

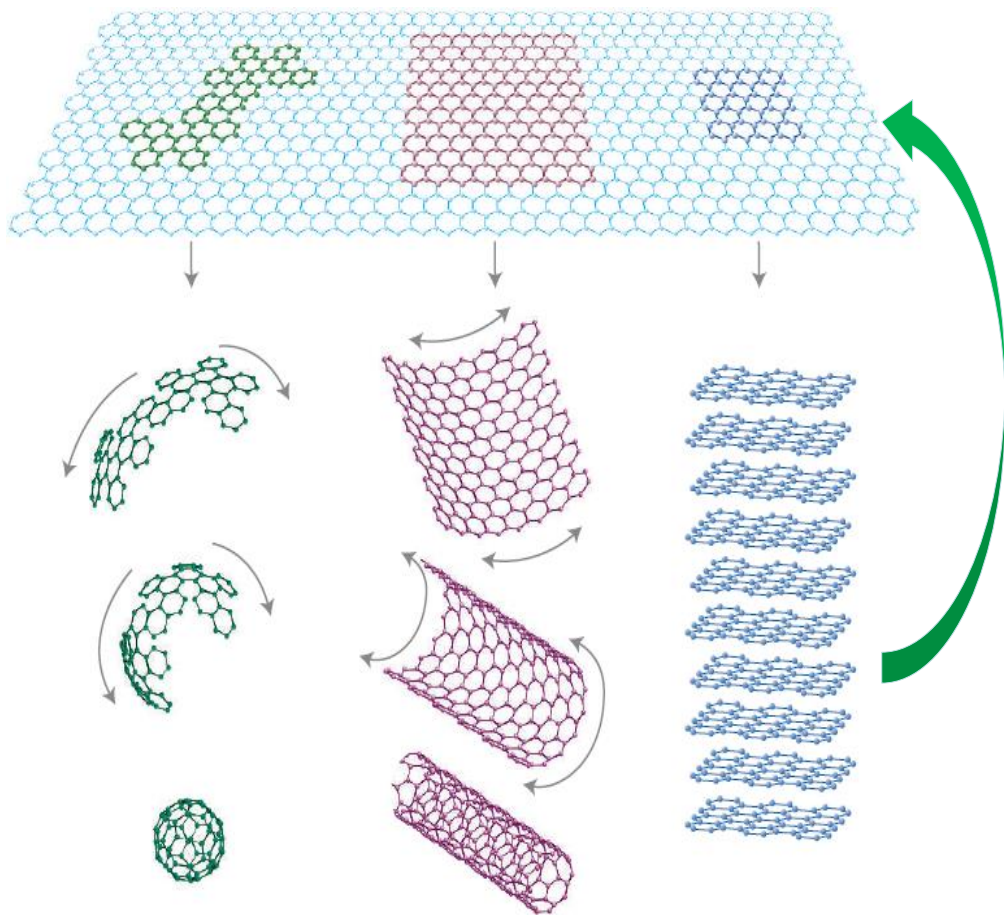
資源量の豊富な黒鉛から高品質な還元型酸化グラフェンを量産化する技術の開発

研究者：静岡大学 大学院工学研究科
准教授 孔 昌 一

説明者：孔 昌 一

グラフェン

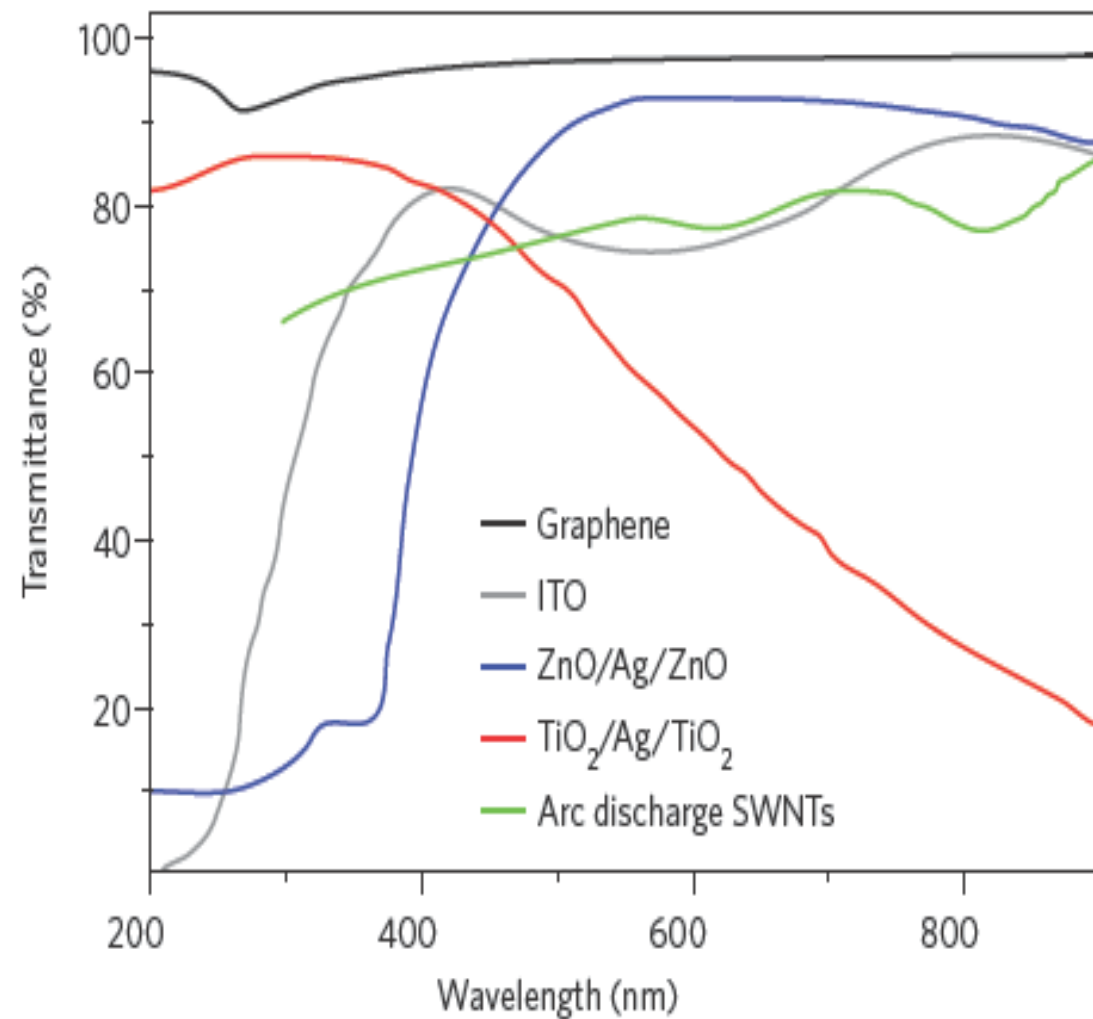
sp²結合した炭素シート



フラーレン

ナノチューブ

黒鉛



A. K. Geim and K. S. Novoselov, Nature Mat. 6, 183–191, 2007

F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, A. C. Ferrari, Nature Photonics, 4, 611–622, 2010

