

水中グラフェン粒子の分散調製と特性評価

柳 捷凡^{*1)} 植松 卓彦^{*2)}

Dispersion and characterization of graphene particles in water

Shohan Yanagi^{*1)}, Takahiko Uematsu^{*2)}

キーワード: グラフェン, 分散, 粒度分布

Keywords: Graphene, Dispersion, Particle sizes distribution

1. はじめに

近年, 粉末状グラフェン製品が数多く市販され, 導電性インク, 帯電防止塗料や複合材料等幅広い分野への応用が期待される。しかし, グラフェン粉末は分散し難く, 原料粉末とその分散液の品質に関しては確かな評価法がまだ確立されておらず, 特に粒度分布の評価に関する知見が乏しいのが現状である。これまで報告されたグラフェンの粒度分布の測定事例は個別の手法により行われたもので, 異なる測定方法による測定結果の比較検討は報告されていない⁽¹⁾⁻⁽³⁾。グラフェン粉末の粒度分布を適切に評価するための知見を得るために, 本研究ではグラフェン粉末を水中に分散させ, 異なる測定方法による粒度分布の測定結果を比較検討したので, その結果を報告する。

2. 実験方法

水中グラフェンの分散調製は超音波ホモジナイザー (VCX-750, Sonics&materials 社製) を用いて行った。粉末状グラフェン試料 (QUATTRO グレード, NanoIntegris 社提供) を出発試料として用いた。まずは純水に少量のグラフェン粉末を投入し攪拌および超音波照射を行い, 純水中に分散できないことを確認した。次にイオン性界面活性剤水溶液 100 ml にグラフェン試料 5 mg を投入し, 温度 50°C を超えないように途中で冷却時間を置きながら累積 1 時間の超音波照射によりグラフェンを分散させた。次に, 孔径 0.22 μm の PTFE シリンジフィルターを用いて液中の大きい粒子を除去しグラフェン分散液を調製した。

電気泳動光散乱法 (ELS) (SZ-100, 堀場製作所社製) を用いて分散液のゼータ電位を測定した。分散液をシリコン基板上に滴下および乾燥した後, AFM (NanoScopeIV, 米国 Digital Instruments 社製) にて観察した。次に, 画像解析法 (Mac-View, マウンテック社製) により AFM 画像を解析し, 粒度分布を作成した。また, 動的光散乱法 (DLS) (SZ-100,

堀場製作所社製) およびレーザ回折散乱法 (LD) (LA-950V2, 堀場製作所社製) を用いて分散液の粒度分布の測定を行った。

3. 結果と考察

調製した分散液のゼータ電位の測定結果を図1に示す。粒度分布の測定中に粒子の凝集が起こることを避けるために, 安定した分散液を調製することが重要である。ゼータ電位は分散液の安定性を評価する指標であり, ゼータ電位が高ければ, 粒子同士の電気的な反発が強くなり凝集が起こりにくい。一般には, ゼータ電位の絶対値は 30 mV 以上であれば粒子の凝集が起こりにくい⁽²⁾⁽³⁾。図1から本研究で調製した分散液中でのグラフェン粒子のゼータ電位の絶対値は 115 mV であり, 高い分散安定性を有することがわかった。

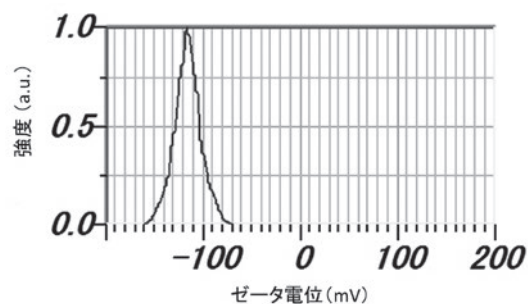


図1. グラフェン分散液のゼータ電位測定結果

AFM 観察により, グラフェン粒子は形状不規則の薄片状で, 厚みは 0.3~10 nm 範囲にあることがわかった (図2)。単層グラフェンの厚みは 0.35 nm であるため, 試料には単層グラフェンと多層グラフェンが含まれていることがわかった。AFM 画像を基に画像解析法により作成したグラフェンの粒度分布を図3に示す。また, LD 法と DLS 法により測定した粒度分布をそれぞれ図4と図5に示す。各測定法の粒子径の意味およびメジアン径の測定結果をまとめて表1に示す。LD 法で得られたメジアン径は画像解析法の結果に近く, DLS 法の結果との差異が大きかった。測定方法により得られた粒子径の意味が異なるため, 粒度分布の測

