

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-76958

(P2012-76958A)

(43) 公開日 平成24年4月19日(2012.4.19)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)  
**C O 1 B 31/04 (2006.01)** C O 1 B 31/04 I O 1 Z 4 G 1 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

|           |                              |          |   |
|-----------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2010-222730 (P2010-222730) | (71) 出願人 | 000002174<br>積水化学工業株式会社<br>大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 |
| (22) 出願日  | 平成22年9月30日 (2010.9.30)       | (74) 代理人 | 100086597<br>弁理士 官▲崎▼ 主税                      |
|           |                              | (74) 代理人 | 100095382<br>弁理士 目次 誠                         |
|           |                              | (74) 代理人 | 100148150<br>弁理士 石村 知之                        |
|           |                              | (74) 代理人 | 100134566<br>弁理士 中山 和俊                        |
|           |                              | (72) 発明者 | 野里 省二<br>大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内           |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラフェン複合材料及びグラフェン複合シートの製造方法

## (57) 【要約】

【課題】優れた熱伝導性を有するだけでなく、厚み方向において電気的絶縁性に優れているグラフェン複合シートを得ることを可能とするグラフェン複合材料及びグラフェン複合シートの製造方法を提供する。

【解決手段】層状黒鉛を膨潤することによりグラフェン間の層間距離が広がられているグラファイトシートと、前記グラファイトシートのグラフェン層間にインターカレートされており、グラフェンに反応性を有する絶縁材料層とを備えるグラフェン複合材料及び前記絶縁材料をインターカレートすると同時に、あるいはインターカレート後に、加熱、電子線照射、光照射、及び/または加圧により絶縁材料を反応させ、絶縁材料反応物からなる絶縁層を形成する、グラフェン複合シートの製造方法。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

層状黒鉛を膨潤することによりグラフェン間の層間距離が広がられているグラファイトシートと、

前記グラファイトシートのグラフェン層間にインターカレートされており、グラフェンに反応性を有する絶縁材料層とを備えるグラフェン複合材料。

## 【請求項 2】

前記絶縁材料が、加熱、電子線照射、光照射及び/または加圧により該絶縁材料同士が反応して絶縁物を与える絶縁材料である、請求項 1 に記載のグラフェン複合材料。

## 【請求項 3】

前記絶縁材料が、加熱、電子線照射、光照射及び/または加圧によりグラファイトと化学結合する絶縁材料である、請求項 1 に記載のグラフェン複合材料。

## 【請求項 4】

グラフェン積層体である黒鉛を膨潤し、グラフェン間の距離が広がられている膨張化黒鉛を得る工程と、

前記膨張化黒鉛の層間にグラフェンと反応性を有する絶縁材料をインターカレートする工程とを備える、グラフェン複合シートの製造方法。

## 【請求項 5】

前記絶縁材料をインターカレートすると同時に、あるいはインターカレート後に、加熱、電子線照射、光照射及び/または加圧により絶縁材料を反応させ、絶縁材料反応物からなる絶縁層を形成する、グラフェン複合シートの製造方法。

## 【請求項 6】

前記絶縁材料、前記絶縁材料の両側に存在するグラフェンとの間で化学結合を形成するように前記絶縁材料を反応させる、請求項 5 に記載のグラフェン複合シートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、黒鉛の層間に絶縁材料がインターカレートされているグラフェン複合材料に関し、特に、反応性の絶縁材料がインターカレートされているグラフェン複合材料及び該グラフェン複合材料を用いて厚み方向における絶縁性に優れたグラフェン複合シートを得る製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

黒鉛は、グラフェンと称されているシートの積層体であり、グラフェンの面方向において優れた導電性を発現する。下記の特許文献 1 には熱可塑性樹脂に黒鉛などを溶融混練してなる樹脂複合材料が開示されている。また、グラフェンの面方向において優れた熱伝導性を発現する。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献 1】特開 2008 - 266577 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

層状黒鉛は、グラフェン積層体であるため、導電性に優れている。もっとも、用途によっては、厚み方向における電氣的絶縁性及び熱伝導性に優れていることが求められる。

## 【0005】

そこで、層状黒鉛の層間に絶縁性材料をインターカレートしてなる複合材料が種々検討されている。しかしながら、層状黒鉛のグラフェン間すなわち層間の距離は 34 nm 程度

