

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：32613

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K18994

研究課題名（和文）ワイヤレス電解剥離法によるグラフェンの合成と構造制御

研究課題名（英文）Preparation and structural modification of graphene from graphite via wireless electrochemical approach

研究代表者

橋本 英樹（Hashimoto, Hideki）

工学院大学・先進工学部・助教

研究者番号：60579556

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：グラフェンは物質科学の分野において革新的次世代材料として注目されているが、その生産には高い技術や特殊な手法が必要である。本研究では、バイポーラ電気化学、アノード酸化、インターカレーション反応を組合わせて独自に開発した、「ワイヤレス電解剥離法」を基盤技術として、グラファイト粉末を一括で電解処理し、グラフェンを合成する手法を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電気化学的にグラファイトを処理しグラフェンを得る手法は現実的な大量生産手法として期待されているが、対象物に通電を取る必要があるため、粉末のような微細な試料に対して処理を施すことは難しい。本研究では、安価なグラファイト粉末に対して直接通電を取ることなく、電解処理を施すことで、グラフェンを得る手法（ワイヤレス電解剥離法）を開発した。この手法を応用することで安価な天然黒鉛粉末から大量にグラフェンを生産することが可能になると期待される。

研究成果の概要（英文）：Graphene, a next generation innovative material, has attracted much attention from the field of materials chemistry. However, its mass-production is difficult due to requirement of special techniques. Here, we developed a novel process based on wireless electrochemical approach by combining bipolar electrochemistry, anodic oxidization, and intercalation reaction to prepared graphene from graphite powders.

研究分野：無機材料，固体化学，電気化学

キーワード：グラフェン 電気化学 インターカレーション アノード酸化 硫酸 電流密度

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、2次元シート構造を持つ材料が、優れた電子的、磁氣的、光学的、化学的機能を示すとともに材料の「すべてが表面」であるという大表面積を有することから、次世代エレクトロニクス、IT 技術、環境などの分野で人類の継続的な発展に貢献する新材料として注目されている。その一例として、炭素原子が二次元蜂の巣格子として無限に広がった構造を有するグラフェンが挙げられる。2010 年のノーベル物理学賞はグラフェンの単離とその特異な電子構造の発見への貢献に対して授与されており、今後は化学や物質科学への展開が期待されている。これまでグラフェンは物理学的興味の対象、あるいは主要な用途が少量で済むエレクトロニクス素材としての研究が行われてきたが、今までのナノカーボン類(カーボンナノチューブ: CNT, フラーレン, カーボンナノホーン)と本質的に異なり、低コストで量産できる可能性が高い上に表面構造を制御することで他材料と容易に複合化できることから、革新的次世代材料として世界中で注目されている。

グラファイトを化学的に酸化・剥離しグラフェンを合成する方法は、高価かつ量産が難しい他のナノカーボン類と比較すると廉価であるが、通常は無機系試薬に比べると合成方法は煩雑で高品位の市販品には高価な物が多い(数万円/g)。合成には大量の酸化剤、強酸、純水を要する上に、得られたグラフェンは酸化されているため、還元剤や不活性ガスあるいは水素による還元が不可欠である。近年、電気化学的にグラファイトを剥離しグラフェンを合成する手法が報告され(Liu et al. Adv. Func. Mater. 2008, 18, 1518, Parvez et al. ACS Nano 2013, 7, 3598), 酸化剤を必要としない新たなプロセスとして注目されている。しかし、通電するために電極を取り付けることのできる形状に成形する必要があり、粉末状やフレーク状で手に入るグラファイトを直接処理することができない。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、グラファイトに対して直接通電を必要としない“ワイヤレス電解剥離法”を用いて、グラファイト粉末を一括で大量に電解処理しグラフェンを合成するとともに電解条件を変化させることでその表面構造(表面官能基)を制御することを目的とした。本手法では、不溶性電極間に交流電場を印加することで、電極間に配置したグラファイト粉末試料を電解剥離する。最終的には、ワイヤレス電解剥離法を層状構造無機化合物のユニバーサルな剥離法へと展開し、これまでの2次元シート化合物の合成手法を大きく変革・転換させる。

