



岡山大学
OKAYAMA UNIVERSITY



筑波大学
University of Tsukuba



九州大学
KYUSHU UNIVERSITY

PRESS RELEASE

本リリースは、以下に配信しています。
岡山大学記者クラブ、文部科学記者会、科学記者会、
筑波研究学園都市記者会、九州大学記者クラブ

令和元年 8 月 27 日
岡 山 大 学
筑 波 大 学
九 州 大 学

光が創る新しい炭素材料 —酸化グラフェンの光による酸素除去メカニズムを解明—

◆発表のポイント

- ・酸化グラフェンに光を照射すると酸素が除去されるメカニズムを初めて明らかにしました。
- ・光照射による物質の変化を 1 兆分の 1 秒の時間で追跡できる複数の計測手法と理論計算を駆使し、メカニズムの解明につなげました。
- ・センサーや蓄電池などのデバイス応用からドラッグデリバリーなどのバイオ応用まで、幅広く役立つ、新しい機能を持った炭素二次元シートの合成につながります。

筑波大学数理物質系（前所属・岡山大学大学院自然科学研究科）の羽田真毅准教授、岡山大学異分野融合先端研究コアの仁科勇太研究教授、九州大学大学院理学研究院の恩田健教授らは共同で、酸化グラフェン（注 1）に光を照射することにより酸素が除去されるメカニズムを解明することに成功しました。

酸化グラフェンは、次世代材料として期待されている炭素二次元シート（炭素からなるナノメートルオーダー（注 2）の厚みの材料）の原料物質です。安価で大量に入手しやすい黒鉛（注 3）から合成できます。

しかし、酸化グラフェンはそのままでは電気を流さないため、電子デバイスなどに応用する際には、酸素を適切に除去する必要があります。除去には、光の照射や加熱が用いられますが、そのメカニズムは十分に解明されておらず、望みの機能を持った炭素二次元シートを作製する方法は定まっていませんでした。

加熱による酸素除去では、一酸化炭素や二酸化炭素の形で酸素が除去されるような複雑な化学反応が進行し、特定の酸素原子のみを除去することはできません。一方、光照射による酸素除去は、酸化グラフェン中にさまざまな形で結合している酸素原子のうち、特定の結合をしている酸素原子のみが除去されることが本研究により明らかになりました。このような光による選択的な酸素除去を活用すれば、望みの構造を持つ炭素二次元シートを効率的に合成することにつながると期待されます。

本研究成果は、米国東部標準時の 8 月 27 日午前 0 時（日本時間同日午後 2 時）付で、アメリカ化学会の学術誌「ACS Nano」で公開されました。



岡山大学
OKAYAMA UNIVERSITY



筑波大学
University of Tsukuba



九州大学
KYUSHU UNIVERSITY

PRESS RELEASE

グラフェンは、炭素原子がハチの巣状に結合した二次元シート状の物質で、最も薄く、最も強靱で、最も導電性に優れた材料です。そのため、グラフェンを次世代の電子デバイスやバイオセンサーなどに応用する研究が活発に進められています。グラフェンを合成するために、酸化グラフェンから酸素を除去する手法が提案されています。

グラフェンは水や有機溶媒に溶解しないので、化学的な処理を行うことはできません。しかし、酸化グラフェンは水溶性のため、化学的な処理で新しい機能を付加することができます。また、酸化グラフェンは、安価かつ大量に入手することが可能な黒鉛から合成することができます。従って、酸化グラフェンを利用することによって、グラフェンや新しい機能を持った炭素二次元シートを大量に合成することが可能になると期待されています（図1）。

酸化グラフェン中の酸素は、光や加熱によって除去することができますが（図2）、酸化グラフェンは非常に複雑な構造をしているため、その過程を測定する手法がほとんどなく、酸素除去のメカニズムは十分解明されていませんでした。このため、望みの機能を有する炭素二次元シートを作製する方法も定まっていなかった。

