

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：32613
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2021～2023
課題番号：21K04835
研究課題名（和文）新規電気化学プロセス ワイヤレス電解剥離法 による二次元材料の創出と構造制御

研究課題名（英文）Synthesis and structural control of two-dimensional materials by wireless electrochemical exfoliation

研究代表者
橋本 英樹（Hashimoto, Hideki）
工学院大学・先進工学部・准教授

研究者番号：60579556
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000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」にマイクロリアクターの概念を組合わせて、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）：Although graphene is attracting attention as an innovative next-generation material in the field of materials science, its production requires advanced technology and special techniques. In this study, we developed a method for synthesizing graphene by combining the concept of a microreactor with the "wireless electrolytic exfoliation method," which was originally developed by combining bipolar electrochemistry, anodic oxidation, and intercalation reactions.

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 マイクロリアクター 硫酸電解液 炭酸水素アンモニウム電解液

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

材料のすべてが表面である二次元シート化合物は、優れた電子的、磁氣的、光学的、化学的機能を示すことから、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。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はその代表例である。グラフェンはフラーレンやカーボンナノチューブのような従来のナノカーボン類とは本質的に異なり、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、物理学、化学、生物学、薬学、医学など幅広い分野において革新的次世代材料と位置付けられている。

近年、電場を駆動力として水の電気分解で発生するラジカル、および電解質イオンを利用することで、グラファイトの酸化と層間へのイオンのインターカレーションを引き起こし、グラフェンを合成する手法が報告され (J. I. Paredes and J. M. Munuera, J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 7228), 酸化剤を必要としない高効率プロセスとして注目されている (図 1)。しかし、電解法では電極を取り付けることのできる高価なグラファイト箔 (数万円/kg) を用いる必要があり、100 倍近く安価な黒鉛粉末 (数百円/kg) には電極を取り付けることができないため電解法を適用することは不可能である。これが電解法の実用化を妨げる大きな障壁となっていた。申請者は、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み合わせることで、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剥離を進行させグラフェンを合成することに成功しており (ワイヤレス電解剥離法, Hashimoto et al., Electrochem. Commun. 2019, 104, 106475. 挑戦的研究(萌芽) 課題番号: 17K18994, 2017-2019), 電解法の実用化に大きな道を切り開いた。本手法は、不溶性外部電極間に電場を印加することで、電極間に配置した対象物に電気化学反応を引き起こすことができるため、グラフェンの合成のみに留まらず層状無機化合物のユニバーサルな剥離法へと展開することが可能であり、二次元シート化合物の合成手法を大きく変革・転換すると期待される。例えば、ポストグラフェンとして注目されている金属窒化物や金属カルコゲナイドのナノシートの合成にも応用できると考えられ、本プロセスの適用範囲は広範囲にわたり、その波及効果は計り知れない。しかし、研究はごく初期段階であり、新しい電解質の探索、パルス電解・交流電解の適用による電気化学反応の精密制御、剥離物の構造に及ぼす電解因子の影響の解明、反応メカニズムの解明など、実用化に向けての課題は山積している。

2. 研究の目的

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せて独自に開発した、“ワイヤレス電解剥離法”にマイクロリアクターの概念を取り入れ、微細なグラファイトを一括で大量に電解処理し、グラフェンを合成しその構造を制御する手法を提案する。将来的にはこの手法を様々な層状化合物に適用し、二次元材料のユニバーサルな合成手法へと展開することを考えている。

3. 研究の方法

具体的には、ワイヤレス電解剥離法を基盤として、マイクロ流路内で電気化学反応を制御することで、グラファイト粉末の高効率剥離法を確立する。バッチ式電解装置、フロー型電解装置、直接通電の大きく 3 つの研究実施項目を設定している。

4. 研究成果

1 年目はそれぞれの項目について以下の成果が得られた。

バッチ式電解装置：ピーカースケールのワイヤレス電解剥離において、剥離物の構造に及ぼす電解因子の影響を明らかにするために、グラファイト板、粒子、粉末に対しての硫酸電解液を用いた検討を実施した。その結果、グラファイトの剥離に強く影響を及ぼす因子として、外部電極間距離や試料配置方法に加え、電解液濃度および電圧・電流が挙げられ、これらを最適化する事で、剥離効率が向上することがわかった。

フロー型電解装置：バッチ式電解装置では、外部電極間に試料を保持するための工夫が必要であるため、工業生産を視野に入れるためにはフロー型電解装置の導入が必要である。そこで、フロー型電解装置の検討に着手した結果、安定して通電可能な電解装置を試作するに至った。

直接通電：硫酸以外で剥離物の構造を制御可能な電解液を探索した結果、炭酸水素アンモニウムにおいて、硫酸を用いた通常の電解では得られない剥離形態が得られることを明らかにした。

