

研究報告書

「炭素二次元シートの自在合成と機能創出」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 25 年 10 月～平成 29 年 3 月

研究者: 仁科 勇太

1. 研究のねらい

グラフェンに関する研究が 2004 年にノーベル賞を受賞して以来、2次元シートの利用に関する研究が盛んになっている。そのなかでも、黒鉛の酸化により得られる酸化グラフェンはグラフェンの前駆体となるのみならず、金属・高分子・有機小分子との複合化による新たな機能の創出が見込める材料である。

酸化グラフェンは水に良く分散し、単層で安定に存在する。この状態での比表面積は極めて大きく、 $1,000 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える。活性炭などのマイクロ孔材料とは異なり、シート状のため、あらゆる物質に対して平等に高い比表面積の効果がある。さらに、塗布による製膜や液相での化学修飾が容易であるため、次世代デバイスの作成に必要な要素を兼ね備えている。こうした特徴に基づき、これまで様々な用途に対するアプリケーションが提唱されている。しかし、分子構造・電子的効果・官能基などの化学的な学理に基づく研究は、これまで全く行われていなかった。そこで本研究開発では以下の二点に着目し、産業界との連携を視野にいれた技術基盤を確立する。

- ①酸化グラフェンの形成過程を明らかにし、そのメカニズムに基づいて酸化グラフェンの構造を制御する。
- ②酸化グラフェン複合体を作製し、触媒・電池・導電膜・潤滑剤等への応用をめざす。

2. 研究成果

(1) 概要

黒鉛は、酸化の条件やその後の処理方法変えることにより、多種多様な特性を付与することが可能である。完全に酸化して炭素シート同士の静電反発を増幅すると、単層の酸化グラフェンとなる。しかし、基準となる酸化グラフェンの合成法や品質が定められておらず、得られる酸化グラフェンの物性は合成する研究者に委ねられている。そのため、論文や特許のデータを再現することが極めて困難である。本研究では、酸化グラフェンの合成法を基本的な部分から再検討しなおし、それに基づいて構造や物性の管理を徹底した酸化グラフェンの実証合成を行った。プロセスの簡略化にも成功し、爆発などの危険な工程を回避することが可能となったため、大量合成への道筋が拓けた。

合成した酸化グラフェンの用途開拓を行い、触媒担体、触媒、リチウムイオン電池電極、スーパーキャパシタ電極、潤滑剤、樹脂添加剤などへの応用を示した。さらに、領域内外の研究者および産業界と、数多くの共同研究につなげた。

(2) 詳細

研究テーマA「酸化グラフェンの生成メカニズムの解明と酸化度制御法の確立

A-1. 酸化グラフェンの形成メカニズムの解明

酸化グラフェンの製造が工業的に行われない理由の一つとして、プロセスの煩雑さと危険性が挙げられる。反応過程で生じると考えられている爆発性物質 (Mn_2O_7) の形成が問題視されており、スケールアップが困難であった。酸化グラフェンの基本的な合成法が見出されて60年以上が経過し、酸化グラフェンの重要性が増しているにもかかわらず、その反応メカニズムの根幹に触れる研究が全く行われていなかった点に着目し、本研究で取り組むことにした。

放射光施設での in situ XAFS および in situ XRD 測定を行い、酸化グラフェンの形成過程を追跡した。その結果、酸化グラフェンの形成は2時間で完結することがわかった。

また、合成プロセスの簡略化のために、必要最低限の条件を決めるための網羅的な実験を行った。この結果、従来必要とされていた硝酸ナトリウムの添加などの工程や、過酸化水素の添加の意義などが明らかになり、簡便な合成法を確立できた(図1)。

