

新たな機能を持つ材料やデバイスを生み出すグラフェン分散液の製造方法

宇都宮大学 大学院工学研究科
物質環境化学専攻

准教授 佐藤 正秀

2019年6月27日

www.ifs.tohoku.ac.jp/mht/crest/

ニュース ▾ アップル ▾ google オフィス版Yah...Nトップページ 図書館 Journal Impac... | 2011 | 2010 JOURNAL IMP...ACTOR LIST 英和辞典・和英辞...Weblio辞書 Yahoo! JAPAN Active! mail 2003 >>

JST CREST
研究領域「ナノスケール・サーマルマネジメント基盤技術の創出」(研究総括：丸山茂夫)
分子界面修飾とナノ熱界面材料による固体接合界面熱抵抗低減

ホーム Home | プロジェクト概要 About Us | **メンバー Members** | 研究内容 Research | 研究成果 Achievement | イベント・広報 Event/Publication | 連絡先 Contact | JST CREST

メンバー一覧

- 小原 拓
- 菊川 豪太
- 佐藤 正秀
- 八木 貴志
- 元祐 昌廣
- 市野 良一
- 長野 方皇
- 森 邦夫

本プロジェクトについて

About Project

電力変換に不可欠なパワーモジュールなど電子機器では、発生した大量の熱の除去や有効利用のため、半導体素子からモジュール外への熱の流れが重要ですが、多数の微細な積層間でこれが阻害される界面熱抵抗が大きな問題となっています。本研究は、層間への機能分子の付加（分子界面修飾）やナノ物質（熱界面材料）の適用などの方法により、強固な熱的接続を形成し、総合的に界面熱抵抗を低減するナノスケールの理論と技術を確立します。

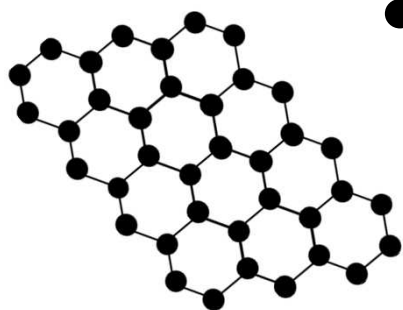
更新情報・お知らせ

What's New

"www.ifs.tohoku.ac.jp/mht/crest/members/index.html"を新規タブで開く

グラフェンと酸化グラフェン

グラフェン



● 炭素

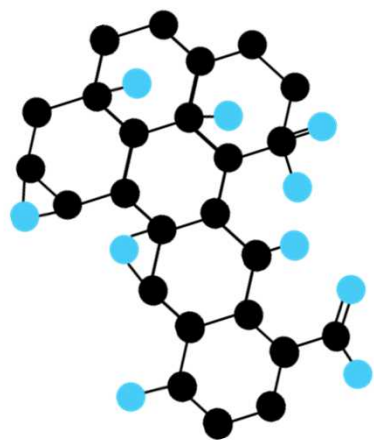
利点

- 高い熱伝導率
- 高い電気伝導率
 - C-C sp^2 結合に由来

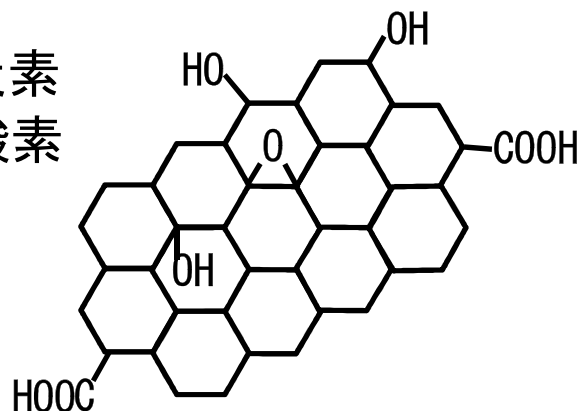
欠点

- 媒体・溶媒に均一分散困難

酸化グラフェン(GO)



● 炭素
● 酸素



利点

- 幅広い媒体・溶媒に均一分散可能

欠点

- 含酸素官能基の存在 (sp^2 結合に多数の欠陥発生)
 - 熱伝導性
 - 電気伝導性が劣化

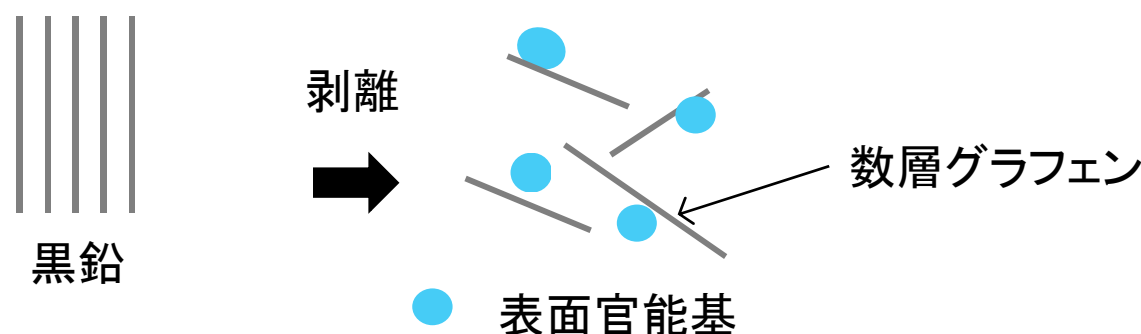
それぞれ、単層・多層(数層)がある

グラフェン・酸化グラフェンの製造方法

• 気相法

- 炭素を含む分子(メタンなど)を高真空・高温下で触媒(銅など)上で炭素化してグラフェンシートを作成する
- 単層、結晶性の高い(欠陥の少ない)グラフェン製造法
- コスト高い

