

身近な炭素材料で 最先端のナノテクに挑む

岡山大学 工学部化学生命系学科
准教授 仁科 勇太

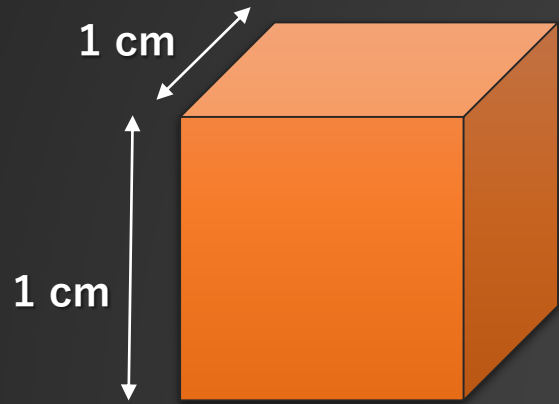
専門：有機化学，触媒，機能性材料

出身：岡山大学工学部⇒大学院自然科学研究科

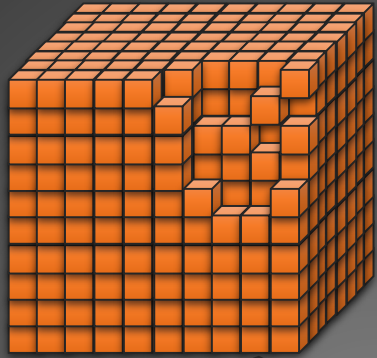
ナノテクノロジー



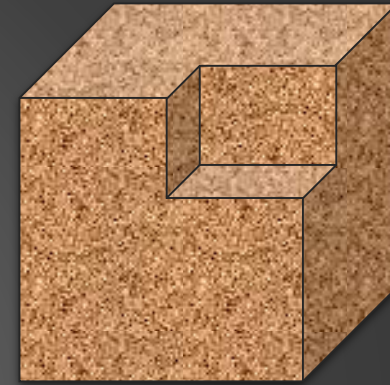
ナノ材料のすごさ



6 cm^2



$0.06 \text{ cm}^2 \times 1000 \text{ 個} = 60 \text{ cm}^2$



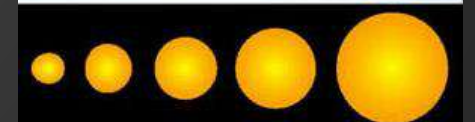
1 nm

$6 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \times 10^{21} \text{ 個} = 60,000,000 \text{ cm}^2$

