

超臨界によるカーボンナノファイバのグラフェン化技術

Technology for Production of Graphene from Carbon Nanofibers Using Supercritical Processing

山華 雅司 平林 英明

■ YAMAGE Masashi ■ HIRABAYASHI Hideaki

グラフェンは理想的には単原子層の平面カーボンで、2010年にA.Geimらのノーベル物理学賞受賞で注目を集めている。その構造から、カーボンナノチューブを切り開いてシート状にしたナノカーボン材料とみなせる。高速電子デバイスや添加材料などへの応用が期待されているが、低コスト化と含有不純物種低減の両立が困難であった。

東芝は、バイオマス資源からカーボンナノファイバを連続で大量に生成する技術を利用し、超臨界処理と組み合わせることで、グラフェンを含み不純物元素がほぼ鉄だけのナノカーボン材料を生成することに成功した。一般の市販品より粒径が1桁小さいという特徴があり、非金属触媒に応用できる可能性がある。

Graphene is a substance consisting of one-atom-thick planar sheets of sp^2 -bonded carbon atoms. Andre Geim and Konstantin Novoselov were awarded the Nobel Prize in Physics in 2010 for their pioneering work in this field. One of the methods of producing graphene is by means of longitudinally incised carbon nanotubes. Although graphene is expected to be applied to horizontal interconnects for high-speed electronic devices and various additives, it is necessary to overcome the tradeoff between reduction of cost and reduction of impurity elements.

Toshiba has developed a new technology for the production of carbon nanofibers (CNFs) as a precursor to graphene. This technology uses a supercritical process to continuously obtain nanomaterials including graphene, with a minimum quantity of iron as an impurity element. As the particle diameter of the produced graphene is much smaller than that of commercial graphenes, it has the potential to be applied to nonmetallic catalysts.

1 まえがき

炭素原子が六角形の網目を描くように結合した平面状物質がグラフェンであり、グラフェンシートとも呼ばれる。グラフェンが層状に積み重なった物質はグラファイト、筒状になった物質はカーボンナノチューブ (CNT) として知られている。理想的なグラフェンは単原子層であるが、ここでは厚さがナノスケールのグラフェン積層物をグラフェンと呼ぶ。CNTでは、その優れた電気特性、熱特性、及び強度特性の発現が繊維方向に限定されているが、グラフェンでは2次元に広がるため、ナノスケールの微細な配線を平面基板に形成する半導体やディスプレイ分野への適用が容易になった⁽¹⁾。

グラフェンの作成法には二つの方法がある。一つは炭化水素ガスを平坦性の高い触媒に接触させることで構成原子をばらばらにし、触媒表面にグラフェンを形成する化学気相成長 (CVD) 法である。大面積化が容易であり、ディスプレイへの応用研究が盛んであるが、真空設備が必要になるため低コスト化が課題である⁽²⁾。もう一つはグラファイトからグラフェンの層を剝離させる方法で、A.Geimらのように粘着テープで容易に実現できる⁽³⁾。工業生産に適した方法としては、酸性液体中でグラフェンを酸化しながら剝がす改良Hummers法が知られている⁽⁴⁾。原料に天然黒鉛を用いることで低価格のグラフェンが市販されているが、硫黄や、カリウム、マンガンなどの多

種の不純物を含んでいるものが多い。大面積化は困難であり、金属や、樹脂、電極材料などの特性を向上させる添加剤としての用途が期待されている。

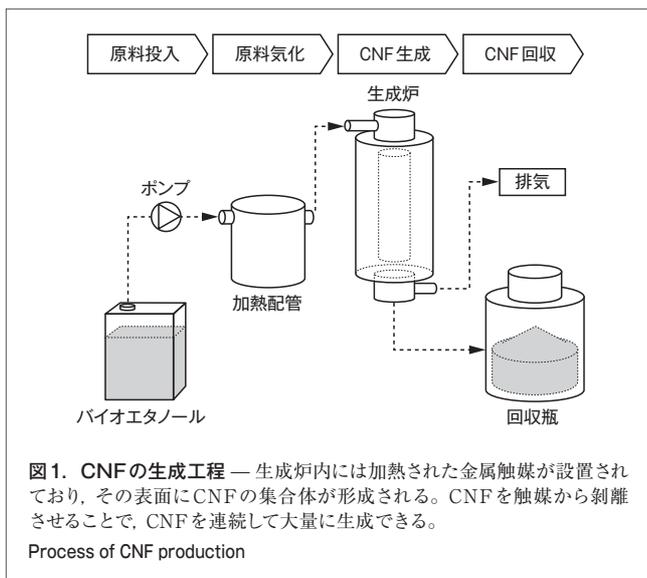
ここでは、真空設備が不要のCVD法で生成できるカーボンナノファイバ (CNF) を超臨界処理で解体することで、グラフェンを含み不純物がほぼ鉄だけのナノカーボン材料を生成する方法と、その特性について述べる。