10

20

30

40

50

と短く、十分な量の絶縁性材料や高熱伝導性材料をインターカレートすることはできなかった。そのため、厚み方向において高い絶縁性や熱伝導性を有するシートを提供することはできなかった。

【0006】

本発明の目的は、厚み方向における絶縁性に優れたグラフェン複合シートを得ることを可能とするグラフェン複合材料及び該グラフェン複合シートの製造方法に関する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明に係るグラフェン複合材料は、グラフェン積層体である層状黒鉛を膨潤することにより得られ、かつグラフェン間の層間距離が広がられているグラファイトシートと、前記グラファイトシートのグラフェン層間にインターカレートされており、反応性を有する絶縁材料層とを備える。

10

【0008】

本発明に係るグラフェン複合材料のある特定の局面では、上記反応性を有する絶縁材料は、該絶縁材料同士が加熱下において反応し絶縁物を与える絶縁材料である。この場合には、絶縁材料同士の反応により、より高い絶縁性を有する絶縁材料層を層間に形成することができる。

【0009】

本発明のグラフェン複合材料の他の特定の局面では、上記絶縁材料は、グラフェンと反応性を有する。この場合には、加熱等によりグラフェンと上記絶縁材料とを反応させ、化学結合の形成により絶縁材料層とグラフェンとの結合強度を高めることができる。従って、熱伝導性を高めることができる。

20

【0010】

本発明に係るグラフェン複合シートの製造方法は、層状黒鉛を膨潤し、グラフェン間の距離が広がられた膨張化黒鉛を用意する工程と、前記膨張化黒鉛の層間に反応性を有する絶縁材料をインターカレートする工程と、反応性を有する絶縁材料を加熱、電子線照射、光照射及び/または加圧処理により反応させる工程とを備える。

【0011】

本発明に係るグラフェン複合シートの製造方法のある特定の局面では、上記絶縁材料のインターカレートと同時に加熱、電子線照射、光照射及び/または加圧処理を施し、反応性を有する絶縁材料同士を反応させ、それによって層間に絶縁性がより一層高められた優れた絶縁材料層を形成することができる。

30

【0012】

本発明に係るグラフェン複合シートの製造方法の他の特定の局面では、上記反応性を有する絶縁材料としてグラフェンと反応して化学結合を形成する絶縁材料がインターカレートされ、加熱、電子線照射、光照射及び/または加圧処理によりインターカレートされた絶縁材料がグラフェンと化学結合を形成する。従って、絶縁材料とグラフェンとの密着性が高められ、厚み方向の熱伝導性をより一層高めることができる。

【発明の効果】

【0013】

本発明に係るグラフェン複合材料によれば、膨張化黒鉛の層間に反応性を有する絶縁材料がインターカレートされているので、例えば加熱等により反応性の絶縁材料を反応させることにより、充分広い層間に絶縁材料反応物からなる充分な厚みの絶縁層を形成することができる。すなわち、本発明のグラフェン複合シートの製造方法に従って、広がられた層間に上記絶縁材料反応物からなる充分な厚みの絶縁層が形成されているグラフェン複合シートを得ることができる。従って、厚み方向における絶縁性に優れたグラフェン複合シートを提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、本発明のグラフェンシートの構造を示す模式図である。

50

【図2】図2は、実施例1で調製した膨張化黒鉛及び元の層状黒鉛のXRDスペクトルを示す図である。

【図3】図3は、実施例で得たグラフェン複合シート断面を1万倍に拡大して示すSEM写真である。

【図4】図4は、比較例で得たグラフェンシート断面を1万倍に拡大して示すSEM写真である。

【図5】図5は、実施例のグラフェン複合シートのSEM画像をSi成分の位置を示すようにマッピングしてなる写真である。

【図6】図6は、比較例のグラフェンシートのSEM画像をSi成分の位置を示すようにマッピングしてなる写真である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明の詳細を説明する。

【0016】

(グラフェン複合材料)

本発明に係るグラフェン複合材料は、層間距離が広げられた膨張化黒鉛の層間に反応性を有する絶縁材料がインターカレートされていることを特徴とする。

【0017】

上記黒鉛は、通常、薄片状のグラフェンが間隔を隔てて積層されている積層体である。本明細書においては、このような通常の黒鉛を層状黒鉛とし、膨張化黒鉛と区別することとする。後述する製造方法から明らかなように、層状黒鉛のグラフェン間に電解質イオンをインターカレートし加熱することにより、あるいは層状黒鉛を一方の電極として電気分解する電気化学処理により、層状黒鉛の層間を広げ、膨張化黒鉛とすることができる。すなわち、膨張化黒鉛とは、元の層状黒鉛よりも層間すなわちグラフェン間が広がられている黒鉛をいうものとする。

