



グラフェン合成における酸化グラフェンルートの再評価

津川 樹 Tatsuki TSUGAWA

グラフェンの単層剥離と量子ホール効果の観測を契機として原子層科学が切り拓かれて以来、約 20 年にわたりグラフェン合成技術の開発が進められてきた。酸化グラフェンは黒鉛を酸化・剥離することで得られる 2 次元材料であり、還元処理を施すことで良好な電気伝導性を示すことから、グラフェンを安価かつ大量に合成可能な化学的手法として大きく発展してきた。本稿では、最近の研究例を紹介しながら酸化グラフェンを経由するグラフェン合成ルートについて再評価する。

はじめに

酸化グラフェン (GO) は、グラフェン骨格に酸素官能基が導入された、炭素と酸素からなる 2 次元材料である。2004 年のテープ剥離法によるグラフェンの作製が報告されて以降、グラフェンの大量合成技術の確立が強く求められてきた。その候補として、化学気相成長 (CVD) 法、溶液剥離法、GO の還元法など、様々な作製ルートが検討されている。中でも GO は、大量合成が可能であり、還元処理によって電気伝導性を有する還元型酸化グラフェン (rGO) へ変換できることから、溶液プロセスに適したグラフェン系材料の前駆体として期待されてきた¹⁾。一方で、従来の GO では、酸化過程において炭素欠陥が不可逆的に導入されるため、得られる rGO の電気伝導性や結晶性は、理想的なグラフェンに比べて大きく劣る。このため、GO を経由した高品質グラフェンの合成は本質的に困難である、という認識が定着しつつある。

しかし近年、GO の構造を酸化段階から精密に制御し、さらに欠陥生成を抑えた還元プロセスを組み合わせることで、高い結晶性を有する rGO を作製できることが明らかになりつつある。本稿では、GO ルートに

よるグラフェン合成を再評価する観点から、最近の研究例を紹介する。

酸化グラファイトの合成手法

GO の性質は、その前駆体である酸化グラファイトの構造に大きく左右される。黒鉛酸化の歴史は 1850 年代にまでさかのぼり、これまでに多くの合成法が報告されてきた。代表的な手法は、塩素酸系酸化剤を用いる Brodie 法と過マンガン酸系酸化剤を用いる Hummers 法に大別される (図 1)²⁾。

Brodie 法で得られる酸化グラファイトは、比較的均一な酸素官能基を有し、炭素骨格中の欠陥構造が少ないことが知られている。一方で、単層剥離が困難であったため、単層グラフェン誘導体としての研究では限定的に扱われてきた。これに対し、Hummers 法酸化グラファイトは水中で容易に単層剥離できるため、GO の基礎研究から応用研究に至るまで、現在最も広く用いられている。しかし、Hummers 法 GO は多種の酸素官能基を有することに加え、高密度の炭素欠陥を含む。

このような背景から近年、グラフェン応用に向け

つがわ・たつき

長崎大学大学院総合生産科学研究科 助教
〔経歴〕2026 年熊本大学大学院自然科学教育部博士課程修了、博士 (工学)。同年より現職。〔専門〕無機材料化学。〔趣味〕旅行、スポーツ、コーヒー。
E-mail: tsugawa@nagasaki-u.ac.jp

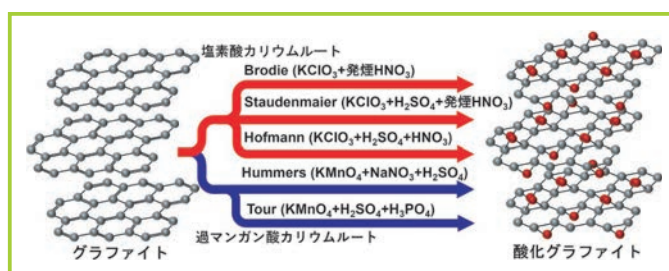


図 1 グラファイトの酸化処理に用いられる様々な手法

て、炭素欠陥の少ない Brodie 法酸化グラファイトが再び注目されている。S. Jeong らは、Hummers 法由来の rGO が 100 S cm^{-1} 未満にとどまる一方、改良 Brodie 法由来の rGO は約 1000 S cm^{-1} の電気伝導性を示すことを³⁾、また F. Tarannum らは、塩素酸塩を用いた酸化により基底面の sp^2 構造を保持することが熱伝導性の向上に有利であることを示した⁴⁾。筆者も、前所属である熊本大学伊田研究室に在籍中、Brodie 法を基盤とした酸化グラフェンの構造制御に取り組んだ。その結果、Brodie 法 GO は Hummers 法 GO とは異なり、 10^5 倍低いプロトン伝導性を示すこと、すなわち優れたプロトン遮蔽挙動を発現することを明らかにした⁵⁾。これらの結果は、Brodie 法 GO が従来の GO とは異なる機能を発現する材料として再評価される契機となっている。

