

革新材料・グラフェンの大量生産に大きな指針 ー電子レンジとイオン液体で高速、高効率なグラファイト剥離に成功ー

1. 発表者：

相田卓三（東京大学大学院 工学系研究科 化学生命工学専攻 教授、
理化学研究所 創発物性科学研究センター 副センター長）
松本道生（東京大学大学院 工学系研究科 化学生命工学専攻 博士課程学生）
斉藤雄介（東京大学大学院 工学系研究科 化学生命工学専攻 修士課程学生）
朴 致映（研究当時：東京大学大学院 工学系研究科 化学生命工学専攻 博士研究員）
福島孝典（東京工業大学資源化学研究所 無機資源部門 教授）

2. 発表のポイント：

- ◆革新材料として注目されるシート化合物、グラフェンの大量生産へ向けた発展が期待できる手法を開拓した。
- ◆新たに合成したオリゴマーイオン液体（注1）にグラファイト（グラフェンの積層物）を入れ、マイクロ波（電子レンジ等に使用されている電磁波）を30分間照射するとグラフェンが収率93%で生成し、そのほとんど（95%）が単層グラフェンであった。
- ◆得られたグラフェンのイオン液体分散液は初のグラフェン物理ゲルの性質を示した。

3. 発表概要：

1原子分の厚さしかない2次元炭素シート、グラフェンは導電性、機械的強度、熱伝導度などの物性を異次元の高さで併せ持つ、「奇跡の材料」（“the miracle material”）として多大な注目を集め続けている。近年、このグラフェンを用いた基礎・応用研究を通じて既存の技術を圧倒的に凌駕する数々の成果が報告されている。しかしながら、グラフェンが発見されてすでに10余年が経つにも関わらず、グラフェンの恩恵は現段階においては研究室の外まで広がっていない。これは高品質グラフェンの大量生産法が確立されていないためである。今回、東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻の相田卓三教授（理化学研究所 創発物性科学研究センター 副センター長兼任）と同大学院工学系研究科の松本道生大学院生らの研究グループは、新しく合成開発したイオン液体とマイクロ波の組み合わせを用いることで、30分という短時間に天然グラファイト（グラフェンの積層体）を1層、1層のグラフェンへと破格に高効率（単層グラフェン選択性：95%）に剥がす手法を開拓した。この手法では原料グラファイトに対し生成物であるグラフェンを93%という高い効率で回収することが可能で、さらに得られるグラフェンは構造欠陥をほとんど含まず、また、剥離が完全に進行しないがゆえに生成される複層物のグラフェンによる実験汚染も少ないことを明らかにした。

本研究によって示されたグラファイトの破格な高効率剥離法は、より複雑・高機能なナノ構造体に関する科学技術の進歩と次世代エレクトロニクス分野での応用に大いに貢献すると期待される。

なお本研究は、総合科学技術・イノベーション会議の革新的研究開発推進プログラム (ImPACT) により、科学技術振興機構を通して委託されたものです。

4. 発表内容：

本研究グループは特別な溶剤にグラファイト（グラフェンの積層体）を懸濁させ、マイクロ波を 30 分照射するだけで、グラファイトを 1 層、1 層の高純度グラフェンへと破格に高効率に剥がす手法を開拓した。得られるグラフェンは 93% の単層グラフェン選択性を誇り、また、収率は 93% と著しく高い。これまでグラフェンを作り出す手法はさまざま提案されてきた。例えば、スコッチテープを用いてグラファイトから剥がしだす手法は非常に高純度のグラフェンを単離することが可能である一方、全く工業化には適さない。反対に、大規模での生産が可能な酸化グラフェンを還元する手法で得られる還元酸化グラフェンは非常に多くの構造欠陥を有し、今ではグラフェンとは全く異なるものと理解されている。つまり、既報のグラフェン生産法に関して（１）収率、（２）単層グラフェンの選択性、（３）純度、（４）処理時間の４点で分類した時にすべてを満足させる方法は未だに存在しない。本研究グループは、上述の条件すべてを高いレベルで満たす手法を初めて見出すことに成功した。

2003 年に本研究グループはイミダゾリウムを主骨格に有する市販のイオン液体が非常に高い親和性をカーボンナノチューブ（CNT、注 2）の π 表面に対して示し、束になった CNT を一本一本にバラけさせることができることを発見した。（Fukushima, T., Aida, T. *et al.*, *Science* 2003）しかしながら、筒同士の束である CNT の束は線と線でお互いに接しているのに対し、シートが重なったグラファイトは面と面とで相互作用しているため、著しくお互いへの拘束が強く、その結果としてこのイオン液体をもってしてもグラファイト中のグラフェンを剥がしだすことは難しかった。

そこで本研究グループは、有機合成化学を用いてイオン液体となる分子に工夫を加える事でこの剥離効率を向上することを目指した。具体的には従来のイオン液体と比べてより強くグラフェン／グラファイトの π 平面とイオン液体分子が相互作用をするイオン液体分子を用いれば剥離の効率が向上するのではないかと考えた。本研究グループは 1 分子内に 2 つのイミダゾリウム部位を持つイオン液体分子 IL2PF₆ を設計・合成した。この分子は生体・ウイルスなどで見られる多点相互作用（注 3）の効果から相互作用の向上が期待できる。このイオン液体に原料であるグラファイトを 25 mg/mL の濃度で懸濁させ、CEM 社のマイクロ波合成装置でマイクロ波を 30 分間照射した。このマイクロ波照射後、懸濁液からイオン液体を洗い流すことで黒色の粉末固体を得た。この粉末を各種分析評価したところ（１）収率 93%（２）単層選択性 95%、（３）純度は原料のグラファイトとほぼ変わらないことが明らかとなった。この手法は（４）30 分という短時間で作られたものであることも考慮にいと上述した条件