2 CNFの生成法と特徴

CNFは繊維形状をしたナノスケールの炭素材料の総称であり、内部構造の違いによってCNT、グラファイトナノチューブ、又はグラファイトナノファイバなどと呼ばれる。いずれも構造の基本単位はグラフェンであるが、グラフェンの面積を大きく、あるいは構造の繰返しをそろえようとするほど、触媒や、原料、圧力、温度の精密な調整が必要になり、製造コストが高くなりやすい⁽⁵⁾。しかし構造にグラフェンを含むことだけを目的とするのであれば、バイオマス原料から大気圧環境下で連続して大量のCNFを生成できる。

2.1 開発したCNFの生成法

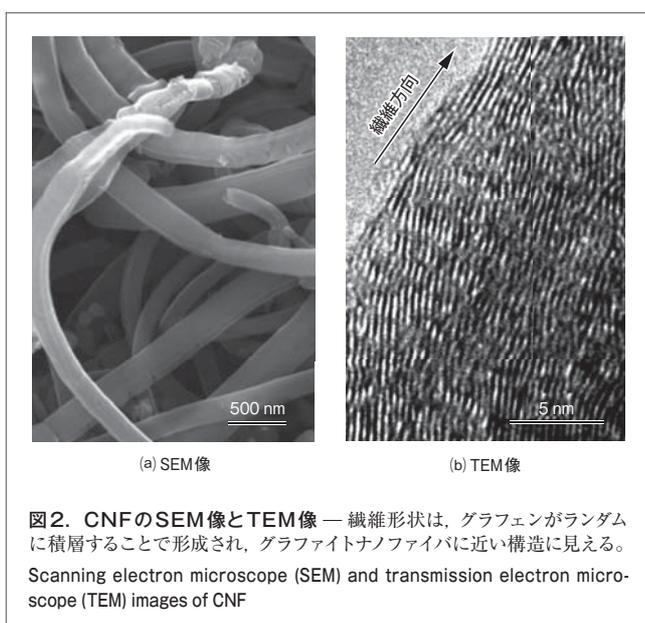
CNFを生成する工程の概略を図1に示す。原料のバイオエタノールをポンプで吸い上げ、加熱された配管内で気化させて生成炉へ導入する。生成炉内には加熱された金属触媒が設



置されており、その表面にCNFの集合体が形成される。CNFを触媒からかきとり器で剥離させることで、CNFを連続して生成できる。CVD法で生成するため、天然鉱物由来の不純物が混入することはない。

2.2 得られたCNFの特徴

生成したCNFの走査型電子顕微鏡 (SEM) 像と透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を図2に示す。表面が滑らかな繊維状であり、SEM像から求めた平均直径は230 nm、平均長さは6 μmで、一般のCNTに比べて太い。TEM像から、内部はグラフェンがランダムに積層しており、グラファイトナノファイバに近い構造と考える。グラフェン間の距離は0.3~0.4 nmで、グラファイトの層間距離0.335 nmにほぼ一致する。ただし、グラファイトのようにグラフェンの向きが厳密にそろっているとは言



えず、グラフェンどうしの重なり方が乱れている。ここでは、このような構造のCNFをナノグラフェンファイバ (NGF) と呼ぶことにし、NGFを超臨界で処理する方法と、それによって得られたグラフェンを含むナノカーボン材料の特性について述べる。

3 超臨界処理による材料特性の変化

物質は温度と圧力によって状態が変化し固体や、液体、気体になるが、温度と圧力を上げてある臨界点を超えると、気体と液体の区別がつかない状態になる。この状態を超臨界流体と呼び、気体のように拡散性が大きく、液体のように溶解性が大きいという性質を持つ。超臨界流体を利用することで、グラファイトからグラフェンを剥離できることが知られている⁽⁶⁾。そこで、超臨界流体によるNGFの解体を試みた。

