

## 電気化学分析におけるカーボン電極材料

カーボン材料には、グラファイト、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェン、ダイヤモンドなど、実に多くの同素体が存在し、それらの構造に依存した多彩な性質を有する。本稿では、各種カーボン電極材料を幅広く取り上げて、どのような分野での利用に関心もたれているか、特に電気化学分析分野におけるカーボン電極の利用状況について概観した。

かとう だい  
加藤 大

### 1 はじめに

カーボン材料は、きわめて軽量な材料でありながら、実に多様な同素体（グラファイト、フラーレン、カーボンナノチューブ（CNT）、グラフェン、ダイヤモンド、ダイヤモンドライクカーボン（DLC）など）が存在する。また、それらの構造の違いに依存して電氣的・熱的特性にも多様性が生じるため、様々な分野から高い関心を集めてきた<sup>1)~3)</sup>。とりわけカーボン材料を電極部材として利用する研究開発は年々増加してきている。本稿では、さまざまなカーボン材料がどのような分野で研究さ

れている傾向にあるのか、中でも特に、電気化学分析の分野ではどのような傾向があるかを、近年の研究を参考に概観した。

### 2 カーボン電極材料の種類

カーボン材料の電極利用は実に古く、黒鉛、グラファイト、あるいはグラッシーカーボン（GC）などの名称で優れた電極材料として利用されてきた。ここで、結合の観点でカーボン材料を整理すると、 $sp^2$  結合からなるカーボン材料と  $sp^3$  結合からなるカーボン材料に大別できる。前者では、図 1 (a) に示したように、2次元物

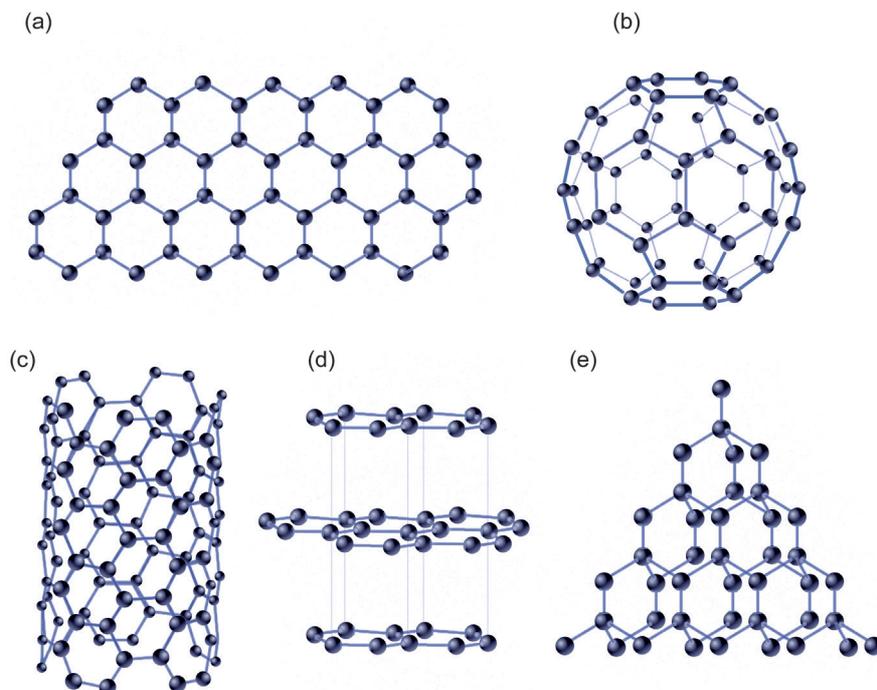


図 1 カーボン電極材料の分類

(a) グラフェン、(b) フラーレン、(c) CNT、(d) グラファイト、(e) ダイヤモンド。

質であるグラフェンが  $sp^2$  結合カーボン材料の基本的な構造となる。グラフェンシートを丸めるとフラーレン (0次元構造) (図1 (b)) を形成する。グラフェンシートを円筒状に巻き取るとCNT (1次元構造) が形成され (図1 (c)), 巻き方の違いで単層CNT (SWCNT) や多層CNT (MWCNT) など多くの種類が存在する。グラフェンが多層化されるとグラファイト (3次元構造) と呼ばれる (図1 (d))。一方,  $sp^3$  結合のカーボン材料はダイヤモンド (図1 (e)) であり, ダイヤモンドの結晶状態やサイズによって, ナノダイヤモンド, マイクロダイヤモンドが存在する。結晶サイズの違いは, その結晶粒界に存在する  $sp^2$  カarbonの量が異なってくるため, 電極特性も変化する。また, 関連して  $sp^3$  結合と  $sp^2$  結合が混在したハイブリッドカーボン材料として, DLC あるいは, アモルファスカーボン類がある。  $sp^3$  結合と  $sp^2$  結合が混在したハイブリッドカーボン材料を電極として使用する場合, 混在する水素の成分比によって導電性が低く電極として機能しない材料もあるが, 水素除去や水素成分の少ない状況で作製された材料は電極として活用できる。その電極特性は,  $sp^2$  結合に由来する導電性に加え,  $sp^3$  結合由来の化学的安定性すなわち広い電位窓という性質を合わせ持った電極材料となる。