ITO代替透明電極へのグラフェン応用

■インジウム鉱物

- ✓ 資源が限られ（供給：多国からの輸入が急増，日本でも産出）
- ✓ リサイクル増（スパッターターゲットの回収本格）
一次資源量より多い
- ✓ 需要増加

■ITOの欠点

- ✓ フレキシブル・耐温性・耐久性



太陽電池



無人航空機



大型ディスプレイ ^{NASAより}

グラフェン

原子1個分の厚さの炭素シートで、六角形格子形状・ sp^2 混成軌道・ (π) 電子が自由電子の振舞い

主な特性

高い熱伝導性

高い光透過性

高い電気伝導性

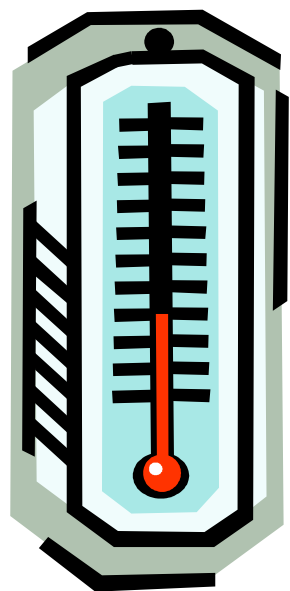
柔軟で曲げ易い

優れた機械強度

創製に関する問題点

- 高温
- 金属触媒
- 転写
- 膜厚制御が難しい
- 大面積創製が難しい
- 有毒な還元剤

目的



低環境負荷処理プロセスの確立・
低温化の実現



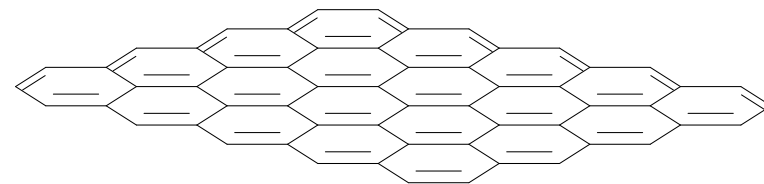
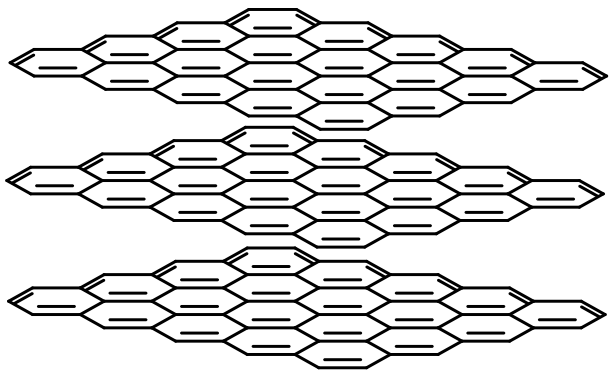
無毒・低毒性
還元剤・添加剤
を用いる

資源量の豊富な黒鉛から環境に優しい高品質な
グラフェンの量産技術の開発

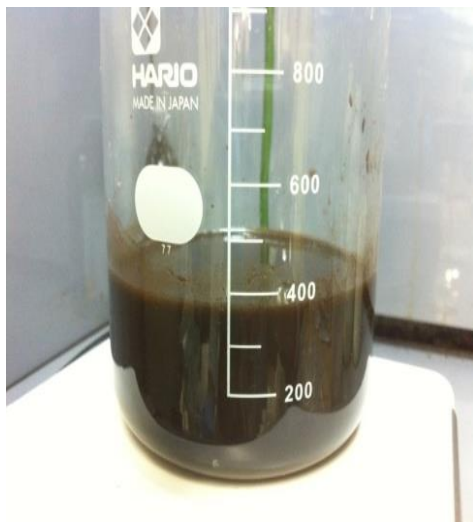
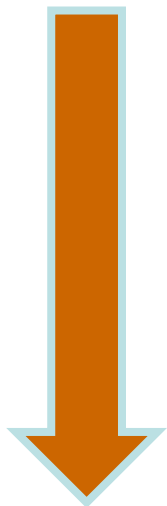


透明電極材料を始め、幅広い分野へ応用

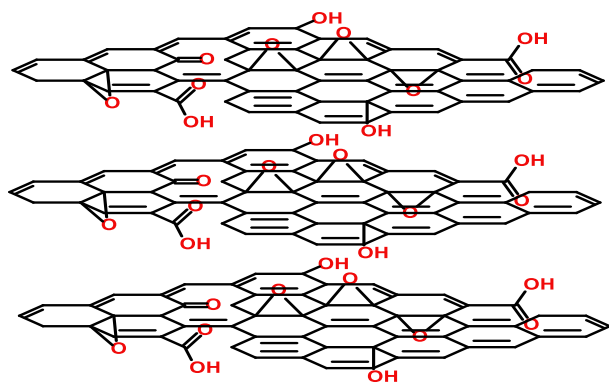
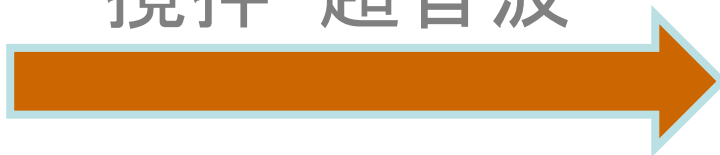
グラフェン創製法（トップダウン）



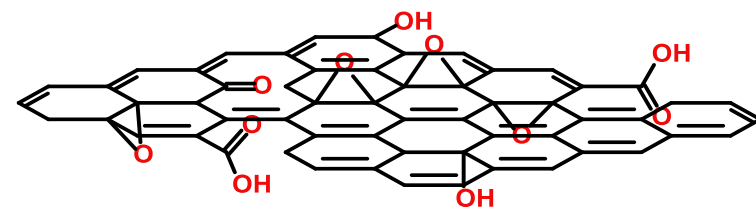
酸化



撈拌・超音波



化学的還元
熱還元



グラフェン創製法(トップダウン)

•GO(酸化グラフェン)



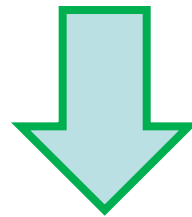
•rGO(還元型GO)



•グラフェン

問題点

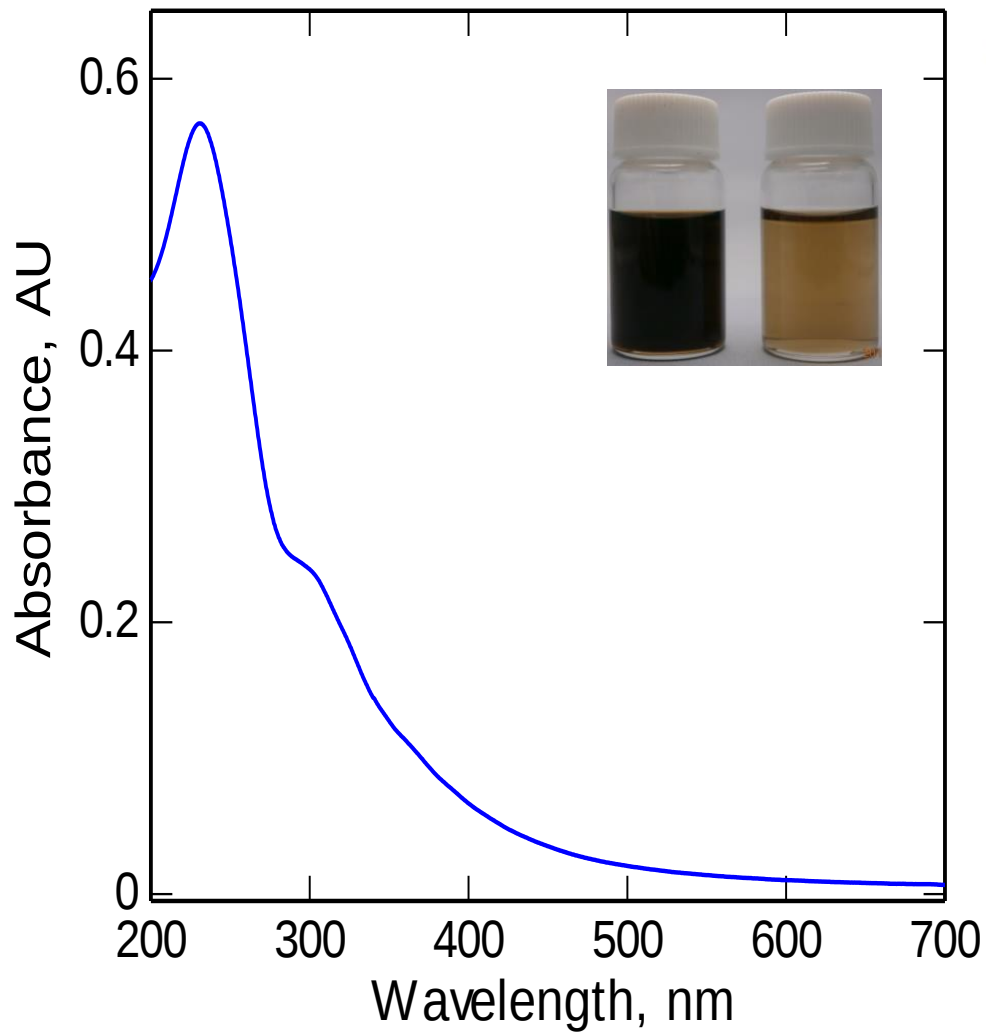
- 高温(1000°C以上)
- 有毒な還元剤
- 薬品の残留による製品の性能低下
 - ✓ 薬品除去
 - ・廃液処理