<業績>

羽田准教授らの研究グループは、筑波大学、岡山大学、九州大学、広島工業大学、横浜国立大学、高エネルギー加速器研究機構、京都大学、名古屋大学、和歌山大学、東京工業大学の共同研究グループで、光による酸化グラフェンの酸素除去メカニズムの解明に成功しました。

共同研究グループは、光照射直後の酸化グラフェンの電子状態、分子振動状態、分子構造をそれぞれ1兆分の1秒の時間分解能を持つ超高速過渡吸収分光法（注4）、超高速時間分解赤外振動分光法（注5）、および超高速時間分解電子線回折法（注6）を用いて観測しました。

超高速時間分解赤外振動分光法（図3）と超高速時間分解電子線回折法（図4）の結果から、光照射により、酸化グラフェン上のエポキシ基（注7）に属する酸素原子が選択的に40ピコ秒（250億分の1秒）の時間をかけて脱離していることを明らかにしました。1ピコ秒は1兆分の1秒のことで、picosecond (ps)とも書きます。

さらに、この選択的な酸素原子脱離の詳細なメカニズムを、時間依存密度汎関数法（注8）という理論計算を用いて明らかにしました（図5）。その結果、光の照射で酸化グラフェンが励起状態（注9）となった時に、酸化グラフェンの平面構造とエポキシ基に属する酸素原子との結合が不安定になり、酸素原子が脱離することがわかりました。

<見込まれる成果>

材料を合成するときに、反応メカニズムを正しく理解することが極めて重要です。

本研究で得られた酸化グラフェンの光照射による酸素除去のメカニズムの解明は、グラフェンや新しい機能を持った炭素二次元ナノシート材料を大量に合成する時の非常に有力な材料設計の指針を与えることとなります。研究が進むことで、グラフェンの大量合成だけではなく、デバイス応用やバイオ応用などに役立つ新しい機能を持った炭素二次元シート材料の合成につながるものが期待されます。



岡山大学
OKAYAMA UNIVERSITY



筑波大学
University of Tsukuba



九州大学
KYUSHU UNIVERSITY

PRESS RELEASE

<論文情報等>

論文名：Selective Reduction Mechanism of Graphene Oxide Driven by the Photon Mode
versus the Thermal Mode

掲載紙：ACS Nano

著者：羽田真毅*、宮田潔志、大村訓史、嵐田雄介、一柳光平、片山郁文、鈴木貴之、陳望、溝手翔太、佐和孝嘉、横谷尚睦、瀬木利夫、松尾二郎、徳永智春、伊東千尋、鶴田健二、深谷亮、野澤俊介、足立伸一、武田淳、恩田健*、腰原伸也、林靖彦、仁科勇太*

DOI: 10.1021/acsnano.9b03060

<研究資金>

本研究は、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究事業 さきがけ「分子技術と新機能創出」研究領域（研究総括：加藤隆史）における研究課題「フェムト秒電子プローブで探索する機能性有機物質の光誘起ダイナミクス（研究代表者：羽田真毅）」及び「炭素二次元シートの自在合成と機能創出（研究代表者：仁科勇太）」の一環として行われました。また、文部科学省 科学研究費助成事業 新学術領域研究「ソフトクリスタル：高秩序で柔軟な応答系の学理と光機能」（領域代表：加藤昌子）の一環として行われました。

<語句説明・用語解説>

注1) 酸化グラフェン

グラフェンとは、炭素原子1～数層のシートのことを言います。グラファイト（黒鉛）の基本構造。アンドレ・ガイムらがグラフェンに関する革新的な研究で2010年にノーベル物理学賞を受賞しました。2030年のグラフェン材料の市場規模は約1000億円と予測され、その応用製品の市場規模は数十倍になるとみられています。酸化グラフェンとはグラフェンに酸素官能基がついたもので、グラファイトを酸化反応により剥離した炭素原子1～数層のシートを言います。

