

ワイヤレス電解剥離法による グラフェン類の簡易作製

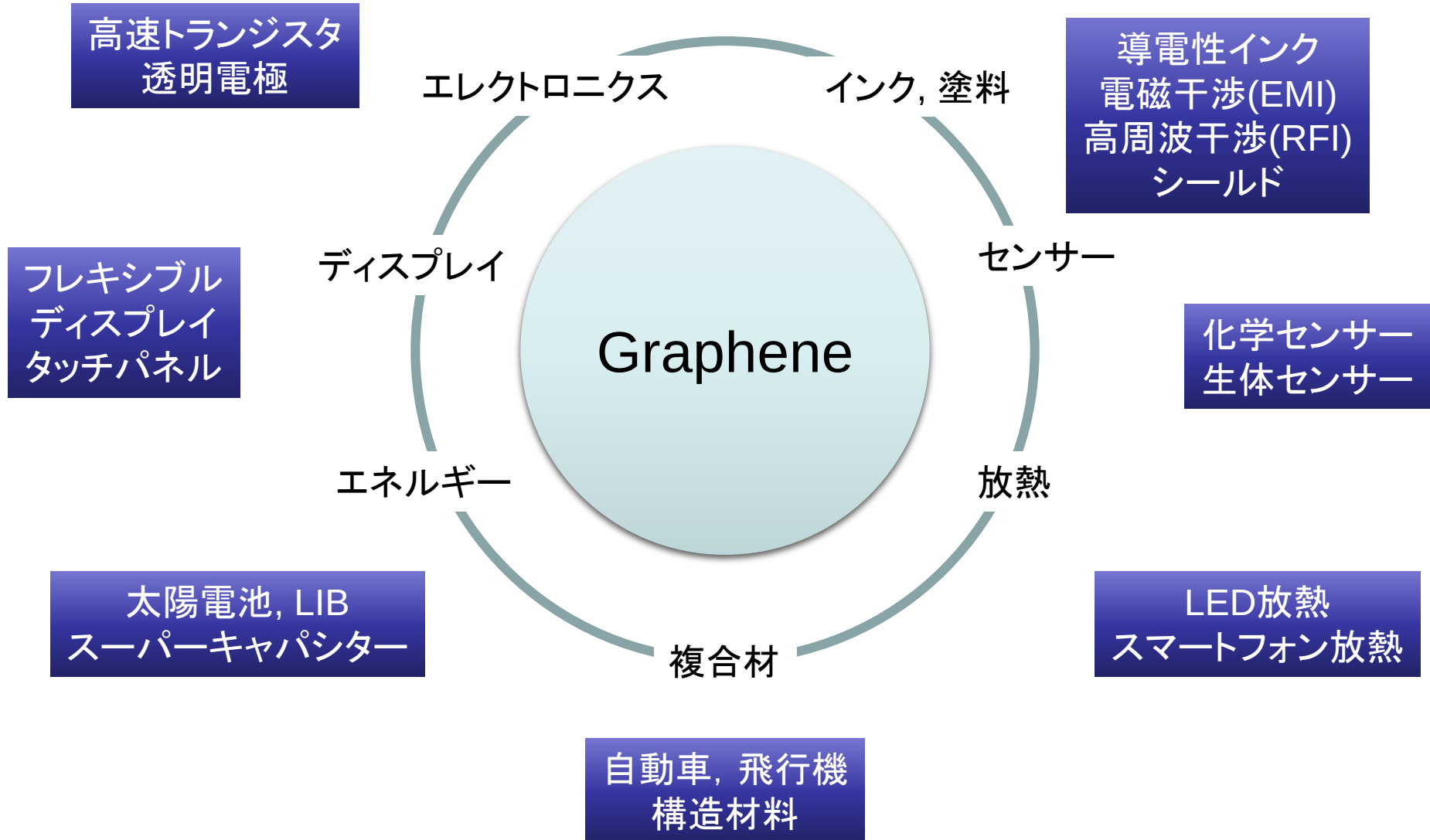
工学院大学 先進工学部 応用化学科

准教授 橋本英樹

2020年12月3日

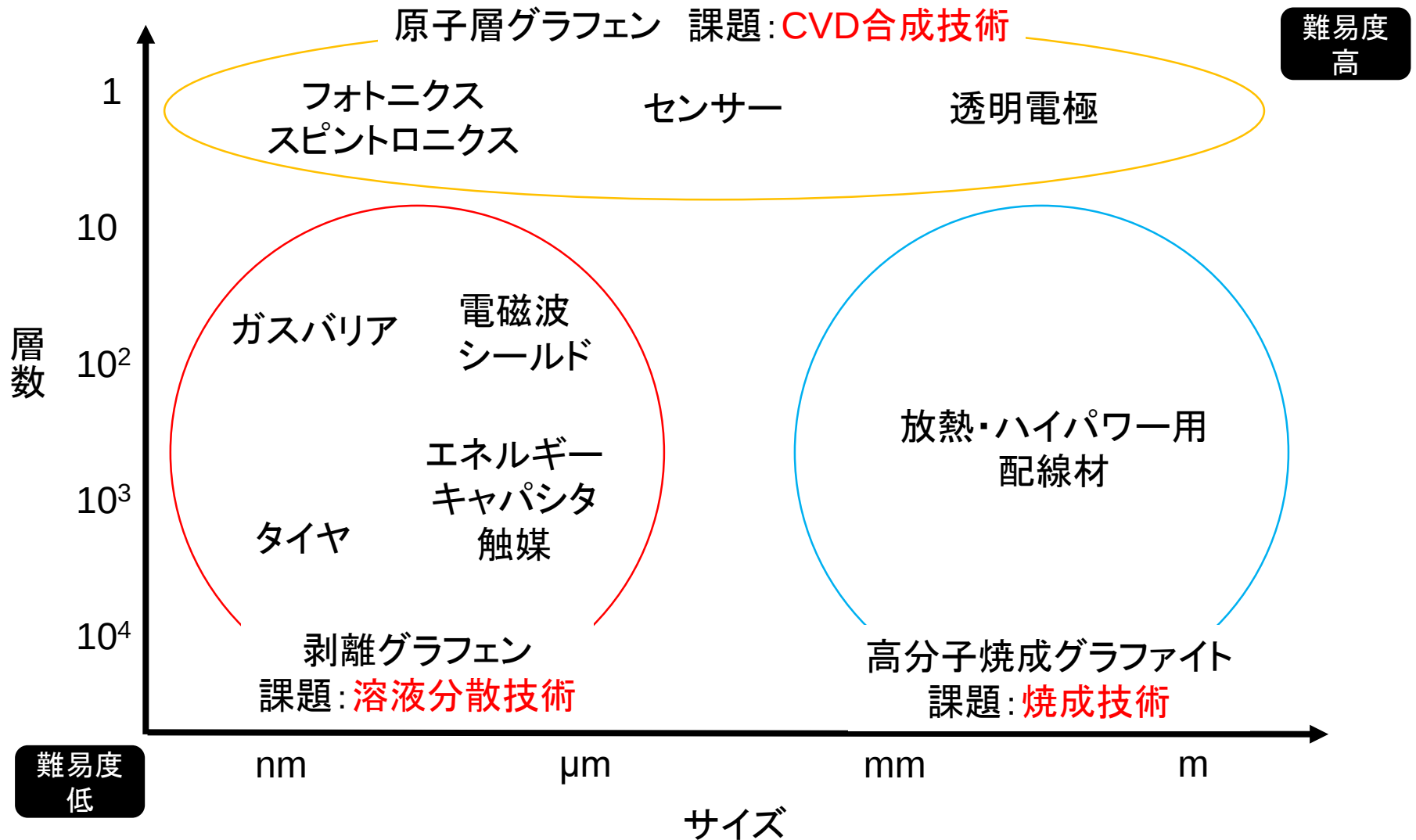
グラフェン: sp^2 炭素原子から成る二次元シート材料²

新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!



分野	用途	具体例
エレクトロニクス	トランジスタ, IC センサー コンデンサ RFID フレキシブルデバイス LED 透明電極	高周波, 高速トランジスタ, スピントロニクス バイオセンサ, イオンセンサ, 赤外線センサ 電気二重層キャパシタ用電極材料 インクによるアンテナ印刷 インクによるポリイミドフィルムへの電極形成 ガラス基板上への層挿入によるLED化 ITO代替, 太陽電池, 有機EL
構造材料	樹脂成型品	高強度化, 帯電防止, 抗菌性
エネルギー	リチウムイオン電池 太陽電池 燃料電池	負極材料 透明電極, 中間材料 電極触媒
高機能材料	導電性インク 塗料 3Dプリント材料	タッチパネル, プリントッドエレクトロニクス 静電塗装用プライマー
その他	放熱シート ヒートスプレッタ 光変調器	LED, スマートフォン 半導体用 グラフェン導波路変調器

グラフェンの技術課題



◆グラフェンの市場

材料: 13億円(2013年) ⇒ 1000億円(2030年)

応用製品市場: 数兆円

日本企業シェア: 15% (2013年)

NEDO TES Foresight より引用

材料としてのポテンシャルは高いが
作製方法が難しく極めて高価

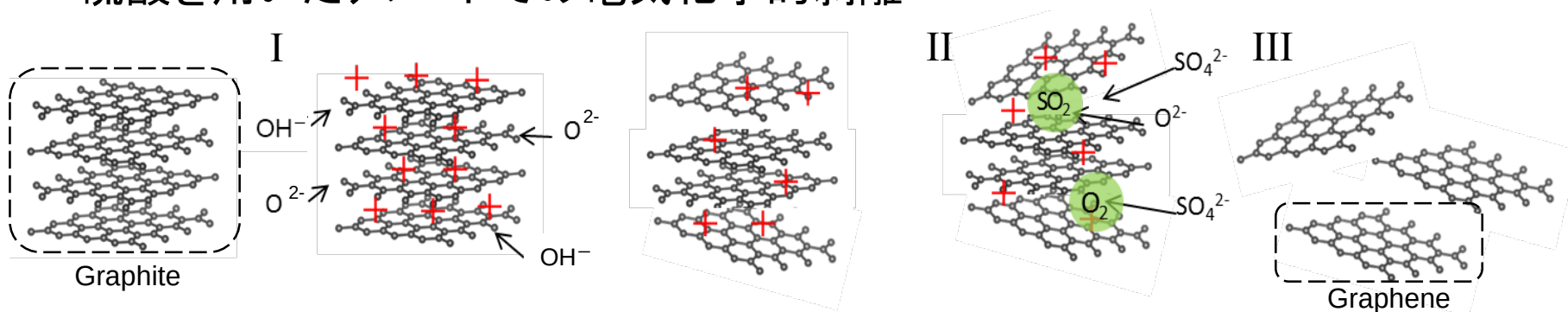
簡便かつ大量生産に適した
新しい作製方法の開発が急務

グラファイトの電気化学的剥離

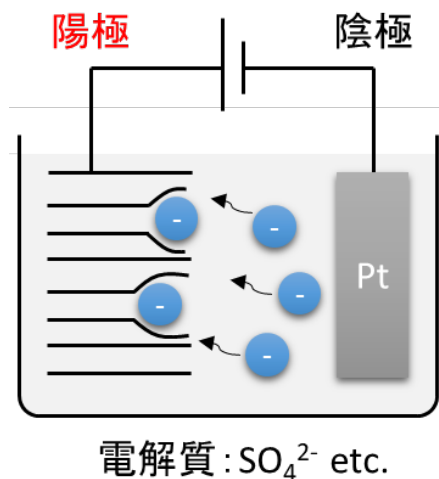
新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!