求められる

環境に優しくかつ低温処理技術の開発

基板上製膜



スプレー法

不活性ガス
(二酸化炭素)

スプレーガン

GO水溶液

15~25cm

ガラス

ヒーター

スピコート法

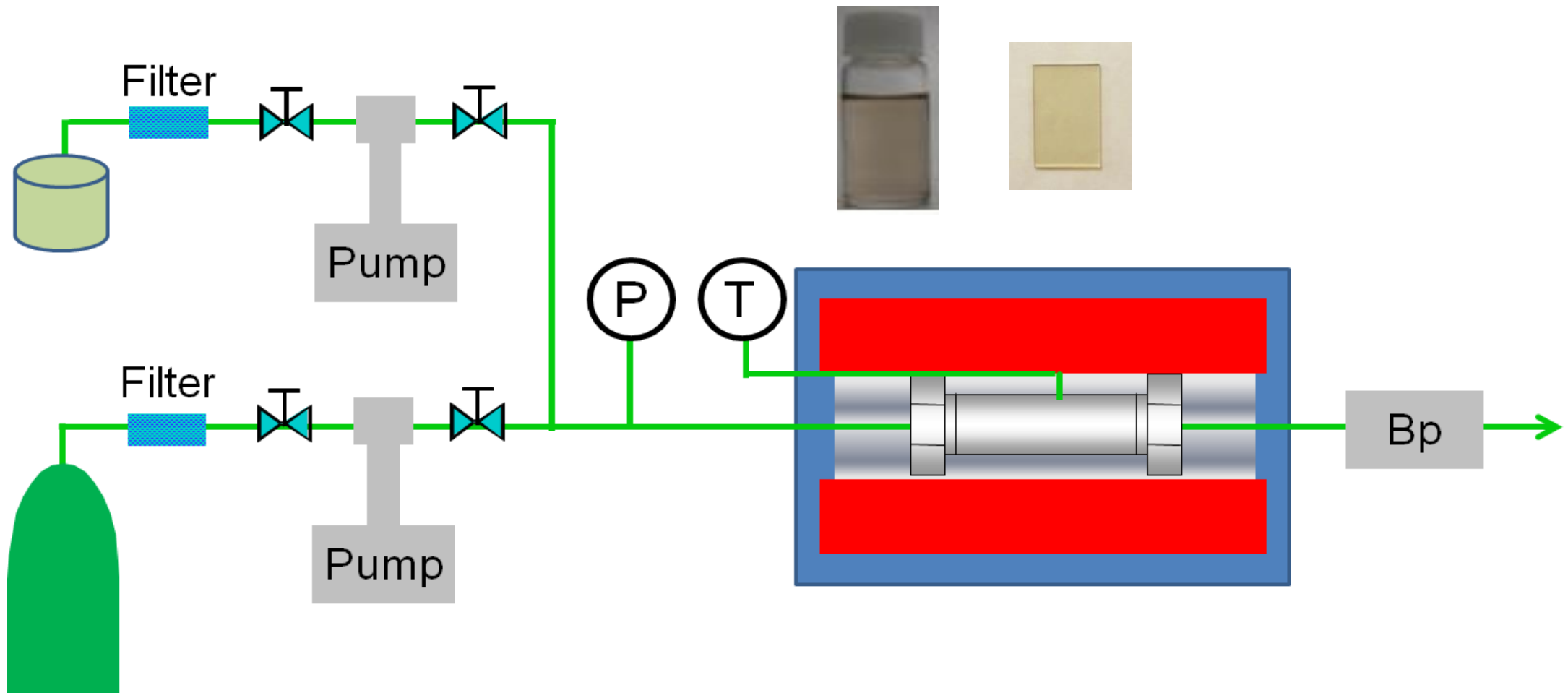


回転

遠心力に
より製膜

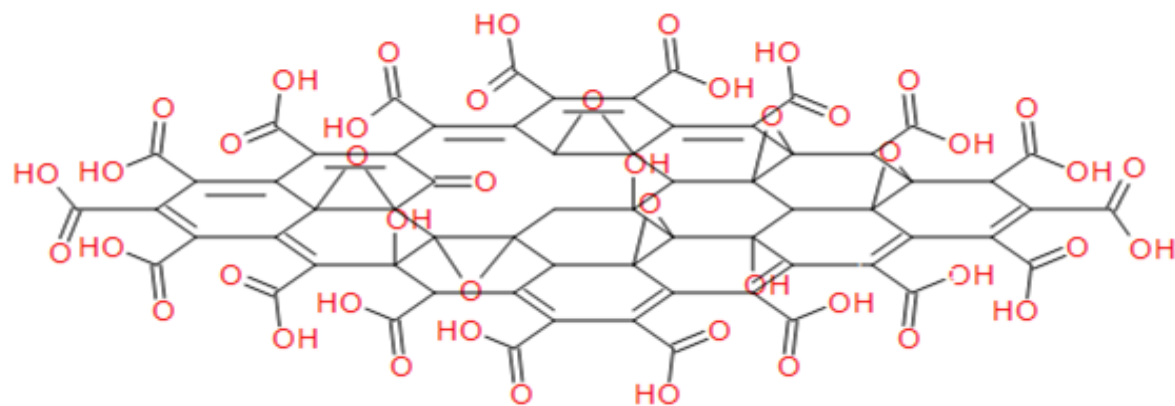


高温高压還元装置

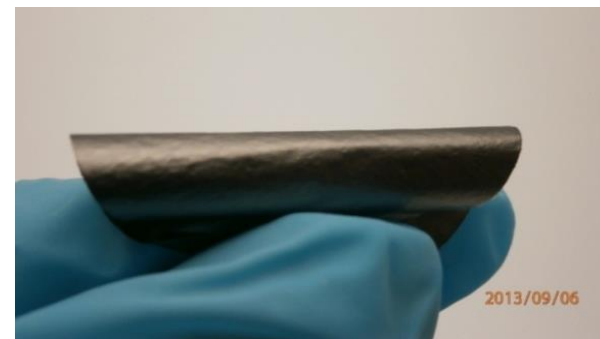
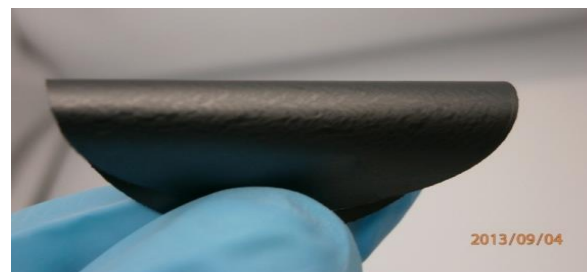
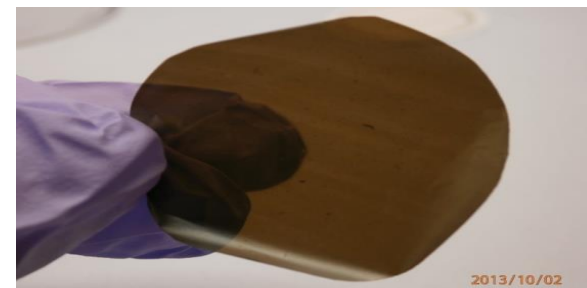
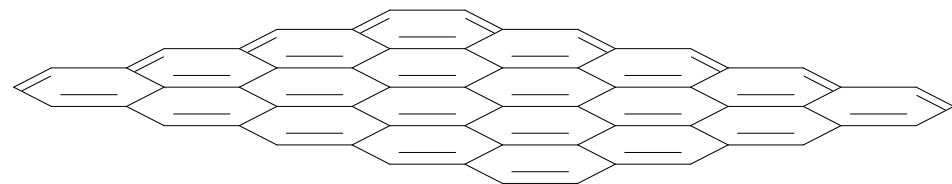
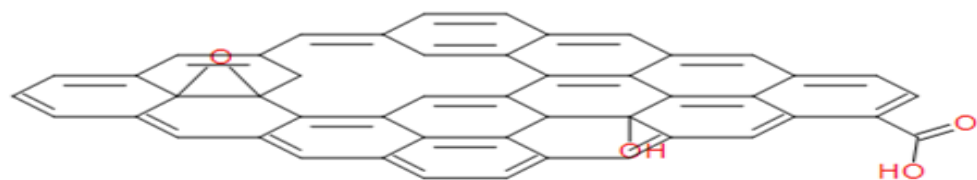


