

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年11月2日(02.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/188442 A1

(51) 国際特許分類:

C01B 32/184 (2017.01)

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2017/016998

(22) 国際出願日:

2017年4月28日(28.04.2017)

(25) 国際出願の言語:

日本語

添付公開書類:

(26) 国際公開の言語:

日本語

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(30) 優先権データ:

特願 2016-091660 2016年4月28日(28.04.2016) JP

(71) 出願人: 味の素株式会社 (AJINOMOTO CO., INC.) [JP/JP]; 〒1048315 東京都中央区京橋一丁目15番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 佐藤 貴裕 (SATO Takahiro); 〒2108681 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 田中 伸一郎, 外 (TANAKA Shinichiro et al.); 〒1008355 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 新東京ビル 中村合同特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING GRAPHENE

(54) 発明の名称: グラフェンの製造方法

(57) Abstract: The present invention provides a method for manufacturing graphene, the method being characterized by reacting, in the presence of a solvent, aluminum carbide with one or two or more selected from carbon monoxide and precursors thereof and carbon dioxide and precursors thereof.

(57) 要約: 本発明は、溶媒共存下に、炭化アルミニウムを一酸化炭素およびその前駆体、並びに二酸化炭素およびその前駆体から選ばれる一種または二種以上と反応させることを特徴とする、グラフェンの製造方法を提供する。



WO 2017/188442 A1

明 細 書

発明の名称： グラフェンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、グラフェンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] グラフェンは、 sp^2 炭素から構成される二次元構造を有するものであり、その層数により単層、二層、三層、多層グラフェンなどと呼ばれている。

[0003] Andre GeimとKonstantin Novoselovらが、2004年に剥離法でグラフェンを単離し、測定した物性を報告し、その業績により2010年にノーベル賞を獲得して以降は、製法、物性、応用等の様々な分野で爆発的に報告がなされるようになった。

[0004] 剥離法の他に、 CO_2 還元法、 SiC 熱分解法、酸化グラフェン還元法、化学蒸着法（CVD）等、様々な製造方法が検討されている。

[0005] 大面積で均一なグラフェンを製造する方法として最も有望視されているのは化学蒸着法（CVD）である（WO2011-25045）。しかしながら、1000℃以上もの加熱が必要であったり、ベースとなる銅表面の均一性が必須であったり、必ずしも簡便な製造方法とは言い難かった。

[0006] CO_2 還元法として、マグネシウムにより、 CO_2 を還元した例が開示されている（Journal of Materials Chemistry, 21, 9491-9493 (2011)）。しかしながら、反応は爆発的に進行するため反応制御は困難であり、得られたグラフェンも10層以上の多層であった。

[0007] 一方、炭化アルミニウムが一酸化炭素および二酸化炭素と反応して炭素を生成することが知られていた（Inorganic Materials, Vol. 4, 633-641 (1997)及びJournal of Applied Chemistry of the USSR, (36), 238-248 (1963)）。しかしながら、炭化アルミニウムは、また水、酸素とも反応しやすかったり、酸素との反応では被膜形成により内部の反応が妨げられたり、極めて扱い難い不安定物質であった。

発明の概要

[0008] 一般に結晶を作る場合、物質の融点より高い温度からゆっくり温度を下げ、大きな結晶成長を促す。しかし炭素の場合は、炭素の融点が4000℃であることから、特殊な場合を除いては、融点以下で結晶が作られる。しかしながら、この場合、炭素原子は熱振動しながら近隣の炭素原子と結合するが、融点以下であるため、結晶の方向でない準安定な状態で混成軌道を作りσ結合を作るので、きれいな結晶ができにくい（化学と教育，2014，vol. 62，no. 1，p.4-7）。そのためJournal of Applied Chemistry of the USSR，(36)，238-248（1963）に記載された、炭化アルミニウムが一酸化炭素または二酸化炭素と常温付近で反応して生成された炭素として、グラフェンは生成し得ないと考えるのが当業者常識であろう。このことは、Inorganic Materials，Vol. 4，633-641（1997）において、生成された炭素の形態について何ら論じられていなかったことや、Andre GeimとKonstantin Novoselovらによる、2004年の上述の報告以降の十数年に亘って当業者によりJournal of Applied Chemistry of the USSR，(36)，238-248（1963）が一切引用されてこなかったこととも符合する。

実際に、後述する〔比較例1〕に示されるように、1時間程度の反応では、ラマンスペクトルで観測する限り、原料以外のピークは一切観測できなかった。しかしながら、後述する〔参考例1〕に示されるように、100時間もの長時間の反応を試みた結果、殆ど炭化アルミニウム原料回収であったが、根気よく敢えて相当数のポイントを隈なく分析することによって、辛うじてブロードピークながらもグラフェンらしきピークを呈する箇所を、極めて局所的に見出したことは、非常に驚くべきことであった。なお、Journal of Applied Chemistry of the USSR，(36)，238-248（1963）にも、Inorganic Materials，Vol. 4，633-641（1997）にも、反応の具体的な条件は一切記載されていない。

本発明が解決しようとする課題は、比較的低温で反応完結しうる、比較的低温グラフェンの製造方法を提供することである。

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下の態様を含む。

〔１〕溶媒共存下に、炭化アルミニウムを一酸化炭素およびその前駆体、並びに二酸化炭素およびその前駆体からなる群より選ばれる一種または二種以上と反応させることを特徴とする、グラフェンの製造方法。

〔２〕当該溶媒が有機溶媒およびイオン液体からなる群より選ばれる一種または二種以上であることを特徴とする、〔１〕記載のグラフェンの製造方法。

〔３〕当該溶媒が有機溶媒であることを特徴とする、〔１〕に記載のグラフェンの製造方法。

〔４〕当該有機溶媒が四塩化炭素、ジメチルホルムアミド、エタノール、アセトニトリル、２－プロパノール、メチルターシャリブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、およびメタノールからなる群より選ばれる一種または二種以上を含むことを特徴とする、〔２〕または〔３〕に記載のグラフェンの製造方法。