一般的剥離法: 機械的剥離, 化学的剥離, 電気化学的剥離

硫酸を用いたアノードでの電気化学的剥離



Parvez et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 6083–6091 (2014)



- ◆ 硫酸などの工業的適用性の高い電解液が使用可能
- ◆ 短時間で反応が完了

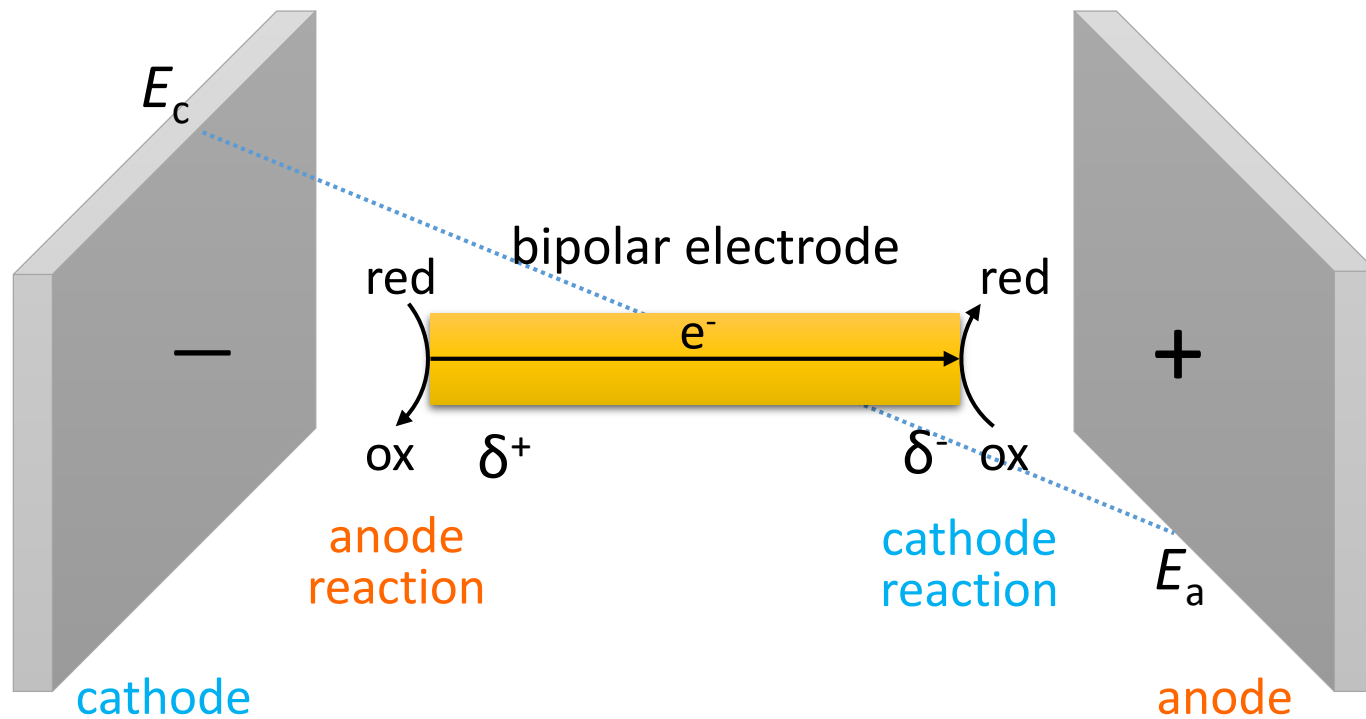
実用化への大きな障壁

直接的な通電を必要とするため,

安価な天然黒鉛粉末を処理することができない

バイポーラ電気化学

バイポーラ電極 (BE) : 不溶性駆動電極間に配置した導体, 本研究ではグラファイト



$$\Delta E_{elec} = \Delta E_{tot} \left(\frac{l_{elec}}{l_{channel}} \right)$$

ΔE_{tot} 外部電極に印可する電位差 / V

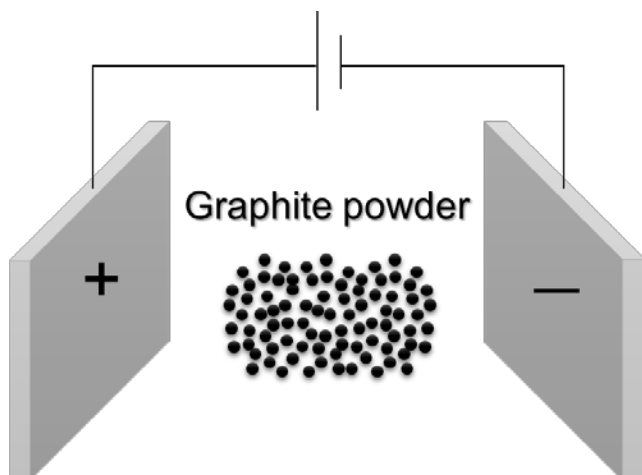
$l_{channel}$ 外部電極間距離 / m

ΔE_{elec} BEの極間電位差 / V

l_{elec} BEのサイズ / m

ワイヤレス電解剥離法

新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!



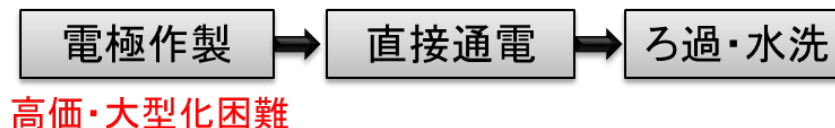
バイポーラ電気化学の原理(ワイヤレス性)をグラファイトの剥離に応用することで、ワイヤレスな処理でどのようなサイズ・形状の対象物でも電解剥離処理が可能となった

Hashimoto et al. Electrochem. Commun. **104**, 106475 (2019).

<化学的剥離法>



<電解法>



<ワイヤレスプロセス>



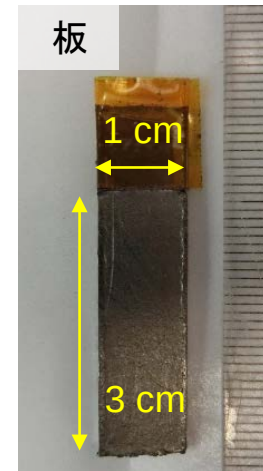
あらゆる形状に対応可能
大量・一括・連続処理可能

本研究の提案

試料

グラファイト電極：膨張黒鉛シート(厚さ 1 mm)
板 (30 mm × 10 mm)
粒子 (1 mm角)
粉末 (20~500 μm)

駆動電極：Pt電極 (30 mm × 30 mm × 1 mm)



電解条件

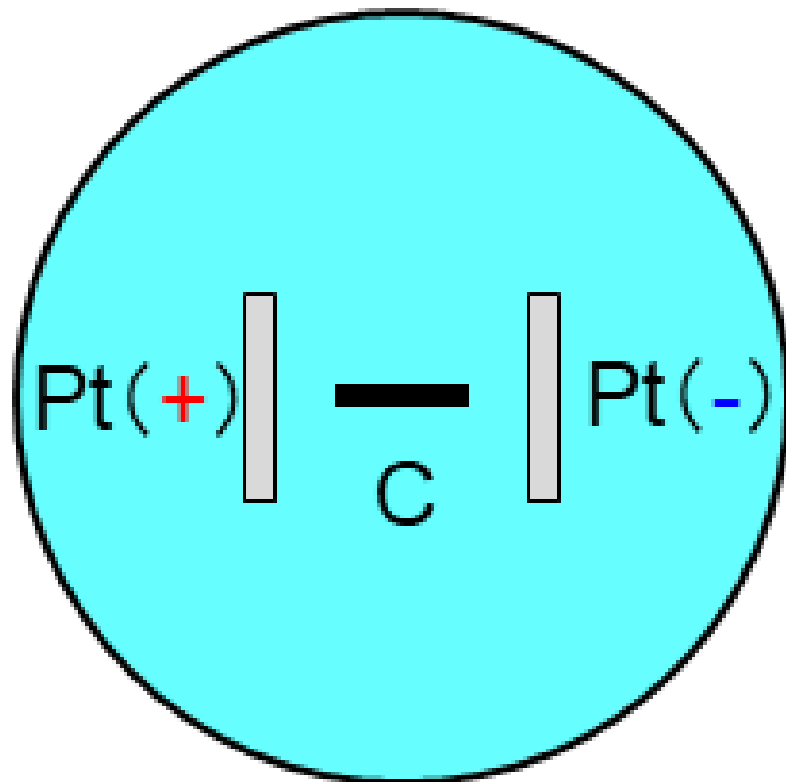
1~500 mM 硫酸, 2.5~5 A, 60 min
駆動電極間距離：20~50 mm

