

明 細 書

発明の名称：複合強化素材及び造形材料

技術分野

[0001] 本発明は、複合強化素材及び造形材料に関する。

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、様々なナノマテリアルの添加が研究されている。特に、環境や資源の問題で、非金属のナノマテリアルとして、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おり、樹脂の物性（引張強度、弾性率など）を高めるために、樹脂に強化素材（フィラー）を分散させてなる樹脂複合強化素材が提案されている。

例えば、ポリオレフィンなどの熱可塑性樹脂に、薄片化黒鉛などの炭素素材を添加してなる樹脂複合強化素材が開示されている（特許文献1）。また、薄片化黒鉛と無機フィラーとを添加し、物性（引張弾性率、剛性、耐衝撃性）の改善を求めた複合強化素材が開示されている（特許文献2、特許文献3）。

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が、グラフェンなどの強化素材と樹脂を混練した際に物性改善効果を十分に得るには、強化素材を均一に分散させることが必要となる。

[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、単層のフレークが20%以上、2層又は3層のフレークが40%以上、10層以上のフレークが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4）。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開 2 0 1 0 - 2 5 4 8 2 2 号公報 ([0032]-[0038])
特許文献2：特開 2 0 1 4 - 2 0 1 6 7 6 号公報 ([0048]-[0064])
特許文献3：特開 2 0 1 4 - 2 1 0 9 1 6 号公報 ([0043])
特許文献4：国際公開第 2 0 1 4 / 0 6 4 4 3 2 号 (第 1 9 ページ第 4 行 - 第 9 行)
特許文献5：特開 2 0 1 3 - 7 9 3 4 8 号公報 ([0083])
特許文献6：特開 2 0 0 9 - 1 1 4 4 3 5 号公報 ([0044])

非特許文献

- [0005] 非特許文献1：黒鉛の研磨に伴う構造変化；著：稲垣道夫、麦島久枝、細川健次；1 9 7 3 年 2 月 1 日 (受理)
非特許文献2：炭素加熱処理に伴う確率 P 1, P A B A, P A B C の変化；著：野田稻吉、岩附正明、稲垣道夫；1 9 6 6 年 9 月 1 6 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 1、2、3 に開示される方法では、市販の薄片化黒鉛を用いており、薄片化黒鉛が凝集しているため混練だけでは分散されず、薄片化黒鉛による効果が十分に得られない。また、特許文献 4 に開示される方法で得られた黒鉛材料 (単層のフレークが 2 0 % 以上、2 層又は 3 層のフレークが 4 0 % 以上、1 0 層以上のフレークが 4 0 % 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４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] また、機械的な強度を向上させるために、ポリマーなどの母材に強化素材を添加することが一般になされているが、添加する強化素材の量によってはポリマー本来の性状（外観）に影響を与える場合もある（特許文献５）。

上述した、特許文献２、３では、強化素材を添加し、弾性率や耐衝撃性など、剛性（硬さ）に寄与する物性が向上している。本明細書の実施例５（本出願以前に未公開の発明。）でも同様の結果となった。

[0008] また、引張強さ（引張強度）を向上させるため、強化素材を添加することが行われている（例えば特許文献１）。引張強さを向上させるためには、一般に、強化素材（フィラー）として、カーボンファイバーやグラスファイバー、セルロースファイバーなど、ひも状の素材が適している。さらに、ひも状の素材を母材から抜けにくくするために相溶化剤を用いて引張降伏応力を向上されるものも提案されている（特許文献６）。しかし、単にひも状の素材を添加するのみでは、引張強度等の機械強度等が十分に向上しないという知見が得られた。これは、母材が柔らかいため、ひも状の素材が母材ごと抜けてしまうからと考えられる。

[0009] 上述したように、通常、天然黒鉛をそのまま処理をしても、剥離されるグラフェン量が少ないことが問題となっていた。しかし、鋭意研究の結果、材料となる黒鉛に所定の処理を施すことで、グラフェンに剥離しやすく、高濃度又は高分散させることができる黒鉛系炭素素材（グラフェン前駆体）を得た。このグラフェン前駆体が、超音波や攪拌、混練によって一部又は全部が剥離され、グラフェン前駆体からグラフェンまでの混在物「グラフェン様」になる。グラフェン様は、グラフェン前駆体の添加量やプロセス時間などによって、サイズ、厚さ等は変化するため、限定はしないが、より薄片化して