〔５〕当該有機溶媒が四塩化炭素、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、２－プロパノールおよびエタノールからなる群より選ばれる一種または二種以上を含むことを特徴とする、〔２〕または〔３〕に記載のグラフェンの製造方法。

〔６〕当該溶媒が四塩化炭素およびジメチルホルムアミドの少なくとも一種を含むことを特徴とする、〔２〕または〔３〕に記載のグラフェンの製造方法。

〔７〕当該反応を－１００℃～３００℃の温度で行うことを特徴とする、〔１〕～〔６〕のいずれか一項に記載のグラフェンの製造方法。

〔８〕当該反応を－２０℃～１００℃の温度で行うことを特徴とする、〔１〕～〔６〕のいずれか一項に記載のグラフェンの製造方法。

〔９〕〔１〕～〔８〕のいずれか一項に記載のグラフェンの製造方法により得られたグラフェン。

〔10〕〔9〕に記載のグラフェンを含有する製造物。

[0010] 本発明の方法により、比較的低層グラフェンを、比較的低温の温度帯で、簡便に製造可能になった。また、CO₂還元法を温度、反応制御して、層数制御できるようになったことは意義深い。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]比較例1のラマンスペクトル測定結果である。

[図2]参考例1のラマンスペクトル測定結果である。

[図3]実施例1のラマンスペクトル測定結果である。

[図4]実施例13のラマンスペクトル測定結果である。

[図5]実施例15のラマンスペクトル測定結果である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のグラフェンの製造方法は、溶媒共存下に、炭化アルミニウムを一酸化炭素およびその前駆体、並びに二酸化炭素およびその前駆体からなる群より選ばれる一種または二種以上と反応させることを特徴とする。

[0013] 本発明で使用される炭化アルミニウムの形態は、反応が進行する限り、特に限定されない。例えば、粉末状、粒状、薄膜状、反応物として系中で発生したもの、等が挙げられる。目的とするものが薄膜形状グラフェンの場合には、膜形成しやすいという観点から、薄膜状、反応物として系中で発生したものが好ましく、薄膜状が特に好ましい。目的とするものが粒子形状グラフェンの場合には、加工し易いという観点から、粉末状、粒状、系中で発生させたものが好ましい。

[0014] 本発明で使用される、一酸化炭素およびその前駆体（以下、一酸化炭素等、と略す）としては、一酸化炭素ガスおよび系中反応により一酸化炭素を発生しうるものであれば、特に限定されない。例えば、一酸化炭素ガス；ヘキサカルボニルタングステン、ヘキサカルボニルモリブデン、オクタカルボニルジコバルト、テトラカルボニルニッケル、ペンタカルボニル鉄、等の金属カルボニル；等、が挙げられる。これらは一種または二種以上を使用しても

構わない。これらの中でも、不純物除去等が不要でクリーンな系であるという観点で、一酸化炭素ガスが好ましい。

[0015] 本発明で使用される一酸化炭素ガスの全気体中における濃度下限値としては、反応が進行すれば特に限定されない。円滑に反応が進行するという観点で、前記濃度下限値は、300ppbが好ましく、500ppbがより好ましく、1ppmが更に好ましく、100ppmが更に一層好ましく、0.01%が殊更好ましく、1%が特に好ましい。

[0016] 本発明で使用される一酸化炭素ガスの全気体中における濃度上限値としては、反応が進行すれば特に限定されない。円滑に反応が進行するという観点で、前記濃度上限値は、50%が好ましく、60%がより好ましく、70%が更に好ましく、80%が更に一層好ましく、90%が殊更好ましく、100%が特に好ましい。

[0017] 本発明で使用される、二酸化炭素およびその前駆体（以下、二酸化炭素等、と略す）としては、二酸化炭素ガスおよび系中反応により二酸化炭素を発生しうるものであれば、特に限定されない。例えば、二酸化炭素ガス；炭酸アンモニウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸鉄、炭酸銅、炭酸銀、等の炭酸塩；炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジフェニル、等の炭酸エステル；等が挙げられる。これらは一種または二種以上を使用しても構わない。これらの中でも、不純物除去等が不要でクリーンな系あるいは高品質のグラフェンが得られるという観点で、二酸化炭素ガス、炭酸エステルが好ましく、二酸化炭素ガス、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジフェニルがより好ましく、二酸化炭素ガス、炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸ジフェニルが更に好ましく、炭酸ジエチル、炭酸ジフェニルが特に好ましい。

[0018] 本発明で使用される二酸化炭素ガスの全気体中における濃度下限値としては、反応が進行すれば特に限定されない。円滑に反応が進行するという観点で、前記濃度下限値は、400ppmが好ましく、600ppmがより好ま

しく、1000 ppmが更に好ましく、10000 ppmが更に一層好ましく、0.1%が殊更好ましく、1%が特に好ましい。

[0019] 本発明で使用される二酸化炭素ガスの全気体中における濃度上限値としては、反応が進行すれば特に限定されない。円滑に反応が進行するという観点で、前記濃度上限値は、50%が好ましく、60%がより好ましく、70%が更に好ましく、80%が更に一層好ましく、90%が殊更好ましく、100%が特に好ましい。