電解後の処理

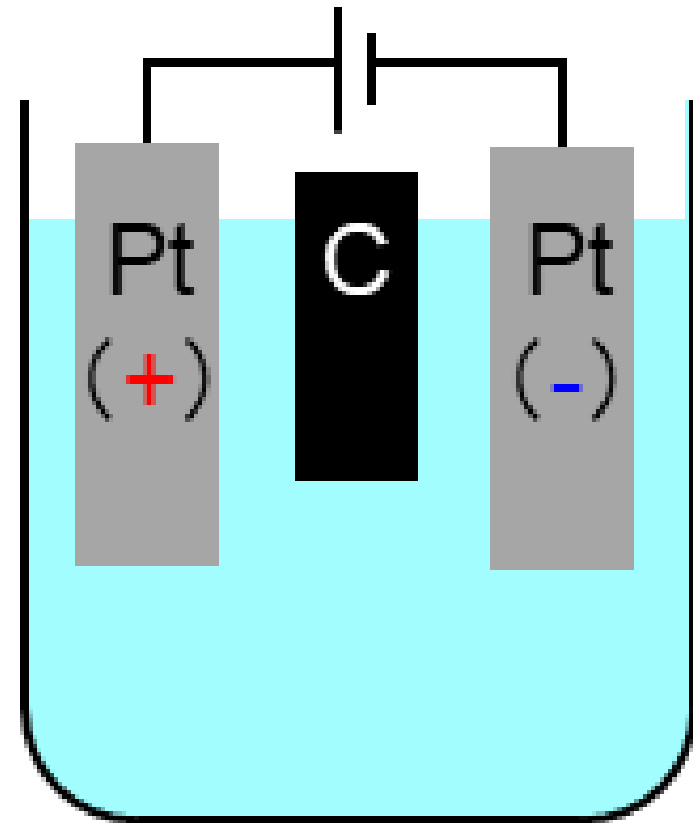
ろ過，洗浄

評価方法

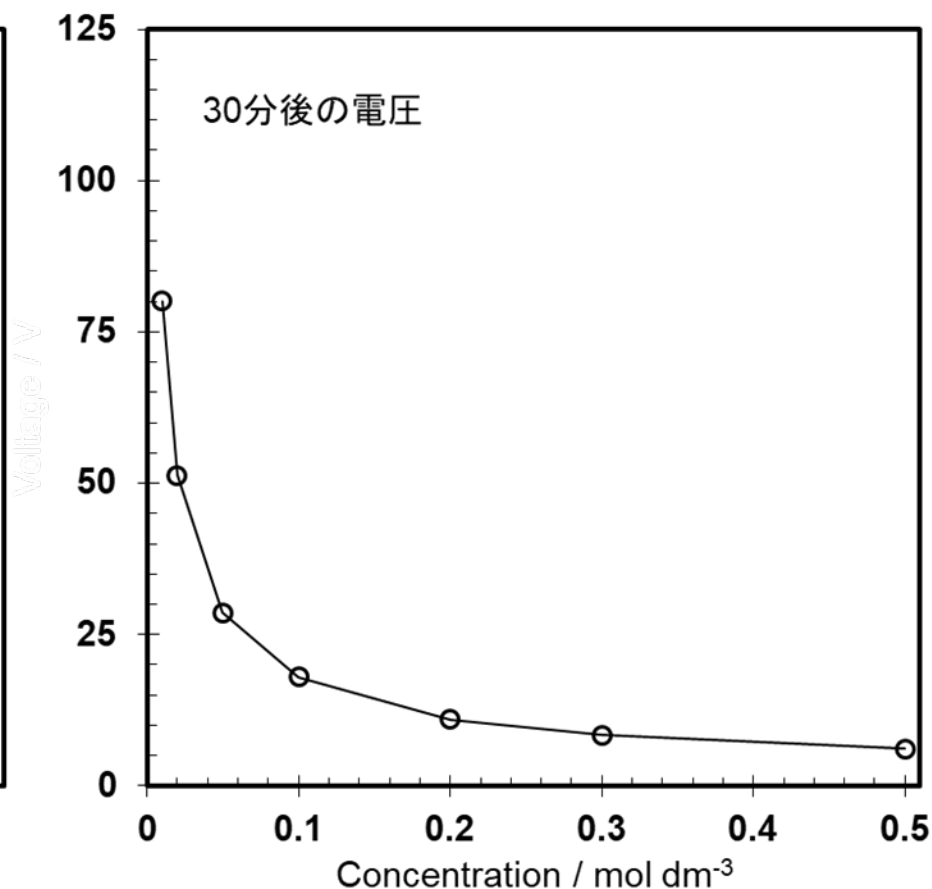
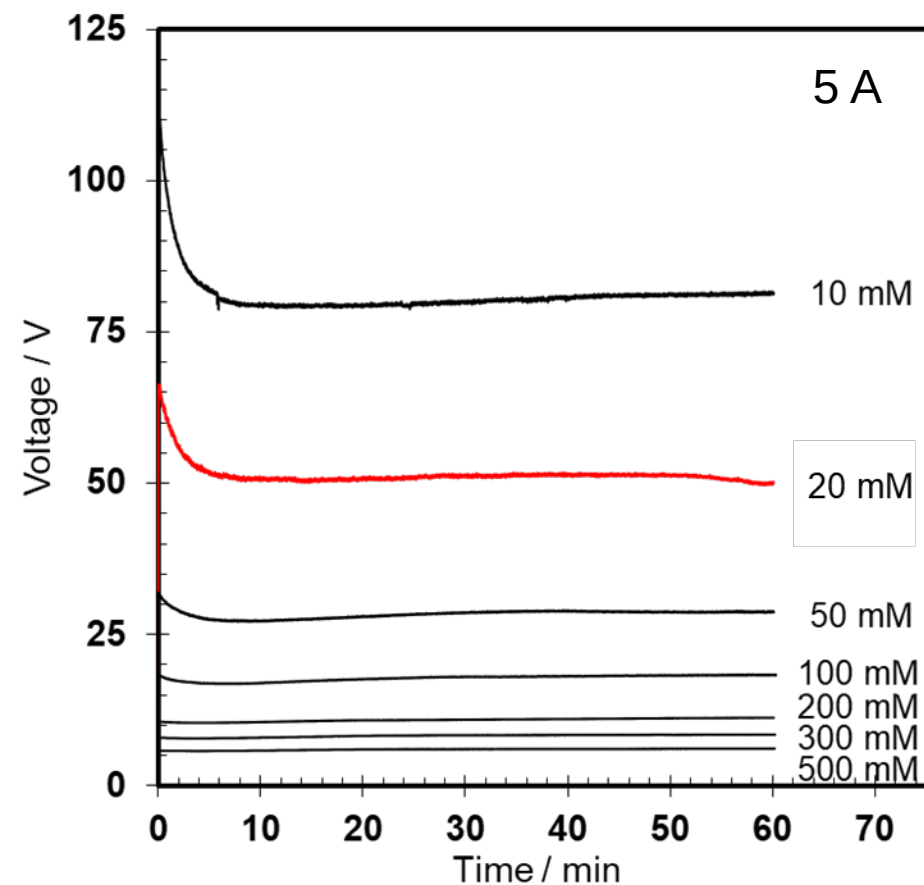
構造観察：透過型光学顕微鏡 (OLYMPUS, CX51LF)
：落射型光学顕微鏡 (OLYMPUS, BX51M)
：透過型電子顕微鏡 (JEOL, JEM-2100)
試料厚さ：原子間力顕微鏡 (Shimadzu, SPM-9700HT)
結晶構造：ラマン分光装置 (Horiba Jobin Yvon Inc., T64000)
：X線回折装置 (Rigaku, MiniFlex600)
化学状態：X線光電子分光装置 (JEOL, JPS-9030)



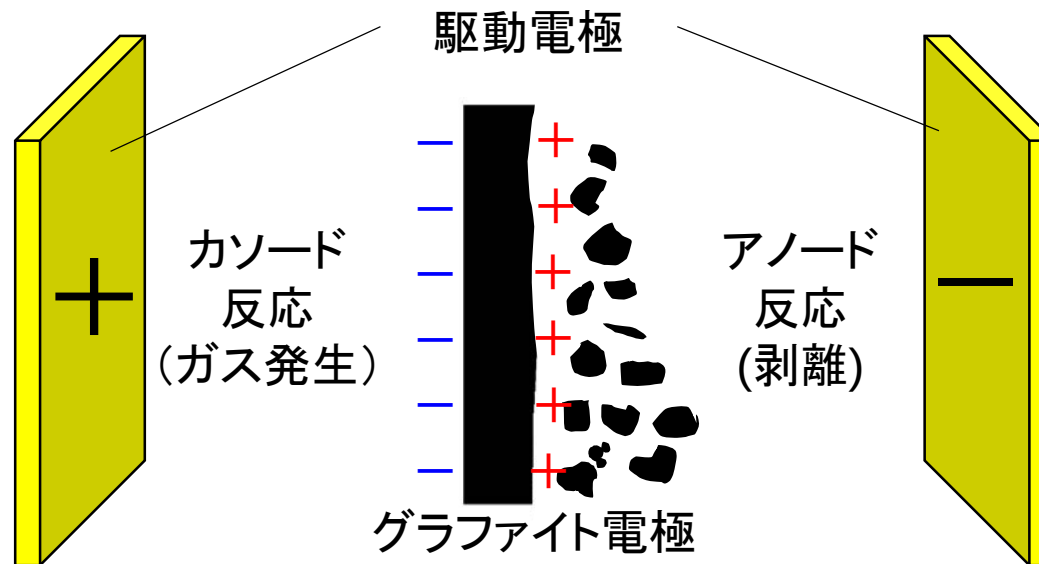
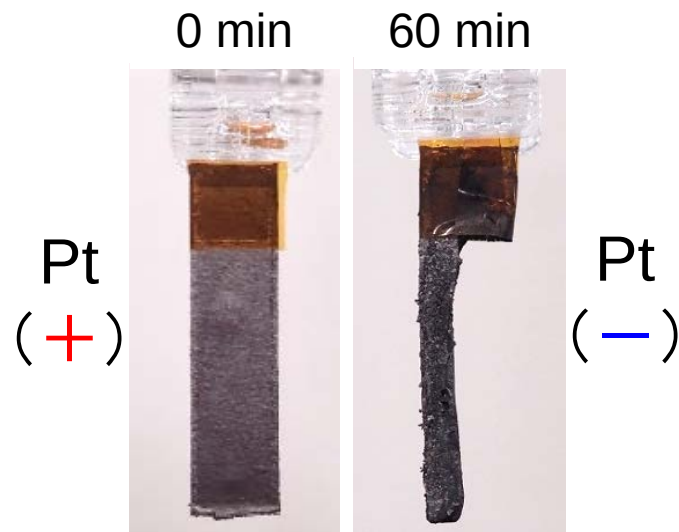
上から見た電極配置