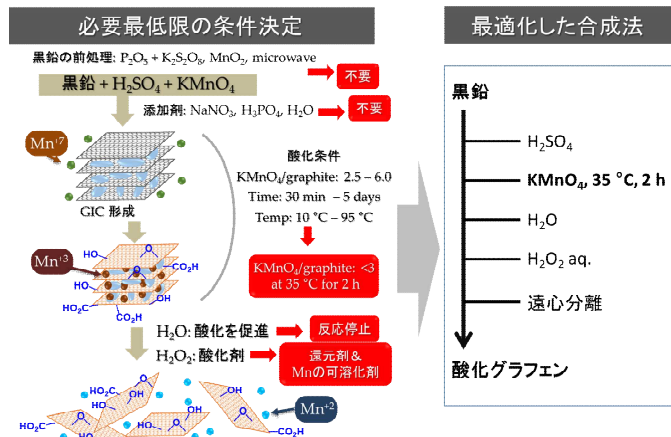


図1. 本研究で確立した酸化グラフェンの効率的な合成法

A-2. 酸化グラフェンの酸化度の制御

本研究項目では、酸化グラフェンの酸素官能基を酸化の段階で制御する方法と、還元段階で制御する方法に分けて行い、それぞれの酸化グラフェンの物性(電気伝導率, 比表面積, 金属イオン吸着量, 酸化特性)を評価した。電気伝導率に関するデータを図2に示す。酸素含有量が多いほど電気伝導率が低下すること、また、十分に酸化した酸化グラフェンを還元しても、元の黒鉛並みの電気伝導率が得られないことがわかった。

このように、酸化グラフェンの物性を細かくチューニングできるようになったことから、狙いとする用途に適した酸化グラフェンを提供可能になった。

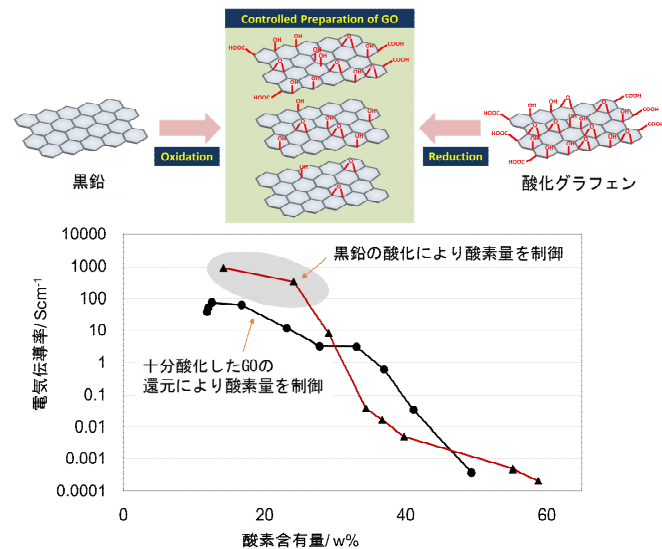


図2. 酸化グラフェンの酸素含有量の制御と物性の評価

研究テーマB「酸化グラフェンの複合化による機能性材料の創出」

B-1. 酸化グラフェン—金属複合体

酸化グラフェンと金属塩をヒドロシラン存在下、室温で攪拌することにより、金属—酸化グラフェン複合体を形成することが可能になった。金属として白金を用いると、白金は単原子層から数層(1 nm 以下)で酸化グラフェン上に担持できた。比表面積や接合面積が大きいほど効率が高まる触媒としての用途を検討したところ、メタンの酸化反応において高い活性と耐久性を示した。また、鉄を固定化し、さらに還元して酸素官能基を除去した材料は、リチウムイオン電池の負極として、従来の黒鉛の約3倍の容量を発揮した。

B-2. 酸化グラフェン—高分子複合体

導電性高分子であるポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)やポリアニリンと酸化グラフェンまたはその還元体を複合化し、透明導電膜の作製を検討した。しかし、ITO 電極の代替となるようなフレキシブル性と導電性には遠くおよびない結果となった。酸化グラフェンを還元しても望みの導電性が得られないということに根本的な原因があることが判明し、それ以降の検討を断念した。

一方、セルロースと複合化した酸化グラフェンを、ストロボ光にて還元することで、導電性の紙を形成することができた。この材料は、フレキシブルなスーパーキャパシタ電極として、優れた性能を示した。

B-3. 酸化グラフェンへのヘテロ元素ドーピング

酸化グラフェンは汎用性の高い酸化剤であり、アルコールの酸化だけでなく、炭素—水素結合を切断して炭素—炭素結合を形成するような反応にも用いることができる。この場合、反応後に酸化グラフェンは還元されるため、触媒とはならない。一方、酸素官能基を予め一部除去した還元型酸化グラフェン(rGO)が酸素分子を活性化させ、触媒への展開が可能であることが分かった。酸化グラフェンを還元する際にヒドラジンをを用いているため、ヒドラジン由来の窒素原子が rGO 中に数%ドーピングされており、窒素原子近傍の炭素原子の電子状態が変わることで触媒活性が向上していると考えられる。rGO を用いた触媒的酸化反応の探索を行った結果、インドリンの脱水素反応に適用可能であり、再利用も可能であることを見出した。