いることが好ましい。つまり、言い換えれば、既存の攪拌や混練プロセスまたは装置により、グラフェン様に剥離・分散し易い黒鉛が黒鉛系炭素素材（グラフェン前駆体）である。

このグラフェン様を母材に強化素材とともに少量分散させることによって、機械的強度、例えば曲げ弾性率、圧縮強度、引張強度、ヤング率などの向上が可能となり、しかも、製造方法を従来法と大きく変えることなく、該複合強化素材を製造できることを見出した。

[0010] 本発明は、このような問題点に着目してなされたもので、機械的強度に優れる複合強化素材及び造形材料を提供することを目的とする。

また、母材に分散・配合させるグラフェン様の量が少なくても所望する性状を奏する複合強化素材を提供することを目的とする。

さらにまた、従来の製造プロセスを用いて機械的強度に優れる複合強化素材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

[0011] 前記課題を解決するために、本発明の複合強化素材は、

母材に少なくとも強化素材と黒鉛系炭素素材から剥離されたグラフェン様と強化素材とが分散された複合強化素材であって、

前記黒鉛系炭素素材は、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%以上であることを特徴としている。

$$R a t e (3 R) = P 3 / (P 3 + P 4) \times 100 \cdots \cdots (式1)$$

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）面のピーク強度である。

この特徴によれば、複合素材は機械的強度に優れる。これは、母材にグラフェン様分散が分散し、母材自体の弾性率を上昇させる作用と、強化素材が抜けにくくなる作用とが相乗的に発揮されたためであると推察される。また、機械的強度として、曲げ弾性率、圧縮強度、引張強度、ヤング率などが挙げられるが、例えば、引張強度に優れる。

[0012] 前記強化素材は、ひも状、線状又は薄片状の微粒子であることを特徴とするものである。

この特徴によれば、微粒子の周りにグラフェン様が存在するため、微粒子の有する強化機能を十分に発揮させられる。

[0013] 前記微粒子はアスペクト比が5以上であることを特徴としている。

この特徴によれば、さらに微粒子の有する強化機能を十分に発揮させられる。

[0014] 前記強化素材に対する前記黒鉛系炭素素材の重量比は、 $1/100$ 以上10未満であることを特徴としている。

この特徴によれば、強化素材の有する強化機能を十分に発揮させられる。

[0015] 前記母材は、ポリマーであることを特徴としている。

この特徴によれば、機械的強度に優れる複合強化素材を得ることができる。

[0016] 前記母材は、無機材料であることを特徴としている。

この特徴によれば、機械的強度に優れる複合強化素材を得ることができる。

[0017] 造形材料は、前記複合強化素材を用いたことを特徴としている。

この特徴によれば、機械的強度に優れる3Dプリントなどのための造形材料を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0018] [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。

[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。

[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。

[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弾性率を示す図である。

[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。

[図20]実施例6の試験片の引張強度及び曲げ弾性率を示すグラフである。

[図21]グラフェン前駆体のSEM撮像図（平面図）である。

[図22]グラフェン前駆体のSEM撮像図（側面図）である。

[図23]グラフェン様分散された樹脂のSEM撮像図（断面図）である。

[図24]図23におけるグラフェン様の側SEM撮像図（側面図）である。

[図25]実施例7の試験片の引張強度及び曲げ弾性率を示すグラフである。

[図26]実施例8の強化素材の形状を変えた場合の試験片の引張強度及び曲げ弾性率を示すグラフである。

[図27]実施例8の強化素材の形状、（a）はグラスファイバー、カーボンファイバーの形状、（b）はタルクの形状、（c）はシリカの形状を説明するための模式図である。

[図28]実施例9の強化素材に対するグラフェン前駆体の混合比率を変えた場合の試験片の引張強度及び曲げ弾性率を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0019] 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ＡＢＡＢＡＢ・・・の順に積層された結晶構造であり、菱面体晶は層がＡＢＣＡＢＣＡＢＣ・・・の順に積層された結晶構造である。

[0020] 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、精製段階で破碎など行われるため、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、精製時における破碎を長時間行っても、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、破碎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。

[0021] 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。

[0022]
$$F_{vdw} = H \cdot A / (6 \pi \cdot t^3) \quad \dots \dots (式 3)$$

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

[0023] 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。

[0024] 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。

[0025] 以下、本発明に係る複合強化素材及び造形材料を実施するための実施例を

説明する。

実施例 1

[0026] <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、電波力的力による処理としてプラズマを施し、また、物理的力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。