[0020] 本発明で使用される溶媒は、反応が進行する限り、特に限定されず、使用する条件（圧力、温度等）において、液状を示すものは広くこの範疇に属するものである。前記溶媒としては、例えば有機溶媒及びイオン液体が挙げられる。前記有機溶媒としては、例えば、メタノール（MeOH）、エタノール（EtOH）、1-プロパノール、2-プロパノール（iPrOH）、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；ジエチルエーテル、メチルターシャリブチルエーテル（MTBE）、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン等のエーテル；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、等のアルカン；ベンゼン、トルエン、キシレン、等の芳香族溶媒；ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド、等のアミド系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、等のハロゲン系溶媒；アセトニトリル（MeCN）、等のニトリル系溶媒；ジメチルスルホキシド（DMSO）、等の含硫黄系溶媒；等が挙げられる。前記イオン液体としては、例えば水；アンモニウム、ピリジニウム、ピペリジニウム、モルホリニウム、ベンゾトリアゾリニウム、ピラゾニウム、ピロリジニウム、ピロリニウム、イミダゾリウム、ホスホニウム、スルホニウム等のカチオンと、 $AlCl_4^-$ 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 I^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 NbF_6^- 、 TaF_6^- 、 $F(HF)_{2,3}^-$ 、 $p-CH_3PhSO_3^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $C_3F_7CO_2^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)(CF_3CO_2)N^-$ 、 $(CN)_2N^-$ 、

等のアニオンとからなるイオン液体；等が挙げられる。これらは一種または二種以上を使用しても構わない。

なお、イオン液体に使用されるカチオンとしては、それぞれのアニオンとの組み合わせにおいて、液状を示すものでありさえすれば、置換基を複数有していても構わない。

また、炭酸エステルと水とを混合使用する場合は、炭化アルミニウムの分解可能性を考慮して、炭酸エステルに対して等モル、または、等モル未満の水を使用する方が好ましい。

[0021] 本発明で使用される溶媒の由来は問わず、別途系に添加しても、反応により生成したものを利用して、別途添加したものから持ち込まれたものでも構わない。

[0022] これらの中でも、生成するグラフェンがより低層になりうるという観点で、有機溶媒、イオン液体が好ましく、有機溶媒がより好ましく、四塩化炭素、ジメチルホルムアミド、エタノール、アセトニトリル、2-プロパノール、メチルターシャリブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、メタノールが更に好ましく、四塩化炭素、ジメチルホルムアミド、エタノール、アセトニトリル、2-プロパノール、メチルターシャリブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシドが更に一層好ましく、四塩化炭素、ジメチルホルムアミド、エタノール、アセトニトリル、2-プロパノールが殊更好ましく、四塩化炭素、ジメチルホルムアミドが特に好ましい。

[0023] 溶媒種によって層状態が異なるのは、炭化アルミニウムの部分溶解性あるいは表面での溶媒和能と一酸化炭素そして／または二酸化炭素を保持して炭化アルミニウム表面まで移送しうる能力の差が要因と考えている。

[0024] 本発明で使用される一酸化炭素等、そして／または、二酸化炭素等の炭化アルミニウムに対する使用量の下限値としては、反応が進行する限り、特に限定されない。所定の時間での反応性を確保するという観点で、前記下限値は、0.0001モル当量が好ましく、0.001モル当量がより好ましく

、0.01モル当量が更に好ましく、0.1モル当量が更に一層好ましい。

[0025] 本発明で使用される一酸化炭素等、そして／または、二酸化炭素等の炭化アルミニウムに対する使用量の上限値としては、反応が進行する限り、特に限定されない。資源節約の観点から、前記上限値は、10000モル当量が好ましく、1000モル当量がより好ましく、100モル当量が更に好ましく、10モル当量が更に一層好ましく、2モル当量が殊更好ましく、1モル当量が特に好ましい。

[0026] 本発明で使用される炭化アルミニウムの溶媒に対する濃度の下限値としては、反応が進行する限り、特に限定されない。膜形成が成立しやすいという観点で、前記下限値は、 1×10^{-23} 質量%が好ましく、0.0001質量%がより好ましく、0.001質量%が更に好ましく、0.01質量%が更に一層好ましく、0.1質量%が殊更好ましい。

[0027] 本発明で使用される炭化アルミニウムの溶媒に対する濃度の上限値としては、反応が進行する限り、特に限定されない。原料と生成物との分離が良好であるという観点から、前記上限値は、99.999999質量%が好ましく、70質量%がより好ましく、50質量%が更に好ましく、30質量%が更に一層好ましく、10質量%が殊更好ましい。

[0028] 本発明の反応温度の下限値としては、反応が進行する限り、特に限定されない。反応完結までの時間管理しやすいという観点で、前記下限値は、 -273°C が好ましく、 -100°C がより好ましく、 -40°C が更に好ましく、 -20°C が更に一層好ましく、 0°C が殊更好ましく、 10°C が特に好ましい。

[0029] 本発明の反応温度の上限値としては、反応が進行する限り、特に限定されない。反応完結までの時間管理しやすく省資源であるという観点で、前記上限値は、 1000°C が好ましく、 500°C がより好ましく、 300°C が更に好ましく、 200°C が更に一層好ましく、 150°C が殊更好ましく、 100°C が特に好ましい。

[0030] 本発明の反応圧力の下限値としては、反応が進行する限り、特に限定され

ない。反応管理がしやすく効率生産可能であるという観点で、前記下限値は、 1×10^{-23} パスカルが好ましく、 10 パスカルがより好ましく、 100 パスカルが更に好ましく、 1000 パスカルが更に一層好ましい。

[0031] 本発明の反応圧力の上限値としては、反応が進行する限り、特に限定されない。反応管理がしやすく効率生産可能であるという観点で、前記上限値は、 1×10^{20} パスカルが好ましく、 1×10^{10} パスカルがより好ましく、 1×10^9 パスカルが更に好ましく、 1×10^8 パスカルが更に一層好ましく、 1×10^7 パスカルが特に好ましい。