2 年目はそれぞれの項目について以下の成果が得られた。

バッチ式電解装置：ピーカースケールのワイヤレス電解剥離において、剥離物の構造に及ぼす出発原料の結晶性の違いの影響を明らかにするために、膨張黒鉛を成形して得られる膨張黒鉛シート、高分子を高温度で加熱することで得られる高配向性グラファイトシート、天然黒鉛粉末について、バッチ式電解装置における基礎検討を進めた。その結果、剥離物の構造は出発物質の構造に強く影響を受けることが明らかになった。

フロー型電解装置：外部電極間距離はワイヤレス試料近傍に生じる電圧・電流を制御可能な重

要因子であり、距離が短いほど高い電圧・電流が生じる。そのため、フロー型電解装置において外部電極間距離を段階的に短縮することを検討した。その結果、電極間距離をミリメートルスケールまで短縮した流路を設計できた。

直接通電：多孔質二次元薄膜が得られる炭酸水素アンモニウム電解液を用いて、剥離物の構造に及ぼす電解因子の影響を明らかにした。

3年目はそれぞれの項目について以下の成果が得られた。

バッチ式電解装置：2年目において当初の計画を全て達成した。

フロー型電解装置：外部電極間距離はワイヤレス試料近傍に生じる電圧・電流を制御可能な重要因子であり、距離が短いほど高い電圧・電流が生じる。そのため、フロー型電解装置において外部電極間距離を段階的に短縮することを検討した。2年目に設計したミリメートルスケール流路に電解液を流通させ電解実験を実施した結果、電圧に応じた電流をえることができた。

直接通電：2年目に見出した硫酸電解液を用いた膨張・還元反応の制御によって、剥離物の酸化度を変化させることができることを見出した。更に、剥離物に対して触媒能を有する物質を複合化し、触媒機能を評価した結果、触媒担体として優れた性能を示すことを見出した（図1）。

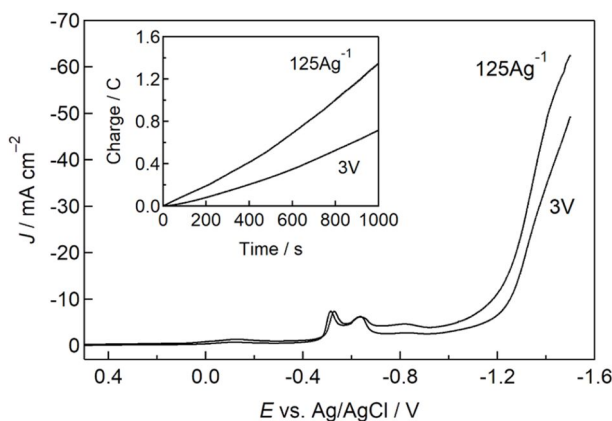


図 1 硫酸電解液で剥離した試料に対してニッケル(II)ビスジチオレン錯体を複合化した試料の電気化学特性

研究期間全体を通じて、冒頭に示した3つの研究実施項目を計画的に進めることができた。では剥離物の構造に及ぼす電解因子の影響を明らかにすることができ、ではミリメートルスケールの反応流路を開発することができ、では、剥離物の酸化度の制御と触媒担体としての応用を達成した。

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Maekawa Ryuichi, Kajiwara Hirooki, Muramatsu Yusuke, Hisadome Takumi, Suzaki Koki, Nishikawa Yasushi, Kuwamura Naoto, Okura Toshinori, Nishina Yuta, Hashimoto Hideki	4. 巻 479
2. 論文標題 Effect of electrolytic conditions on the structure of exfoliated products of graphite using sulfuric acid and their ability as hydrogen production electrocatalyst supports	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 143893 ~ 143893
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.electacta.2024.143893	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 前川隆一, 村松勇輔, 久留匠, 梶原大意, 須崎洗喜, 西川泰司, 仁科勇太, 橋本英樹
2. 発表標題 硫酸中におけるグラファイトの剥離物の構造に及ぼす電解因子の影響
3. 学会等名 第49回炭素材料学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 梶原大意, 前川隆一, 西川泰司, 仁科勇太, 橋本英樹
2. 発表標題 硫酸中でのパルス電解を利用したグラファイトの剥離物のサイズ制御
3. 学会等名 第49回炭素材料学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 須崎洗喜, 前川隆一, 西川泰司, 仁科勇太, 橋本英樹
2. 発表標題 モリブデン酸塩水溶液を用いたグラファイトの電解剥離
3. 学会等名 第49回炭素材料学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryuichi Maekawa, Yusuke Muramatsu, Takumi Hisadome, Hideki Hashimoto
2. 発表標題 Exfoliation Behavior of Graphite in Sulfuric Acid Electrolyte
3. 学会等名 The 20th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-20) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 前川隆一, 村松勇輔, 久留匠, 橋本英樹
2. 発表標題 硫酸電解液中でのグラファイトの剥離挙動
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小田島希, 村松勇輔, 越川明, 橋本英樹
2. 発表標題 パイボラ電解によるグラファイトの剥離と高機能化
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 前川隆一, 久留匠, 村松勇輔, 西川泰司, 橋本英樹
2. 発表標題 高配向性グラファイトシートの硫酸中における電気化学的剥離
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------