同じ量（体積・重量）でも、表面積が著しく異なる。



新規な化学反応性や物理的性質が発現する。



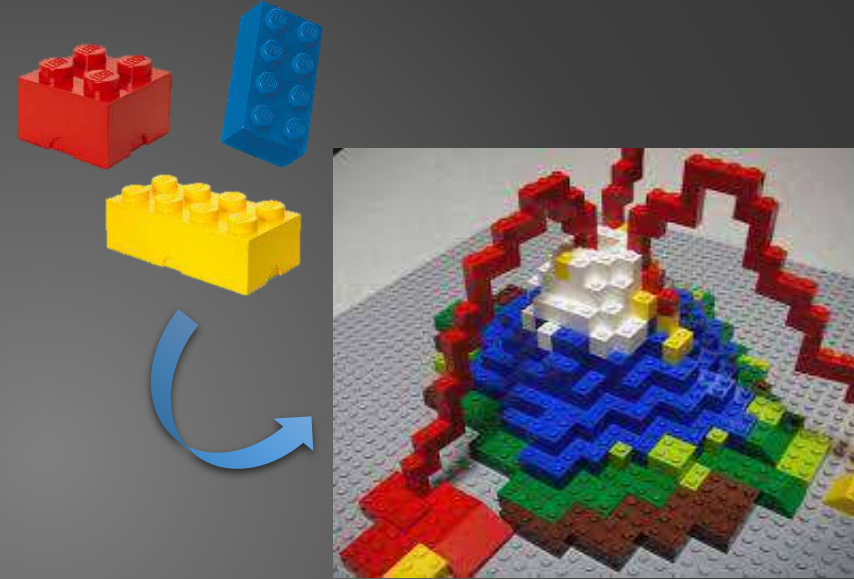
砕くだけでは変化無し

ナノにすると色が変わる

ナノ材料の作り方

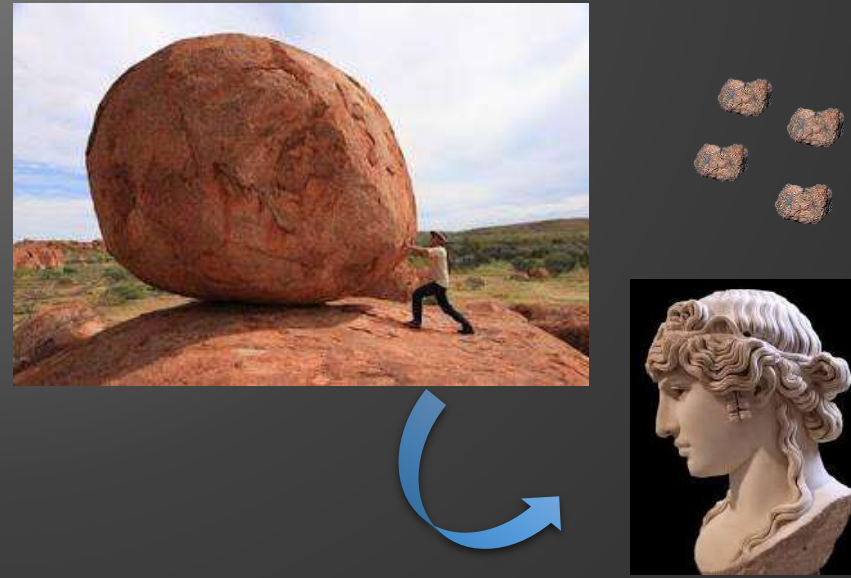
ボトムアップ法

- 原子・分子をくみ上げる
- 廃棄物が少ない
- 先端のテクノロジー



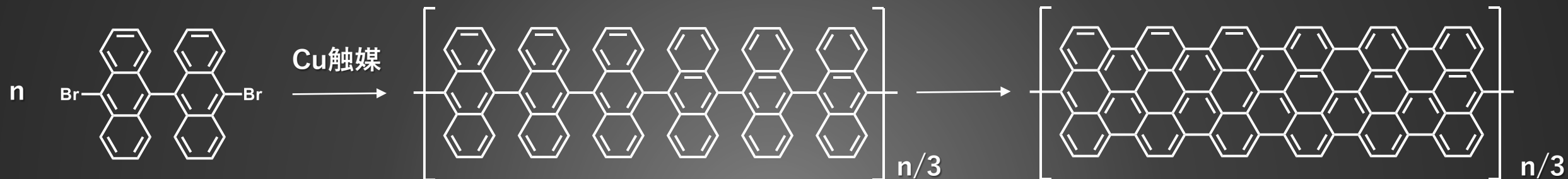
トップダウン法

- 大きな構造体を砕く
- 廃棄物が出る
- 昔からの技術

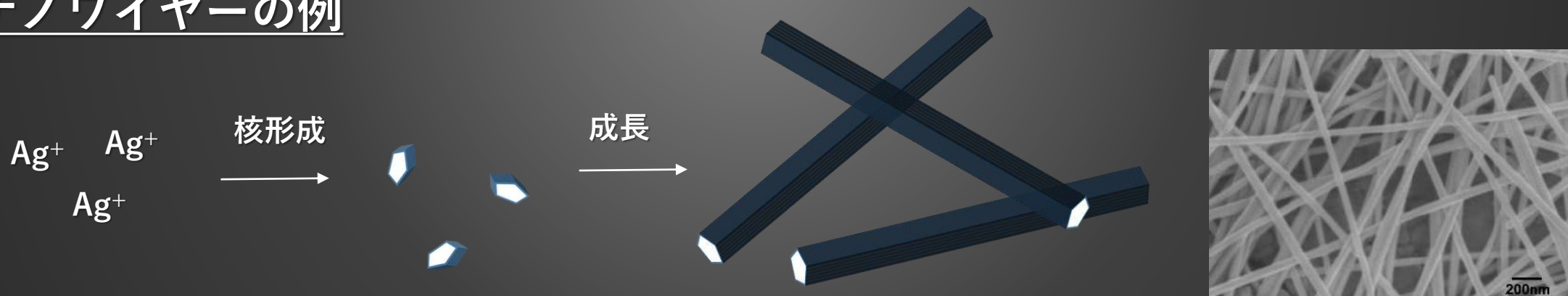


ボトムアップ法

炭素ナノシートの例



金属ナノワイヤーの例

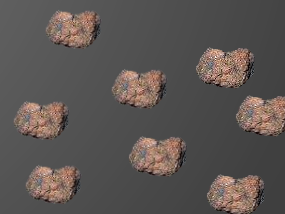
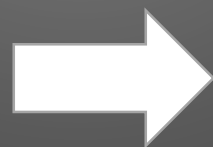


美しいがコストがかかる \Rightarrow 工業的には不利

トップダウン法で優れた材料を目指す

もし副生成物を生じずに、高機能性材料のみを作ることができれば・・・

世の中を変えられるかもしれない



高機能性材料

どの元素に着目するか

THE ELEMENTS

C (炭素)



He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn																										
10	18	36	54	86	118																										
Neon	Argon	Krypton	Xenon	Radon																											
11	12	13	14	15	16	17	18																								
B	C	N	O	F	Ne																										
Boron	Carbon	Nitrogen	Oxygen	Fluorine	Neon																										
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr														
Potassium	Calcium	Scandium	Titanium	Vanadium	Chromium	Manganese	Iron	Cobalt	Nickel	Copper	Zinc	Gallium	Germanium	Arsenic	Selenium	Bromine	Krypton														
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe														
Rubidium	Strontium	Yttrium	Zirconium	Niobium	Molybdenum	Technetium	Ruthenium	Rhodium	Palladium	Silver	Cadmium	Indium	Tin	Antimony	Tellurium	Iodine	Xenon														
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Cesium	Barium	Lanthanum	Cerium	Praseodymium	Neodymium	Promethium	Samarium	Europium	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium	Lutetium	Hafnium	Tantalum	Tungsten	Rhenium	Osmium	Iridium	Platinum	Gold	Mercury	Thallium	Lead	Bismuth	Polonium	Astatine	Radon
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Fl	Og	Lv	Ts	Og	
Francium	Radium	Actinium	Thorium	Protactinium	Uranium	Neptunium	Plutonium	Americium	Curium	Berkelium	Californium	Einsteinium	Fermium	Mendelevium	Nobelium	Lawrencium	Rutherfordium	Dubnium	Seaborgium	Hassium	Moscovium	Meitnerium	Darmstadtium	Roentgenium	Ununbium	Ununtrium	Ununquadium	Ununpentium	Ununhexium	Ununseptium	Ununoctium

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr															
Hydrogen	Helium	Lithium	Beryllium	Boron	Carbon	Nitrogen	Oxygen	Fluorine	Neon	Sodium	Magnesium	Aluminum	Silicon	Phosphorus	Sulfur	Chlorine	Argon	Potassium	Calcium	Scandium	Titanium	Vanadium	Chromium	Manganese	Iron	Cobalt	Nickel	Copper	Zinc	Gallium	Germanium	Arsenic	Selenium	Bromine	Krypton	Rubidium	Strontium	Yttrium	Zirconium	Niobium	Molybdenum	Technetium	Ruthenium	Rhodium	Palladium	Silver	Cadmium	Indium	Tin	Antimony	Tellurium	Iodine	Xenon	Cesium	Barium	Lanthanum	Cerium	Praseodymium	Neodymium	Promethium	Samarium	Europium	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium	Lutetium	Hafnium	Tantalum	Tungsten	Rhenium	Osmium	Iridium	Platinum	Gold	Mercury	Thallium	Lead	Bismuth	Polonium	Astatine	Radon	Francium	Radium	Actinium	Thorium	Protactinium	Uranium	Neptunium	Plutonium	Americium	Curium	Berkelium	Californium	Einsteinium	Fermium	Mendelevium	Nobelium	Lawrencium															

☢ Radioactive elements

Photographs show samples of the pure or nearly pure element except in helium, Li, Be, Sc, Y, and Nb where radioactive isotopes containing various isotopes of the element, Pa, Th, Po, Ra, and Fr show synthetic elements containing radioactive isotopes of the element. Technetium shows a 10,000 fold scale. Hydrogen shows a Hubble Space Telescope image of the Eagle Nebula, which is nearly hydrogen. Sc-111 shows the product of alpha decay when the element is heated. 112-118 had not been isolated yet in 2009.

Poster size photography by Theodore W. Gray and Nick Mee.

All images Copyright © 2009 Theodore W. Gray and Nick Mee. All rights reserved. No part of this poster may be reproduced without the written permission of Theodore W. Gray and Nick Mee. All rights reserved. No part of this poster may be reproduced without the written permission of Theodore W. Gray and Nick Mee. All rights reserved. No part of this poster may be reproduced without the written permission of Theodore W. Gray and Nick Mee. All rights reserved.