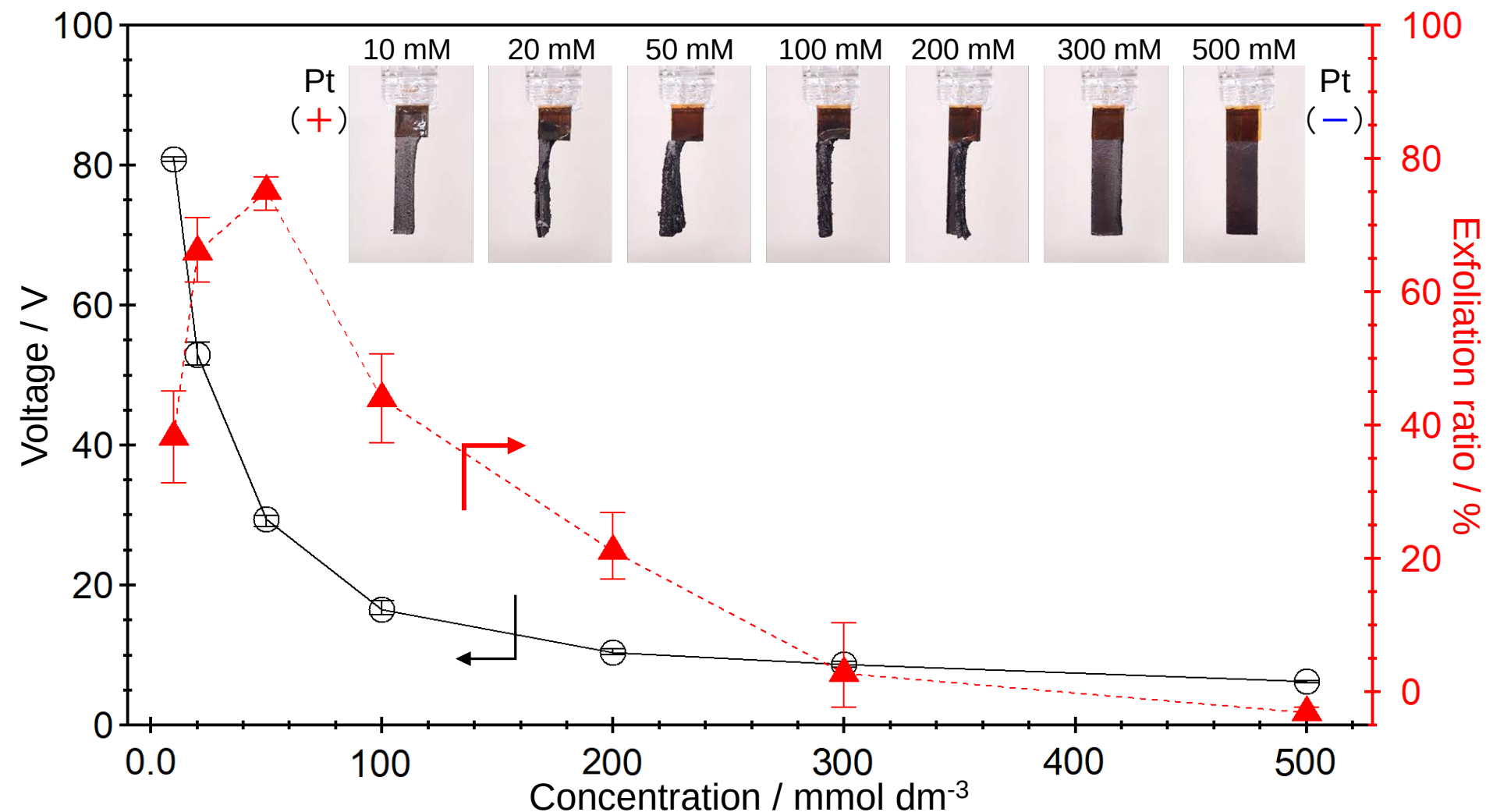
横から見た電極配置



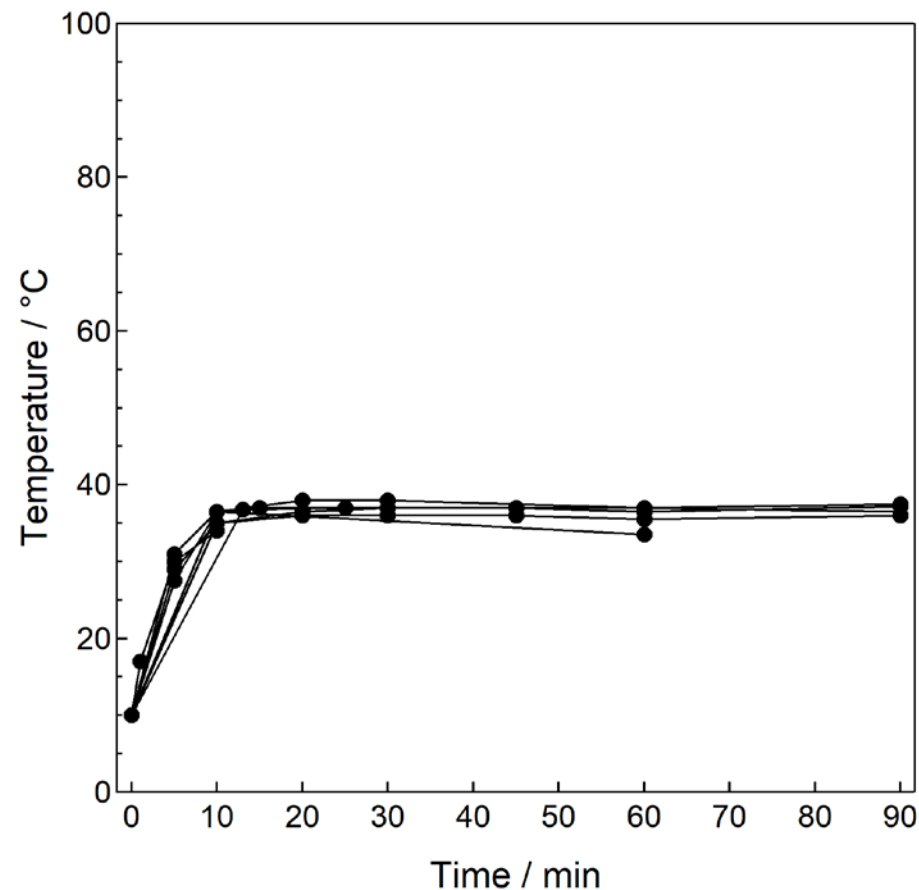
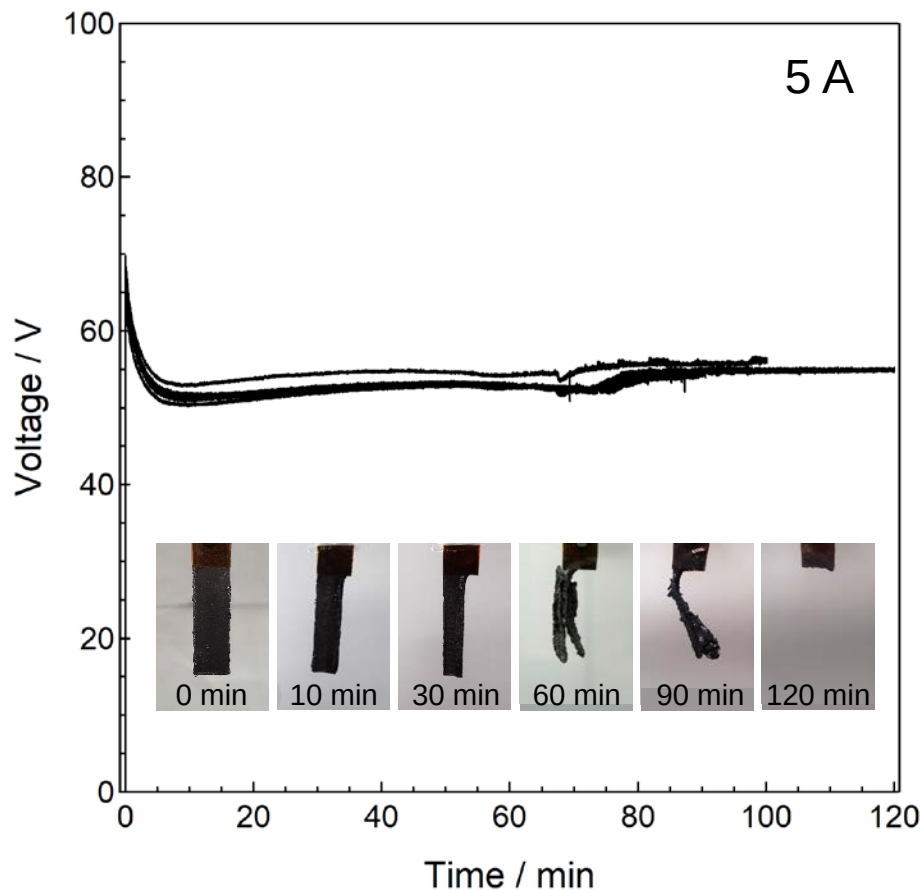
- ◆ 濃度を高くすると、初期の電圧および定常電圧が低下した
- ◆ 200 mM以上では電圧はほとんど変化しなくなった