【0018】

本発明のグラフェン複合材料では、上記膨張化黒鉛の層間に反応性を有する絶縁材料がインターカレートされている。この反応性を有する絶縁材料としては、加熱、電子線照射、光照射及び/または加圧等により、該絶縁材料同士が反応し、絶縁物である反応物を与える絶縁材料、あるいはグラフェンと反応して化学結合を形成する絶縁材料等を用いることができる。

【0019】

絶縁材料同士が反応して絶縁物である反応物を与える絶縁材料の例としては、テトラエトキシシランのようなアルコキシシラン等の各種シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤、SiC、BN、AlN等を挙げることができる。テトラエトキシシランのようなアルコキシシランは、加熱下で反応する。従って、このような反応物からなる絶縁材料層をグラフェン間に形成することができる。

【0020】

また、上記グラフェンと反応してグラフェンとの間に化学結合を形成する絶縁材料としては、テトラエトキシシランのようなアルコキシシラン等のシランカップリング剤等を挙げることができる。

【0021】

好ましくは、上記反応性の絶縁材料の反応物からなる絶縁材料層は、その絶縁性すなわち絶縁抵抗は $1 \times 10^{15} / \text{cm}$ 以上であることが望ましい。それによって、絶縁材料層により、厚み方向の絶縁性をより一層効果的に高めることができる。また、上記絶縁材料の反応物からなる絶縁材料層は、その熱伝導度が $1 \text{ W/mk}$ 以上であることが望ましく、より望ましくは $5 \text{ W/mk}$ 、さらに望ましくは $10 \text{ W/mk}$ である。それによって、最終的に得られるグラフェン複合シートの厚み方向の熱伝導性をより一層効果的に高めることができる。

【0022】

10

20

30

40

50

上記絶縁材料層が形成されることにより、また絶縁材料層の厚みが厚いため、最終的に得られるグラフェン複合シートは、厚み方向において優れた絶縁性を発現する。

【0023】

(グラフェン複合シートの製造方法)

本発明に係るグラフェン複合シートの製造方法では、層状黒鉛を膨潤し、膨張化黒鉛とする。上記層状黒鉛を膨潤し膨張化黒鉛とする工程は、1)電解質溶液中に層状黒鉛を浸漬し加熱する方法、及び2)電気分解法などを用いることができる。

【0024】

1)の方法では、硝酸や硫酸中に層状黒鉛を浸漬し、加熱し、硝酸イオンや硫酸イオンを層間にインターカレートする方法である。この場合、硝酸濃度及び硫酸濃度は、40重量%~70重量%程度であることが望ましい。この範囲内であれば、硝酸イオンや硫酸イオンを確実に層間にインターカレートすることができる。また、加熱温度については、20以上、50以下であることが好ましい。この範囲内の温度であれば、上記硝酸イオンや硫酸イオンを確実に層間にインターカレートすることができる。

10

【0025】

2)の電気分解法では、層状黒鉛を作用極とし、該作用極をPtなどからなる対照極と共に硝酸や硫酸中に浸漬し、電気分解する。それによって、層状黒鉛の層間すなわちグラフェン間に硝酸イオンや硫酸イオン等の電解質イオンをインターカレートすることができ、層間を広げることができる。

【0026】

次に、上記のようにして得られた膨張化黒鉛からなるシートを水等により洗浄し、乾燥し、硝酸イオンや硫酸イオン等を除去する。このようにして、乾燥した膨張化黒鉛からなるシートを得ることができる。

20

【0027】

本発明の製造方法では、上記のようにして得られた膨張化黒鉛に反応性を有する絶縁材料をインターカレートする。インターカレートに際しては、膨張化黒鉛を、反応性を有する絶縁材料溶液に浸漬し、あるいは他の方法で、上記反応性を有する絶縁材料を層間に挿入する。しかる後、反応性を有する絶縁材料が層間にインターカレートされた膨張化黒鉛を加熱・加圧する。