[0027] 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。

[0028] 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。

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99.999Vol%)

ガス流量 : 5 L/min

[0029] 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 μ m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。

[0030] 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)。

[0031] 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ルを用いた場合を例にしている。

[0032] 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。

[0033] 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 : 30 rpm
メディアサイズ : $\phi 5\text{ mm}$
メディア種 : ジルコニアボール
粉砕時間 : 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 : 300 W
周波数 : 2.45 GHz
照射方法 : 断続的

[0034] ボールミル20のチャンバ内に1 kgの天然黒鉛系炭素原料25と、800 gのメディア24を投入し、チャンバを閉じ30 rpmの回転数で3時間処理する。この処理中にチャンバ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 μm 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。

[0035] <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 μm 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 α 線
走査速度 : 20° /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（10

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

[0036] 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、P3のP3とP4の和に対する割合を示す(式1)で定義されるRate(3R)が46%であった。また、強度比P1/P2は0.012であった。

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

ここで、

P1は六方晶系黒鉛層(2H)のX線回折法による(100)面のピーク強度

P2は六方晶系黒鉛層(2H)のX線回折法による(002)面のピーク強度

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。

[0037]

[表1]

	ピーク強度[counts·deg] (2θ [°])
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)

[0038] 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、Rate (3 R) が 51% であった。また、強度比 P 1 / P 2 は 0.014 であった。

[0039] [表2]

	ピーク強度[counts·deg] (2θ [°])
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)

[0040] 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、Rate (3 R) は 23% であった。また、強度比 P 1 / P 2 は 0.008 であった。

[0041]

[表3]

	ピーク強度[counts·deg] (2θ [°])
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)

[0042] 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、 $R_{at e}$ (3 R) 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。

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。

[0043] <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。

(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 44 A 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。

[0044] 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。

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。

[0045] また、上述のようにして作成されたグラフェン分散液を試料台(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・塗布したものを用いた。例えば、図10の場合、図10(a)からサイズはフレーク33の最大の長さLであり約600nm、図10(b)から層数はフレーク33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。

[0046] 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った。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] 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。

実施例 2

[0054] 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。

実施例 3

[0055] 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、抵抗値は低いという結果となった。

実施例 4

[0056] 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。

[0057] 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）

[0058] 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。

[0059] 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変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

[0060] 実施例 1 でも説明した $R a t e (3 R)$ 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る。実施例 1 における試料 1～7 を含む図 14 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。

[0061] (1) 上記黒鉛系炭素素材を前駆体として LLDPE (ポリエチレン：プライムポリマー社製 20201J) 5wt% を分散剤 (ノニオン系界面活性剤) 1wt% 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 5wt% 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 0.6kg 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 5.4kg 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 0.5wt% 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 (Mpa) 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：500mm/min の条件で測定した。

[0062] 混練条件は次のとおりである。

混練温度：135℃

ローター回転数：30rpm

混練時間：15分

炉内加圧：開始後 10 分間、0.3MPa、10 分経過後大気圧まで除圧

[0063] 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100℃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。

[0064] 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、ケミカルスラスター、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、ハイドロシェア、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。

[0065] 表4には、Rate（3R）が30%付近のRate（3R）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00は前駆体を混練しなかったブランクの試料であり、試料11、12はRate（3R）が試料1と試料2の間、試料21はRate（3R）が試料2と試料3の間の試料である。

[0066] [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%

[0067] 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 (3 R) が31%まではほぼ10%前後で略一定であり、Rate (3 R) が31%を境にその差は32%まで急増し、Rate (3 R) が31%から42%にかけてその差は50%まで単調増加し、Rate (3 R) 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 (3 R) 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。

[0068] この傾向は、Rate (3 R) 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 (3 R) 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。