（１）－（４）をすべて満たす驚きの手法であることが判明した。（図 1）

この非常に高効率な剥離を実現したイオン液体 IL2PF₆ は今までの液相分散媒よりも破格に大量のグラフェン（100 mg/mL）を分散させることが可能であることが、さらなる測定の結果明らかになった。得られたグラフェンを再度 IL2PF₆ に混合すると容易に再分散させることが

でき、ある濃度を超えるとゲル化することが明らかになった。さらに混合するグラフェン量を増加させることにより 100 mg/mL と非常に高濃度な状態まで、そのゲルとしての強度を増強することに寄与した。構造欠陥のないグラフェンによる物理ゲル（注4）は本例が初めてであり、このような高濃度グラフェンゲルは様々な電子材料への応用が期待できる。

この珍しい挙動を示すグラフェンゲルが発見されたことの大きな要因としては、高品質グラフェンを大量に得ることに成功したことが挙げられる。本研究はイオン液体とマイクロ波という組み合わせがグラフェンの大量生産に大きな指針になることを示唆している。折り曲げ可能なディスプレイやウェアラブルデバイスなどの次世代デバイスのコア材料として期待されるグラフェンを研究室の中の技術に留めず、広く社会に使える技術として拡散させる基盤づくりをすることは現在の科学技術における主要な命題の一つであり、本研究がその命題に対して大きな指針を与えることが期待される。

5. 発表雑誌：

雑誌名：「Nature Chemistry」（オンライン版 8 月 10 日号）

論文タイトル：Ultrahigh-throughput exfoliation of graphite into pristine ‘single-layer’ graphene using microwaves and molecularly engineered ionic liquids

DOI：10.1038/nchem.2315

著者：松本 道生、斉藤 雄介、朴 致映、福島 孝典、相田 卓三

6. 注意事項：

Nature Chemistry 誌の規定により、日本時間 8 月 11 日（火）午前 0 時（ロンドン時間：10 日（月）午後 4 時）以前の公表は禁じられています。

7. 問い合わせ先：

東京大学大学院工学系研究科 化学生命工学専攻 教授 相田 卓三
TEL: 03-5841-7251 E-mail: aida@macro.t.u-tokyo.ac.jp

8. 用語解説：

注1）イオン液体：塩と同じく、プラス電荷の部位とマイナス電荷の部位しか含まないにも関わらず、室温で液体として振る舞う物質の総称。分子構造を自由に改変して様々な性質の液体を作れることから「デザイナー溶媒」と呼ばれる。

注2）カーボンナノチューブ：グラフェンを筒状にした炭素材料の一つ。名城大学終身教授飯島澄男博士によって発見され、その高い導電性、物理強度から大変注目されている。宇宙エレベータなどへの応用展開も積極的に研究開発されている。

注3）多点相互作用：生体やウイルスなどに見られる引き合う力を強くする手法の一つ。お互いに引き合う分子部位を複数示すものを組み込むことで、分子どうしの引き合う力を強くする効果がある。

注4) 物理ゲル：ゲルの分散質が非共有結合と呼ばれる可逆な結合により架橋されているもの。物理ゲルとしての性質を示す分散体は、分散質である非共有結合性ユニットの分散媒中の濃度を上げていくと、ある一点の濃度（臨界ゲル化濃度）でゾル-ゲル転移を起こしゲル化することが知られる。

9. 添付資料：

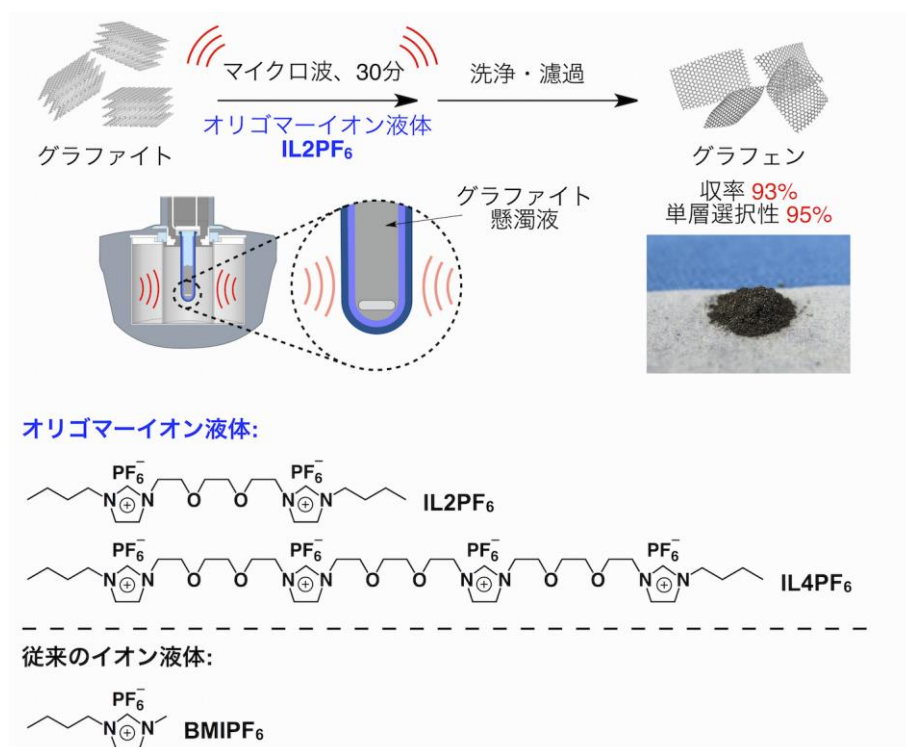


図1：電子レンジとオリゴマーイオン液体でグラファイトの高効率剥離を実現