

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6193973号  
(P6193973)

(45) 発行日 平成29年9月6日(2017.9.6)

(24) 登録日 平成29年8月18日(2017.8.18)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 B 32/184 (2017.01)

C O 1 B 32/184

請求項の数 13 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2015-505830 (P2015-505830)	(73) 特許権者	513043433
(86) (22) 出願日	平成25年4月8日(2013.4.8)		オハイオ・ユニバーシティ
(65) 公表番号	特表2015-512858 (P2015-512858A)		アメリカ合衆国・オハイオ・45701-
(43) 公表日	平成27年4月30日(2015.4.30)		2979・アセンズ・ウエスト・ステート
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/035627		・ストリート・340・ユニット・14
(87) 国際公開番号	W02013/154997	(74) 代理人	100108453
(87) 国際公開日	平成25年10月17日(2013.10.17)		弁理士 村山 靖彦
審査請求日	平成28年4月4日(2016.4.4)	(74) 代理人	100064908
(31) 優先権主張番号	61/621,625		弁理士 志賀 正武
(32) 優先日	平成24年4月9日(2012.4.9)	(74) 代理人	100089037
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラフェンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

還元ガスの流れの存在下においてグラフェンを形成するのに有効な490以上の温度に電気分解石炭を加熱するステップを備えたグラフェンの形成方法であって、前記還元ガスの流れが表面上にグラフェンを堆積させ、前記還元ガスが、水素及び不活性キャリアガスを備える、方法。

【請求項 2】

前記電気分解石炭を基板上に薄層として堆積させて、前記還元ガスを前記薄層上に流す、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記電気分解石炭が、電気分解石炭粒子上に形成されたゼラチン様物質を備える、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記電気分解石炭が、電気分解プロセス中に形成されたゼラチン様フィルムでコーティングされた電気分解石炭粒子を備える、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記電気分解石炭が、電気分解石炭粒子を備える、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 6】

前記還元ガスが、0.8slpmの流量で流れる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

10

20

還元ガスを流す前に不活性ガスを流すステップを更に備えた請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記加熱するステップに続いて、前記表面を急速冷却するステップを更に備えた請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記基板が銅箔を備える、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 10】

前記表面が銅箔を備える、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記電気分解石炭が、 $30\text{ mA/cm}^2$  よりも高く且つ  $200\text{ mA/cm}^2$  未満の電流密度で電気分解されたものである、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 12】

前記電気分解石炭が、 $80$  以上の温度で電気分解されたものである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記電気分解石炭を基板上に堆積させることが、前記電気分解石炭をキャリア中に分散させて、ガス噴霧器を用いて前記キャリア中の電気分解石炭を前記基板上に分配して、前記キャリアを蒸発させることを備える、請求項 4 又は 5 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

グラフェンは、ハニカムネットワークで配置された  $sp^2$  混成炭素原子の二次元単層であって、優れた機械的、熱的、電氣的及び光学的特性を示し、また、大きな比表面積、化学的安定性を示す。こうした優れた特性が、ナノエレクトロニクス、複合材、センサーから、リチウムイオン電池、太陽電池、ウルトラキャパシタの電気化学電極に及ぶ多様な応用の可能性をグラフェンに与えている。

【背景技術】

【0002】

グラフェンの理論的研究及び実験的研究の両方における関心が増大しているが、高品質で低コストで拡張可能なグラフェンの製造は未だに主要な課題である。グラフェンの製造方法には基本的に四種類ある。第一の方法は、グラファイトの機械的剥離であり、高品質のグラフェンを製造することができる。しかしながら、生成物におけるグラフェンの層の管理が難しいので、収率は低い。従って、この方法は、基礎的研究においてのみ有用である。第二の方法は、化学的に誘導されたグラフェンコロイド懸濁液である。この方法は、溶液中に拡張可能なグラフェンシートを製造することができるが、化学的な酸化還元反応が構造的な欠陥を生じさせ得るので、導電性が悪い。第三の方法は有機合成である。しかしながら、全有機合成によって製造されたグラフェンは、巨大分子の不溶性及び副反応に起因したサイズ制限を有する。最後に、化学気相堆積 (CVD, chemical vapor deposition) は、高品質で大規模なグラフェンを成長させる有力な方法である。既存の CVD 法は、触媒として、Co、Ni、Pt、Ir、Ru 等の高価な遷移金属を必要とし、また、炭素源として炭化水素、電子ビーム蒸着プロセスを必要とする。また、一部の CVD 法では、超高真空条件及び / 又はグラフェン成長用の特別な基板も必要とされる。その高いコストが、大型グラフェンの製造及び応用に対する CVD の使用の妨げとなっている。