Poster Copyright © 2009 Theodore W. Gray and Nick Mee.

Other sizes of this poster: periodictable.com
Real images like these: element-collection.com

On the other side of this poster you will find a version with smaller pictures but with detailed technical data on each of the elements, plus trend plots.

More images and complete technical data can be found at periodictable.com

PERIODICTABLE.COM

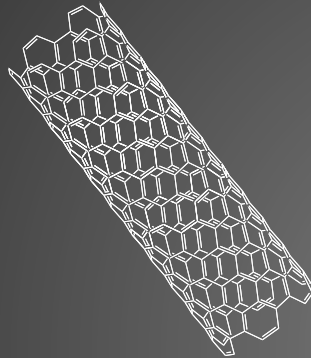
炭素の実力

0次元材料



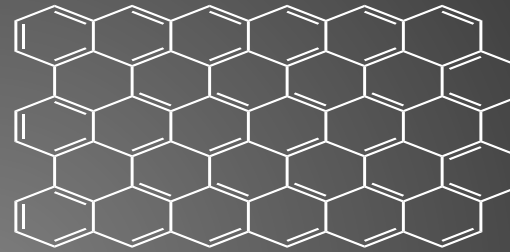
フラーレン

1次元材料



カーボンナノチューブ

2次元材料



グラフェン

3次元材料

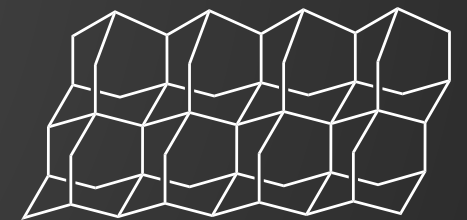
活性炭

炭素繊維

カーボンブラック

黒鉛

ダイヤモンド

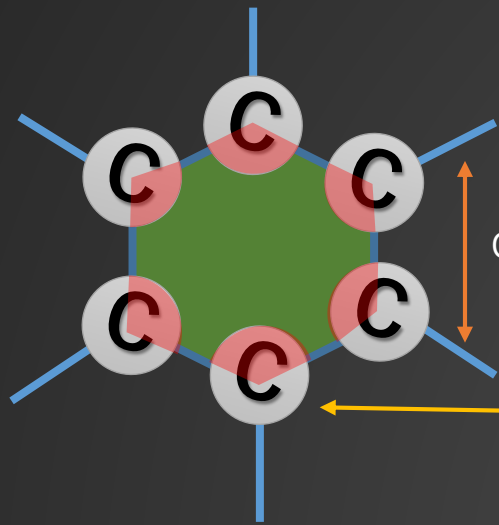


- ・ 軽くて丈夫（鉄の1/4の重さ、10倍の強度、錆びない）
- ・ 高い電気伝導率，熱伝導率，移動度…“**スーパーマテリアル**”



資源の枯渇問題がなく，金属の代替となる可能性を秘めている

グラフェン 1 g の面積 (比表面積)



$d = 0.1421 \text{ nm}$

1つの角を占める炭素原子は1/3個 (隣と共有している)。
よって六角形中 (単位格子) に存在する炭素原子は2個。

六角形の面積

$$S = 3d^2 \frac{\sqrt{3}}{2} = 3 \times (0.142 \times 10^{-9})^2 \times \frac{\sqrt{3}}{2} = 5.246 \times 10^{-20} [\text{m}^2]$$

六角形の重さ W は炭素原子 2 個分なので、

$$W = 2 \times \frac{\overset{\text{炭素の原子量 [g/mol]}}{12.01}}{\underset{\text{アボガドロ数 [個/mol]}}{6.023 \times 10^{23}}} = 3.988 \times 10^{-23} [\text{g}]$$

片面の比表面積 $S/W = \underline{1315} [\text{m}^2/\text{g}]$

両面使えるときの比表面積は $\underline{2630} [\text{m}^2/\text{g}]$

1 kg で 1.32 km^2

(岡山大学津島キャンパス : 0.64 km^2)

取り扱い容易にする工夫：可溶化



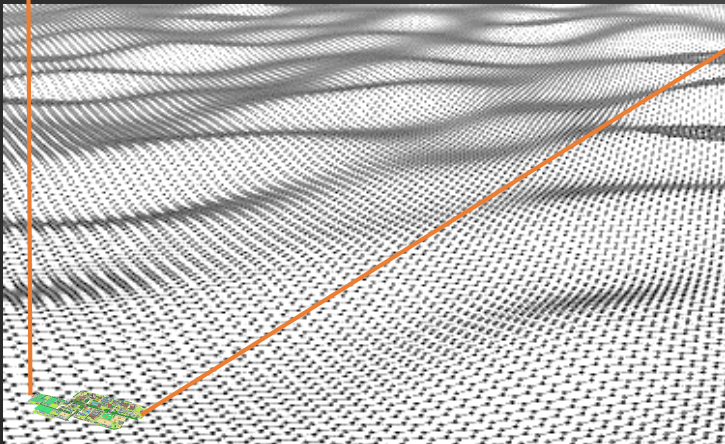
リチウムイオン電池
(カーボン >50 kg)



車 1 台のために 130 km² は使えない...