[0032] 本発明の反応時間の下限値としては、反応が進行する限り、特に限定されない。生産性と反応管理がしやすいという観点で、前記下限値は、 1×10^{-23} 秒が好ましく、 0.0001 秒がより好ましく、 0.01 秒が更に好ましく、 1 秒が更に一層好ましく、 1 分が殊更好ましく、 1 時間が特に好ましい。

[0033] 本発明の反応時間の上限値としては、反応が進行する限り、特に限定されない。生産性と反応管理がしやすいという観点で、前記上限値は、 1×10^{20} 時間が好ましく、 200 時間がより好ましく、 100 時間が更に好ましく、 10 時間が更に一層好ましく、 1 時間が特に好ましい。

[0034] 本発明の反応方式は、反応が進行する限り、特に限定されない。例えば、流動方式、攪拌方式、静置方式、が挙げられる。これらの中でも、成膜性が良好であるという観点では、攪拌方式、静置方式の方が好ましく、静置方式がより好ましい。炭化アルミニウム原料同士や攪拌羽や器壁との接触等により反応完結性が良好であるという観点では、流動方式、攪拌方式が好ましく、攪拌方式がより好ましい。反応完結と成膜の両立可能という観点では、速度を下げて静置方式に近づけた流動方式や攪拌方式が更に好ましい。

[0035] 本発明の系内には、反応に影響を与えない限り、各種添加物を使用または共存させても構わない。

[0036] 本発明の系内には、その表面上で結晶成長を促す目的で、各種フィルムや、金属等を共存させても構わない。

[0037] 本発明により得られたグラフェンは、常法により、ラケット、シャフト、

ロッド、ハンモック、スピーカ、等々の日用品；トランジスタ等の半導体、太陽電池、薄膜電池等の電池、キャパシタ、導電材、複合材、透明電極、タッチパネル、配線、等々の電子部品；自動車車体、電車車体、航空機機体、船舶船体、等々の輸送機器；橋梁、ビル、ダム、堤防等々の構造物；等の製造物として使用可能である。

実施例

[0038] 以下、実施例により、本発明を更に詳細に説明するが、本発明は本実施例により限定されるものではない。

[0039] 〔試薬・溶媒・ガス等〕

実施例において、炭化アルミニウムは、New Metals & Chemicals Ltd製の市販品（粉末）を使用した。その他、試薬・溶媒は、炭酸ジフェニル（一級品）を除いて、特級品を使用した。また、二酸化炭素ガスや窒素ガスは高純度品を使用した。

[0040] 〔評価方法〕

1. 層数評価

生成部をJASCO社製NRS-4100によりレーザーラマンスペクトル測定した（緑色レーザー（532nm））。Dバンド（1340 cm^{-1} 付近）、Gバンド（1580 cm^{-1} 付近）、2Dバンド（2680 cm^{-1} 付近）のピーク強度を読み取り、それぞれ I_D 、 I_G 、 I_{2D} とした。そして、 I_{2D}/I_G が、1.1以上で◎、1.1未満1.0以上で○、1.0未満0.5以上で△、0.5未満で▲、と評価した。なお、通例、比が2付近で単層、1付近で二層、0.5付近で三層、0.5未満では四層以上と見做されている。

代表的なラマンスペクトル測定条件は、グレーティング（L900）、対物レンズ（×100）、スリット（50×8000 μm ）、レーザー強度（5%）、等である。しかしながら、サンプルの状況により多少は異なるので、本測定条件により限定されるものではない。

2. 結晶化度評価

上記同様にして、 $I_D/(I_D + I_G + I_{2D})$ を求め、10%未満で◎、10

%以上20%未満で○、20%以上31%未満で△、31%以上で▲、と評価した。

3. 反応完結度評価

上記同様にして、原料である炭化アルミニウムの最大ピーク（ 860 cm^{-1} ）のピーク強度を I_A とした場合に、 $I_A / (I_G + I_{2D})$ が、1未満のものを○、1以上のものを×と評価した。

[0041] 〔比較例1〕

グローブボックス中で窒素置換後、スライドガラス上に、炭化アルミニウム11.3mg（ $78.5\text{ }\mu\text{mol}$ ）採取し、密閉性の低い蓋つきのプラスチックケース（ $100\text{ mm} \times 60\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ ）で軽く養生して、ジッパー付きポリ袋に入れジッパーを閉じた。このポリ袋を取り出し、10Lデシケータに移し、二酸化炭素ガス置換を3回繰り返した後、ポリ袋のジッパーを開け、再度二酸化炭素ガス置換を3回繰り返した。そして、デシケータを閉じ、室温で1時間放置したが、固形物の変化は一切見られなかった。念のため固形物をサンプリングし、レーザーラマンスペクトルを測定したが、炭化アルミニウム原料以外のピークは確認できなかった。

[0042] 〔参考例1〕

グローブボックス中で窒素置換後、スライドガラス上に、炭化アルミニウム11.3mg（ $78.5\text{ }\mu\text{mol}$ ）採取し、密閉性の低い蓋つきのプラスチックケース（ $100\text{ mm} \times 60\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ ）で軽く養生して、ジッパー付きポリ袋に入れジッパーを閉じた。このポリ袋を取り出し、10Lデシケータに移し、二酸化炭素ガス置換を3回繰り返した後、ポリ袋のジッパーを開け、再度二酸化炭素ガス置換を3回繰り返した。そして、デシケータを閉じ、室温で115時間放置したが、固形物の変化は一切見られなかった。念のため固形物をサンプリングし、レーザーラマンスペクトルを測定したところ、殆ど炭化アルミニウム原料回収であったが、炭化アルミニウムピークがメインピークで、ブロードピークながらもグラフェンの可能性のある箇所を極めて局所的に発見することができた。

[0043] [実施例 1]

