

第16回 MBA
2021年1月14日

極薄の材料 “ グラフエン ” の研究開発 ～ 製法開発から市場調査まで ～

岡山大学 異分野融合先端研究コア

仁科 勇太

(株式会社 NiSiNa Materials 代表取締役)

略歴



1984年 岡山県生まれ

2010年3月 岡山大学 博士（工学）取得

【学位論文：有機金属錯体の合成と有機合成への応用】

2010年4月 岡山大学 異分野融合先端研究コア 特任助教

【テニユアトラック，独立研究室】

2011年1月 フロリダ州立大学 客員研究員 兼任（～2011年2月）

2011年12月 南洋理工大学 客員教授 兼任（～2012年1月）

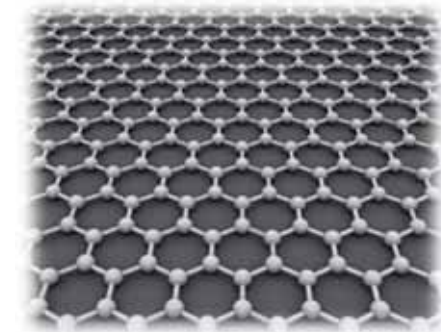
2012年11月 NiSiNa materials 代表取締役 兼任（～現在）

2013年10月 JSTさきがけ研究員 兼任（～2017年3月）

2014年4月 岡山大学 異分野融合先端研究コア 准教授

2017年4月 大阪大学産業科学研究所 招聘准教授，招聘教授 兼任（～2020年3月）

2018年10月 岡山大学 異分野融合先端研究コア 研究教授

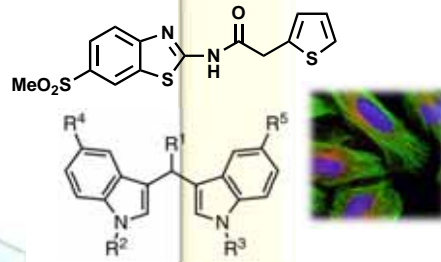


これまでの研究 (2010.4 ~ 2020.12)

触媒の設計と 新反応の開発



生理活性分子 の開発



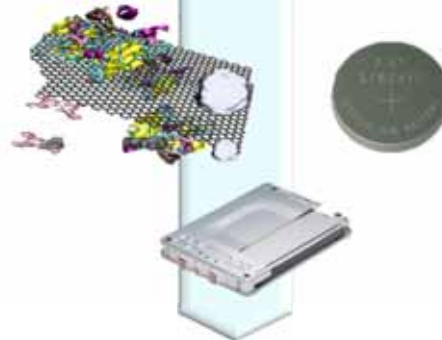
未利用資源の 活用



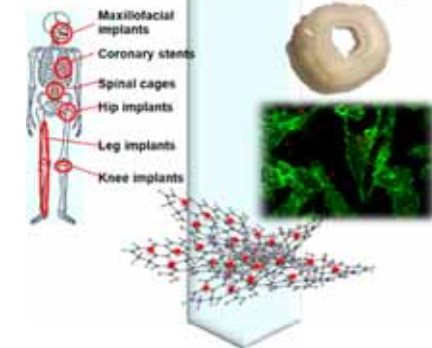
ナノカーボン の量産化



エネルギー デバイスへの応用



バイオ マテリアル応用



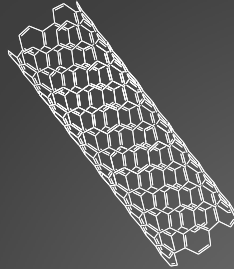
炭素の実力

0次元材料



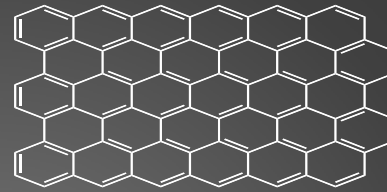
フラーレン

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

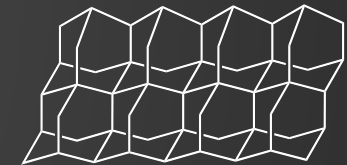
活性炭

炭素繊維

カーボンブラック

黒鉛

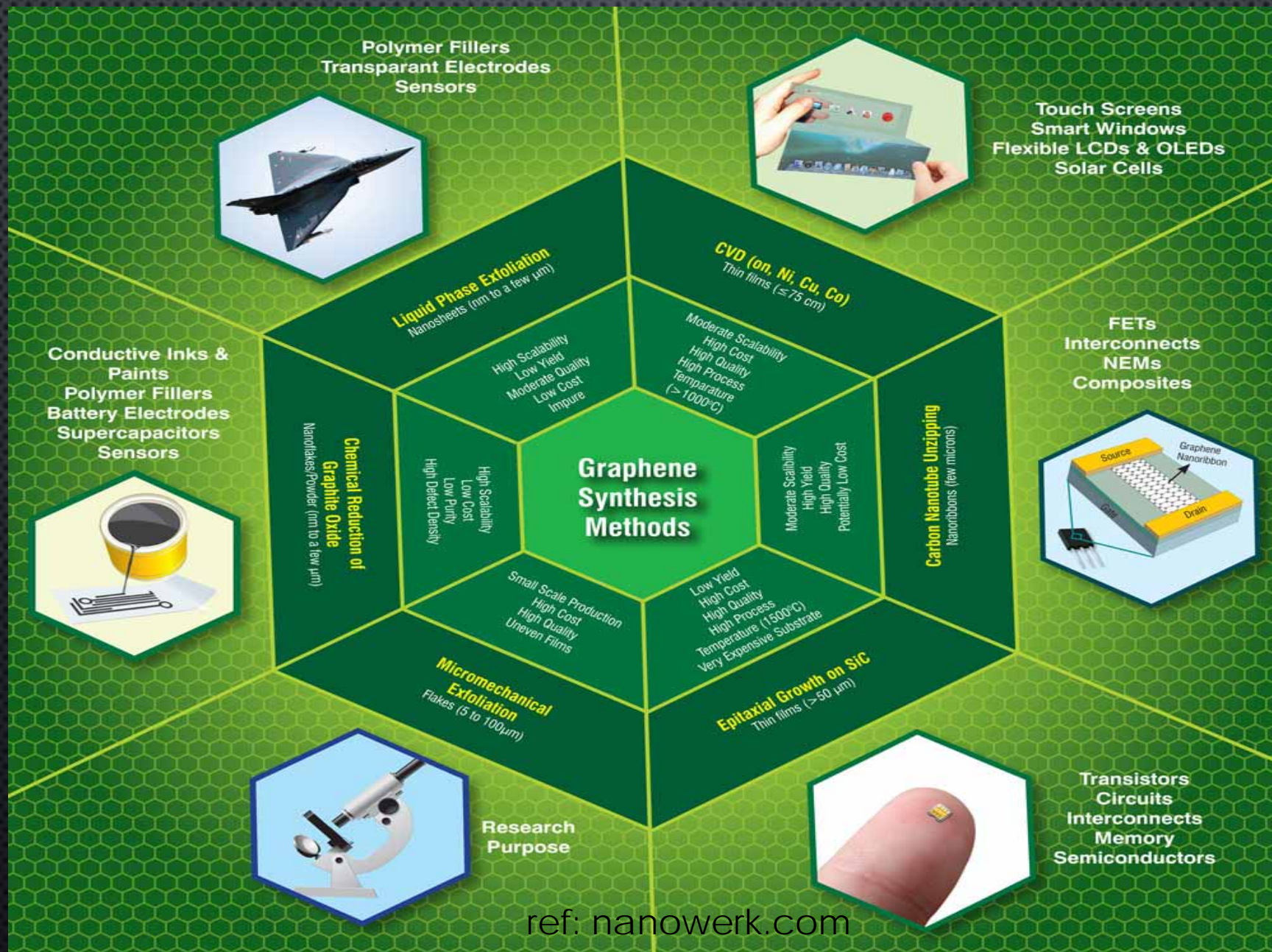
ダイヤモンド



金属の代替となる可能性を秘めている

順位	導電率 (S/m)		表面積 (m ² /g)		強度 (ヤング率 GPa)	
	1	グラフェン	7.5 × 10 ⁷	グラフェン	2,630	グラフェン
2	Ag	6.1 × 10 ⁷	活性炭	1,000	ダイヤモンド	1,200
3	Au	4.5 × 10 ⁷	ゼオライト	500	カーボン ナノチューブ	1,000

様々な用途が期待されている



期待される市場規模

市場	用途	2030年の市場規模(億円)
エネルギー	リチウムイオン電池	> 1,000
	電気二重層キャパシタ	~ 1,000
	燃料電池	< 100
	太陽電池	> 1,000
エレクトロニクス	透明導電膜	> 1,500
	トランジスタ, 回路	> 5,000
	導電インク	> 1,500
	光学スイッチ	> 1,500
	メモリ	> 5,000
	3D 印刷	> 1,500
航空	コーティング	~ 1,000
	構造材	~ 500
複合材	包装材	> 900
	風力発電翼	~ 250
医療 ライフサイエンス	医療コーティング	~ 500
	ドラッグデリバリー	> 1,000
	バイオセンサー	~ 250
	イメージング, 診断	~ 500
センサー	化学センサー	~ 250
	バイオセンサー	~ 500
	ガスセンサー	~ 250
コーティング フィルム	耐腐食性コーティング	> 1,000
	防氷	< 250
	抗菌	> 1,000
	曇り止め	~ 500
	酸素バリア	~ 500
膜材料	水の浄化	> 1,500

Source : Future Markets, Inc

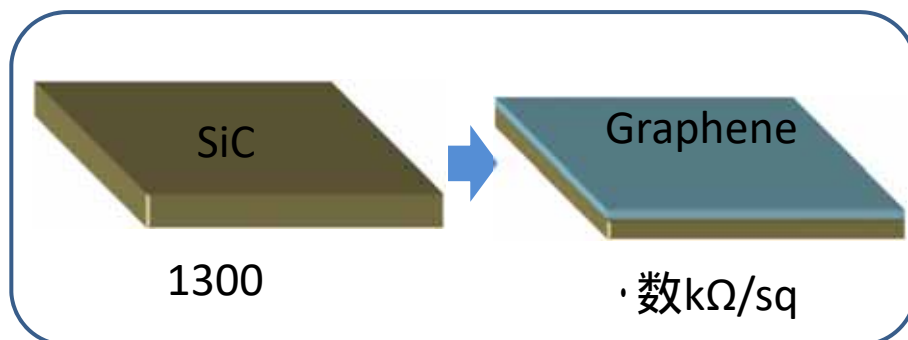
グラフェンの作成法

グラファイトの固相剥離



Science, 306 (2004), 666-669.

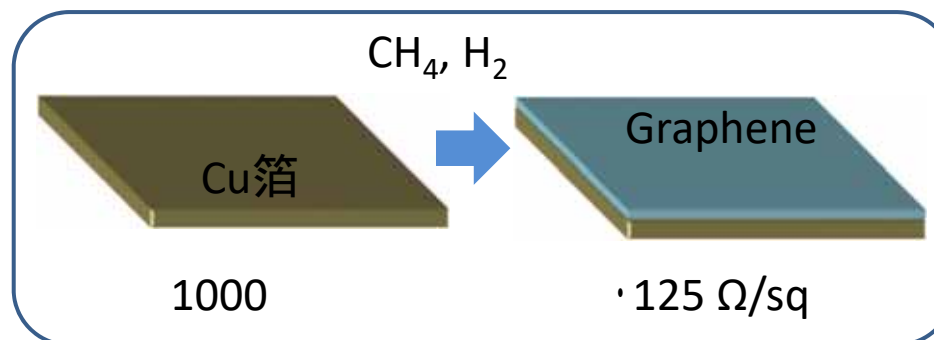
SiCの真空熱分解



- * 大口径の単結晶が得られる可能性有
- * 欠陥が多く, 改良が必要

J. Phys. Chem. B, 108 (2004), 19912-19916

CVD法



- * 様々な原料で最適化が可能
- * まずまずの特性が出るグラフェンとして期待

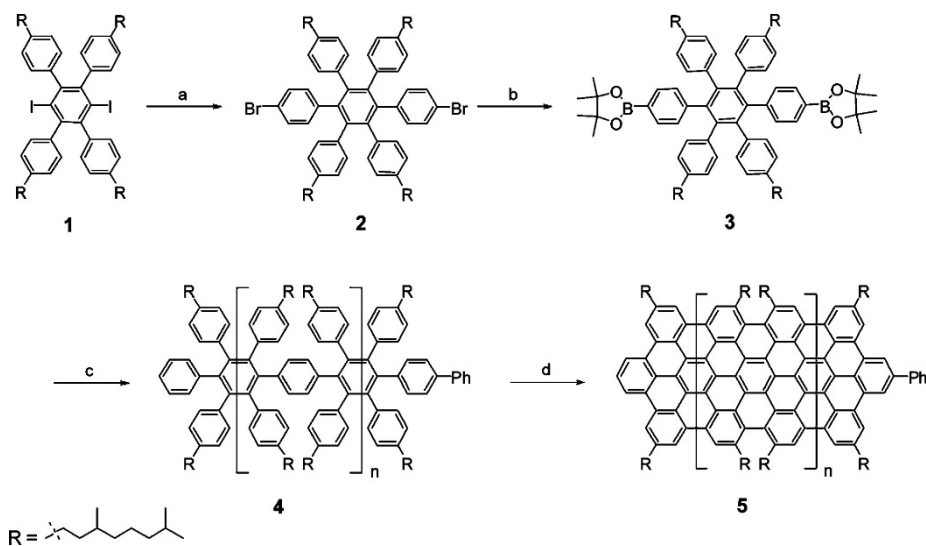
Appl. Phys. Lett. 98 (2011), 091502. ⁷

グラフェンの作成法

どちらの指針を選ぶか

Bottom-up approach

K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 4216.



(a) 4-bromophenylboronic acid, Pd(PPh₃)₄, aliquat 336, K₂CO₃, toluene, 80 °C, 24 h, 93%. (b) (i) *n*-BuLi, THF, -78 °C, 1 h; (ii) 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl[1,3,2]dioxaborolane, rt, 2 h, 82%. (c) compound 1, Pd(PPh₃)₄, aliquat 336, K₂CO₃, toluene/H₂O, reflux, 72 h, 75%. (d) FeCl₃, CH₂Cl₂/CH₃NO₂, 25 °C, 48 h, 65%.

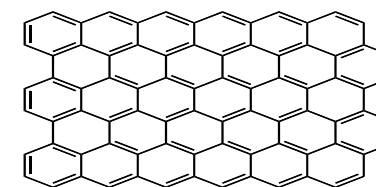
Top-down approach

W. S. Hummers, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339. 等



Graphite

- 1) KMnO₄, H₂SO₄, 35 °C, 30 min.
- 2) Hydrazine, 90 °C, 1h



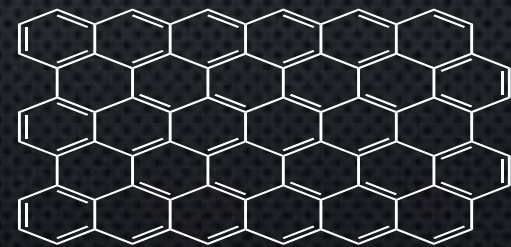
Graphene

簡便で効率の良い1次元カーボンの作製



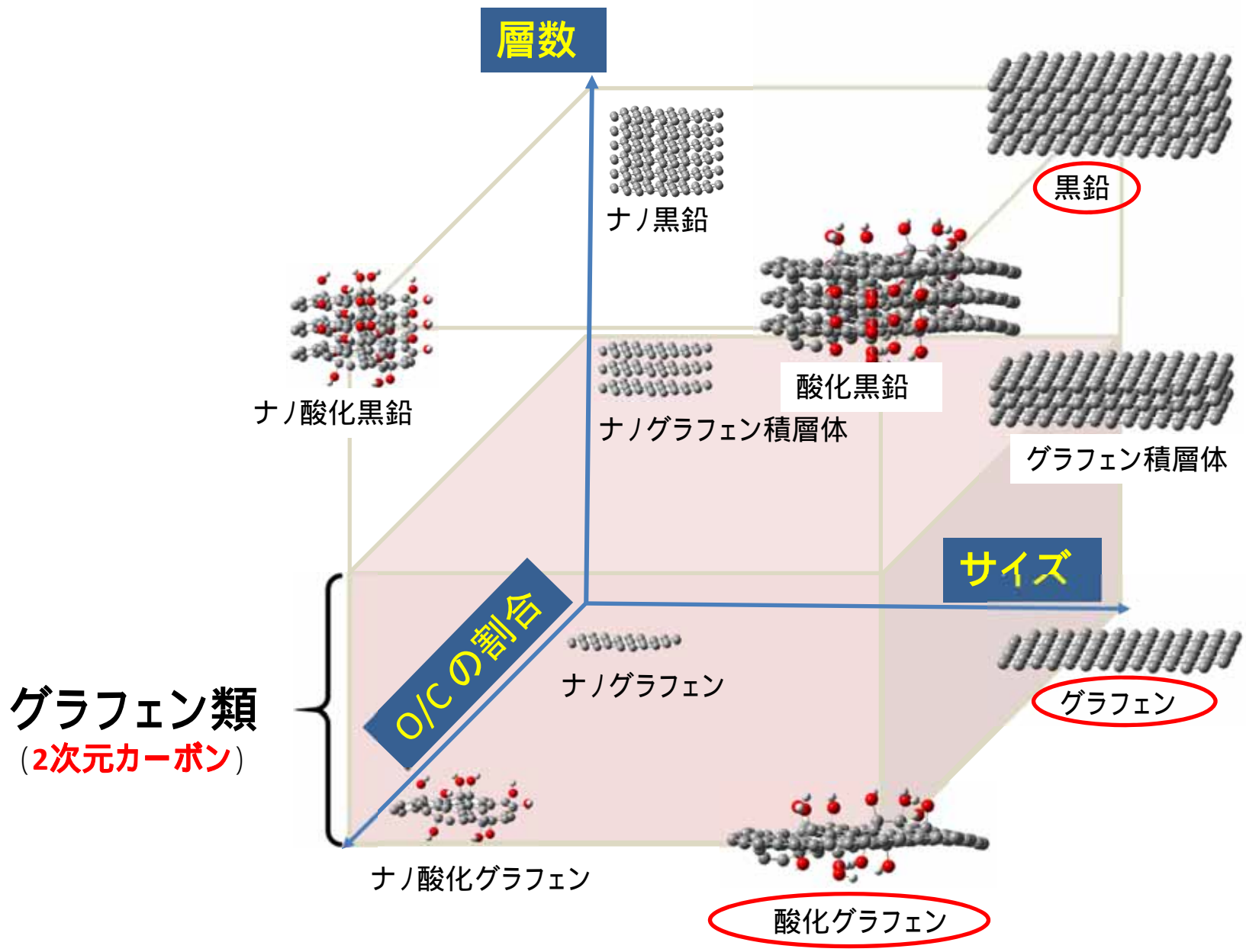
Graphite

Exfoliate!



Graphene

黒鉛とグラフェンの分類



2次元であることのデメリット

(Okayama University: 0.64 km²)



Electric vehicle

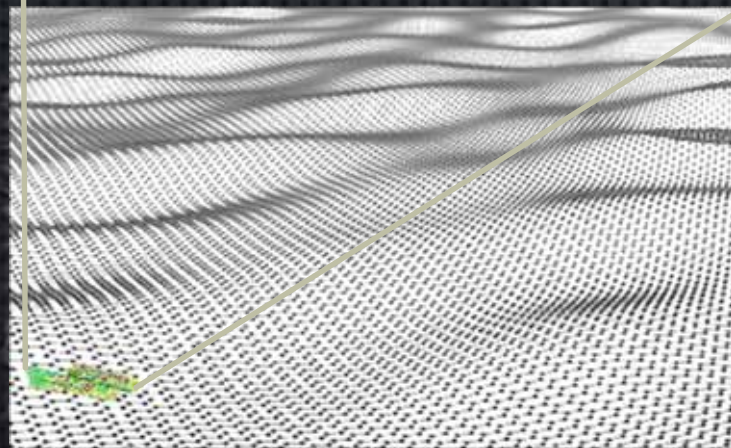


Li-ion battery
(carbon >50 kg)

車1台に130 km²は無謀



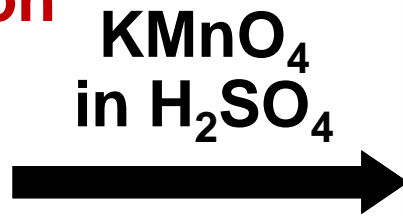
液の中で扱えば良いのでは？



130 km² for graphene

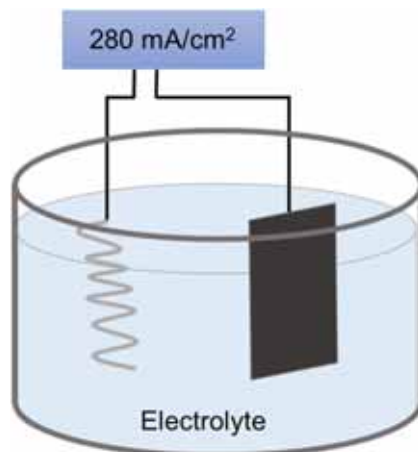
液で扱えるグラフェン類を作る

Chemical oxidation



Started in 2012.
Established in 2017.

Electrochemical oxidation

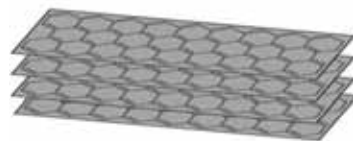


× 200 expansion
→
in HBF_4 /Water



Discovered in 2018.

