のグラフェンであると報告している。図 1.2(a)は SiO_2/Si に転写した後の走査型電子顕微鏡(Scanning electron microscope、SEM)像、(b)は SEM 像に対応する光学電子顕微鏡像および(c)は SEM 像に対応するラマンスペクトルである(赤色、青色および緑色はそれぞれ単層、2 層、および 3 層のグラフェンを示す)。ラマンスペクトルの 1350 cm^{-1} 付近に空孔や官能基などの欠陥に起因する D バンドが見られ、 1580 cm^{-1} 付近にグラファイト結晶性を示す sp^2 結合炭素の六角格子内伸縮振動に起因する G バンドが見られている。また、 2700 cm^{-1} 付近に 2D バンドが存在する。光学電子顕微鏡像、ラマンスペクトルより大部分が単層のグラフェンであることがわかった(単層のグラフェンでは、2D バンドの強度は G バンドよりも大きくなる[24])。欠陥を示す G バンドに対する D バンドの強度比 I_D/I_G は小さく、高品質なグラフェンを作製できることがわかった。熱 CVD 法では、大面積のグラフェンを高品質に作製できる利点がある。しかし、大量に作製することができないこと、触媒として使用する金属を除去する必要があるなどの欠点がある。

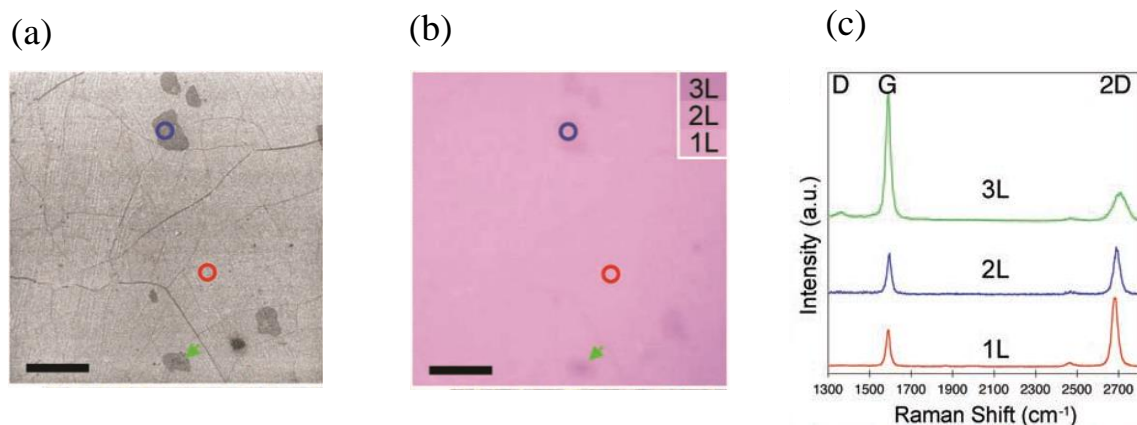


図 1.2 SiO_2 基板へ転写後のグラフェンの(a) SEM 像、(b)光学電子顕微鏡像((a)、(b)ともにスケールバーの長さは $5\mu\text{m}$)および(c) ラマンスペクトル ([23]より引用)

1.2.4 溶液法

溶液法は、溶液中でグラファイトを剥離しグラフェン、MGF を作製する方法であり、大量に作製することが可能である。フィラーや透明導電性薄膜に適用する際に多く使用される方法であり、以下に形成例を述べる。

1.2.4① 酸化還元法

酸化還元法は硫酸、過マンガン酸カリウムなどでグラファイトを酸化することにより、層間隔を広げて剥離する方法である。2007 年に Stankovich らは、Hummers 法[25]でグラファイトを酸化し、水中で超音波照射により剥離した後にヒドラジンを用いて還元しグラフェンを作製した[26]。図 1.3(a)は酸化還元グラフェンの SEM 像である。SEM 像から酸化還元グラフェンは、薄いシートが凝集し無秩序な構造になっていることがわかる。図 1.3(b)はグラファイト(上)、酸化グラファイト(中)および酸化還元グラフェン(下)のラマンスペクトルである。グラファイトは、欠陥を示す D バンドがほとんど見られず、 I_D/I_G は小さい。酸化グラファイトは、酸化させることによりグラファイトの sp^2 ドメイン数が減少し、 I_D/I_G が大きくなる。酸化還元グラフェンは還元する際にグラファイトの六員環構造が破壊され、 sp^2 ドメインサイズが小さくなり、 I_D/I_G が大きくなる。また、酸化グラファイトの導電率は $1 \times 10^{-3} \text{ S/m}$ である。還元することにより導電率は $2 \times 10^2 \text{ S/m}$ に増加する。

酸化還元法は、多量のグラフェンを得ることができるため、溶液法の中で最も使用される方法である。しかし、グラファイトを酸化、還元させる際に欠陥が多く導入されるため、品質が低い欠点がある。

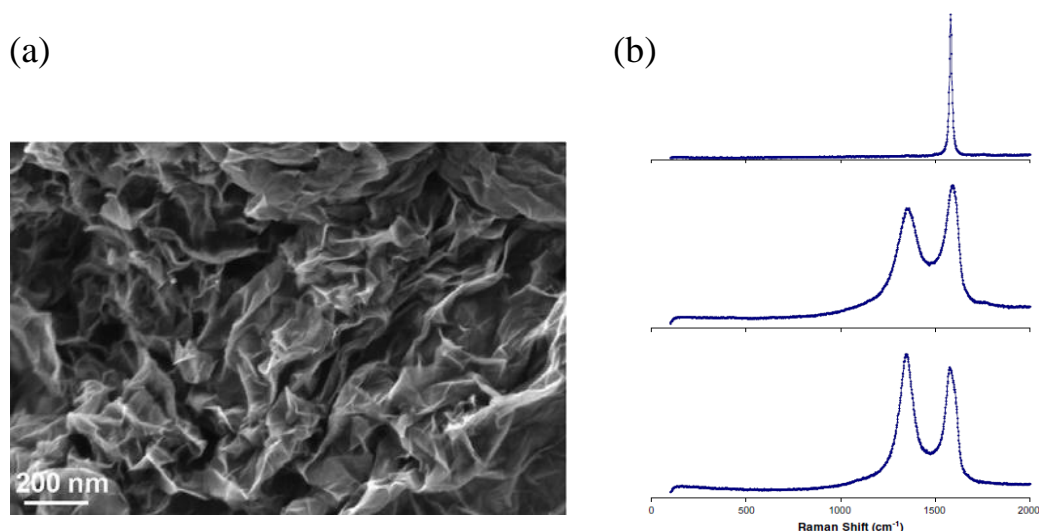


図 1.3 (a)酸化還元グラフェンの SEM 像、(b)グラファイト(上)、酸化グラフェン(中)および酸化還元グラフェン(下)のラマンスペクトル([26]より引用)

1.2.4② 超音波照射法

超音波照射法は、溶液中でグラファイトに超音波を照射することで剥離し、グラフェンを作製する方法である。溶液に超音波を照射すると、気泡が発生し、その気泡が崩壊する際に発生する力で剥離が起きると考えられている[27]。2008年に Hernandez らは N-メチル-2-ピロリドン(N-methyl pyrrolidone、NMP)、*N N*-ジメチルアセトアミド、 γ -ブチロラクトンおよびジメチル-2-イミダゾリジノン を溶媒に使用し、グラフェンを作製した[28]。NMP を溶媒として作製したグラフェン溶液の濃度が最も高く、約 0.01 mg/ml であると報告している。NMP の表面張力(42.6 mJ/m²[29])はグラフェンの表面張力(46.7 mJ/m²[30])と近いと、NMP はグラフェンの分散性が良い。また、NMP は五員環構造をしているのでグラファイトの層間に入り込みやすく剥離を促進しやすいことが考えられている。図 1.4(a)にグラフェンの透過型電子顕微鏡(Transmission electron microscope、TEM)像の例を示す。1—3 μm のグラフェンが多く形成されており、層数は 1—6 層であった。図 1.4(b) は上から順にグラファイト(スペクトル 1)、大きなサイズのフレーク(約 5 μm)のフィルム(スペクトル 2)、小さなサイズのフレーク(約 1 μm)のフィルム(スペクトル 3)および 2 層グラフェン(スペクトル 4)のラマンスペクトルである。小さなフレークを集めたフィルム以外では、ほとんど D バンドが見られず、 I_D/I_G は小さく、欠陥が少ない高品質なグラフェンを作製できることがわかった。小さなフレークのフィルムで D バンドが見られたのは、エッジの割合が大きいためである。

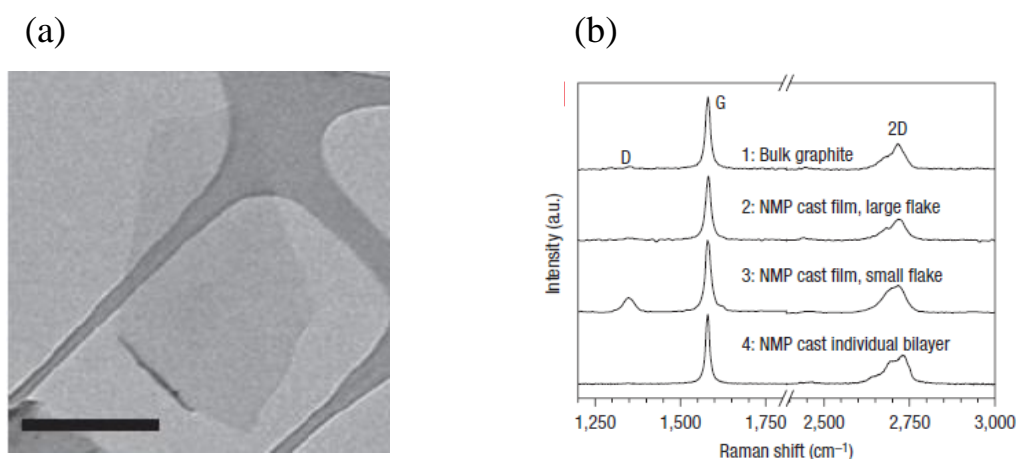


図 1.4 グラフェンの(a)TEM 像(スケールバーの長さは 500 nm)、(b)グラファイト(1)、大きなサイズのフレーク(約 5 μm)のフィルム(2)、小さなサイズのフレーク(約 1 μm)のフィルム(3)および 2 層グラフェン(4)のラマンペクトル ([28]より引用)

Khan らは NMP を溶媒に用いてバス型の超音波照射装置を使用し、グラファイトに弱い超音波(出力 25 W)を 460 時間照射することにより、約 1.2 mg/ml のグラフェン溶液を得た[31]。図 1.5 は超音波照射時間に対するグラフェンの濃度である。超音波照射時間が長くなるのに伴い、グラフェンの濃度が高くなっている。また、NMP の沸点は 202℃と高く、応用に向かないことから、蒸留[32]および遠心分離[33]を用いて、エタノールなど低沸点の溶媒に置換する研究が行われている。他の方法として、水に界面活性剤を加えて超音波を照射する方法がある。界面活性剤を加えると水の表面張力が減少し、グラフェンの水への分散性が向上する。Lotya らはコール酸ナトリウムを界面活性剤として水に加え、超音波を照射することでグラフェンを作製した。超音波照射 24 時間でグラフェンの濃度は約 0.3 mg/ml であった[34]。

酸化還元グラフェンと比較すると、超音波照射法で作製したグラフェンは欠陥が少なく高品質である。しかし層数の制御に課題がある。また、バス型の超音波装置では溶液に直接超音波照射できないので剥離の効果が小さく、長時間(100 時間以上)の超音波照射が必要となる。

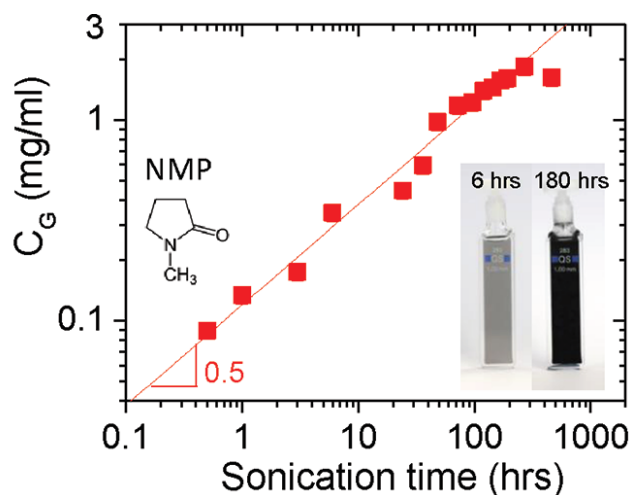


図 1.5 超音波照射時間に対するグラフェン溶液の濃度 ([31]より引用)

1.2.4③ 当研究室の超音波照射法による MGF の作製

小海らは、NMP 溶液中でグラファイトナノプレートレット(Graphite nano platelet、GNP、平均サイズ 5 μm および層数 15—30 層)に超音波照射を行うことで MGF を形成した[35]。投げ込み式(ホーン型)の超音波装置を用い、原料 GNP30 mg を出発物質として約 30 mg の MGF を形成した。原料に GNP を用いた理由は、グラファイトよりも層数が少なく、薄い MGF を得やすいと考えたからである。図 1.6(a)は超音波照射 1 時間で作製した MGF の TEM 像の例である。平均サイズは、1.9 μm であった。また、層数は 4—15 層であった。図 1.6(b)は超音波照射 1 時間で作製した MGF および(c)は GNP のラマンスペクトルである。GNP と比較して MGF の I_D/I_G の増加は小さく、超音波照射による欠陥の導入は少ないと考えている。

投げ込み式(ホーン型)の超音波装置を使用する場合は、直接溶液に超音波照射を行えるため、短時間で GNP を剥離できる利点がある。しかし、一度に超音波照射できる GNP の量が少ない欠点がある。