還元処理

GO



rGO



酸素官能基の脱離で π 電子共役系が復元、導電性が向上

エタノールの処理温度・時間の影響

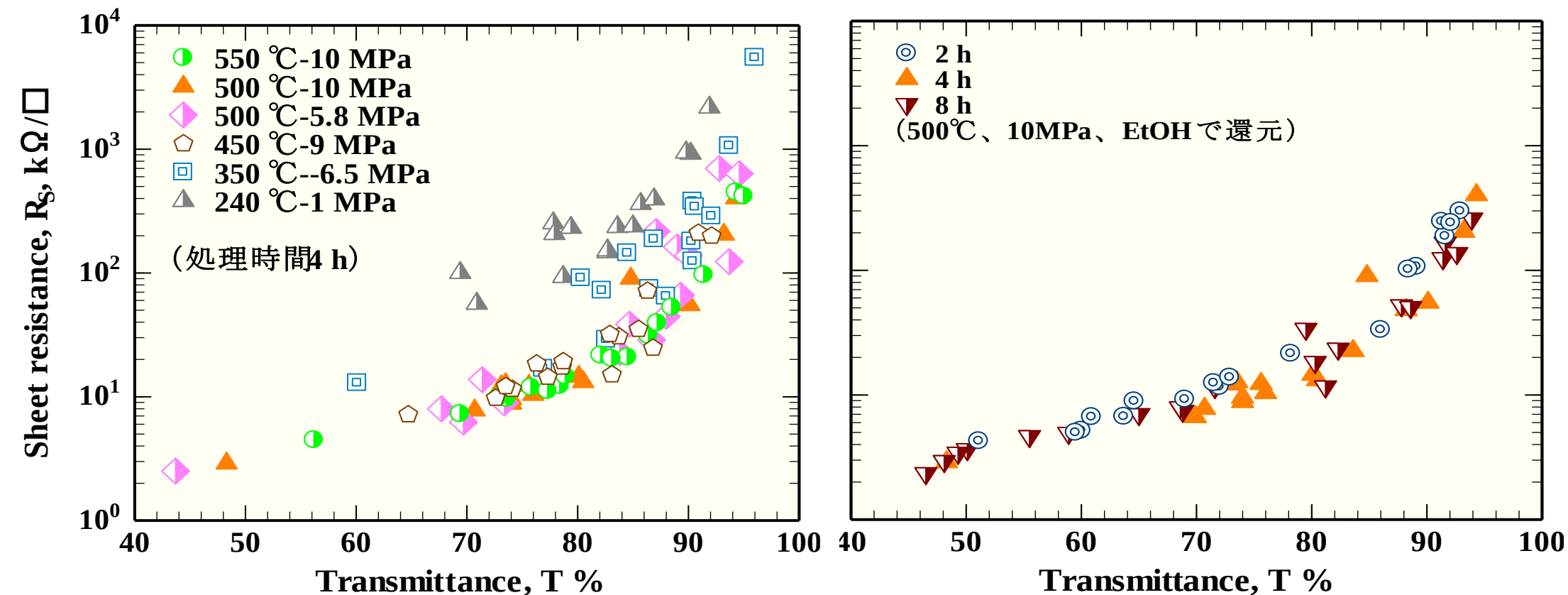
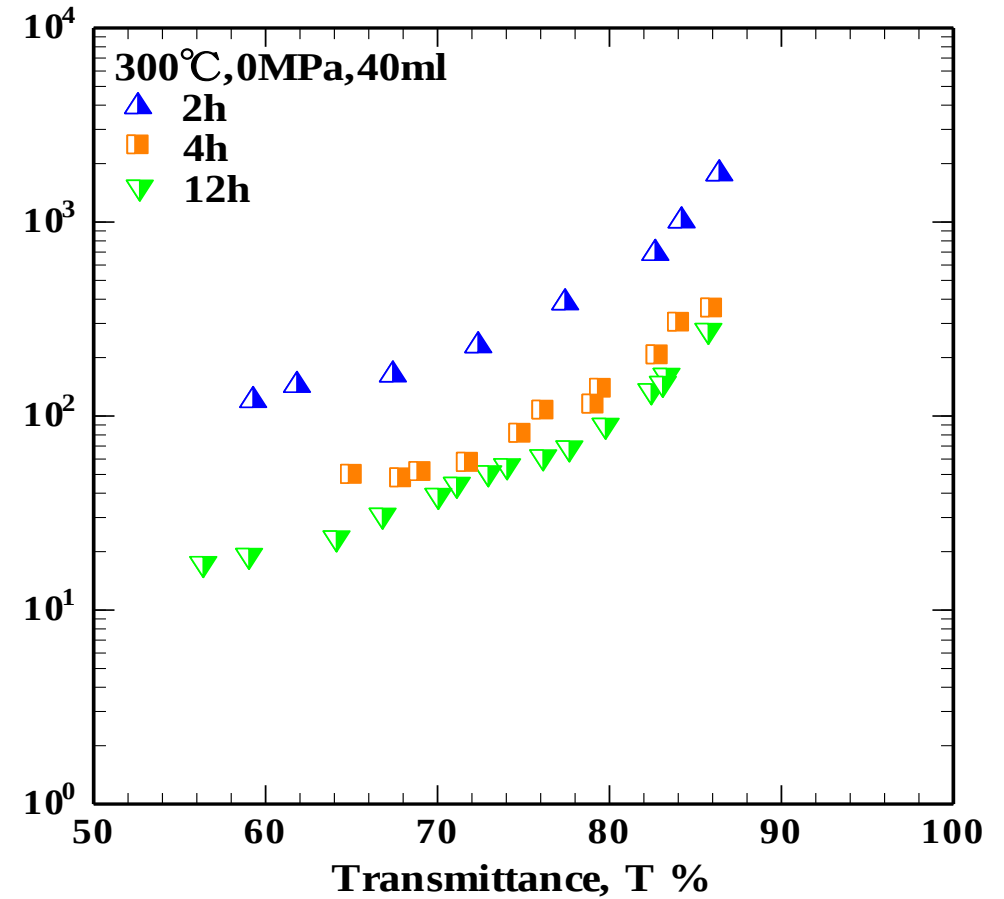
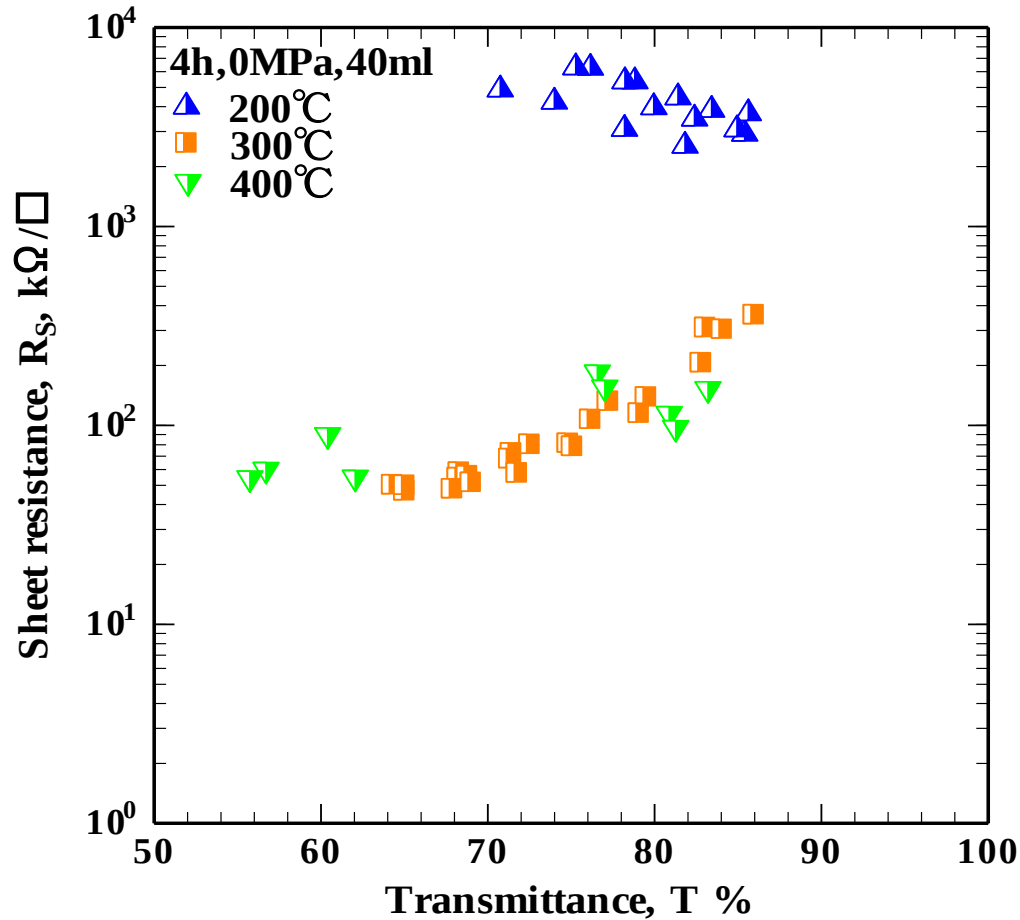