【0028】

本発明に係るグラフェン複合シートの製造方法では、上記グラフェン複合材料を加圧及び加熱することにより、上記反応性を有する絶縁材料同士を反応させ、絶縁材料の反応物からなる絶縁材料層を形成することにより得ることができる。このような加圧処理の程度については、特に限定されるわけではないが、 $20\text{ g/cm}^2 \sim 50\text{ g/cm}^2$ の圧力範囲とすることが望ましい。この範囲内の圧力で加圧することにより、絶縁材料同士を速やかにかつ確実に反応させることができる。加熱温度については、絶縁材料の種類にもよるが、30~500の範囲とすることが望ましく、この範囲内の温度であれば、絶縁材料同士を速やかに反応し、絶縁材料同士の反応生成物からなる絶縁材料層を短時間で形成することができる。

30

【0029】

上記のような加熱及び加圧処理により、図1に示すグラフェン複合シート1を得ることができる。ここでは、例えばテトラエトキシシランを加熱及び加圧した場合、図1に示すように、絶縁材料層3をグラフェン2間に形成することができる。

40

【0030】

また、前述したように、上記反応性を有する絶縁材料として、グラフェンと化学結合を形成する絶縁材料を用いる場合には、より一層の高温、200以上、1200以下の範囲の温度に加熱し、かつ加圧すればよい。この場合の加圧に際しての圧力は、 $20\text{ g/cm}^2 \sim 100\text{ g/cm}^2$ の範囲とすることが望ましい。この範囲内の圧力で加圧することにより、上記絶縁材料をグラフェンに結合させ、グラフェンとの密着強度に優れた絶縁材料層を形成することができる。グラフェンとの密着性が高められるので、厚み方向の熱

50

伝導性をより一層高めることができる。このようなグラフェンと化学結合を形成する絶縁材料としては、前述した絶縁材料を用いることができる。

【0031】

なお、加圧及び加熱時間については、特に限定されるわけではないが、5分～120分の範囲とすることが望ましく、それによって、絶縁材料を確実に反応させ、絶縁材料同士の反応生成物やグラフェンと化学結合された絶縁材料層を形成することができる。

【0032】

なお、絶縁材料を反応させるには、加熱、電子線照射、光照射及び/または加圧などの処理を用いることができる。

【0033】

グラフェンはそれ自体優れた熱伝導性を有しているが、かつ厚み方向において絶縁性を有する熱伝導シートを提供することができなかつた。これに対して、本発明によれば、上記層間距離が広げられた膨張化黒鉛の層間に十分な厚みの高熱伝導かつ絶縁材料層が形成されるので、グラフェンの熱伝導性を保ちつつ、最終的に得られるグラフェン複合シートにおける厚み方向の高熱伝導性及び絶縁性を確保することが可能となる。従って、厚み方向において高い電氣的絶縁性を発現し、かつ厚み方向において熱伝導性に優れた熱伝導シートを提供することができる。

【0034】

以下、本発明の実施例及び比較例を挙げることにより、本発明をより詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0035】

(実施例1)

層状黒鉛(巴工業社製、品番:密度0.7)からなるグラファイトシートを用意した。このグラファイトシートにおけるグラフェン間の層間距離を、XRDスペクトルにより求めたところ、0.34nmであった。

【0036】

60重量%濃度の硝酸中に、対照極としてPt電極を挿入し、作用極として上記グラファイトシートを浸漬し、両者の間に電圧一定で、直流電流を100mA～720mA、30分～150分流し、電気分解を行った。それによって、グラファイトシートの層間に硝酸イオンをインターカレートさせた。しかる後、グラファイトシートを取り出し、風乾のち真空乾燥により膨潤化したグラファイトシートを作製した。このようにして得た乾燥したグラファイトシートすなわち膨張化黒鉛とされているグラファイトシートのグラフェン間の層間距離をXRDスペクトルより求めた。図2に、上記膨張化黒鉛のXRDスペクトルを実線で示す。また、比較のために、元の層状黒鉛のXRDスペクトルを図2に破線で示す。

【0037】

上記のようにして得た乾燥した膨張化黒鉛からなるグラファイトシートをテトラエトキシシランの10重量%濃度水溶液に25℃の温度で24時間浸漬した。しかる後、テトラエトキシシランを含浸したグラファイトシートを室温で12時間風乾した。

【0038】

乾燥後、上記グラファイトシートを、一対のセラミックからなる多孔質無機材料シート間に挟み、さらに2枚のステンレス板により挟み、積層体を得た。この積層体をステージ状にステンレス板面が水平方向となるように載置し、上方のステンレス板上に5kgの金属重りを載せ、180℃の温度で2時間加熱した。