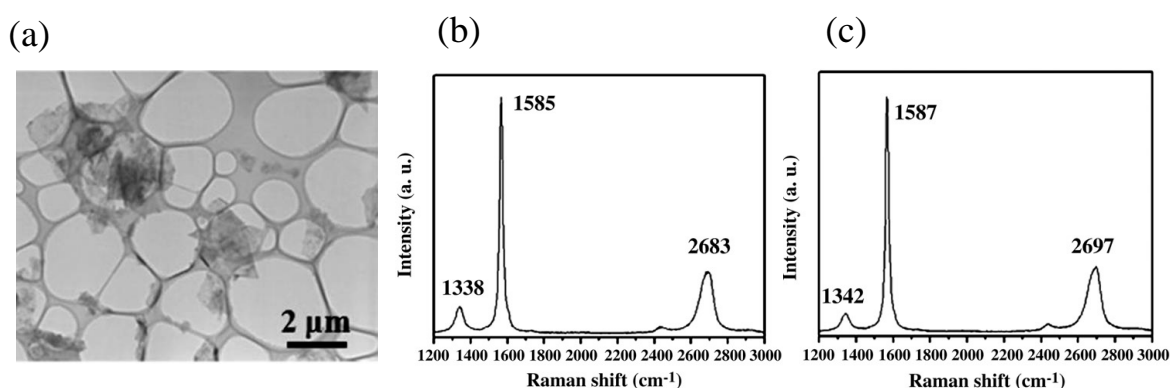


図 1.6 (a)超音波照射 1 時間で作製した MGF の TEM 像、(b) 超音波照射 1 時間で作製した MGF および(c) GNP のラマンスペクトル ([35]より引用)

1.3 グラフェンの分離

溶液法では、大量にグラフェンや MGF を作製することができる。しかし、原料を含んでいることやサイズ分布が広がる欠点がある。そこで、目的のサイズのグラフェンや MGF を得るために、分離を行う研究も進められている。以下に遠心分離とサイズ除去クロマトグラフィーを用いて分離する方法を紹介する。

1.3.1 遠心分離を用いる分離方法

遠心分離は試料に対して強大な遠心力をかけることにより、試料を分離する方法である。Lotya らは超音波照射法で作製したグラフェンを遠心分離によってサイズ分離した[34]。コール酸ナトリウム溶液中でグラファイトに 24 時間超音波照射した試料(平均サイズ $1.4\ \mu\text{m}$)に対して回転速度 500、1000、1500、2000、3000 および 5000 rpm で遠心分離を行い、上澄みを回収した。図 1.7 は遠心分離の回転速度に対するグラフェンの平均サイズである。遠心分離の回転速度を変えることにより、グラフェンの平均サイズを $1.2\text{--}0.5\ \mu\text{m}$ の間で分離することができる。

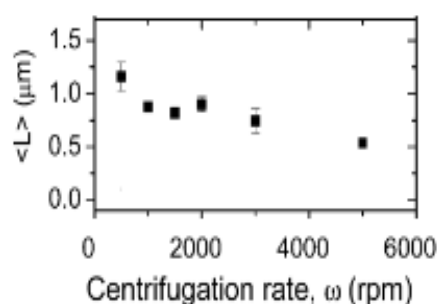


図 1.7 遠心分離の回転速度に対するグラフェンの平均サイズ ([34]より引用)

1.3.2 サイズ除去クロマトグラフィーを用いる分離方法

サイズ除去クロマトグラフィーは、サイズの違いによってカラム(固定相として細孔の空いている担体を用いる)の通過時間が変化することを利用した分離方法である。サイズの大きな物質ほど速くカラムを通過する。Smith らはグラファイトをコール酸ナトリウム溶液中で超音波照射して平均サイズ $0.59\ \mu\text{m}$ のグラフェン溶液を作製した。その後、エチレングリコールをグラフェン溶液に加え、サイズ除去クロマトグラフィー(細孔の大きさは $300\ \text{nm}$)を行い、 $3\ \text{mL}$ 毎に溶液を分画した[36]。図 1.8 は分画した溶液の順番に対する得られたグラフェンの平均サイズである。平均サイズが 1.17 、 0.97 、 0.89 、 0.80 、 0.66 および $0.45\ \mu\text{m}$ のグラフェンに分離することができる。

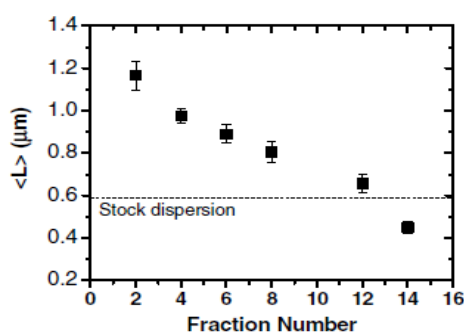


図 1.8 グラフェンの平均サイズ ([36]より引用)

1.4 複合材料

複合材料とは 2 つ以上の異なる材料を組み合わせた材料のことである。強化のための強化材料(フィラー)とそれを支持するための母材 (マトリックス) から構成されている。ポリマーをマトリックスに使用した複合材料は強度と軽量化の両立が求められる箇所(宇宙航空機、スポーツ用品など)に多く使用されている。ポリマーを使用する利点は、金属よりも軽量であること、成型しやすいことである。マトリックスの強度を増加させるためのフィラーとして、カーボンナノチューブ[37—39]、ナノクレイ(層状構造を有する無機化合物)[40、41]などのナノ物質を用いる研究が行われてきた。ナノ物質はポリマーと均一に混ざりやすいこと、比表面積が大きくポリマーと相互作用が大きい特徴がある。しかしながら、ナノクレイは強度が低い、カーボンナノチューブは作製するコストが高いなどの課題がある。近年では、比較的安価に作製でき、大きな引っ張り強度を持つグラフェンに注目が集まっている。また、分散性が良いことから酸化グラフェンの研究も多く行われている。しかし、酸化グラフェンは欠陥が多く、グラフェンよりも強度が低くなる問題点がある。グラフェンの引っ張り強度 130 GPa に対し、酸化グラフェンの引っ張り強度 は 30 GPa[42]である。

マトリックスとして使用されるポリマーにはエポキシ樹脂[43、44]、ポリメタクリル酸メチル[45、46]、ポリビニルアルコール(Polyvinyl alcohol、PVA)[47—49]などがある。これらのポリマーの中でも PVA は水に容易に溶解すること、毒性が無いこと、フィラーと水素結合し相互作用が強力になるなどの理由から多く使用されている。

また、複合材料の強度を大きくするためには、マトリックス中でフィラーが均一に分散していること、マトリックスとフィラー界面の結合が強力なこと、フィラーのサイズが適切であることなどが重要であると報告されている[50—53]。以下に PVA をマトリックスとして使用し、フィラーにグラフェンや酸化グラフェンを用いる研究について紹介する。

1.4.1 酸化グラフェンをフィラーとして使用する例

Liang らは Hummers 法[25]で酸化グラフェンを作製し、PVA と混合させて複合フィルムを作製した[50]。図 1.9 はフィルムの応力-歪み曲線である。縦軸の応力が最大になる点が引っ張り強度である。酸化グラフェンの含有量を増やしていくと、フィルムの引っ張り強度は増加した。酸化グラフェンの含有量 0.7 wt.% のフィルムで引っ張り強度 86 MPa が得られ、PVA フィルムの約 1.7 倍に増加した。酸化グラフェンの酸素と PVA が水素結合し、PVA 鎖の動きが制限されるので、フィルムの引っ張り強度が増加すると考えられている。

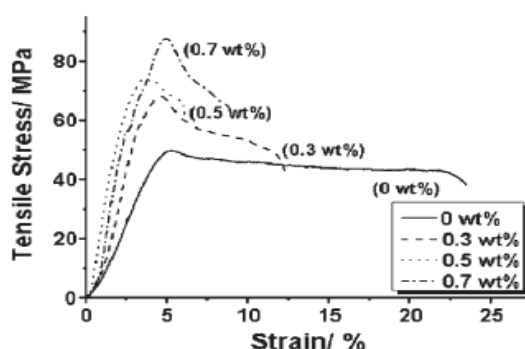


図 1.9 フィルムの応力-ひずみ曲線([50]より引用)

Li らは Hummers 法[25]で作製した酸化グラフェンを PVA 水溶液と混合し、超音波照射を行った後にフィルムを作製した[51]。この際の超音波照射時間を変えることにより、複合フィルムの引っ張り強度は変化した。図 1.10 は溶液を作製する際の超音波照射時間に対するフィルムの引っ張り強度である。超音波照射時間が長くなるのに伴い、フィルムの引っ張り強度は増加した。超音波照射を 30 分行ったフィルムで最大の引っ張り強度 108 MPa が得られ、PVA フィルムの約 1.4 倍に増加した。超音波照射を適切な時間行うことにより、酸化グラフェンが PVA 水溶液に均一に分散し、引っ張り強度は増加した。また、超音波照射時間が 30 分より長くなると引っ張り強度は減少した。超音波照射時間が 30 分より長くなると、酸化グラフェンのサイズが小さくなり、PVA 分子鎖の動きを制限する作用が小さくなるので引っ張り強度が減少すると考えられる。

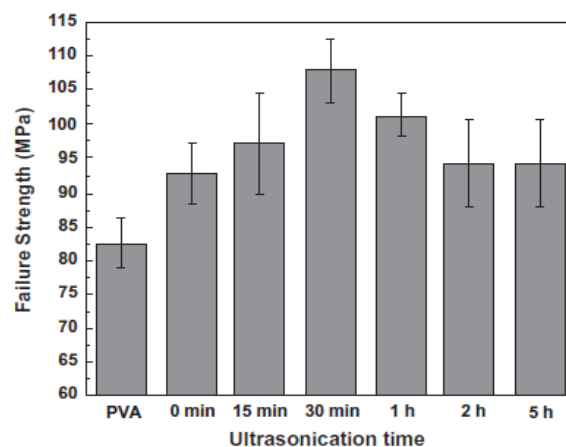


図 1.10 フィルムの引っ張り強度([51]より引用)

1.4.2 グラフェンをフィラーとして使用する例

Wang らは酸化還元グラフェンを PVA と混合し、フィルムを作製した[52]。図 1.11 はフィルムの応力-ひずみ曲線である。グラフェンの含有量を増やしていくと引っ張り強度は増加し、グラフェン含有量 0.5 wt% のフィルムで最大の引っ張り強度 73 MPa が得られた(PVA の約 2.5 倍)。0.5 wt% よりもグラフェンの含有量が多くなると引っ張り強度は減少し、3.0 wt% のフィルムでは引っ張り強度が 28 MPa に減少した。0.5 wt% よりも多くグラフェンを混合するとファン・デル・ワールス力により PVA 水溶液内でグラフェンが凝集し、引っ張り強度が小さくなると考えられている。

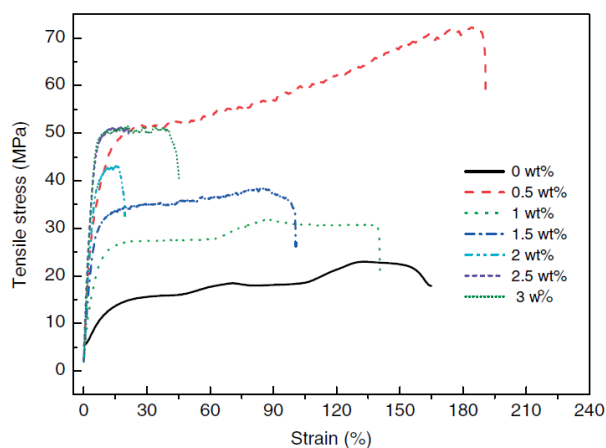


図 1.11 フィルムの応力-ひずみ曲線([52]より引用)

May らは NMP 中でグラファイトに超音波照射後、遠心分離による分離を行いアスペクト比(長さ/厚さ)が約 1000 と約 2000 のグラフェンを作製した。作製した 2 種類のグラフェンを PVA と混合してフィルムを作製した[53]。アスペクト比約 2000 のグラフェンを混合させたフィルムの方が約 1.3 倍引っ張り強度は大きくなった。図 1.12 はアスペクト比約 2000 のグラフェンを混合したフィルムの応力—ひずみ曲線である。PVA フィルムの引っ張り強度は 110 MPa であり、グラフェン含有量 0.18、0.3 vol%のフィルムで引っ張り強度はそれぞれ 145、170 MPa に増加した。

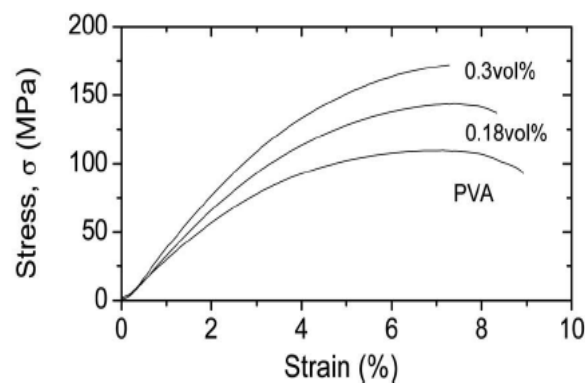


図 1.12 フィルムの応力—ひずみ曲線([53]より引用)

1.5 研究の目的と概要

1.2 で述べた様にグラフェンや MGF の様々な作製方法が報告されている。本研究では複合材料の強度を増加させるためのフィラーとして MGF を用いることを目的とし、大量に MGF が作製できる溶液法に着目した。溶液法の中でも高品質な MGF を作製することができる超音波照射法を用いて MGF を形成した。当研究室では、投げ込み式型(ホーン型)の超音波照射装置を用いて MGF の形成を行ってきた。本研究では溶液をフローしながら超音波照射を行うことで MGF の作製量を増加させることを試みた。また、1.3 で述べた様に酸化グラフェンおよびグラフェンをフィラーとして用いる例が報告されている。酸化グラフェンおよびグラフェンの含有量を変化させる研究は多く行われているがサイズを変化させる研究は十分に行われていない。そこで、本研究では超音波照射時間と遠心分離の回転速度を変えて作製したサイズと厚さの異なる MGF を PVA に混合してフィルムを作製し、引っ張り強度を評価した。また、PVA はけん化度(PVA 中の OH 基の割合)によって、フィルムの引っ張り強度や MGF の分散性が変化する。そこで、本研究ではけん化度 78%と 99%の PVA を使用して引っ張り強度を評価した。