Mechanical exfoliation



Bulk graphite

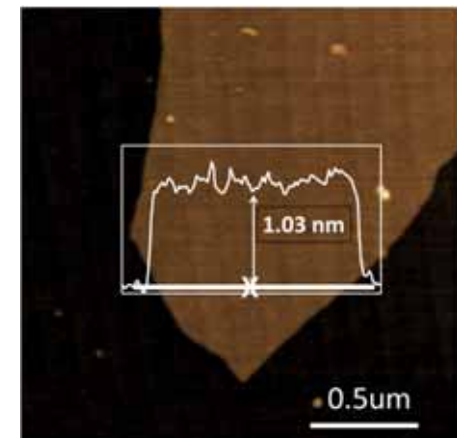


Ultrasound

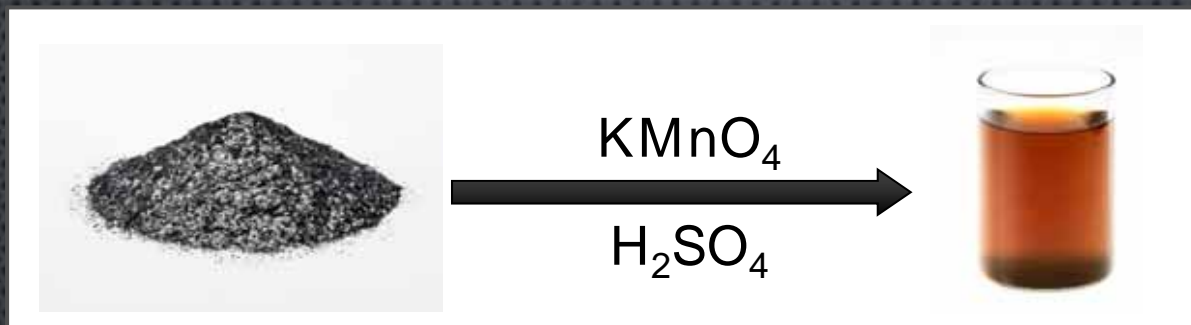


dispersion

Discovered in 2019.



酸化反応は制御が困難



¥300/kg

¥20,000,000/kg
(in 2012)



$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$
は爆弾のようなもの

多くの化学メーカーからは
こんなプロセスは無理でしょう
と言われました。

世界のグラフィック類の価格リスト(>350件)

This screenshot shows an Excel spreadsheet with a price list. The ribbon includes 'ファイル', 'ホーム', '挿入', 'ページレイアウト', '数式', and 'データ'. The 'ホーム' tab is active, showing options for '切り取り', 'コピー', '貼り付け', '書式のコピー/貼り付け', 'グループボックス', and 'フォント'. The font is set to 'MS Pゴシック' size 11. The active cell is 'O4'. The spreadsheet contains a large table with columns for '品名', 'メーカー別', and '価格'. A single row is highlighted in yellow.

This screenshot shows an Excel spreadsheet with a price list. The ribbon includes 'ファイル', 'ホーム', '挿入', 'ページレイアウト', '数式', and 'データ'. The 'ホーム' tab is active, showing options for '切り取り', 'コピー', '貼り付け', '書式のコピー/貼り付け', 'グループボックス', and 'フォント'. The font is set to 'MS Pゴシック' size 11. The active cell is 'CC121'. The spreadsheet contains a large table with columns for '品名', 'メーカー別', and '価格'. A single row is highlighted in yellow.

This screenshot shows an Excel spreadsheet with a price list. The ribbon includes 'ファイル', 'ホーム', '挿入', 'ページレイアウト', '数式', and 'データ'. The 'ホーム' tab is active, showing options for '切り取り', 'コピー', '貼り付け', '書式のコピー/貼り付け', 'グループボックス', and 'フォント'. The font is set to 'MS Pゴシック' size 11. The active cell is 'CC305'. The spreadsheet contains a large table with columns for '品名', 'メーカー別', and '価格'. A single row is highlighted in yellow.

黒鉛の酸化による“酸化グラフェン”の作製

Hummers, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 1958.

Cited > 15,000, but partially modified.

Graphite (1g)



NaNO₃, H₂SO₄, and/or other **additives**

KMnO₄ (3.0 - 7.5 g), 30 min - 5 days

H₂O

H₂O₂ aq.

purification

Graphene Oxide
(GO)



酸化グラフェン形成の
必要条件を明らかにしたい

- 添加剤の効果 (NaNO₃など)
- 酸化剤の量
- 反応時間
- 反応温度

J. Am. Chem. Soc., **1958**, 80, 1339.

Chem. Mater., **1999**, 11, 771–778.

ACS Appl. Mater. Interfaces, **2015**, 7, 21356–21363.

J. Am. Chem. Soc., **2009**, 131, 898–899.

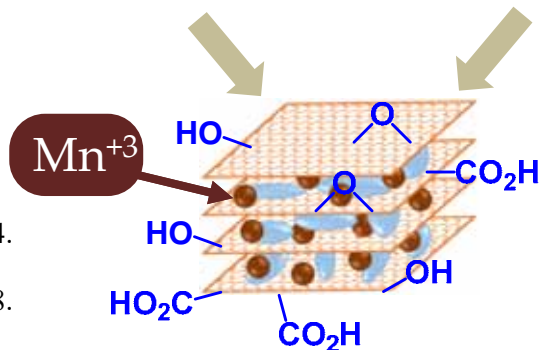
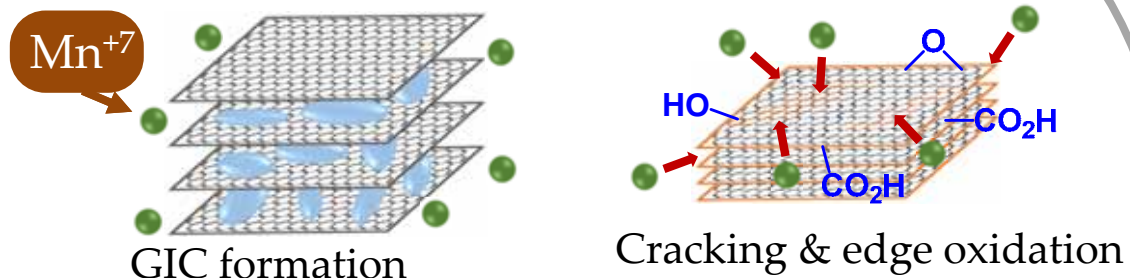
前处理: $P_2O_5 + K_2S_2O_8, MnO_2$, microwave

Graphite + $H_2SO_4 + KMnO_4$

添加剂: $NaNO_3, H_3PO_4, H_2O$

不要

不要



ACS Nano, **2010**, 4, 4806–4814.

ACS Nano, **2014**, 8, 3060–3068.

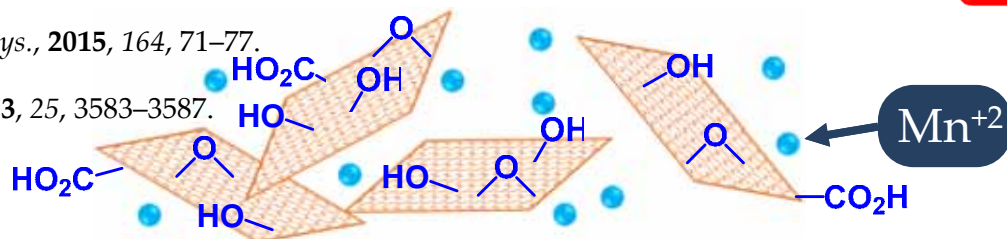
Phys. Rev. Lett., **2006**, 96, 176101.

RSC Adv., **2014**, 4, 15138–15145.

Inorg. Mater., **2007**, 43, 822–826.

Mater. Chem. Phys., **2015**, 164, 71–77.

Adv. Mater., **2013**, 25, 3583–3587.



酸化条件

$KMnO_4$ /graphite: 2.5 – 6.0

Time: 30 min – 5 days

Temp: 10 °C – 95 °C

$KMnO_4$ /graphite: <3

at 35 °C for 2 h

反应停止

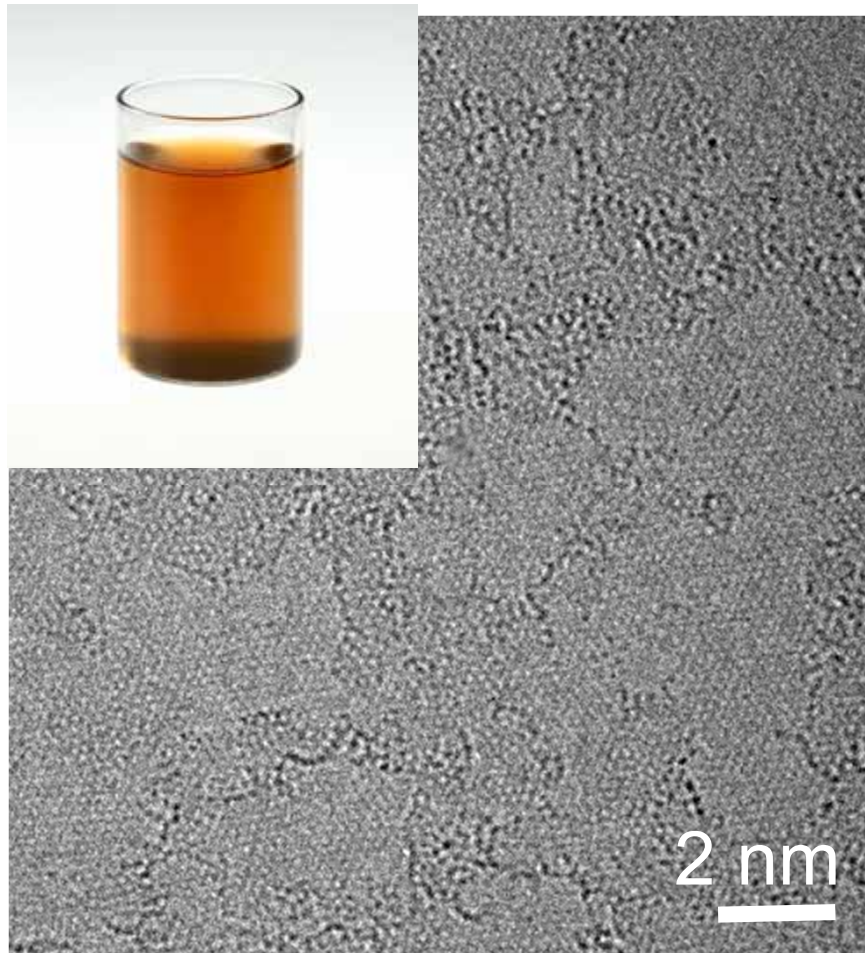
還元剂 & Mn可溶化

H_2O : 酸化促進

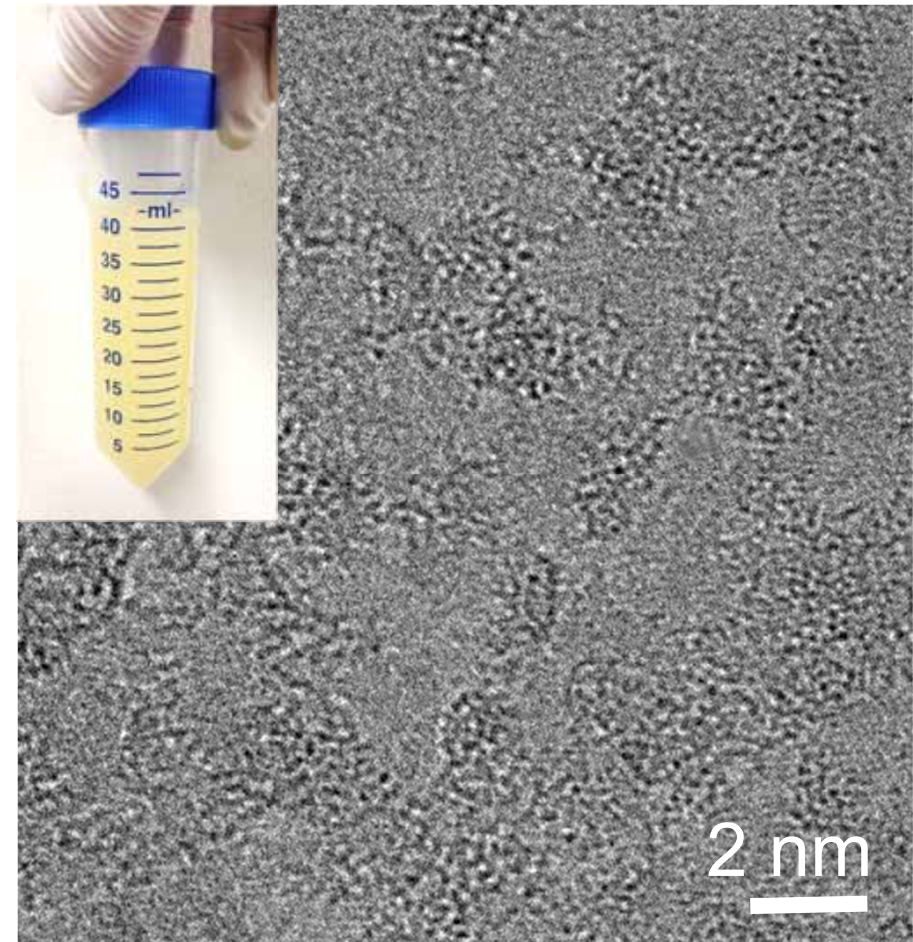
H_2O_2 : 酸化剂

TEM Analysis

Less defective



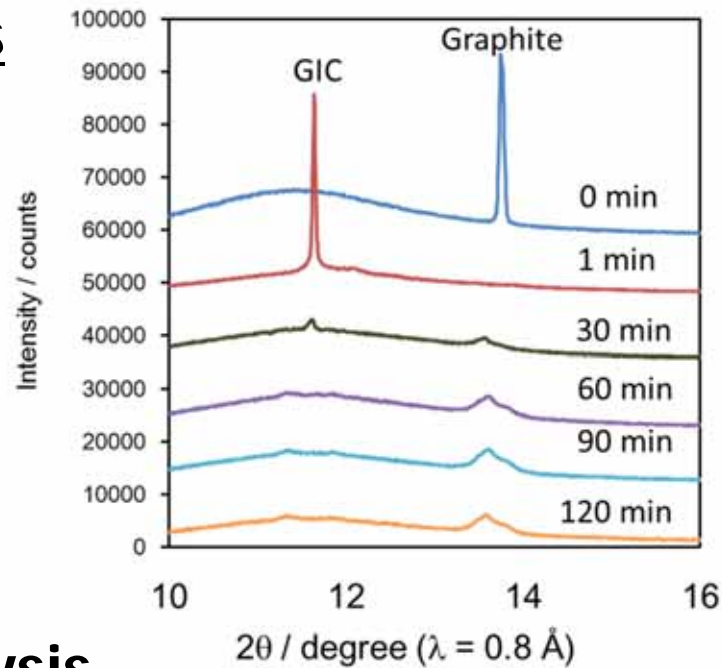
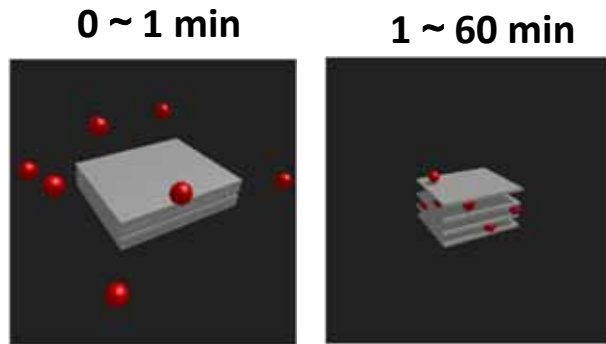
Defective



目的に応じて，酸化の程度（欠陥量）を制御可能

反応時間の最適化

in situ XRD analysis

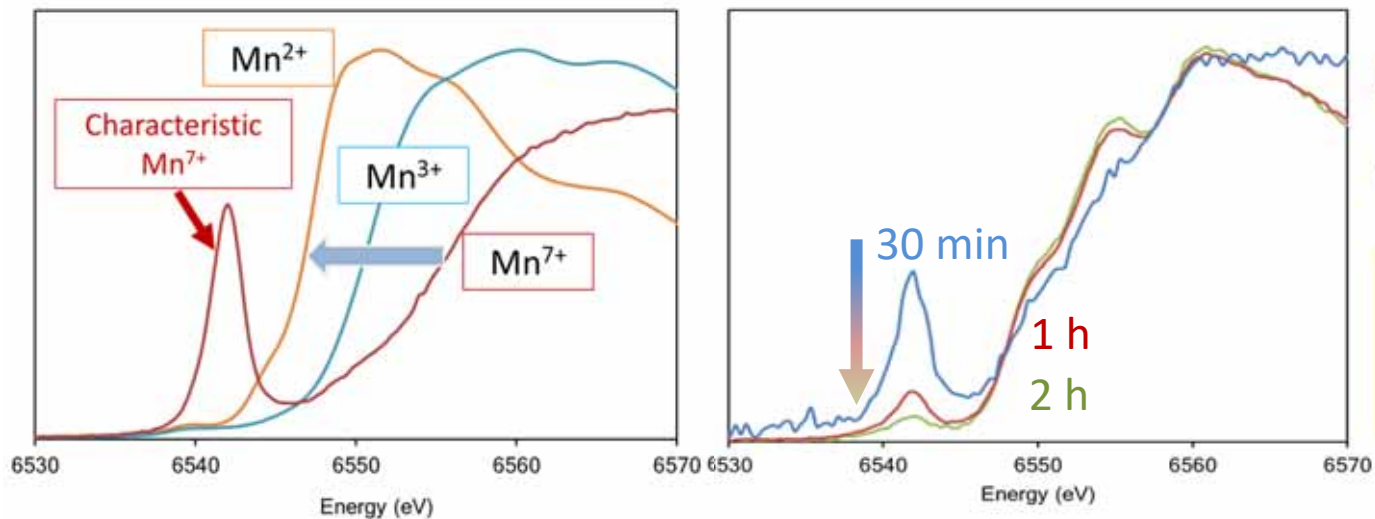


SPring 8
BL02B2

GIC is formed in **1 min**,
and disassembled in **1 h**.

PF BL-9C

in situ XANES analysis



Mn⁷⁺ is consumed in **2 h**,
and become Mn³⁺.

Reaction time: 2 h

1 Mn = 4e oxidation.

スケールアップ & 連続化



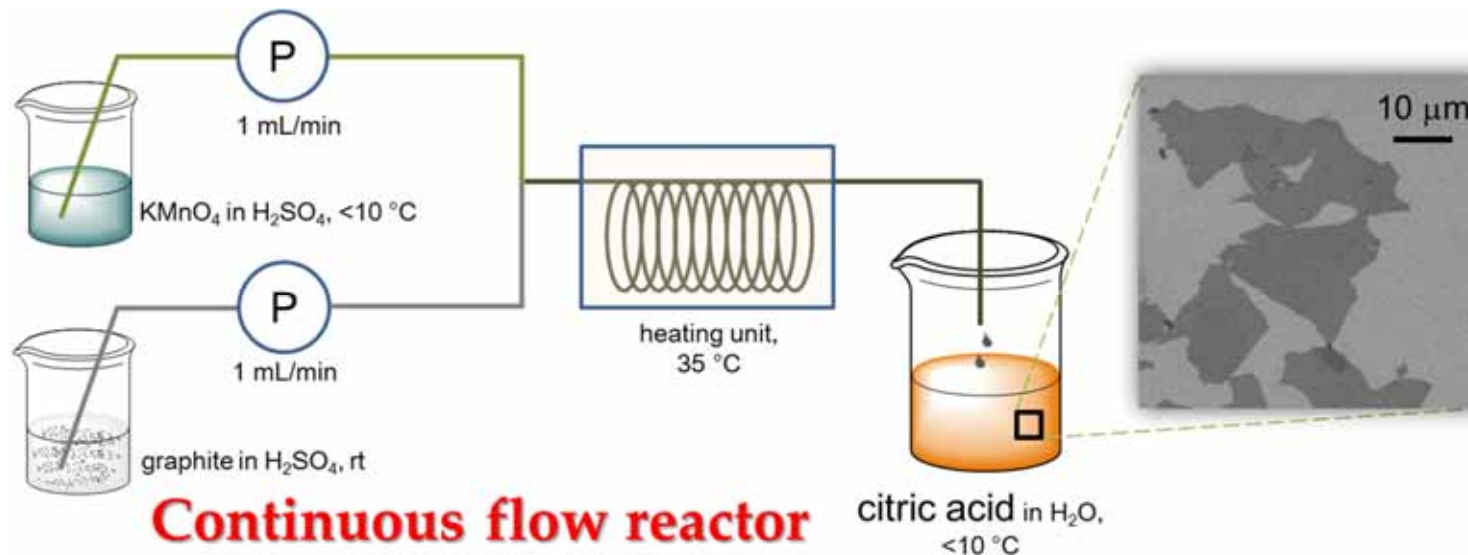
Reaction
(H_2SO_4 13 L)



After reaction (ca. 30 L)



Continuous centrifugation
(12 L)
>500 g / batch



プレスリリース

日刊工業新聞

年月日 13 01 15 ページ 13 NO.