グローブボックス中で窒素置換後、容器に炭化アルミニウム 100 mg (0.69 mmol) を採取し、炭酸ジエチル 246 mg (2.08 mmol、3.0 モル当量 vs 炭化アルミニウム) と、水 37.5 mg (2.08 mmol、3.0 モル当量 vs 炭化アルミニウム) を含んだジメチルホルムアミド 1 mL とを順次添加し、攪拌子を加えてテフロンシールを 3 周させて蓋をした。この容器をグローブボックスから取り出し、室温にて 94 時間マグネティックスターラーで攪拌した。生成した黒色浮遊物をサンプリングし、ラマンスペクトルを測定したところ、炭化アルミニウムピークの共存しない、グラフェンの生成を確認できた。

[0044] [実施例 2～8]

実施例 1 において、ジメチルホルムアミドを各種溶媒に変更し、それぞれの時間反応させ、同様な操作を行った。結果を表 1 に示す。

これらの結果から、ジメチルホルムアミドの場合に、特に単層グラフェンの生成が確認できた。また、他の溶媒を使用しても、軒並み、反応完結度が高く、三層以下のグラフェン生成が確認できた。

[0045] 表 1

[表1]

	使用溶媒	反応時間 (h)	I _{2D} /I _G		I _D /(I _D +I _G +I _{2D})		I _A /(I _G +I _{2D})
			計算値	評価	計算値	評価	
実施例1	DMF	94	2.21	◎	13%	○	○
実施例2	EtOH	91	0.82	△	30%	△	○
実施例3	MeCN	91	0.80	△	18%	○	○
実施例4	iPrOH	91	0.75	△	9%	◎	○
実施例5	MTBE	91	0.74	△	34%	▲	○
実施例6	THF	91	0.70	△	36%	▲	○
実施例7	DMSO	94	0.67	△	33%	▲	○
実施例8	MeOH	91	0.65	△	31%	▲	○
比較例1	無溶媒	1	NC	NA	NC	NA	×(∞)
参考例1	無溶媒	115	0.63	△	24%	△	×

NC: Not Calculated.
NA: Not Available

[0046] [実施例 9]

グローブボックス中で窒素置換後、容器に炭化アルミニウム 100 mg (

0.69 mmol) を採取し、炭酸ジエチル 246.3 mg (2.08 mmol、3.0 モル当量 vs 炭化アルミニウム) と、水 37.5 mg (2.08 mmol、3.0 モル当量 vs 炭化アルミニウム) を含んだ 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド 1 mL とを順次添加し、攪拌子を加えてテフロンシールを 3 周させて蓋をした。この容器をグローブボックスから取り出し、室温にて 89 時間マグネティックスターラーで攪拌した。生成した黒色浮遊物をサンプリングし、ラマンスペクトルを測定したところ、グラフェンの生成を確認できた。

($I_{2D}/I_G = 1.01$ 、 $I_D/(I_D + I_G + I_{2D}) = 5\%$ 、 $I_A/(I_G + I_{2D})$ 評価=○)

[0047] [実施例 10]

グローブボックス中で窒素置換後、容器に炭化アルミニウム 9.9 mg (68.8 μ mol) を採取し、炭酸ジフェニル 444.6 mg (2.08 mmol、30.2 モル当量 vs 炭化アルミニウム) とジメチルホルムアミド 1 mL とを順次添加し、攪拌子を加えてテフロンシールを 3 周させて蓋をした。この容器をグローブボックスから取り出し、室温にて 90 時間マグネティックスターラーで攪拌した。生成した黒色浮遊物をサンプリングし、ラマンスペクトルを測定したところ、グラフェンの生成を確認できた。

($I_{2D}/I_G = 2.24$ 、 $I_D/(I_D + I_G + I_{2D}) = 7\%$ 、 $I_A/(I_G + I_{2D})$ 評価=○)

[0048] [実施例 11]

ヘキサカルボニルタングステン 488.7 mg (1.39 mmol、2.01 モル当量 vs 炭化アルミニウム) を採取した容器に、グローブボックス中で窒素置換後、薬包紙で測り取った炭化アルミニウム 100 mg (0.69 mmol) を入れ、アセトニトリル 171.2 mg (4.17 mmol、6.04 モル当量 vs 炭化アルミニウム) のテトラヒドロフラン 1.0 mL 溶液を添加し、攪拌子も加えて蓋をした。この容器をグローブボックスから取り出し、室温にて 91 時間マグネティックスターラーで攪拌した。生成し

た黒色沈殿物をサンプリングし、ラマンスペクトルを測定したところ、グラフェンの生成を確認できた。

($I_{2D}/I_G = 0.64$ 、 $I_D/(I_D + I_G + I_{2D}) = 19\%$ 、 $I_A/(I_G + I_{2D})$ 評価=○)

[0049] [実施例 1 2]

グローブボックス中で窒素置換後、容器に炭化アルミニウム 99.0 mg (0.69 mmol) を採取し、炭酸ジエチル 244.1 mg (2.07 mmol、3.0 モル当量 vs 炭化アルミニウム) と、水 1.0 mL (55.5 mmol、80.7 モル当量 vs 炭化アルミニウム) を順次添加し、撹拌子を加えてテフロンシールを 3 周させて蓋をした。この容器をグローブボックスから取り出し、室温にて 115 時間マグネティックスターラーで撹拌した。生成した黒色浮遊物をサンプリングし、ラマンスペクトルを測定したところ、炭化アルミニウムピークの共存しない、グラフェンの生成を確認できた。

($I_{2D}/I_G = 0.98$ 、 $I_D/(I_D + I_G + I_{2D}) = 18\%$ 、 $I_A/(I_G + I_{2D})$ 評価=○)

[0050] [実施例 1 3]

