

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6437825号
(P6437825)

(45) 発行日 平成30年12月12日 (2018.12.12)

(24) 登録日 平成30年11月22日 (2018.11.22)

(51) Int.Cl.		F I			
CO1B	32/194	(2017.01)	CO1B	32/194	
HO1G	9/00	(2006.01)	HO1G	9/00	
HO1G	9/20	(2006.01)	HO1G	9/20	111D
			HO1G	9/20	115A

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2015-697 (P2015-697)	(73) 特許権者	504136568
(22) 出願日	平成27年1月6日 (2015.1.6)		国立大学法人広島大学
(65) 公開番号	特開2016-124762 (P2016-124762A)		広島県東広島市鏡山1丁目3番2号
(43) 公開日	平成28年7月11日 (2016.7.11)	(74) 代理人	110001427
審査請求日	平成29年12月1日 (2017.12.1)		特許業務法人前田特許事務所
特許法第30条第2項適用	平成26年11月8日に、	(72) 発明者	今榮 一郎
2014年日本化学会中国四国支部大会講演要旨集にて	発表		広島県東広島市鏡山一丁目4番1号 国立
		(72) 発明者	播磨 裕
			広島県東広島市鏡山一丁目4番1号 国立
			大学法人広島大学大学院工学研究院内
		審査官	廣野 知子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラフェン/シリカ複合体の製造方法およびその方法により製造されたグラフェン/シリカ複合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸化グラフェンを水に分散させた酸化グラフェン水分散液を作製する工程と、
前記酸化グラフェン水分散液とテトラエチルオルソシリケートのみを混合して攪拌を行い、ゾル-ゲル反応により、酸化グラフェン/シリカ複合体を作製する工程と、
前記酸化グラフェン/シリカ複合体を還元して、グラフェン/シリカ複合体を作製する工程と
を備えることを特徴とするグラフェン/シリカ複合体の製造方法。

【請求項2】

前記酸化グラフェン水分散液の濃度が、1~25mg/mLであることを特徴とする請求項1に記載のグラフェン/シリカ複合体の製造方法。

【請求項3】

前記攪拌を行う時間が、6~24時間であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のグラフェン/シリカ複合体の製造方法。

【請求項4】

前記還元は、不活性雰囲気中で行う熱還元であることを特徴とする請求項1~請求項3のいずれか1項に記載のグラフェン/シリカ複合体の製造方法。

【請求項5】

前記還元の温度が、200~1100であることを特徴とする請求項4に記載のグラフェン/シリカ複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、導電性材料として使用されるグラフェン/シリカ複合体の製造方法およびその方法により製造されたグラフェン/シリカ複合体に関する。

【背景技術】**【0002】**

グラフェンは、二次元平面内において、炭素原子が正六角形の頂点に格子状に並んだ、1原子の厚さを有するものである。このグラフェンは、優れた電気的特性を有することから、次世代の電子材料として注目を集めており、光学、センサ、医療等の様々な分野において研究開発が行われている。

10

【0003】

例えば、グラフェンと、ポリエチレンオキシドおよびポリプロピレンオキシドから構成される界面活性剤とを複合して作製したグラフェンシートが提案されている。そして、このグラフェンシートを、色素増感太陽電池の対電極材料として使用することにより、従来、用いられている白金電極と同レベルの変換効率を有する素子を作製することができると記載されている（例えば、非特許文献1参照）。

【先行技術文献】**【非特許文献】****【0004】**

【非特許文献1】 Joseph D.Roy-Mayhew, David J.Bozym, Christian Punckt, Ilhan A.Aksay, ACS Nano, 2010, VOL.4, NO,10, 6203-6211.

20

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

しかし、上記非特許文献1に記載のグラフェン複合体では、グラフェン複合体をフッ素ドープ酸化スズ（FTO）電極の表面に塗布したものを電極材料として用いるため、グラフェン複合体がFTO電極から剥離してしまう。従って、グラフェン複合膜とFTO電極との界面での電気的接触が失われて通電ができなくなり、結果として、太陽電池としても作動しなくなるという問題があった。

30

【0006】

また、上記非特許文献1に記載のグラフェン複合体を、例えば、有機薄膜太陽電池や電解コンデンサに使用した場合も、同様に、電極などの基板材料からの剥離の問題があるため、素子寿命の観点から新たな解決方法が求められていた。