酸化グラフェンの合成

岡山大、5時間に半減

大量生産技術確立目指す

岡山大学の仁科勇太助教は、酸化グラフェンの合成時間を従来の半分に短縮する技術を開発した。これは5時間かかっていたが、半時間で合成できることになった。従って大量生産が可能になるため、酸化グラフェンが期待されている。今後は企業と共同で、大量生産技術の確立を目指す。

酸化グラフェンとは、グラフェン（炭素原子が六角形の格子状に並び、層状構造を持つ）の酸素原子が剥がれた状態の物質で、導電性や透明性、柔軟性などの特徴がある。現在は主に電子材料や電池材料として利用されているが、酸化グラフェンにはさらに高い導電性や透明性を期待されている。酸化グラフェンを用いた透明導電フィルムは、スマートフォンや液晶ディスプレイの透明電極などに使われている。岡山大学は、酸化グラフェンの合成に、高圧と高熱を用いた。従来の酸化グラフェン合成は、約1000度の高熱で24時間以上加熱する必要があるが、岡山大学の技術では、約500度の高熱で5時間以内で合成できる。これは、酸化グラフェンの合成に、高圧と高熱を用いた。従来の酸化グラフェン合成は、約1000度の高熱で24時間以上加熱する必要があるが、岡山大学の技術では、約500度の高熱で5時間以内で合成できる。

日刊工業新聞 2013年(平成25年)3月8日 金曜日 20

(第3種郵便物認可)

探訪 先端研究

酸化グラフェン

安い黒鉛使い扱いやすい

透明導電フィルム開発

シリコンに変わる次世代の電子デバイス材料として期待されているが、炭素原子が蜂の巣型に並んだシート状の構造を持つ「グラフェン」だ。このグラフェンに酸素原子が剥がれた状態の酸化グラフェンを利用した透明導電フィルムを開発した。酸化グラフェンを用いた透明導電フィルムは、スマートフォンや液晶ディスプレイの透明電極などに使われている。岡山大学は、酸化グラフェンの合成に、高圧と高熱を用いた。従来の酸化グラフェン合成は、約1000度の高熱で24時間以上加熱する必要があるが、岡山大学の技術では、約500度の高熱で5時間以内で合成できる。



TOSHIBA Leading Innovation

4.90/□

第3種郵便物認可

酸化グラフェン

安全・効率に大量合成

含有酸素5%刻み制御

既存工場設備で活用可能

岡山大学農学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、含有酸素の量を制御しながら、酸化グラフェンを大量に合成する手法を開発した。技術的には従来比約10倍の1.5gまで成で、酸素の含有量によって電気を流したり、流しにくくすることが可能。高性能電池の電極や触媒、潤滑剤などに用途に応じた最適な酸化グラフェンを提供できる。

仁科准教授は酸化グラフェン合成に成功し、酸化グラフェンが酸化されるのを抑制する。5%刻みで酸素量を制御する。一般的な酸化グラフェン合成では、酸化グラフェンに対する酸素の量を20%と変え、酸素量は50%程度で、電気を流したり、流しにくくすることが可能。高性能電池の電極や触媒、潤滑剤などに用途に応じた最適な酸化グラフェンを提供できる。



反応器内の酸化グラフェン (岡山大提供)

酸化剤の利用を最小限に抑え、危険な中間体の生成を抑えることにより、安全で効率的な酸化プロセスを開発した。引き合いの強い500℃の酸化グラフェンであれば、黒鉛から8時間で合成

酸化グラフェン 生産効率5倍に

岡山大学 岡山

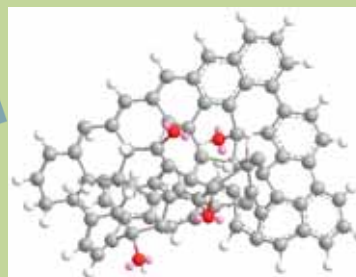
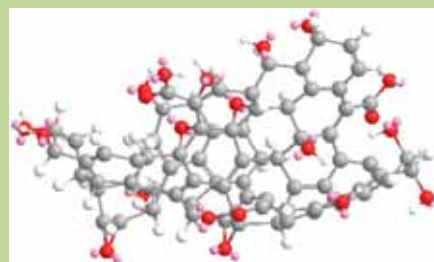
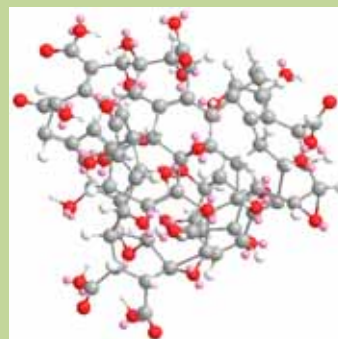
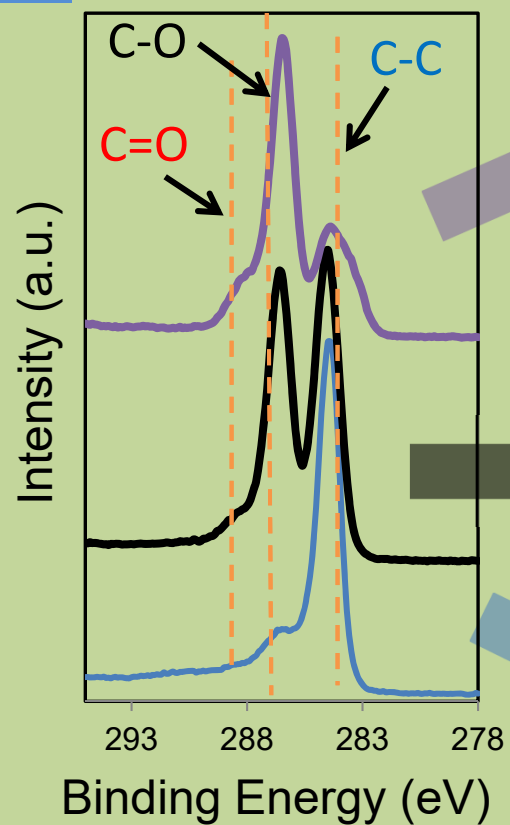
岡山大学の仁科勇太准教授は「酸化グラフェン」の生産効率を5倍に向上させた。従来の酸化グラフェン合成は、約1000度の高熱で24時間以上加熱する必要があるが、岡山大学の技術では、約500度の高熱で5時間以内で合成できる。これは、酸化グラフェンの合成に、高圧と高熱を用いた。従来の酸化グラフェン合成は、約1000度の高熱で24時間以上加熱する必要があるが、岡山大学の技術では、約500度の高熱で5時間以内で合成できる。

酸化グラフェンとは、グラフェン（炭素原子が六角形の格子状に並び、層状構造を持つ）の酸素原子が剥がれた状態の物質で、導電性や透明性、柔軟性などの特徴がある。現在は主に電子材料や電池材料として利用されているが、酸化グラフェンにはさらに高い導電性や透明性を期待されている。酸化グラフェンを用いた透明導電フィルムは、スマートフォンや液晶ディスプレイの透明電極などに使われている。岡山大学は、酸化グラフェンの合成に、高圧と高熱を用いた。従来の酸化グラフェン合成は、約1000度の高熱で24時間以上加熱する必要があるが、岡山大学の技術では、約500度の高熱で5時間以内で合成できる。