グローブボックス中で窒素置換後、容器に炭化アルミニウム 102.1 mg (0.71 mmol) を採取し、炭酸ジエチル 244.4 mg (2.07 mmol、2.92 モル当量 vs 炭化アルミニウム) と、四塩化炭素 0.5 mL と、水 0.5 mL (27.8 mmol、39.1 モル当量 vs 炭化アルミニウム) とを順次添加し、撹拌子を加えてテフロンシールを 3 周させて蓋をした。この容器をグローブボックスから取り出し、室温にて 115 時間マグネティックスターラーで撹拌した。生成した黒色浮遊物をサンプリングし、ラマンスペクトルを測定したところ、炭化アルミニウムピークの共存しない、グラフェンの生成を確認できた。

($I_{2D}/I_G = 1.77$ 、 $I_D/(I_D + I_G + I_{2D}) = 4\%$ 、 $I_A/(I_G + I_{2D})$ 評価=○)

[0051] [実施例 1 4]

グローブバッグ中で窒素置換 3 回後、容器に炭化アルミニウム 49.0 mg を採取し、ジメチルスルホキシド 0.5 mL を入れ、容器の蓋を閉じた。この容器を再度グローブバッグ中で、二酸化炭素ガス置換を 3 回繰り返した後、容器の蓋を開けて、反応開始させた。そのまま二酸化炭素ガス雰囲気下、50℃ 3 時間、室温 40 時間経過後に固形物の黒色化を確認した。黒色沈殿物をサンプリングし、ラマンスペクトルを測定したところ、グラフェンの生成を確認できた。

($I_{2D}/I_G = 0.64$ 、 $I_D/(I_D + I_G + I_{2D}) = 11\%$ 、 $I_A/(I_G + I_{2D})$ 評価=○)

[0052] [実施例 1 5]

2 L 風船付き三方コックを上部に取り付けた 30 mL ニツロフラスコに、炭化アルミニウム 0.10 g を採取し、攪拌子を入れた。ダイヤフラムポンプで二酸化炭素ガス置換を 3 回行い、風船内も二酸化炭素ガスで満たした。三方コックの 1 箇所から、セプタム越しに、シリンジで DMF 1.0 mL 加え、攪拌開始した。室温で 95 時間経過後に固形物の黒色化を確認した。黒色浮遊物をサンプリングし、ラマンスペクトルを測定したところ、炭化アルミニウムピークの共存しない、グラフェンの生成を確認できた。

($I_{2D}/I_G = 0.55$ 、 $I_D/(I_D + I_G + I_{2D}) = 38\%$ 、 $I_A/(I_G + I_{2D})$ 評価=○)

産業上の利用可能性

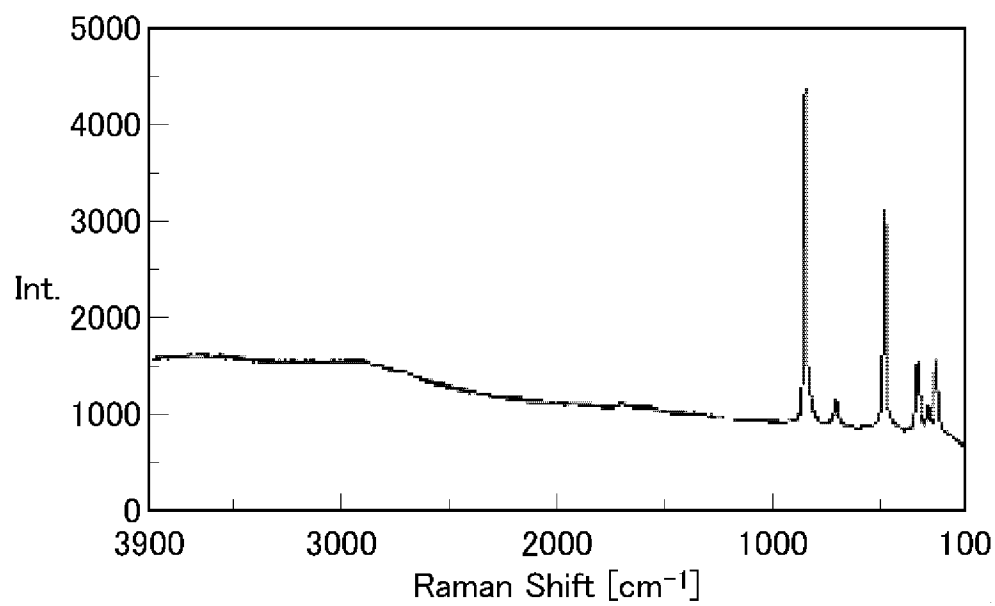
[0053] 本発明により得られたグラフェンは、常法により、ラケット、シャフト、ロッド、ハンモック、スピーカ、等々の日用品；トランジスタ等の半導体、太陽電池、薄膜電池等の電池、キャパシタ、導電材、複合材、透明電極、タッチパネル、配線、等々の電子部品；自動車車体、電車車体、航空機機体、船舶船体、等々の輸送機器；橋梁、ビル、ダム、堤防等々の構造物；等の製造物として使用可能になったことは意義深い。