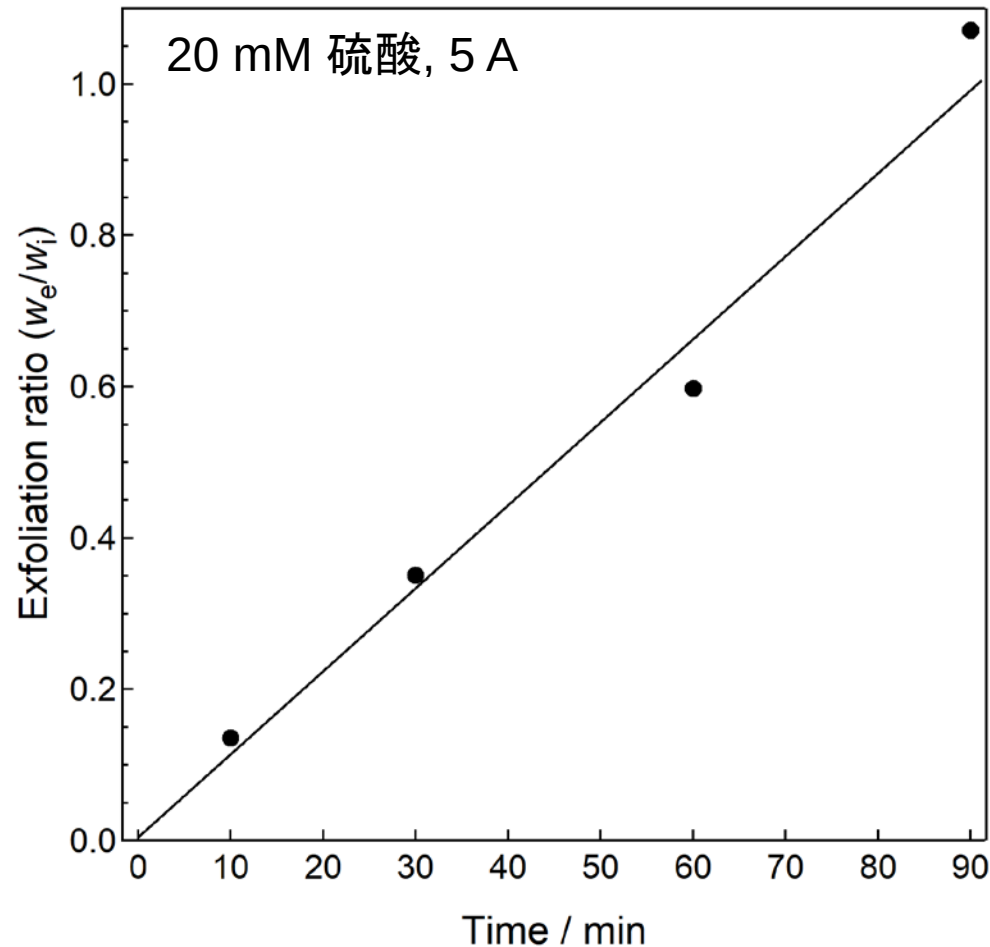
◆ 駆動電極のカソードに対向したグラファイト面で剥離が進行



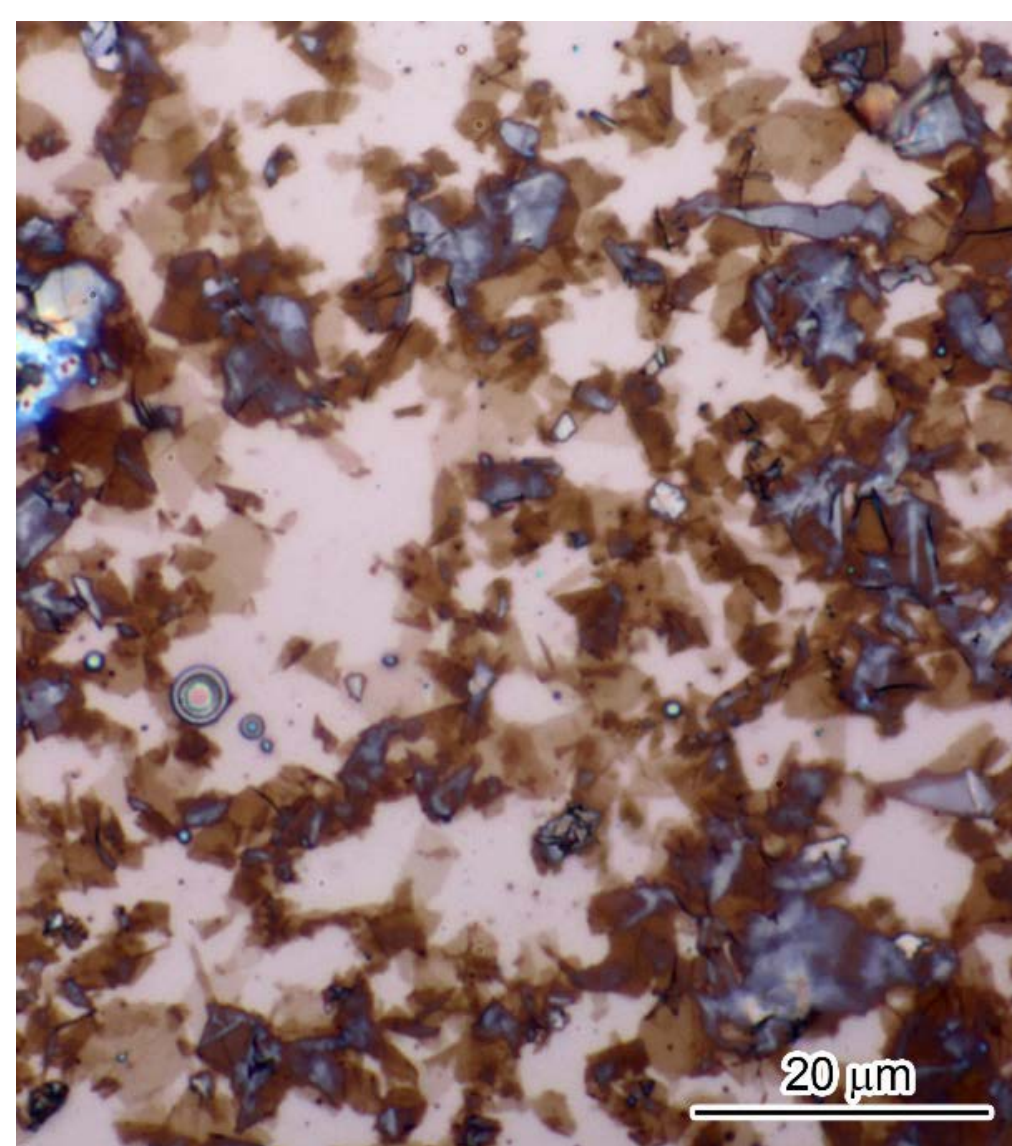
◆ 剥離割合は濃度の増加とともに上昇し, 20~50 mMで極大値を示した



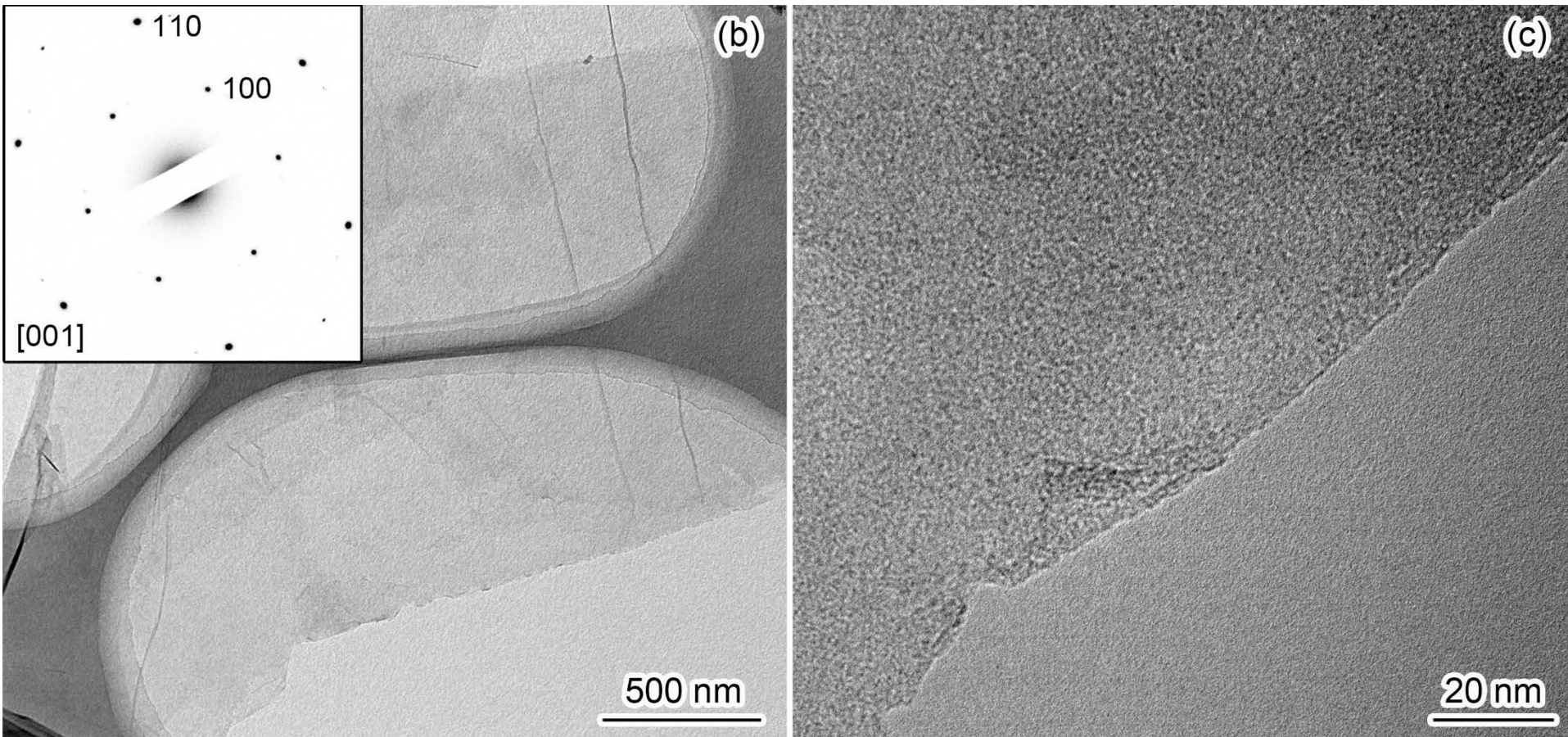
◆ 電解液温度の変化によって電圧値が変動したが、
電解挙動には再現性が確認された