【0039】

上記加熱処理後のグラファイトシートを再度セラミックからなる多孔質無機材料シート間に挟み、さらに2枚のステンレス板で挟み込み、積層体を用意した。この積層体をステージ状にステンレス板面が水平方向となるように載置し、上方のステンレス板上に5kgの重さの金属重りを載せて加圧しつつ400℃の温度で3時間加熱し、テトラエトキシシラン反応物を焼結した。それによって、膨張化黒鉛の層間に、SiO<sub>2</sub>からなる絶縁材料

10

20

30

40

50

層を形成してなるグラフェン複合シートを得た。

【0040】

(比較例1)

実施例1で原材料として用意した市販のグラファイトシート(巴工業社製、品番:密度0.7)を比較例1とした。

【0041】

(実施例及び比較例の評価)

実施例及び比較例で得たグラフェン複合シート及びグラフェンシートを拡大して示すSEM写真(倍率1万倍)を図3及び図4に示す。また、図5及び図6に、実施例及び比較例で得たグラフェン複合シート及びグラフェンシートをSEM-EDS(HORIBA社製)を用いてSi成分をマッピングしてなる画像の写真をそれぞれ示す。さらに、上記実施例及び比較例で得たグラフェン複合シート及びグラフェンシートについて、厚み方向の熱伝導性及び厚み方向の電氣的絶縁性を以下の要領で評価した。

10

【0042】

(1)熱伝導性:熱伝導率測定

ファインケミカルジャパン社製ブラックガードスプレーFC-153を両面にスプレーし、NETSCH社製ナノフラッシュLFA447を用いて熱拡散率を測定した。

【0043】

熱伝導率は、熱拡散率×密度×比熱から計算される。密度はサンプルの重量と厚みから求めた。

20

【0044】

(2)絶縁性:シートの厚み方向に沿う電氣的抵抗値を測定した。

【0045】

結果を下記の表1に示す。

【0046】

【表1】

|      | 体積抵抗率  | 熱伝導率/厚み方向               |
|------|--|-------------------------|
| 実施例1 | $1 \sim 15 \times 10^{10 \sim 15} \Omega \text{m}$ | $1 \sim 3 \text{ W/mk}$ |
| 比較例1 | $15 \times 10^{4 \sim 6} \Omega \text{m}$          | $1 \sim 3 \text{ W/mk}$ |

30

【0047】

図4及び図6から明らかなように、比較例1のグラファイトシートでは、グラフェンが積層されているだけであり、Siを含む絶縁材料層が存在しないことがわかる。これに対して、図3及び図5から明らかなように、実施例1で得たグラフェン複合シートでは、グラフェン間に、Siを含む絶縁材料層が形成されていることがわかる。

【0048】

40

表1から明らかなように、比較例1のグラファイトシートでは、厚み方向の体積抵抗率は $15 \times 10^{4 \sim 6} \text{ m}$ と低かった。これに対して、実施例1で得たグラフェン複合シートでは、厚み方向の電氣的抵抗値は体積抵抗率 $1 \sim 15 \times 10^{10 \sim 15} \text{ m}$ と高く、厚み方向において優れた絶縁性を発現した。また、熱伝導度についても、実施例1では、比較例1と同等の $1 \sim 3 \text{ W/mk}$ であった。

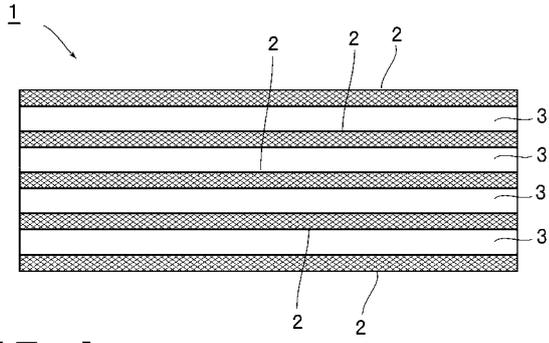
【符号の説明】

【0049】

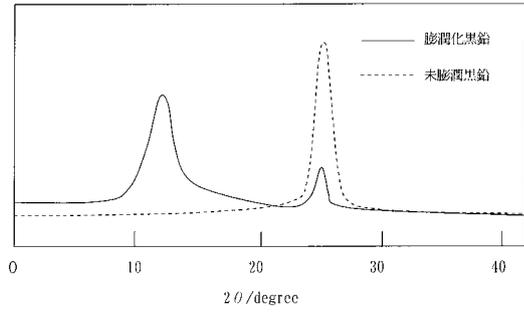
- 1...グラフェン複合シート
- 2...グラフェン
- 3...絶縁材料層