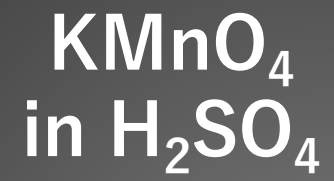
液の中に溶かしてしまおう



黒鉛を用いてナノ材料を作製

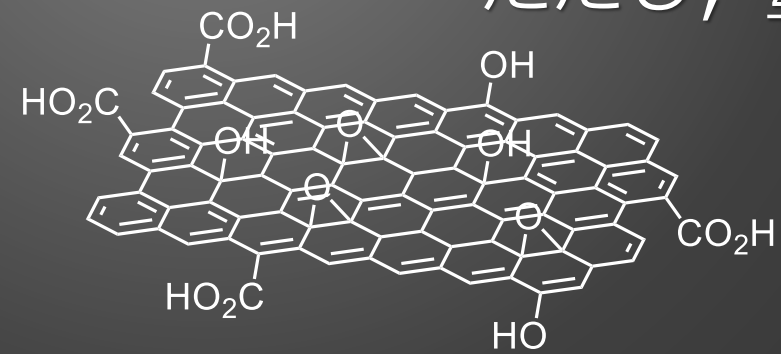
黒鉛

- ・天然 or 人造
- ・安価 (200円/kg)
- ・安定



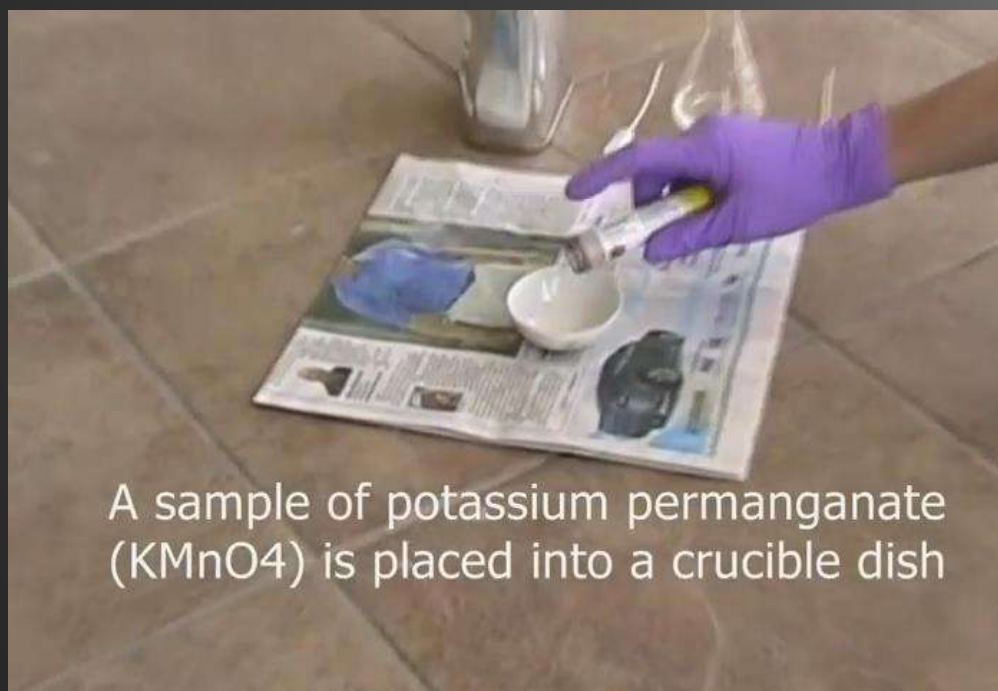
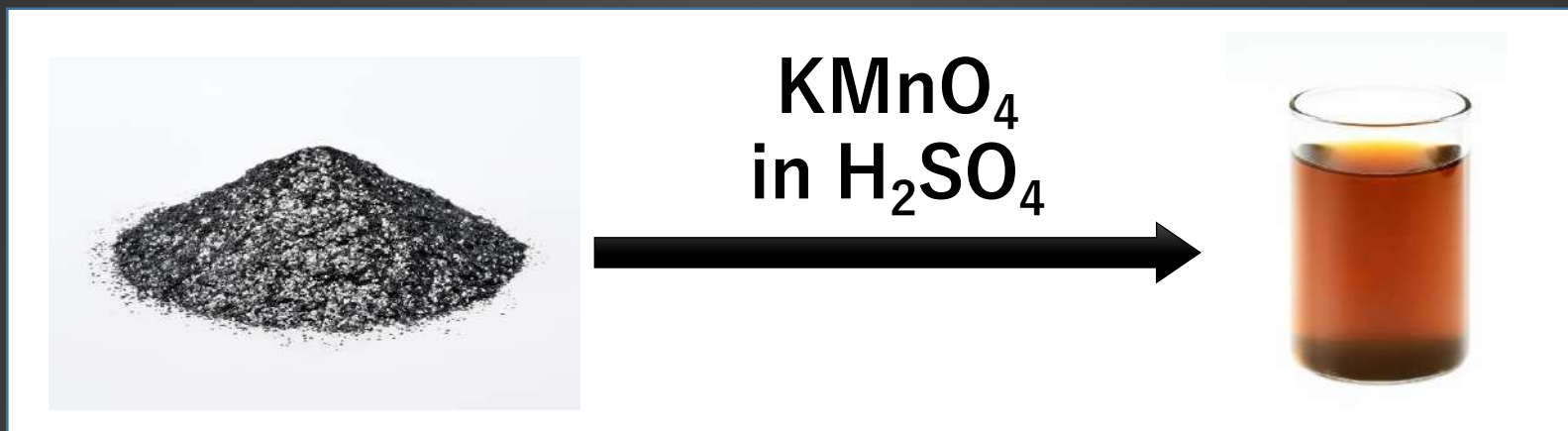
酸化グラフェン

- ・トップダウン的
- ・大量合成可
- ・現状の化学プラントで実施可
- ・ただし, 2000万円/kg



こんなに簡単なのに、なぜ…？

酸化反応は制御が難しい



こんな危ない酸化剤は使えない、
と誰もが思っていた。

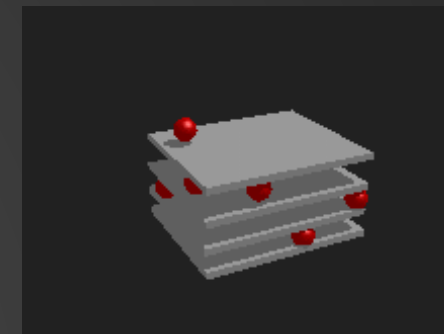
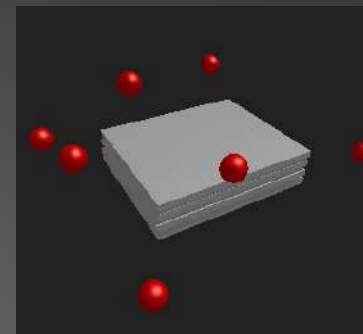
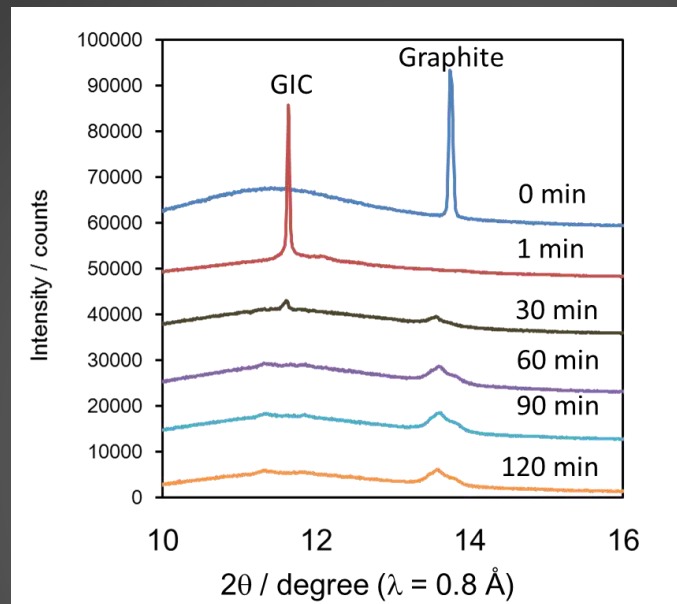
メカニズム解明により安全かつ効率的に合成可能に