3.1 超臨界処理の方法

試薬のエタノールにNGFを入れてかくはんし、金属容器内に閉じ込めて加熱した。容器内の温度と圧力が上昇し、エタノールの臨界条件 (241 °C, 6.14 MPa) を超える超臨界状態に一定時間保持した後に冷却し、金属容器を開封した。大気中でエタノールを気化させ、得られたNGFの超臨界処理物を分析した。

3.2 材料特性の変化

NGFを超臨界で処理することでNGFが切断され、その一部がグラフェン化した。グラフェンは十分な厚さがあれば平板状の外観を保持するが、数層まで薄くなると自分自身のファンデルワールス力により丸くなる。また、互いに引き合っただけで凝集物を形成する。

ここでは、六つの分析手法により超臨界処理前後の材料特性を比較する。また、市販されている3社のグラフェンを分析した結果と比較する。

3.2.1 粒度分布

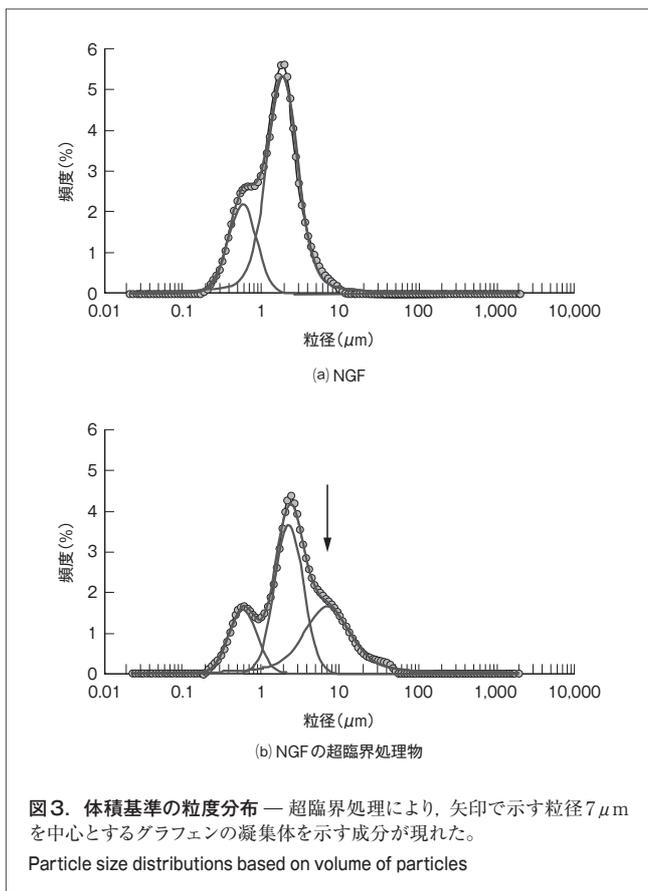
レーザ回折法で測定した粒度分布から、個数基準の中央粒径 D_{50} を求めた (表1)。NGFの値は0.3~0.4 μmで、超臨界処理の前後であまり変化していない。原料がグラファイトの粒子と予想される市販グラフェンの値は4~10 μm程度であるのに対し、1桁小さいことがわかる。

体積基準の粒度分布を図3に示す。NGFには0.6 μmを中心とする成分と2 μmを中心とする成分があることがわかる。

表1. 個数基準の中央粒径

Median particle diameters based on number of particles

材料	D_{50} (μm)
NGF	0.35
NGFの超臨界処理物	0.33
A社のグラフェン	9.76
B社のグラフェン	9.62
C社のグラフェン	4.31