30

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】米国特許第 7736475 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

## 【 0 0 0 4 】

本発明は、石炭副産物を用いてグラフェンを安価に製造可能にすることを実現するものである。特に、本発明は、水性石炭スラリーの電気分解の副産物であるチャーを用いてグラフェンを形成可能にすることを実現するものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 5 】

より具体的には、すり潰した石炭に対して電気分解を行い、石炭の一部を消費して、更なる電気分解を防止するゼラチン様有機金属物質でコーティングされた粒子を形成する。こうしたコーティングされた粒子に対して溶媒抽出を行って、有機物質を除去して、石炭粒子を再び電気分解で使うことができるようにする。コーティングのクリーニング又は溶媒抽出が電気分解における石炭粒子の有効性をもはや改善しなくなるまで、これを繰り返すことができる。

10

## 【 0 0 0 6 】

チャー、つまり、電気分解した石炭粒子（電気分解石炭粒子）やゼラチン様コーティングを、グラフェンを形成するための炭素源物質として用いることができる。本方法は、多様な石炭で用いることができ、更に、最終用途の要求に応じて、最初の電気分解の後、又は繰り返した電気分解の後の任意の時間において、電気分解された石炭を電気分解プロセスから収集することができる。電気分解された石炭から、水素ガスの存在下において大気圧での化学気相堆積によって、グラフェンが製造される。これにより、高価な触媒を必要とせずに、比較的な低コストで、高品質のグラフェンが製造される。

20

## 【 0 0 0 7 】

本発明の課題及び利点は以下の詳細な説明及び例において更に理解されるものである。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 0 8 】

【図 1】石炭スラリーから水素を形成する電気分解装置の概略図である。

【図 2】図 1 の電気分解槽の概略分解図である。

【図 3】グラフェンを形成するのに用いられる装置の概略図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 0 9 】

図 1 は、石炭を電気分解して、グラフェン製造用のチャー、つまり電気分解した石炭粒子（電気分解石炭粒子）を生成するのに用いられる装置 10 の概略図を示す。図 1 に示されるように、装置 10 は電気分解槽 11 を含み、その電気分解槽 11 には、ナフィオン（登録商標）膜やポリエチレン膜によって分離されたカソード 12 及びアノード 14 が組み込まれている。

30

## 【 0 0 1 0 】

アノード溶液を含有する容器 16 は、ポンプ 17 に繋がり、そのポンプ 17 は、アノード溶液を、電気分解槽 11 のアノード側にポンピングする。図示されるように、アノード溶液は、ライン 23 を通り、アクリルブロック 22 のチャンネル 21 を通って流れる。アノード流体はチャンネル 21 を通過して、ライン 24 を通って容器 16 に戻る。流体内に発生するガス（二酸化炭素）は、容器から放出されて、ガス収集装置 26 に送られる。温度制御装置 27 が容器 16 内に配置される。

40

## 【 0 0 1 1 】

反対側において、容器 30 が、カソード溶液を含み、そのカソード溶液は、電気分解槽 11 のカソード側に繋がるポンプ 32 に送られる。この場合も、カソード溶液は、ライン 33 を通って、アクリルブロック 34 内のチャンネル（図示せず）を通過する。アクリルブロック 34 はカソード 12 との接触部を提供する。そして、流体は、チャンネルからライン 36 を通って、容器 30 に戻る。発生するガス（水素）は、ガス収集装置 40 に送られる。この場合も、温度制御装置 42 が容器 30 内に配置される。