注2) ナノメートル

1メートルの10億分の1を表す単位で、原子や分子の大きさに相当します。電子デバイス分野では、ナノメートル領域の技術が使われています。

注3) 黒鉛

炭素からなる元素鉱物で、六方晶系構造。亀の甲状の層状物質で、層間は弱いファンデルワールス力で結合しているため、剥離することができます。

注4) 超高速過渡吸収分光法

光照射によって生じる瞬間的な分子構造あるいは電子構造の変化を、その可視光吸収変化から観測する測定手法です。

注5) 超高速時間分解赤外振動分光法



岡山大学
OKAYAMA UNIVERSITY



筑波大学
University of Tsukuba



九州大学
KYUSHU UNIVERSITY

PRESS RELEASE

光照射によって生じる瞬間的な分子構造の変化を、その分子振動の変化から観測する測定手法です。

注 6) 超高速時間分解電子線回折法

光照射によって生じる瞬間的な分子の周期構造の変化を直接的に観測することが可能な測定手法です。得られた構造変化を時系列順につないで、「分子動画」を撮影します。

注 7) エポキシ基

2つの炭素原子と1つの酸素原子からなる3員環構造のことで、有機合成化学の分野においては中間体として重要な構造です。

注 8) 時間依存密度汎関数法

密度汎関数法は、電子系のエネルギーなどの物性を電子の密度から計算することが可能となる理論で、計算化学の実際に用いられる手法の中で、最も汎用性の高い手法です。この密度汎関数法に時間に依存した概念を導入したものが時間依存密度汎関数法です。

注 9) 励起状態

基底状態とは、一般に物質が光や熱などの外からの影響を受けておらず、最もエネルギーが低い状態のことをいいます。励起状態とは、基底状態以外の状態のことで、一般に光や熱の影響によりエネルギーが与えられた状態のことをいいます。



PRESS RELEASE

<参考図>

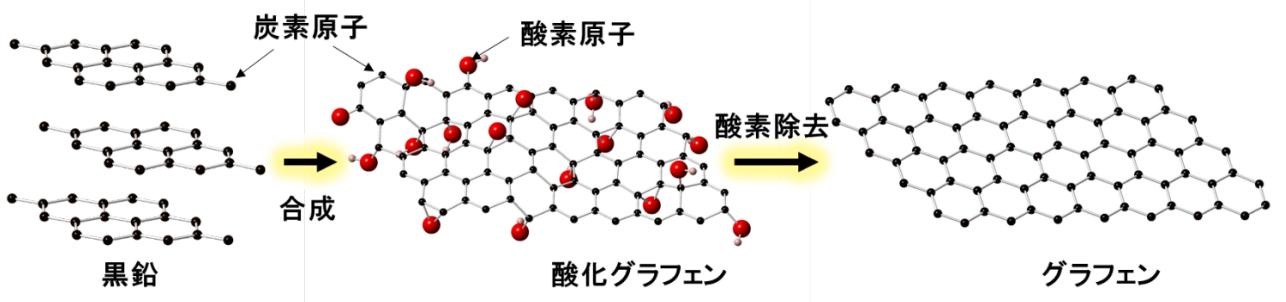


図 1： 黒鉛（左）と酸化グラフェン（中央）とグラフェン（右）の構造。黒鉛から酸化グラフェンが合成され、酸化グラフェンから酸素が除去されるとグラフェンに近い構造へと変化します。