【0007】

そこで、本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、特定の用途（例えば、導電性薄膜や色素増感太陽電池用の電極、有機薄膜太陽電池用の電荷収集層、電解コンデンサの電極等）において使用した場合、十分な電気伝導性を維持しつつ、電極等の基板材料に対して良好な機械的強度（密着性）を有するグラフェン/シリカ複合体の製造方法およびその方法により作製されたグラフェン/シリカ複合体を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】**【0008】**

上記目的を達成するために、本発明のグラフェン/シリカ複合体の製造方法は、酸化グラフェンを水に分散させた酸化グラフェン水分散液を作製する工程と、酸化グラフェン水分散液とテトラエチルオルソシリケートとを混合して攪拌を行い、ゾル-ゲル反応により、酸化グラフェン/シリカ複合体を作製する工程と、酸化グラフェン/シリカ複合体を還元して、グラフェン/シリカ複合体を作製する工程とを備えることを特徴とする。

【発明の効果】**【0009】**

本発明によれば、機械的強度に優れたグラフェン/シリカ複合体を提供することができ

50

る。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の実施形態に係るグラフェン/シリカ複合体の製造方法を説明するためのフローチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて詳細に説明する。尚、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではない。

【0012】

図1は、本発明の実施形態に係るグラフェン/シリカ複合体の製造方法を説明するためのフローチャートである。

【0013】

本発明のグラフェン/シリカ複合体は、酸化グラフェンを分散させた酸性水にテトラエチルオルソシリケート（以下、「TEOS」という。）を加え、ゾル-ゲル反応により、グラフェンとシリカの複合化を行うことにより製造される。

【0014】

<酸化グラフェン水分散液作製工程>

より具体的には、まず、グラファイトを酸化させて酸化グラファイトを作製する。グラファイトを酸化させる方法としては、公知の方法（例えば、Hummers法、Brodie法、Staudenmaier法）や、これら公知の方法を改良した方法を使用することができる。

【0015】

本実施形態においては、例えば、Hummers法を改良した方法を使用することができる。この方法は、まず、硫酸（ H_2SO_4 ）とペルオキシ二硫酸ジカリウム（ $K_2S_2O_8$ ）と五酸化リン（ P_2O_5 ）の混合溶液に、天然グラファイトを加え、所定時間、攪拌する。次に、この溶液を室温に戻した後、蒸留水で希釈し、所定時間、攪拌する。その後、濾過を行い、中性になるまで蒸留水で洗浄した後、所定時間、室温で乾燥させて、プレ酸化グラファイトを得る。次に、所定温度の条件下で、得られたプレ酸化グラファイトに硫酸と過マンガン酸カリウムを加えた後、所定温度で所定時間、攪拌する。次に、蒸留水を加えて、所定時間、攪拌した後、過酸化水素水を含む水溶液を加えて濾過を行い、塩酸水溶液で洗浄し、例えば、1週間、透析した後、水に分散させる。そして、作製した酸化グラフェン水分散液を水により希釈することにより、所定の濃度を有する酸化グラフェンの水分散液を作製する。

【0016】

<酸化グラフェン/シリカ複合体作製工程>

次に、作製した酸化グラフェン水分散液とTEOSを混合し、所定時間、攪拌する。そうすると、酸化グラフェン水分散液においては、酸と水が存在しているため、ゾル-ゲル反応が進行し、グラフェンとシリカの複合化が行われる。その後、得られた溶液をスライドガラス上にスピコート法により塗布して、ガラス上に薄膜を形成する。そして、この薄膜を所定温度でアニール処理して乾燥させることにより、酸化グラフェン/シリカ複合体を作製する。

【0017】

<グラフェン/シリカ複合体作製工程>

次に、作製した酸化グラフェン/シリカ複合体を、不活性雰囲気中（真空中、窒素雰囲気下、または希ガス雰囲気下）において、所定温度で熱還元することにより、本発明のグラフェン/シリカ複合体を作製する。なお、還元方法は、熱的な還元に限定されず、化学的な還元方法であっても、電気化学的な還元方法であってもよい。