### 3. 研究の方法

膨張黒鉛シート(厚さ 1 mm)を板(30 mm×10 mm)、粒子(1 mm 角)、粉末(20-500 μm)のサイズに切り出した後にアセトン中で 3 分間超音波脱脂を行った。一般的なグラファイトの電気化学剥離では、グラファイトに対して直接導通を取るが、本研究ではグラファイト試料を駆動電極間に配置してワイヤレスで処理した。前処理後のグラファイト試料を 2 枚の白金駆動電極(30 mm×30 mm×1 mm)の間に配置し(電極間距離: 20-50 mm)、1-500 mmol dm<sup>-3</sup> 硫酸中で 10-50 V で定電圧電解または 2.5-5 A で定電流電解を施した。電解後、液中に分散した試料を濾過、洗浄(純水, EtOH)し、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)中で保存した。作製した試料の評価には光学顕微鏡(Olympus: BX51M)、走査型電子顕微鏡(SEM, JEOL: JSM-6701F)、透過型電子顕微鏡(TEM, JEOL: JEM-2100)、原子間力顕微鏡(AFM, Shimadzu: SPM-9700HT)、ラマン分光装置(Horiba Jobin Yvon Inc.: T64000)、X線光電子分光装置(XPS, JEOL: JSP-9030)、X線回折装置(XRD, Rigaku: MiniFlex600)を用いた。

### 4. 研究成果

#### (1) ワイヤレス電解におけるグラファイト板の剥離に及ぼす硫酸濃度の影響

駆動電極間距離を 20 mm に設定し、1-500 mmol dm<sup>-3</sup> 硫酸中、5 A で定電流電解を 1 時間行ったところ、1 mmol dm<sup>-3</sup> 硫酸では液抵抗が高く電圧が設定上限に達した。電解初期の電圧および定常電圧は硫酸濃度が高くなると低下し、30 分後の電圧は 10 mmol dm<sup>-3</sup> では 80 V で、500 mmol dm<sup>-3</sup> では 7 V であった。各濃度で電解した試料の外観および硫酸濃度に対する 30 分後の電圧とグラファイトの剥離割合の関係を調査した。電解後の試料はいずれも駆動電極のカソードに対向した部分が剥離しており、剥離反応の進行は電解液濃度に依存した。グラファイトの剥離割合は、濃度の上昇とともに増加し、20-50 mmol dm<sup>-3</sup> で約 75 % の極大値を示し、50 mmol dm<sup>-3</sup> より濃度が高くなると減少した。濃度が 20 mmol dm<sup>-3</sup> より低い場合は、グラファイト層間に浸入する硫酸イオンが少ないため、50 mmol dm<sup>-3</sup> より高い場合は、電圧が低いため剥離割合が低かったと考えられる。同条件において従来の電気化学的剥離法と比較すると、電流効率が低下し、剥離割合は低くなるが、ワイヤレスでも同様のメカニズムで剥離が進行したと考えられる。

剥離物の構造評価として 20 mmol dm<sup>-3</sup> 硫酸中で作製した試料を光学顕微鏡、SEM、TEM で観察した。光学顕微鏡や SEM により様々な厚さの薄片状物質が観察され、大部分は多層であったが、TEM 観察では一部単層に近い薄片の存在も確認された。この結果は他の電解液濃度を使用した検討でも同様であった。XRD 測定の結果から、電解後の試料ではグラファイトの(002)面の回折強度が低下し、線幅が広がった。XPS 測定の結果からは電解前の C/O = 12.8 に対して C/O = 5.3 を示し、電解処理により試料の酸化が進行していることがわかった。また、ラマン分光測定では構造の乱れを意味する D バンドの強度が電解前の試料の約 5 倍になった。100 mmol dm<sup>-3</sup> の場合

では  $C/O = 6.7$  であり,  $C/O$  比が  $20 \text{ mmol dm}^{-3}$  よりも高くなったことから, 今回の電解条件では  $20 \text{ mmol dm}^{-3}$  の方が試料の酸化と剥離が進行しやすいことがわかった。以上の結果から, ワイヤレス電解においてグラファイト板を処理可能であることが明らかになった。従来法と比べて電流効率は低くなるが直接導通を取る必要がない点がこの手法の最大の長所である。