Brodie 法酸化グラフェンを経由したグラフェン合成

Brodie 法 GO の特徴を活かして高品質な rGO を作製するには、酸化グラファイトの構造制御に加え、還元過程における欠陥生成の抑制が重要となる。一般に、熱処理や紫外光を利用した GO の還元では、酸素官能基の脱離に伴って CO や CO_2 が発生し、炭素骨格に欠陥を生じやすい。したがって、高品質な rGO を得るには、酸素官能基を除去しつつ、欠陥形成を最小限に抑える還元手法が求められる。最近、筆者らは電気化学的手法により、欠陥形成を抑制しつつ GO を効果的に還元できることを報告した⁶⁾。図2に示す流通系において、GO 膜を熱還元、光還元および水溶液中での電気化学還元に供し、還元過程で発生する CO_2 を分析した。その結果、熱還元および光還元では処理開始直後から CO_2 の生成が観測されたのに対し、電気化学還元では長時間にわたり CO_2 の生成が認められなかった。この結果は、電気化学還元が、炭素骨格の分解を抑えながら酸素官能基を除去できる可能性を示している(図2)。

実際に、得られた rGO 薄膜は、室温条件下で作製されたにもかかわらず、 FeCl_3 の層間挿入と組み合わせることで、波長 550 nm における光透過率 80% 以上、シート抵抗値 $650 \Omega/\text{sq.}$ という優れた透明導電特性を示した。さらに、産業応用を見据えた研究として、J.

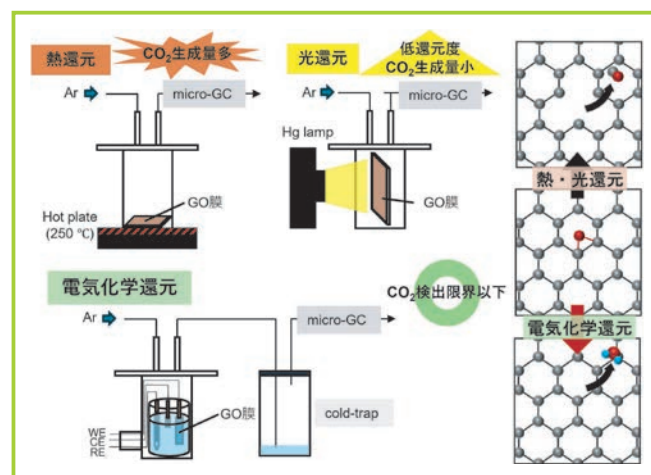


図2 ガスクロマトグラフィーによる各種 GO 還元過程における CO_2 発生挙動と炭素欠陥生成メカニズムの模式図

Ning らは改良 Brodie 法 GO と SnCl_2 を用いた化学還元手法により、Roll-to-Roll プロセスによるスケラブルな rGO 薄膜合成に成功している⁷⁾。これらの結果は、Brodie 法 GO ルートが、実用的なグラフェン材料製造技術へと発展し得ることを示している。

おわりに

本稿では、酸化グラフェンを経由したグラフェン合成ルートについて、酸化グラファイトの合成法と還元プロセスの観点から最近の研究例を紹介した。

今後、GO の酸化反応の精密制御、欠陥を抑えた還元技術がさらに発展すれば、GO ルートは単なる低コスト・大量合成法にとどまらず、高品質グラフェンを得るための有力な化学的合成ルートとして再定義される可能性がある。

- 1) Y. Nishina, *ACS Nano* **2024**, 18, 33264.
- 2) B. Gurzęda, N. Boulanger, M. R. V. Jørgensen, I. Kantor, A. V. Talyzin, *Carbon* **2024**, 221, 118899.
- 3) S. Jeong, S. Yang, B. G. Kim, H. J. Lee, J. J. Bae, J. H. Kim, J. M. Kim, W. Lee, J. Y. Hwang, S. Choi, H. J. Jeong, J. H. Park, Y. C. Choi, G. W. Lee, S. Y. Jeong, *Carbon* **2023**, 203, 221.
- 4) F. Tarannum, R. Muthaiah, S. Danayat, K. Foley, R. S. Annam, K. B. Walters, J. Garg, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 14, 14753.
- 5) T. Tsugawa, K. Hatakeyama, M. Koinuma, N. Moriyama, S. Ida, *Small* **2024**, 20, 2400707.
- 6) T. Tsugawa, K. Hatakeyama, J. Kawasaki, A. Pathak, K. Tsukagoshi, S. Ida, T. Taniguchi, *Adv. Funct. Mater.* **2026**, 36, e10430.
- 7) J. Ning, L. Hao, M. Jin, X. Qiu, Y. Shen, J. Liang, X. Zhang, B. Wang, X. Li, L. Zhi, *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1605028.