・放射光X線を用いることができる国内最大の施設。

・岡山大学はSPring-8に最も近い国立大学。

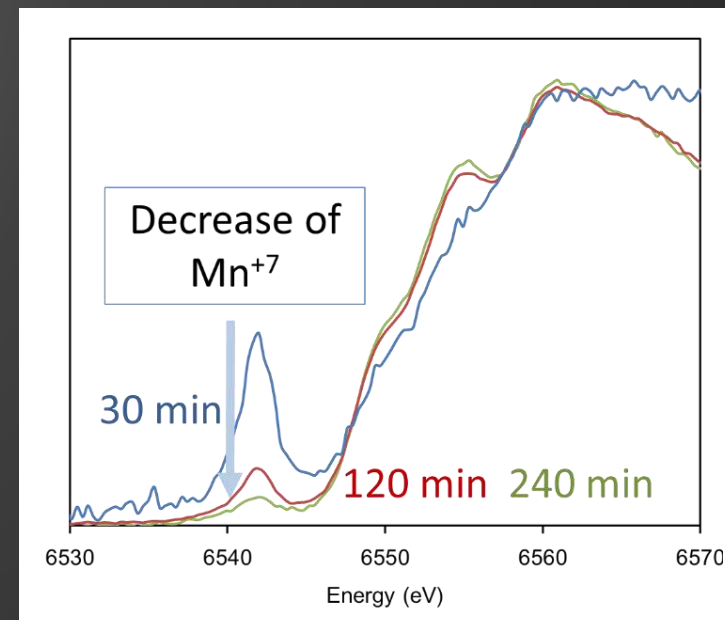
反応中のX線回折



- ・黒鉛の層間は1分で広がる。
- ・その後、1時間かけて剥がれていく。

反応中のX線吸収

- ・過マンガン酸カリウムは2時間で消費される。
- ・反応後のマンガンは3価になる。



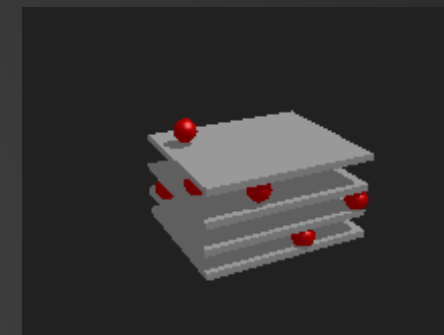
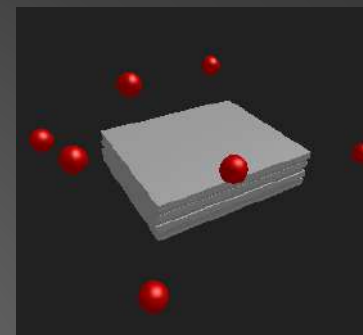
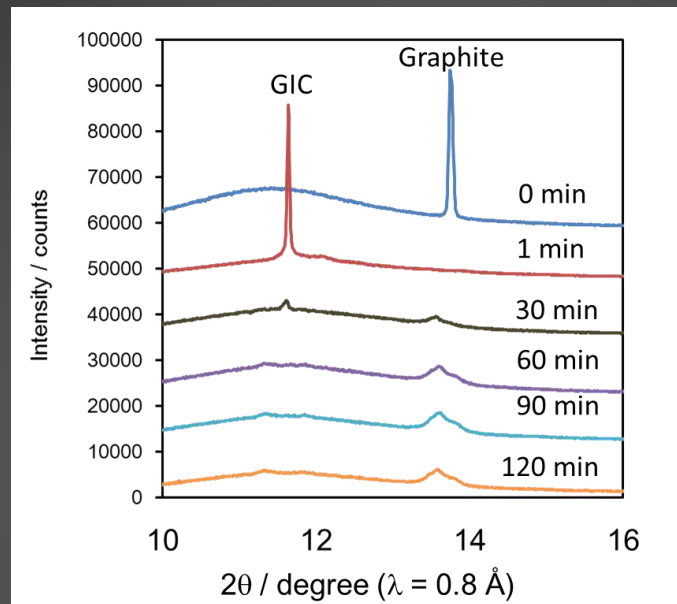
メカニズム解明により安全かつ効率的に合成可能に