• 剥離法

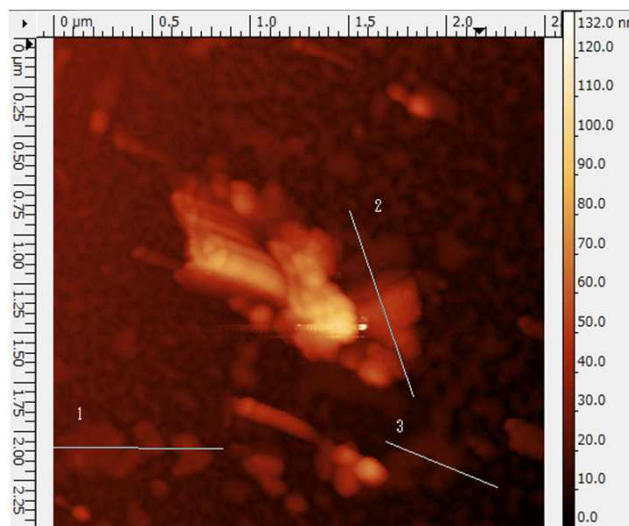


- 化学的、機械的方法、あるいは両方を使ってで黒鉛(グラファイト)を剥離
- 剥離過程で各種官能基が表面に導入される場合が多い
- 低コスト
- 多層(数層)、結晶性が低い(欠陥多い)グラフェンができる

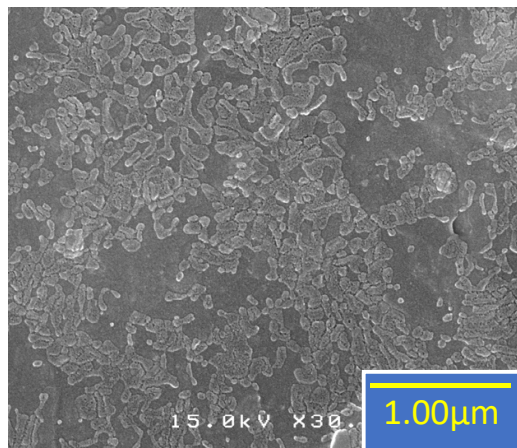
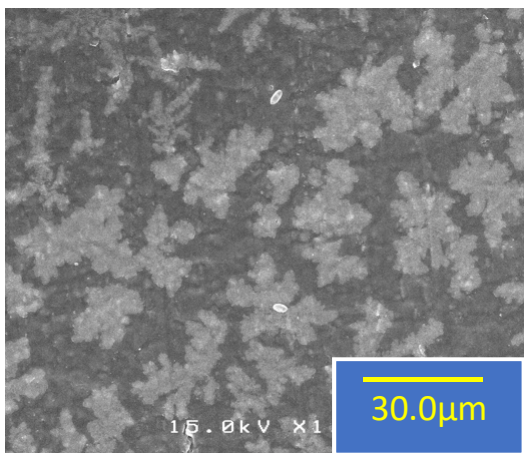
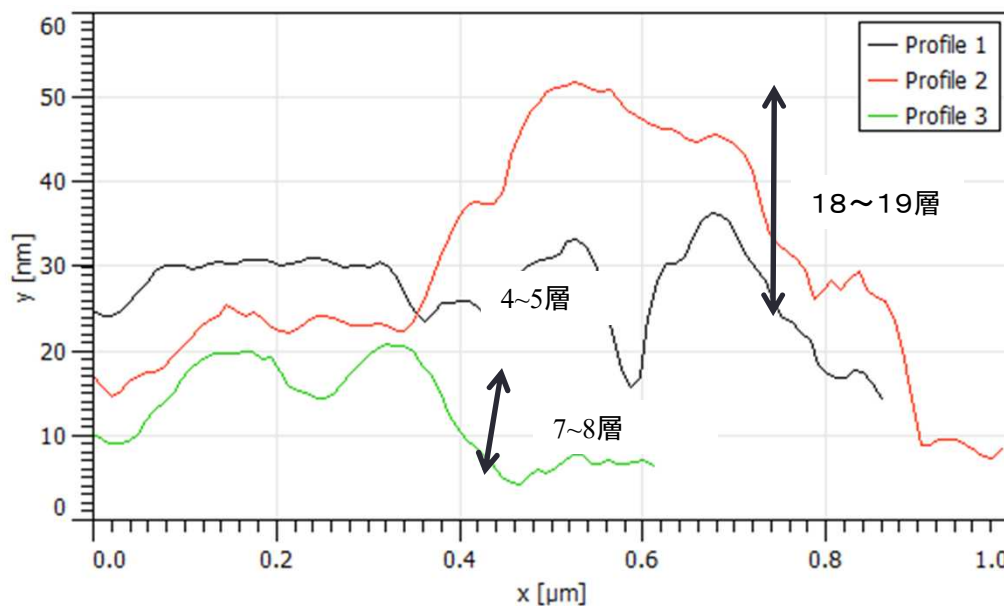
化学的剥離法 (Hummers法) 酸化グラフェン