請求の範囲

- [請求項1] 溶媒共存下に、炭化アルミニウムを一酸化炭素およびその前駆体、並びに二酸化炭素およびその前駆体からなる群より選ばれる一種または二種以上と反応させることを特徴とする、グラフェンの製造方法。
- [請求項2] 当該溶媒が有機溶媒およびイオン液体からなる群より選ばれる一種または二種以上であることを特徴とする、請求項1記載のグラフェンの製造方法。
- [請求項3] 当該溶媒が有機溶媒であることを特徴とする、請求項1に記載のグラフェンの製造方法。
- [請求項4] 当該有機溶媒が四塩化炭素、ジメチルホルムアミド、エタノール、アセトニトリル、2-プロパノール、メチルターシャリブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、およびメタノールからなる群より選ばれる一種または二種以上を含むことを特徴とする、請求項2または3に記載のグラフェンの製造方法。
- [請求項5] 当該有機溶媒が四塩化炭素、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、2-プロパノールおよびエタノールからなる群より選ばれる一種または二種以上を含むことを特徴とする、請求項2または3に記載のグラフェンの製造方法。
- [請求項6] 当該有機溶媒が四塩化炭素およびジメチルホルムアミドの少なくとも一種を含むことを特徴とする、請求項2または3に記載のグラフェンの製造方法。
- [請求項7] 当該反応を -100°C ～ 300°C の温度で行うことを特徴とする、請求項1～6のいずれか一項に記載のグラフェンの製造方法。
- [請求項8] 当該反応を -20°C ～ 100°C の温度で行うことを特徴とする、請求項1～7のいずれか一項に記載のグラフェンの製造方法。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載のグラフェンの製造方法により得られたグラフェン。
- [請求項10] 請求項9に記載のグラフェンを含有する製造物。

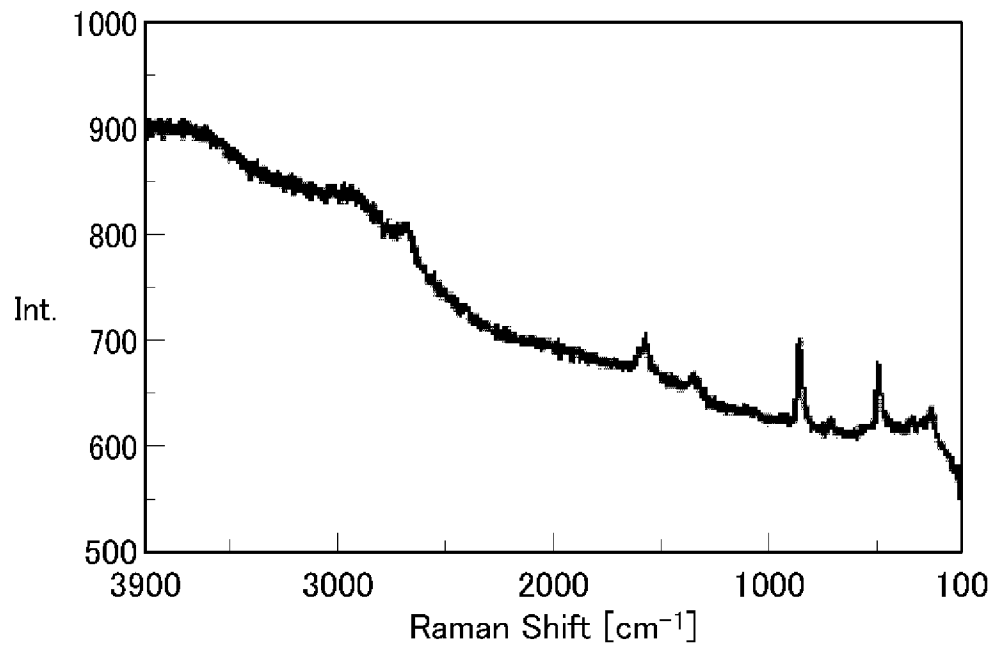
[図1]

FIG.1



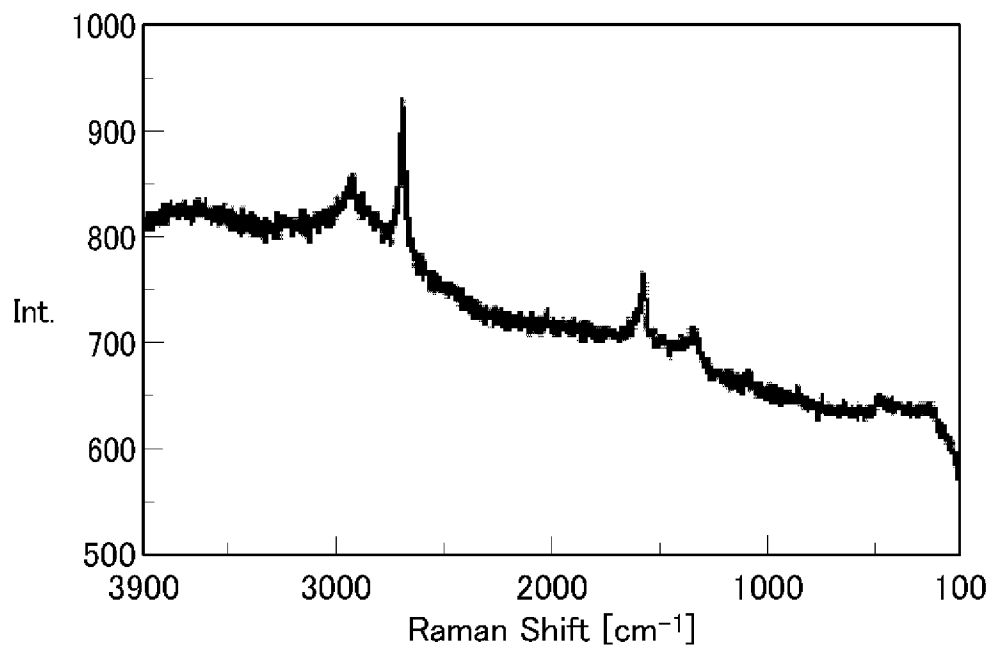
[図2]