実施例 6

[0069] 実施例5ではグラフェン様のみを分散させたが、弾性率の上昇のみで、引張強度の上昇はあまり見られなかった。

そこで、上述の方法により製造したグラフェン前駆体とグラフファイバーを樹脂に添加する実験を行った。

[0070] <諸条件>

樹脂：PP(ポリプロピレン) プライムポリマー製 J707G、

相溶化剤：カヤブリッド（化薬アクゾ社製006PP 無水マレン酸変性PP）

グラスファイバー（GF）：セントラルグラスファイバー社製 ECS03-631K（
径13 μ m、長さ3mm）、

黒鉛系炭素素材：グラフェン前駆体（上述の方法により製造）、

混合機：タンブラーミキサー（セイワ技研社製）、

＜混合条件1：回転数25rpm×1分＞、

混練機：2軸エクストルーダー（神戸製鋼社製 HYPERKTX 30）、

＜混練条件1：シリンダー温度 180℃、ローター回転数 100rpm、吐出
量 8 kg/h＞

試験片：J I S K 7 1 3 9（170mm×20mm×t4mm）、

測定装置：島津製作所製 卓上精密万能試験機 AUTOGRAPH AGS-J

[0071] ＜実験手順＞

ステップ1．グラスファイバー（GF）40wt%、相溶化剤4wt%、樹脂56wt%をタンブラーミキサーで事前に混合条件1で混合し、その後、2軸エクストルーダー（押出機）にて混練条件1で混練し、マスターバッチ1を得る。

ステップ2．表5に示されるRate（3R）の異なるグラフェン前駆体12wt%と樹脂88wt%をタンブラーミキサーで事前に混合条件1で混合し、その後、2軸エクストルーダー（押出機）にて混練条件1で混練し、マスターバッチ2を得る。

ステップ3．マスターバッチ1を25wt%、マスターバッチ2を25wt%、樹脂を50wt%をタンブラーミキサーで事前に混合条件1で混合し、その後、2軸エクストルーダー（押出機）にて混練条件1で混練する。

ステップ4．ステップ3で混練したものを射出成型機にて試験片を成型し、J I S K 7 1 3 9に準拠して試験速度500mm/minで機械強度の変化を観察した。

[0072] グラフェン様の影響を確認するため、表5に示す混合比率により、Rate(3R)が23%（試料1）、31%（試料2）、35%（試料21）、42%（試料4）で実

験を行った。

[0073] [表5]

	混合比率 (wt%)							引張強度 (MPa)	曲げ弾性率 (GPa)
	PP	相溶化剤	GF	グラフェン前駆体					
				Rate (3R) =23% (試料 1)	Rate (3R) =31% (試料 2)	Rate (3R) =35% (試料 21)	Rate (3R) =42% (試料 4)		
実施例 6-1	86	1	10	3	—	—	—	73	3.9
実施例 6-2	86	1	10	—	3	—	—	99	5.6
実施例 6-3	86	1	10	—	—	3	—	108	6.2
実施例 6-4	86	1	10	—	—		3	116	6.5
比較例 6-1	100	—	—	—	—	—	—	25	1.2
比較例 6-2	89	1	10	—	—	—	—	70	3.8
比較例 6-3	96	1	—	—	3	—	—	27	2.5

[0074] 表5及び図20から、引張強度は、実施例6-2, 6-3, 6-4は、実施例6-1、比較例6-1, 6-2, 6-3よりも高いことが観察された。特に、グラフェン前駆体の割合Rate (3R) が31%以上となると0% (比較例6-2)、23% (実施例6-1) に比較し引張強度が30%以上向上するという特筆すべき傾向が観察された。なお、図20には、GFを含まない比較例6-1, 6-3はプロットしていない。

[0075] また、曲げ弾性率は、引張強度と同様に、実施例6-2, 6-3, 6-4は、実施例6-1、比較例6-1, 6-2, 6-3よりも高いことが観察された。特に、グラフェン前駆体の割合Rate (3R) が31%以上となると0% (比較例6-2)、23% (実施例6-1) に比較し曲げ弾性率が40%以上向上するという特筆すべき傾向が観察された。

[0076] Rate (3R) が31%以上 (実施例6-2, 6-3, 6-4) のグラフェン前駆体をGFに併用すると、引張強度及び曲げ弾性率が高くなる。これは、PP間に厚さ0.3~数十nm、大きさ数nm~1 μ mのグラフェン様分散し、PP自体の弾性率を上昇させるとともに、相溶化剤によりPPにGFが密着させられ抜けにくくなったGFに接触するグラフェン様がいわゆるクサビ作用を生じせしめ、PP自体の弾性率の上昇の作用とクサビ作用の相乗効果で引張強度及び曲げ弾性率それぞれが上昇したと推察される。例えば、返しの付いた杭は、ぬかるんだ地面に刺しても抜け易いが、踏み固めた地面では抜け難いのも同じ状態である。また、相溶化剤の添加により黒鉛系炭素素材

からグラフェン様等が剥離することが促され、薄いグラフェン様が多く存在することも一因と推測される。

なお、Rate (3R) が31%未満（実施例6-1）では分散するグラフェン様の量が少なく、グラフェン前駆体を添加することによる効果が十分に発揮されていないと考えられる。