分散液 (水ベース)



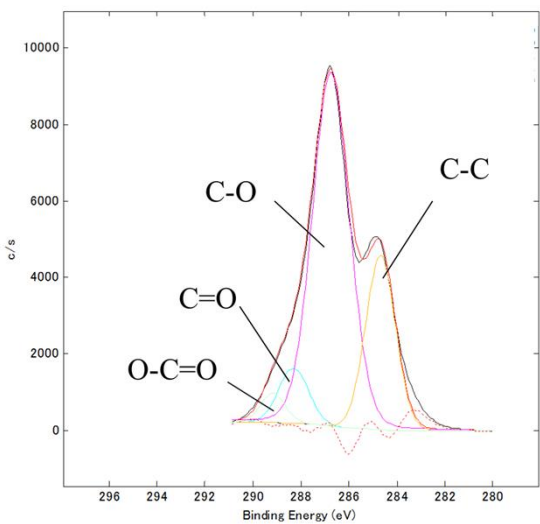
AFM像



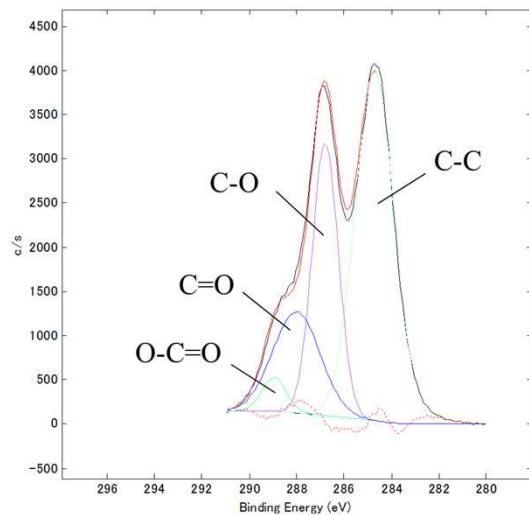
SEM像

- 分散性良好、液体のような振る舞い
- 数~10数層の数層グラフェン

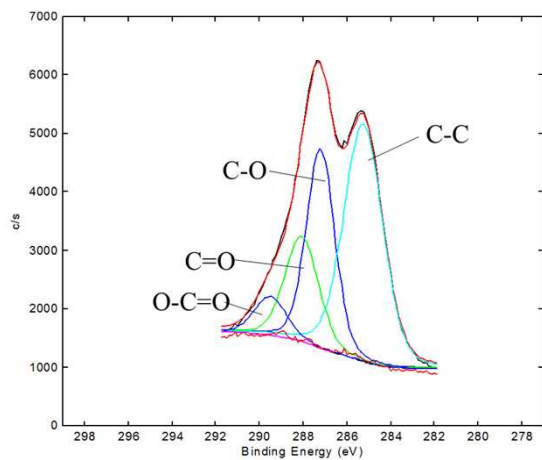
化学的剥離法 (Hummers法) 酸化グラフェン



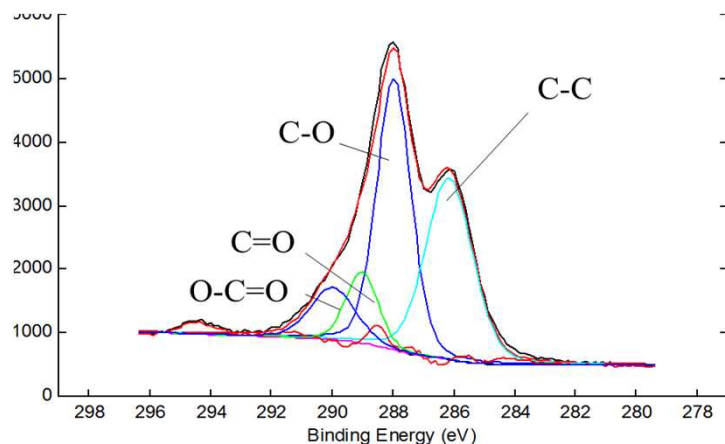
(a) PG42



(b) PG7



(c) PG75

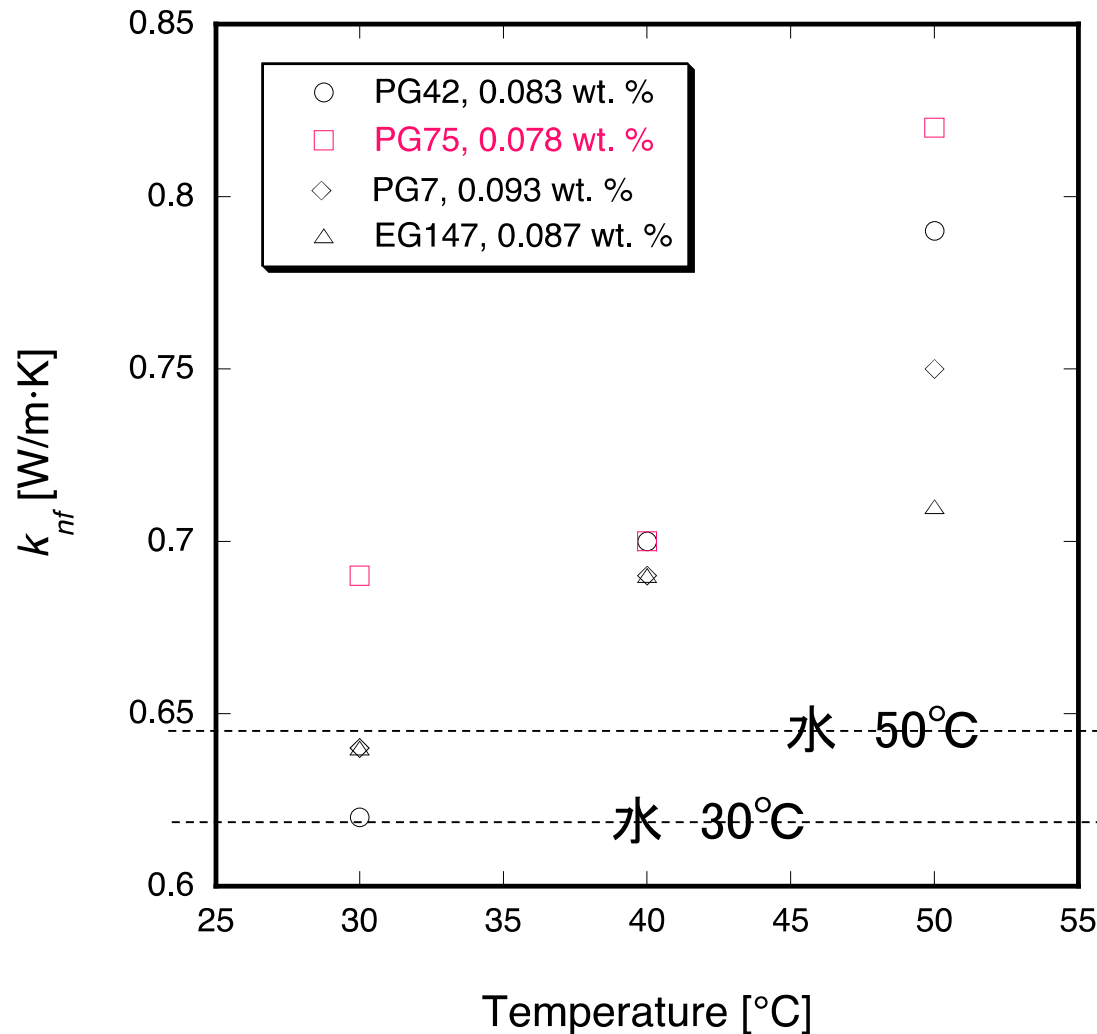


(d) EG147