B-4. 酸化グラフェンの有機分子修飾

酸化グラフェンは水やDMFなどの極性溶媒にしか分散できず、疎水性ポリマーやオイルに分散させることが困難である。そこで、酸化グラフェンにアルキルアミンをグラフトする方法を開発し、潤滑油などの疎水性オイルへの分散を可能にした。

3. 今後の展開

本研究が開始した当初、酸化グラフェンは1 gあたり約100万円に相当するものもあるほど高価であった。近年は合成プロセスが見直され、低価格化が進んだとはいえ、1 gあたり1万円程度である。現状の価格では、各企業や研究機関が用途探索研究に取りかかる障壁が極めて高い。本研究により酸化途中の中間体構造が明らかになり、危険な工程を回避する合成法を確立

できたため、大量スケールでの製造が可能になった。これにより、酸化グラフェンの工業的製造に名乗りを挙げる企業が現れ、我が国に新たな産業構造を生み出すことを期待している。

現在、燃料電池の電極触媒に用いられている白金などの貴金属は、資源の枯渇が問題視されている。酸化グラフェンは原料が黒鉛(天然からも人工的にも製造可能)であり、枯渇の危惧がない。酸化グラフェンを世界的な成長市場である太陽電池材料、燃料電池材料、リチウムイオン電池材料などに利用できれば、安定供給・コストダウン・フレキシブルを必要とするアプリケーションへの適用が期待できる。本技術が確立できれば、我が国だけでなく金属資源問題に直面している世界中の国々において極めて大きなインパクトがある。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

・研究目的の達成状況

酸化グラフェンの合成法を確立し、世界中からサンプル提供の申し入れがある状況になった。酸化グラフェンの合成に関しては、当初の目的を十分達成できたと言える。

用途開拓においては、触媒、電極、潤滑剤への応用が可能であることを示した。透明導電膜への応用は困難であり、実用的な性能を引き出すことができなかった。さきがけ研究の期間に、分離膜や樹脂添加剤、ゲル複合体など新たな用途も見つかри、研究の幅が大きく広がった。

・研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況)

1年目に多くの設備を導入することができたため、その後の研究をスムーズに行うことができた。追加配分いただいた予算で研究補助員を雇用できたことも、研究の推進に大きく寄与した。研究費執行は、大学事務と連携し、スムーズに行っている。

・研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

酸化グラフェンは、潤滑剤、水浄化材、電極、導電材、熱伝導シート、ガスバリアフィルム、触媒など、用途が多岐にわたり、実用化が達成された際には使用量が膨大になると考えられる。この場合、無駄な工程をそぎ落とし、低コストかつ低環境負荷な合成プロセスの開発が必須となる。

本研究で明らかにした酸化グラフェンの効率的合成法では、従来必要とされていた長時間の反応や大量の酸化剤および添加剤などが不要になり、実用化に大きく貢献できる知見をもたらしたと考えている。工業的合成が達成されれば、多彩な応用展開の可能性を秘めている酸化グラフェンを用いた本格的な用途開発研究が、著しく進むと期待している。本研究開発を足掛かりとして、酸化グラフェンの工業化が早期に実現されれば、国内産業の発展に大きく貢献できると考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

仁科研究者が用いる酸化グラフェンは、採択当時は構造や合成法が不明瞭であり、サイエンスの対象とするには粗末な材料であった。さきがけ研究期間内に、化学的視点から分子レベル・原子レベルでの合成メカニズムや構造解析に取り組み、再現性良く合成することに成功した。サイズや酸素含有量も制御が可能になり、酸化グラフェンは今や世界中の研究者や企業が“使いたい”と考える材料になってきている。