【0018】

そして、本発明の製造方法により製造されたグラフェン/シリカ複合体は、機械的強度に優れているため、例えば、導電性薄膜や色素増感太陽電池用の電極、有機薄膜太陽電池

10

20

30

40

50

用の電荷収集層、電解コンデンサの電極等の用途に有用なグラフェン/シリカ複合体を得ることができる。

【0019】

また、安価かつ優れた耐熱性を有する酸化グラフェンからなるグラフェン/シリカ複合体を得ることができる。

【0020】

なお、グラフェン/シリカ複合体におけるグラフェンとシリカの組成比が、モル比でグラフェン：シリカ＝80：20～99：1の範囲であることが好ましい。これは、シリカの組成比が大きくなると、グラフェン/シリカ複合体の機械的強度が向上するため好ましいが、シリカの組成比があまり大きくなり過ぎると、相溶性の低下に起因して、グラフェンとシリカの分離が生じてしまい、グラフェン/シリカ複合体の品質（膜質）が低下するためである。即ち、グラフェンとシリカの組成比を、モル比でグラフェン：シリカ＝80：20～99：1の範囲に設定することにより、グラフェン/シリカ複合体の品質を低下させることなく、機械的強度を向上させることが可能になる。

10

【0021】

また、所望の組成比（即ち、上述のグラフェンとシリカの組成比）を有するグラフェン/シリカ複合体を作製するとの観点から、酸化グラフェンの水分散液の濃度は、1～25 mg/mLが好ましい。

【0022】

また、酸化グラフェン/シリカ複合体作製工程における攪拌時間は、6～24時間が好ましい、これは、攪拌時間が6時間未満の場合は、上述のゾル-ゲル反応が十分に進行しない場合があり、24時間よりも長い場合は、ゾル-ゲル反応が進行し過ぎてしまい、不溶化（固形分の析出化）が生じる場合があるためである。

20

【0023】

また、グラフェン/シリカ複合体において、高い電気伝導性を得るとの観点から、グラフェン/シリカ複合体作製工程における熱還元温度は、不活性雰囲気中（真空中、窒素雰囲気下、または希ガス雰囲気下）において、200～1100の範囲が好ましい。

【実施例】

【0024】

以下に、本発明を実施例に基づいて説明する。なお、本発明は、これらの実施例に限定されるものではなく、これらの実施例を本発明の趣旨に基づいて変形、変更することが可能であり、それらを本発明の範囲から除外するものではない。

30

【0025】

（実施例1）

（酸化グラフェン水分散液の作製）

硫酸（ H_2SO_4 ）1 mLとペルオキソ二硫酸ジカリウム（ $K_2S_2O_8$ ）100 mg、五酸化ニリン（ P_2O_5 ）100 mgを加えた80の溶液に、天然グラファイト粉末（SECカーボン社製、商品名：SNO-10）205 mgを加え、5時間攪拌した。

【0026】

次に、室温に戻した後、蒸留水200 mLで希釈し、12時間攪拌した。そして、濾過後、中性になるまで蒸留水で洗浄し、室温で12時間乾燥させ、プレ酸化グラファイトを得た。

40

【0027】

次に、得られたプレ酸化グラファイトに対して、硫酸（ H_2SO_4 ）8 mLと過マンガン酸カリウム（ K_2MnO_4 ）804 mgを20以下に保ちながら加えた後、35で2時間、攪拌した。

【0028】

次に、蒸留水10 mLを50以下に保ちながら加え、さらに2時間、攪拌した後、30%の過酸化水素水1 mLを含む水溶液40 mLを加えて濾過した。

【0029】

50

次に、1 : 10 の塩酸水溶液 (50 mL) で洗浄し、1 週間、透析した後、水に分散させて水分散液 (濃度は 25 mg / mL) を得た。そして、この水分散液 6 mL に対し、水 4 mL を加えて希釈することにより、15 mg / mL の濃度を有する酸化グラフェン水分散液を作製した。

【 0030 】

(酸化グラフェン / シリカ複合体の作製)

次に、作製した酸化グラフェン水分散液 947 μ L と TEOS 53 μ L とを混合して、12 時間、攪拌し、得られた溶液から 200 μ L を採取し、スライドガラス上に、1000 rpm の回転数で、30 秒間、スピンコートし、スライドガラス上に薄膜を形成した。そして、得られた薄膜を 100 $^{\circ}$ で、30 分間アニール処理して乾燥させることにより、酸化グラフェン / シリカ複合体を作製した。

10

【 0031 】

(グラフェン / シリカ複合体の作製)