第 2 章では溶液をフローさせながら超音波を照射し、作製した MGF について述べる。溶液をフローさせながら超音波照射を行うことにより、超音波が当たる箇所が不均一になるので、異なるサイズの MGF を得るのを目的に超音波照射後の試料に対して遠心分離を行った。サイズ分離後に 35 から 400 mg の MGF を作製することができた(投げ込み式の超音波装置を使用するよりも作製量は最大で 15 倍増加)。超音波照射時間(2.5 から 10 時間)と遠心分離の回転速度(500 から 4000 rpm)を変えることにより、平均サイズが 0.8 から 3.2 μm の MGF を作製することができた。TEM 像より 5 から 15 層程度の MGF を作製できることがわかった。X 線回折(X-ray diffraction、XRD)パターンから、MGF の(002)面のピーク位置が低角側にシフトし、層間隔の拡大が示唆される。層間隔が拡大していることから薄い MGF を作製できたことがわかった。ラマンスペクトルより、GNP の場合と比較しても I_D/I_G の増加は小さく(最大で 0.12)、高品質な MGF を作製できることがわかった。また、第 2 章では、フィルムの引っ張り強度を増加させる効果の大きかった超音波照射 7.5 時間で作製した MGF と乾燥時のスタッキングの影響が少ない(超音波照射の効果がわかりやすい)遠心分離 4000 rpm で作製した MGF を中心に述べる。

第 3 章では PVA に MGF を混合させることでフィルムの引っ張り強度を増加させることを試みた。超音波照射 7.5 時間、遠心分離の回転速度 1000 rpm で作製した MGF(平均サイズ 1.5 μm)を PVA の 1 wt%混合したフィルムの引っ張り強度が最大になった。けん化度 78%の PVA を使用した複合フィルムでは引っ張り強度 139MPa が得られた(PVA フィルムの約 1.7 倍)。また、けん化度 99%の PVA を使用した複合フィルムでは引っ張り強度 167 MPa が得られた(PVA フィルムの約 1.5 倍)。けん化度 78%の PVA を用いた場合の方が引っ張り強度の増加率が大きい理由としては、MGF の分散性が高いことが考えられる。また、引っ張り強度の絶対値がけん化度 99%の PVA を用いた場合の方が大きい理由としては、OH 基が多く、水素結合の数が多いことがと考えられる。

さらに、超音波照射 7.5 時間、遠心分離 1000 rpm で作製した MGF を混合したフィルムでは MGF の含有量 1.3 wt% で引っ張り強度が最大になった。これに対して原料である GNP を混合したフィルムでは、含有量 0.8 wt% で引っ張り強度が最大になった。フィルムの引っ張り強度が最大になる MGF(GNP)の含有量が異なるのは、大きなサイズの MGF や GNP を含む複合フィルムでは凝集が起こりやすくなることが原因であると考えられる。

第 2 章

溶液フロー型超音波照射法による 多層グラフェンフレークの作製

2.1 実験

2.1.1 原料

原料には GNP(XG Sciences 製)を用いた。GNP のカタログには、平均サイズは $5\text{ }\mu\text{m}$ 、厚さは 5 から 10 nm と記述されている。グラファイトよりも薄い GNP を原料に用いることで、少ない剥離の回数で容易に MGF を形成することができると考え使用した。

2.1.2 超音波照射

容積 300 mL のビーカーに GNP500 mg と NMP(ナカライテスク製)200 mL を加えて、超音波照射用の溶液を作製した。図 2.1 に超音波照射実験の模式図を示す。チュービングポンプ(チューブ内径 4 mm、外径 6 mm)を使用し、溶液を循環(流量は約 15 mL/min)させながら、超音波発生装置(日本精機製作所製、Us-300AT、周波数 $19.5\pm 0.5\text{ kHz}$)を用いて超音波を照射した。また、超音波照射用容器に冷却水を流すことにより溶液の温度を 25°C に保った。

超音波出力は剥離の効果が最も大きい装置の最大値 150 W (28 W/cm^2)に設定し、超音波照射時間は 2.5、5.0、7.5 および 10 時間と変化させた。超音波照射中は、GNP の沈殿を防ぐためマグネチックスターラーでビーカー内の溶液を攪拌し続けた。

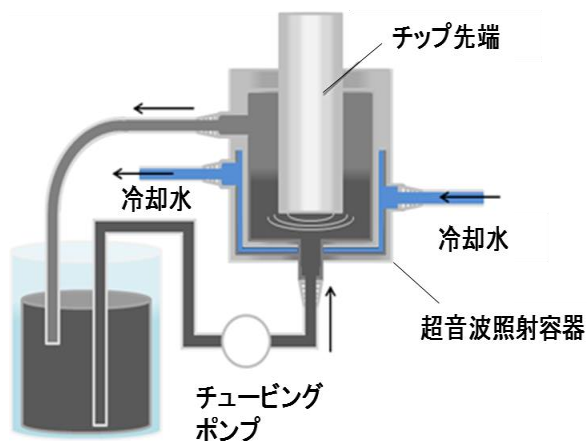


図 2.1 超音波照射実験の模式図

2.1.3 遠心分離によるサイズ分離

超音波照射を行った試料をサイズ選択して分離するために遠心分離を用いた。遠心分離装置(久保田製作所製、AG-506R)を使用し、超音波照射後の試料に対して、回転速度 500、1000、2000 および 4000 rpm で遠心分離を行った。時間は 30 分で行い、上澄みを回収した。沈殿には、原料 GNP が含まれているので廃棄した。

2.1.4 遠心分離による NMP の除去と試料の回収

2.1.3 で回収した上澄みから NMP を除去することを目的に 15000 rpm で再度遠心分離を行った。上澄みには NMP、沈殿には黒色の物質が得られた。得られた沈殿をエタノールで回収し、ホットプレートで 100℃に設定してエタノールを蒸発させ、粉末として試料を回収した。

2.1.5 生成物の評価

(1) TEM 観察

試料をエタノール中に超音波洗浄器(アズワン製、Ultra Sonic Cleaner Single Frequency US-1K)を使用して分散させた後、ピペットマンを使用してコロジオン膜に数滴滴下し、乾燥させた。TEM(H-7000、日立製作所製)を使用し、コロジオン膜上の試料の観察を行った。電子線の加速電圧は 100 kV に設定した。

(2) ラマン分光スペクトル測定

試料をアルマイト製ブロックに充填し、ラマン装置(堀場製作所製、ラマノール T64000M1)内に設置した。励起光源用レーザーには Ar イオンレーザー(波長 488 nm、スポット径 10 μm)を用いた。レーザー出力は 10 mW、露光時間は 10 秒として、積算回数は 10 回に設定した。蛍光灯のピーク位置を 2179.3 cm^{-1} に合わせるにより、波数補正を行った。

(3) XRD パターン測定

試料をガラス製の標準試料台 (20×20×1 mm^3)に敷き詰めた。試料水平型多目的 X 線回折装置(リガク製、Rigaku Ultimate IV)を使用し、X 線発生源には、 $\text{CuK}\alpha$ (1.541836 Å)を用いた。X 線出力を 40 kV、20 mA、ステップ幅を 0.02 °、スキャンスピードを 4 °/min および積算回数を 3 回に設定し、測定を行った。Si 粉末の(111)面のピーク位置を 28.4°として、ピーク位置補正を行った。

2.2 結果と考察

2.2.1 超音波照射時間と遠心分離の回転速度を変えて回収できた試料の重量

図 2.2 に 500 mg の GNP を出発物質として、超音波照射時間と遠心分離の回転速度を変えて回収した試料の重量を示す。縦軸は重量、横軸は遠心分離の回転速度である。黒色、赤色、緑色および青色の線はそれぞれ超音波照射 2.5、5.0、7.5 および 10 時間を示す。それぞれの照射時間で 35—343、36—361、43—387 および 48—401 mg の試料を回収することができた。溶液をフローさせることにより、投げ込み式の超音波照射装置を使用するよりも、最大で約 15 倍の試料を作製することができた。超音波照射時間に関係なく、遠心分離の回転速度を大きくしていくと、回収できる試料の重量は減少した。また、超音波照射時間を 2.5 から 10 時間に長くすると、試料の重量が約 2 割増加した。理由としては、超音波照射時間を長くすることにより小さなサイズの試料が増え、上澄みに多く試料が残っているからと考えられる。

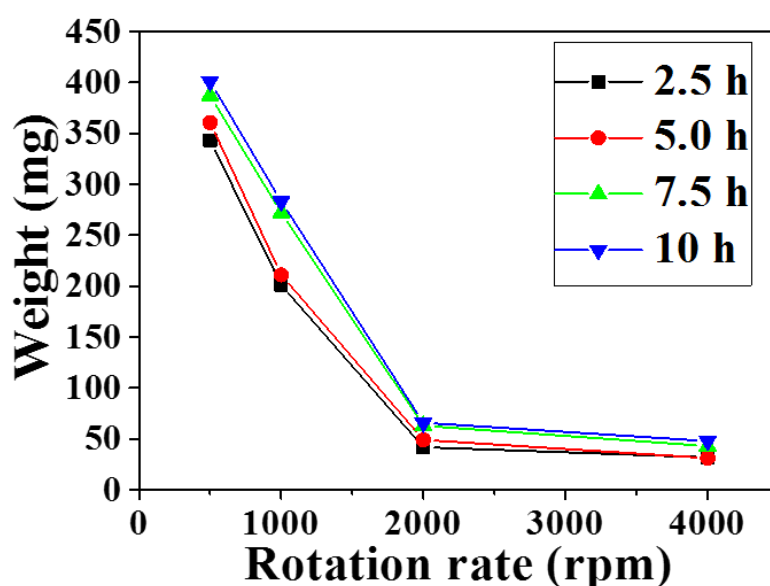


図 2.2 遠心分離の回転速度と超音波照射時間を変えて回収できた試料の重量

2.2.2 MGF の観察とサイズ(超音波照射時間依存性)

図 2.3 に(a)GNP と超音波照射 (b)2.5、(c)5.0、(d)7.5 および(e)10 時間で作製した MGF(遠心分離の回転速度は 4000 rpm)の TEM 像の例を示す。GNP と比較すると超音波照射後は角ばった形状の物質が多く観察された。また、超音波照射時間が長くなるのに伴って MGF のサイズは小さく、コントラストは弱くなった。図 2.4 に (a)GNP と超音波照射 (b)2.5、(c)5.0、(d)7.5 および(e)10 時間で作製した MGF(遠心分離の回転速度は 4000 rpm)のサイズ分布を示す(測定個数は約 100 個)。GNP の平均サイズは $8.3\ \mu\text{m}$ であり、カタログ値($5\ \mu\text{m}$)よりも大きい。超音波照射 2.5、5.0、7.5 および、10 時間で作製した MGF の平均サイズはそれぞれ 1.5、1.2、0.9 および $0.8\ \mu\text{m}$ であり、超音波照射時間が長くなるのに伴って MGF のサイズは減少し、サイズ分布は狭くなった。また、超音波照射 2.5 時間で作製した試料には $5\ \mu\text{m}$ 以上の大きな MGF が観察された。超音波照射 5 時間以上で作製した試料には $5\ \mu\text{m}$ 以上の大きな MGF は観察されなかった。