図1.透過率vsシート抵抗(a)処理温度の影響(b)処理時間の影響

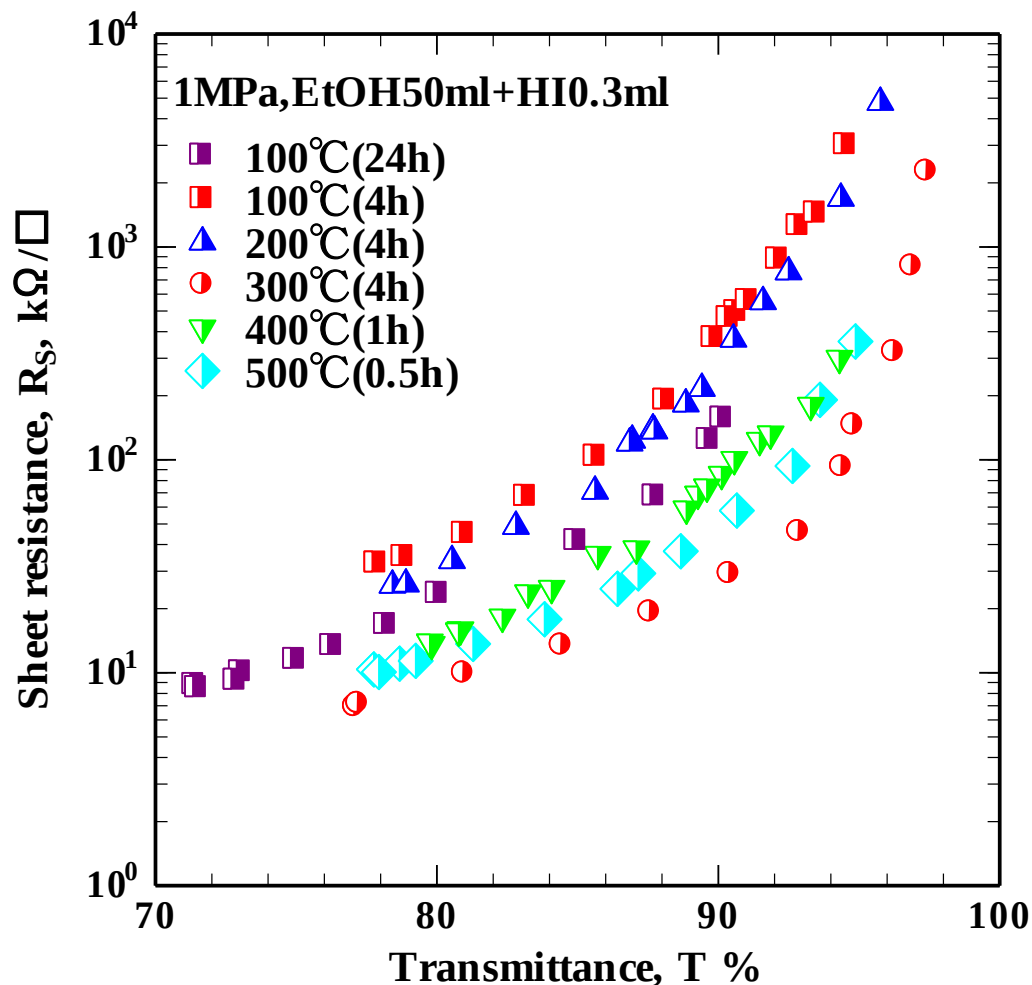
⇒高温高圧の方がシート抵抗の値が小さく、ばらつきも減った

⇒2 h～8 hの間では、シート抵抗の値に大きな変化がない