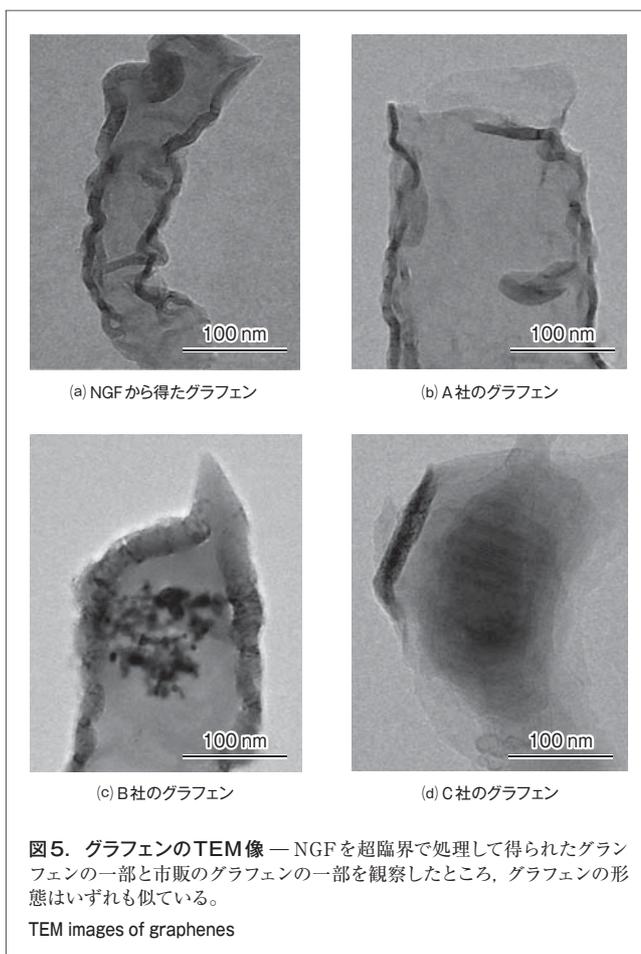
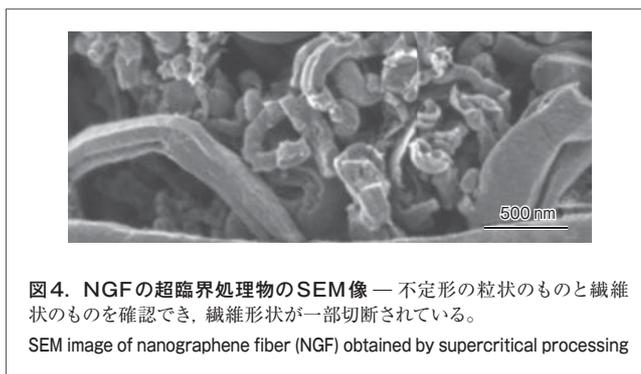


前者はばらばらのNGF、後者はNGFの凝集体である。超臨界処理後では、7 μm を中心とする新しい成分が現れており、これがグラフェンの凝集体である。超臨界処理で生成されたグラフェンは改良Hummers法のように強力に酸化されないため、今回のように分散剤を使用しない場合には、エタノール中で凝集しやすいと考える。7 μm を中心とする成分のピーク面積は、全ピーク面積の38%であり、グラフェン生成率は40%程度と推定している。

A社とB社のグラフェンでは、粒径16~17 μm 付近に単一のピークが見られ、粒径のそろったグラファイト粒子を原料にしていると予想する。C社のグラフェンでは10 μm と20 μm を中心とする二つのピークが見られた。後者は未解体のグラファイト粒子である可能性がある。

3.2.2 SEM像 NGFを超臨界で処理した後のSEM像を図4に示す。不定形の粒状のものと繊維状のものを確認でき、繊維状のものは解体が不十分なNGFと考える。A社とB社のグラフェンでは圧縮されたフィルム状のもの、C社のグラフェンでは平板状のものが観察された。

3.2.3 TEM像 NGFを超臨界で処理して得られたグラフェンの一部分とA~C社のグラフェンの一部分を観察したTEM像を図5に示す。この図からグラフェン全体の大きさは判断できないが、形態はいずれも同様に見える。TEM像を計



測して得た一つのグラフェンの層数と厚さは、NGFから得たグラフェンが39層で14 nm、A社製が27層で9 nm、B社製が51層で17 nm、C社製が55層で18 nmであった。いずれもグラフェン間の距離は0.3~0.4 nmで、グラファイトの層間距離0.335 nmにほぼ一致した。

3.2.4 燃焼特性 TG/DTA (Thermogravimetric/Differential Thermal Analysis) 曲線から求めた重量減少の開始温度と終了温度の差分を燃焼温度幅として、グラフェンの燃焼特性を表2に示す。含まれる粒子の粒径あるいは厚さのばらつき度が燃焼温度幅を大きくすると考えれば、NGFの

表2. 燃焼特性

Combustion properties of graphenes

材 料	燃焼開始温度 (°C)	燃焼温度幅 (°C)
NGF	600	31
NGFの超臨界処理物	544	99
A社のグラフェン	597	61
B社のグラフェン	606	48
C社のグラフェン	415	364