・放射光X線を用いることができる国内最大の施設。

・岡山大学はSPring-8に最も近い国立大学。

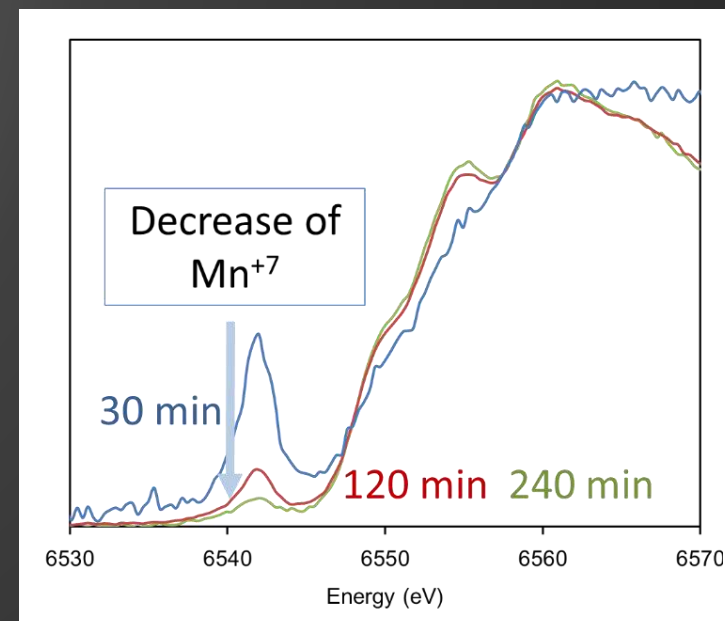
反応中のX線回折



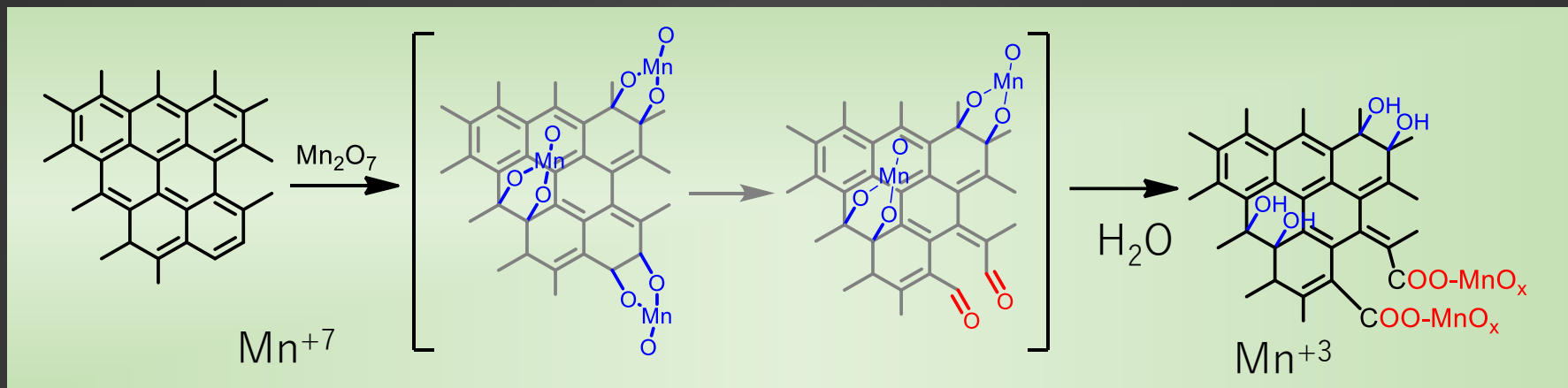
- ・黒鉛の層間は1分で広がる。
- ・その後、1時間かけて剥がれていく。

反応中のX線吸収

- ・過マンガン酸カリウムは2時間で消費される。
- ・反応後のマンガンは3価になる。



量産化への道



“途中で何が起きているのか”を解明



反応中
(H₂SO₄ 13 L)



反応後(30 L)

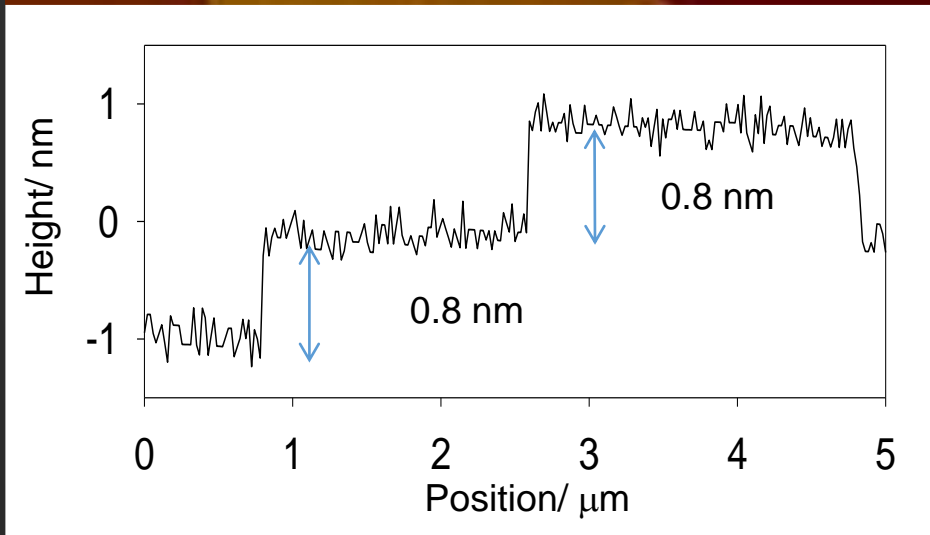
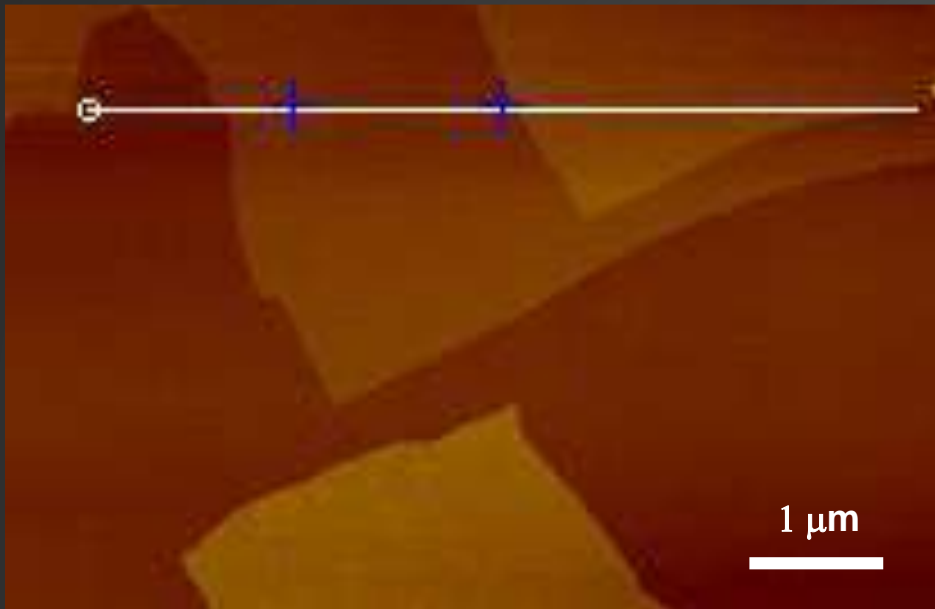


精製装置 (12 L)

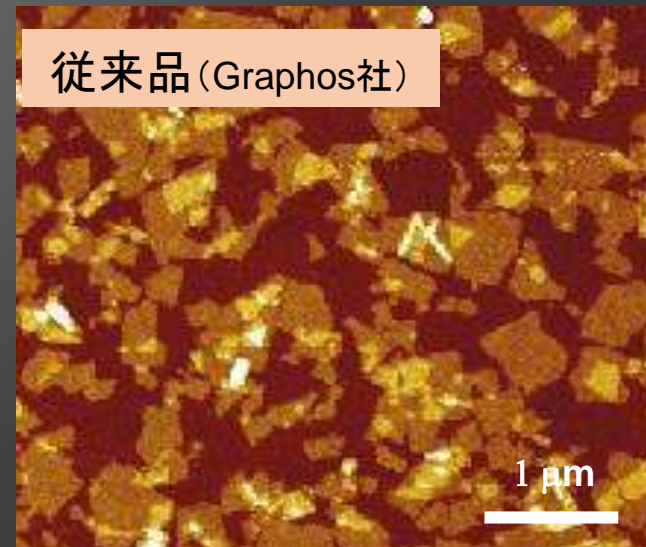
>500 g

高品質な酸化グラフェン

原子間力顕微鏡



- ・極めて平坦
- ・完全に1層に剥離
- ・大サイズ (10-30 μm)