## 【 0 0 1 2 】

図 2 は、電気分解槽 11 の分解図を示す。アクリルブロック 22 及び 34 は互いの鏡像

50

である。アノード 14 及び 12 はセパレーター 13 の両側に位置する。不活性セパレーター 44、46 によって、アクリルブロック 22、34 と、カソード 12、アノード 14 との間の分離部が設けられる。セパレーターは、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ナフィオン（登録商標）、ポリエチレンである。

【0013】

カソード 12 は、電気分解槽 11 内の酸性条件に耐える任意の物質であり得る。そうした物質として、炭素、ニッケル、貴金属（プラチナ、イリジウム、ロジウム等）、及びそれらの組み合わせが挙げられる。

【0014】

アノード 14 は任意の導体であり得るが、典型的には、アノード 14 は、基板又は支持体上に電気めっき、つまり堆積された貴金属含有電気分解触媒を備える。電気分解触媒は、一元、二元、又は三元金属であり得て、石炭の電気分解に活性な少なくとも一種の貴金属と、一種以上の他の金属とを備える。その他の金属も貴金属であり得るが、必ずしもそうではない。一部実施形態では、電気分解触媒は、支持体上の一元貴金属を備え得る。

【0015】

支持体は、多数の既知の支持体から選択され得る。適切な支持体として、貴金属のメッシュ及び箔、例えば、プラチナメッシュ、プラチナ箔、チタンメッシュ、ハステロイメッシュ、金メッシュ、金箔、タンタルメッシュ、タンタル箔が挙げられ、また、プラチナ又はイリジウムのスポンジも挙げられる。基板としてメッシュが用いられる場合、メッシュサイズは、メッシュが電気分解触媒で適切に電気めっき可能であるように選択され、その電気分解触媒は、基板上に電気めっきされる二元又は三元金属触媒であるか、又は、基板上に電気めっきされる二元又は三元金属／ラネー金属触媒である。列挙された具体的な基板とは別に、当業者には、他の適切な支持体も認識されるものである。一部実施形態では、電極は、支持体上に直接電気めっきした二元又は三元金属電気分解触媒である。

【0016】

二元及び三元金属触媒用の適切な金属は、プラチナ、イリジウム、ルテニウム、レニウム、パラジウム、金、銀、ニッケル、及び鉄から選択される。例えば、一実施形態では、電極は、プラチナメッシュ上に電気めっきされたプラチナ・イリジウム電気分解触媒である。

【0017】

石炭の電気分解については、特許文献 1 に更に記載されていて、その開示は参照として本願に組み込まれる。本願では、燃料として石炭に言及する。石炭とは、炭素系生成物（石炭、木炭の亜炭、グラファイト等）のことを称するものである。

【0018】

チャー、つまり電気分解した石炭を形成するため、石炭を  $1\ \mu\text{m}$  から  $249\ \mu\text{m}$  の間の粒径にすり潰して、石炭スラリーを作製する。プロトンキャリア（例えば、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  等）及び触媒塩（例えば、鉄塩、セリウム塩）を含有する電解質と、粉炭を混合する。典型的には、効率的な反応のために鉄が必要とされる。鉄の濃度は、最大  $10000\ \text{ppm}$  となり得る。

【0019】

電気分解プロセスに印加可能な電流密度は、 $30\ \text{mA}/\text{cm}^2$  から最大  $200\ \text{mA}/\text{cm}^2$  となり得る。少なくとも  $90\ \text{mA}/\text{cm}^2$  以上の電流密度を用いることが好ましい。電気分解プロセスに印加可能な温度は、 $80^\circ\text{C}$  以上であり得る。石炭スラリーは、アノード溶液として石炭電気分解槽に導入される。電気分解中に、石炭の脱水素化が生じて、電気分解槽のカソード室において純粋な水素を生じさせる。石炭は、二酸化炭素（電気分解槽のアノード室で収集される）と、石炭粒子をコーティングする大型の炭化水素構造体とに酸化される。電気分解後、電気分解されたチャースラリーが濾過されて、溶液から電解質が分離される。電解質及び触媒塩は、石炭電気分解槽において再利用可能である。