当初は触媒担体としての応用に取り組むのみであったが、さきがけ研究期間内に、潤滑添加剤、膜、リチウムイオン電池、スーパーキャパシタなど、広い用途に使えることを示した。領域内の研究者とも数多くの共同研究を行い、それらの成果も近いうちに公表されるであろう。仁科研究者は酸化グラフェンの量産化および工業化にも大きく貢献しており、さきがけ研究終了後は基礎研究と実用化研究を両軸にして、分子技術を牽引する研究者に成長することを期待している。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

- | |
|---|
| 1. K. Morioku, N. Morimoto, Y. Takeuchi, Y. Nishina, Concurrent Formation of Carbon–Carbon Bonds and Functionalized Graphene by Oxidative Carbon–Hydrogen Coupling Reaction, <i>Sci. Rep.</i> , 2016, 6, 25824. |
| 2. N. Morimoto, T. Kubo, Y. Nishina, Tailoring the Oxygen Content of Graphite and Reduced Graphene Oxide for Specific Applications, <i>Sci. Rep.</i> , 2016, 6, 21715. |
| 3. H. Koga, H. Tonomura, M. Nogi, K. Suganuma, Y. Nishina, Fast, Scalable, and Eco-Friendly Fabrication of Energy Storage Paper Electrode, <i>Green Chem.</i> , 2016, 18, 1117–1124. |
| 4. N. Morimoto, Y. Takeuchi, Y. Nishina, Carbon–Catalyzed Dehydrogenation of Indolines: Detection of Active Intermediate and Exploration of High–Performance Catalyst, <i>Chem. Lett.</i> , 2016, 45, 21–23. |
| 5. A. Saito, H. Tsuji, I. Shimoyama, K. Shimizu, Y. Nishina, Highly Durable Carbon–Supported Pt Catalysts Prepared by Hydrosilane–Assisted Nanoparticle Deposition and Surface Functionalization, <i>Chem. Commun.</i> , 2015, 51, 5883–5886. |

(2)特許出願

研究期間累積件数:5件

1.

発 明 者: 仁科勇太, 森奥久実加

発明の名称: 芳香族化合物を酸化的カップリングさせる方法、この方法に用いる酸化剤及び酸化剤として用いた酸化薄片化黒鉛

出 願 人: 岡山大学

出 願 日: 2015/8/3

出 願 番 号: 特願 2015-153716

2.

発明者：仁科勇太, 木之下博, 栃木弘, 熊谷恭大, 渡辺佳久

発明の名称：水系潤滑液組成物

出願人：岡山大学, コスモ石油ルブリカンツ

出願日：2014/11/20

出願番号：特願 2014-235013

3.

発明者：仁科勇太, 木之下博, 栃木弘, 熊谷恭大, 渡辺佳久

発明の名称：潤滑油組成物

出願人：岡山大学, コスモ石油ルブリカンツ

出願日：2014/9/29

出願番号：特願 2014-199132

4.

発明者：仁科勇太, 古賀大尚

発明の名称：導電性繊維の製造方法, シート状電極の製造方法, 導電性繊維, 及びシート状電極

出願人：岡山大学, 大阪大学

出願日：2014/5/22

出願番号：特願 2014-106142

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

著書 1. 仁科勇太, グラフェン類と高分子の複合体の調製法と熱伝導性材料への応用, 高耐熱・高放熱部材の性能向上と熱対策技術, 第 6 章第 10 節, 情報技術協会, 2017 年 1 月発刊

著書 2. Y. Nishina, N. Morimoto, Facile Preparation of Graphene Oxide and Its Metal Composite Materials toward Application for Catalysts in Organic Reactions, Handbook of Graphene Science, Chapter 32, Taylor & Francis, 2016 年 5 月発刊

著書 3. 仁科勇太, 酸化グラフェンの合成, 酸化グラフェンの機能と応用, 1 章, シーエムシー出版, 2016 年 4 月発刊

著書 4. 仁科勇太, 酸化グラフェンの大量合成, カーボンナノチューブ・グラフェンの応用研究最前線, 第 1 編 3 節, 株式会社エヌティーエス, 2016 年 5 月発刊

著書 5. 仁科勇太, 森本直樹, 酸化グラフェンの合成方法とサイズ・酸化度の制御, グラフェン・コンポジット, 第 1 編第 1 章, S&T 出版, 2014 年 07 月 15 日発刊