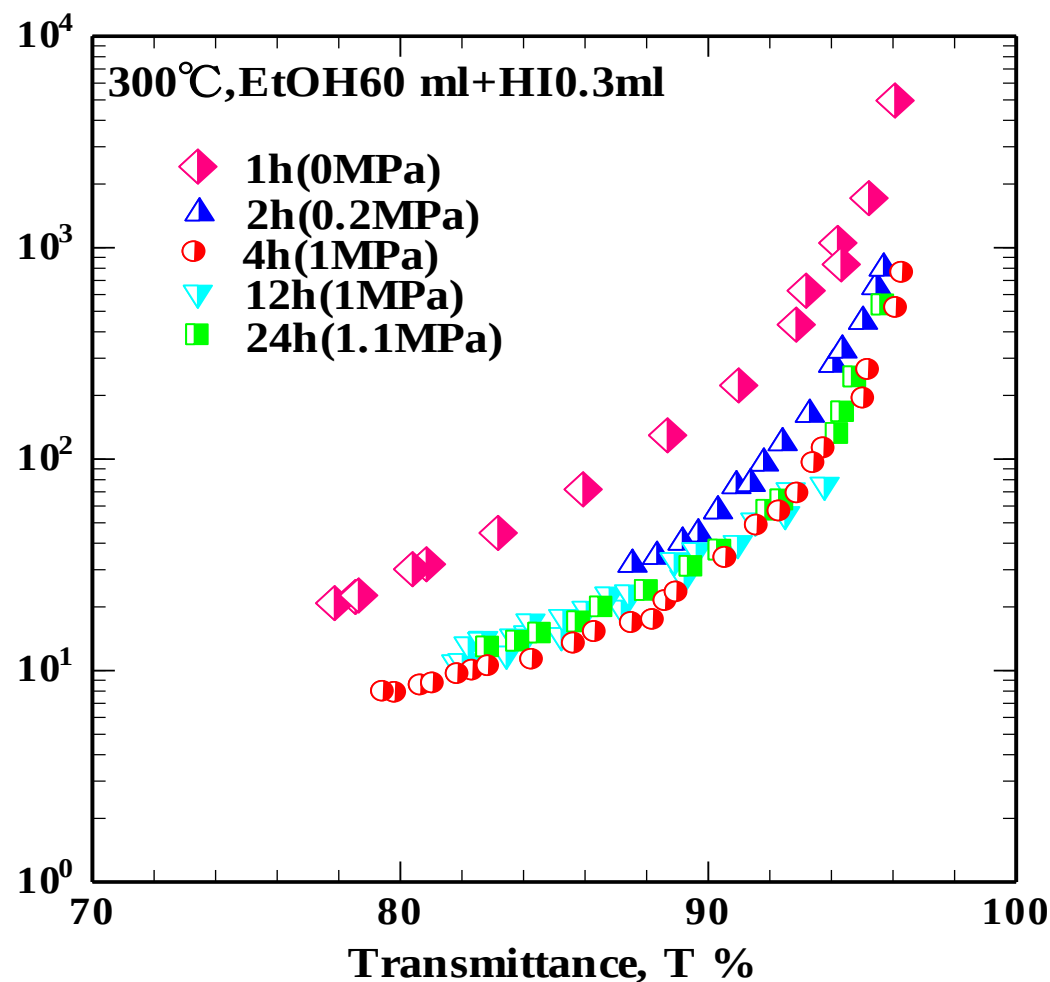
ベンジルアルコールの処理温度・時間の影響



HI添加の影響

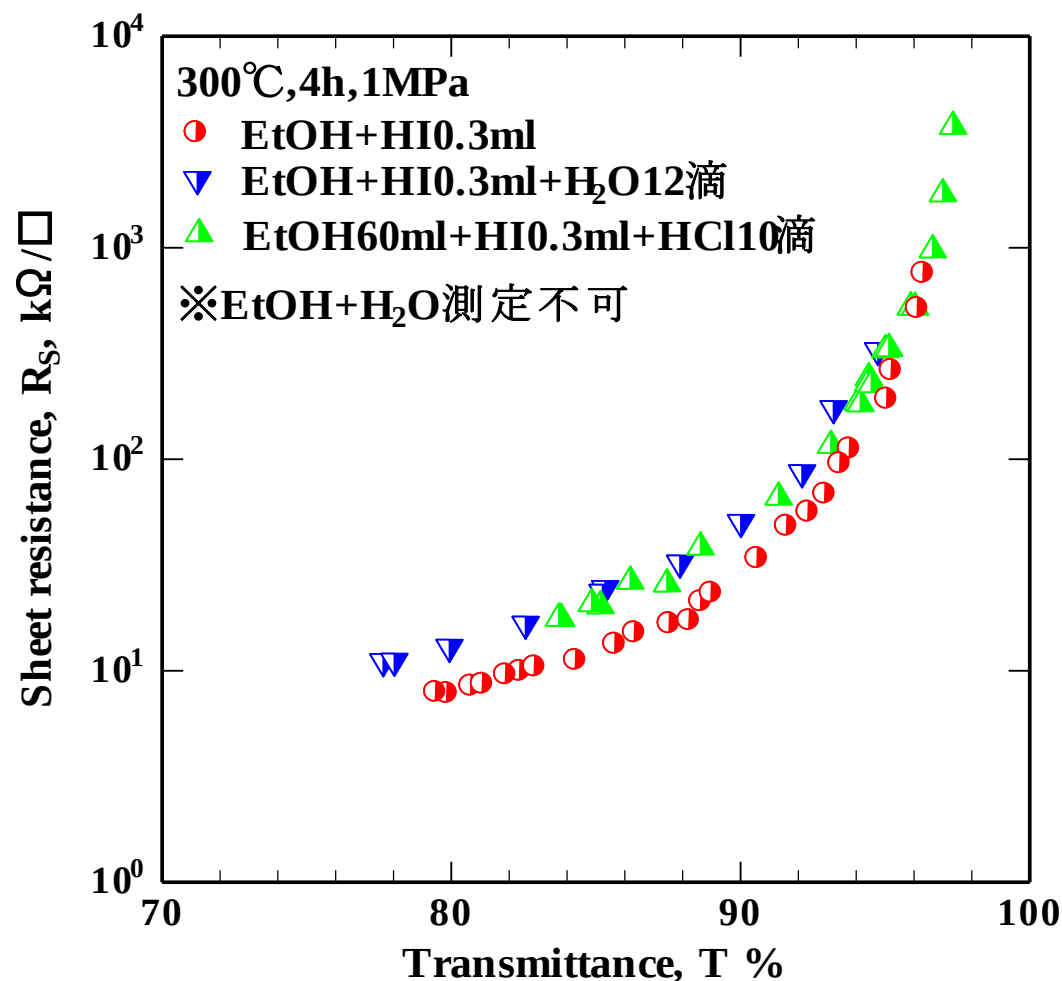
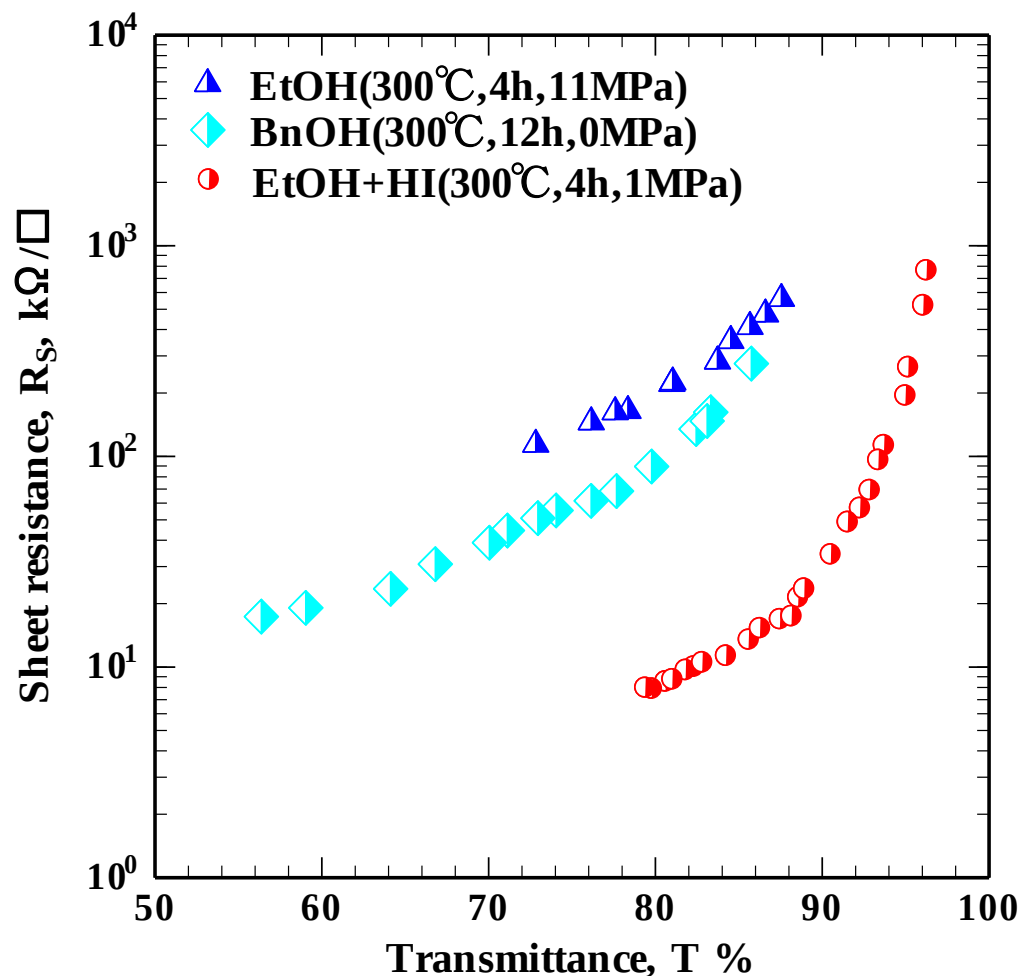