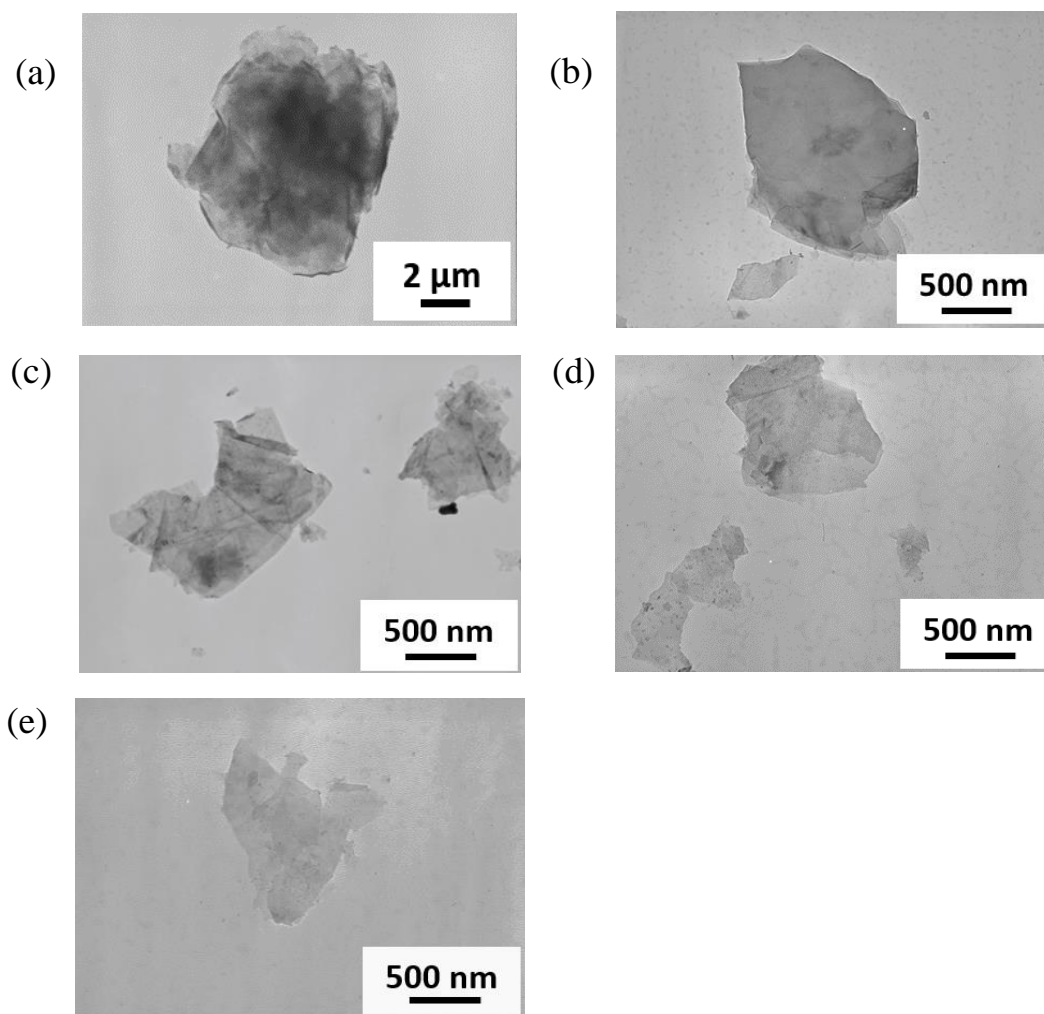


図 2.3 (a)GNP と超音波処照射(b)2.5、(c)5.0、(d)7.5 および(e)10 時間で作製した MGF の TEM 像

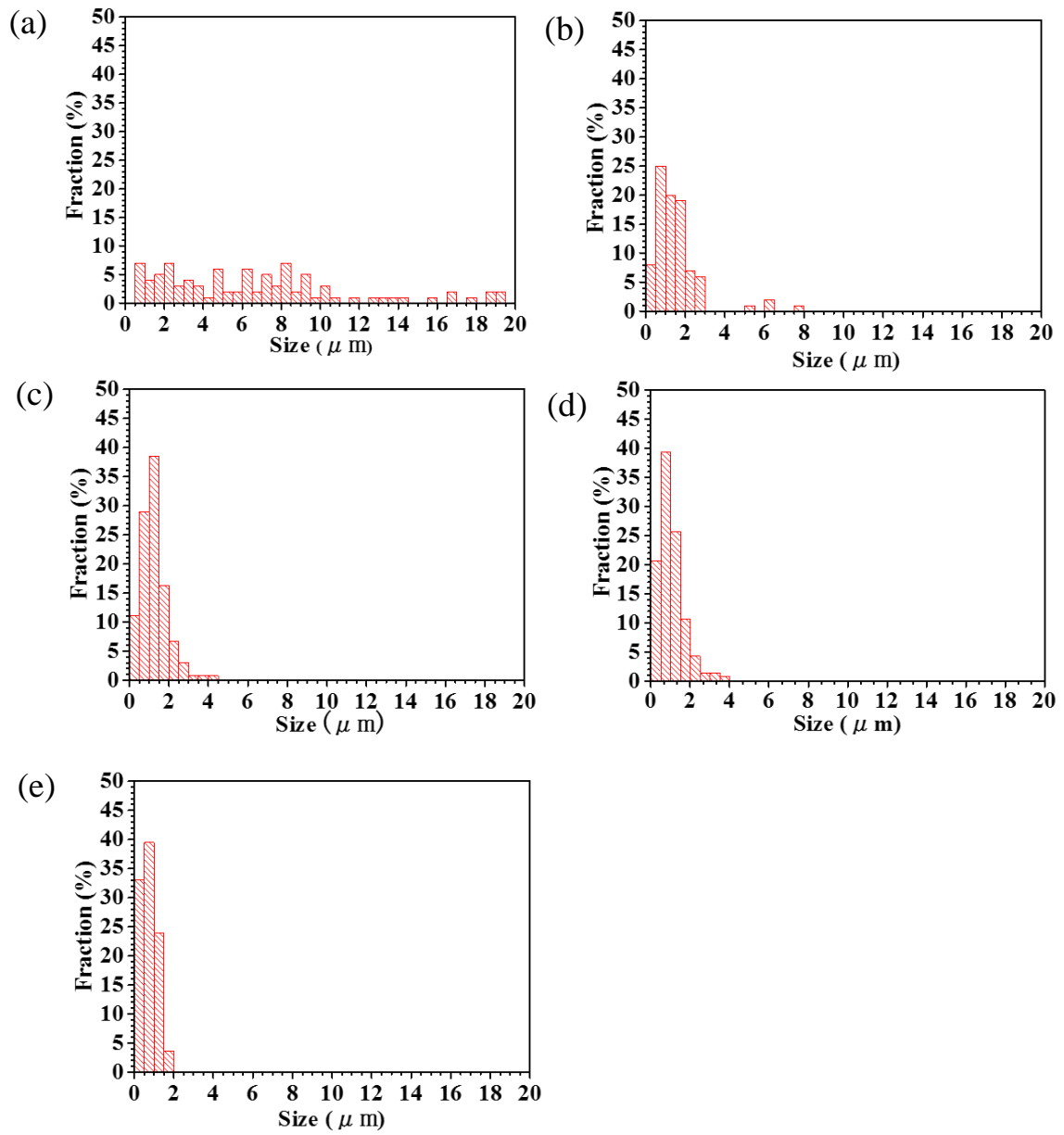


図 2.4 (a)GNP と超音波処照射(b)2.5、(c)5.0、(d)7.5 および(e)10 時間で作製した MGF のサイズ分布

2.2.3 MGF の観察とサイズ(遠心分離の回転速度依存性)

図 2.5 に遠心分離の回転速度(a)500、(b)1000、(c)2000 および(d)4000 rpm で作製した MGF(超音波照射は 7.5 時間)の TEM 像の例を示す。遠心分離の回転速度が大きくなるのに伴って MGF のサイズは小さく、コントラストは弱くなった。

図 2.6 に遠心分離の回転速度(a)500、(b)1000、(c)2000 および(d)4000 rpm で作製した MGF(超音波照射は 7.5 時間)のサイズ分布を示す(測定個数は約 100 個)。それぞれの回転速度で平均サイズは 1.9、1.5、1.2 および 1.0 μm であった。遠心分離の回転速度が大きくなるのに伴って MGF の平均サイズが減少し、サイズ分布は狭くなった。図 2.5(c)および(d)のサイズ分布に示すように遠心分離の回転速度 2000 rpm および 4000 rpm で作製した MGF には 5 μm 以上の大きなサイズの MGF は観察されなかった。

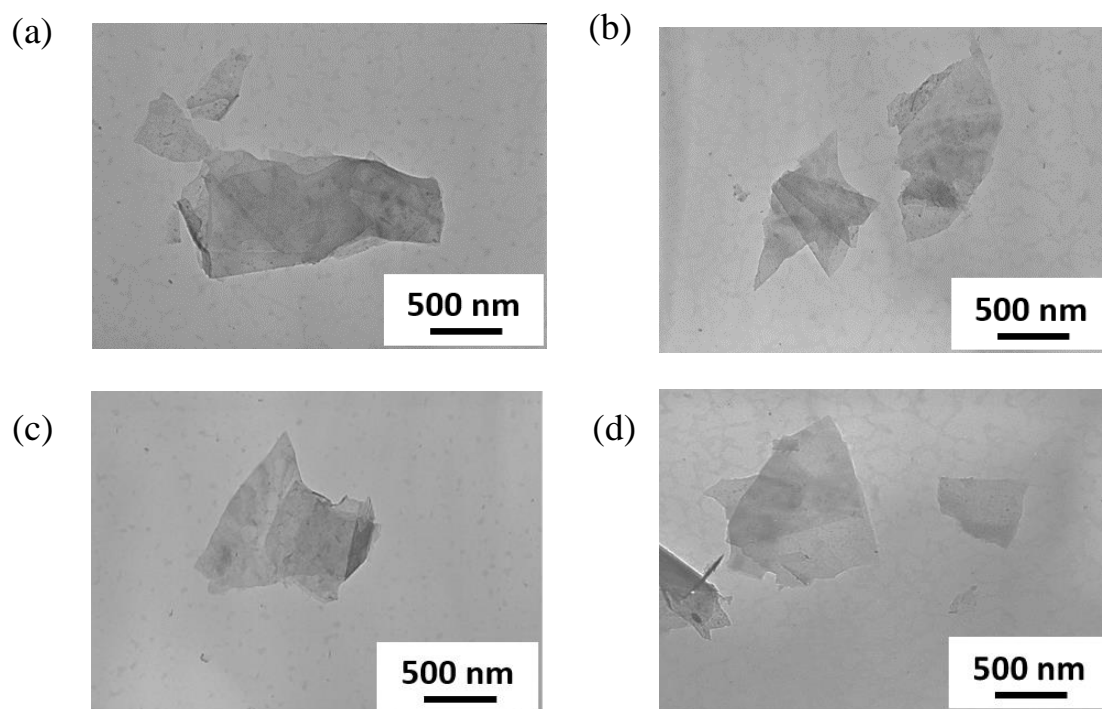


図 2.5 遠心分離の回転速度(a)500、(b)1000、(c)2000 および(d)4000 rpm で作製した MGF の TEM 像

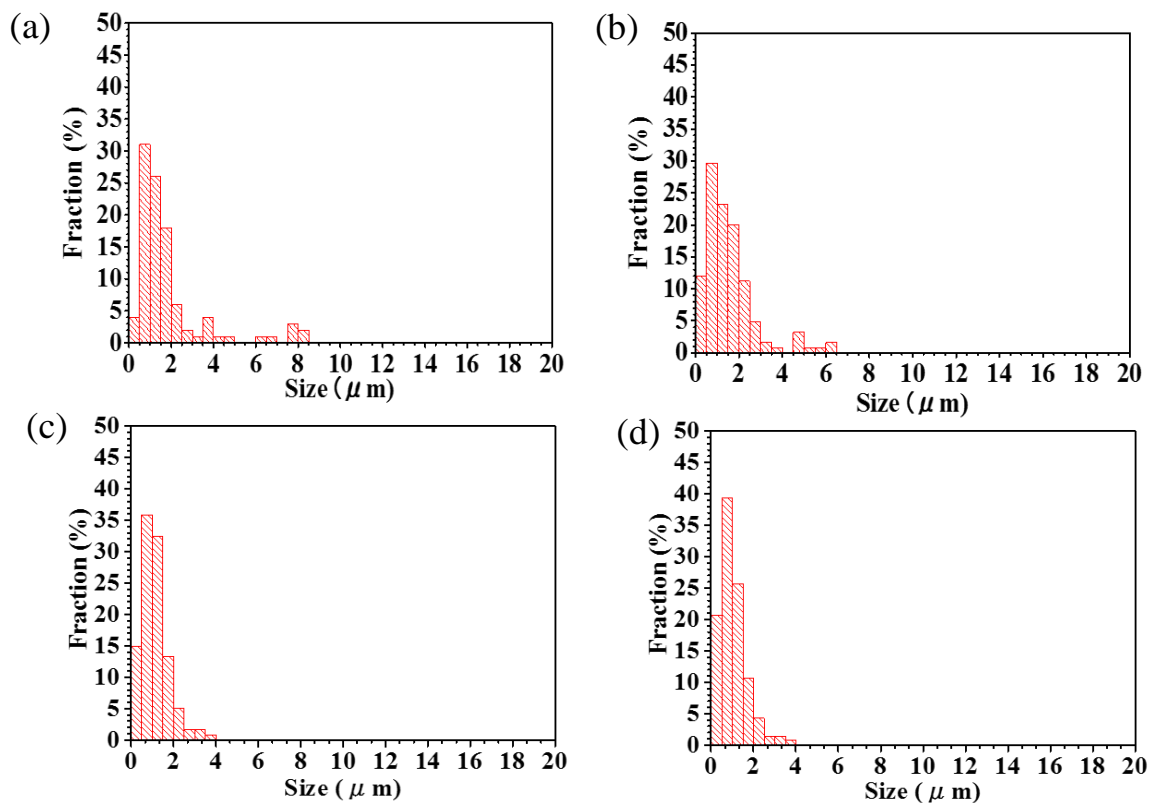


図 2.6 遠心分離の回転速度(a)500、(b)1000、(c)2000 および(d)4000 rpm で作製した MGF のサイズ分布

図 2.7 に超音波照射時間と遠心分離の回転速度を変えて作製した MGF の平均サイズを示す。縦軸は平均サイズ、横軸は遠心分離の回転速度である。黒色、赤色、青色および緑色の線はそれぞれ超音波照射 2.5、5.0、7.5 および 10 時間を示す。超音波照射時間と遠心分離の回転速度を変えることにより平均サイズが 0.8 から 3.2 μm の MGF を作製することができた。超音波照射時間が長くなると、平均サイズは小さくなった。また、遠心分離の回転速度を大きくすると、平均サイズは小さくなった。

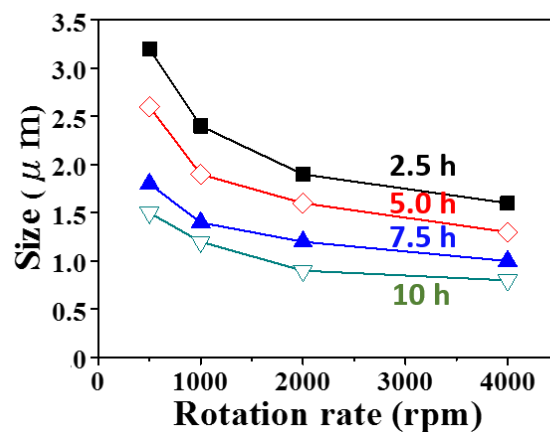


図 2.7 超音波照射時間と遠心分離の回転速度を変えて作製した MGF の平均サイズ

2.2.4 MGF のエッジ観察

図 2.8 に超音波照射 10 時間、遠心分離の回転速度 4000 rpm で作製した MGF の TEM 像の例を示す。Khan らが報告している方法[31]を参考にし、エッジの数を数えることにより MGF の層数を測定した。5 から 15 層程度の MGF が多く形成されていることがわかった。エッジ部分が段々になっていることから、超音波照射による剥離は完全に一層ずつ起きるのではなく、部分的に剥がれ、剥離が起きると考えられる。