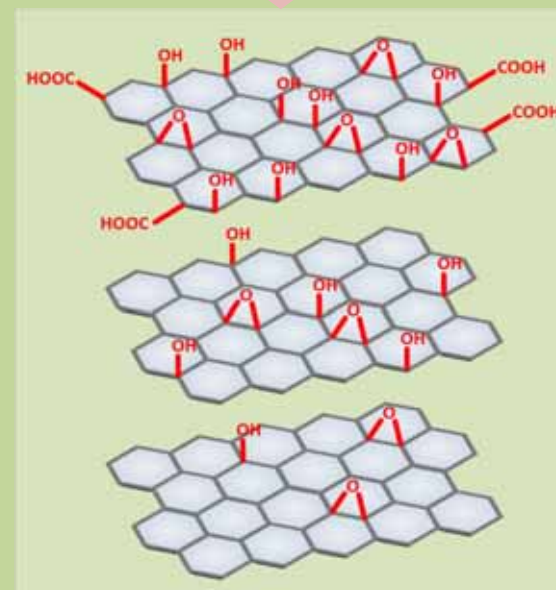
FY 2013-2017
> 15 times press release

酸化グラフェンの構造制御

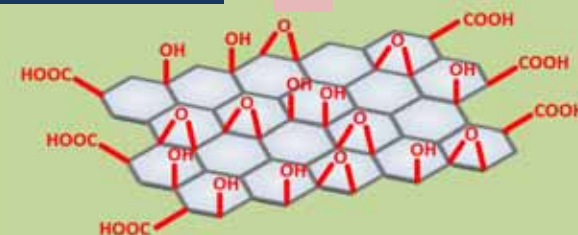
XPS



Oxidation



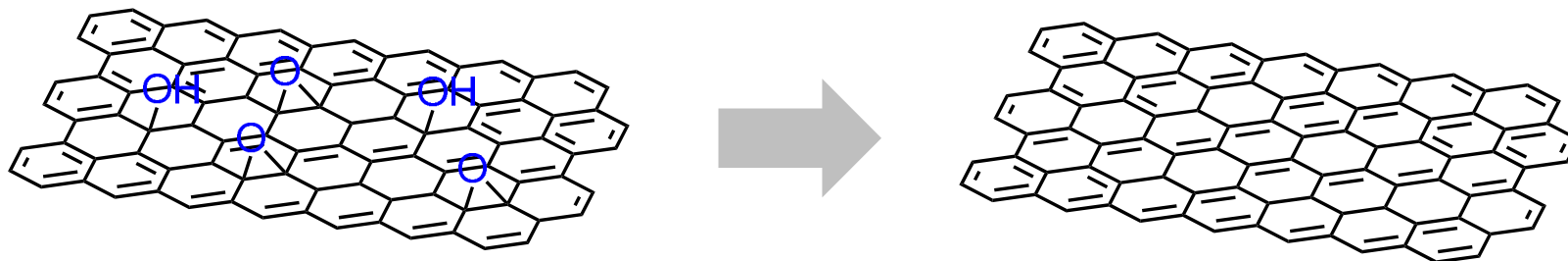
Reduction



酸素官能基の制御

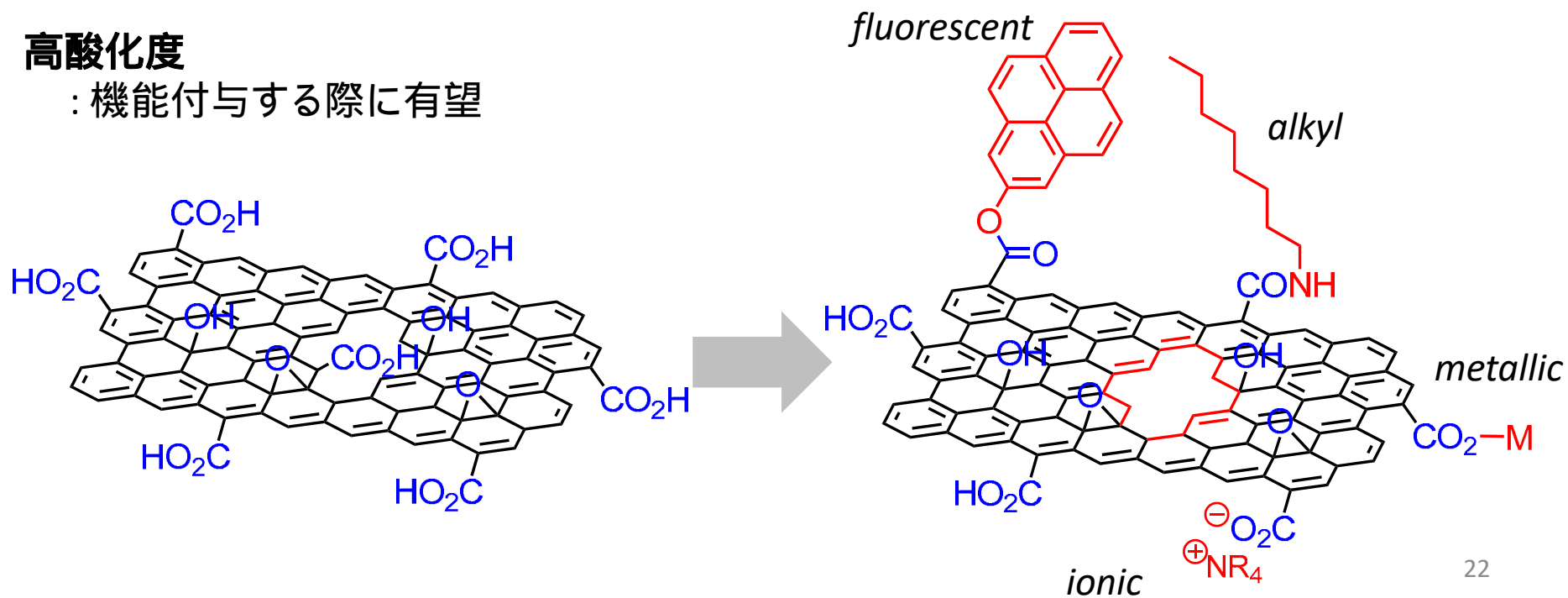
低酸化度

: 還元することでグラフェンにする際に有望

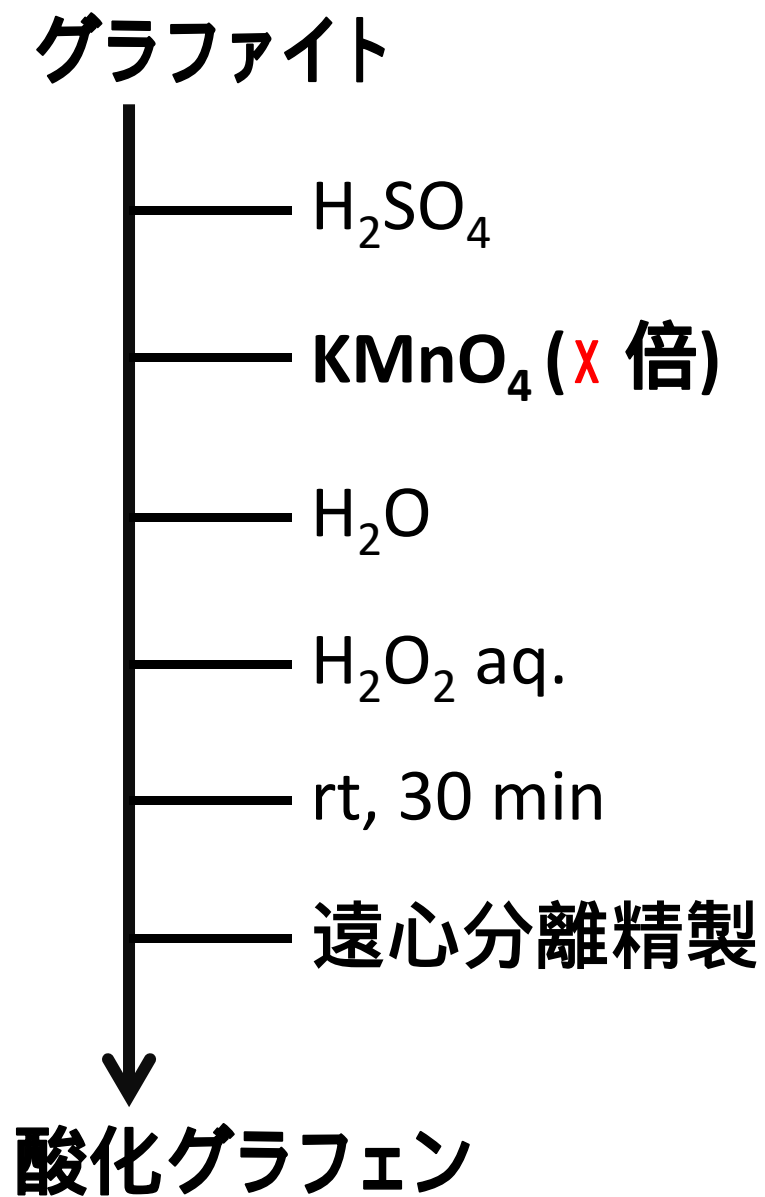


高酸化度

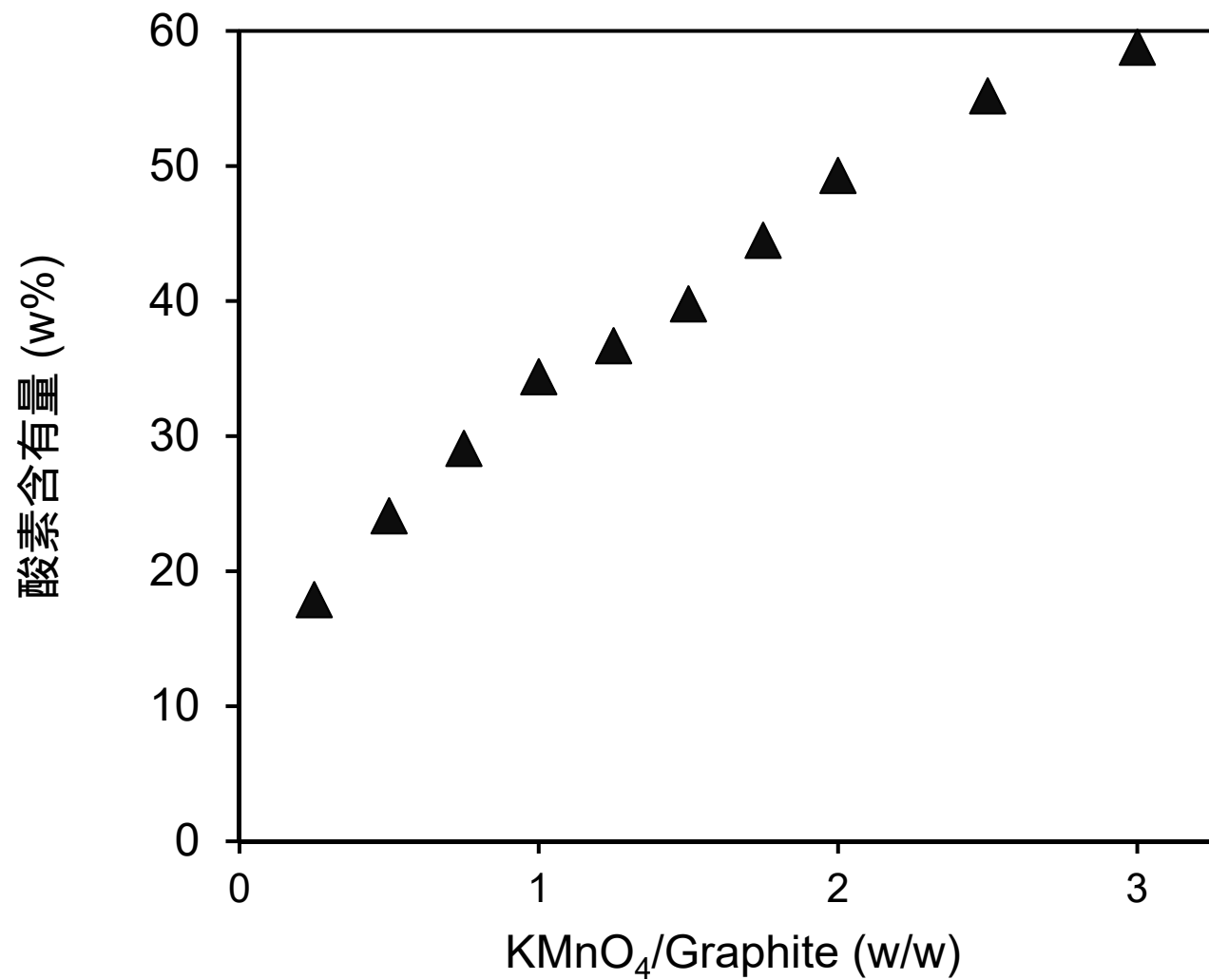
: 機能付与する際に有望



酸化段階での酸素量の制御

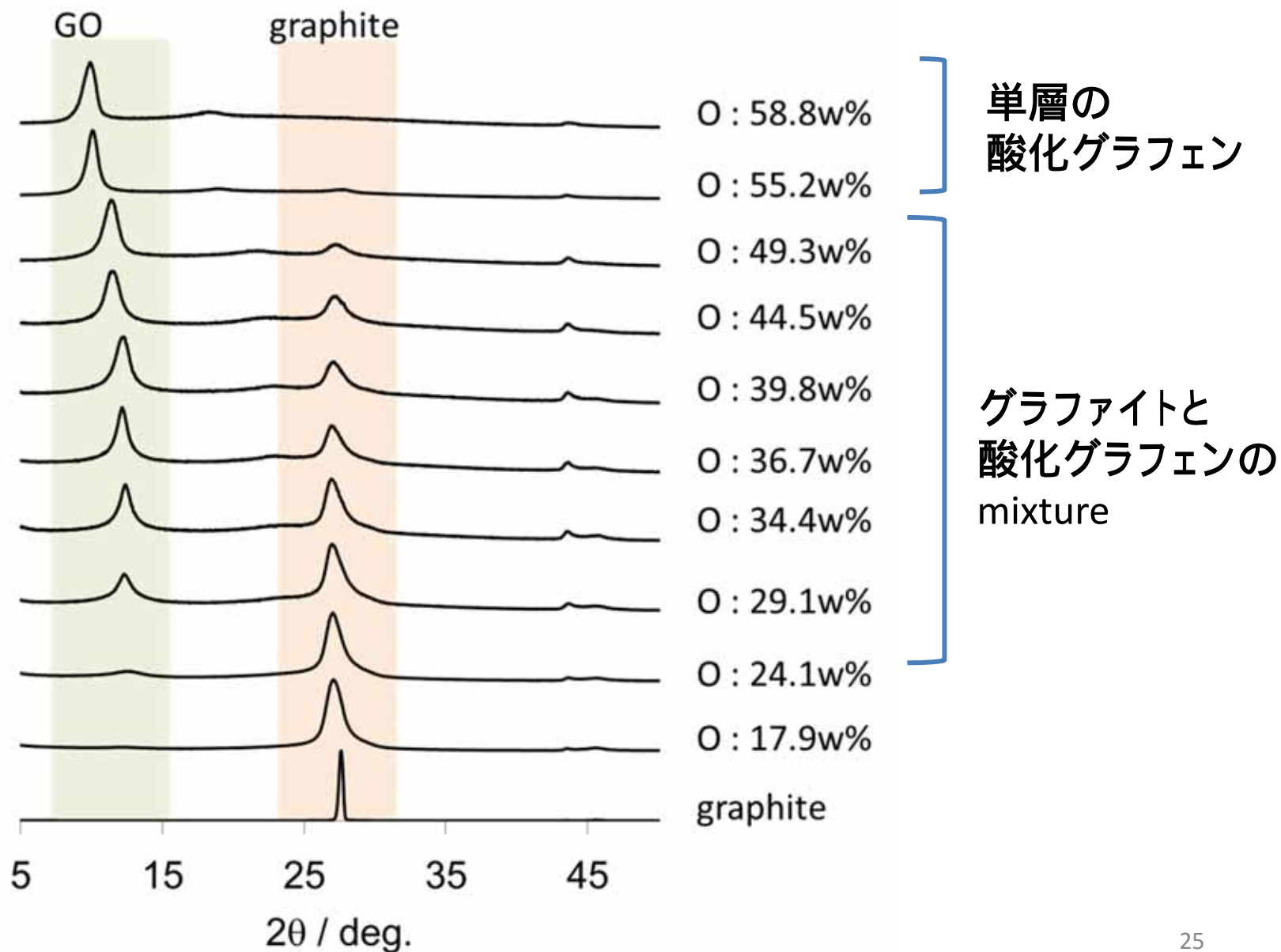


KMnO₄の量を変えた時の酸素量の変化



XRDによる黒鉛の残存の確認とGO生成の確認

XRD



酸化グラフェンの還元による酸素量の制御

グラファイト

- H₂SO₄
- KMnO₄ (3 倍)
- H₂O
- H₂O₂ aq.
- rt, 30 min
- 遠心分離精製

酸化グラフェン

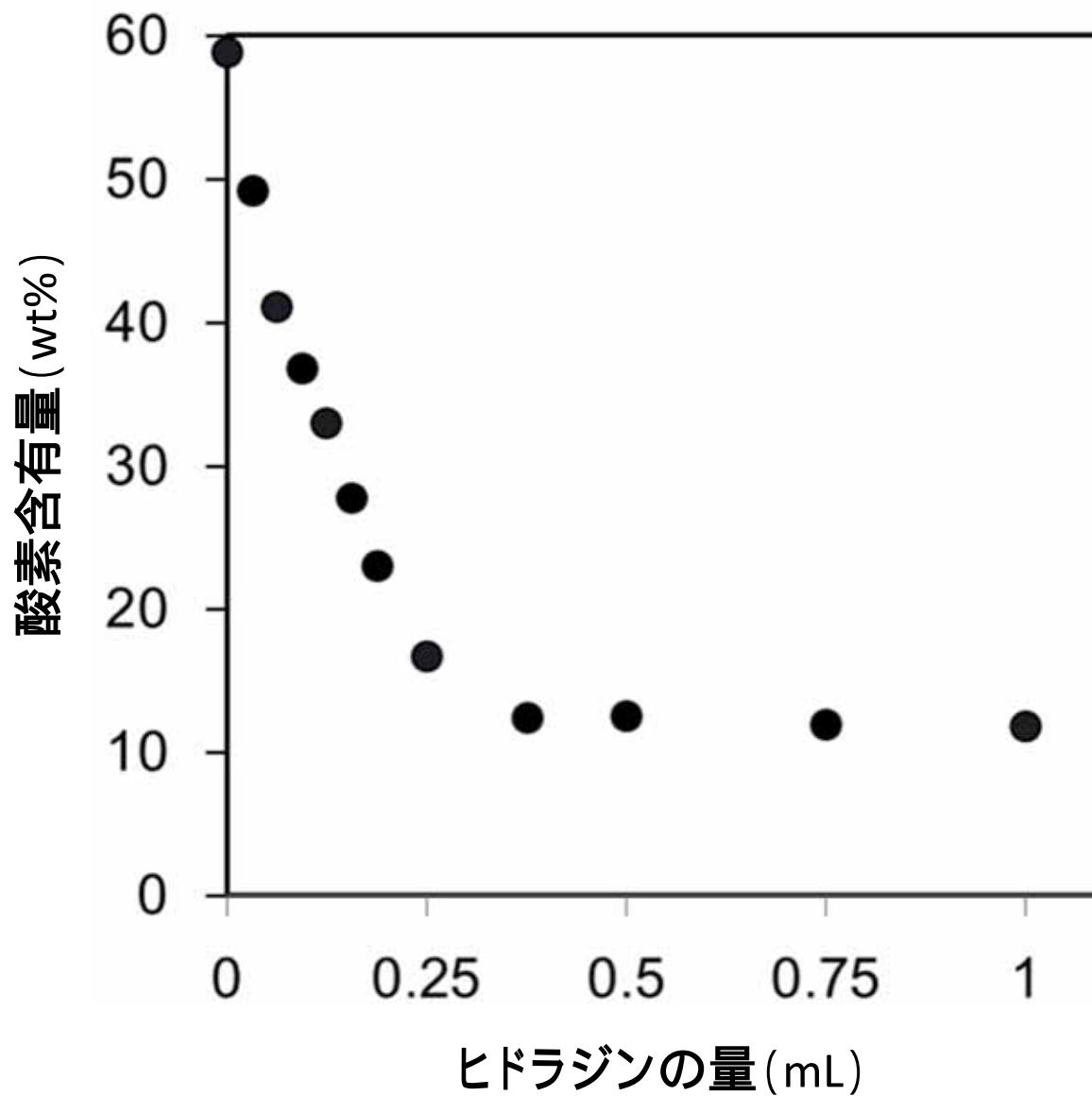
- 還元剤: ヒドラジン (x μL), 90 °C, 2 h

還元型酸化グラフェン

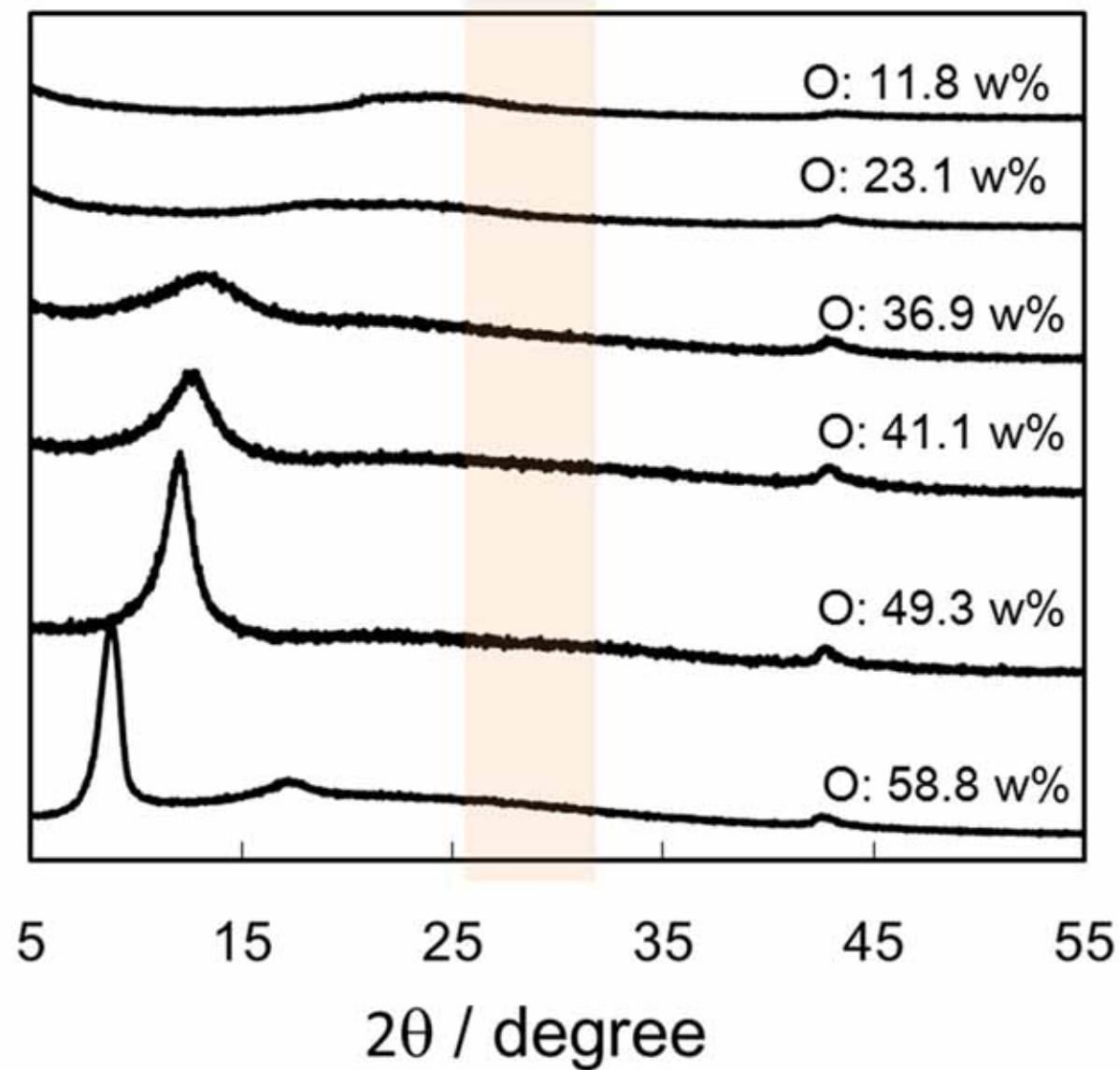
Highly oxidized GO



ヒドラジンの量を変えた時の酸素量の変化



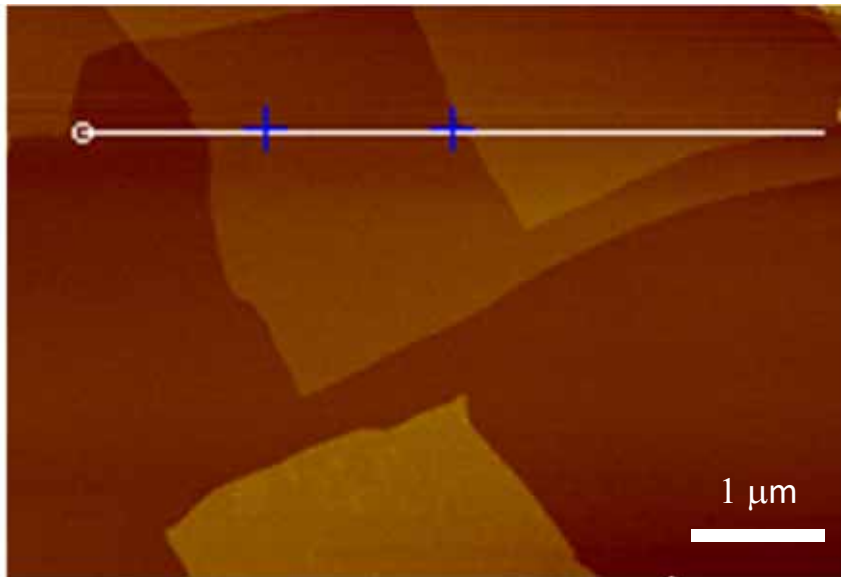
ヒドラジンの量を変えた時の酸素量の変化



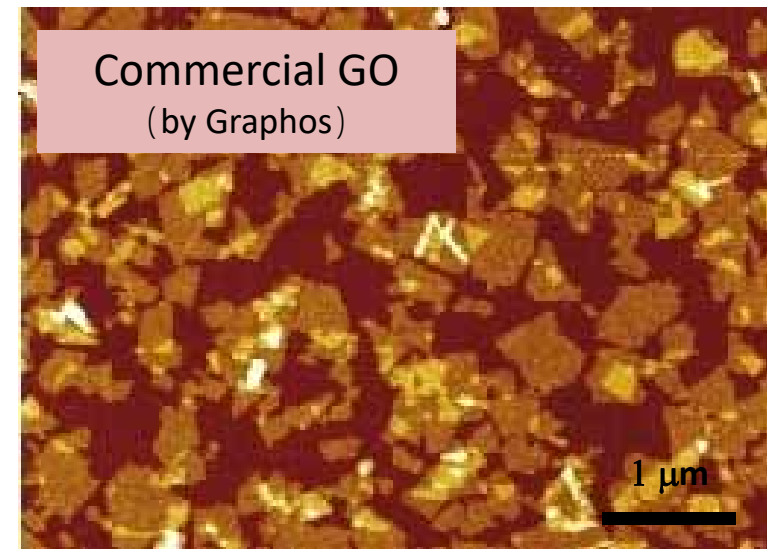
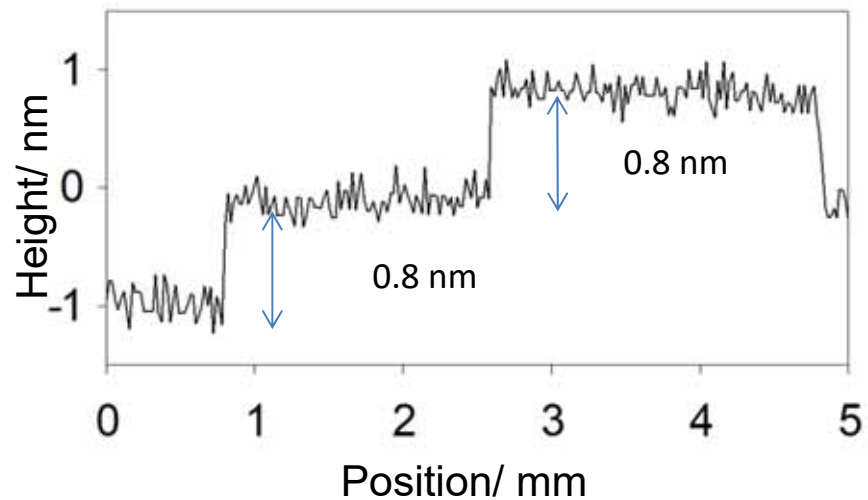
グラファイト構造は存在しない

サイズの制御

AFM

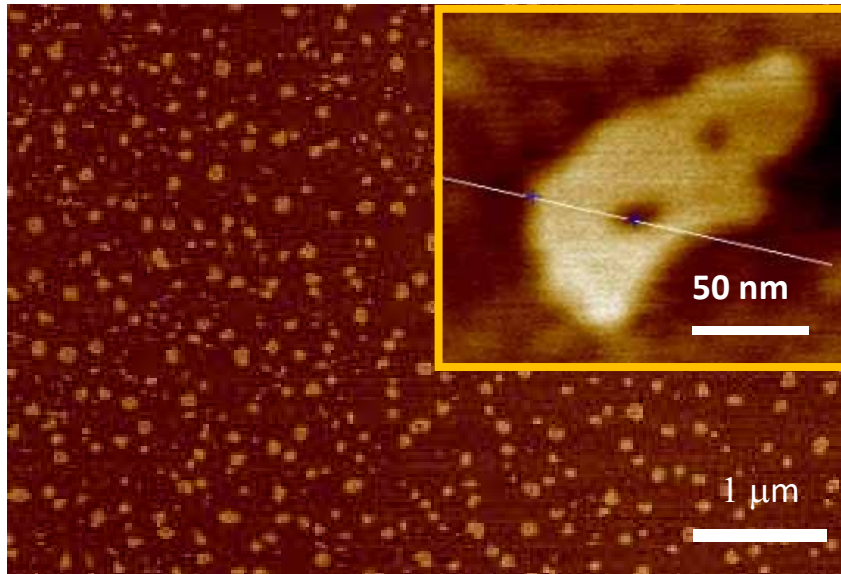


- Flat
- < 1 nm height
- Large size (10-30 μm)

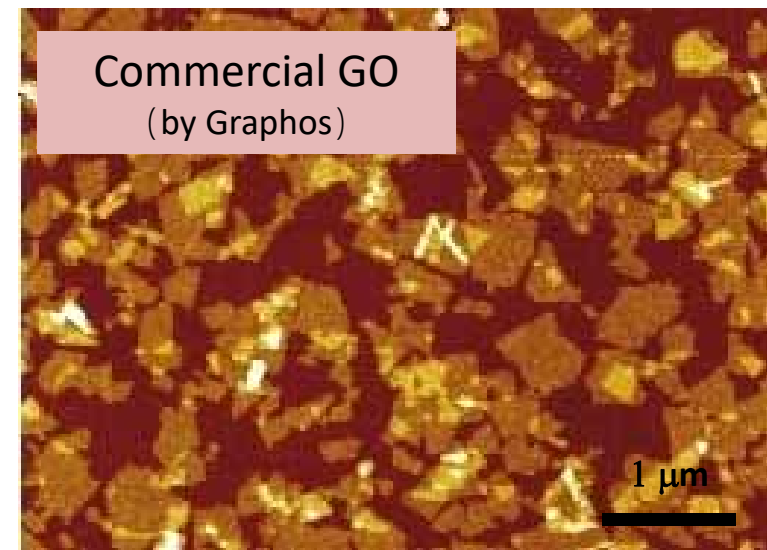
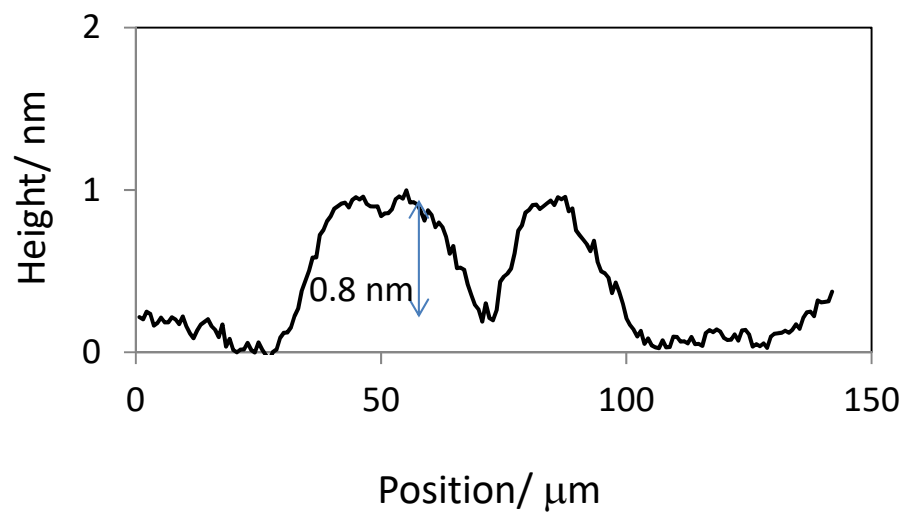


サイズの制御

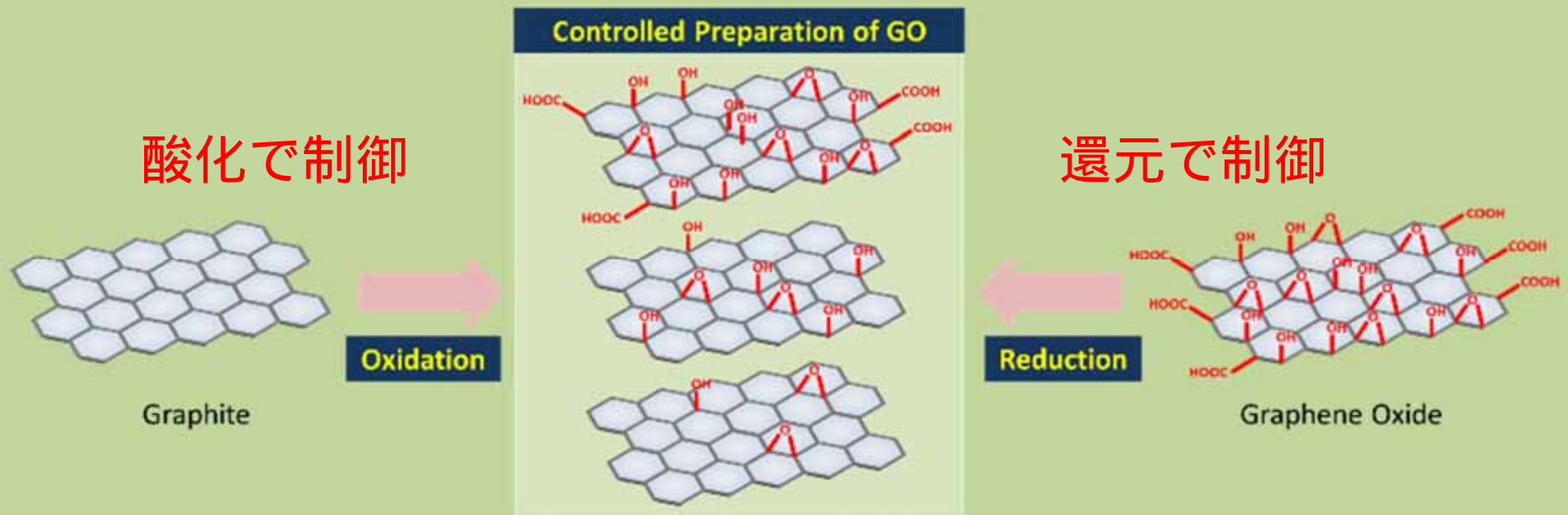
AFM



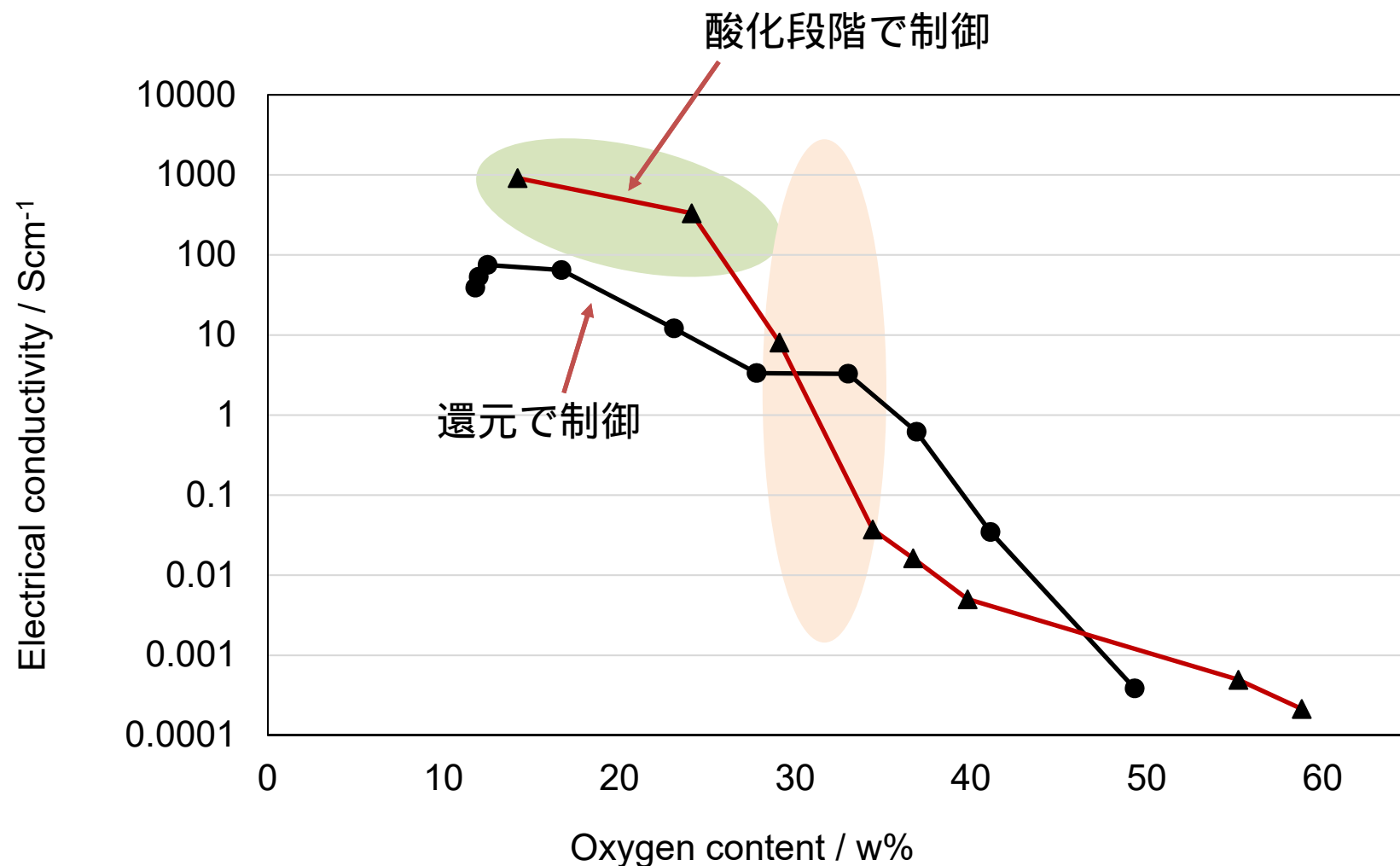
- Pore structure
- < 1 nm height
- Small size (100 nm)