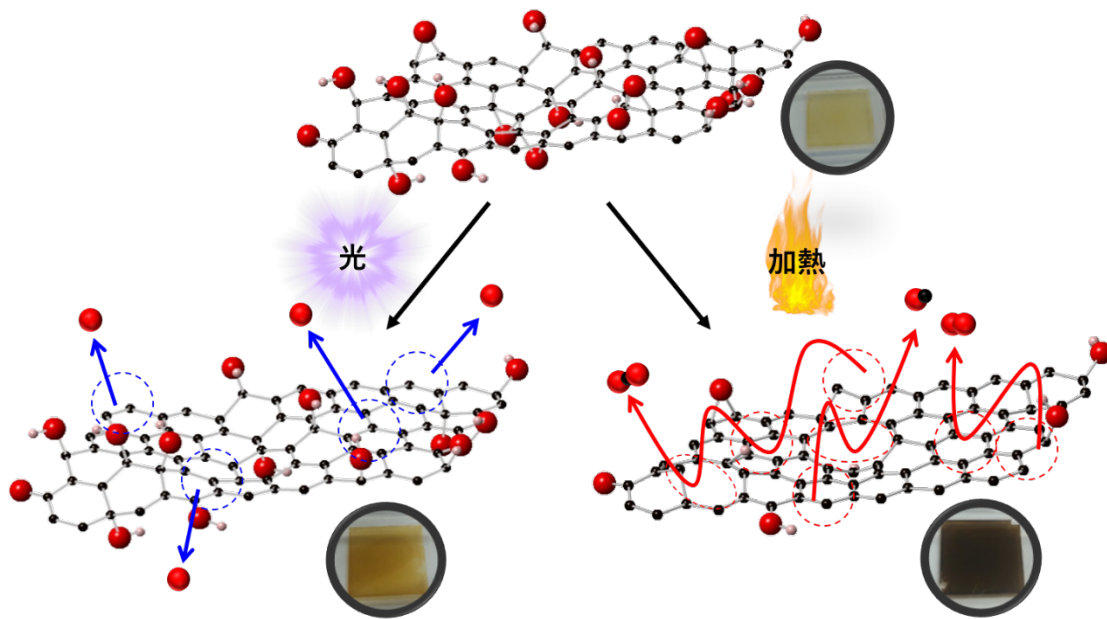


図 2： 酸化グラフェンの光による酸素除去と熱による酸素除去。光による酸素除去では、ある特定の部位（エポキシ基）のみが除去されます。これに対し、加熱では、いろいろな部分から酸素原子が脱離するばかりか、穴が開くなどの複雑な過程が生じます。光による除去より酸素がより多く除去されるので、酸化グラフェンはより黒く変化します。



PRESS RELEASE

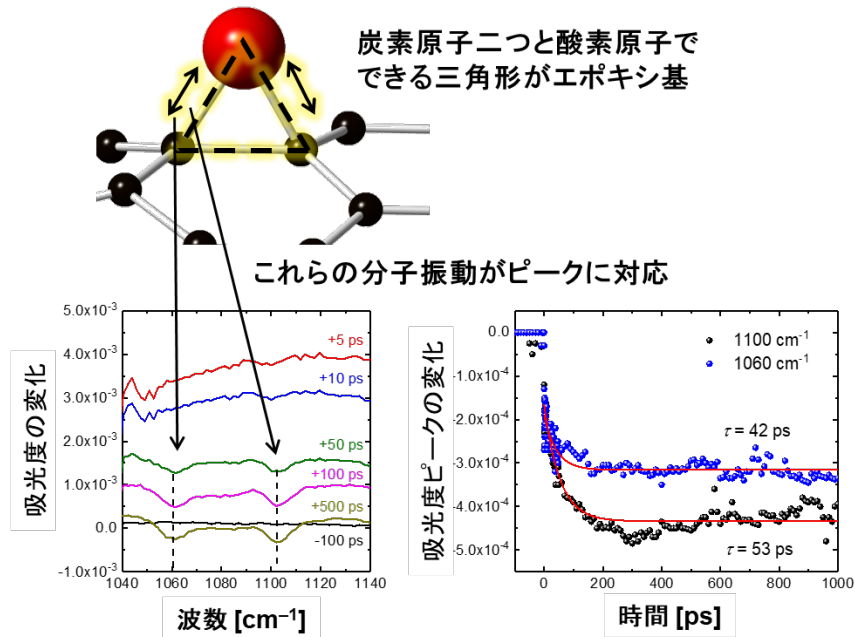


図 3： エポキシ基（上）と超高速時間分解赤外振動分光法で得られたエポキシ基のスペクトル（下左）と酸化グラフェンからエポキシ基が脱離するときの変化（下右）。下左図でエポキシ基に対応するピークは 1060 cm^{-1} と 1100 cm^{-1} です。下右図のようにこのピークの時間変化を追跡することでエポキシ基の脱離を理解できます。