◆ 電解時間の延長に伴い、剥離割合が増加した



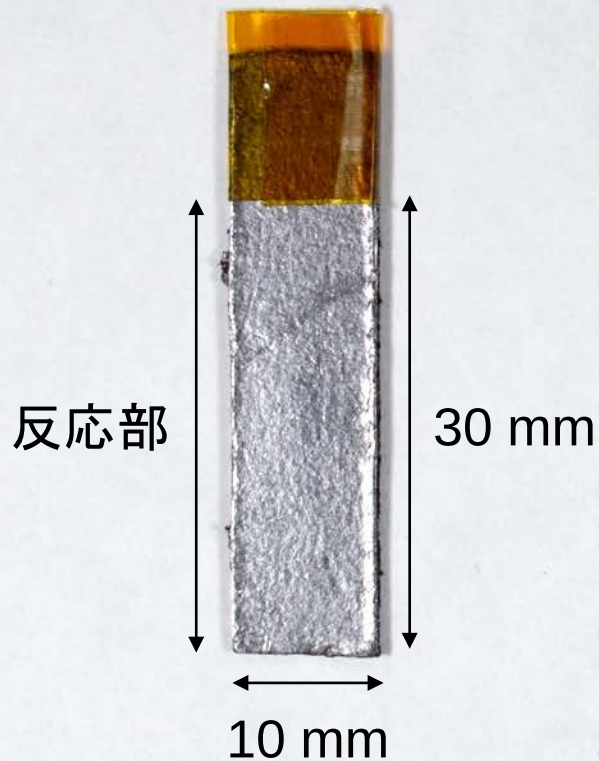
◆ 薄片状の構造体が確認された



◆ 単層に近い剥離物も確認された

板

(30 mm × 10 mm × 1 mm)



粒子

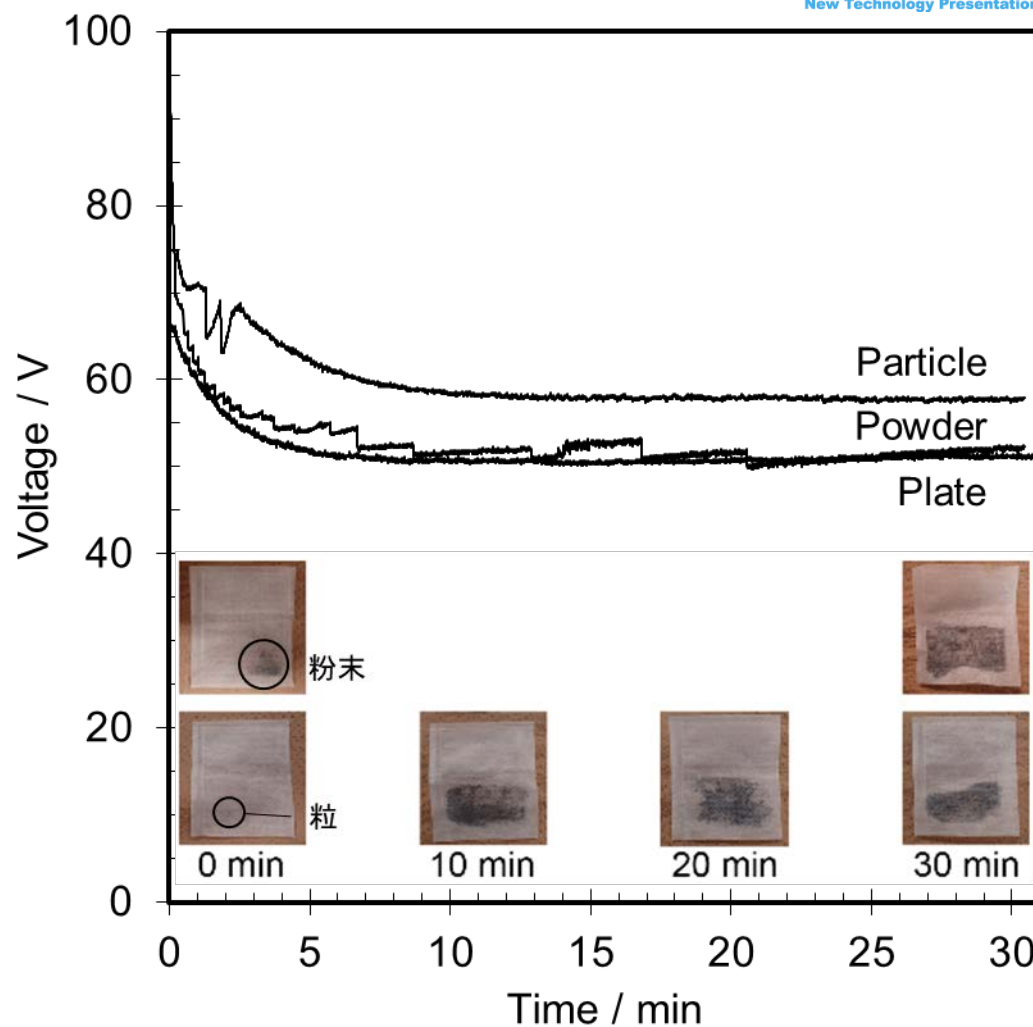
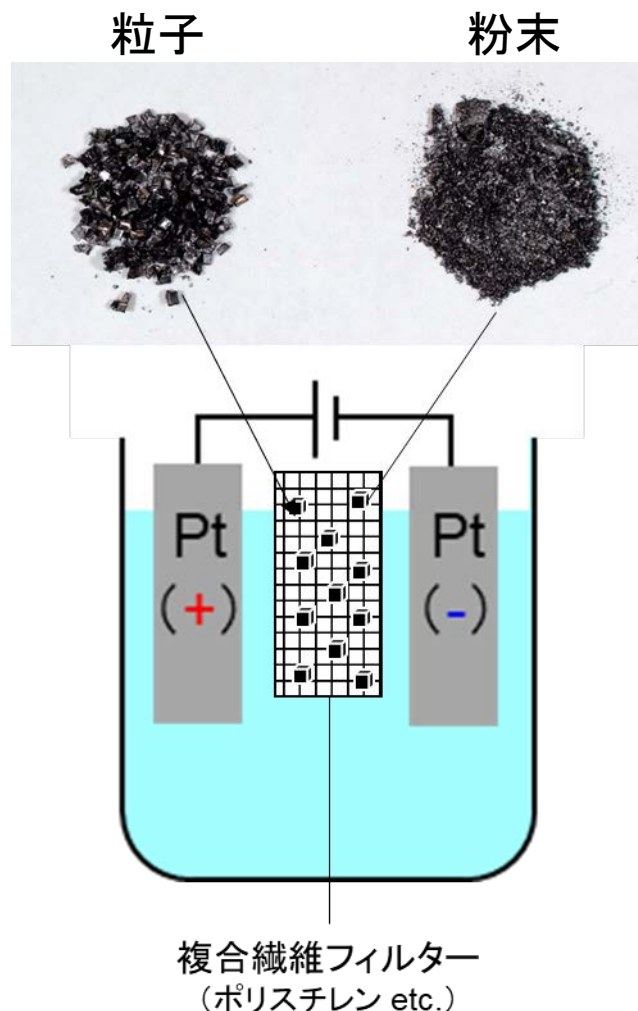
(1 mm角)