[0077] また、Rate (3R) が35%以上（実施例6-3, 6-4）であると、それ以下の場合よりも、曲げ弾性率及び引張強度が良好である。Rate (3R) が31%（実施例6-2）よりも、PPの弾性率を上昇させるグラフェン様の数が増えるためと考えられる。

[0078] 参考のために、グラフェン前駆体の走査型電子顕微鏡（SEM）撮像図について説明する。実施例1により得られたグラフェン前駆体は、例えば図21、図22に示されるように、長さ $7\mu\text{m}$ 、厚さ $0.1\mu\text{m}$ の薄層黒鉛の積層体である。

[0079] また、樹脂に分散されたグラフェン様は成形した試験片を精密高速切断機（ALLIED社製 TechCut5）などで切断し走査型電子顕微鏡（SEM）などにより観察できる。例えば図23には、カーボンナノチューブとグラフェン様が分散された樹脂の断面が示されており、線状の部分がカーボンナノチューブ、白い斑状の部分がグラフェン様である。このグラフェン様は、例えば図24に示されるように、厚さ 3.97nm の薄層黒鉛の積層体である。

実施例 7

[0080] 上述の方法により製造したグラフェン前駆体を用いて樹脂成形品を得る実験を行った。

[0081] <諸条件>

樹脂：PA66（66ナイロン） 旭化成製 1300S、

相溶化剤：カヤブリッド（化薬アクゾ社製006PP 無水マレン酸変性PP）

グラスファイバー（GF）：セントラルグラスファイバー社製 ECS03-631K（径 $13\mu\text{m}$ 、長さ3mm）、

黒鉛系炭素素材：グラフェン前駆体（上述の方法により製造）、

混合機：タンブラーミキサー（セイワ技研社製）、

＜混合条件 1：回転数25rpm×1分＞、

混練機：2軸エクストルーダー（神戸製鋼社製 HYPERKTX 30）、

＜混練条件 2：シリンダー温度 280℃、ローター回転数 200rpm、吐出力12kg/h＞

試験片：J I S K 7 1 3 9（170mm×20mm×t4mm）、

測定装置：島津製作所製 卓上精密万能試験機 AUTOGRAPH AGS-J

[0082] ＜実験手順＞

ステップ1．グラスファイバー（GF）40wt%、相溶化剤4wt%、樹脂56wt%をタンブラーミキサーで事前に混合条件1で混合し、その後、2軸エクストルーダー（押出機）にて混練条件2で混練し、マスターバッチ1を得る。

ステップ2．表6に示されるRate（3R）の異なるグラフェン前駆体12wt%と樹脂88wt%をタンブラーミキサーで事前に混合条件1で混合し、その後、2軸エクストルーダー（押出機）にて混練条件2で混練し、マスターバッチ2を得る。

ステップ3．マスターバッチ1を37.5wt%、マスターバッチ2を25wt%、樹脂を37.5wt%をタンブラーミキサーで事前に混合条件1で混合し、その後、2軸エクストルーダー（押出機）にて混練条件2で混練する。

ステップ4．ステップ3で混練したものを射出成型機にて試験片を成型し、J I S K 7 1 3 9に準拠して試験速度500mm/minで機械強度の変化を観察した。

[0083] グラフェン様の影響を確認するため、表6に示す混合比率により、Rate(3R)が23%（試料1）、31%（試料2）、35%（試料21）、42%（試料4）で実験を行った。

[0084]

[表6]

	混合比率（wt%）							引張強度 （MPa）	曲げ弾性率 （GPa）
	PA66	相溶化 剤	GF	グラフェン前駆体					
				Rate (3R) =23% （試料 1）	Rate (3R) =31% （試料 2）	Rate (3R) =35% （試料 21）	Rate (3R) =42% （試料 4）		
実施例 7-1	80.5	1.5	15	3	－	－	－	111	4.9
実施例 7-2	80.5	1.5	15	－	3	－	－	138	6.2
実施例 7-3	80.5	1.5	15	－	－	3	－	143	6.6
実施例 7-4	80.5	1.5	15	－	－	－	3	146	6.8
比較例 7-1	100	－	－	－	－	－	－	57	2.7
比較例 7-2	83.5	1.5	15	－	－	－	－	107	4.8
比較例 7-3	95.5	1.5	－	－	3	－	－	90	3.3