FIG.2



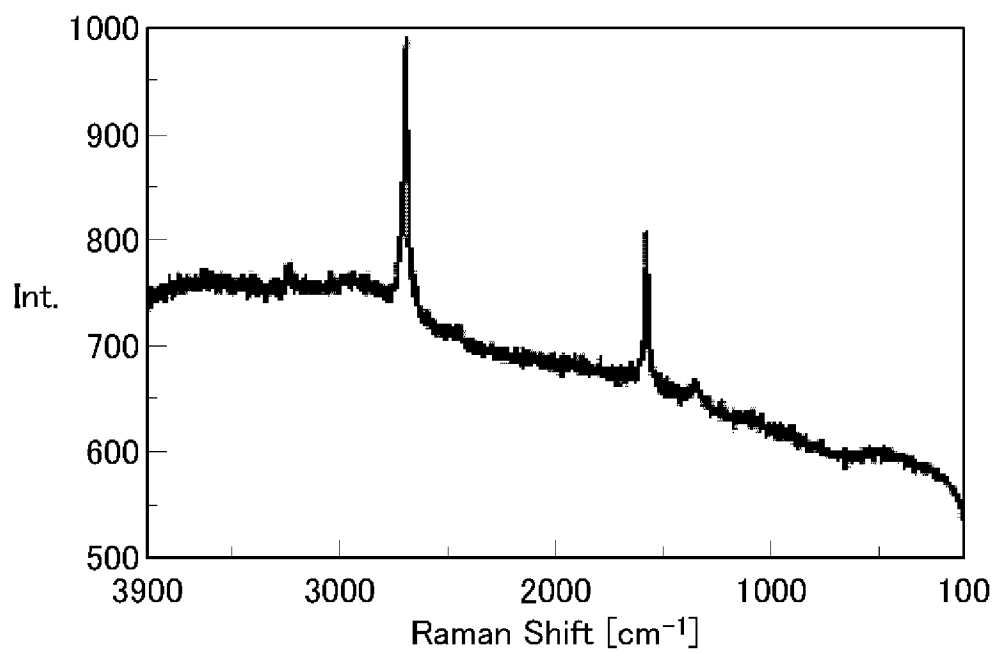
[図3]

FIG.3



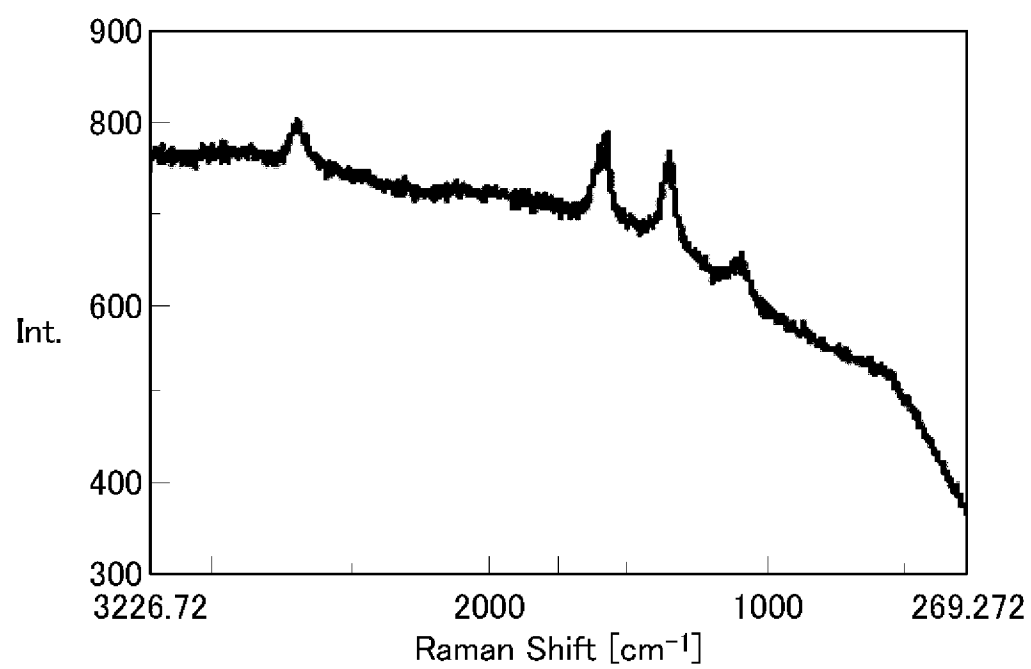
[図4]

FIG.4



[図5]

FIG.5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/016998

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B32/184(2017.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B32/00-32/991

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580(JDreamIII), Cplus/REGISTRY(STN), Wiley Online Library

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2016-23128 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 08 February 2016 (08.02.2016), claims; paragraphs [0050], [0059]; table 1 (Family: none)	9-10 1-8
A	WO 2012/086387 A1 (NEC Corp.), 28 June 2012 (28.06.2012), claims & US 8948238 B2 & EP 2641102 A1	1-10
A	JP 58-501430 A (TDC-Technology Development Corp.), 25 August 1983 (25.08.1983), claims; example 1 & WO 1983/000038 A1 & EP 81487 A1	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 July 2017 (19.07.17)

Date of mailing of the international search report
01 August 2017 (01.08.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C01B32/184(2017.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C01B32/00-32/991

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)
 CAplus/REGISTRY (STN)
 Wiley Online Library

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A A	JP 2016-23128 A（国立研究開発法人産業技術総合研究所） 2016.02.08, 特許請求の範囲, [0050], [0059], 表 1 （ファミリーなし） WO 2012/086387 A1（日本電気株式会社）2012.06.28, 特許請求の範囲 & US 8948238 B2 & EP 2641102 A1	9-10 1-8 1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.07.2017

国際調査報告の発送日

01.08.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

飯濱 翔太郎

4G

5571

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 58-501430 A (ティー・ディー・シー・テクノロジー・ディベロ プメント・コーポレーション) 1983.08.25, 特許請求の範囲, 例 1 & WO 1983/000038 A1 & EP 81487 A1	1-10