【0020】

石炭が電気分解される機構は多段階プロセスである。溶液中の  $\text{Fe}(\text{III})$  イオンが

10

20

30

40

50

、石炭粒子の表面に吸着される。吸着された  $C-Fe(III)_{ads}$  構造体が、強制流動によって、電極表面に向けて流れる。 $C-Fe(III)_{ads}$  構造体がアノード電極に接触して、石炭上の  $Fe(III)_{ads}$  が石炭と電極との間のブリッジとして機能する。立体効果及び/又は静電電荷によって、 $Fe(III)$  が石炭粒子からアノード電極へと脱着吸着して、その後、石炭の酸化が生じるのと同時に、 $Fe(III)$  が  $Fe(II)$  に還元される。このプロセス中に、石炭が、 $CO_2$  及び/又は他の長鎖炭化水素に酸化され得る。 $Fe(II)$  イオンは、電気分解槽のアノードで酸化されて、 $Fe(III)$  イオンを再発生させる。石炭が酸化すると、石炭粒子の表面上にゼラチン様フィルムが成長し、石炭の酸化を最終的には防止する。

#### 【0021】

このようにして、石炭スラリーは、図1に示される装置10を通過して、繰り返し容器16に循環されて電気分解槽11に通される。最終的には、石炭粒子がゼラチン様物質でコーティングされて、電気分解における更なる利用が防止される。こうした粒子を、ライン44を通して溶媒抽出器48に送ることができて、石炭粒子を、エタノール、イソプロパノール、ピリジン、アセトン等の有機溶媒に接触させる。

#### 【0022】

必要であれば、高温の溶媒が、ゼラチン様コーティングを石炭粒子から除去する。濾過によって溶媒が粒子から分離されて、粒子を、ライン49を通してアノード溶液に戻して、更に電気分解することができる。石炭粒子がもはや電気分解されなくなるまで（つまり、水素の生成が顕著に低下するまで）、これらのステップを繰り返すことができる。この時点において、ゼラチン様コーティングでコーティングされた石炭粒子を、グラフェンの形成に用いることができる。石炭粒子を、電気分解中の任意のサイクルにおいてグラフェンの形成用に用いることができるが、この原料を、水素生成が顕著に低下した際にグラフェン生成用に用いるのが好ましい。

#### 【0023】

石炭粒子をグラフェンの形成に用いることを決めると、石炭粒子を濾過して、再利用可能な電解質を分離する。そして、ゼラチン様コーティングを備えた粒子を乾燥させる。

#### 【0024】

乾燥させたチャー、つまりゼラチン様フィルムを備えて電気分解した石炭粒子から、ゼラチン様フィルムから、又はゼラチン様フィルムを備えない粒子から、グラフェンを形成することができる。ゼラチン様フィルムでコーティングされた粒子から形成する場合、上述のように、チャーが電解質から簡単に分離される。上述のように、この電気分解した石炭を乾燥させて、水を蒸発させて、支持体又は基板50（銅フィルム等）上にコーティングする。電気分解した石炭を、液体アルコール、アルケン、トーン等のキャリアに分散させて、基板50上に噴霧する。一実施形態では、ガス噴霧器を用いて、基板50上に電気分解した石炭を分散させることができる。そして、キャリアを蒸発させる。代わりに、乾燥させてすり潰した粒子を、薄いコーティングとして、基板50上に適用することができる。基板50に電気分解した石炭の非常に薄いコーティングを得ることが好ましい。基板上に電気分解した石炭を分散させるのにキャリアを用いることによって、これを促進する。

#### 【0025】

第二の方法では、電気分解した石炭粒子から分離したゼラチン様物質を、抽出溶媒を除去することによって濃縮させる。これによって、濃い炭素質シロップを生成して、基板50上にコーティングする。これも、後で蒸発させるキャリアを用いて適用可能であり、又は直接基板50上に適用される。

#### 【0026】

第三の方法では、ゼラチン様物質から分離した電気分解石炭粒子を、グラフェン形成用の炭素源として用いることができる。この実施形態を用いる場合、電気分解した石炭を、電解質から分離して乾燥させる。ゼラチン様物質を除去して、乾燥させた電気分解炭素粒子を残す。その粒子をキャリア内に分散させて、超音波処理して、溶液中に粒子を分散さ