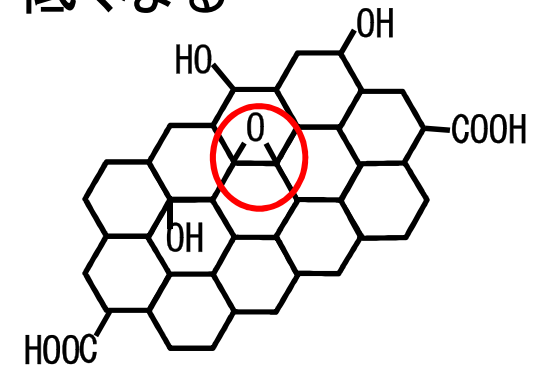
- 50%以上の酸化を受けると・・・熱伝導、電気伝導に悪影響を及ぼす
- 原料によって酸化度に大きな違いがある

異なる黒鉛原料から調製した酸化グラフェンのXPSスペクトル

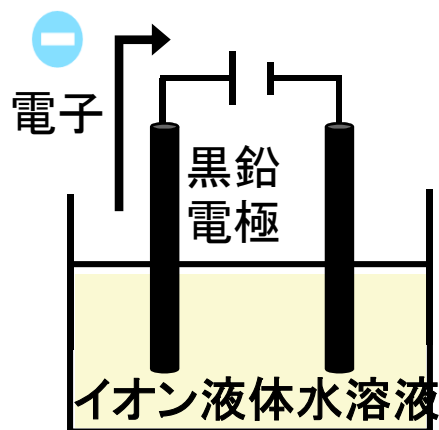
Hummers法酸化グラフェン分散 ナノ流体(水ベース)の熱伝導率



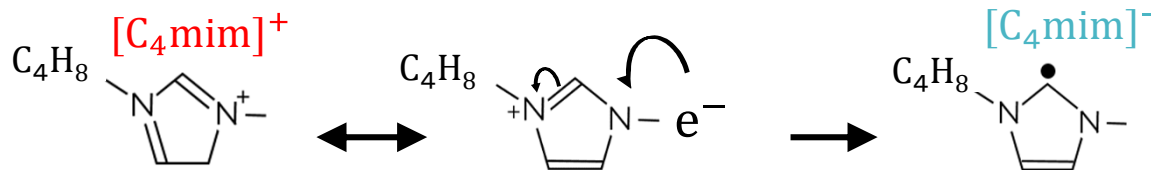
- 酸化グラフェン添加量が多いと熱伝導率が大きくなるわけではない
- 表面酸素濃度と含酸素官能基の種類に大きく影響
- **エポキシ基**が多いと、熱伝導率増加度が低くなる