[0085] 表 6 及び図 2 5 から、引張強度は、実施例 7-2, 7-3, 7-4 は、実施例 7-1、比較例 7-1, 7-2, 7-3 よりも高いことが観察された。特に、グラフェン前駆体の割合 R a t e (3 R) が 3 1 % 以上となると 0 % (比較例 7-2)、2 3 % (実施例 7-1) に比較し引張強度が 2 0 % 以上向上するという特筆すべき傾向が観察された。なお、図 2 5 には、G F を含まない比較例 7-1, 7-3 はプロットしていない。

[0086] また、曲げ弾性率は、引張強度と同様に、実施例 7-2, 7-3, 7-4 は、実施例 7-1、比較例 7-1, 7-2, 7-3 よりも高いことが観察された。特に、グラフェン前駆体の割合 R a t e (3 R) が 3 1 % 以上となると 0 % (比較例 7-2)、2 3 % (実施例 7-1) に比較し曲げ弾性率が 2 0 % 以上向上するという特筆すべき傾向が観察された。

[0087] 引張強度及び曲げ弾性率が向上する理由は実施例 6 における説明と同様であると考えられる。

[0088] 実施例 6、7 から、G F を添加すると、母材となる樹脂によらず、引張強度及び曲げ弾性率が向上することが観察された。G F と共にグラフェン前駆体を添加した場合について説明する。グラフェン前駆体として R a t e (3 R) が 2 3 % のもの (実施例 6-1, 7-1) は、母材となる樹脂によらず、グラフェン前駆体を添加しないもの (比較例 6-2, 比較例 7-2) と引張強度及び曲げ弾性率の向上は僅かであるが、グラフェン前駆体として R a t e (3 R) が 3 1 % 以上のものを用いると、引張強度及び曲げ弾性率が急激に向上 (1 0 % 以上向上) することが観察された。

実施例 8

[0089] 上述の方法により製造したグラフェン前駆体と強化素材を樹脂に添加する実験を行った。

[0090] 実施例 8 では、強化素材として、グラスファイバー（GF）、カーボンファイバー（CF）、タルク、シリカを用いて、強化素材の形状による影響を確認した。強化素材以外の実験条件等は実施例 6 と同様である。

[0091] 図 2 7 に示されるように、強化素材として、GF、CFは、その径が数十 μm 、その長さが数百 μm のひも状乃至線状である。タルクは、代表長数 $\sim$ 数十 μm 、厚さ数百 nm の薄片状、シリカはその径が数十 nm $\sim$ 数 μm の粒状である。

[0092] [表7]

	混合比率 (wt%)							引張強度 (MPa)	曲げ弾性率 (GPa)
	PP	相溶化 剤	GF	CF	タルク	シリカ	グラフェン 前駆体 Rate (3R) =31% (試料 1)		
実施例 6-2	86	1	10	—	—	—	3	99	5.6
実施例 8-1	86	1	—	10	—	—	3	168	6.7
実施例 8-2	86	1	—	—	10	—	3	45	4.0
実施例 8-3	86	1	—	—	—	10	3	33	3.8
比較例 6-2	89	1	10	—	—	—	—	70	3.8
比較例 8-1	89	1	—	10	—	—	—	130	5.2
比較例 8-2	89	1	—	—	10	—	—	35	3.5
比較例 8-3	89	1	—	—	—	10	—	32	1.9
比較例 6-1	100		—	—	—	—	—	25	1.2

[0093] 表 7、図 2 6 に示されるように、強化素材を添加したものはいずれも、強化素材を添加しない比較例 6-1 よりも引張強度、曲げ弾性率が向上している。強化素材とグラフェン前駆体とを添加したもの（実施例 6-2, 8-1, 8-2, 8-3）を、強化素材のみを添加したもの（比較例 6-2, 8-1, 8-2, 8-3）と比較すると、グラフェン前駆体とともに添加する強化素材が GF の場合、引張強度と曲げ弾性率はそれぞれ、1.4 倍、1.4 倍であった（比較例 6-2 に対する実施例 6-2 の増減率。）。同様に、CF の場合、1.3 倍、1.3 倍、タルクの場合、1.3 倍、1.1 倍、シリカの場合、1.0 倍、2.0 倍であった。このことから、グラフェン前駆