超臨界処理物の値がやや大きい理由は繊維状のものが残っているためであり、C社の値が著しく大きい理由は、解体が不十分なグラファイトの粒子が残っているためと説明できる。

3.2.5 DバンドとGバンドの強度比 (I_D/I_G 比) ラマンスペクトルから得られる I_D/I_G 比は、グラファイトの結晶性を評価する指標であり、 I_D は欠陥由来であるDバンドの強度で、 I_G はグラファイト固有のGバンドの強度である。この比が小さいほど結晶性が高く、結晶中の欠陥密度が小さい。グラフェンの I_D/I_G 比を表3に示す。グラフェンの場合にはその周辺部が結晶欠陥になるため、サイズが小さいほど I_D/I_G 比が大きくなる傾向がある。NGFの超臨界処理物の値がやや大きい理由はサイズが小さいためであり、C社の値が小さい理由は、サイズが大きく層数が多いため、あるいはグラファイトの解体が不十分なためと考える。

3.2.6 不純物元素 エネルギー分散型の蛍光X線で検出された主な不純物元素を表4に示す。検出された全ての不純物元素量に対する割合が5%未満の微量元素は省略した。超臨界で処理したNGFでは、鉄だけが検出されている。この鉄はNGFを生成するときに使用した触媒の一部が微粒

表3. I_D/I_G 比

Intensity ratios of D to G bands (I_D/I_G)

材 料	I_D/I_G 比
NGF	2.1
NGFの超臨界処理物	1.8
A社のグラフェン	1.4
B社のグラフェン	1.5
C社のグラフェン	0.4

表4. 不純物元素

Impurity elements in graphenes

材 料	不純物元素
NGF	鉄
NGFの超臨界処理物	鉄
A社のグラフェン	硫黄, カリウム, マンガン, 鉄
B社のグラフェン	カリウム, マンガン, 鉄
C社のグラフェン	硫黄, 鉄

子として残ったものであり、酸や磁場で処理することで容易に純度を向上できる。A~C社のグラフェンで検出された元素は、グラファイトの解体過程で使用された酸化剤に由来する成分、又は天然グラファイトに含まれていた不純物と考える。

4 あとがき

CNFの一種であるNGFを超臨界で処理することで、約40%がグラフェン化した。解体残りを含めても中央粒径がグラファイトを原料とする市販品より1桁小さく、不純物は鉄だけであった。

粒径が小さいため質量当たりのグラフェン周辺部の割合が大きく、周辺部に炭素以外の原子を付与して触媒機能を持たせる非金属触媒の用途に向いている。

謝 辞

超臨界処理を実施するにあたり、多くの有益なご指導をいただいた東北大学 多元物質科学研究所教授 本間 格博士に感謝の意を表します。

文 献

- (1) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. *Nature Materials*, **6**, 2007, p.183 - 191.
- (2) 藤井健志. "太陽電池用グラフェン透明導電膜の製法と特性". 日経エレクトロニクス. グラフェン・イノベーション—電子デバイスを変えるナノカーボン材料革命. 東京, 日経BP社, 2011, 255p.
- (3) Novoselov, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, **306**, 2004, p.666 - 669.
- (4) Hummers Jr., W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1958, p.1339 - 1339.
- (5) Yamage, M; Kuboi, S. "Synthesis of Graphitic Nanotubes by Plasma Chemical Vapor Deposition". *Proceedings of the 24th Symposium on Plasma Processing*. 大阪, 2007-01, 応用物理学会 プラズマエレクトロニクス分科会. 2007, p.23 - 24.
- (6) Rangappa, D. et al. Rapid and Direct Conversion of Graphite Crystals into High-Yielding, Good-Quality Graphene by Supercritical Fluid Exfoliation. *Chemistry-A European Journal*, **16**, 2010, p.6488 - 6494.



山華 雅司 YAMAGE Masashi, D.Eng.

生産技術センター プロセス研究センター主任研究員, 博士(工学)。薄膜プロセス及びナノカーボン材料の研究・開発に従事。応用物理学会会員。

Process Research Center



平林 英明 HIRABAYASHI Hideaki, D.Eng.

生産技術センター プロセス研究センター研究主幹, 博士(工学)。薄膜プロセス及びウェットプロセスの研究・開発に従事。応用物理学会, 精密工学会会員。

Process Research Center