電気化学的剥離法(酸化)グラフェン

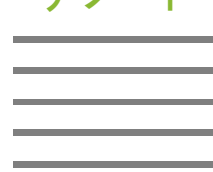


ステップ I : 陰極イミダゾリウムイオンの活性化



ステップ II : グラフェンとグラフェンゲルの生成

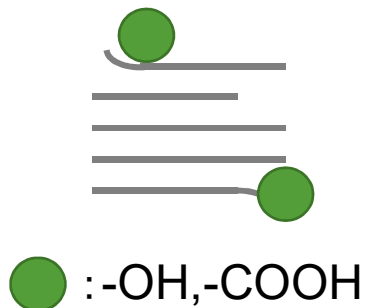
アノード



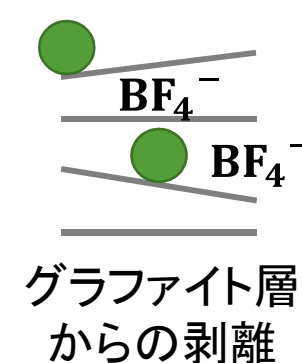
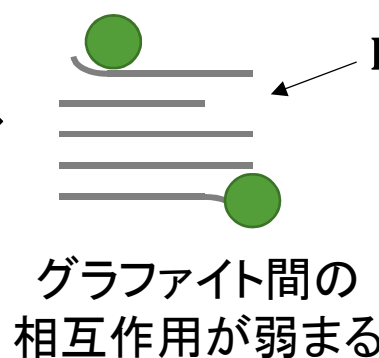
H₂O



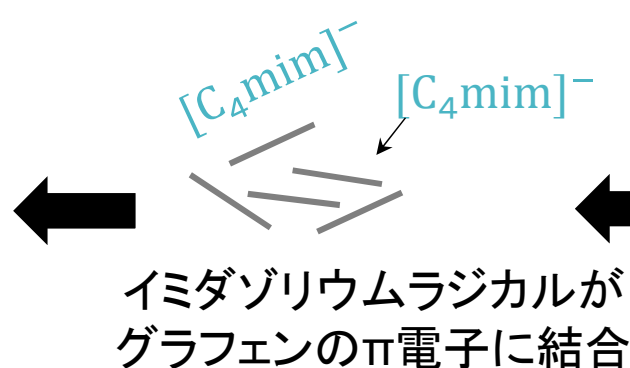
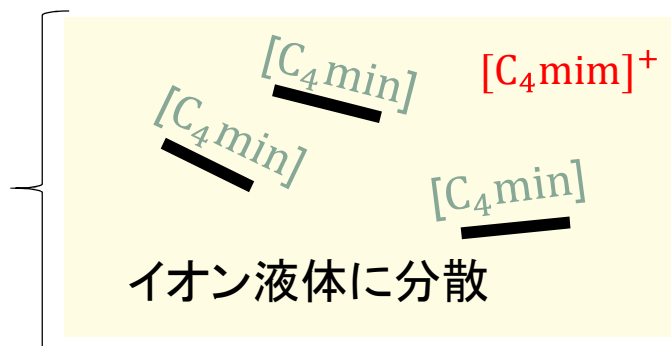
酸化



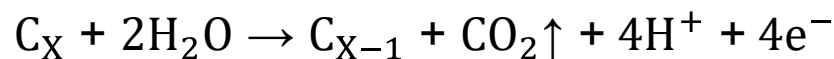
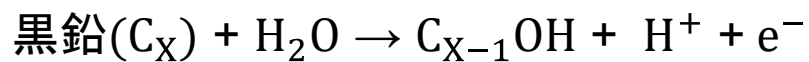
Graphite