体はひも状、線状又は薄片状の強化素材と併せて用いると、10%以上引張強度と曲げ弾性率が向上し、好ましいことが分かった。ひも状、線状又は薄片状のナノ強化素材は、その形状から単位質量当たりの表面積が広いため、引張強度を向上させる効果が高くかつ曲げ弾性率を上昇させることができ、グラフェン様との相性が良いと推測される。さらに、強化素材は、ひも状、線状又は薄片状の形状として、アスペクト比が5以上のものが特に好ましいことが判明した。逆にシリカの様にアスペクト比が5以下の強化素材は曲げ弾性率のみを上昇させる結果となった。なお、薄片状の素材のアスペクト比は、最も長い部分に対する平均厚さの比を求めればよい。ここで言うアスペクト比とは、強化素材のカタログ等に記載の径または厚さの平均値と長さの平均値とにより求められる。特にカタログ等が無い場合は、SEM等の電子顕微鏡により任意の個数を観察し、その長さで厚みの平均値から求める。

実施例 9

[0094] 次に、上述の方法により製造したグラフェン前駆体を用いて樹脂成形品を得る実験を行った。

R a t e (3 R) が 3 1 % であるグラフェン前駆体の強化素材に対する混合比率を表 8 に示される条件で実験を行った。実験条件等は実施例 6 と同様である。

[0095]

[表8]

	混合比率 (wt%)				引張強度 (MPa)	曲げ弾性率 (GPa)
	PP	相溶化剤	GF	グラフェン 前駆体 Rate (3R) =31% (試料 1)		
実施例 9-1	88	1	10	1	87	4.7
実施例 6-2	86	1	10	3	99	5.6
実施例 9-2	84	1	10	5	107	6.3
実施例 9-3	81	1	10	8	116	6.9
実施例 9-4	79	1	10	10	120	7.1
実施例 9-5	74	1	10	15	121	7.2
実施例 9-6	88.5	1	10	0.5	80	4.5
実施例 9-7	88.7	1	10	0.3	79	4.2
実施例 9-8	88.9	1	10	0.1	73	4.0
比較例 6-1	100	—	—	—	25	1.2
比較例 6-2	89	1	10	—	70	3.8

[0096] 表 8、図 28 に示されるように、強化素材に対するグラフェン前駆体の混合比率が 1（実施例 9-4）よりも大きくなると、引張強度及び曲げ弾性率はほぼ同様の値となり、特性が飽和していることが観察された。また、グラフェン前駆体の混合比率が 10 以上となると母材の性状への影響が大きくなる。一方、混合比率が 1 / 100（実施例 9-8）のものは、グラフェン前駆体を添加しない比較例 6-2 よりも引張強度は 4 % 以上、曲げ弾性率は 10 % 以上することが観察された。また、引張強度は当該混合比率 1 / 10（実施例 6-2）、曲げ弾性率は当該混合比率 1 / 3（実施例 9-1）以上で急増することが観察された。

このことから、混合比率は、下限は 1 / 100 以上、好ましくは 1 / 10 以上、上限は 10 以下好ましくは 1 以下であることが好ましい。

なお、図 28 には、GF を含まない比較例 6-1 はプロットしていない。

[0097] ここで、実施例 6-9 では、グラフェン前駆体を上述したように電波的力量による処理及び／又は物理的力量による処理により製造しているため、酸化、還元処理が不要である。さらに、試験片を製造する際に、還元処理が不要であるため、高温にする必要がなく、試験片の製造が容易である。

[0098] 以上、本発明の実施例を図面により説明してきたが、具体的な構成はこれ

ら実施例に限られるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲における変更や追加があっても本発明に含まれる。

[0099] 例えば、強化素材と黒鉛系炭素素材を分散させる母材としては次のものが挙げられる。ただし、母材は強化素材や黒鉛系炭素素材よりも割合が小さくても良い。また、使用時には燃焼、酸化、気化、蒸発などにより消滅する場合もある。例えば、コート剤等母材が揮発性の溶剤の場合、C/Cコンポジットの様に母材を燃焼させ炭化させるなどが挙げられる。

[0100] 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）、ポリ乳酸（PLA）、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）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリサルホン（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）などの熱可塑性樹脂が挙げられる。また、合成樹脂のうち熱硬化性樹脂または紫外線硬化樹脂として、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、導電性高分子として、PEDOT、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロールなど、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。

無機材料として、コンクリート、セラミックス、石膏、金属粉末などが挙げられる。

[0101] 強化素材としては次の物が挙げられる。

金属材料として、銀ナノ粒子、銅ナノ粒子、銀ナノワイヤ、銅ナノワイヤ、鱗片状銀、鱗片状銅、鉄粉、酸化亜鉛、繊維状金属（ボロン、タングステン、アルミナ、炭化ケイ素）など。