50

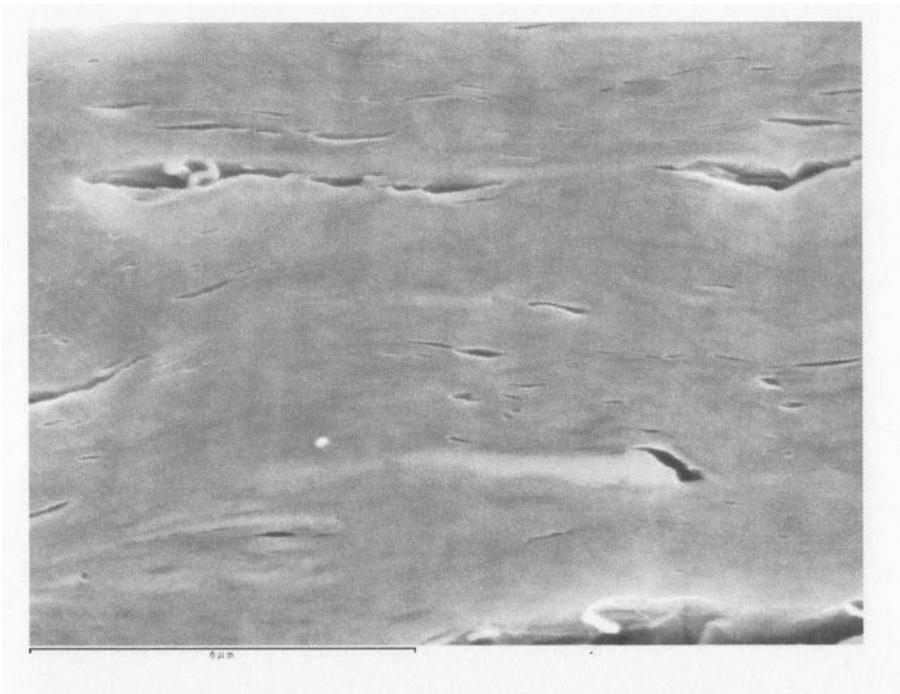
【 图 1 】



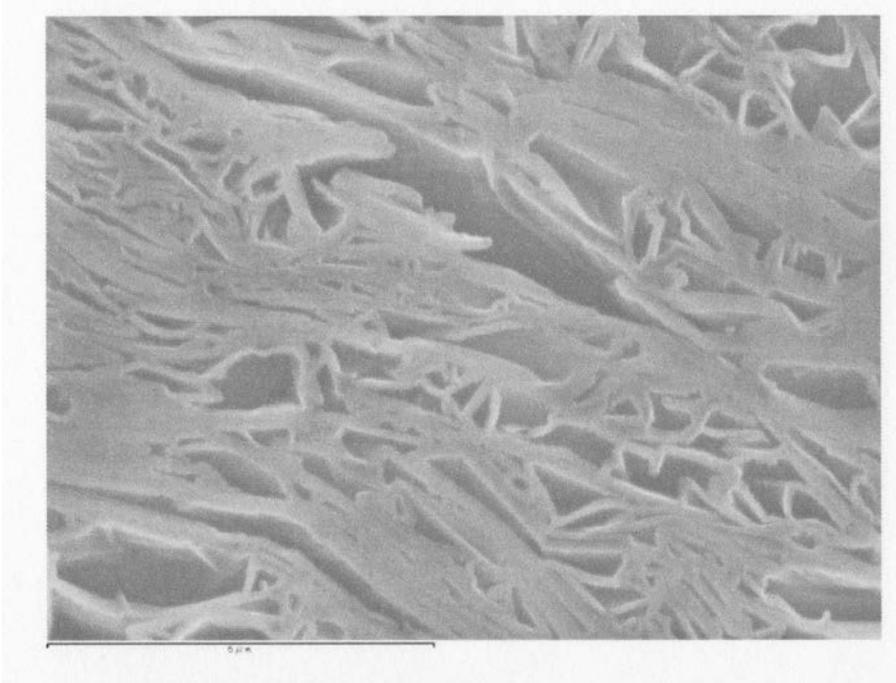
【 图 2 】



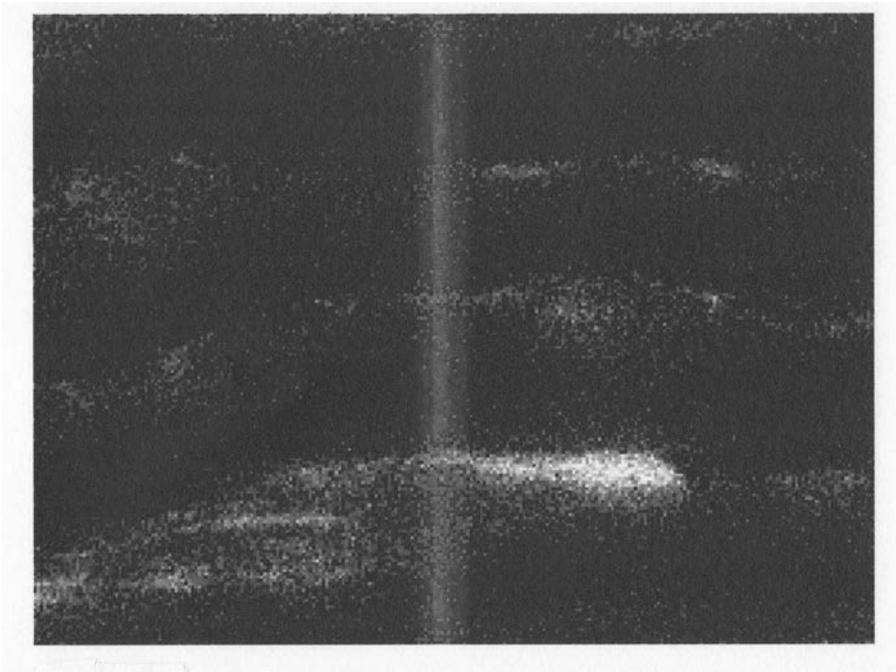
【 图 3 】