温度が高いほど時間が短く
低いほど長い時間が必要



処理時間が1hの場合は、還元が
不十分で、シート抵抗が大きい

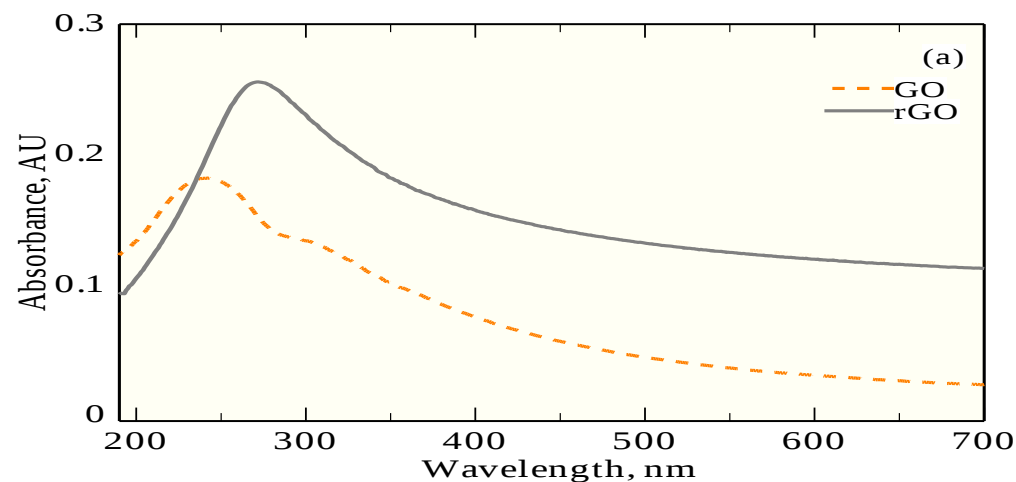
HI添加の影響



⇒ヨウ化水素を少量添加することでシート抵抗が向上

UV吸収

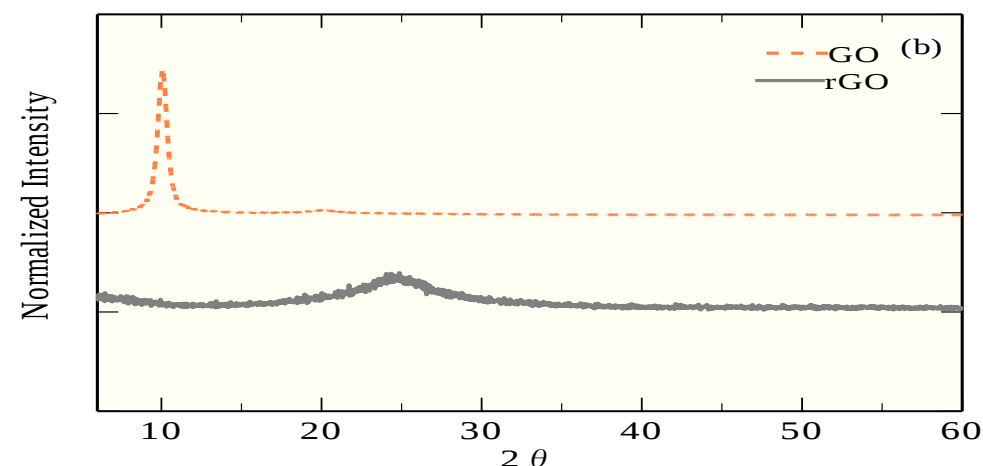
⇒240nmから270nmにシフト



XRD

⇒層間距離

GO: 8.73 Å、 rGO: 3.62 Å

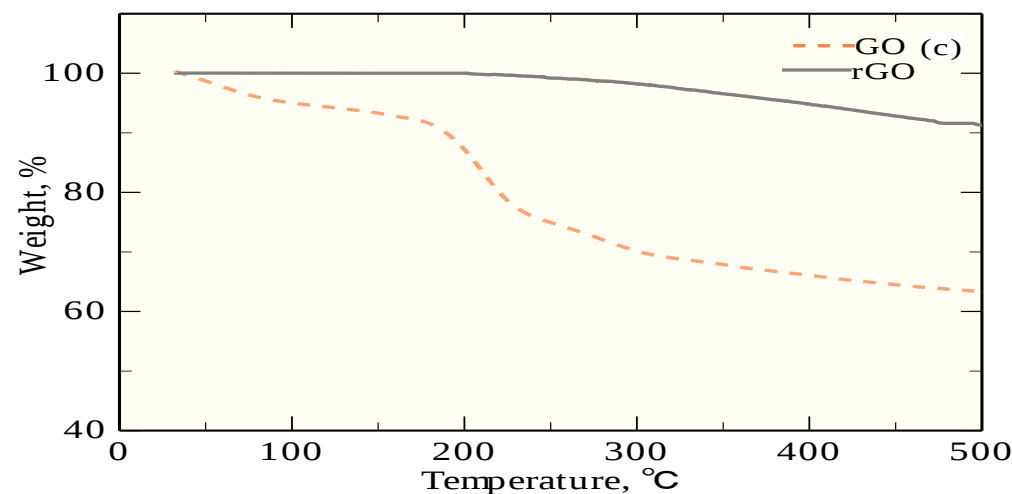


TGA

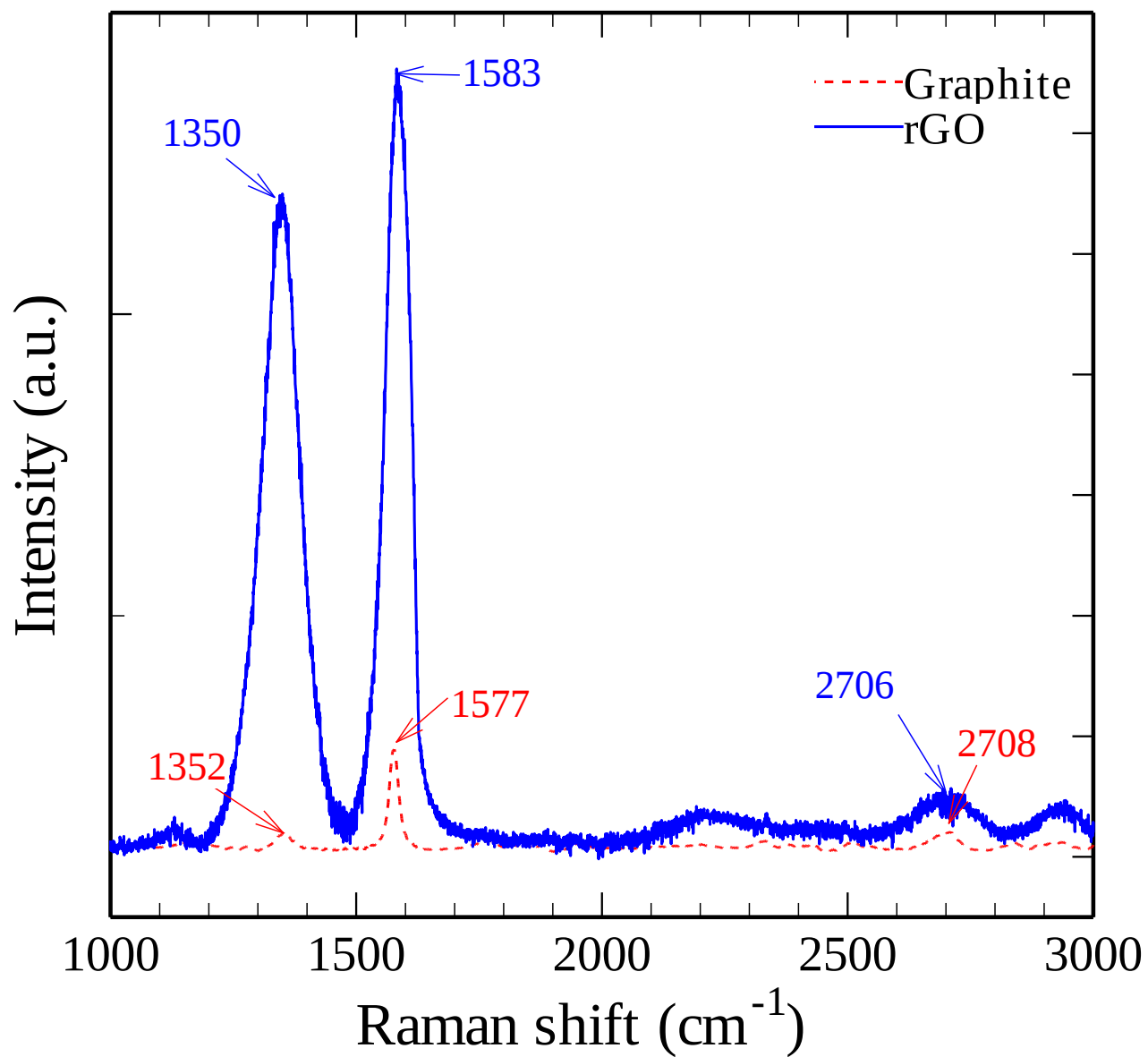
⇒500°Cまでの質量変化

rGO: 約10%減少

GO: 約37%減少



ラマン分光



従来技術とその問題点

既に実用化されているものには、強還元剤や高温加熱の還元手法等があるが、

- 高温(1000℃近い)、大量の有毒還元剤

- 薬品残留(製品性能が低下)、大量廃液処理

等の問題で、量産に利用までには至っていない。

新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来の高温・大量還元剤（有毒）を用いる点の改良に成功した。
- 1000℃に耐える石英基板の使用に限られていたが、300℃まで低温化ができたため、ガラス基板まで使用可能となった。
- 本技術では、低温・少量還元剤を用いることができるため、環境に優しくかつ低コスト量産化の実現が期待される。

想定される用途

金属応用

透明電極、タッチパネル、配線材料

エネルギー応用