報道例



日経Automotive誌
(2017年2月号)

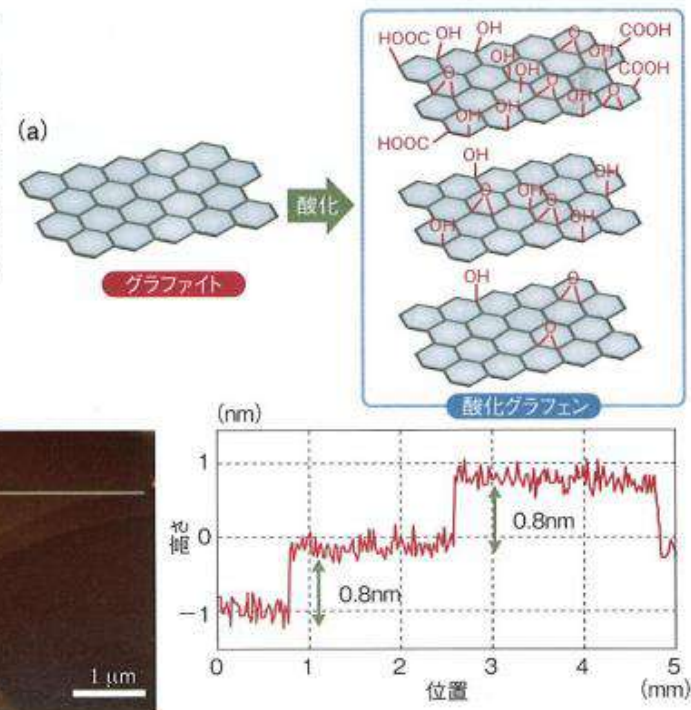
安い酸化グラフェンに注目

nmオーダーの炭素材料で、CNTと競い合う形で脚光を浴びる材料にグラフェンもある。6員環の炭素原子が並んだ構造はCNTと同じだが、円筒ではなくシート状のもの。シート1枚の単層グラフェンの理論的な電子移動度はSiの100倍と高く、トランジスタやセンサーに使うことが期待される。

ただし、現段階で安く量産する技術のメドが立っていない。自動車部品への採用はCNTに比べて時間がかかる。あるグラフェンの研究者は、「CNTに比べて5~6年遅れている」とする。

単層グラフェンの実用化には時間がかかるものの、最近、「安い疑似グラフェン」として産業界で注目を集める材料がある。酸化グラフェンだ(図4)。同材料を簡単に造りつつ、それなりの電子伝

図4 安い酸化グラフェン
(a) グラファイトを酸化すると、薄く剥がれて、グラフェンようになる。安価に造れて、グラフェンの代替品として注目が集まる。(b) 酸化グラフェンの写真と厚みを測った結果。写真中の白線部の高さを測ったのが右のグラフになる。グラフェン層の間隔は0.8nm程度。(出典：岡山大学准教授の仁科勇太氏)



導度や強度を実現する研究が進む。2020年頃に実用化するかもしれない。

岡山大学准教授の仁科勇太氏が、酸化グラフェンの酸化量を制御する研究成果を発表した。同材料は、グラファイト(黒鉛)に過マンガン酸カリウムや硫酸を混ぜて酸化させて造る。酸化すると黒鉛が薄く剥がれて、数~十数層の多層の酸化グラフェンになる。

ただ炭素原子が完全に酸化すると、

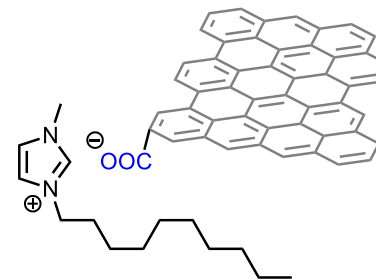
電子移動度などの性能が下がる。仁科氏は、生産過程の条件を制御して酸化量を抑える手法を見いだした。適度な酸化量に抑えると、グラフェンに近い性能になる。同氏は、酸化量を制御しながら大量に生産する技術も研究する。

応用先で早そうなのが、エンジンなどに使う潤滑油である。同材料の表面は滑りやすく、歯車の摩擦抵抗を抑えられる。タイヤに使う研究も進んでいる。

次は研究の展開

酸化グラフェンの化学修飾

超高真空用潤滑剤

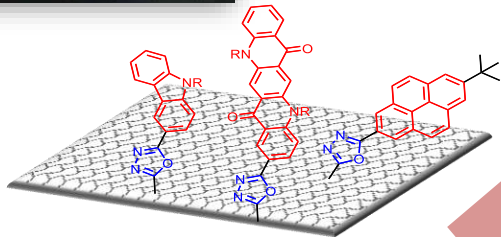


長鎖イオン複合体

- ・異分野研究者との協力
- ・材料の合成と評価



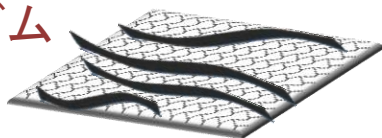
有機EL



π共役分子複合体



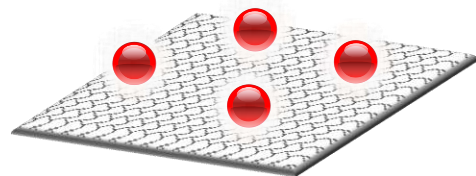
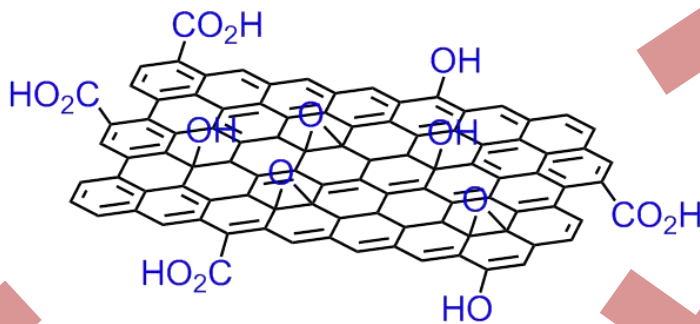
機能性ゴム



