

平成 29 年 3 月 3 日

## 酸化グラフェンの形成メカニズムを解明 ー反応中の状態をリアルタイムで観察することに成功ー

岡山大学異分野融合先端研究コアの仁科勇太准教授らの研究グループは、黒鉛<sup>[1]</sup>から酸化グラフェン<sup>[2]</sup>を合成する過程を追跡し、黒鉛が酸化されて剥がれていく反応をリアルタイムで観察することに成功。酸化グラフェンの形成メカニズムを世界で初めて解明しました。本研究成果は3月3日（現地時間：2日）、アメリカの科学雑誌『*Chemistry of Materials*』にオンライン速報として掲載されました。

酸化グラフェンは厚さ約 1nm（ナノメートル）の薄片状物質で、近年、電極材料・触媒・潤滑剤・樹脂補強材・熱伝導性材料など、多くの用途が検討され、優れた性能を有することが報告されています。しかし、その形成過程が十分理解されておらず、おのものが“独自のレシピ”で合成するため、再現性が非常に低いという問題がありました。

本研究成果により、酸化グラフェンの形成メカニズムが明らかになり、酸化グラフェンの物性を変える要因が解明されました。また、安全に合成することも可能になり、実用化のための大量合成が可能になります。現在、工業化などの社会実装に向けた取り組みを進めています。

### <本研究のポイント>

- 酸化グラフェン（図 1）の形成メカニズムが十分解明されておらず、研究者が“独自のレシピ”で合成するため、再現性が非常に低かった。そのため、大量生産が困難で、工業的な用途開発が遅れていた。
- 大型放射光施設<sup>[3]</sup>（SPring-8 など）を利用することで、黒鉛を酸化して酸化グラフェンを形成する過程を追跡し、反応中の状態をリアルタイムで観察することに成功。酸化グラフェンの形成メカニズムを解明した。
- 酸化グラフェンを安全かつ低コストで合成する手法を提示した。大量合成が可能になり、工業的な用途開発が進むと期待される。

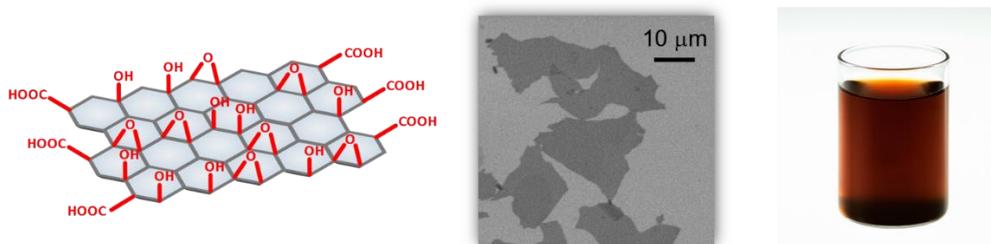


図 1. （左から）酸化グラフェンのモデル構造、走査型電子顕微鏡写真、分散液の写真。



## PRESS RELEASE

### <業績>

岡山大学異分野融合先端研究コアの仁科勇太准教授らの研究グループは、酸化グラフェンがどのように形成されるのかという点に着目。黒鉛が酸化剤（過マンガン酸カリウム）と反応する過程を追跡することに成功しました。必要な酸化剤の量、反応温度、反応時間、精製法などを最適化し、従来をはるかに超える効率（約 1/50 のコスト）で酸化グラフェンを合成する指針を与えました。

#### ① 黒鉛が酸化される必要条件の決定

1958 年に初めて報告された酸化グラフェンの合成法では、黒鉛を濃硫酸中で硝酸ナトリウムと過マンガン酸カリウムを反応させていました。これ以降、さまざまな改良法が報告され、リン酸、酸化マンガン、水などを添加することで、酸化の効率が向上するとされてきました。しかし、これらの添加剤の効果は科学的に証明されておらず、かえって操作を煩雑にしたり、製造コストを増大したり、廃棄物を増大したりするという問題がありました。

本研究では、添加剤の効果を確認する網羅的な実験を行い、酸化グラフェンの形成には、黒鉛、硫酸、過マンガン酸カリウムのみで良いということを明らかにしました。さらに、反応温度や酸化剤の量が、生じる酸化グラフェンに与える影響も明らかにしました。