リチウムイオン電池、キャパシター、太陽電池

グラフェン
(二次元材料)

機械・熱的応用

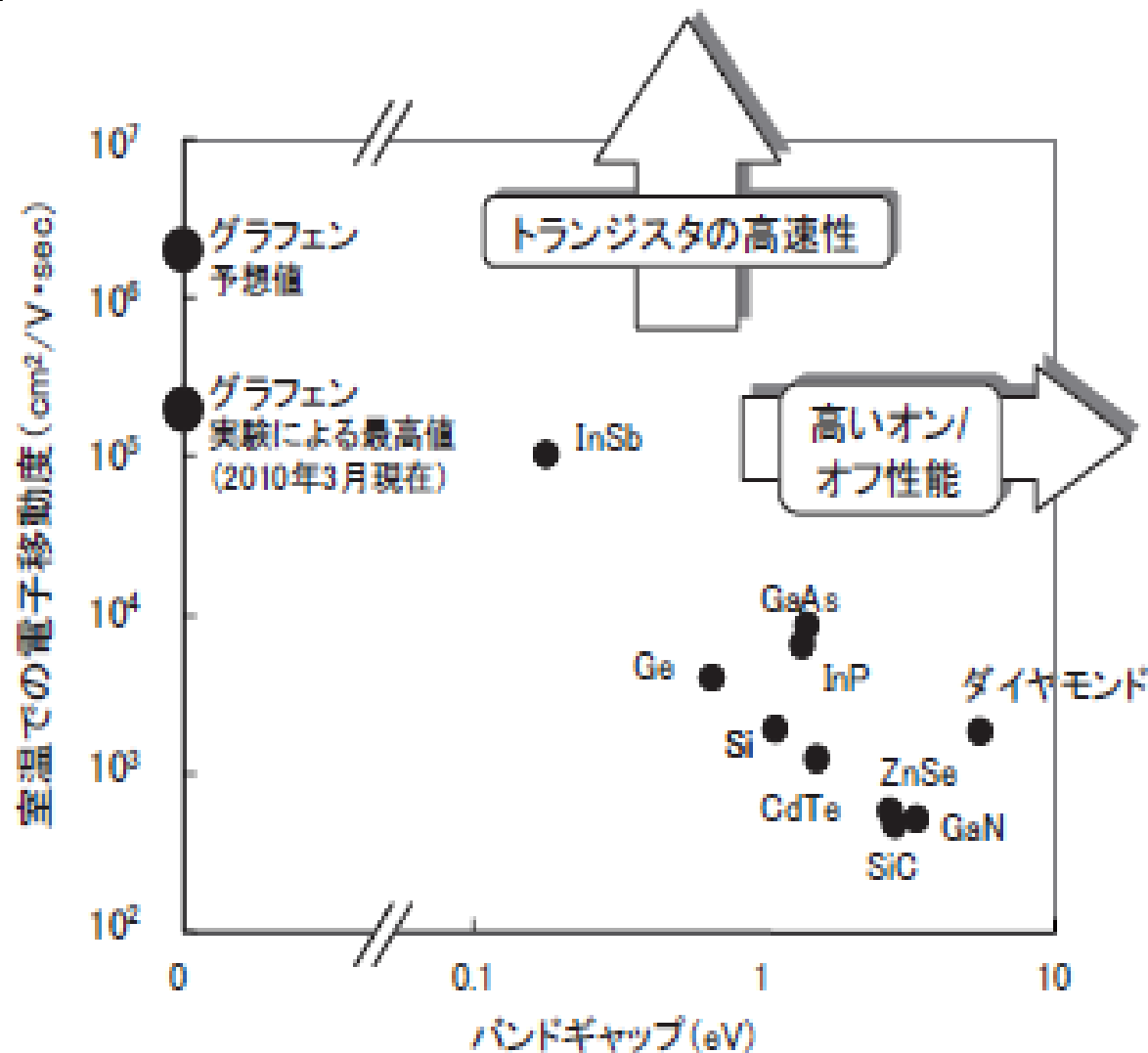
複合材料、MEMS、熱伝導材料

半導体応用

トランジスタ、化学/バイオセンサー、スピン輸送

実用化に向けた課題

- $T=80\%$ 、 $8.3\text{k}\Omega/\square$ まで達成、更なる性能向上期待できるが、耐久性に知見はない。
- 今後、導電性能向上させ、電気デバイスに適用していく場合の条件設定を行っていく。
- 高速トランジスタとしての実用には、更なる高品質化・バンドギャップを広げる技術の確立する必要。



企業/研究機関への期待

- 未解決の還元メカニズム解明は有機化学及び材料分野の融合研究により克服。
- 透明電極に関する研究開発技術を持つ、企業/研究機関との共同研究を希望。
- また、耐高電流密度の配線、太陽電池、キャパシター、電気デバイス、センサー、放熱材料、ガスバリア、水素貯蔵等への応用を目指す企業、環境・エネルギー分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

- ・ 発明の名称
： グラフェン膜の製造方法、並びにグラフェン膜及びこれを用いた積層体（未公開）
- ・ 出願番号： 特願2014-186752
- ・ 発明者： 孔 昌一
- ・ 出願人： 国立大学法人 静岡大学

◎共同研究および関連する特許については、
静岡大学イノベーション社会連携推進機構にお問い合わせください。

TEL :053-478-1702

Email : sangakucd@cjr.shizuoka.ac.jp



国立大学法人
静岡大学