## (2) 微細試料 ( 粒子および粉末 ) へのワイヤレス電解の適用

グラファイト板で電解条件を変化させ, 基礎データを取得した結果, 電極間距離  $20 \text{ mm}$ ,  $20 \text{ mmol dm}^{-3}$  硫酸,  $5 \text{ A}$  定電流電解が最適条件であった。この電解条件で  $1 \text{ mm}$  角のグラファイト粒子を絶縁性フィルターに封入して  $30 \text{ 分}$  電解を施した。駆動電極の電圧 - 時間曲線はグラファイト板を電解した際の挙動と同様であった。すなわち, 電解開始直後に電圧が上昇した後, 低下し約  $50\text{--}60 \text{ V}$  の定常電圧を示した。  $5, 10, 20, 30 \text{ 分}$  と電解時間を変化させて目視により剥離進行度を評価すると電解  $5 \text{ 分}$  までは外観に変化は現れず,  $10 \text{ 分}$  以降からフィルター内が剥離物によって黒く懸濁した。電解  $30 \text{ 分}$  後には粒子が完全に消失したことから,  $30 \text{ 分}$  の処理でグラファイト粒子の剥離が完了したことが確認された。試料量を  $2, 10, 20, 50, 100 \text{ mg}$  と変化させて電解を  $30 \text{ 分}$  行ったところ,  $10 \text{ mg}$  以上では元の形状を留めている粒子が確認された。XRD で剥離物の結晶性を評価すると  $2 \text{ mg}$  ではグラファイトの  $(002)$  面の回折強度が大幅に低下したが,  $10 \text{ mg}$  以上では低下の程度が低かった。この結果は, 粒子の数が増えると電流効率が低下し, 未反応部が残存することを示唆している。現在の実験条件では  $2 \text{ mg}$  すなわち  $1 \text{ mm}$  角のグラファイト  $1$  粒子であれば剥離を完了させることが可能であった。

グラファイト粒子が完全に剥離した電解条件 ( $20 \text{ mmol dm}^{-3}$  硫酸中, 試料を絶縁性フィルター内に封入,  $5 \text{ A}$  で定電流電解,  $30 \text{ 分}$ ) をグラファイト粉末に適用した。図 1 に電解前後の粉末試料の光学顕微鏡像および AFM による剥離物の厚さ評価の結果を示す。粉末は粒径  $20\text{--}500 \text{ }\mu\text{m}$  の粒子で構成されていたが, 電解  $30 \text{ 分}$  後にはそれらの粒子が消失し, 板と同様の薄片状物質に変化した。得られた薄片を AFM で評価すると大部分が厚さ  $3\text{--}5 \text{ nm}$  であったが,  $2 \text{ nm}$  以下の単層酸化グラフェンに近い薄片も存在した。粒径  $20\text{--}500 \text{ }\mu\text{m}$  のグラファイト粉末両端の電位差を算出すると (駆動電極間の電位差  $50 \text{ V}$ , 電極間距離  $20 \text{ mm}$ ),  $0.05\text{--}1.25 \text{ V}$  となった。従来の電気化学的剥離法において  $3 \text{ V}$  より低い電圧では剥離反応が進行しないことを確認している。粒径  $20\text{--}500 \text{ }\mu\text{m}$  のグラファイト粉末が剥離した要因は, 試料が凝集して見かけの電極面積が増加し, グラファイト試料両端の電位差および電流が高くなったことが考えられる。他にも様々な因子が剥離に寄与していると考えられるため, 今後微細な試料が剥離するメカニズムおよび電解因子を詳細に解明することが必要である。

$20 \text{ mmol dm}^{-3}$  硫酸中で板, 粒子, 粉末を処理して得られた剥離物と電解前のグラファイトの XRD パターンおよび Raman スペクトルを測定した。電解処理によりグラファイトの  $(002)$  面に対応する回折強度はいずれの剥離物でも大幅に低下し, Raman スペクトルの変化からは, 酸化に起因する構造欠陥が生じたことが確認された。これらの結果から, グラファイトの出発形状に関わらず, 酸化に起因する構造欠陥を有するが, 短時間で酸化グラフェンに剥離したことが確認された。バイポーラ電気化学のワイヤレス性をグラファイトの剥離に応用することで, 微細なグラファイトを剥離できることがわかった (Hashimoto et al. *Electrochem. Commun.* 2019, 104, 106475)。しかし, 現時点では微細なグラファイトを一度に大量に処理することや剥離反応を均一に進行させることができていない。電極配置や電解波形, 電解液種などを変更し, 剥離物の厚さや酸化度などを制御しつつ, 大量合成可能な条件のさらなる最適化が必要である。