同じ酸化度でも作製法により物性が異なる



電気伝導率



・酸素が30 w%前後で劇的に変化する

・グラファイトが残っている域では電気伝導率が高い



2030年までに社会実装

安い酸化グラフェンに注目

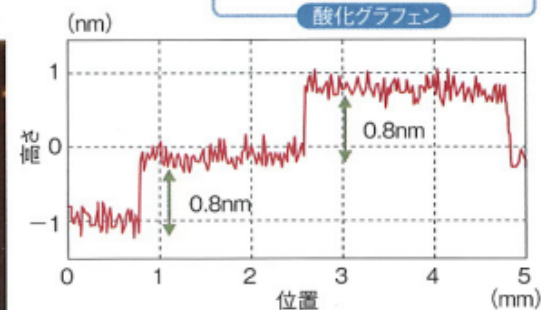
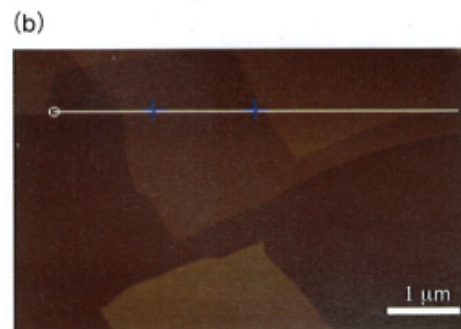
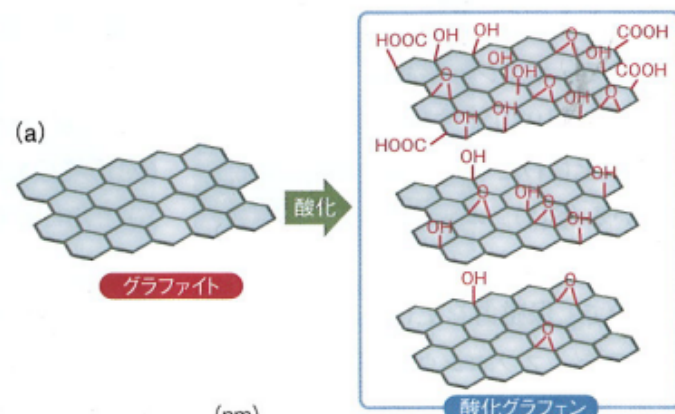
nm オーダーの炭素材料で、CNTと競い合う形で脚光を浴びる材料にグラフェンもある。6員環の炭素原子が並んだ構造はCNTと同じだが、円筒ではなくシート状のもの。シート1枚の単層グラフェンの理論的な電子移動度はSiの100倍と高く、トランジスタやセンサーに使うことが期待される。

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 安価な酸化グラフェン

(a) グラファイトを酸化すると、薄く剥がれて、グラフェンのようになる。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、

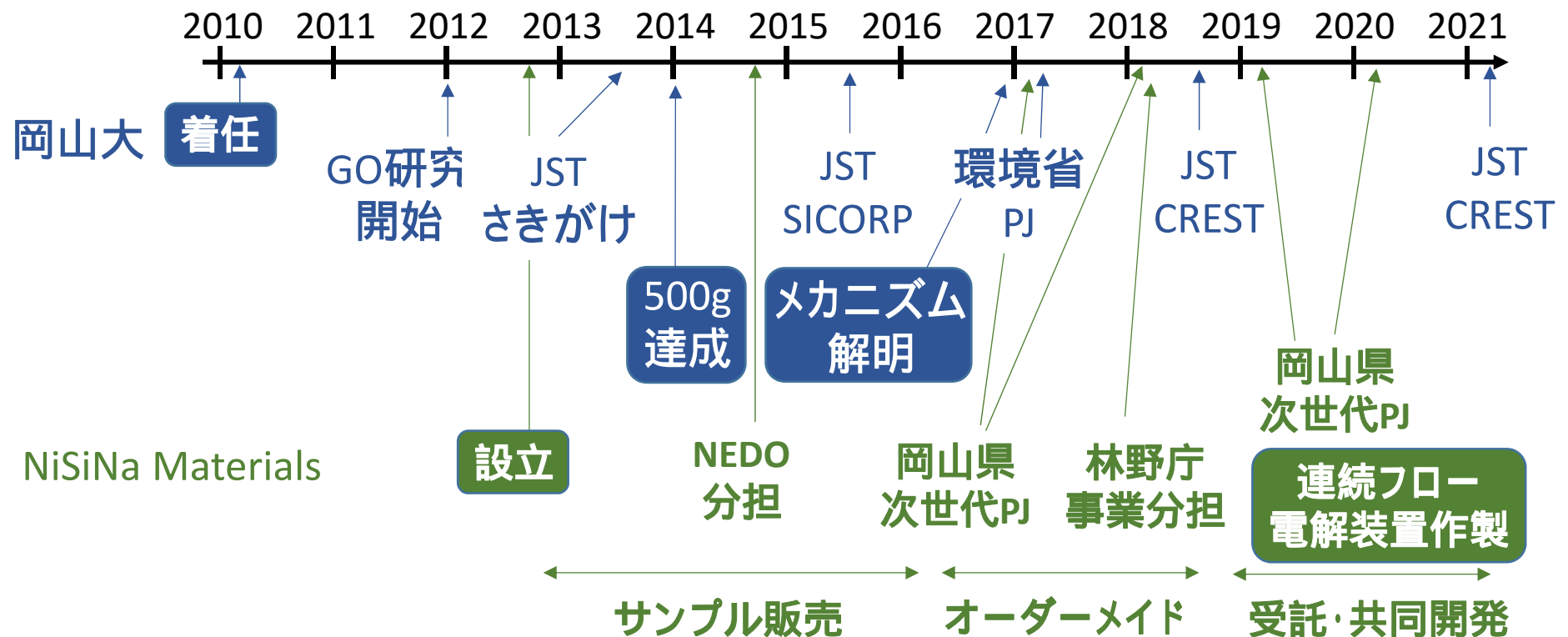
電子移動度などの性能が下がる。仁科氏は、生産過程の条件を制御して酸化量を抑える手法を見いだした。適度な酸化量に抑えると、グラフェンに近い性能になる。同氏は、酸化量を制御しながら大量に生産する技術も研究する。

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。

以上が、我々の酸化グラフェンの作製技術です（～2017年）。

（おそらく、一般的なベンチャー設立はこの段階で行う。）

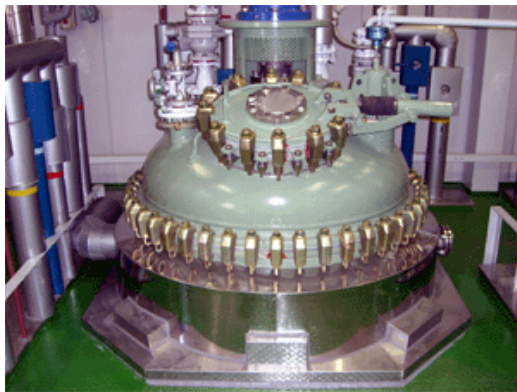
一方私は、研究開始して1年以内（2012年10月）に会社を設立。



スケールアップ



Reaction
(H_2SO_4 13 L)



After reaction (ca. 30 L)



Continuous centrifugation
(12 L)
>500 g / batch
(in 2014)



オープンイノベーションの成功例



chemical industry. For instance, a major Japanese company has yet to hold a contest for technology development or set up a website that invites outsiders to find solutions to specific industrial problems—steps that Western firms such as AkzoNobel, BASF, and Dow Chemical routinely take.

Mitsubishi Chemical Holdings as an example, a conglomerate that includes the chemical producer Mitsubishi Chemical, the drug firm Mitsubishi Tanabe Pharma, the industrial gas maker Taiyo Nippon Sanso, and other subsidiaries.

In 2015, the METI-funded New Energy & Industrial Technology Development Organization started an innovation committee with 177 companies—including 40 chemical firms—and 41 universities. The goal is to promote networking, expose scientists to research in AI/quantum computing.

Japanese pairings

Industry-academia collaborations yield an eclectic mix of research projects.

COMPANY NAME	ACADEMIC PARTNER	RESEARCH THEME
Asahi Kasei	Kyushu University	Refining of bamboo into raw materials for medicine and food
Asahi Kasei	University of Miyazaki	Chemical transformation of cellulase to create new molecules
Kaneka	Kansai University	Development of antifreezing protein derived from enoki mushrooms
Mitsubishi Chemical	University of Toyama	Technology to analyze the causes of sepsis
Nippon Shokubai	Okayama Univ.	Commercial production of graphene oxide
Sumitomo Chemical	Purdue University	Technology to optimize agrochemical use by analyzing photos of plant roots and leaves
Toray Industries	Wasada University affiliate	Thin films to prevent unwanted internal adhesion after surgery

now busy setting up alliances with other companies, academia, and government labs. Yoshiyuki Nakanishi, the chief executive officer of DIC, is among those backing the idea of open innovation, a method of conducting R&D in collaboration with outside partners including competitors, start-ups, universities, and research institutes. Not long after assuming his position in 2012, Nakanishi told his staff, "Don't stick to doing it all by ourselves." His support for collaboration with outsiders exemplifies

Japanese chemical industry believe. Customers, particularly in the electronics industry, often prefer to work with specialized materials suppliers that pursue their own unique technologies in isolation from competitors. Researchers at small and medium-sized Japanese chemical firms have amassed in-depth expertise in several niche performance materials. But times are changing. In recent years, Japanese electronic materials suppliers lost market share to emerging competitors

applications development, and ecology, firms are marketing not only materials but instead complete solutions that might consist of a mix of old and new products along with technologies for delivering them. "We are facing difficulty supplying value to our customers with the technology from just one material," acknowledges Ikuzo Ogawa, senior managing executive officer for R&D at Sumitomo Chemical. For now, open innovation is not nearly as developed in Japan as it is in the Western

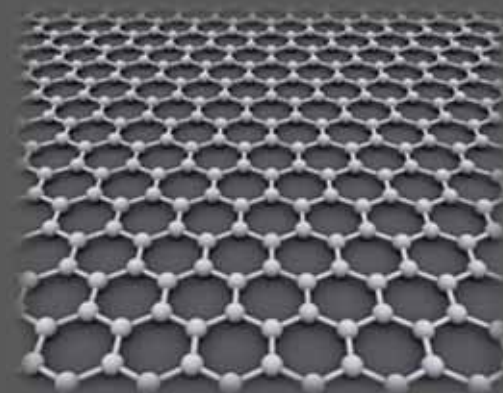
CREDIT: SUMITOMO

to customers and open innovation is necessary to develop new products for the firm's information and electronics, environment and energy, and life sciences businesses. The company is also counting on collaboration with others to help it come up with new technologies for catalysts, precision machining, organic and inorganic chemicals, and polymers. Other firms are trying to move beyond garden-variety academic collaborations and into something more sweeping. Take

and C&EN that Western companies are more advanced in open innovation and that Japanese companies need to catch up. To that end, the government introduced a tax break two years ago that allows companies to deduct 30% of the expenses of joint research with academia, research institutes, and contract research firms. The 30% deduction also applies to the use of intellectual property from small and medium-sized firms. Firms already benefit from a 10% tax deduction on all R&D activities.

the science innovation matching forum to increase the frequency and depth of open innovation among Japanese industry, academia, and government research institutes. Like chemical companies, the government hopes the increased collaboration will help Japan keep up as a world-leading supplier of advanced materials. Katsumori Matsuoka has covered the chemical industry for Japan's *Chemical Daily* for the past four decades.

プロジェクト



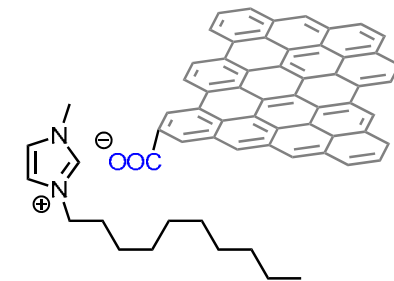
酸化グラフェンの化学修飾

超高真空用潤滑剤

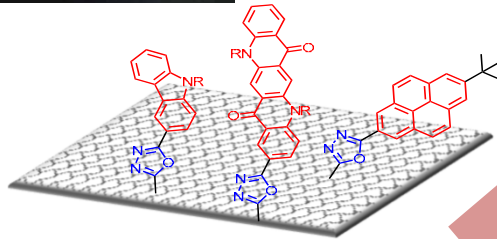
- ・異分野研究者との協力
- ・材料の合成と評価



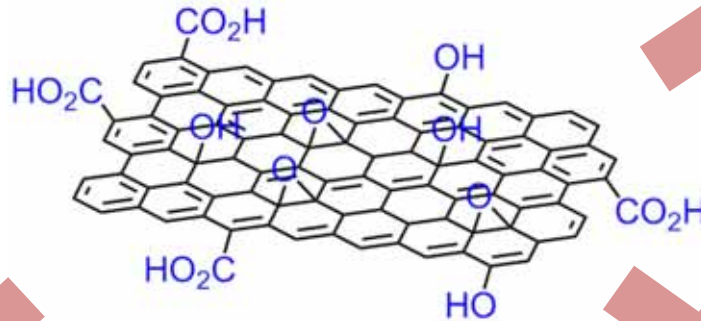
有機EL



長鎖イオン複合体



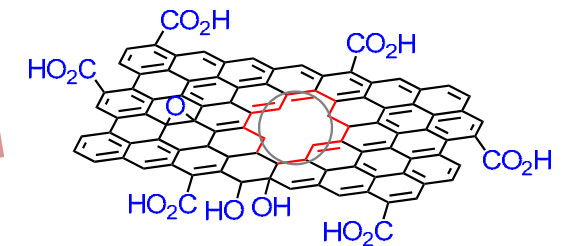
π共役分子複合体



機能性ゴム



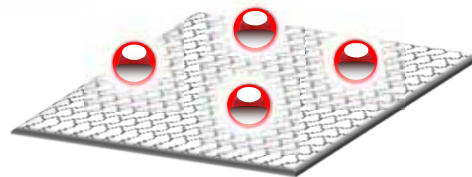
高分子複合体



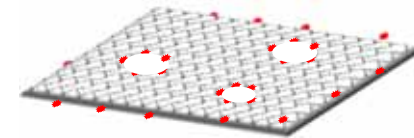
マイクロ孔導入



透明導電膜



金属ナノ粒子複合体



元素ドーピング

非白金系
燃料電池触媒



浄水用逆浸透膜

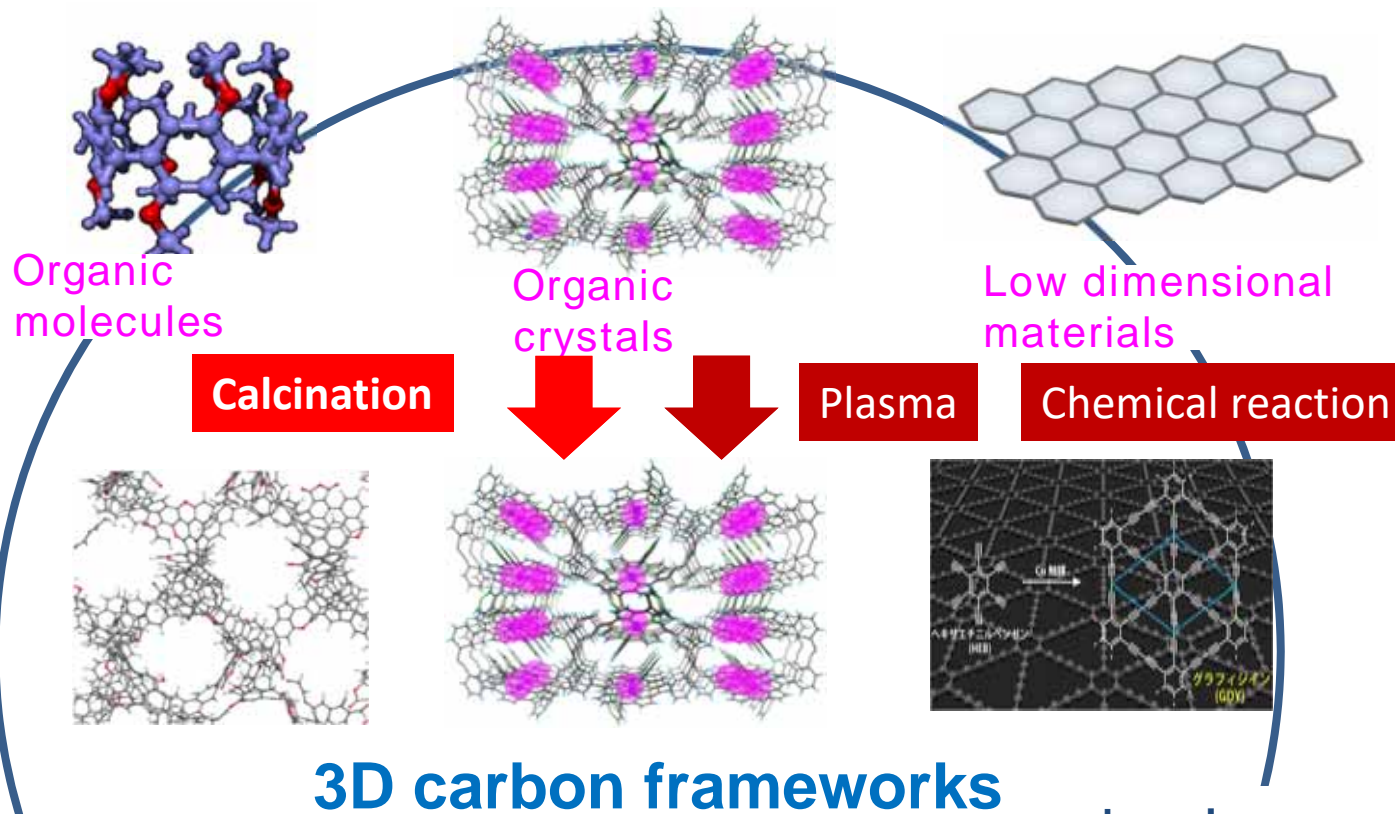
有機合成触媒
キャパシタ・電池電極



(JSTさきがけ 2013-2017)
(さきがけNW 2017-2018)

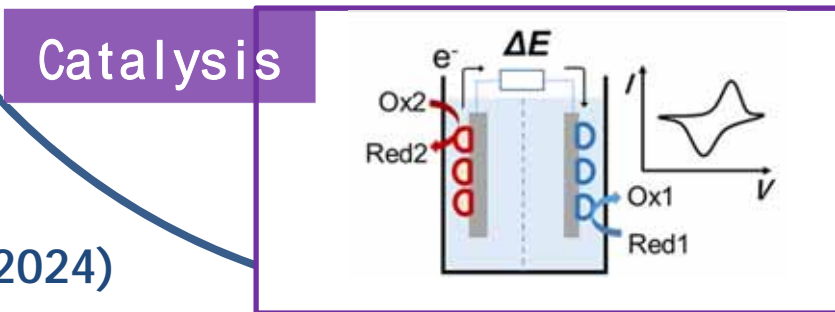


新物質群「3次元カーボン構造体」と革新的触媒反応



Leader:
Ogoshi (Kyoto)

Collaborator:
Nishihara (Tohoku)
Sakamoto (Kyoto)
Kamiya (Osaka)
Nishina (Okayama)