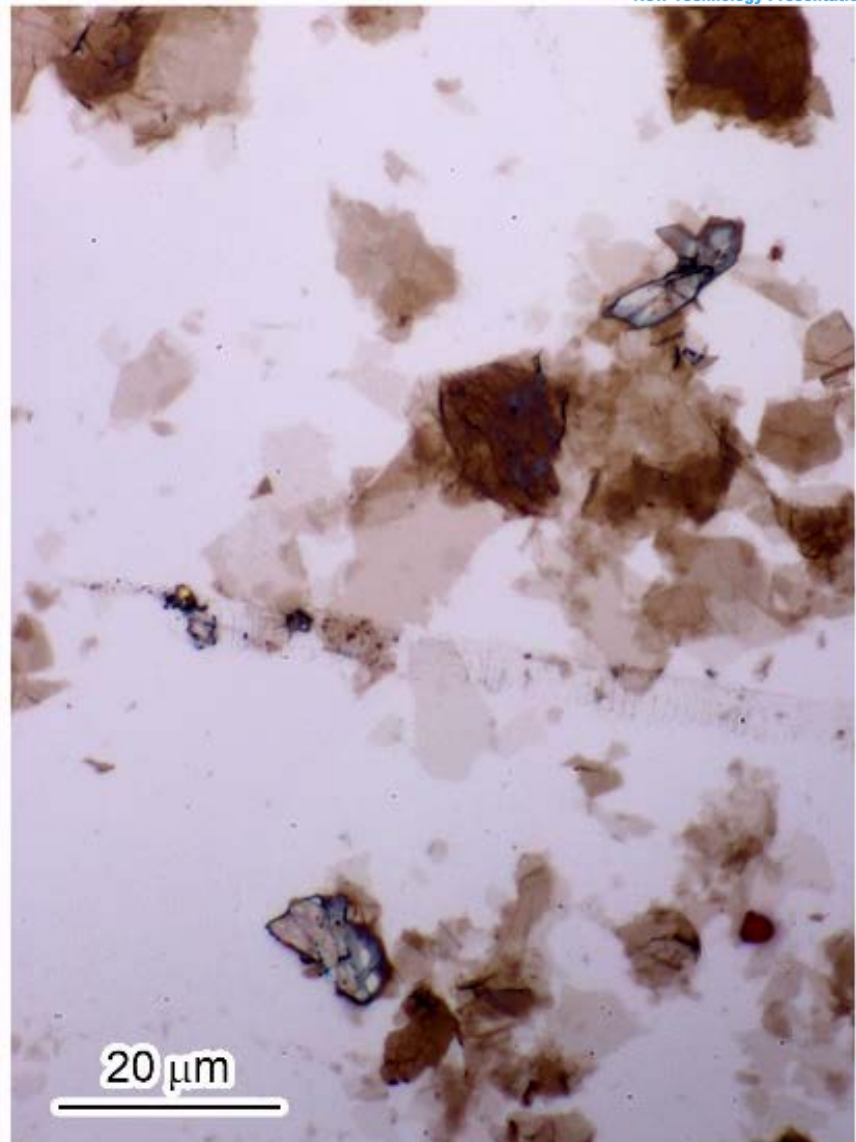
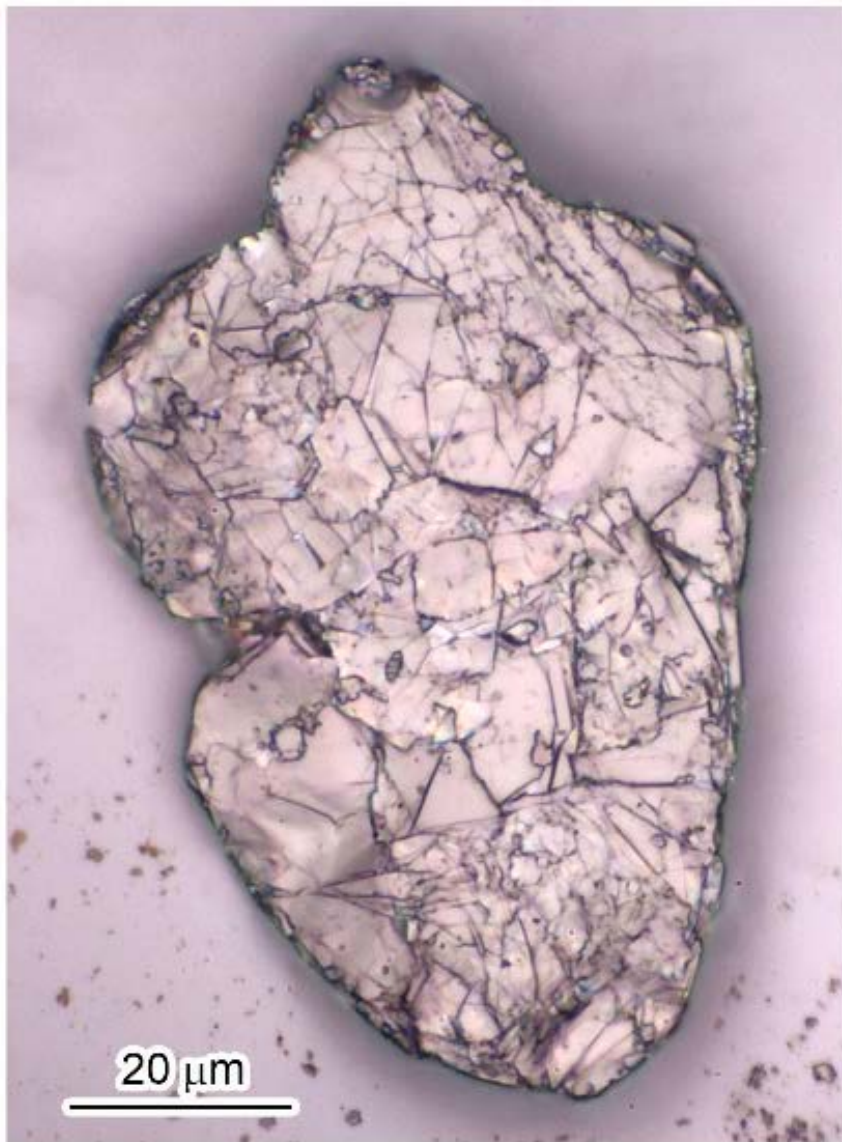
粉末

(20 ~ 500 μm)

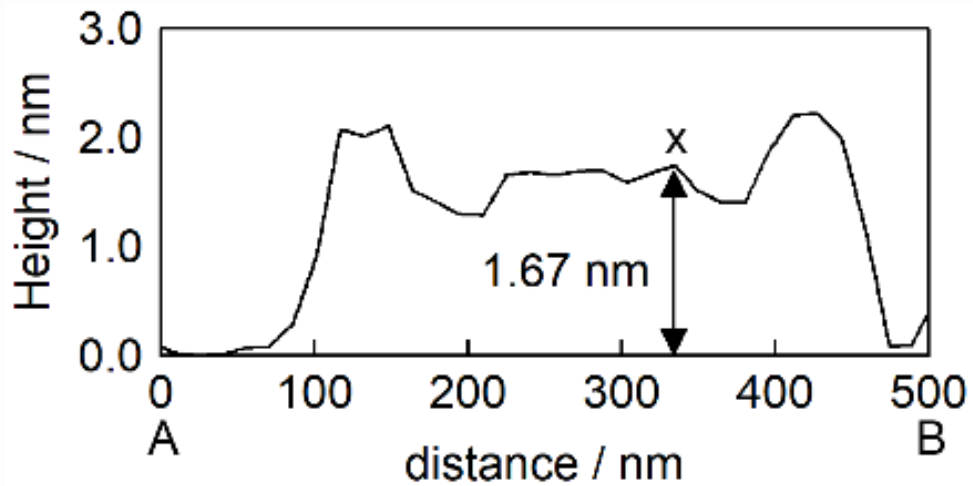
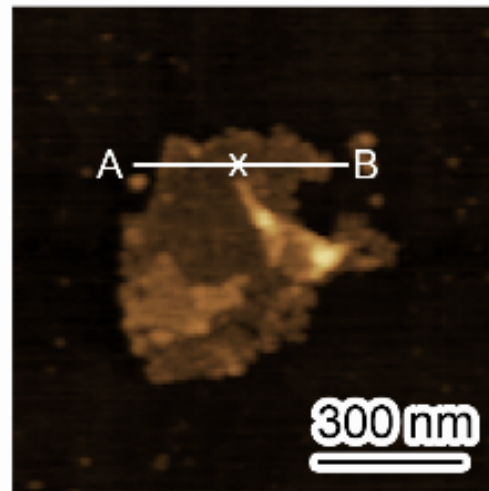
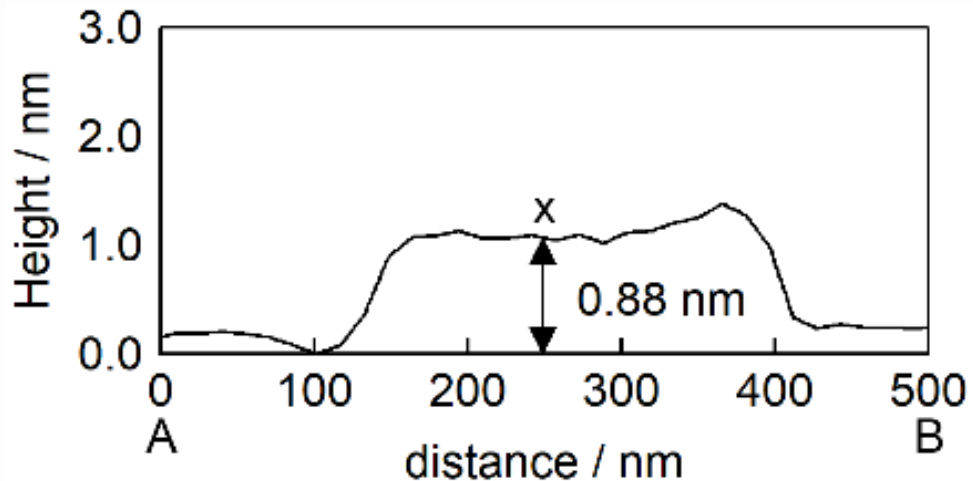
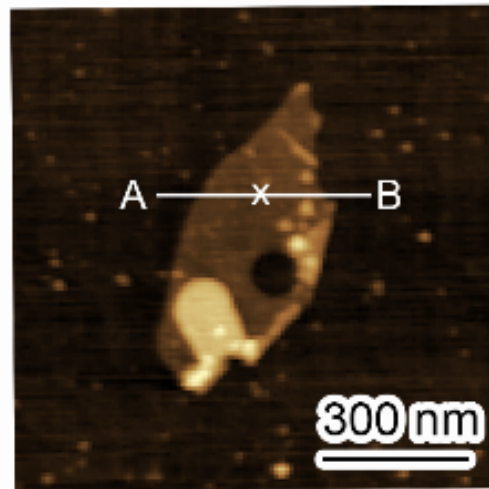