これにより、簡便・安全・安価・省廃棄物で酸化グラフェンを合成することが可能になりました。この製法を基にして、国内化学メーカーが量産化に取り組んでいます。

#### ② 黒鉛の酸化過程の追跡

黒鉛が酸化されて剥がれていく過程を見ることができれば、反応が完結するまでにかかる時間を見積もることが可能になります。これまで反応時間は、経験に頼ることが多く、研究者によって 30 分～5 日間と大きく異なっていました。これが酸化グラフェンを用いる研究の再現性が低い一因になっていたと考えました。

酸化グラフェンは濃硫酸中で形成されるため、通常の実験を行うことができません。本研究では、強い X 線を発する大型放射光施設（Spring-8）のビームライン BL02B2 を利用して、その場 X 線回折実験<sup>[4]</sup>を行うことにより、濃硫酸中での反応の追跡を世界に先駆けて実施しました。

その結果、黒鉛の層間は反応後 1 分以内に拡がり、その後 1 時間程度かけて乱雑化していくことが分かりました。また、過マンガン酸カリウムが消費され、酸化が完結するには 2 時間かかることが分かりました（図 2）。

## PRESS RELEASE

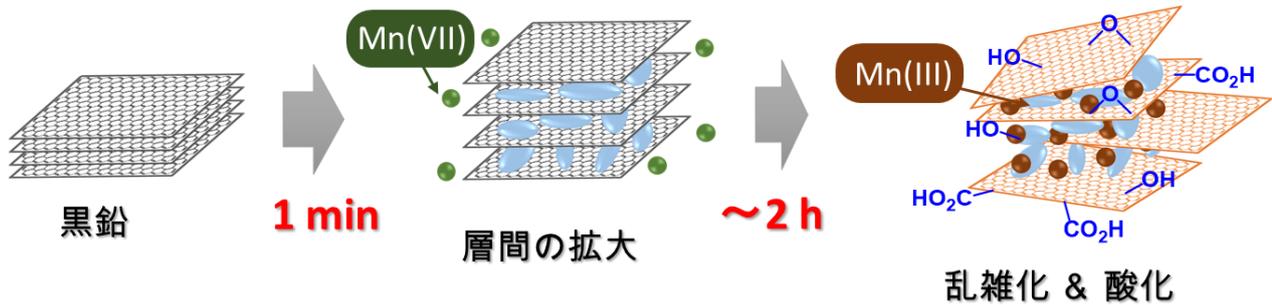


図 2. 黒鉛から酸化グラフェンが形成される過程

### ③ 酸化グラフェンの連続合成

反応に用いる酸化剤や、反応時間を正確に決定できたことから、酸化グラフェンの連続フロー合成を行うことが可能になりました。送液ポンプを用いて、黒鉛、硫酸、過マンガン酸カリウムを流すことで、流路内で酸化反応が進行し、出口から酸化グラフェンが連続的に出てきます（図 3）。将来の工業化には、このような連続フロープロセスの開発も視野に入れています。