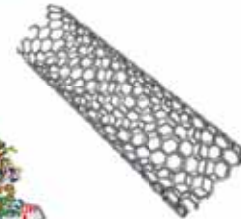
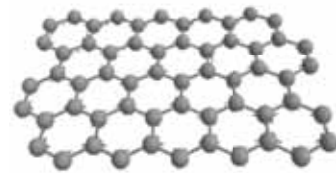
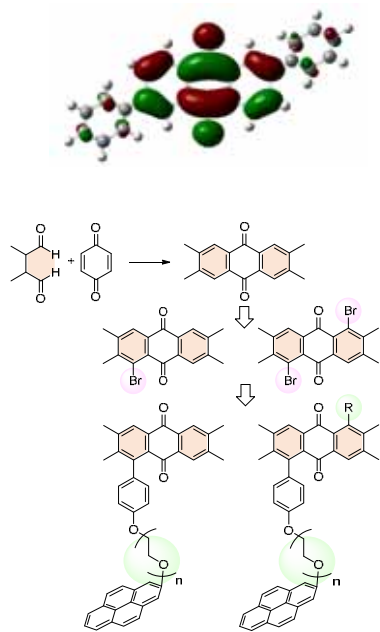
JST CREST (2018 – 2024)

バイオ燃料電池の開発: 材料・有機合成・触媒・電気化学を総動員



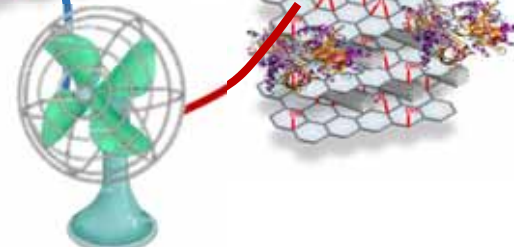
3次元酵素電極の組み上げ

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

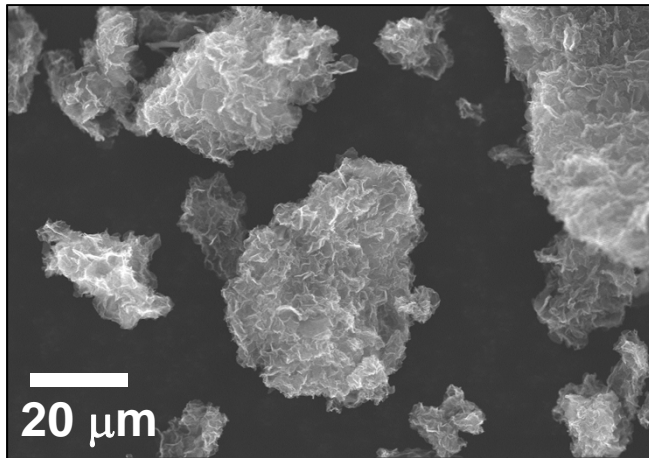


最終目標：
カーボンブラックをグラフェンで置き換える

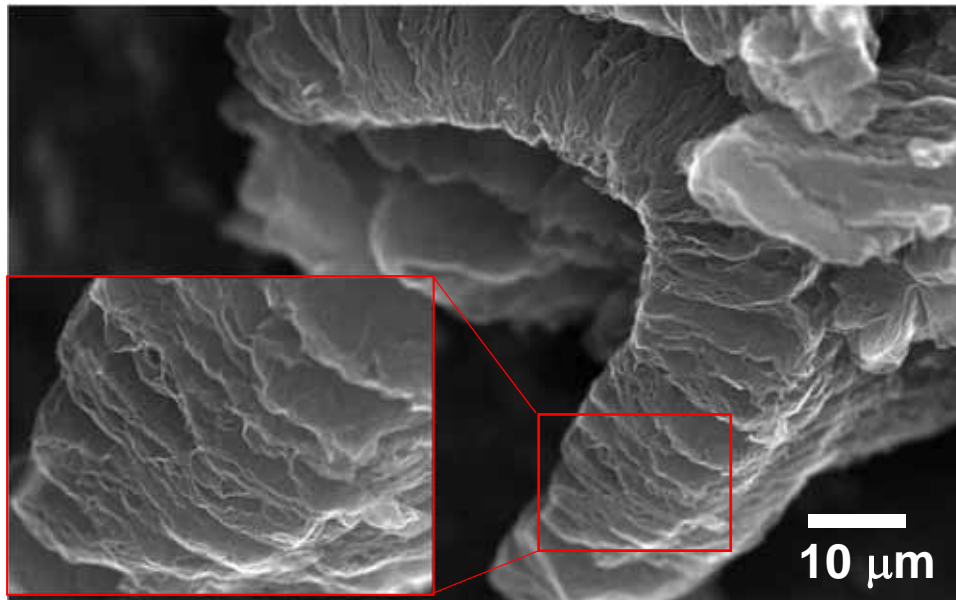
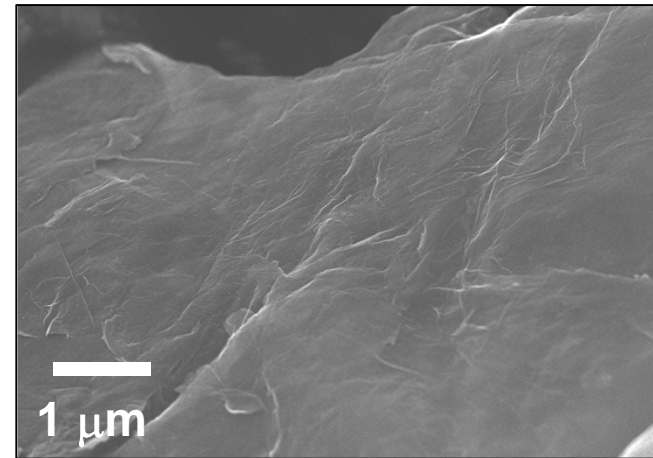
(CO₂排出削減対策強化誘導型技術開発・
実証事業 2017-2019)

グラフェンの積層状態による違い

Randomly agglomerated

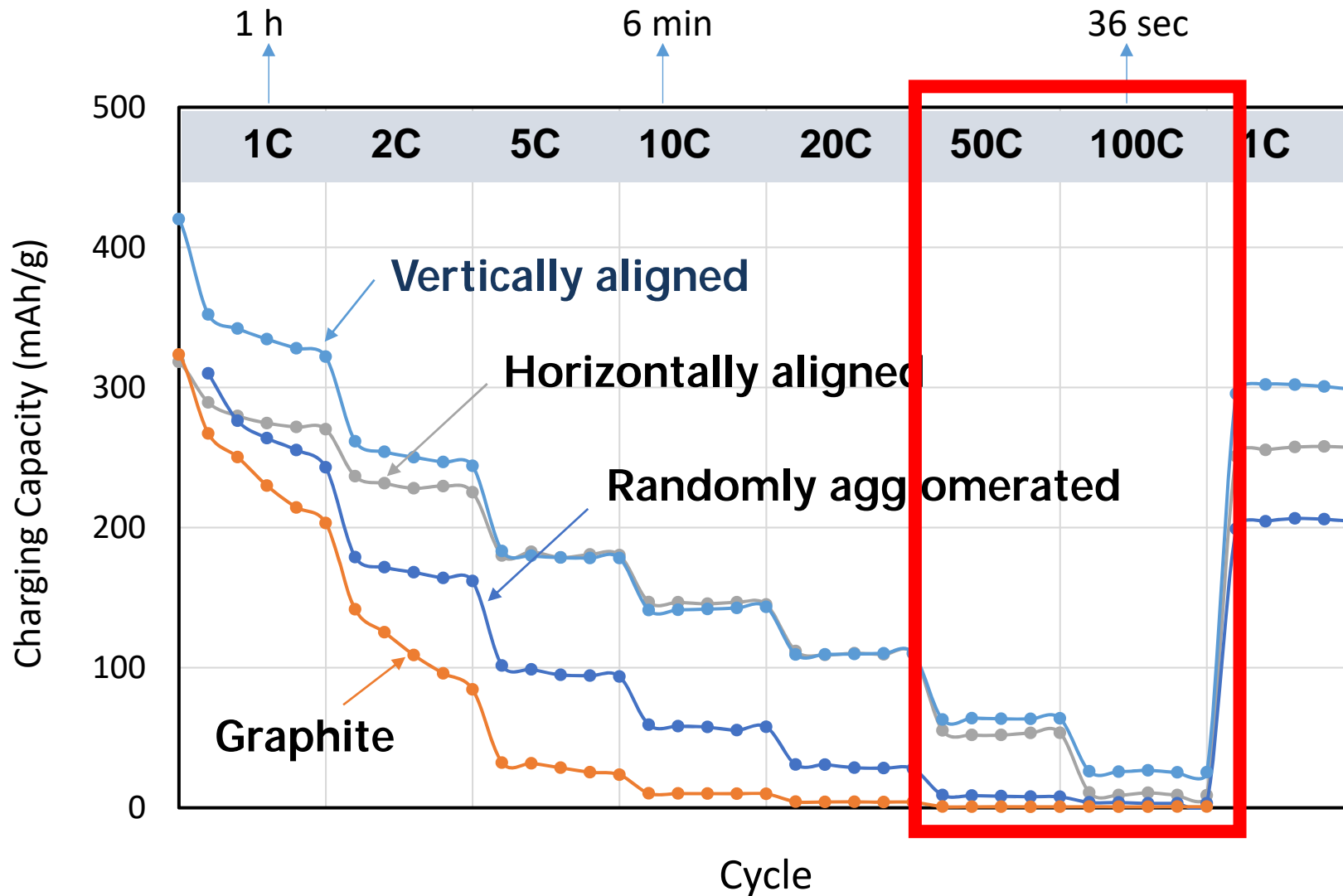


Horizontally aligned

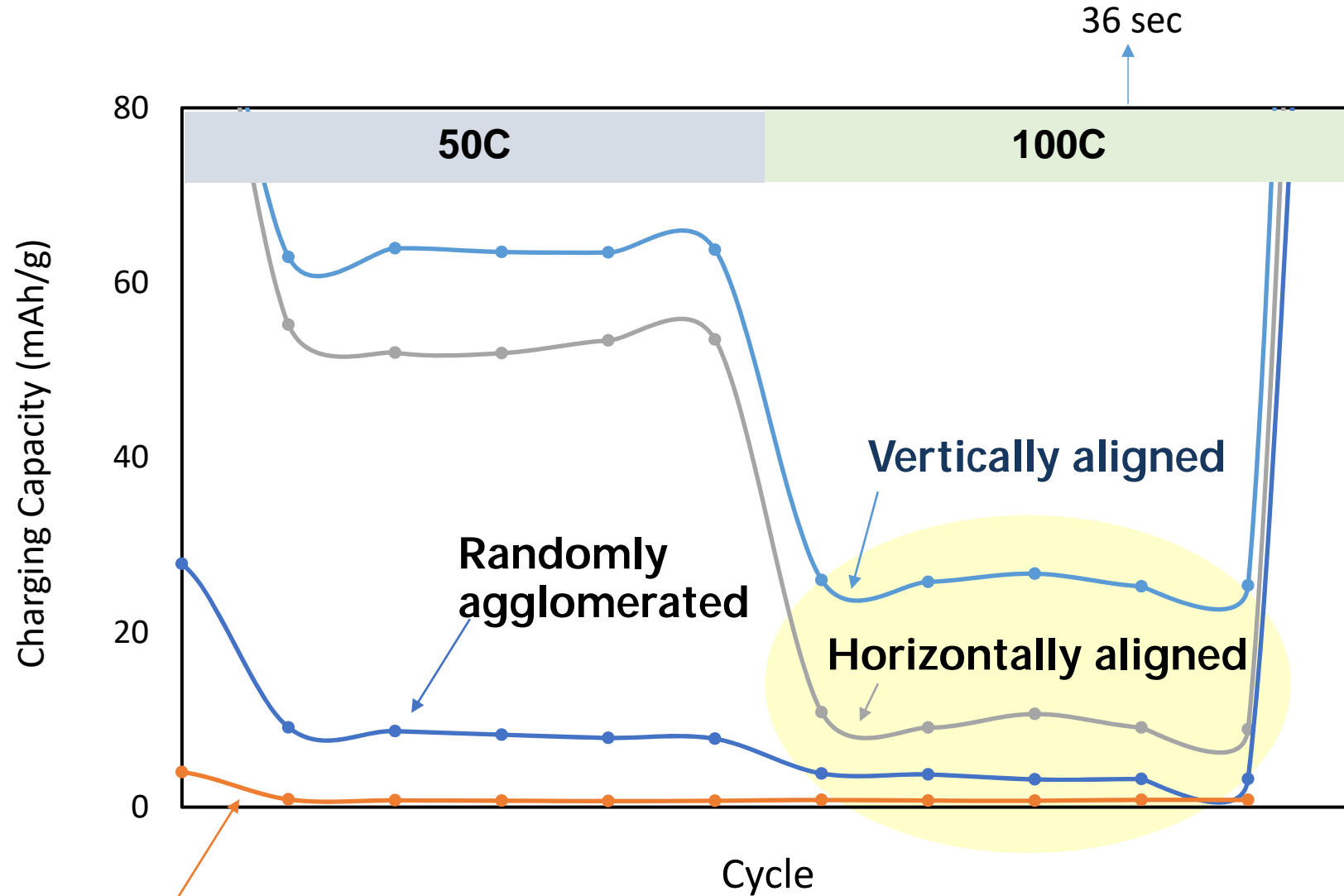


Vertically aligned

Liイオン電池の性能に積層状態が及ぼす影響



Liイオン電池の性能に積層状態が及ぼす影響

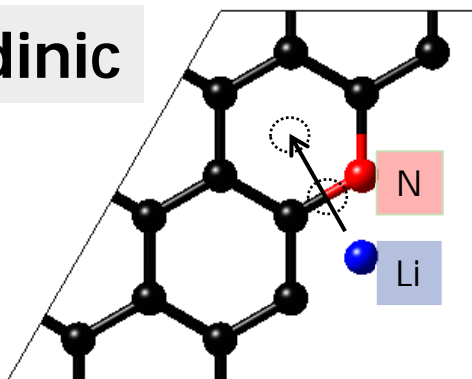


Graphite

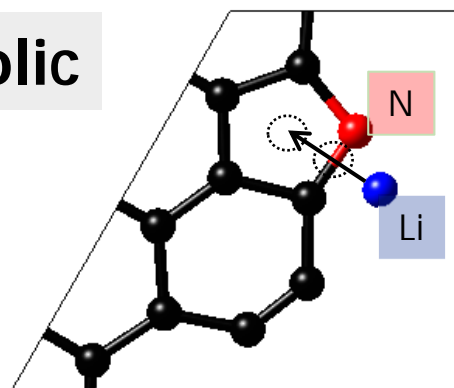
× 50 higher performance!

窒素ドーピングによる性能の向上を予測

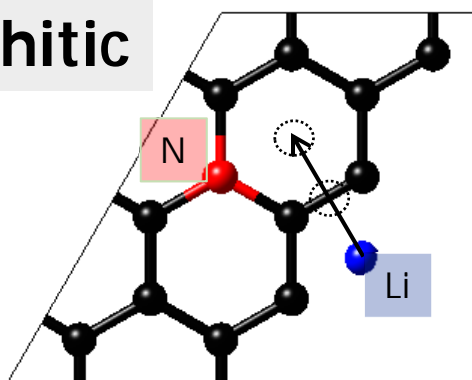
Pyridinic



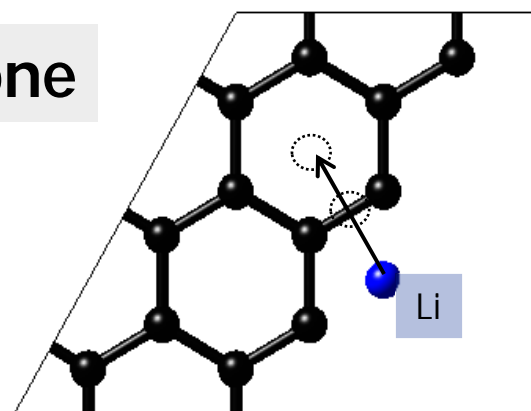
Pyrrolic



Graphitic



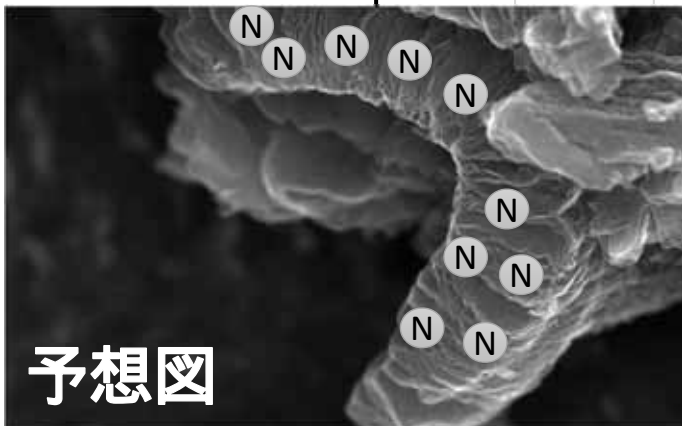
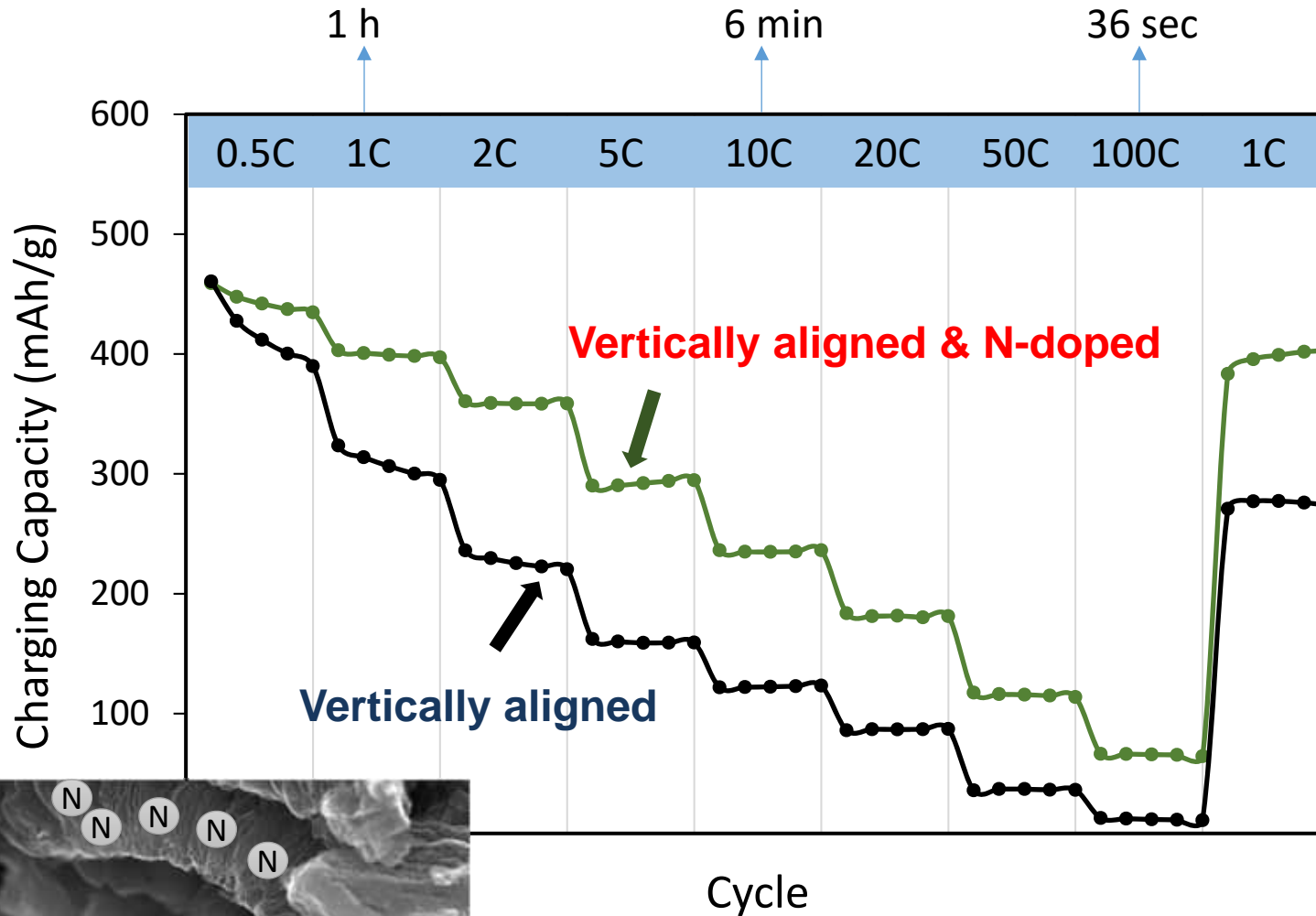
None



	Pyridinic	Pyrrolic	Graphitic	None
Li挿入のエネルギー障壁	0.67	0.26	2.34	1.54

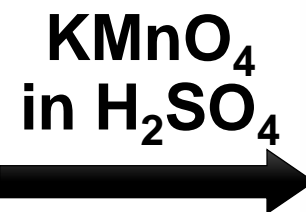
エッジ部位に窒素が存在すると, Liが入る障壁が小さくなる

縦配向 + 窒素ドープによる性能の向上

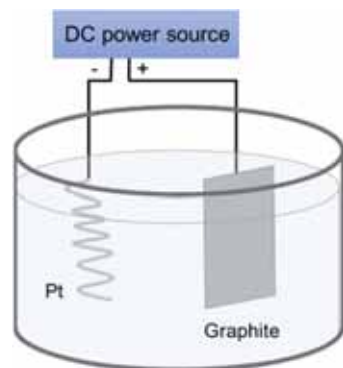


High rate-performance & durability.