高分子複合体

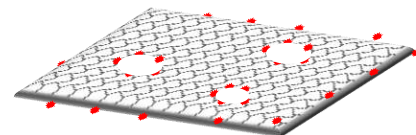


透明導電膜



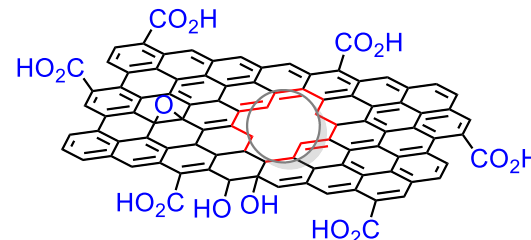
金属ナノ粒子複合体

有機合成触媒
キャパシタ・電池電極



元素ドーピング

非白金系
燃料電池触媒



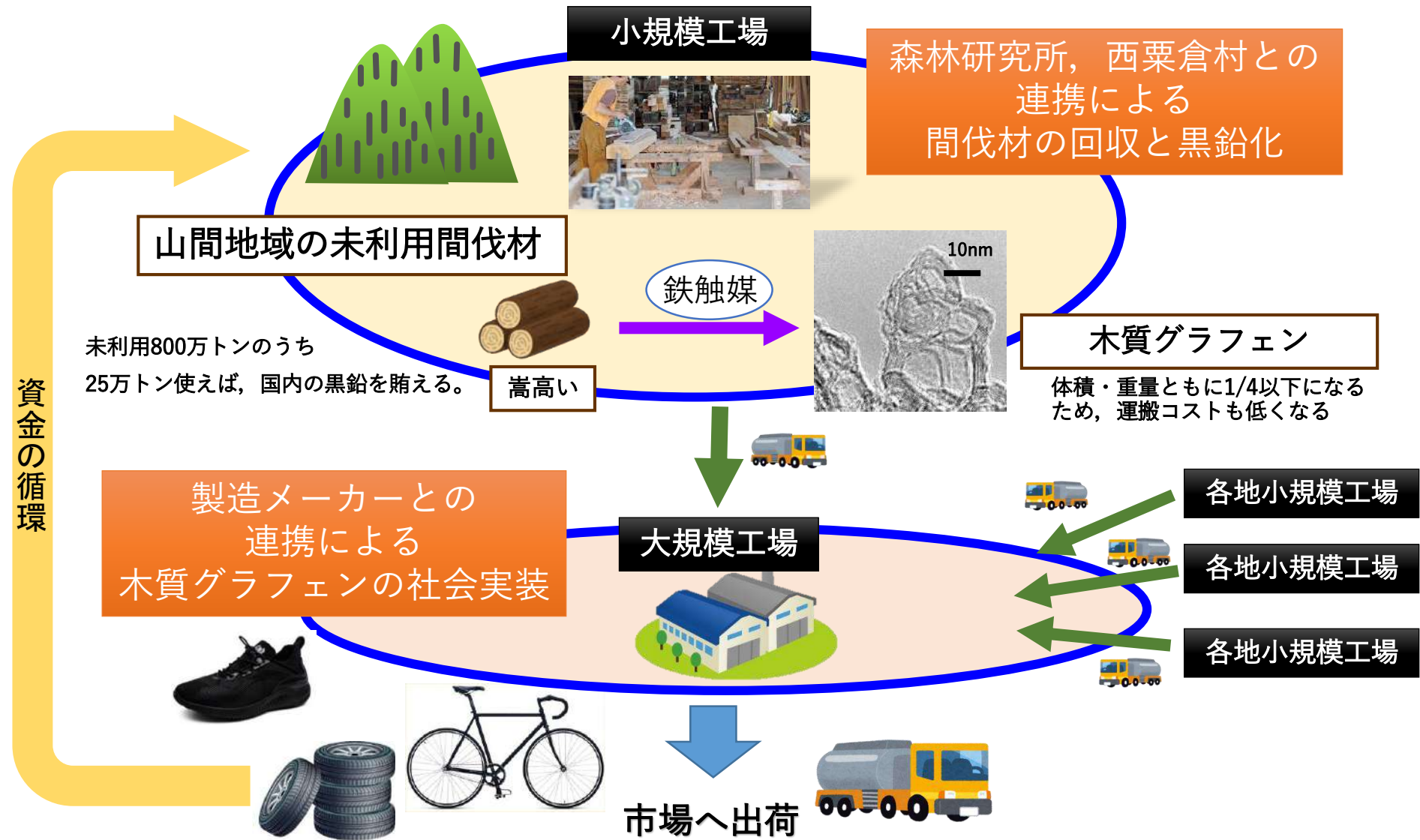
マイクロ孔導入



浄水用逆浸透膜

(JSTさきがけ 2013-2017)

木材・木炭からグラフェンを作る: 山に放置されている間伐材の有効活用

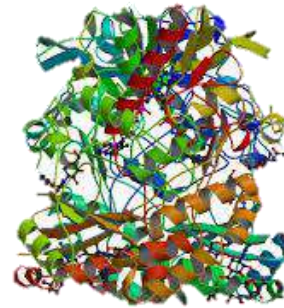
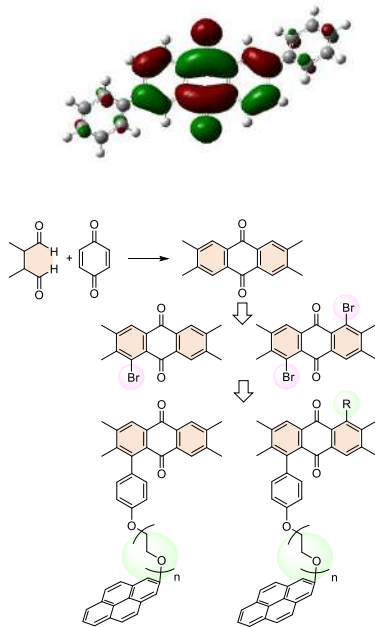


バイオ燃料電池の開発: 酵素と炭素の電極を用いて, グルコース(砂糖)から発電



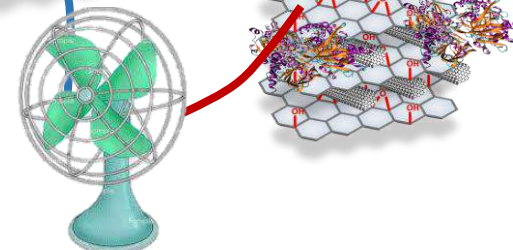
3次元酵素電極の組み上げ

分子のデザインと合成



電気化学評価

発電特性の評価



最終目標:
生体内で動くデバイスの電源をつくる

(JST戦略的国際共同研究プログラム 2015-2019)

CO₂削減に向けて：石油からのものづくりを脱却し，天然黒鉛にシフトする

グラフェンの用途展開

自動車に限定しても，極めて広い用途がある



最終目標：
カーボンブラックをグラフェンで置き換える

(CO₂排出削減対策強化誘導型技術開発・
実証事業 2017-2019)