次に、作製した酸化グラフェン / シリカ複合体を、真空中において、500 $^{\circ}$ で熱還元することにより、膜状のグラフェン / シリカ複合体を作製した。

【 0032 】

なお、X 線光電子分光法あるいは燃焼法による元素分析により、得られたグラフェン / シリカ複合体におけるグラフェンとシリカの組成比を確認したところ、モル比でグラフェン : シリカ = 80 : 20 であった。

【 0033 】

(機械的強度の評価)

次に、JISK 5600 - 5 - 4 に準拠して、引っかかり硬度試験 (鉛筆法) により、得られたグラフェン / シリカ複合体の機械的強度を評価した。より具体的には、荷重が 750 g の試験機に、水平面から 45 $^{\circ}$ の角度で設置した硬さの異なる鉛筆 (6H ~ 6B) により、グラフェン / シリカ複合体の表面を引っかかり、膜に対するダメージの度合いを評価した。

20

【 0034 】

なお、塗膜材が除去された引っかかり傷が生じた場合を「凝集破壊」とし、破壊されていないが元にもどらない窪みが生じた場合を「塑性変形」とした。また、これらの「凝集破壊」、及び「塑性変形」を生じなかった場合を「損傷無し」として評価した。以上の結果を、表 1 に示す。

30

【 0035 】

(電気伝導度の評価)

また、得られたグラフェン / シリカ複合体をスライドガラス (25 mm x 25 mm) 上に塗布したものを用意し、25 $^{\circ}$ の温度で、抵抗率計 (三菱化学アナリティック社製、商品名 : ロレスタ GP MCP - T610 型、プローブ : QPP) を使用した四端針法により、グラフェン / シリカ複合体のシート抵抗を測定した。

【 0036 】

そして、レーザー顕微鏡 (Keyence 社製、商品名 : VK - 9700) を使用して、グラフェン / シリカ複合体の膜厚を測定し、測定したシート抵抗と膜厚により、グラフェン / シリカ複合体の電気伝導度を算出した。以上の結果を表 2 に示す。

40

【 0037 】

(実施例 2)

まず、実施例 1 と同様にして、酸化グラフェン水分散液を作製した。次に、酸化グラフェン水分散液の量を 960 μ L に変更するとともに、TEOS の量を 40 μ L に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、酸化グラフェン / シリカ複合体を作製した。そして、実施例 1 と同様にして、グラフェン / シリカ複合体を作製するとともに、機械的強度の評価、及び電気伝導度の評価を行った。以上の結果を表 1、表 2 に示す。

【 0038 】

なお、実施例 1 と同様の方法により、得られたグラフェン / シリカ複合体におけるグラ

50

フェンとシリカの組成比を確認したところ、モル比でグラフェン：シリカ = 85 : 15 であった。

【0039】

(実施例3)

まず、実施例1と同様にして、酸化グラフェン水分散液を作製した。次に、酸化グラフェン水分散液の量を973 μ Lに変更するとともに、TEOSの量を27 μ Lに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、酸化グラフェン/シリカ複合体を作製した。そして、実施例1と同様にして、グラフェン/シリカ複合体を作製するとともに、機械的強度の評価、及び電気伝導度の評価を行った。以上の結果を表1、表2に示す。

【0040】

なお、実施例1と同様の方法により、得られたグラフェン/シリカ複合体におけるグラフェンとシリカの組成比を確認したところ、モル比でグラフェン：シリカ = 90 : 10 であった。

【0041】

(実施例4)

まず、実施例1と同様にして、酸化グラフェン水分散液を作製した。次に、酸化グラフェン水分散液の量を986 μ Lに変更するとともに、TEOSの量を14 μ Lに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、酸化グラフェン/シリカ複合体を作製した。そして、実施例1と同様にして、グラフェン/シリカ複合体を作製するとともに、機械的強度の評価、及び電気伝導度の評価を行った。以上の結果を表1、表2に示す。

【0042】

なお、実施例1と同様の方法により、得られたグラフェン/シリカ複合体におけるグラフェンとシリカの組成比を確認したところ、モル比でグラフェン：シリカ = 95 : 5 であった。

【0043】

(比較例1)

まず、実施例1と同様にして、酸化グラフェン水分散液を作製した。次に、作製した酸化グラフェン水分散液200 μ Lを採取し、スライドガラス上に、1000 rpmの回転数で、30秒間、スピコートし、スライドガラス上に薄膜を形成した。そして、得られた薄膜を100 $^{\circ}$ Cで、30分間アニール処理して乾燥させることにより、酸化グラフェン