10

20

30

40

50

せる。そして、粒子を基板 50 上に噴霧して乾燥させることができる。代わりに、乾燥させてすり潰した粒子を薄いコーティングとして基板 50 上に適用することができる。これら全ての実施形態では、グラフェンの製造を促進するために、基板 50 上に可能な限り薄いコーティングを有することが好ましい。

#### 【0027】

電気分解した石炭の堆積に先立って、基板 50 をアセトン又はイソプロパノール (IPA) ですすいで、或る期間、例えば 10 ~ 15 分間にわたって超音波処理する。次に、基板 50 を、略 800 の温度で 30 分間にわたって炉の中で予熱し得る。

#### 【0028】

図 3 は、グラフェンを製造するのに用いられる装置 60 の概略図を示す。図示されるように、この装置 60 はガス源 62 を含む。ガス源 62 は、例えば、水素と、アルゴン等の不活性キャリアとを含み得る。電気分解した石炭生成物でコーティングされた基板 50 (銅箔等) を含む石英管加熱素子 64 に、ガスを導入する。石英管 64 内には、コーティングされていない基板又は表面 66 も配置されて、その上にグラフェンが製造される。ナノ構造体合成をサポートするための表面 66 は、銅箔、シリコンウェーハ、又は反応条件に耐えることができる任意の他の物質であり得る。石英管 64 は、グラフェン形成が行われる管炉 68 の加熱領域に挿入される。

#### 【0029】

化学気相堆積 (CVD) を用いて、高温で、コーティングされた基板 50 上に還元ガスを流すことによって、グラフェンを形成する。任意の市販の化学気相堆積装置が適切であり、グラフェン形成を大気圧で行うことができる。

#### 【0030】

高温がグラフェンの製造を促進する。略 400 等の低温では、グラフェンではない炭素フィルムが製造される。従って、少なくとも 490 以上、最大略 1100 の高温を用いるのが好ましい。700 から 1000 等の高温を用いることもできて、典型的には、800 から 1000 が用いられる。こうした温度が、還元ガスの存在下においてグラフェンの生成を生じさせる。還元ガスの流れが、表面 66 上にグラフェンを堆積させる。

#### 【0031】

基板 50 上の電気分解石炭と共に、アルゴン等の不活性ガスを、例えば 600 sccm 等の流量で装置 60 に導入して、反応性ガスの系をパージする。このパージ期間は、例えば 20 分間持続し得る。そして、例えば、40 分間の期間にわたって、炉内の温度を、典型的には 800 の反応条件に上昇させる。そして、還元ガス、特に水素をアルゴンと共に系に導入して、典型的にはアルゴンについては 600 sccm の流量、水素については 100 sccm の流量である。ガスの厳密な割合は重要ではない。この時点において、グラフェンの成長が生じる。グラフェンの成長期間は必要な限り続行し得る。典型的には、その時間は、数分間から 1 時間又はそれ以上となり得る。一例として、グラフェンの成長期間は 30 分間の持続時間を有し得る。必要に応じて、水素の導入を中断して、炉 68 を室温に急速冷却することによって、反応を停止させる。電気分解した石炭からのグラフェンの製造は、以下の例 1 ~ 5 を参照して更に理解されるものである。

#### 【0032】

##### [例 1]

一例では、略 44  $\mu\text{m}$  の石炭粒子を有するスラリーを、略 0.04 g/ml の濃度で懸濁させた。スラリーは、略 40 mM の鉄濃度を有していた。石炭スラリーを、104 の温度及び 100 mA/cm<sup>2</sup> の電流で電気分解した。

#### 【0033】

電気分解サイクルを複数回繰り返した後、電気分解した石炭粒子をグラフェン合成に用いた。略 2 cm x 1 cm の寸法を有する銅箔を、アセトンですすいで前処理した。略 10 mg の電気分解した石炭を銅箔上に堆積させた。電気分解した石炭を堆積させた銅箔と、クリーンな銅箔 (つまり、電気分解した石炭が堆積していない) を、直径 1/4 インチの