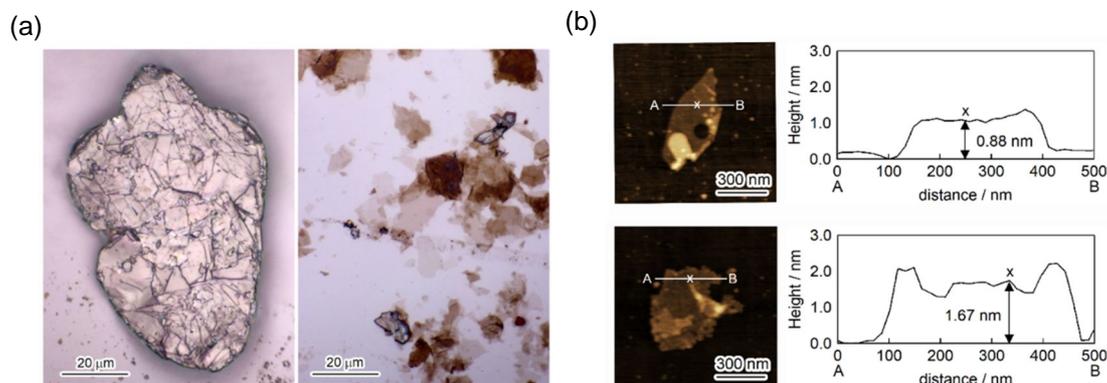


図 1 (a) 電解前 ( 左 ) 後 ( 右 ) の粉末試料の光学顕微鏡像, (b) 粉末試料を処理して得られた薄片の AFM 像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hideki Hashimoto, Yusuke Muramatsu, Yuta Nishina, Hidetaka Asoh	4. 巻 104
2. 論文標題 Bipolar anodic electrochemical exfoliation of graphite powders	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Electrochemistry Communications	6. 最初と最後の頁 106475
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.06.001">https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.06.001</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Y. Muramatsu, H. Hashimoto and H. Asoh
2. 発表標題 Influence of Electrolysis Conditions on Anodic Exfoliation of Graphite in Sulfuric Acid
3. 学会等名 22nd Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry (Tokyo, Japan, 4/18, 2018) PosterS3-024 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 村松勇輔, 橋本英樹, 阿相英孝
2. 発表標題 硫酸中でのグラファイトの電解剥離挙動
3. 学会等名 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第35回ARSコンファレンス（2018/10/25, ホテルリステル浜名湖, 静岡）予稿集 p.99ポスター
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 村松勇輔, 橋本英樹, 阿相英孝
2. 発表標題 硫酸電解液中でのグラファイトの電気化学的剥離に対する電解因子の影響
3. 学会等名 第45回炭素材料学会年会（2018/12/5, 名古屋工業大学, 愛知）1C10, 予稿集 p.38
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 村松勇輔, 橋本英樹, 阿相英孝
2. 発表標題 硫酸電解液中におけるグラファイトの剥離形態
3. 学会等名 表面技術協会 第139回講演大会 (2019/3/19, 神奈川大学, 神奈川) 講演要旨集p. 237
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村松勇輔, 仁科勇太, 橋本英樹, 阿相英孝
2. 発表標題 硫酸中におけるグラファイトのワイヤレス電解剥離
3. 学会等名 第46回炭素材料学会年会 (2019/11/28, 岡山大学, 岡山) 1C02
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹内遼, 仁科勇太, 西川泰司, 橋本英樹, 阿相英孝
2. 発表標題 HBF4中でのグラファイトの電気化学的剥離に対する電解因子の影響
3. 学会等名 第46回炭素材料学会年会 (2019/11/28, 岡山大学, 岡山) ポスターP05
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 グラフェンの製造方法	発明者 橋本英樹, 阿相英孝, 仁科勇太	権利者 学校法人工学院大学, 国立大学法人岡山大学
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2019/45320	出願年 2019年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

## 6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	阿相 英孝  (Asoh Hidetaka)		
研究協力者	仁科 勇太  (Nishina Yuta)		