炭素素材として、カーボンブラック、カーボンファイバー、CNT、黒鉛、活性炭など。

炭素以外の非金属材料として、ガラス繊維、ナノセルロース、ナノクレイ（モンモリロナイトなどの粘土鉱物）、アラミド繊維、ポリエチレン繊維など。

[0102] 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、5 mm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、5 mm以下に粉碎されているもので、Rate (3R) が25%未満かつ強度比 P_1/P_2 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。近年の技術開発により、人造で天然黒鉛の様な黒鉛（層状に結晶が重なったもの）を合成できるようになったため、グラフェン及びグラフェン様の原料は天然黒鉛（鉱物）とは限らない。金属含有量をコントロールする必要のある用途に対しては、純度が高い人造黒鉛を用いることが好ましい。また、Rate (3R) が31%以上であれば上述した物理的力による処理や電波的力による処理以外によって得られた人造黒鉛であってもよい。

なお、グラフェン前駆体として用いられる黒鉛系炭素素材は、一般的にグラフェン、グラフェン前駆体、グラフェンナノプレートレット（GNP）、フューレイヤーグラフェン（FLG）、ナノグラフェンなどと呼ばれているが、特に限定するものではない。

産業上の利用可能性

[0103] 本発明は、強度を有する複合強化素材を対象としており、その適用分野は問わない。なお、本発明において、例えば下記の様な分野がある。

(1) 母材が有機材料（樹脂、プラスチック）の例

(1-1) 乗り物

飛行機、自動車（乗用車、トラック、バスなど）、船舶、遊具などの筐体、部品などの構造部材。（構造部材は複合樹脂、改質樹脂、繊維強化樹脂など）

(1-2) 汎用品

家具、家電、家庭用品、玩具などの筐体、部品などの構造部材。

(1-3) 3Dプリンタ

熱溶解積層造形法（FDM）、光造形法（SLA）、粉末固着、粉末焼結造形法（SLS）、マルチジェット造形法（MLM、インクジェット造形法）に用いられる、樹脂フィラメント、UV硬化樹脂などの各種造形材料。

(1-4) コート剤

有機溶媒に樹脂と共に分散させ、スプレーまたは塗装等で塗布し、表面をコーティングする。強度向上の他に、撥水、防錆、耐紫外線などの効果がある。用途は、建築物（橋脚、ビル、壁、道路など）、自動車、飛行機などの表面・内部塗装、ヘルメット、プロテクタなどの樹脂成型物など。

(2) 母材が無機材料の例

セメント（コンクリート、モルタル）、石膏ボード、セラミックス、C/Cコンポジット（炭素繊維強化炭素複合材料）など繊維強化構造部材。これら無機材料を母材としてグラフェン様及び強化素材を分散させたもの。

(3) 母材が金属材料

アルミニウム、ステンレス、チタン、真鍮、ブロンズ、軟鋼、ニッケル合金、炭化タングステンなどの構造部材。（構造部材は繊維強化金属など）。これら金属材料を母材としてグラフェン様及び強化素材を分散させたもの。

請求の範囲

- [請求項1] 母材に少なくとも黒鉛系炭素素材から剥離されたグラフェン様と強化素材とが分散された複合強化素材であって、
- 前記黒鉛系炭素素材は、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 $Rate(3R)$ が31%以上であることを特徴とする複合強化素材。
- $$Rate(3R) = P3 / (P3 + P4) \times 100 \cdots \cdots (式1)$$
- ここで、
- $P3$ は菱面晶系黒鉛層（3 R）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（2 H）のX線回折法による（101）面のピーク強度
- である。
- [請求項2] 前記強化素材は、ひも状、線状又は薄片状の微粒子であることを特徴とする請求項1に記載の複合強化素材。
- [請求項3] 前記微粒子はアスペクト比が5以上であることを特徴とする請求項2に記載の複合強化素材。
- [請求項4] 前記強化素材に対する前記黒鉛系炭素素材の重量比は、 $1/100$ 以上10未満であることを特徴とする請求項1又は2に記載の複合強化素材。
- [請求項5] 前記母材は、ポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の複合強化素材。
- [請求項6] 前記母材は、無機材料であることを特徴とする請求項1に記載の複合強化素材。
- [請求項7] 請求項1に記載の前記複合強化素材を用いたことを特徴とする、3D

プリントなどのための造形材料。