10

20

30

40

50

石英管内に配置した。そして、石英管を炉の内部に移した。

【 0 0 3 4 】

6 0 0 s c c m のアルゴンを 2 0 分間にわたってウェーハ上に流して、不活性雰囲気を生じさせた。そして、6 0 0 s c c m のアルゴン及び 1 0 0 s c c m の水素の流れで、炉を 4 0 分で 1 0 0 0 に昇温させた。1 0 0 0 の温度を 3 0 分間にわたって維持して、その間にグラフェンの成長が生じた。そして、ウェーハを炉の外に出して冷却した。ウェーハをはじめ急速冷却して、3 時間の期間にわたって室温にまで完全に冷却して、その期間において、アルゴン・水素の流れをウェーハ上に流し続けた。

【 0 0 3 5 】

グラフェンの成長サイクル及び冷却に続いて、電気分解した石炭が堆積した銅箔を、マープル試薬内に入れて、銅箔を溶かした。この時点において、グラフェンフィルムが試薬内に漂って残されて、そのフィルムをチタン箔に移した。グラフェンフィルムのラマン分光法は、通常の水素よりも顕著に少ない欠陥を示した。制限視野電子回折 ( S A E D , s e l e c t e d a r e a e l e c t r o n d i f f r a c t i o n ) パターンは、単結晶グラフェンの六方格子を示した。

【 0 0 3 6 】

[ 例 2 ]

他の例では、シリコンウェーハを前処理して、電気分解した石炭ではなくて、IPA をウェーハ上に堆積させた。ウェーハを炉内において、1 s l p m の流量のアルゴンで 2 0 分間にわたってパージした。そして、アルゴンを流して、炉を 3 0 分間で 8 0 0 に昇温させた。0 . 8 s l p m の水素・窒素の流れで、8 0 0 の温度を 3 0 分間にわたって維持した。そして、1 s l p m のアルゴン流で、系を室温に冷却した。

【 0 0 3 7 】

この例では、ウェーハ上にグラフェンは合成されなかった。この例は、IPA それ自体はグラフェンの合成に寄与していないことを示唆している。

【 0 0 3 8 】

[ 例 3 ]

更に他の例では、略 0 . 0 4 g / m l の濃度で懸濁させた略 2 1 0 ~ 2 4 9  $\mu$  m の石炭粒子を有するスラリーを作製した。スラリーは略 4 0 m M の鉄濃度を有していた。石炭スラリーを 1 0 4 の温度、1 0 0 m A / c m <sup>2</sup> の電流で電気分解した。結果物の電気分解石炭をグラフェン合成に用いた。

【 0 0 3 9 】

一つの基板について、略 6 m g の電気分解した石炭を 6 m l の IPA で希釈した。溶液を 5 分間にわたって超音波処理した。その後、溶液を、IPA を用いて 3 0 倍に希釈して、再び超音波処理した。2 5 m l の溶液をシリコンウェーハ上に堆積させて、IPA を蒸発させた。同じ前処理プロセスを用いて、第二のシリコンウェーハ基板の上に、2 1 0 ~ 2 4 9  $\mu$  m の範囲内の未加工の石炭粒子を堆積させた。

【 0 0 4 0 】

個別の反応において、電気分解した石炭を備えたウェーハと、未加工の石炭を備えたウェーハとを炉の中に移した。各ウェーハを、2 0 分間にわたって 1 s l p m のアルゴンでパージした。各ウェーハについて、0 . 8 s l p m の水素・窒素混合物の流れで、3 0 分間で 8 0 0 に炉を昇温させた。その後、1 s l p m のアルゴン流で、系を室温に冷却した。

【 0 0 4 1 】

処理された二つウェーハを比較すると、電気分解した石炭を備えたウェーハの上にグラフェンが合成された。他方、未加工の石炭を有するウェーハ上にナノ構造体が成長したが、そのナノ構造体のトポグラフィは、グラフェンについて予測されるトポグラフィとは異なっていた。従って、この例は、未加工の石炭単独では、グラフェン合成に寄与しないことを示唆している。