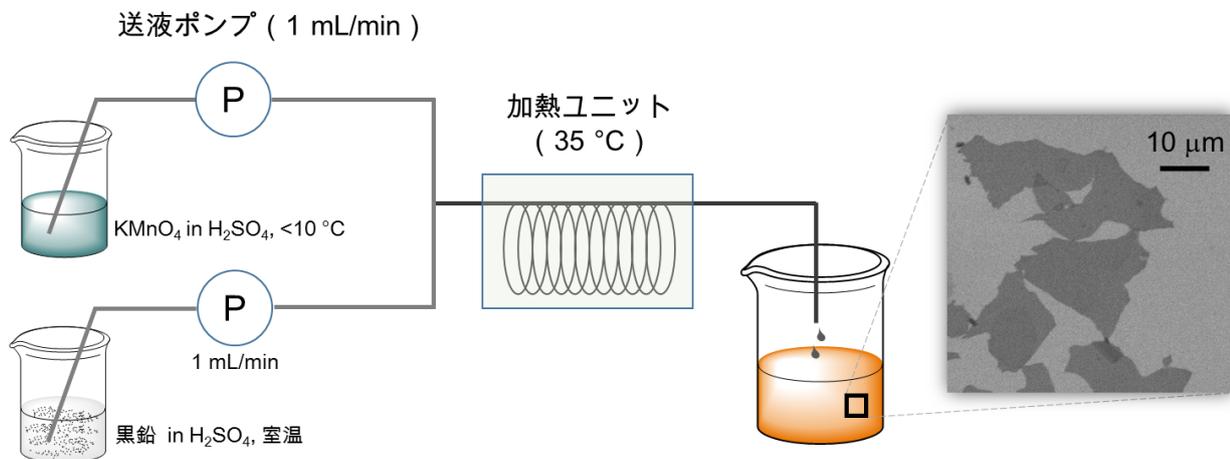


図 3. 酸化グラフェンの連続フロー合成プロセス（左）と、これにより得られた酸化グラフェン（右）

### <背景>

本研究グループは、2012 年以降、炭素原子と酸素原子を主として含む 2 次元シート材料「酸化グラフェン」の効率的合成法の確立と用途開拓を行っています。酸化グラフェンは、安価かつ大量に存在するグラファイト（黒鉛）を酸化することにより得られ、炭素原子 1 個の厚みからなる材料です。二次電池、透明導電膜、触媒、環境浄化材、潤滑剤などの幅広い用途を開拓する取り組みが盛んに行われています。

JST や NEDO プロジェクトで酸化グラフェンの大量合成や機能化について精力的に研究を行い、社会実装を目指した研究を行っています。



## PRESS RELEASE

### <見込まれる成果>

2017年2月9日に行ったプレスリリースの技術（酸化グラフェン系材料の量産試作に成功）は、本研究の知見に基づくものです。これまで、再現性が低く、化学工業において見過ごされてきた酸化グラフェンが、ようやく実用化研究の枠に入るようになりました。

今後は、基礎から応用までを網羅した研究開発を行うことにより、酸化グラフェンの実用化が加速されるものと考えています。

プレスリリース（2月9日）：「酸化グラフェン系材料の量産試作に成功」

[http://www.okayama-u.ac.jp/up\\_load\\_files/press28/press-170209.pdf](http://www.okayama-u.ac.jp/up_load_files/press28/press-170209.pdf)

本成果は、以下の事業・研究領域・研究課題によって得られました。

**JST 戦略的創造研究推進事業 個人型研究（さきがけ）**

研究領域 「分子技術と新機能創出」

（研究総括：加藤 隆史 東京大学 大学院工学系研究科 教授）

研究課題名 炭素二次元シートの自在合成と機能創出

研究者 仁科勇太（岡山大学 異分野融合先端研究コア 准教授）

研究実施場所 岡山大学

研究期間 平成25年10月～平成29年3月

### <論文情報>

タイトル： Real-Time, In Situ Monitoring of the Oxidation of Graphite: Lessons Learned

著者： Naoki Morimoto, Hideyuki Suzuki, Yasuo Takeuchi, Shogo Kawaguchi, Masahiro Kunisu, Christopher W. Bielawski, Yuta Nishina\*

誌名： *Chemistry of Materials*, **2017**, in press.

発表論文はこちらからご確認いただけます

<http://pubs.acs.org/journal/cmatex>



仁科 勇太 准教授

### <お問い合わせ>

岡山大学異分野融合先端研究コア

准教授 仁科 勇太

（電話番号）086-251-8718

（FAX番号）086-251-8718

（URL） <http://www.tt.vbl.okayama-u.ac.jp/>



## PRESS RELEASE

### <用語解説>

#### 【1】 黒鉛（グラファイト）：

炭素からなる元素鉱物で、六方晶系構造。亀の甲状の層状物質で、層間は弱いファンデルワールス力で結合しているため、剥離することができる。

#### 【2】 酸化グラフェン：

グラフェンとは、炭素原子1～数層のシート。グラファイト（黒鉛）の基本構造。アンドレ・ガイムらがグラフェンに関する革新的な研究で2010年にノーベル物理学賞を受賞した。2030年のグラフェン材料の市場規模は約1000億円と予測され、その応用製品の市場規模は数十倍になるとみられている。酸化グラフェンとはグラフェンに酸素官能基がついたもので、グラファイトを酸化反応により剥離した炭素原子1～数層のシート。

#### 【3】 大型放射光施設 SPring-8：

兵庫県の播磨科学公園都市にある、理化学研究所が所有する放射光施設で、JASRIが運営管理。SPring-8の名前は Super Photon ring-8 GeV に由来。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、細く強力な電磁波。SPring-8では、この放射光を用いて、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究を行うことができる。

#### 【4】 X線回折：

結晶構造を観察する方法。本研究では、黒鉛結晶の層間隔が開いていく過程や、その後に構造が乱れていく過程をX線回折実験により明らかにした。通常のX線回折装置では、粉末の状態での測定するため、反応を追跡することは困難。SPring-8の強力なX線を使うことにより、硫酸中に分散した状態のまま、黒鉛の結晶状態を観察することが可能になった。