Chemical oxidation

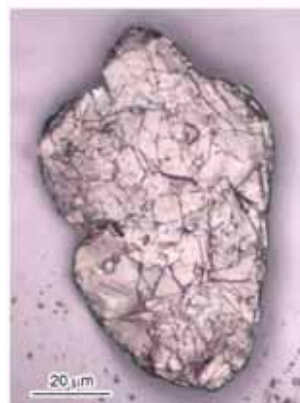
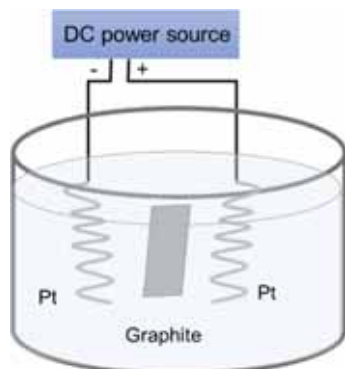


Electrochemical oxidation



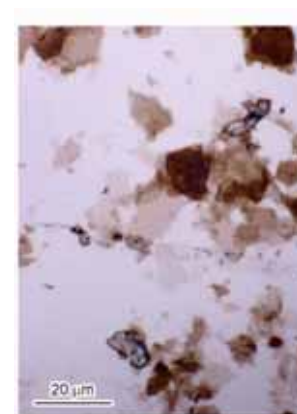
アノード酸化

→

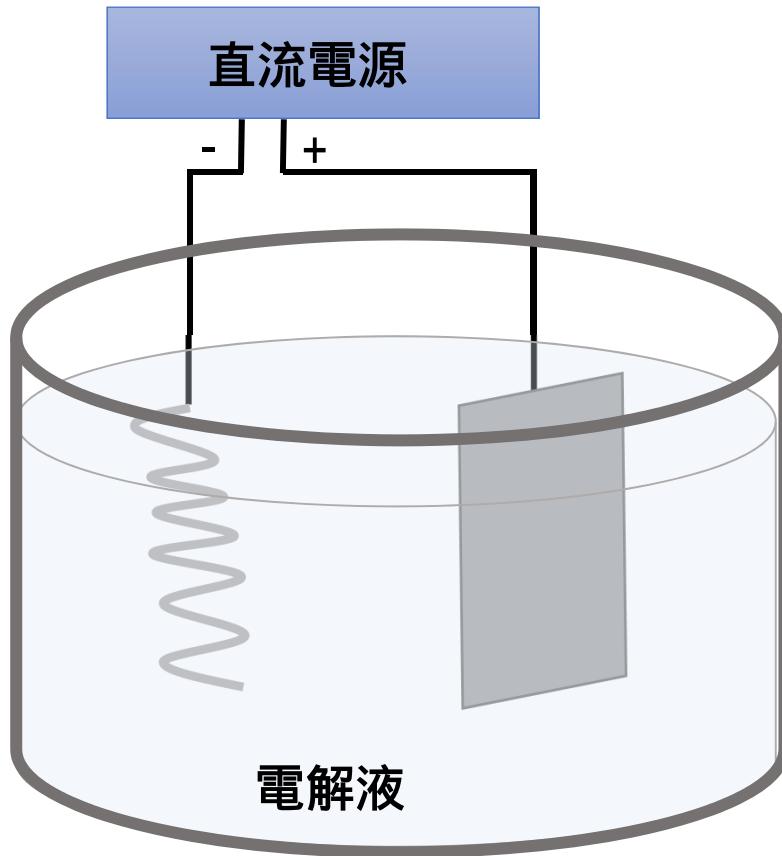


ワイヤレス酸化

→



電気化学剥離の概要



陰極: Pt

陽極: 黒鉛シート



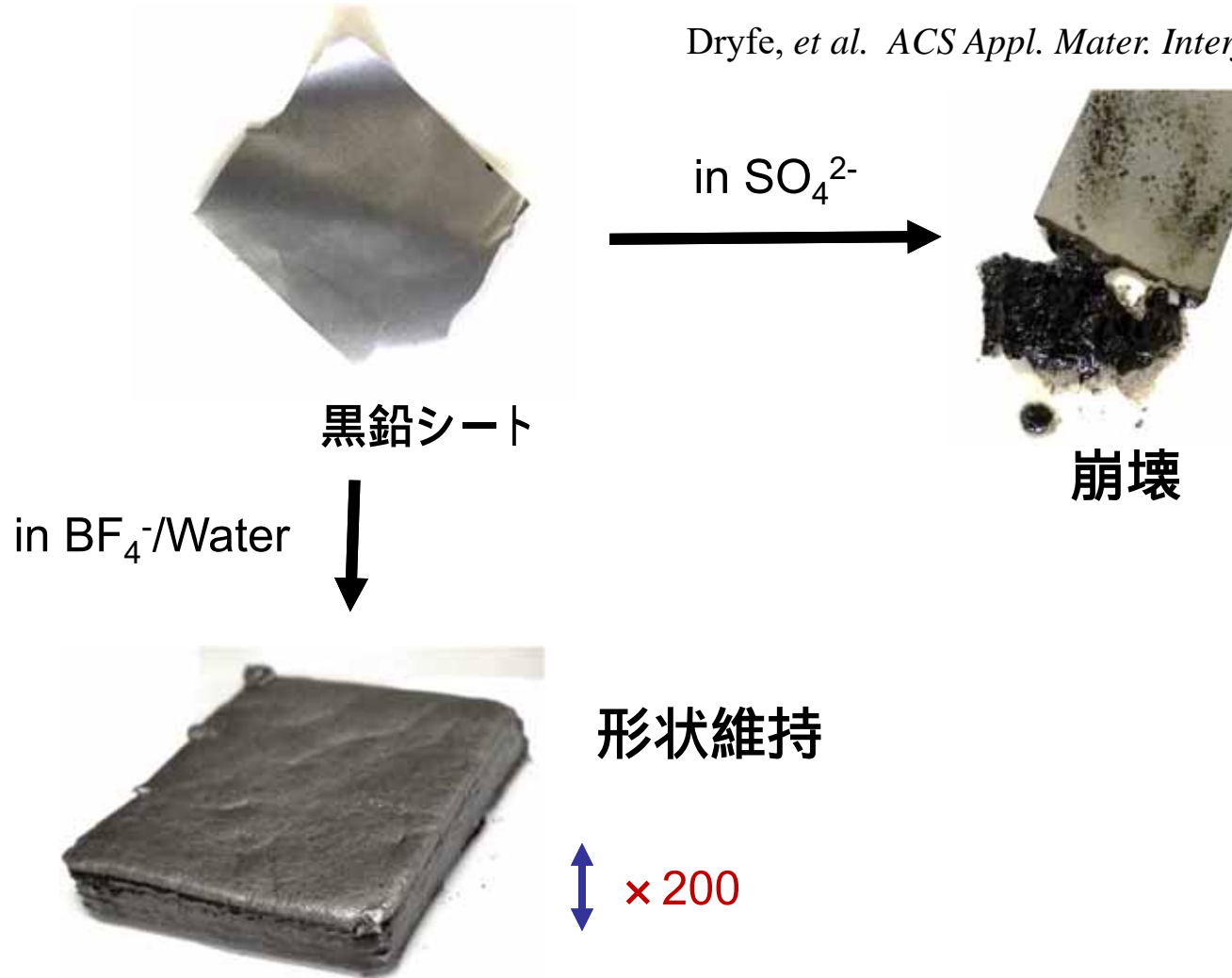
水が酸素源。

濃硫酸, KMnO_4 は不要。

これらのコンタミ無し。

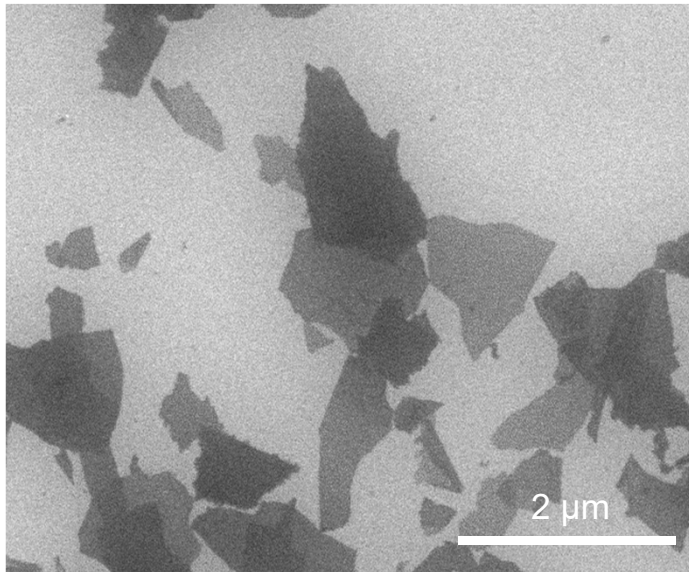
電解液による違い

Dryfe, *et al.* *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 710.

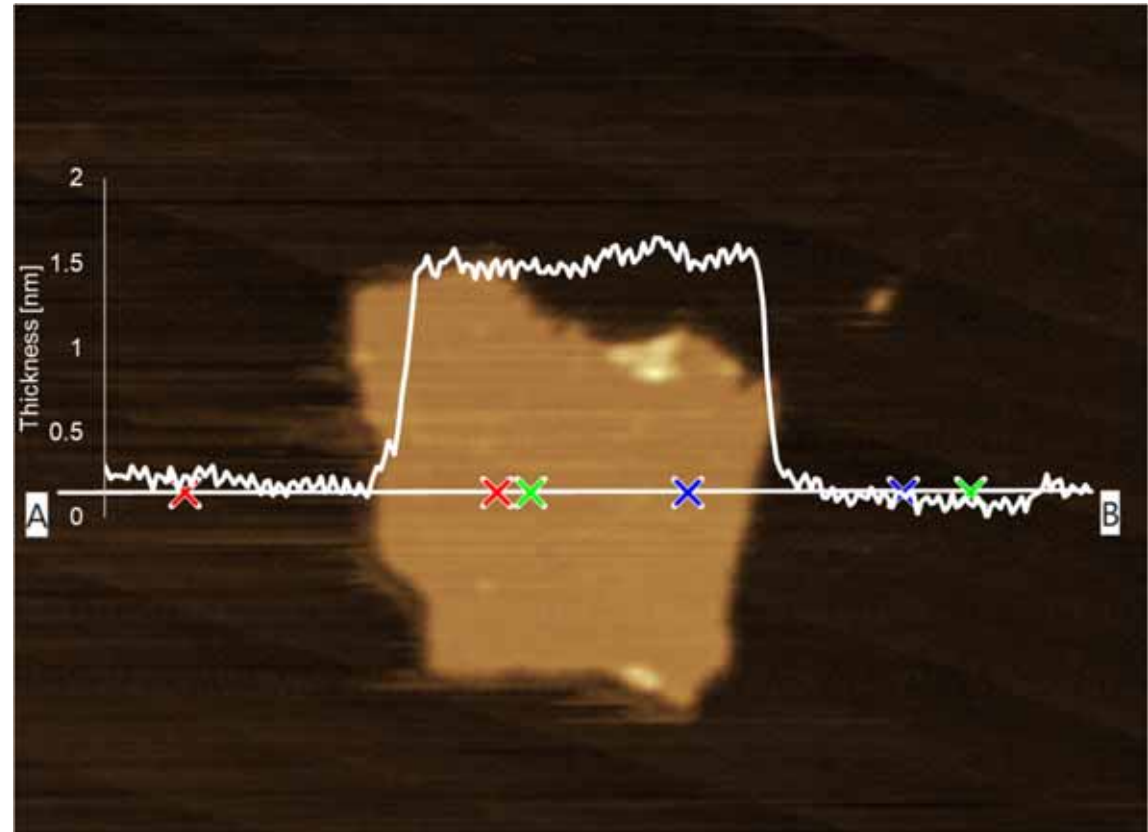


2次元材料であることの確認

SEM

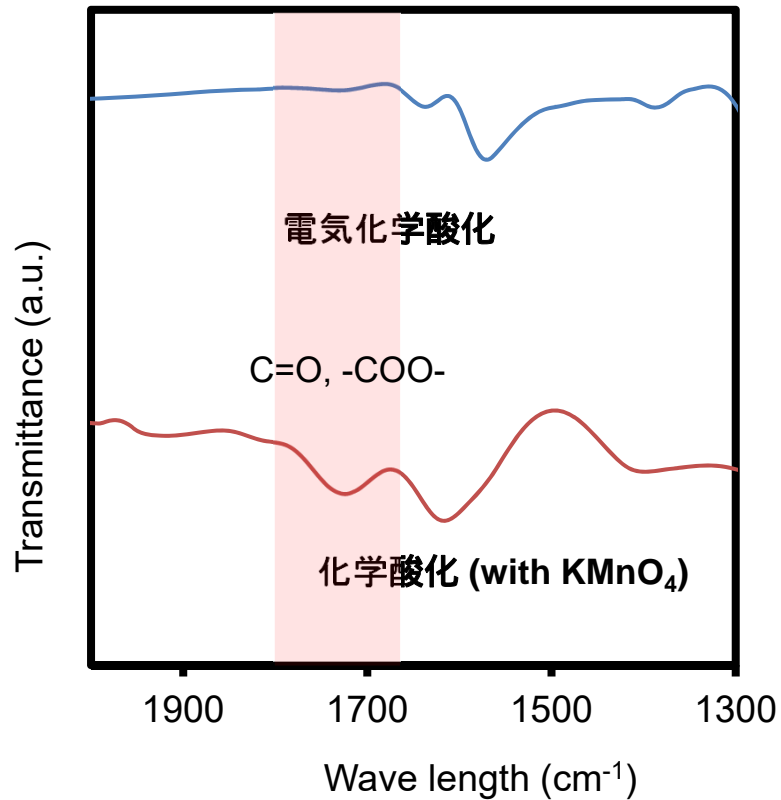


AFM

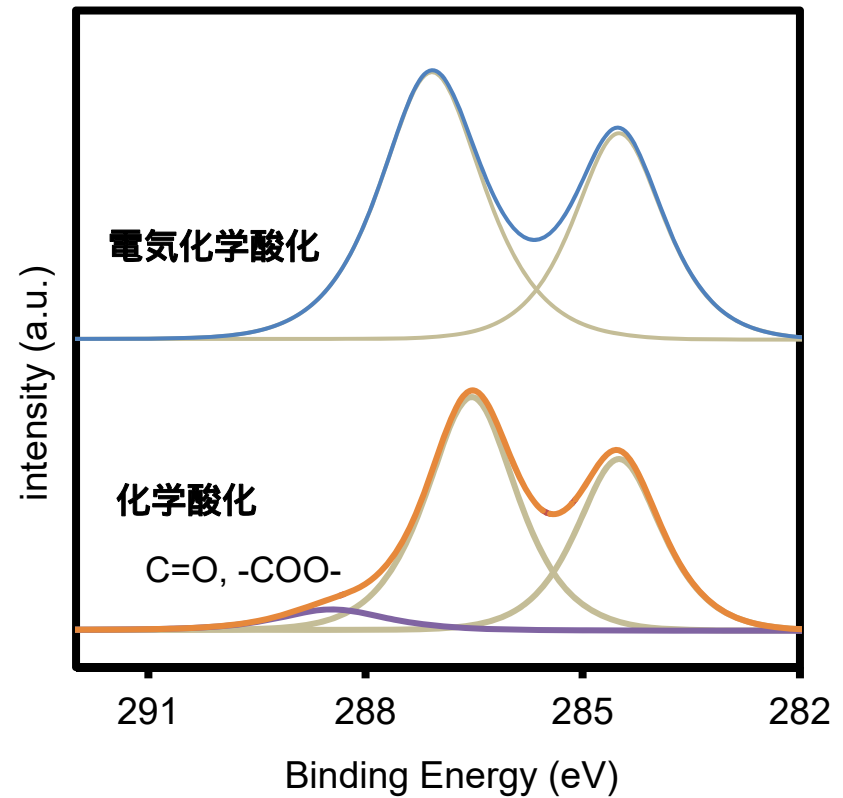


化学的酸化との違い

FT-IR

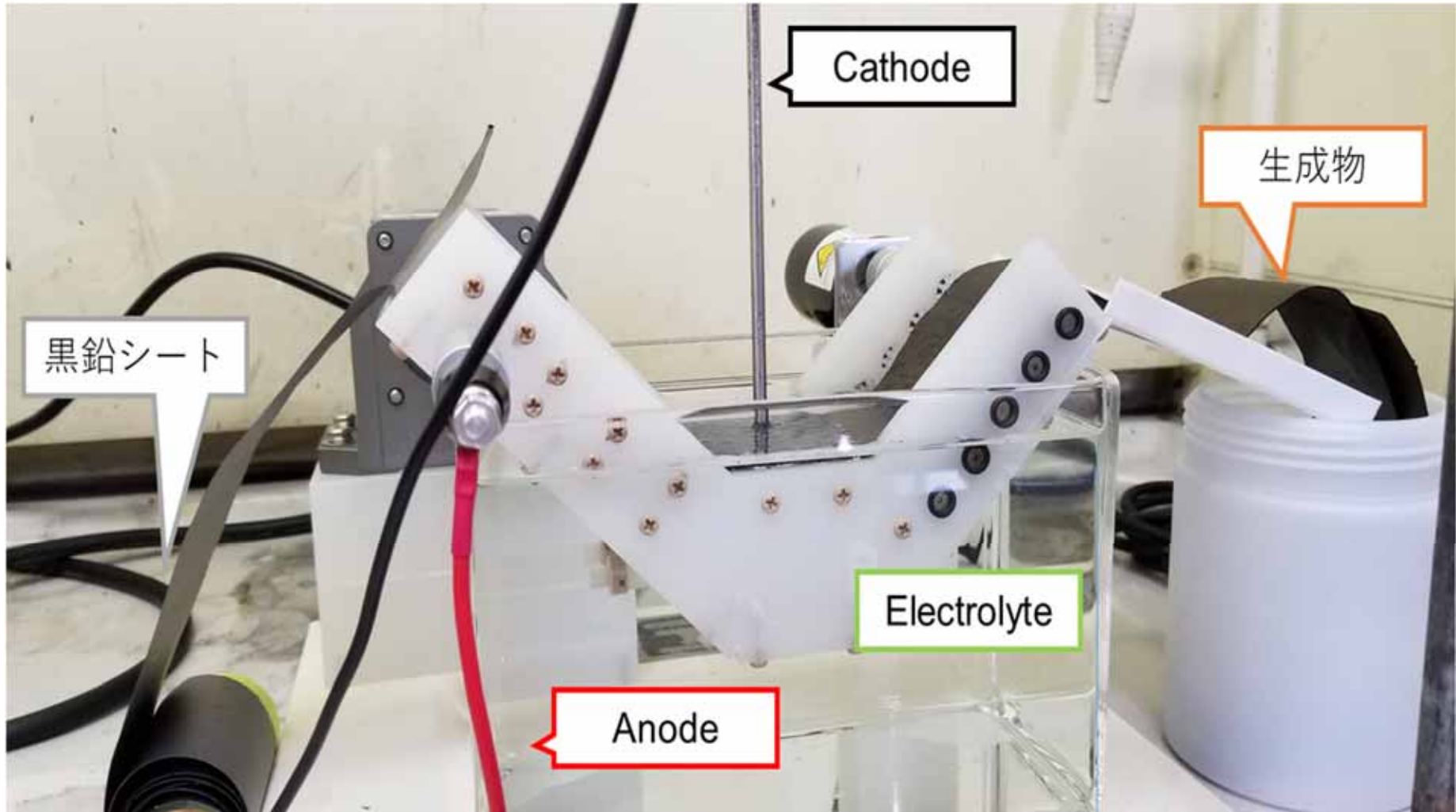


XPS (C1s)