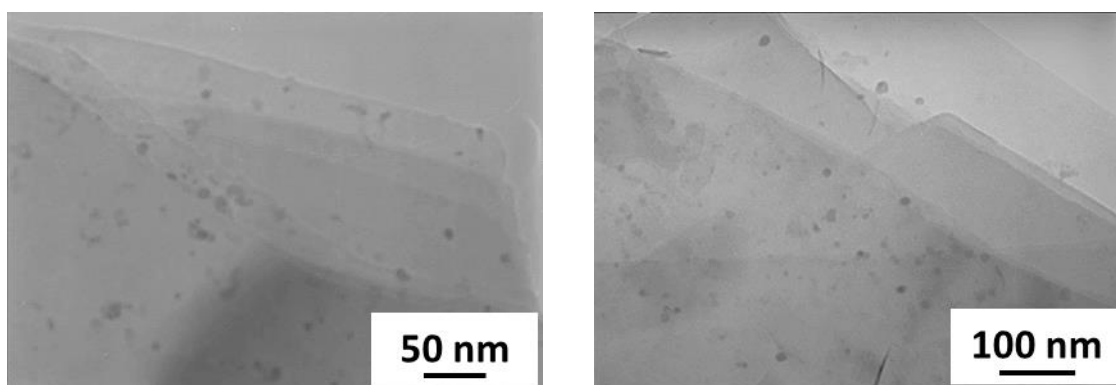


図 2.8 超音波照射 10 時間、遠心分離 4000 rpm で作製した MGF の TEM 像

超音波照射による剥離について考察する。溶液に超音波を照射すると液体と固体の界面で小さな気泡が発生する[27]。小さな気泡はマイクロ秒単位で発生、崩壊する。崩壊する際に発生するマイクロジェットによって、約 20 MPa の圧力が生じる[54]。GNP の剥離は、マイクロジェットにより起きると考えられる。また、MGF のエッジは段々になっていることから、完全に 1 層ずつ剥がれるのではなく、図 2.9 に示すように(a)、(b)、(c)の順番で部分的に剥がれ、剥離していくと考えられる。さらに、コントラストの弱い MGF はサイズが小さいことから 1 層ずつ剥がれるのではなく、引きちぎれるように剥離は進んでいくと考えられる。

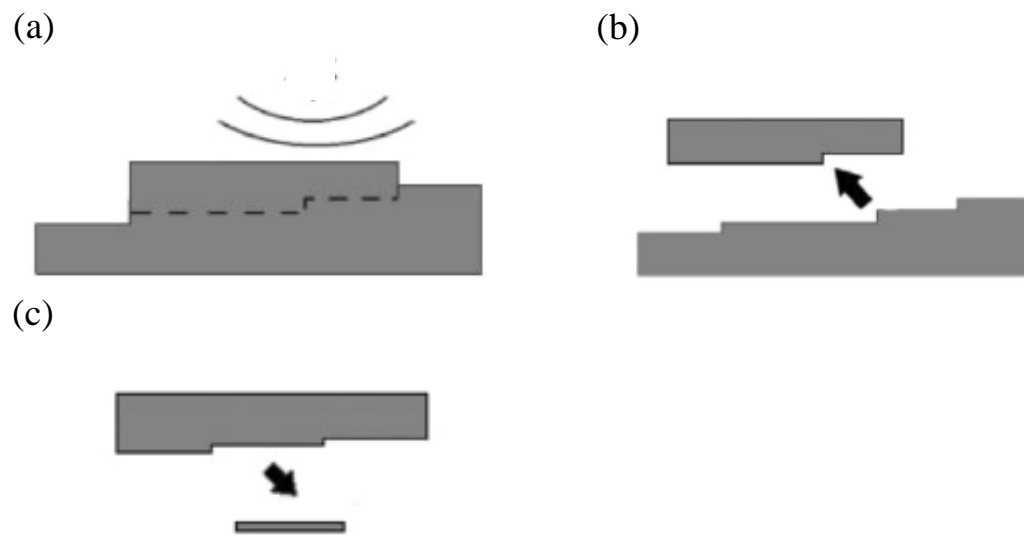


図 2.9 超音波照射による剥離の模式図

2.2.5 XRD パターン測定(超音波照射時間依存性)

図 2.10 は GNP と超音波照射時間を 2.5 から 10 時間の間で変化させて作製した MGF(遠心分離 4000 rpm)の XRD パターンである。黒色、青色、赤色、緑色および紫色の線はそれぞれ GNP、超音波照射 2.5、5.0、7.5 および 10 時間を示す。すべての XRD パターンで 26.5° 付近にグラファイト結晶の(002)面のピークが見られた。表 2.1 に(002)面のピーク位置、 d_{002} および(002)面の FWHM(Full width at half maximum、半値幅)を示す。 d_{002} はブラッグの式 $d = n\lambda / 2\sin\theta$ より求めた(n は回折次数、 λ は X 線の波長 1.541836 nm、 θ は回折角)。また、 d_{002} はグラファイトの層間隔に対応している。

GNP の(002)面のピーク位置は 26.52° であり、超音波照射 2.5、5.0、7.5 および 10 時間で作製した MGF の(002)面のピーク位置はそれぞれ 26.50° 、 26.46° 、 26.34° および 26.24° であった。超音波照射時間が長くなるのに伴って(002)面のピーク位置が低角側にシフトした。MGF の層間隔が 0.335 から 0.339 nm に拡大していることが示唆される。層間隔の拡大はファン・デル・ワールス力が弱くなり、層数が減少することに対応している。XRD パターンから、超音波照射時間を長くすることにより、層数の少ない MGF を作製できることがわかった。

また、GNP の(002)面の FWHM は 0.44° であり、超音波照射 2.5、5.0、7.5 および 10 時間で作製した MGF の(002)面の FWHM は、それぞれ 0.51° 、 0.81° 、 0.92° および 1.13° であった。超音波の照射時間が長くなるのに伴って(002)面の FWHM は広がった。FWHM が広がることは、結晶子(MGF の厚さ)が小さくなることに対応している[55]。このことから超音波照射時間を長くすることにより、層数の少ない MGF を作製できることがわかった。

比較として、Hummers 法で作製した酸化グラフェンの XRD パターンを図 2.11 に示す[56]。(002)面のピーク位置は 10.8° であり層間隔は 0.8182 nm である。酸化グラフェンは表面に酸素を含む官能基が多数あるため、水分子が層間に入り込み層間隔が拡大する。本研究で作製した MGF では 26.5° 付近以外にはピークが見られなかったので水分子などが層間に挿入されていることはないと考えられる。

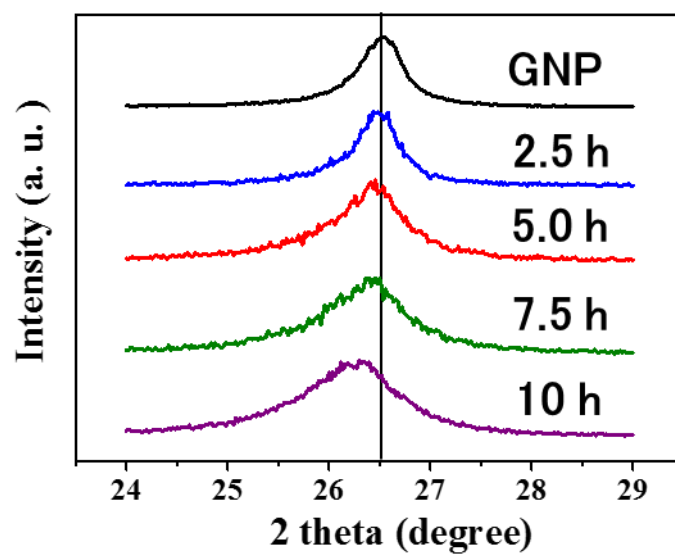


図 2.10 超音波照射時間を 2.5 から 10 時間の間で変化させて作製した MGF(遠心分離の回転速度 4000 rpm)の XRD パターン

超音波照射 時間 (h)	(002)ピーク 位置(degree)	d_{002} (nm)	FWHM (degree)
GNP	26.52	0.335	0.44
2.5	26.50	0.335	0.51
5.0	26.46	0.336	0.81
7.5	26.34	0.337	0.92
10	26.24	0.339	1.13

表 2.1 超音波照射時間を 2.5 から 10 時間の間で変化させて作製した MGF(遠心分離の回転速度 4000 rpm)の(002)面のピーク位置、 d_{002} および FWHM

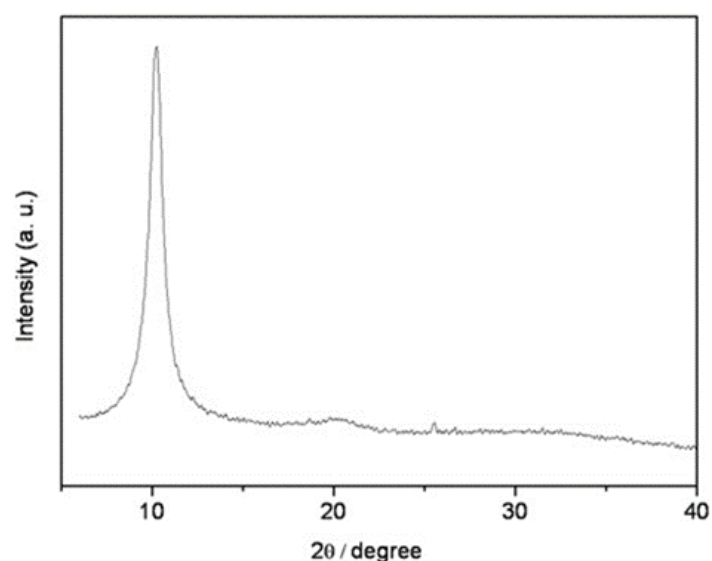


図 2.11 酸化グラフェンの XRD パターン([56]より引用)

2.2.6 XRD パターン測定(遠心分離の回転速度依存性)

図 2.12 に遠心分離の回転速度を 500 から 4000 rpm の間で変化させて作製した MGF(超音波照射 7.5 時間)の XRD パターンを示す。黒色、青色、赤色および緑色の線はそれぞれ遠心分離の回転速度 500、1000、2000 および 4000 rpm を示す。表 2.2 に(002)面のピーク位置、 d_{002} および(002)面の FWHM を示す。

遠心分離の回転速度 500、1000、2000 および 4000 rpm で作製した MGF の(002)面のピーク位置は、それぞれ 26.52° 、 26.50° 、 26.42° および 26.34° であり、遠心分離の回転速度が大きくなるのに伴って(002)面のピーク位置が低角側にシフトした。MGF の層間隔が 0.335 から 0.337 nm に拡大していることが示唆される。遠心分離の回転速度 500 および 1000 rpm で作製した MGF は、GNP と比較して(002)面のピーク位置の変化が小さい。この理由としては、遠心分離 500 および 1000 rpm で作製した試料には $5\ \mu\text{m}$ 以上の大きなサイズの MGF が含まれているからと考えている。 $5\ \mu\text{m}$ 以上の大きなサイズの MGF が核となり、乾燥時に再スタッキングが起こりやすいと考えられる。

また、遠心分離の回転速度 500、1000、2000 および 4000 rpm で作製した MGF の(002)面の FWHM は、それぞれ 0.52° 、 0.54° 、 0.78° および 0.92° であった。遠心分離の回転速度が大きくなるのに伴って (002)面の FWHM が広くなり、MGF の厚さが減少していることが示唆される。遠心分離の回転速度 500 および 1000 rpm で作製した MGF は、GNP と比較して FWHM の変化が小さい。このこともスタッキングが影響していると考えられる。

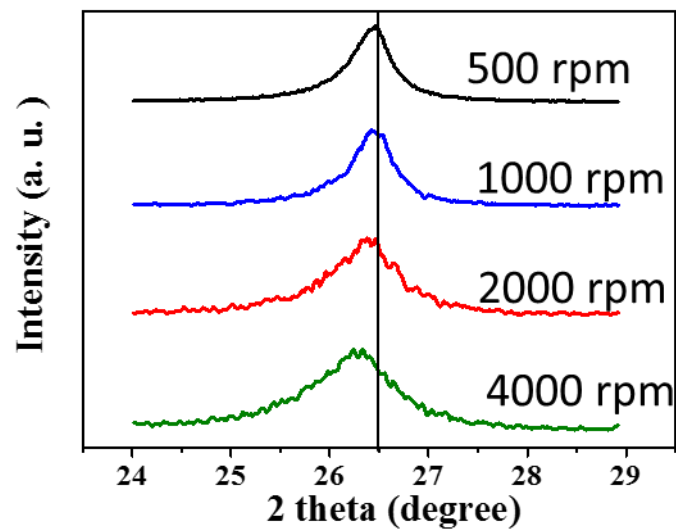


図 2.12 遠心分離の回転速度を 500 から 4000 rpm の間で変えて作製した MGF(超音波照射 7.5 時間)の XRD パターン

回転速度 (rpm)	(002)ピーク位 置(degree)	d_{002} (nm)	FWHM (degree)
500	26.52	0.335	0.52
1000	26.50	0.335	0.54
2000	26.42	0.337	0.78
4000	26.34	0.337	0.92

表 2.2 遠心分離の回転速度を 500 から 4000 rpm の間で変えて作製した MGF(超音波照射 7.5 時間)の(002)面のピーク位置、 d_{002} および FWHM

2.2.7 ラマン分光スペクトル(超音波照射時間依存性)

図 2.13 は(a)GNP と超音波照射(b)2.5、(c)5.0、(d)7.5 および(e)10 時間で作製した MGF(遠心分離の回転速度 4000 rpm)のラマンスペクトルである。1350 cm^{-1} 付近に空孔や官能基などの欠陥に起因する D バンドが見られ、1580 cm^{-1} 付近にグラファイト結晶性を示す sp^2 結合炭素の六角格子内伸縮振動に起因する G バンドが見られている。また、2700 cm^{-1} 付近に 2D バンドが存在している。表 2.3 に G バンドに対する D バンドの比 I_D/I_G と G バンドに対する 2D バンドの比 I_{2D}/I_G を示す。 I_D/I_G は MGF の結晶性を示す。 I_{2D}/I_G は MGF の層数を示し、 I_{2D}/I_G が大きくなると層数が減少する[57]。

