



令和元年 12 月 10 日

報道機関 各位

東北大学多元物質科学研究所

グラフェンの新しい合成法 ～亜臨界水熱電解によるグラフェンと水素の同時生成～

【発表のポイント】

- 電気分解によるグラフェン^{*1}合成に世界で初めて成功
- 亜臨界水^{*2}中で酢酸を電気分解すると陰極表面にグラフェンが成長
- グラフェンと水素の同時生成
- 太陽電池電力で、バイオマス等から、付加価値の高いグラフェンと水素を同時に製造するグリーン化学プロセスの創出が期待

【概要】

東北大学多元物質科学研究所 筈居高明 准教授、本間格 教授、東北大学学際科学フロンティア研究所 中安祐太 助教らは、亜臨界水反応場を適用することで、電気分解によるグラフェン合成に世界で初めて成功しました。

グラフェンは、近年、透明導電膜、エレクトロニクス部材、電池電極向けの導電助剤など様々な分野で実用化研究が進められています。しかし、炭素原子を含む原料を分解し、炭素原子を組み上げてグラフェンを合成するボトムアップ合成法は、CVD法 (Chemical Vapor Deposition, 化学的気相合成法)、SiC (シリコンカーバイド)分解法に限定されていました。今回、電気分解法によりグラフェンが合成できるプロセスが発見されたことで、グラフェン合成に新たな選択肢が加わることになります。

さらにこの手法では、様々な有機物からグラフェン合成が可能です。また、グラフェンの形成と同時に水素が生成することから、“太陽電池や風力発電等の再生可能電力を利用して、バイオマス資源や天然ガスなどから、クリーンエネルギーである水素と高機能性カーボンであるグラフェンを同時製造する、経済性の高いグリーン化学プロセス”の創出に繋がることが期待されます。

本研究成果は主に、日本学術振興会 科学研究費補助金 基盤研究 A「炭素循環コプロダクション型水素製造システムの研究」により得られました。11月18日付で、Elsevier社の国際誌「Carbon」オンライン版に掲載されました(DOI: 10.1016/j.carbon.2019.11.052)。

【詳細な説明】

グラフェンは、近年、透明導電膜、エレクトロニクス部材、電池電極向けの導電助剤など様々な分野で実用化研究が進められています。しかし、炭素原子を含む原料を分解し、炭素原子を組み上げてグラフェンを合成する「ボトムアップ合成法」は、CVD法 (Chemical Vapor Deposition, 化学的気相合成法)、SiC (シリコンカーバイド)分解法に限定されていました。

グラフェン合成過程において、活性化障壁を超えて反応を促進するために、熱化学反応のみを利用するCVD法やSiC分解法では、通常、高温の熱エネルギーが必要です。電気化学反応が重畳される水熱電解法では、熱エネルギーに加えて電気エネルギーも併せて利用できるため、本質的に散逸ロスの大い熱エネルギー消費を抑えることが出来ます。既報の研究例では電気分解により、アモルファスカーボンなどの結晶性の低い炭素材料が合成できることは知られていましたが、炭素の結晶性ナノシートであるグラフェンの合成は報告されていませんでした。

アモルファスカーボンの堆積を抑えつつ、目的の結晶性ナノカーボンを比較的低温で成長させるために、本研究グループは、亜臨界水を溶媒に用いた電解合成法に着目しました。その結果、常温常圧水中ではアモルファスカーボンしか堆積しなかったのに対し、300°C程度の亜臨界水中で酢酸を電気分解することにより、白金陰極表面にグラフェンが合成できることを世界で始めて見出しました(図1)。今回、電気分解(水熱電解)法によりグラフェンが合成できる手法が発見されたことで、グラフェン合成に新たな選択肢が加わることになります。

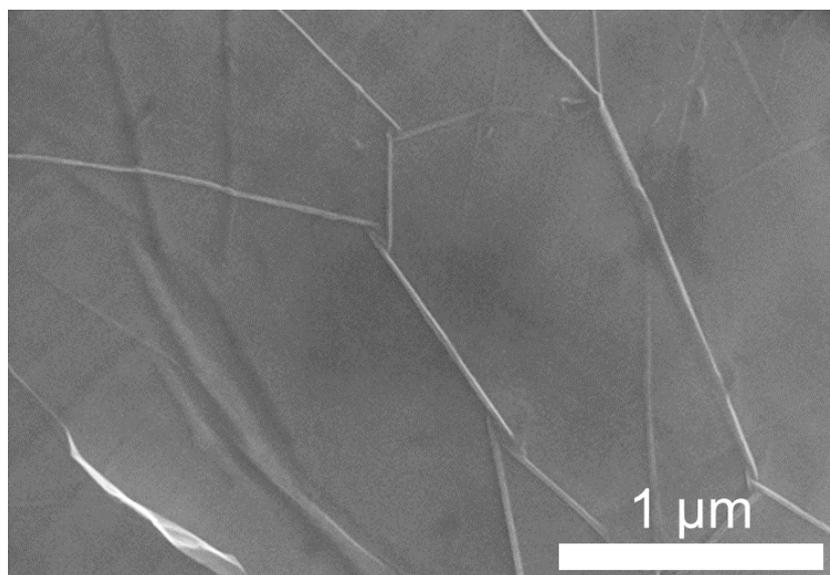


図1 白金陰極を覆う水熱電解法により合成されたグラフェンのSEM(走査型電子顕微鏡)像(グラフェンと白金の熱膨張係数の差に由来する「しわ(wrinkle)」が見える)