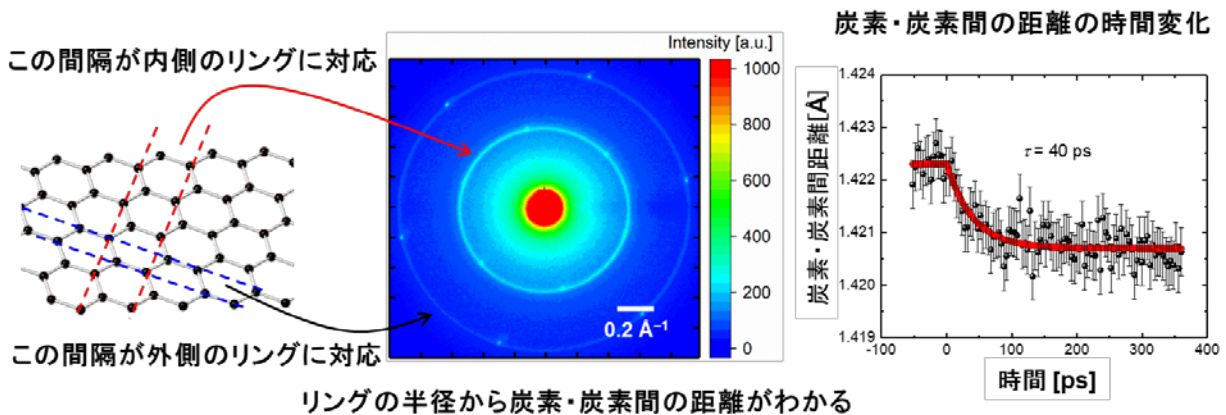


図 4： グラフェンや酸化グラフェンの構造（左）に対応する電子線回折（中央）と酸化グラフェンからエポキシが脱離するときの変化（右）。エポキシ基が酸化グラフェンから脱離すると酸化グラフェンの炭素と炭素の原子間距離が縮みます。この収縮は、中央図の電子線回折像のリングの半径の変化からわかります。右図のように、この収縮の時間変化を追跡することで、エポキシ基の脱離を理解できます。