電気化学酸化の場合, C=Oが少ない可能性がある。

スケールアップの検討



電気化学酸化の利点と欠点



高効率, 簡易なプロセス。

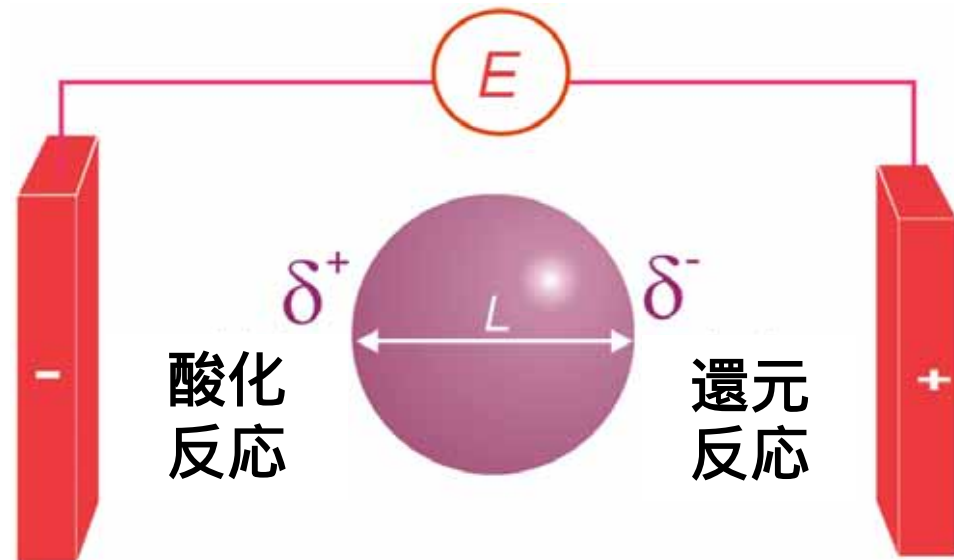


高結晶性の黒鉛シート(高価)に限定。



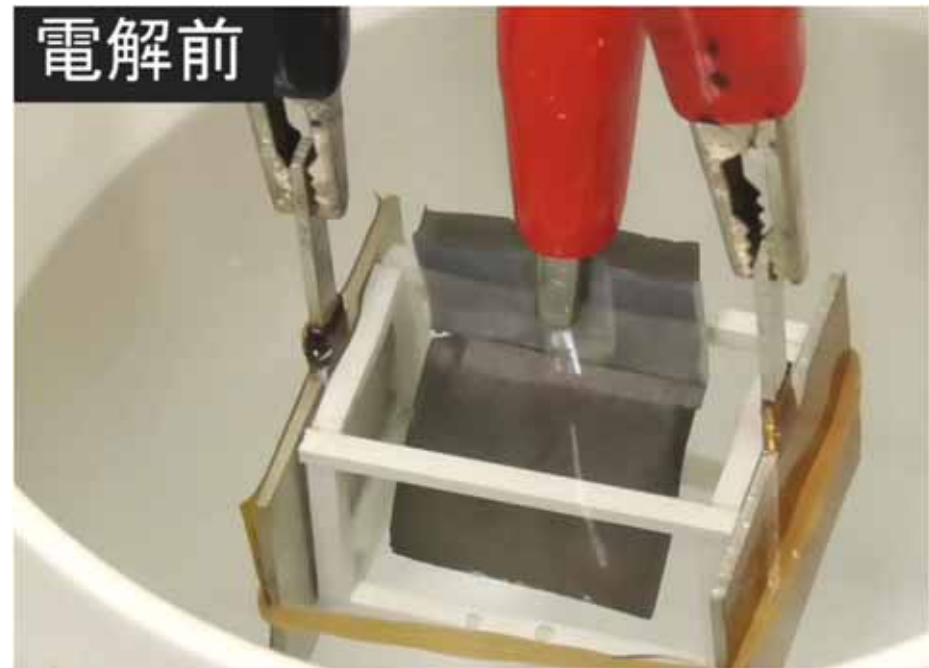
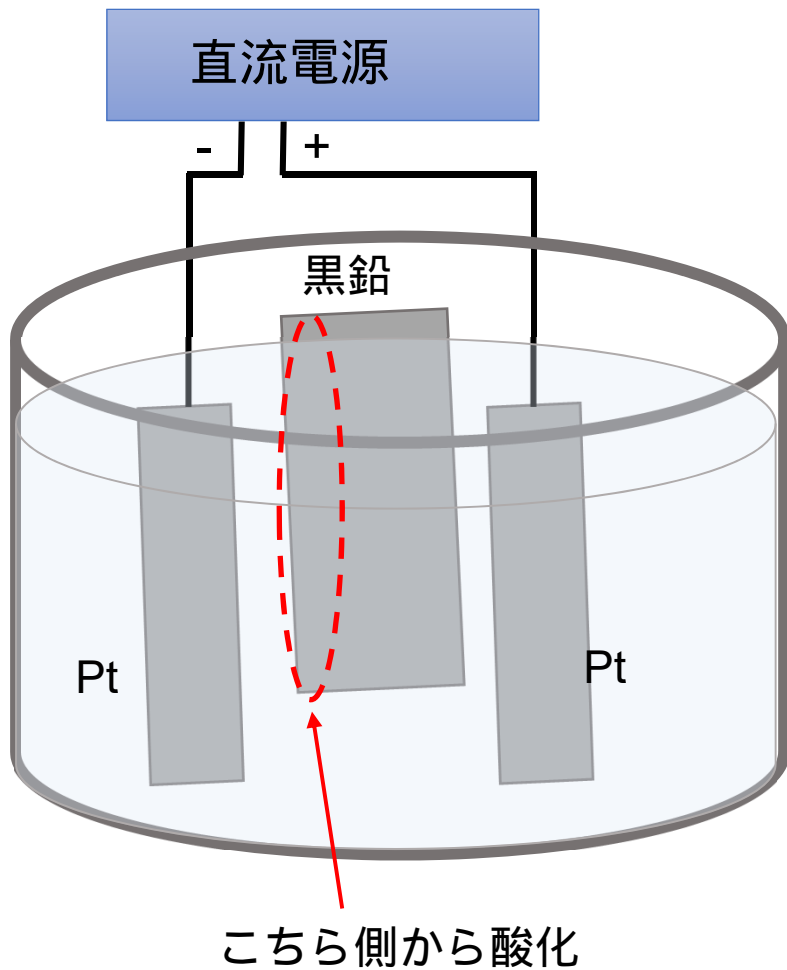
黒鉛粉末も使いたい。
しかし, 電極に固定化できない。

ワイヤレス法を検討。
(バイポーラー法)



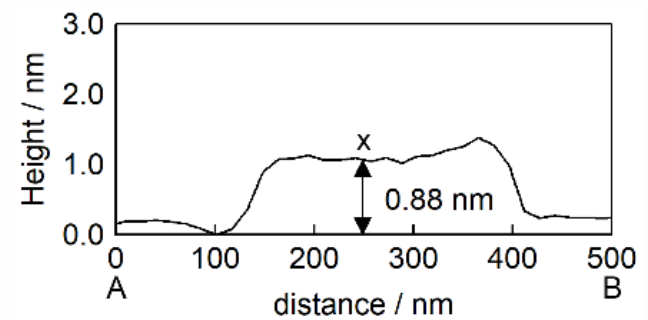
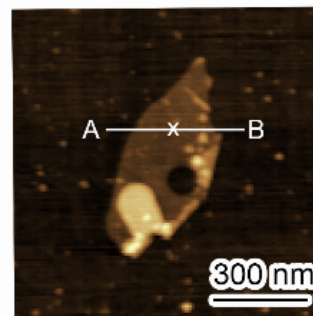
ワイヤレス法の検討

まず、大きな黒鉛シートで検証



陰極側

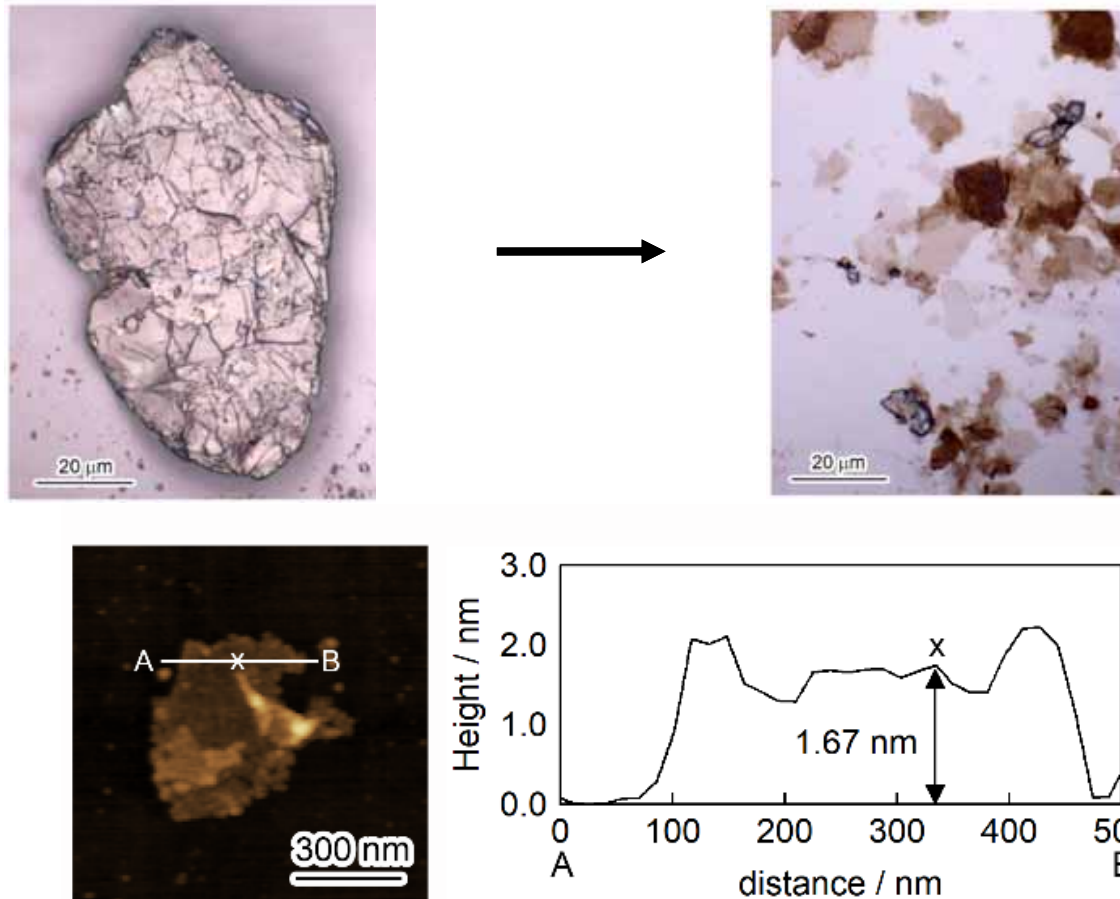
陽極側



ワイヤレス法の検討

次に、黒鉛粉末で実施

Electrochem. Commun. 2019, 104, 106475.



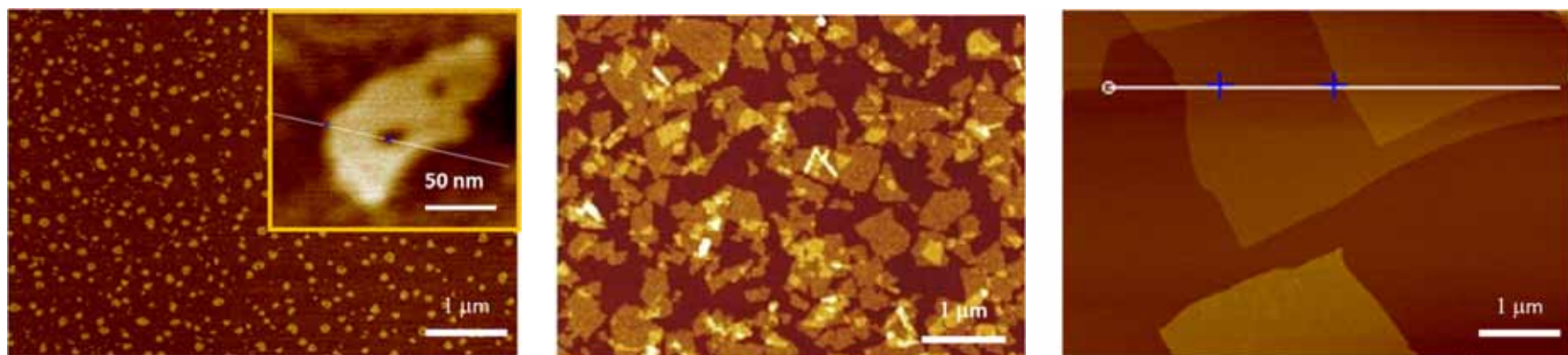
まだ完成形ではないが、2次元化できる見通しは立った

用途に応じた2次元カーボンを提供可能

酸素含有量を変える: 0 ~ 60 wt%



サイズを変える: 0.1 ~ 100 μm

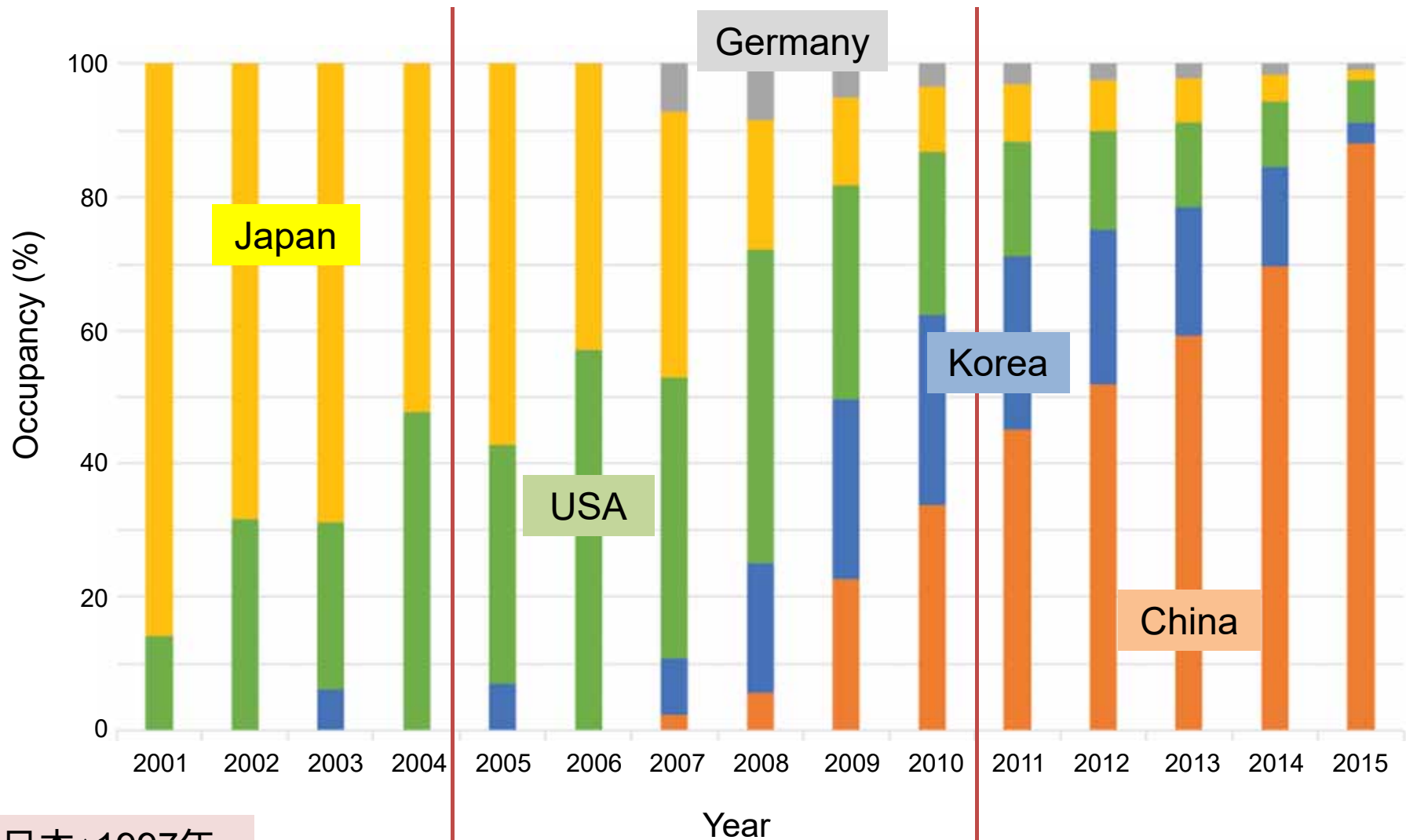


グラフェン類の特許調査

Ref:

- ・ Seven Sigma, “Graphene patent and technology landscape analysis”, **2016**, Oct.
- ・ Lixue Zou, *et al. Journal of Data and Information Science*, “Trends Analysis of Graphene Research and Development”, **2018**, 3, 82–100.

Patents by the top 5 countries

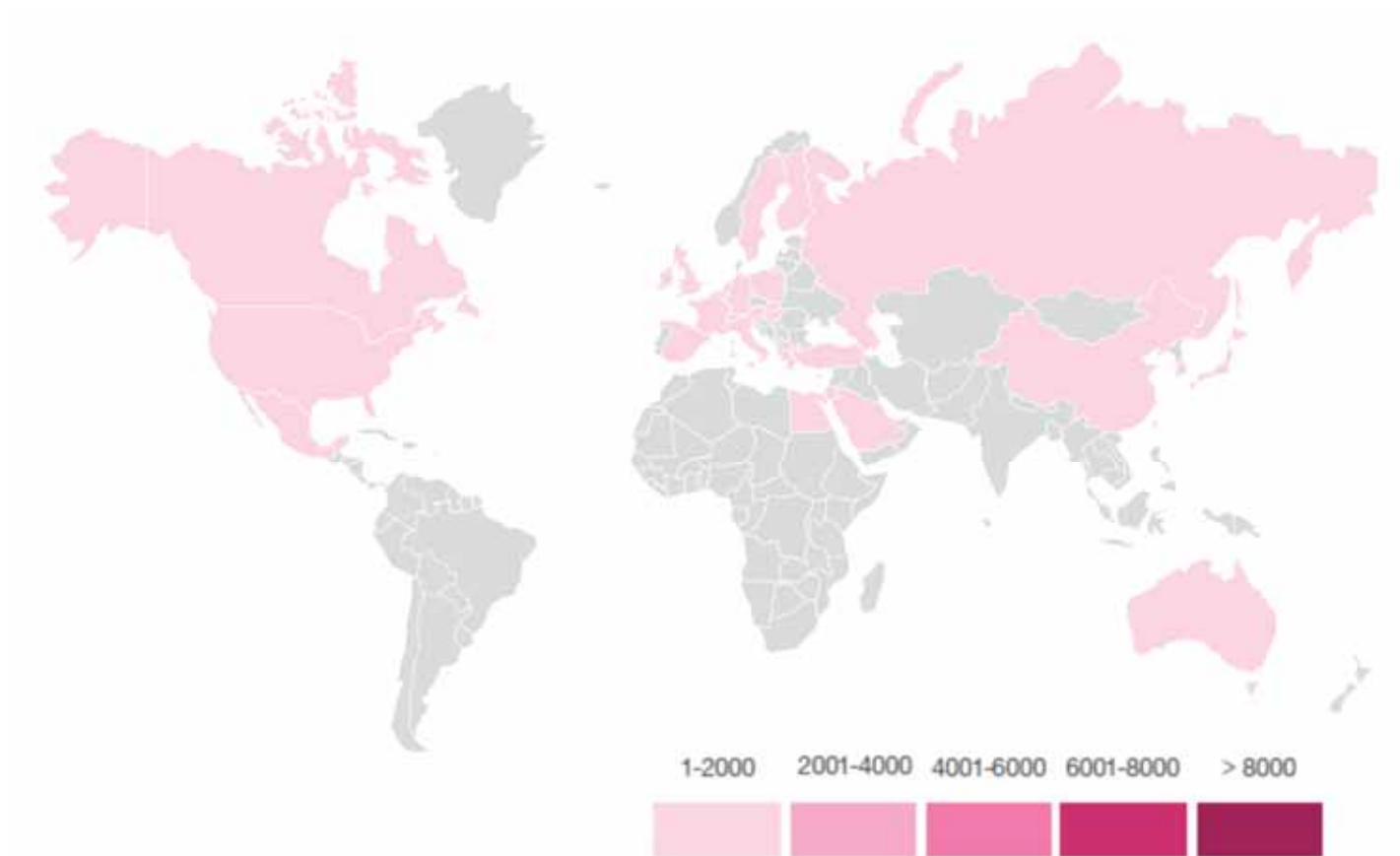


日本: 1997年
米国: 1999年
最初の特許

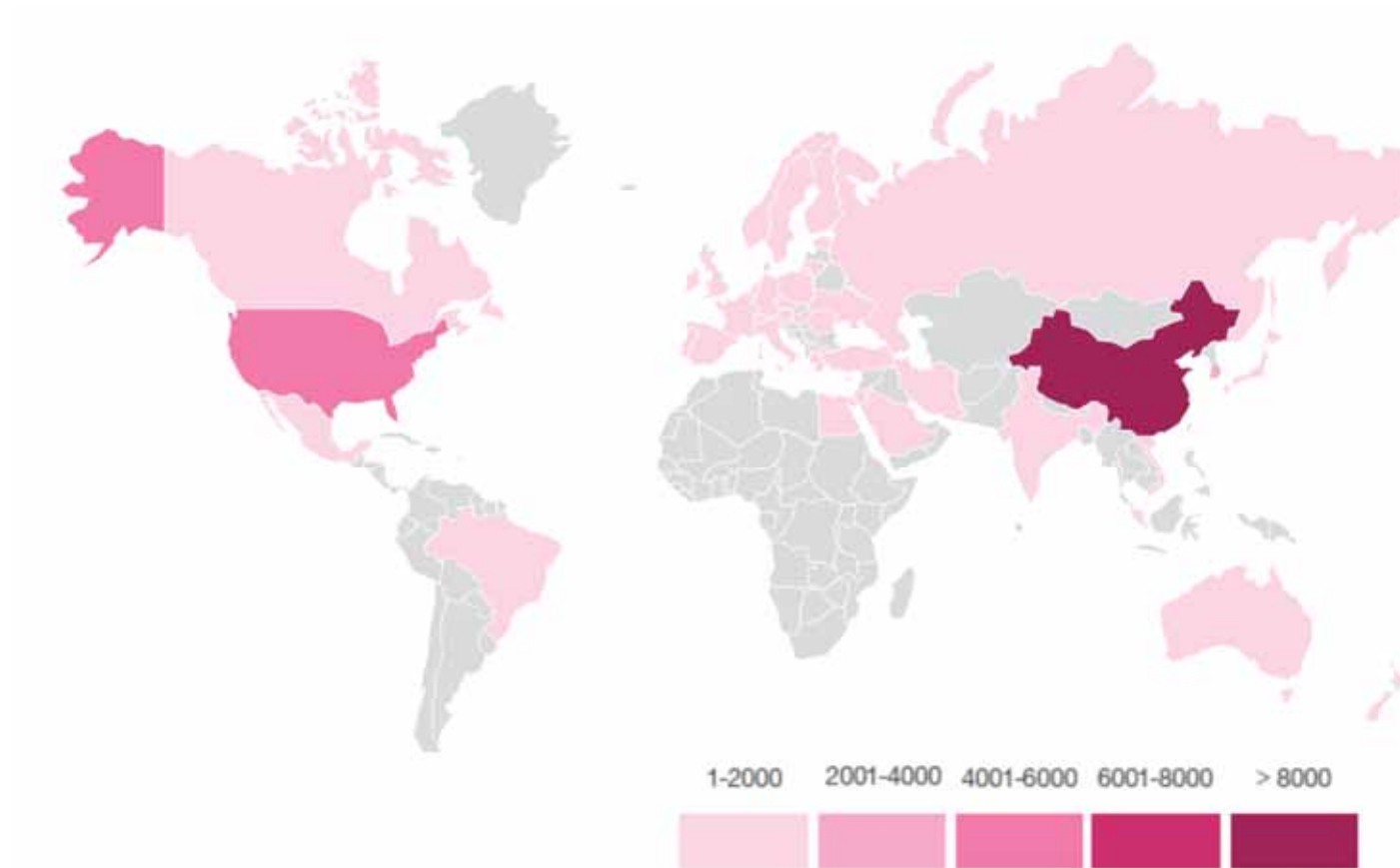
グラフェンの単離・
物性評価

ノーベル物理学賞

Patents per Country (2010)



Patents per Country (2016)



China: 8243

USA: 5631

Korea: 3599

Japan: 1802

Taiwan: 882

Germany: 600

UK: 414

France: 311

謝辭



林野庁



We can share our “special” GO with all of you.