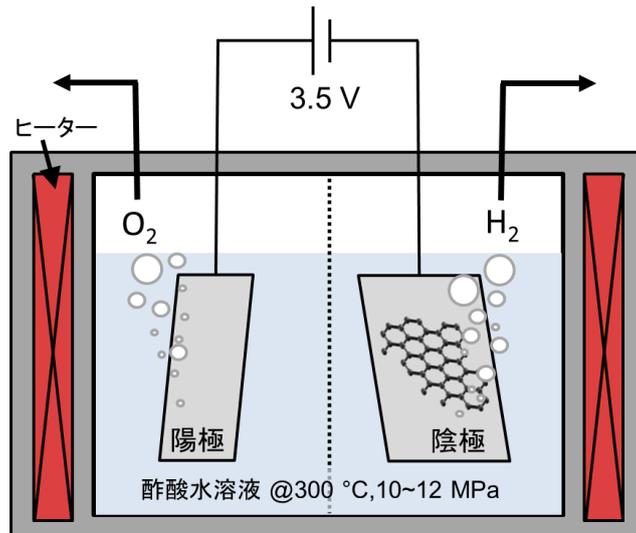


図 2 水熱電解装置の概略図

図 2 に使用した装置の概略図を示します。電極導入端子付き圧力容器、直流電源で主に構成されています。酢酸水溶液を封入し、昇温 (300°C)、昇圧 (10-12 MPa) した容器中の電極間に 3.5 V の電圧を印加することで、白金陰極表面にグラフェンを堆積させることが出来ます。更に本研究グループは、この水熱電解法によるグラフェンの合成メカニズムについて解析し、酢酸以外にも蟻酸、エタノール、メタノールからも同様のグラフェン合成が出来ることを明らかにしています (図 3)。

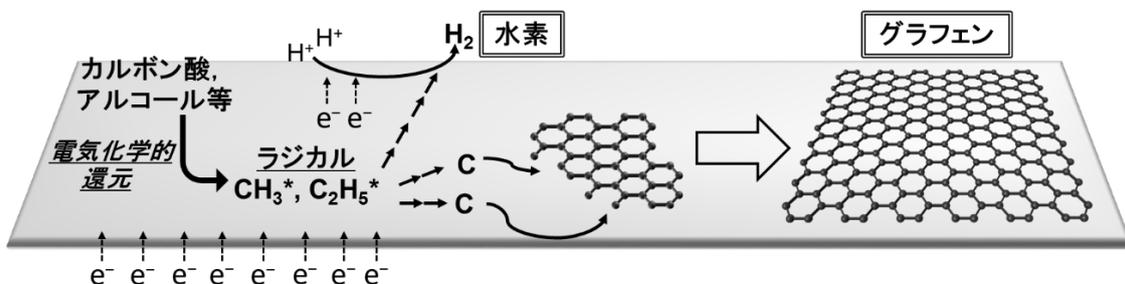


図 3 水熱条件下での陰極表面におけるグラフェン合成

グラフェンの成長中、陰極表面では、酢酸や溶媒の水の還元により水素が生じます。このことは、本プロセスが、有機物中の炭素を高付加価値なナノカーボンの形態で固定化しつつ、水素を取り出す、グラフェン-水素のコプロダクションプロセスとして成立することを示唆しています。将来的に、太陽電池や風力発電等の再生可能電力を利用して、バイオマス資源や天然ガスなどから、クリーンエネルギーである水素と高機能性カーボンであるグラフェンを同時製造できれば、二酸化炭素の固定化や水素エネルギーの低コスト化につながり、サーキュラーエコノミー実現と SDGs 達成に大きく貢献することが期待されます。

【論文情報】

タイトル : Bottom-up synthesis of graphene via hydrothermal cathodic reduction

著者 : Takaaki Tomai, Yuta Nakayasu, Yusuke Okamura, Shunichi Ishiguro, Naoki Tamura, Shusuke Katahira, Itaru Honma

掲載誌 : Carbon

DOI: 10.1016/j.carbon.2019.11.052

【用語説明】

注 1) グラフェン

グラファイト（黒鉛）結晶の単層分。炭素原子が蜂の巣状に 6 角形ネットワークを組んで 2 次元シートを形成している。高い電気伝導性、熱伝導性、機械的強度を有する。単原子層（単層）グラフェンが数層重なった多層のものもグラフェンと呼ぶ。

注 2) 亜臨界水

臨界点（水の場合は 374℃、22MPa）以上の温度、圧力条件にある物質は、液体とも気体とも区別できない超臨界流体と呼ばれる状態となる。臨界点よりもやや低い温度、圧力条件にある液体状態は、亜臨界流体（水の場合は亜臨界水）と呼ばれる。300℃の亜臨界水では、常温常圧の水と比較し、2 桁以上も高いイオン積を持つことから、電気化学反応を有意に促進することが出来る。

【問い合わせ先】

（研究に関すること）

東北大学多元物質科学研究所

担当: 筈居 高明 准教授

電話: 022-217-6322

E-mail: takaaki.tomai.e6@tohoku.ac.jp

東北大学多元物質科学研究所

担当: 本間 格 教授

電話: 022-217-5815

E-mail: itaru.honma.e8@tohoku.ac.jp

（報道に関すること）

東北大学多元物質科学研究所

広報情報室

電話: 022-217-5866

E-mail: press.tagen@grp.tohoku.ac.jp