GNP の I_D/I_G は 0.31 であり、超音波照射 2.5、5.0、7.5 および 10 時間で作製した MGF の I_D/I_G はそれぞれ 0.37、0.39、0.42 および 0.43 であった。超音波照射時間が長くなるのに伴って I_D/I_G は増加した。また、酸化還元グラフェンのラマンスペクトル(第 1 章の図 1.3 参照、グラファイトと比較して I_D/I_G は約 1 増加)と比較すると、超音波照射によって作製した MGF の I_D/I_G は小さく、超音波照射による欠陥の導入は少量であると考えられる。

GNP の I_{2D}/I_G は 0.34 であり、超音波照射 2.5、5.0、7.5 および 10 時間で作製した MGF の I_{2D}/I_G はそれぞれ 0.36、0.39、0.44 および 0.46 であった。超音波照射時間が長くなるのに伴って、 I_{2D}/I_G が増加したことから、超音波照射時間長くなると層数の少ない MGF を作製できることがラマンスペクトルからもわかった。また、ラマンスペクトルの 2D バンドのピーク位置が層数よって変化することが報告されている[58]。しかし、層数が 5 層よりも多くなると 2D バンドの変化が小さくなり、層数を判別する事ができない。本研究で作製した試料には 5 層以上の MGF が多いため、ラマンスペクトルの 2D ピーク位置から層数を判別する事はできなかった。

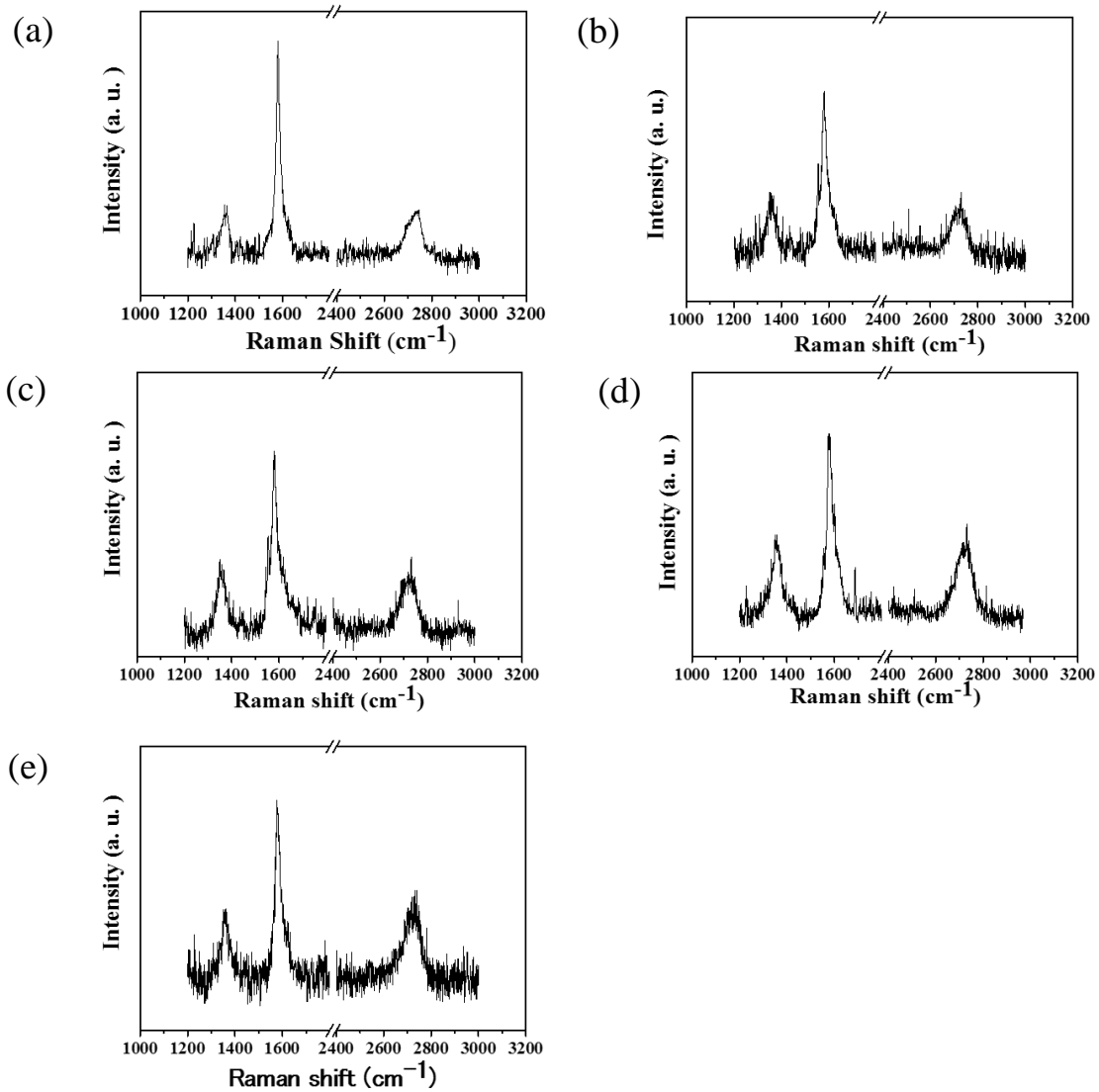


図 2.13 (a)GNP と超音波照射(b)2.5、(c)5.0、(d)7.5 および(e)10 時間で作製した MGF のラマンスペクトル

超音波照射時間(h)	I_D/I_G	I_{2D}/I_G
GNP	0.31	0.34
2.5	0.37	0.36
5.0	0.39	0.39
7.5	0.42	0.44
10	0.43	0.46

表 2.3 GNP と超音波照射 2.5、5.0、7.5 および 10 時間で作製した MGF(超音波照射 7.5 時間)の I_D/I_G と I_{2D}/I_G

2.2.8 ラマン分光スペクトル(遠心分離の回転速度依存性)

図 2.14 は遠心分離の回転速度(a)500、(b)1000、(c)2000 および(d)4000 rpm で作製した MGF (超音波照射は 7.5 時間)のラマンスペクトルである。1350 cm^{-1} 付近に D バンドが見られ、1580 cm^{-1} 付近には G バンドが見られている。また、2700 cm^{-1} 付近に 2D バンドが存在している。表 2.4 に I_D/I_G と I_{2D}/I_G を示す。

遠心分離の回転速度 500、1000、2000 および 4000 rpm で作製した MGF の I_D/I_G はそれぞれ 0.33、0.37、0.40 および 0.42 であり、遠心分離の回転速度が大きくなるのに伴い I_D/I_G は増加した。O'Neill らは超音波照射で形成した MGF の欠陥はエッジに集中しており、サイズの減少に伴って I_D/I_G が増加すると報告している [59]。本研究で作製した MGF もサイズが減少(エッジの割合が増加)すると I_D/I_G が増加することから欠陥はエッジ部分に集中していると考えられる。超音波照射時間が長くなるのに伴って MGF の I_D/I_G の増加は超音波照射による欠陥の導入よりも、MGF のサイズが減少するために起きると考えられる。

また、遠心分離の回転速度 500、1000、2000 および 4000 rpm で作製した MGF の I_{2D}/I_G はそれぞれ 0.38、0.40、0.42 および 0.44 であった。遠心分離の回転速度が大きくなるのに伴って I_{2D}/I_G が増加したことから、回転速度が大きくなると層数の少ない MGF を作製できることがわかった。

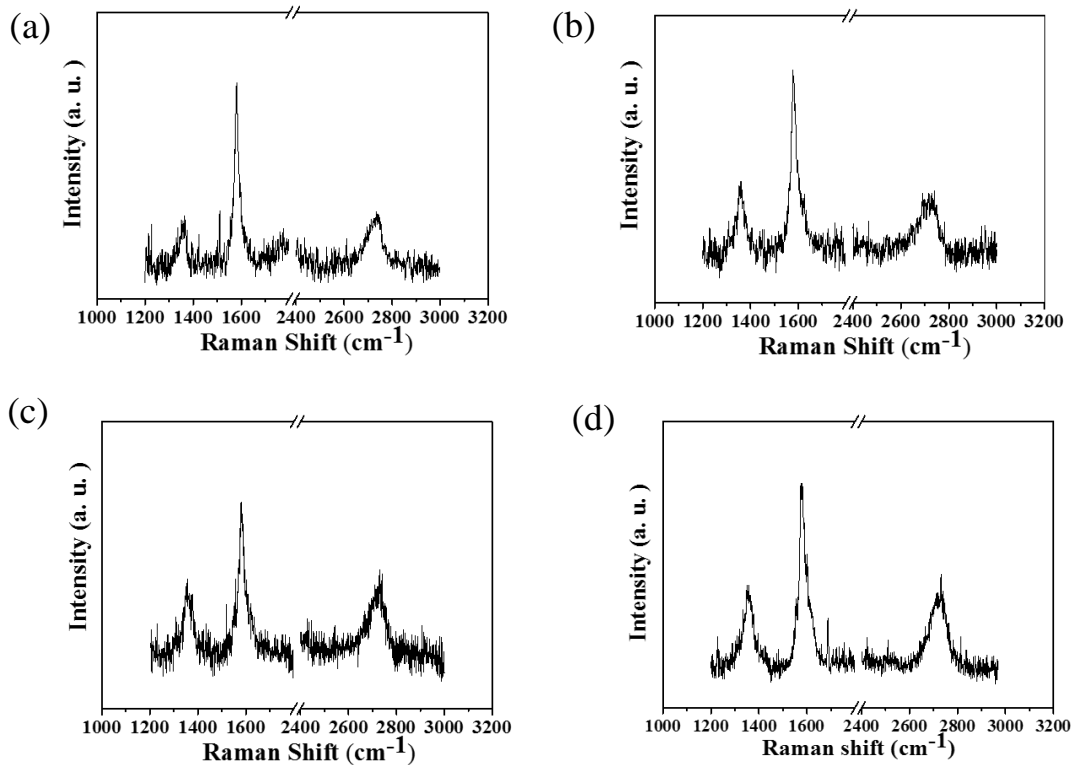


図 2.14 遠心分離の回転速度(a)500、(b)1000、(c)2000 および(d)4000 rpm で作製した MGF(超音波照射 7.5 時間)のラマンスペクトル

回転速度(rpm)	I_D/I_G	I_{2D}/I_G
500	0.33	0.38
1000	0.37	0.40
2000	0.40	0.42
4000	0.42	0.44

表 2.4 遠心分離の回転速度 500、1000、2000 および 4000 rpm で作製した MGF(超音波照射 7.5 時間)の I_D/I_G と I_{2D}/I_G

2.3 まとめ

第2章では、フロー型の超音波装置を使用して GNP を剥離し MGF を形成した。その後、遠心分離を用いて、サイズ分離を行った。作製した MGF を TEM、XRD およびラマン分光により解析した。

- (1)原料に GNP500 mg、溶媒に NMP200 ml を用い、フロー型の超音波装置を使用して超音波(照射時間は 2.5 から 10 時間)を照射した。超音波照射後の試料に対して遠心分離 (回転速度は 500 から 4000 rpm)を行い、35 から 401 mg の MGF を回収する事ができた。
- (2)超音波照射時間を 2.5 から 10 時間、遠心分離の回転速度を 500 から 4000 rpm の間で変化させることにより平均サイズが 0.8 から 3.2 μm の MGF を作製することができた。
- (3)XRD パターンから、超音波照射 10 時間、遠心分離 4000 rpm で作製した MGF の層間隔は 0.339 nm であり、原料 GNP よりも 0.004 nm 層間隔が拡大していることがわかった。層間隔の拡大はファン・デル・ワールス力が弱くなり、層数が減少していることに対応している。
- (4)ラマンスペクトルから、GNP の場合と比較して超音波照射により作製した MGF の I_D/I_G の増加は最大で 0.12 と小さく(酸化還元法で作製したグラフェンでは、 I_D/I_G は原料よりも約 1 増加する)、欠陥の少ない MGF を作製できることがわかった。また、サイズの減少に伴い、 I_D/I_G が増加することから欠陥はエッジ部分に集中していると考えられる。

第 3 章

複合フィルムの引っ張り強度評価

3.1 実験

3.1.1 フィルム水溶液の作製

50 ml ビーカーに蒸留水 20 ml と PVA（関東化学社製、重合度 2000）0.2 g を加え、140℃に設定したホットプレート付きマグネチックスターラーで 30 分間攪拌した。2.1.2 で作製した MGF（2 から 40 mg）を加え、ホーン型の超音波装置(Sonic & Materials 製、VC 130 Vibra Cell、周波数 20 kHz)で 5 分間超音波を照射した。最後に PVA1.8 g を加え、140℃に設定したホットプレート付きマグネチックスターラーで 40 分間攪拌した。攪拌過程で生じた気泡を取り除くのを目的に 1 日放置した。

3.1.2 複合フィルムの作製

PET 基板を試験板（図 3.1(a)）の上に敷き、3.1.1 で作製したフィルム水溶液を滴下し、ドクターブレード(入江社製、YBA 型ベーカーアプリーケーター、図 3.1(b))で溶液を延ばしてフィルムを形成した（膜厚は 250 μm に設定）。60℃に設定した乾燥機で 3 時間乾燥後、フィルムに残存する水分を取り除くのを目的に、真空デシケーターで 12 時間以上乾燥させた。

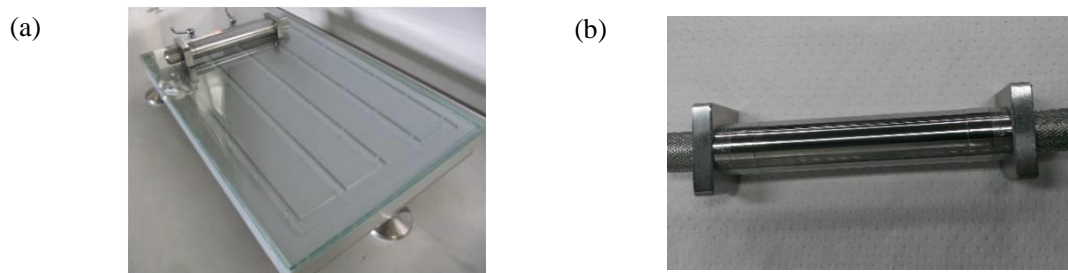


図 3.1 (a)試験板および(b)ドクターブレードの写真

3.1.3 引っ張り試験

フィルムを $2.5 \times 3.8 \text{ cm}^2$ の大きさに切断し、引っ張り試験機（図 3.2、アイコーエンジニアリング製、MODEL-2256）を使用して引っ張り試験を行った。引っ張り試験は手動で行い、約 60 mm/min の速度で行った。また、測定は 4 回ずつ行った。