【 0 0 4 2 】

10

20

30

40

50

## [ 例 4 ]

更に他の例では、異なる条件で電気分解した石炭のサンプル、また未加工の石炭を用いて合成を行った。これらの条件を表 1 にまとめる。

【 0 0 4 3 】

【 表 1 】

表 1

	サンプル A	サンプル B	サンプル C	未加工石炭
温度(°C)	80	104	104	--
粒径(μm)	44	44	44	44
石炭濃度(g/ml)	0.04	0.04	0.04	--
鉄濃度(mM)	40	40	40	--
電流密度(mA/cm <sup>2</sup> )	30	30	100	--

10

【 0 0 4 4 】

各サンプルについて、6 m g の石炭、6 m l の I P A でスラリーを作製した。その後、溶液を 5 分間にわたって超音波処理した。その後、スラリーを、I P A を用いて 2 0 倍に希釈して、再び超音波処理した。各サンプルについて、2 5 m l のスラリーをシリコンウェーハ上に堆積させて、溶媒を蒸発させた。

20

【 0 0 4 5 】

各ウェーハを炉に移した。1 s l p m のアルゴンで 2 0 分間にわたってウェーハをパージした。アルゴン流で、3 0 分間で炉を 8 0 0 に昇温させた。その後、0 . 8 s l p m の水素・窒素混合物の流れで、3 0 分間にわたって炉を 8 0 0 に維持した。その後、1 s l p m のアルゴン流で、系を室温に冷却した。

【 0 0 4 6 】

上記例 3 では、未加工の石炭を有するウェーハからナノ構造体が成長したが、そのナノ構造体のトポグラフィは、グラフェンについて予測されるトポグラフィに従わなかった。サンプル A ~ C を備えたウェーハでは、グラフェンのトポグラフィを示すナノ構造体が成長した。サンプル C では、最大量のナノ構造体が成長し、サンプル A では、最小量のナノ構造体が成長した。従って、この例は、より高温（具体的には、1 0 4 対 8 0 ）で電気分解させた石炭がより多くのグラフェン合成をもたらす、より高い電流密度（具体的には、1 0 0 m A / c m <sup>2</sup> 対 3 0 m A / c m <sup>2</sup> ）で電気分解させた石炭がより多くのグラフェン合成をもたらすことを示唆している。

30

【 0 0 4 7 】

## [ 例 5 ]

更に他の例では、5 . 8 m g の電気分解石炭、6 m l のイソプロパノールでスラリーを作製した。スラリーを 5 分間超音波処理して、2 0 倍に希釈した。シリコンウェーハをアセトン及び蒸留水で洗浄して、1 0 0 μ l のスラリーをウェーハ上に堆積させた。同じ前処理プロセスを用いて、未加工の石炭粒子を堆積させた第二のシリコンウェーハも作製した。

40

【 0 0 4 8 】

乾燥後、ウェーハを石英管の中心に置いた。1 0 0 0 s c c m のアルゴンで 2 0 分間にわたってウェーハをパージした。その後、炉を、1 0 0 0 s c c m のアルゴン流で 3 0 分間で 8 0 0 に昇温させた。1 0 0 S C C M の水素・窒素流（1 : 9 ）で、更に 3 0 分間にわたって、系の温度を 8 0 0 に保持した。その後、1 0 0 0 s c c m のアルゴン流で系を室温に冷却した。

【 0 0 4 9 】

M F P 3 D 顕微鏡（カリフォルニア州サンタバーバラの A s y l u m R e s e a r c h 製）を A C モードで用いて、大気条件下で、グラフェンシートの原子間力顕微鏡法（

50



A F M , a t o m i c f o r c e m i c r o s c o p y ) 画像を撮った。A F M の高度画像及び 3 次元画像は、グラフェンシートのモルフォロジーを示した。画像及び高度測定は、厚さが略 1 n m であり、二次元シートがグラフェン単層であることを示していた。大規模走査は、グラフェンの横方向寸法が、最大数百ナノメートルであることを示していた。

#### 【 0 0 5 0 】

これらの例は、電気分解した石炭が高温で分解してグラフェン化することを実証している。水素は、還元剤及びキャリアガスの両方として機能し、高温においてグラファイト化した石炭と反応して、炭化水素又は他の反応中間生成物を生じさせる。炭化水素及び反応中間生成物は、銅箔上にグラフェンを合成するための前駆体として機能する。この方法は、特に有効であり、商業的に高品質グラフェンを形成するためのコストを顕著に低減する。