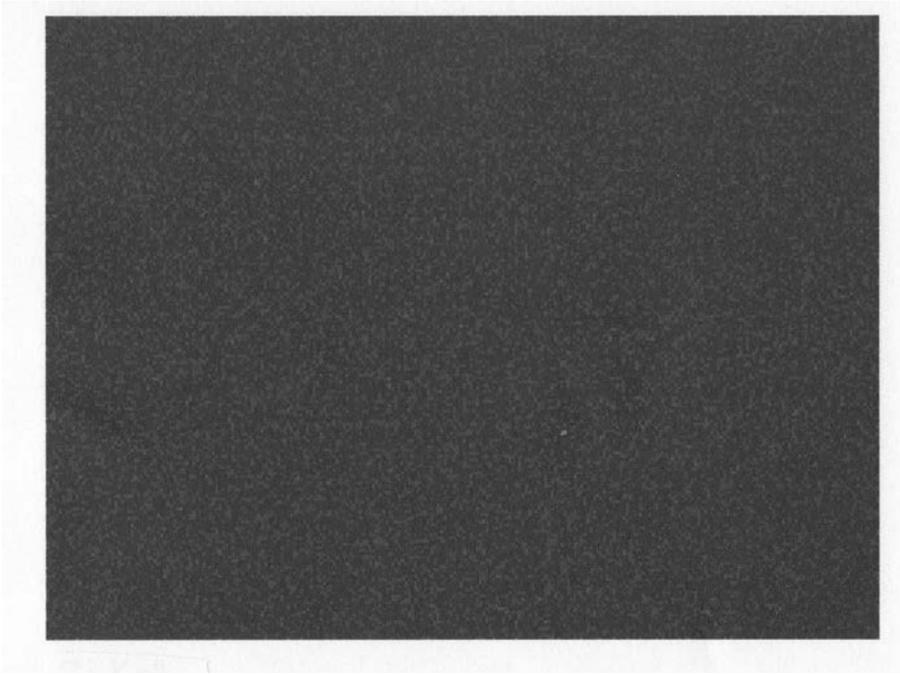
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G146 AA02 AA17 AA28 AB07 AC17B AC20B AC26B AD08 AD20 CB03  
CB11 CB12 CB13 CB19 CB21 CB26 CB32 CB37