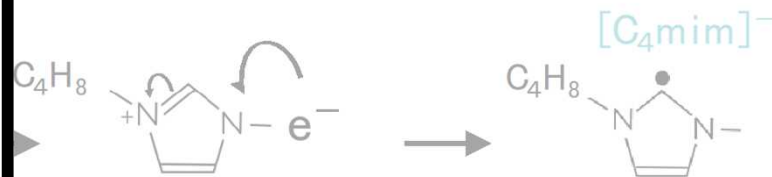
グラフェン分散イオン液体



電気化学的剥離法(酸化)グラフェン



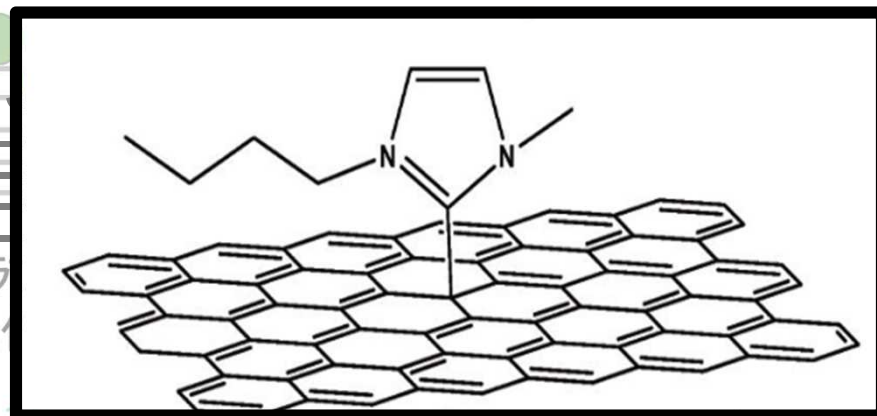
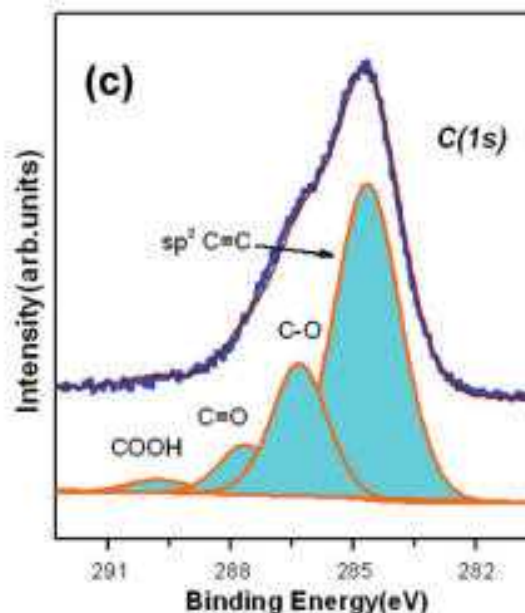
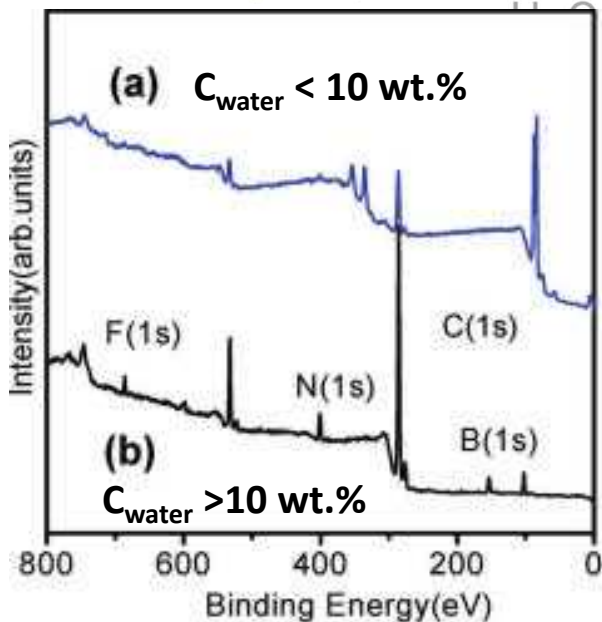
カチオンイオンの活性化



グラフェンフェンゲルの生成

アノード

酸素濃度30%程度



グラ
相互

[C4mim]⁺

[C4mim]⁺

J.Lu, J-X. Yang, J. Wang, A. Lim, S. Wang, K. P. Loh, *ACS Nano*, **3**, pp. 2367–2375 (2009).

グラフェンのπ電子に結合

イオン液体

従来技術とその問題点

既に実用化されている剥離によるグラフェン系材料製造法には、Hummers法（酸化グラフェン）、盛んに研究されているものにはイオン液体を使った各種剥離法などがあるが、

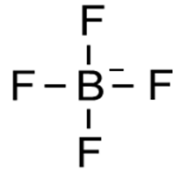
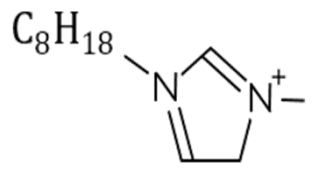
- ・酸素官能基に起因する熱伝導・電気伝導性の著しい低下が発生
- ・上記問題の解決のため、工程・薬品使用量の増加を伴う再還元操作を行う必要あり

等の問題がある。

新技術の特徴・従来技術との比較

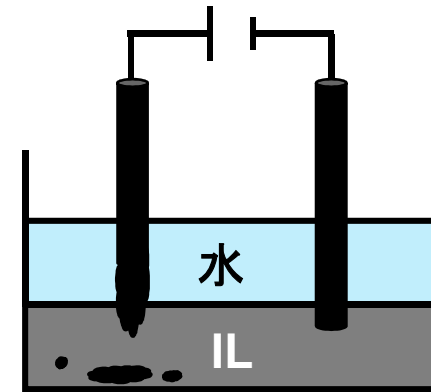
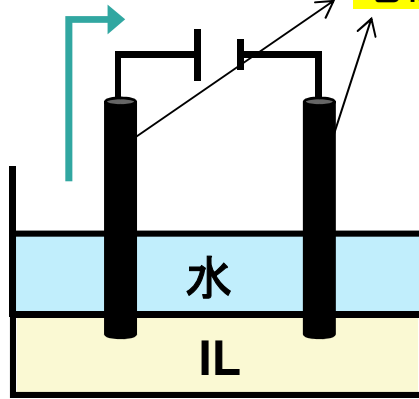
- 水-疎水性イオン液体2液相系での黒鉛の電気化学的剥離により、酸素含有量の低い部分酸化グラフェンを疎水性イオン液体中に均一に分散させる方法
- 従来は電気化学的剥離法でも表面酸素濃度30%程度であったが、10%を切ることで可能になるため、再還元処理が不要
- 対象黒鉛電極には幅広い材料が適用可能、イオン液体を再利用可能な形にするなどの検討を行えば、大幅な製造コストの低減が期待