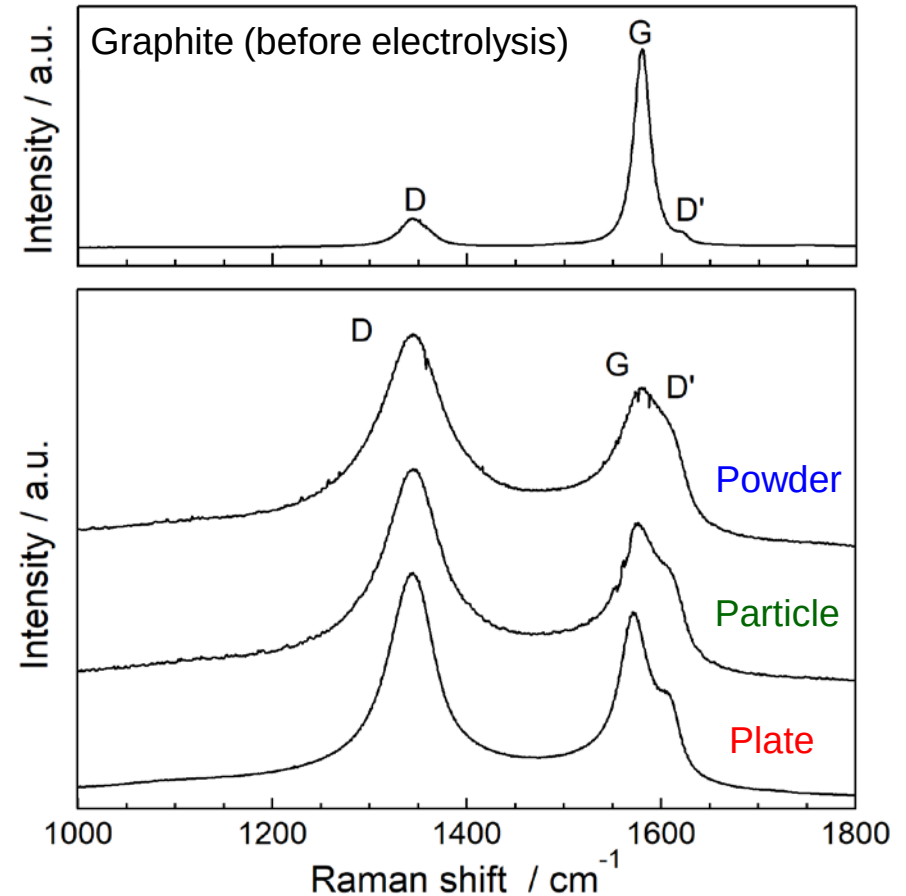
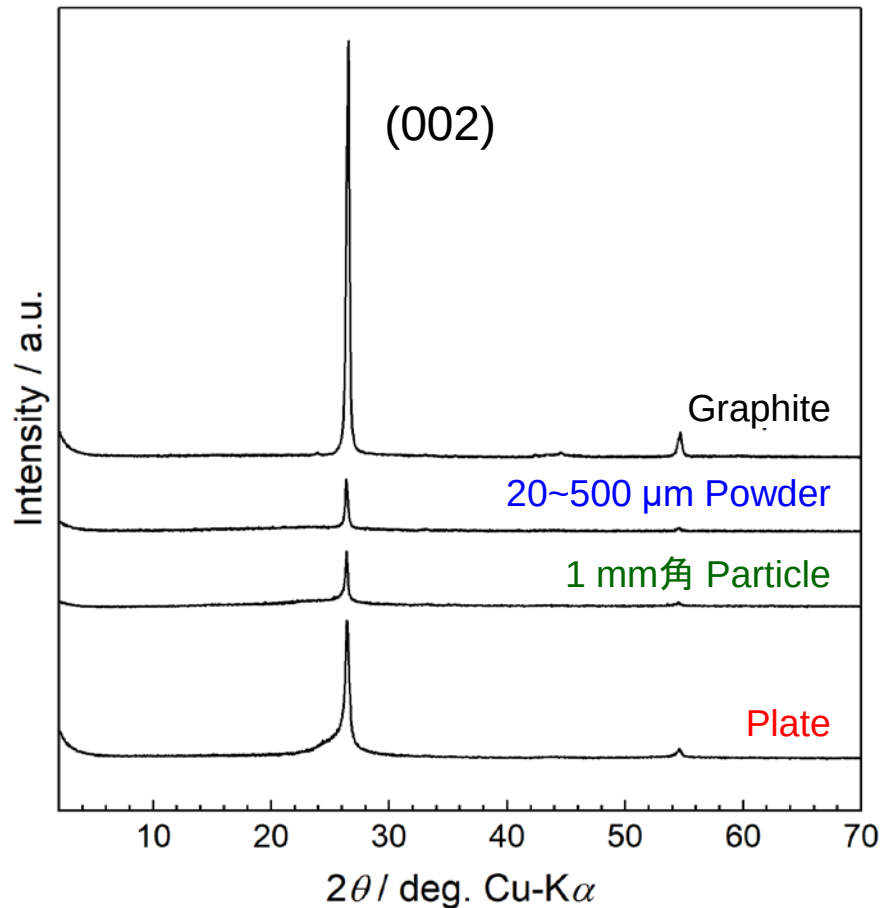
- ◆ 定常電圧は約60 Vであり, 30分で剥離が完了した
- ◆ 電解30分後はフィルター内が剥離した物質によって黒く懸濁した



◆ 電解後には粉末粒子が薄片状物質に変化した

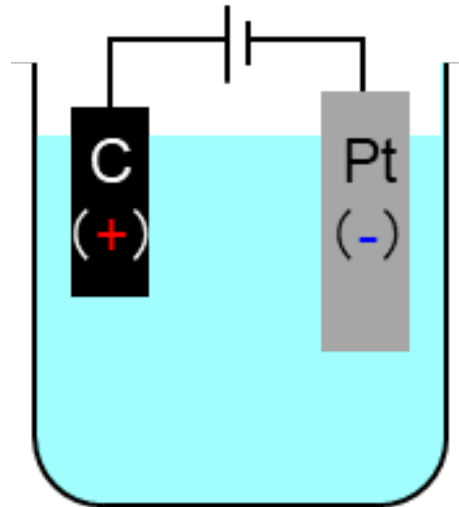


◆ 大部分が3~5 nmの薄片だが、単層に近い2 nm以下の薄片も存在



- ◆ 電解処理により結晶性が低下し，構造に欠陥が生じた
- ◆ サンプルの形状にかかわらず，グラファイトは剥離した

直接電解



アノード

電解液浸漬部全体から

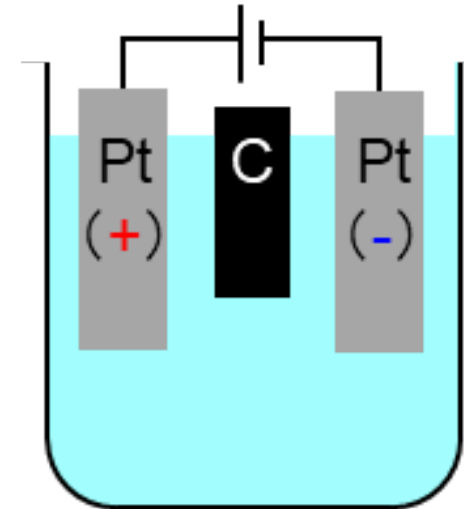
大面積の試料を短時間で処理できる

電極配置

剥離反応

利点

ワイヤレス電解



駆動電極間

駆動電極のカソード対向面から

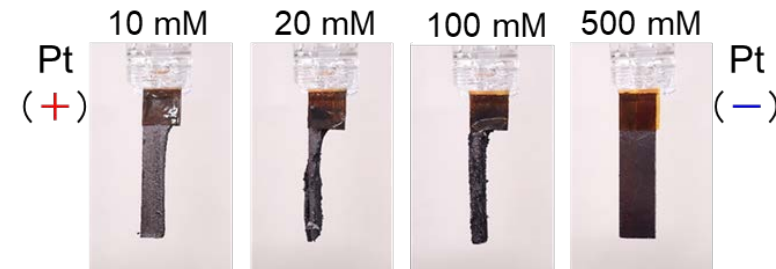
電極間に試料の可動範囲を
制限すると剥離効率が向上する

形状, サイズにかかわらず処理できる

ワイヤレス電解でのグラファイトの剥離は
直接導通を取る必要がないことが最大の利点である

ワイヤレス電解におけるグラファイトの剥離挙動

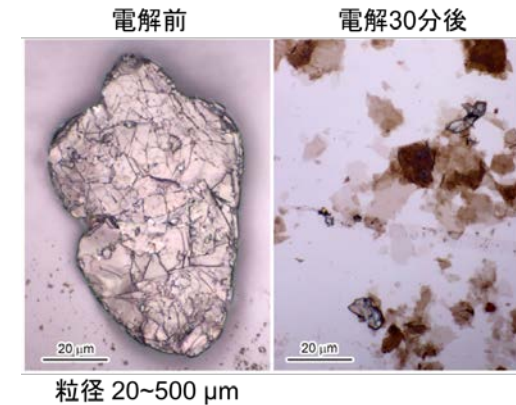
- ◆ 直接電解と同様, アノード側から剥離した
- ◆ 剥離割合は硫酸濃度に依存した



粒子および粉末へのワイヤレス電解の適用

- ◆ 20 mM硫酸において電解30分で剥離が完了した
⇒ グラファイトの出発形状にかかわらず,
試料の酸化と剥離が進行した

安価な天然黒鉛粉末に適用できる可能性がある



ワイヤレス電解剥離は
量産可能なプロセスに進化すると期待される

実用化に向けた技術的課題

新技術説明会
New Technology Presentation Meetings

<化学的剥離法>

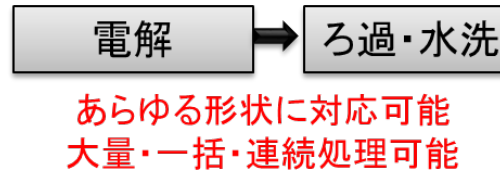


<電解法>



電解法は化学的剥離法よりも大量生産に適しているが、高価なグラファイトを用いる必要がある

<ワイヤレスプロセス>



本研究の提案

ワイヤレス処理により、電解法のデメリットを克服

化学的剥離法(大量の濃硫酸, 酸化剤, 純水が必要)

安価な黒鉛粉末を使用できるが、多段階処理であるため低コスト化が困難
この方法で作製された酸化グラフェンの価格: 数万円~数百万円/g

電解法(直接通電)

成形されたグラファイト (数万円/kg)を使用する必要がある

本研究(ワイヤレス)

安価な黒鉛粉末(数百円/kg)を使用できる

実用化に向けた技術的課題

現時点での技術的課題: 消費電力が高い, 処理量が少ない

	出発物質	消費電力	処理量
直接通電	数万円/kg	6.25 Wh	200 mg
ワイヤレス	数百円/kg	125 Wh	2 mg

1/100

20倍

1/100

これらを改善することが急務

消費電力, 処理量の改善に向けて(目標: 直接通電と同等)

電極間距離, 電解液濃度, 電圧, 電流, 電解時間, 電解液量,
中央に保持する試料量の最適化

現時点での処理コスト(主に電気代)

約2000円/g 消費電力, 処理量を改善できれば,
数円/gを実現可能

発明の名称 : グラフェンの製造方法及び
グラフェン製造装置

出願番号 : 特願2018-218478

公開番号 : W02020105646

出願人 : 学校法人工学院大学
国立大学法人岡山大学

発明者 : 橋本英樹, 阿相英孝, 仁科勇太

お問い合わせ先

新技術説明会
New Technology Presentation Meetings

工学院大学 学長事業推進本部
研究推進室 産学連携担当

E-mail:

sangaku@sc.kogakuin.ac.jp

TEL : 03-3340-0829

FAX : 03-3342-5304