図 3.2 引っ張り試験装置の写真

3.1.4 SEM によるフィルム断面の観察

試料台にカーボンテープを貼り付け、切断したフィルムを張り付けた。観察には SEM(TM3000、日立製作所製)を使用した。観察は加速電圧 $5 - 15 \text{ kV}$ 、帯電軽減モードで行った。

3.1.5 ウルトラマイクロトームを用いるフィルム断面の観察

Quetol-812(日新 EM 社製)17.8 g、ナジックメチル無水物(日新 EM 社製)12.4 g、テトラプロペニル無水コハク酸(日新 EM 社製)5.6 g をビーカーに入れて 20 分間攪拌した。その後、トリメチルアミノメチルフェノール(日新 EM 社製)0.45 mg を加えて更に 20 分間攪拌して樹脂を合成した。合成した樹脂の中に 3.1.2 で作製した複合フィルムを埋めこみ、乾燥機の中に入れて 40°C で 12 時間、 60°C で 48 時間乾燥させた。その後、ウルトラマイクロトームを使用して複合フィルムを埋め込んだ樹脂を 80 nm の厚さで切断し切片を作製した。切片を Cu グリッド上に転写し、TEM 観察を行った。TEM 観察は 2.2.3 と同様に行った。

3.2 結果と考察

3.2.1 遠心分離 1000 rpm で作製した MGF を混合したフィルム(PVA けん化度 78%、MGF 含有量 1.0 wt%)の引っ張り強度

表 3.1 に PVA フィルム、GNP を混合させたフィルムおよび遠心分離 1000 rpm で作製した MGF(超音波照射時間は 2.5 から 10 時間の間で変化)を混合させたフィルムの引っ張り強度を示す。使用した PVA のけん化度は 78%、MGF の含有量は 1.0 wt%である。

PVA フィルムでは引っ張り強度 82 MPa が得られ、原料 GNP を混合したフィルムでは引っ張り強度 90 MPa が得られた。MGF を作製する際の超音波照射時間が長くなるのに伴って複合フィルムの引っ張り強度が増加する傾向が見られた。超音波照射 7.5 時間で作製した MGF を混合したフィルムで最大の引っ張り強度 139 MPa が得られた(PVA フィルムの約 1.7 倍)。また、超音波照射 10 時間で作製した MGF を混合したフィルムでは、引っ張り強度が 118 MPa に減少した。原料 GNP は層数が多く、結合力の弱いファン・デル・ワールス力で結合している箇所が多いので、フィルムの引っ張り強度の増加は少ないと考えられる。

MGFの作製条件 (超音波照射時間)	引っ張り強度
PVA	82 MPa
GNP	90 MPa
2.5 h	88 MPa
5.0 h	109 MPa
7.5 h	139MPa
10 h	118 MPa

表 3.1 遠心分離の回転速度 1000 rpm で作製した MGF を混合したフィルムの引っ張り強度(PVA けん化度 78%、MGF の含有量 1.0 wt%)

3.2.2 超音波照射 7.5 および 10 時間で作製した MGF を混合したフィルム (PVA けん化度 78%、MGF 含有量 1.0 wt%)の引っ張り強度

次に遠心分離の回転速度を 500 から 4000 rpm の間で変化させて作製した MGF(超音波照射は 7.5 および 10 時間)を混合したフィルムの引っ張り強度を測定した。使用した PVA のけん化度は 78%、MGF の含有量は 1.0 wt%である。

表 3.2(a)に超音波照射 7.5 時間で作製した MGF (遠心分離の回転速度は 500 から 4000 rpm) を混合したフィルムの引っ張り強度を示す。遠心分離の回転速度 1000 rpm で作製した MGF を混合したフィルムで最大の引っ張り強度 139 MPa が得られた(PVA の約 1.7 倍)。遠心分離の回転速度 2000 および 4000 rpm で作製した MGF を混合したフィルムの引っ張り強度はそれぞれ 115 および 84 MPa に減少した。

表 3.2(b)に超音波照射 10 時間で作製した MGF (遠心分離の回転速度は 500 から 4000 rpm) を混合したフィルムの引っ張り強度を示す。遠心分離の回転速度 500 rpm で作製した MGF を混合したフィルムで最大の引っ張り強度 132 MPa が得られた。遠心分離の回転速度が大きくなるのに伴ってフィルムの引っ張り強度は減少し、遠心分離の回転速度 4000 rpm で作製した MGF を混合したフィルムの引っ張り強度は 80 MPa に減少した。

引っ張り強度を増加させる効果の大きかった超音波照射時間 7.5 時間、遠心分離の回転速度 1000 rpm で作製した MGF および超音波照射 10 時間、遠心分離の回転速度 500 rpm で作製した MGF の平均サイズはそれぞれ 1.5 および 1.6 μm であり、同等のサイズである。複合フィルムの引っ張り強度を増加させるには適切なサイズの MGF を混合させる必要があると考えられる。

(a)

MGFの作製条件 (遠心分離の回転速度)	引っ張り強度
500 rpm	95 MPa
1000 rpm	139 MPa
2000 rpm	115 MPa
4000 rpm	84 MPa

(b)

MGFの作製条件 (遠心分離の回転速度)	引っ張り強度
500 rpm	132 MPa
1000 rpm	118 MPa
2000 rpm	88 MPa
4000 rpm	80 MPa

表 3.2 (a)超音波照射 7.5 および(b)10 時間で作製した MGF を混合したフィルムの引っ張り強度(PVA けん化度 78%、MGF の含有量 1.0 wt%)

3.2.3 超音波照射 7.5 時間で作製した MGF を混合したフィルム(PVA けん化度 99%、MGF 含有量 1.0 wt%)の引っ張り強度

次にけん化度 99%の PVA を使用してフィルムを作製した。表 3.3 に PVA フィルム、GNP を混合させたフィルムおよび超音波照射 7.5 時間で作製した MGF(遠心分離の回転速度は 500 から 4000 rpm)を混合したフィルムの引っ張り強度を示す。使用した PVA のけん化度は 99%、MGF の含有量は 1.0 wt%である。

PVA フィルムでは引っ張り強度 111 MPa が得られ、けん化度 78%の PVA フィルムよりも約 30 MPa 大きい。遠心分離 1000 rpm で作製した MGF を混合したフィルムで最大の引っ張り強度 167 MPa が得られた(PVA の 1.5 倍)。けん化度 78%の PVA を使用した場合と同様に遠心分離の回転速度 2000 および 4000 rpm で作製した MGF を混合させたフィルムの引っ張り強度は減少した。けん化度 78%の PVA を使用した場合と同様にけん化度 99%を使用した場合も、超音波照射 7.5 時間、遠心分離 1000 rpm で作製した MGF を混合したフィルムの引っ張り強度が最も大きくなった。PVA のけん化度が異なってもフィルムの引っ張り強度を増加させる MGF の条件には変化がないと考えられる。

けん化度 99%の PVA で作製した複合フィルムの方が全体的にけん化度 78%の PVA で作製した複合フィルムよりも引っ張り強度は大きい。けん化度が高い PVA は水酸基が多く、水素結合の数が多くなるためと考えられる。MGF を加えた場合でも、フィルムの引っ張り強度には水素結合の寄与が大きいと考えられる。また、けん化度の低い PVA の方が炭素材料の分散性は良い。そのため、MGF を加えることによる引っ張り強度の増加率が大きかったと考えられる(けん化度 78%では PVA の 1.7 倍、けん化度 99%の PVA では 1.5 倍)。

MGFの作製条件 (遠心分離の回転速度)	引っ張り強度
PVA	111 MPa
GNP	102 MPa
500 rpm	95 MPa
1000 rpm	167 MPa
2000 rpm	154 MPa
4000 rpm	126 MPa

表 3.3 超音波照射 7.5 時間で作製した MGF を混合したフィルムの引っ張り強度(PVA けん化度 99% 、MGF の含有量 1.0 wt%)

3.2.4 MGFの含有量を変化させたフィルムの引っ張り強度(PVA けん化度99%)

次にMGFの含有量を変化させたフィルムの引っ張り強度を測定した。図3.3(a)は超音波照射7.5時間、遠心分離1000 rpmで作製したMGFの含有量を変化(0.5から2.0 wt%)させたフィルムの引っ張り強度である。縦軸は引っ張り強度、横軸はMGFの含有量である。エラーバーは標準偏差である。MGFの含有量を増やしていくと、フィルムの引っ張り強度は増加していき、MGF含有量1.3 wt%のフィルムで最大の引っ張り強度170 MPaが得られた。1.3 wt%よりも多くMGFを加えると、フィルムの引っ張り強度は減少した。

小さなサイズのMGFの含有量を変えたフィルムの引っ張り強度を調べることを目的に超音波照射7.5時間、遠心分離4000 rpmで作製したMGFを混合したフィルムの引っ張り強度を測定した。図3.3(b)は超音波照射7.5時間、遠心分離4000 rpmで作製したMGFを混合したフィルムの引っ張り強度である。MGF含有量を0.5から2.0 wt%の間で変化させたが、引っ張り強度の変化は小さかった。

さらに、大きなサイズのGNPの含有量を変えてフィルムを作製し、引っ張り強度を測定した。図3.3(c)はGNPの含有量を変化させたフィルムの引っ張り強度である。GNPを混合したフィルムでは含有量0.8 wt%で最大の引っ張り強度138 MPaが得られた。0.8 wt%よりも多くGNPを加えると、引っ張り強度は減少していく傾向が見られた。

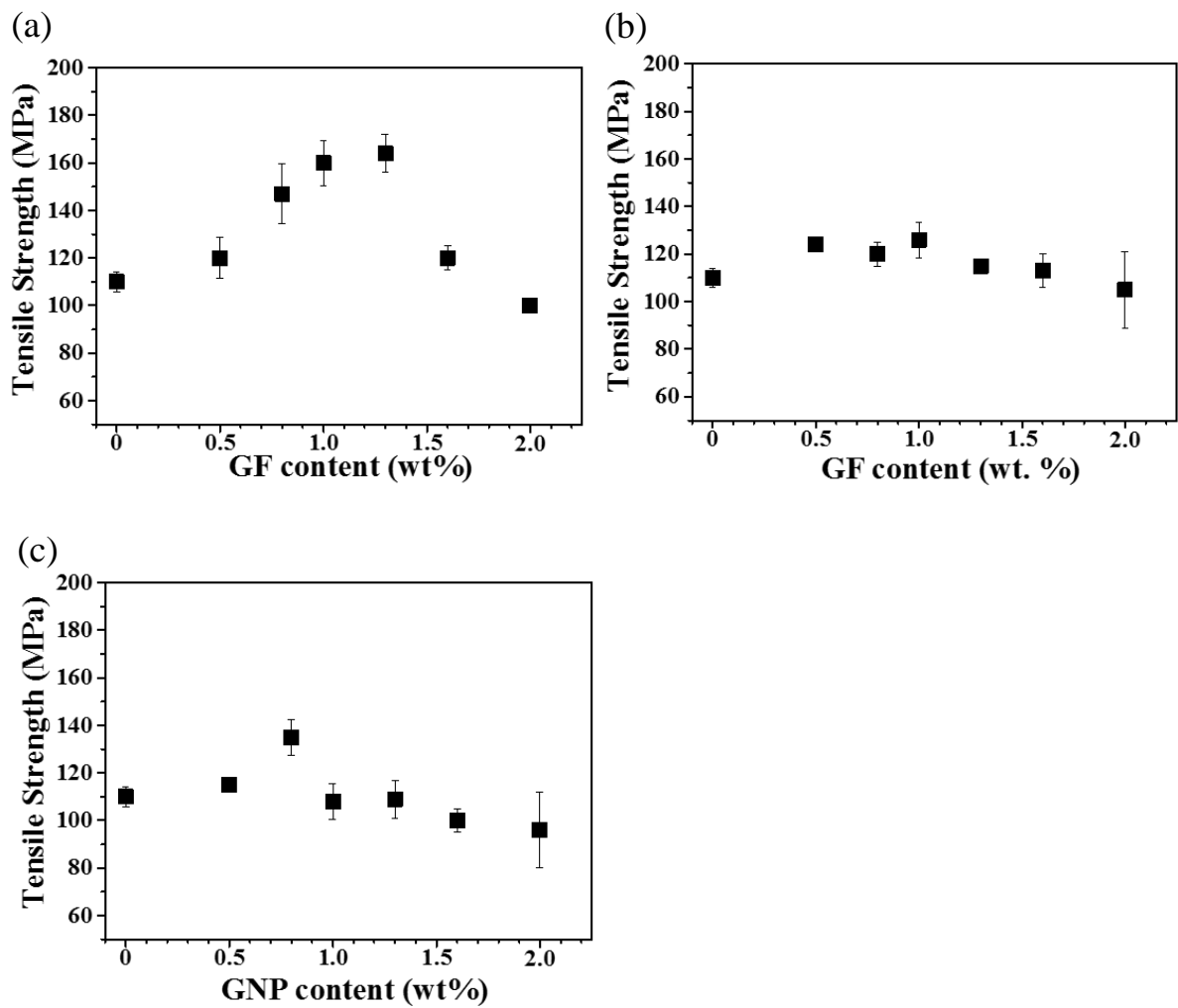


図 3.3 超音波照射 7.5 時間、遠心分離の回転速度(a)1000 rpm、(b)4000 rpm で作製した MGF および(c) GNP を混合したフィルムの引っ張り強度(PVA けん化度 99%)