実施例

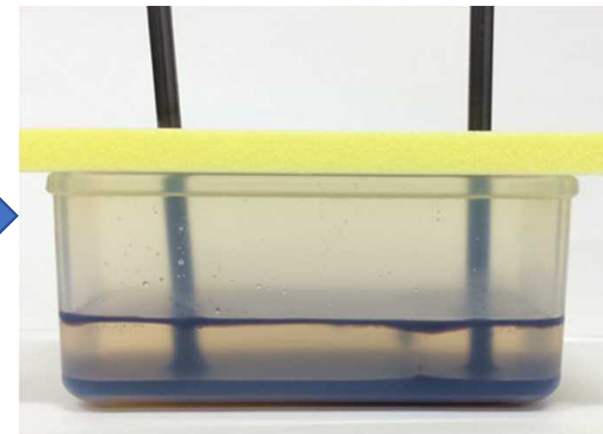
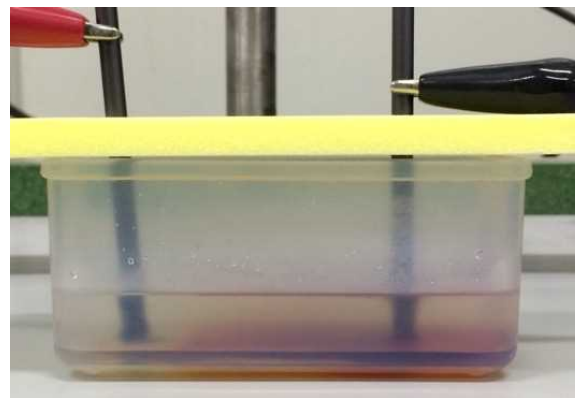
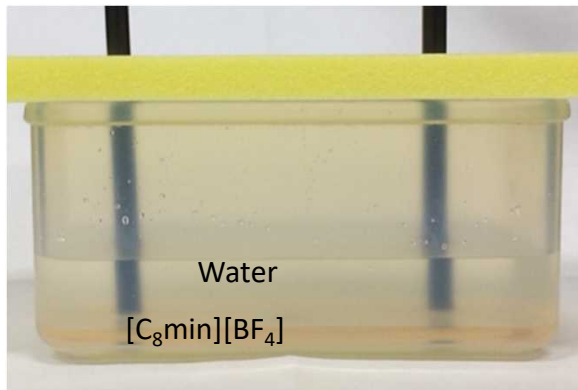


1-Methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate
[C₈mim][BF₄]