【0044】

次に、実施例1と同様にして、作製したグラフェンの機械的強度の評価を行った。以上の結果を表1、表2に示す。

【0045】

10

20

30

【表 1】

鉛筆硬度	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
	グラフェン:シリカ組成比(モル比)				
	80:20	85:15	90:10	95:5	100:0
6H	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊
5H	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊
4H	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊
3H	塑性変形	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊
2H	塑性変形	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊
H	塑性変形	塑性変形	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊
F	損傷無し	塑性変形	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊
HB	損傷無し	塑性変形	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊
B	損傷無し	損傷無し	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊
2B	損傷無し	損傷無し	塑性変形	凝集破壊	凝集破壊
3B	損傷無し	損傷無し	損傷無し	凝集破壊	凝集破壊
4B	損傷無し	損傷無し	損傷無し	凝集破壊	凝集破壊
5B	損傷無し	損傷無し	損傷無し	塑性変形	凝集破壊
6B	損傷無し	損傷無し	損傷無し	損傷無し	凝集破壊

10

20

【 0 0 4 6 】

【表 2】

	グラフェン:シリカ比	シート抵抗[Ω/\square]	電気伝導度[S/cm]
実施例1	80:20	7.9×10^5	8.1×10^{-2}
実施例2	85:15	1.2×10^5	9.4×10^{-1}
実施例3	90:10	3.6×10^4	4.0×10^0
実施例4	95:5	1.1×10^4	1.7×10^1

30

【 0 0 4 7 】

表 1 に示すように、実施例 1 ~ 4 におけるグラフェン/シリカ複合体においては、比較例 1 におけるグラフェンに比し、機械的強度に優れていることが判る。特に、シリカの組成比が大きくなると、機械的強度が向上することが判る。

【 0 0 4 8 】

また、表 2 に示すように、実施例 1 ~ 4 におけるグラフェン/シリカ複合体においては、シリカのモル比が増加すると、電気伝導度は幾分低下するが、例えば、色素増感太陽電池や有機薄膜太陽電池、電解コンデンサの用途（一般に、 $0.1 \sim 10 \text{ S/cm}$ 程度の電気伝導度が必要）において、実施例 1（グラフェン：シリカ = 80：20）の組成比であっても、十分に高い電気伝導度を示していることが判る。

40

【 0 0 4 9 】

従って、グラフェンとシリカの組成比を、グラフェン：シリカ = 80：20 ~ 95：5 の範囲に設定することにより、グラフェン/シリカ複合体の電気伝導度を低下させることなく、機械的強度を向上させることが可能になることが判る。

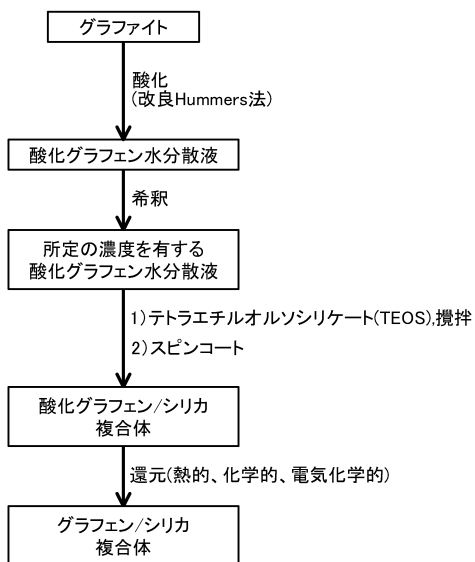
【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 0 】

50

本発明の活用例としては、導電性材料として使用されるグラフェン/シリカ複合体の製造方法およびその方法により製造されたグラフェン/シリカ複合体が挙げられる。

【図1】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2012/128114(WO, A1)

特表2011-500488(JP, A)

特開2014-193812(JP, A)

特表2009-511415(JP, A)

特開2013-028526(JP, A)

特開2014-136653(JP, A)

特開2000-203818(JP, A)

特開2011-105569(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 32/00-32/991

H01G 9/00、9/07-9/18

H01G 9/20、9/21-9/28

B01J 21/00-38/74

C01B 33/00-33/193

JSTPlus(JDreamIII)

JST7580(JDreamIII)

JSTChina(JDreamIII)