3.2.5 SEM によるフィルム断面の観察

図 3.4(a)は PVA フィルム断面、(b)は MGF を混合したフィルム(超音波照射 7.5 時間、遠心分離 1000 rpm で MGF を作製)断面の SEM 像である。PVA フィルムの断面は、なめらかな断面をしている。一方で、MGF を混合したフィルムの断面は粗くなっている。断面が粗くなる理由としては、MGF と PVA が結合し、フィルムの組成が不均一になるためと考えている。MGF を加えることによりフィルムの引っ張り強度が増加するのは、MGF と PVA が結合しているからと考えられる。

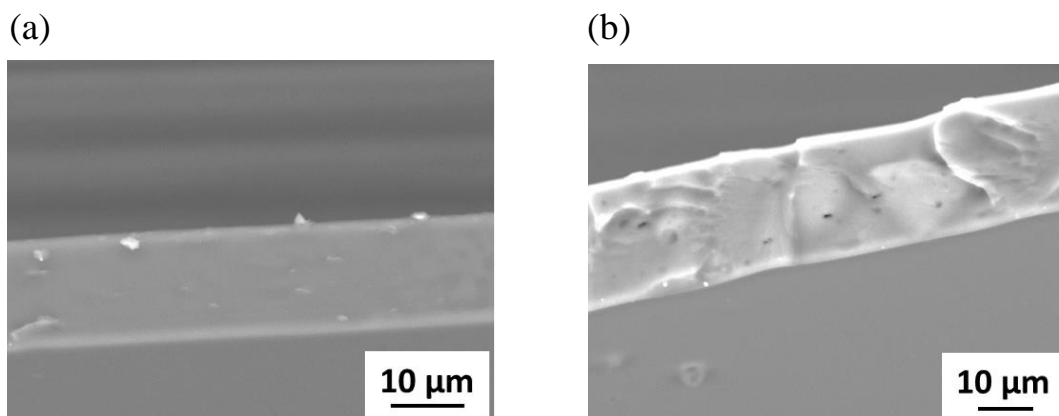


図 3.4 (a)PVA フィルム、(b)超音波照射 7.5 時間、遠心分離 1000 rpm で作製した MGF を混合したフィルムの SEM 像

3.2.6 ウルトラマイクロトームを用いるフィルム断面の観察

図 3.5 は超音波照射 7.5 時間、遠心分離 1000 rpm で作製した MGF を(a)1.3 wt% および(b)2.0 wt%混合したフィルム断面の TEM 像である。MGF の含有量が 1.3 wt%のフィルムでは MGF が比較的分散されている状態が観察された。MGF の含有量が 2.0 wt%のフィルムでは MGF が凝集している状態が多く観察された。MGF 含有量 2.0 wt%のフィルムが 1.3 wt%のフィルムよりも引っ張り強度が小さいのは、MGF が凝集することが原因であると考えられる。

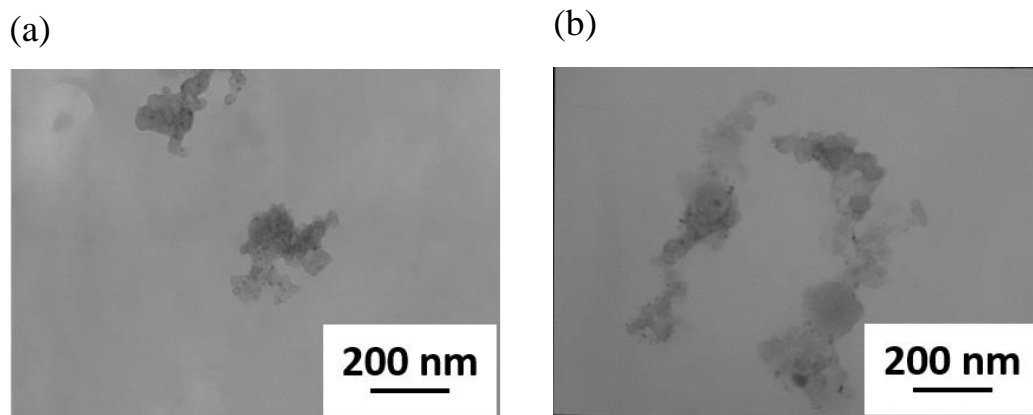


図 3.5 超音波照射 7.5 時間、遠心分離 1000 rpm で作製した MGF を(a)1.3 wt% および(b)2.0 wt%混合したフィルムの TEM 像

3.2.7 フィルムの引っ張り強度について

PVA に MGF を加えると、PVA 分子鎖が MGF と結合し、PVA 分子鎖の動きが制限されるために引っ張り強度が増加すると考えられる。加える MGF のサイズによって複合フィルムの引っ張り強度が変化することについて考察する。

遠心分離 4000 rpm で作製した MGF を混合したフィルムでは、引っ張り強度の増加が小さかったことから、小さなサイズの MGF では引っ張り強度を増加させる効果は少ないと考えられる。小さなサイズの MGF では、PVA と MGF が結合する面積が小さく PVA と MGF の結合が切れやすいことが原因と考えられる。大きなサイズの MGF では PVA と MGF の結合が強くなり、フィルムに力が加わった際に、MGF に力が伝わるので引っ張り強度が増加すると考えられる。また、大きなサイズの GNP を混合したフィルムでは、MGF(超音波照射 7.5 時間、遠心分離 1000 rpm で作製)を混合したフィルムよりも少ない含有量で引っ張り強度が最大になった。MGF のサイズが大きすぎると、凝集が起こりやすいために少ない含有量で引っ張り強度が最大になり、複合フィルムの引っ張り強度を増加させる効果が小さいと考えられる。MGF が凝集すると塊が破断の起点(層数が多いと、層間の弱い結合箇所が多くなる)となってしまうので引っ張り強度は小さくなると考えられる。また、凝集することにより MGF の単位重量あたりの表面積が小さくなるので PVA との結合面積が小さくなり界面の結合が弱くなると考えられる。

以上のことより複合フィルムの強度を増加させるには、適切なサイズの MGF を混合させる必要があると考えられる。本研究では、約 1.5 μm の MGF が最適である。

3.3 まとめ

第3章ではMGFをPVA(けん化度78%および99%の2種類)と混合してフィルムを作製し、フィルムの引っ張り強度を測定した。

- (1)MGF(超音波照射時間と遠心分離の回転速度を変えて作製)をPVAと混合してフィルムを作製(含有量は0.5—2.0 wt%の間で変化)し、フィルムの引っ張り強度を測定した。
- (2)超音波照射 7.5 時間、遠心分離の回転速度 1000 rpm で作製した MGF(平均サイズ 1.5 μm)を混合したフィルムで最大の引っ張り強度が得られた(MGF の含有量 1 wt%)。けん化度 78%の PVA を使用した複合フィルムでは引っ張り強度 139MPa が得られた(PVA フィルムの約 1.7 倍)。けん化度 99%の PVA を使用した複合フィルムでは引っ張り強度 167 MPa が得られた(PVA フィルムの約 1.5 倍)。
- (3)原料 GNP や超音波照射 7.5 時間、遠心分離 4000 rpm で作製した MGF を混合したフィルムでは PVA フィルムと比較して引っ張り強度の増加は小さい。GNP では層数が多く破断箇所が多いため、超音波照射 7.5 時間、遠心分離 4000 rpm で作製した MGF ではフレークのサイズが小さいので簡単に PVA と MGF の結合が切れ、引っ張り強度の増加が少ないと推定した。
- (4) 超音波照射 7.5 時間、遠心分離 1000 rpm で作製した MGF を混合したフィルムでは含有量 1.3 wt%で最大の引っ張り強度 170 MPa が得られた(PVA の 1.5 倍)。原料である GNP 混合したフィルムでは含有量 0.8 wt%のフィルムで最大の引っ張り強度 138 MPa が得られた。フィルムの引っ張り強度が最大になる MGF(GNP)の含有量が異なるのは大きなサイズの MGF、GNP を含んでいると凝集が起りやすくなることが原因であると考えられる。

参考文献

- [1] I. Frank *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 25, 2558 (2007)
- [2] C. Lee *et al.*, *Science*, 18, 385 (2008)
- [3] K. Novoselov *et al.*, *Nature*, 490, 192 (2012)
- [4] R. Niar *et al.*, *Science*, 320, 5881 (2008)
- [5] K. Novoselov *et al.*, *Nature* 438, 197 (2005)
- [6] S. Stankovich *et al.*, raphene-based composite materials, *Nature*, 442, 282 (2006)
- [7] X. Yang *et al.*, *Polymer*, 51, 3431 (2010)
- [8] X. Li *et al.*, *Nano Lett.*, 9, 4359 (2009)
- [9] X. Wang *et al.*, *Nano Lett.*, 8, 323 (2008)
- [10] E. Yoo *et al.*, *Nano Lett.*, 8, 2277 (2008)
- [11] G. Wang *et al.*, *Carbon*, 47, 2049 (2009)
- [12] A. Geim *et al.*, *Nat. Mater.*, 6, 183 (2007)
- [13] K. Novoselov *et al.*, 306, 666 (2004)
- [14] A. charier *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 92, 2479 (2002)
- [15] K. Emtsev *et al.*, *Nat. Mater.*, 8, 203 (2009)
- [16] W. Norimatsu *et al.*, *Physica. E*, 42, 681 (2010)
- [17] R. Somani *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 430, 56 (2009)
- [18] J. Vaari *et al.*, *Catal. Lett.*, 44, 43 (1997)
- [19] H. Ueta *et al.*, *Science*, 560, 183 (2004)
- [21] D. Parga *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 100, 056807 (2008)
- [20] J. Coraux *et al.*, *Nano Lett.*, 8, 565 (2008)
- [22] S. Marchini *et al.*, *Phys. ReV. B.*, 76, 075429 (2007)
- [23] Li *et al.*, *Science*, 324, 1312, (2009)
- [24] A. Ferrari *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 97, 187401 (2006)
- [25] W. Hummers *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1339 (1958)
- [26] S. Stankovich *et al.*, *Carbon*, 45, 1558 (2007)
- [27] V. Nicolosi *et al.*, *Science*, 340, 1226419 (2003)
- [28] Y. HERNANDEZ *et al.*, *Nat. Nanotech.*, 3, 563 (2008)
- [29] S. Wang *et al.*, *Langmuir*, 25, 11078 (2009)
- [30] H. Kahl *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, 48, 580 (2003)
- [31] U. Khan *et al.*, *Small*, 6, 864, (2010)
- [32] J. Li *et al.*, *Carbon*, 50, 3113 (2012)
- [33] X. Zhang *et al.*, *Chem. Commun.*, 46, 7539 (2010)

- [34] M. Lotya *et al.*, *ACS Nano.*, 4, 3115 (2010)
- [35] F. Kokai *et al.*, *Diam. Relat. Mater.*, 29, 63, (2012)
- [36] R. Smith *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 531, 169 (2009)
- [37] L. Schadler *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 3842 (1998)
- [38] A. Dalton *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 14, 1 (2004)
- [39] J. Coleman *et al.*, *Adv. Mater.*, 18, 689 (2006)
- [40] J. Jordan *et al.*, *Mat. Sci. E. C.*, 393, 1, (2005)
- [41] L. Yu *et al.*, *Polymer*, 50, 2133 (2009)
- [42] C. Gomez *et al.*, *Nano Lett.*, 8, 2045 (2008)
- [43] A. Allaoui *et al.*, *Compos. Sci. Tech.*, 62, 1993 (2002)
- [44] L. Gong *et al.*, *Adv. Mater.*, 22, 2694 (2010)
- [45] G. Goncalves *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 20, 9927 (2010)
- [46] J. Potts *et al.*, *Carbon*, 49, 2615 (2011)
- [47] H. Hu *et al.*, *Polym. Comp.* 31, 1770 (2010)
- [48] K. Putz *et al.*, *Adv. Func. Mater.*, 20, 3322 (2010)
- [49] L. jiang *et al.*, *J. Appl Polym Sci.*, 118, 275 (2010)
- [50] J. Liang *et al.*, *Adv. Mater.*, 19, 2297 (2009)
- [51] Y. Li *et al.*, *Carbon*, 55, 321 (2013)
- [52] J. Wang *et al.*, *Polym. Int.*, 60, 816 (2011)
- [53] P. May *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 22, 1278 (2012)
- [54] S. Kenneth *et al.*, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 59, 659 (2008)
- [55] S. Huh *et al.*, *Carbon*, 78, 617 (2014)
- [56] Y. Wang *et al.*, *Nature*, 9, 1944, (2014)
- [57] D. Graf *et al.*, *Nano Lett.*, 7, 238 (2007)
- [58] A. Reina *et al.*, *Nano Lett.*, 9, 30 (2009)
- [59] O'Neill *et al.*, *J. Phys. Chem.* 115, 5422 (2011)

謝辞

本研究を進めるにあたり、始終多大なるご指導、適切な助言を賜った三重大学大学院工学研究科分子素材工学専攻レーザー光化学研究室の小海文夫教授、小塩明助教には、心より厚くお礼申し上げます。本研究室の技術職員である平山かほる氏にもお世話になりました。誠にありがとうございました。

学位論文作成にあたり、計算化学研究室の吉岡泰規教授には、査読ならびにご指導をいただき深く感謝いたします。

医学部電子顕微鏡センターの小川覚氏には、透過型電子顕微鏡の操作に関して多くのご指導をいただきましこと、お礼申し上げます。

エネルギー変換化学研究室の皆さまには、ラマン分光装置を使用させていただきましたこと、厚くお礼申し上げます。

同大学院修士 2 年の後藤君、櫻井君、秦野君には研究を進めるにあたって数え切れないほど相談に乗っていただきました。共に苦しいときに励まし合い、楽しいときを共有できたことは私にとって貴重な時間となりました。本当にありがとうございました。修士 1 年の片山君、小崎君、増田君、松本君、学部 4 年の桑田君、澤田君、武村さん、富田君、中川君、中世古君、中村君、前田君、森下君には研究生生活を本当に楽しいものにしていただきました。また、研究を進める上で、卒業された先輩方にも多くの助言やご指導をいただきました。ありがとうございました。

最後になりましたが、今後のレーザー光化学研究室の益々のご発展と皆様のご活躍を祈り、謝辞とさせていただきます。

平成 27 年 2 月 吉日
大鹿 悟