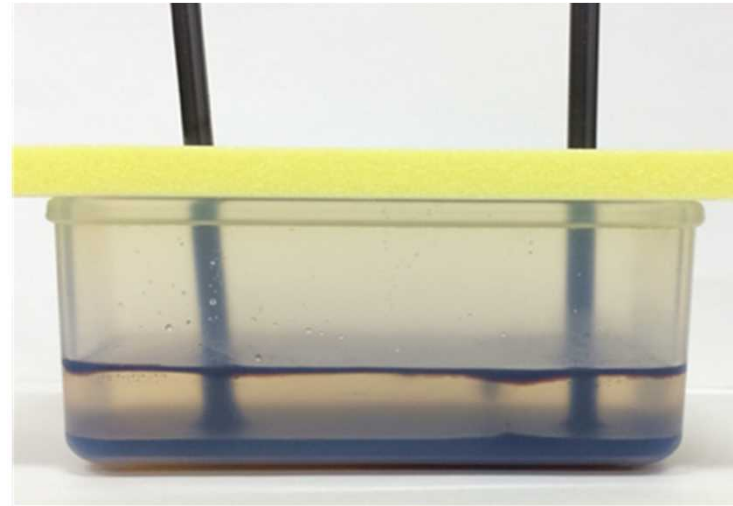
電極：高配向性黒鉛棒



- [C₈mim]⁺[BF₄]⁻ 10ml
- H₂O 50ml



実施例



GO precipitates



GO IL dispersion



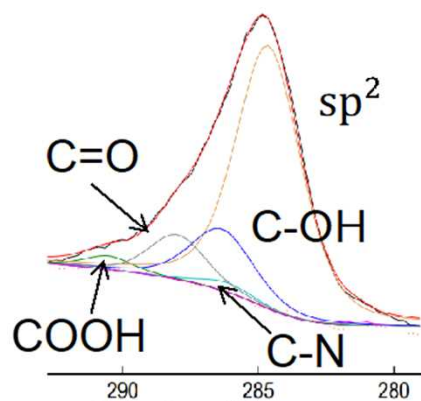
400°C
GO nanodot



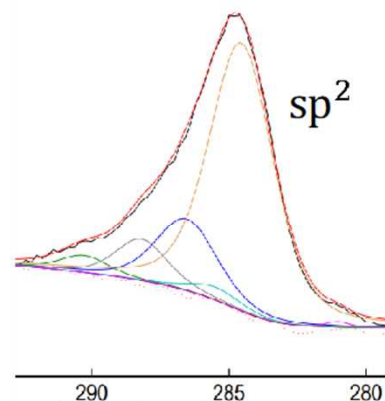
実施例



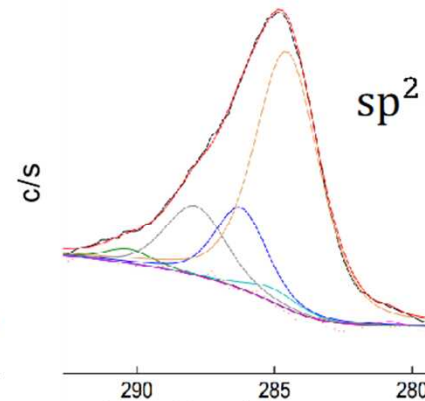
GO precipitates



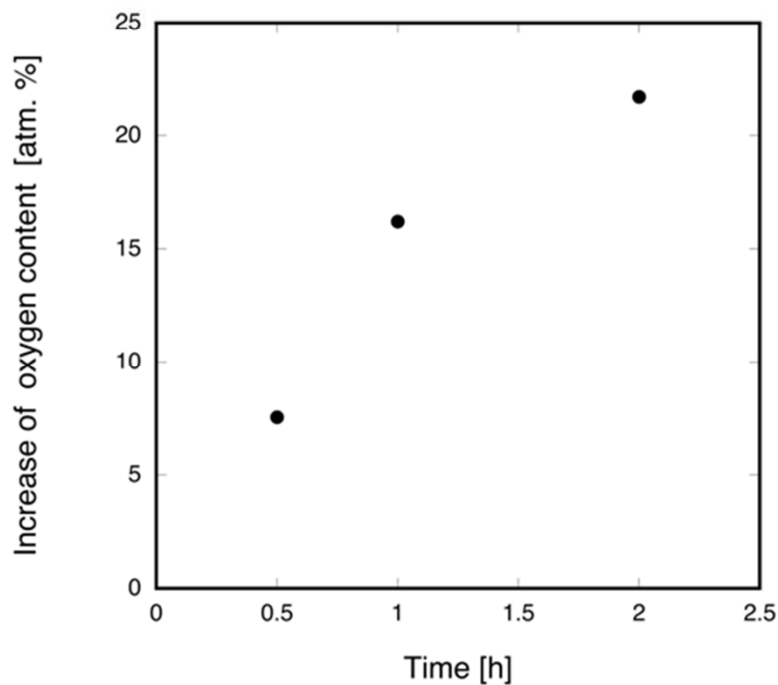
Binding Energy (eV)
(c)通電時間0.5 h



Binding Energy (eV)
(d)通電時間1.0 h



Binding Energy (eV)
(e)通電時間2.0 h



- 通電時間によって表面酸素濃度が7%～23%の範囲で制御可能
- 通電時間以外の操作パラメータによっても制御可能

想定される用途

- 電界効果トランジスタの様な半導体素子
- 各種溶媒への高い分散性、高導電性・熱伝導性をもつことから、透明電極（タッチパネル）及び各種ポリマー分散可能な導電性・熱伝導性フィラー剤への応用
- 化学プラントや放射線の環境下のガスセンサー、発光電気化学セル及び高速応答赤外線センサーなどへの応用

実用化に向けた課題

- 現在、種々の疎水性イオン液体について本法によりグラフェン分散液が製造可能なところまで開発済
- 今後、黒鉛電極の形状、純度などが製造グラフェンに及ぼす影響について実験データを取得し、高電導性・熱伝導性フィラー合成条件設定を行う

企業への期待

- 部分酸化グラフェン製造プロセス開発に主眼
- グラフェン純度（欠陥の大小）、表面酸化度、イオン液体由来分子表面導入量などは原料黒鉛電極の性状に大きく左右されることが予想されるが、黒鉛系材料製造の知見は有していない
- 黒鉛製造（黒鉛化を含む）技術を持つ企業との共同研究を希望

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : グラフェン分散液の製造方法
- 出願番号 : 特願2018-184673
- 出願人 : 国立大学法人宇都宮大学
- 発明者 : 佐藤正秀、堀川由紀子

産学連携の経歴

- 2008年-2012年 NEDO グリーンITプロジェクト
- 2015年-2019年 NEDO 未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発
- 2017年- JST CREST 分担研究者

お問い合わせ先

**宇都宮大学 産学イノベーション支援センター
産学連携・イノベーション・知財部門**

TEL 028-689-6316

FAX 028-689-6320

e-mail sangaku@miya.jm.utsunomiya-u.ac.jp