PRESS RELEASE

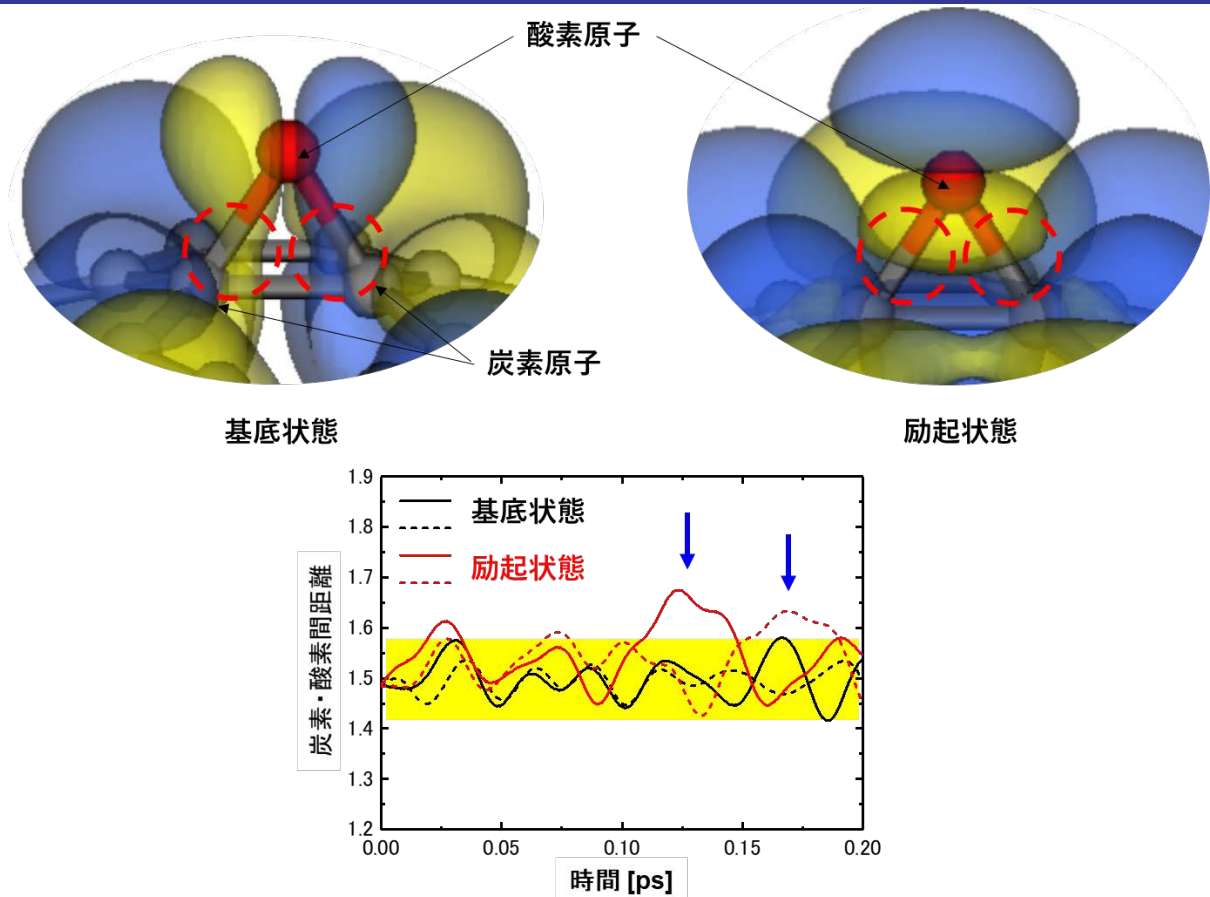


図 5 : 密度汎関数 (上) 法および時間依存密度汎関数法 (下) を用いて明らかにした酸素原子脱離の詳細なメカニズム。上左図のように、エポキシ基の酸素原子と 2 つの炭素原子をつなぐ赤点線で囲んだ部分が電子でつながっていると、安定な状態を示します。電子は黄色や青色で示しています。上右図のように、エポキシ基の酸素原子と 2 つの炭素原子が電子でつながれていないと、不安定な状態となります。すなわち、酸化グラフェン上のエポキシ基は励起状態で不安定状態となります。下図でも同様に、エポキシ基の酸素と炭素の原子間距離は励起状態で離れようするためその距離が長くなります (青い矢印の部分)。



岡山大学
OKAYAMA UNIVERSITY



筑波大学
University of Tsukuba



九州大学
KYUSHU UNIVERSITY

PRESS RELEASE

<お問い合わせ>

羽田 真毅 (はだ まさき)

筑波大学 数理物質系

エネルギー物質科学研究センター (准教授)

〒305-8572 茨城県つくば市天王台1-1-1

Tel: 029-853-5289

仁科 勇太 (にしな ゆうた)

岡山大学 異分野融合先端研究コア (研究教授)

〒700-8530 岡山県岡山市北区津島中3-1-1

Tel: 086-251-8718

恩田 健 (おんだ けん)

九州大学大学院理学研究院 (教授)

〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡744

Tel: 092-802-4170