10

#### 【 0 0 5 1 】

以上、本発明を実施するための好ましい方法で、本発明を説明してきた。しかしながら、本発明は、添付の特許請求の範囲によってのみ定められるものである。

#### 【 符号の説明 】

#### 【 0 0 5 2 】

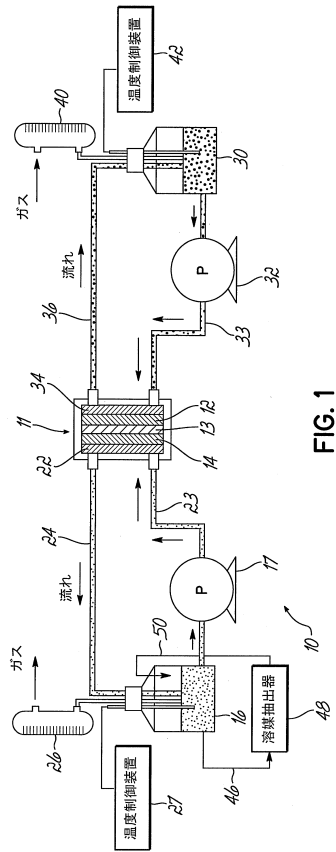
- 1 0 装置
- 1 1 電気分解層
- 1 2 カソード
- 1 3 セパレーター
- 1 4 アノード
- 1 6 容器
- 1 7 ポンプ
- 2 1 チャンネル
- 2 2 アクリルブロック
- 2 3 ライン
- 2 4 ライン
- 2 6 ガス収集装置
- 2 7 温度制御装置
- 3 0 容器
- 3 2 ポンプ
- 3 3 ライン
- 3 4 アクリルブロック
- 3 6 ライン
- 4 0 ガス収集装置
- 4 2 温度制御装置
- 4 8 溶媒抽出器
- 5 0 基板
- 6 0 装置
- 6 2 ガス源
- 6 4 石英管加熱素子
- 6 6 表面
- 6 8 炉

20

30

40

【 図 1 】



**FIG. 1**

【 図 2 】

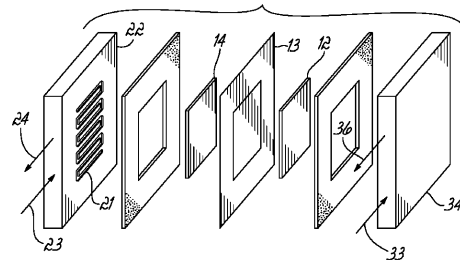


FIG. 2

【 図 3 】

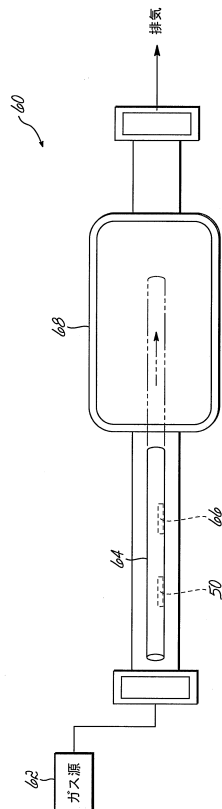


FIG. 3

---

フロントページの続き

(72)発明者 ジェラルディン・ジー・ボット  
アメリカ合衆国・オハイオ・４５７０１・アセズ・ロングメドウ・レーン・７５１９

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 特開２０１１－２５６１００（ＪＰ，Ａ）  
特開２０１１－２０１７３５（ＪＰ，Ａ）  
米国特許出願公開第２０１０／０２４７４２０（ＵＳ，Ａ１）  
国際公開第２０１２／０３１０３７（ＷＯ，Ａ１）  
Enkeleda DERVISHI, et al., Versatile Catalytic System for the Large-Scale and Controlled Synthesis of Single-Wall, Double-Wall, Multi-Wall, and Graphene Carbon Nanostructures, Chemistry of Materials, 2009年10月20日, Vol.21 No.22, pp 5491-5498

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C01B 32/00 - 32/991