事業名 平成24年度 基盤研究

*1) 材料技術グループ

*2) 機械技術グループ

定結果は測定方法に依存するが、LD法とDLS法の測定結果に大きな差異を生じた原因はグラフェン粒子の高い形状異方性に起因すると思われる。

粒度分布測定データはナノ粒子であるかどうかを判断するための重要な指標である。AFM法は、二次元の大きさを直接に測れるとともに、厚みの情報も得られるためグラフェンを評価する重要な手法である。しかし、形状不規則なグラフェン粒子を大量に解析して粒度分布を作成するには時間がかかる。これに対して、LD法またはDLS法は測定時間が短いため、グラフェンの粒度分布の迅速な測定法として期待される。グラフェン粒子の特性解析や品質管理にLD法またはDLS法を活用するために、種々のグラフェンの凝集と分散特性を把握し、データを多く蓄積することが不可欠である。

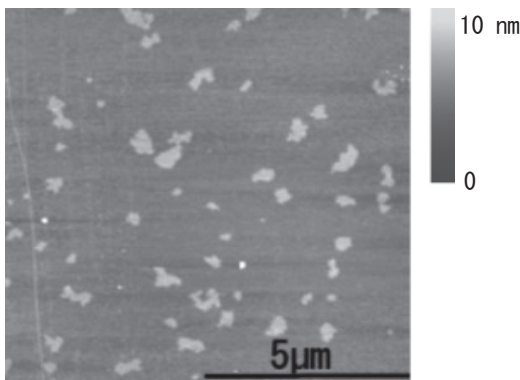


図2. グラフェン粒子のAFM像

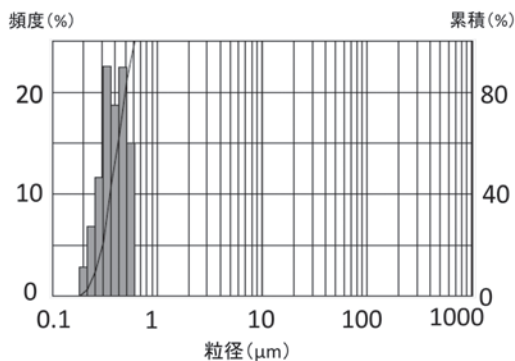


図3. AFM像の画像解析法により作成した粒度分布図

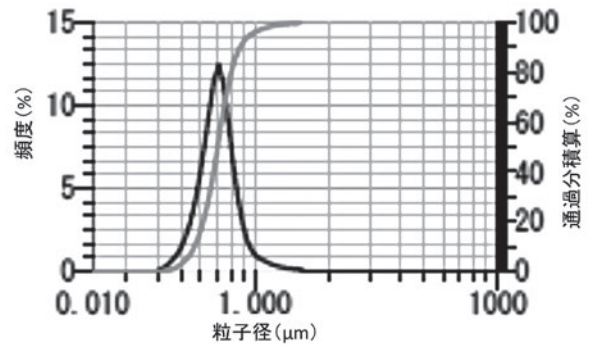


図4. LD法による粒度分布の測定結果

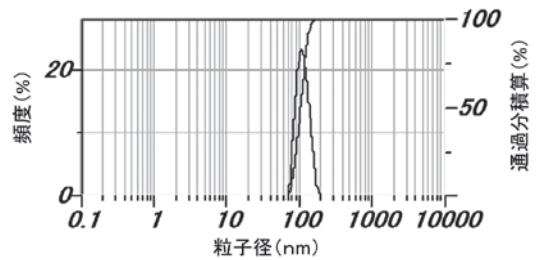


図5. DLS法による粒度分布の測定結果

表1. 粒子径の意味とメジアン径の測定結果

測定方法	粒子径の意味	メジアン径 (nm)
画像解析法	幾何学径	388
LD法	ミー散乱相当径	352
DLS法	拡散係数相当径	104

4. まとめ

超音波照射により分散安定性の高いグラフェン水系分散液を作製した。画像解析法、LD法およびDLS法により同一試料の粒度分布を測定し、測定方法による結果の差異を確認した。LD法またはDLS法はグラフェンの物性評価と品質管理への利用が期待されるが、両者の測定結果に大きな差異が存在することに注意する必要がある。

(平成27年7月13日受付, 平成27年8月12日再受付)

文 献

- (1) U.Khan, A.ONell, H.Porwal, P.May, K.Nawaz, J.N.Coleman: "Size Selection of Dispersed, Exfoliated Graphene Flakes by Controlled Centrifugation", Carbon, Vol.50, pp.470-475 (2012)
- (2) X.Wang, H.Bai, G.Shi: "Size Fractionation of Graphene Oxide Sheets by pH-Assisted Selective Sedimentation", J. Am. Chem. Soc., Vol.133, pp.6338-6342 (2011)
- (3) D.Li, M.B.Muller, S.Gilje, R.B.Kaner, G. G.Wallace: "Processable Aqueous Dispersions of Graphene Nanosheets". Nat. Nanotechnol., Vol.3, pp.101-105 (2008)