このように様々な優れた特性を活用することで, これまでにない性能を発揮することが期待されるカーボン電極材料であるが, そのためには安定供給に向けた合成法 (あるいは精製法) の確立は必須の開発技術である。各カーボン材料の合成技術としては, 様々な方法が提案され, 化学気相成長 (CVD) 法, アーク法, スパッタ法などが報告されている。MWCNTの大量合成には以前からCVD法が採用されており, 国内でも年間数100トンの生産が行われている。一方で, SWCNTは当初, 大量合成が困難であったものの, 現在までに高圧一酸化炭素 (HiPco) 法 (1999年)<sup>4)</sup>, CoMoCAT<sup>®</sup> 法 (2000年)<sup>5)</sup> などの合成法が確立され, それぞれの手法で生産されたSWCNT試料が市販されている。さらに国内技術であるスーパーグロース (SG) 法 (2004年)<sup>6)</sup>, 流動気相成長法 (eDIPS法)<sup>7)</sup> など優れた技術も開発され, 現在ではSWCNTの高品質生産法が確立されてきた。グラフェンについては, SiC表面分解法による合成, グラファイトの液相分散, CVD法による大量合成方法などが報告されている。

### 3 カーボン電極材料の研究開発動向

図2にカーボン電極材料として発表された学術論文の報告数の経年推移を示す。本稿では, カーボン電極材料として報告数の多かったグラフェン, CNT, ダイヤモンド, スクリーン印刷カーボンを対象にした。CNTでは, 飯島澄男博士のMWCNTの最初の報告が1991年<sup>2)</sup>, SWCNTが1993年<sup>8)</sup>で, その後2000年頃から

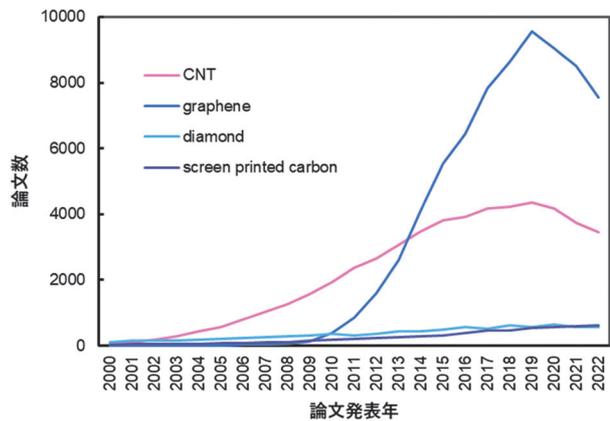


図2 各カーボン電極材料として発表された学術論文数の経年推移

Web of Scienceにて2000~2022年の期間の論文数を示した

報告数が増加しはじめている。これは, 先述のとおり, 各種CNT試料が販売, 入手できるようになってきたことを反映しているように見受けられる。その後, 徐々に報告数が増加し, 2017年以降は年間4000報の報告がなされている。一方, グラフェン<sup>3)</sup>については, 2010年にGeimとNovoselovがグラフェン材料でノーベル物理学賞を受賞して以来, グラフェンの電極利用が急激に増加している。2010年には400報であったものが, こちらも各種合成法の普及と販売を反映し, その後, CNTの報告数よりも加速的に増加し, 2019~2020年には9000報を超えている。ダイヤモンドとスクリーン印刷カーボン電極に関しては, 上述の二種類のナノカーボン材料に比べると少ないものの, ともに報告数は増加傾向にあり, 最近では年間500報ほどの報告が見られる。

次に, 上述のカーボン材料がどのような分野での電極として利用される傾向があるのかを調査した。その際に, およそ10年前 (2011~2012年の間に報告された論文) と最近 (2021~2022年の間に報告された論文) での利用分野の状況を比較した。図3にカーボン材料ごとの報告数の多い上位7分野の変化を示した。グラフェンでは, 利用上位2分野は変動していなく, 10年前も現在も1位は“supercapacitor”が全体の報告数の40~50%とおおよそ半分近くを占めている。2位の“glucose oxidase”は血糖センサだけでなく, glucose oxidaseを利用した酵素センサとしての利用が大多数を占めている。これに続き, “aptamer”を用いた電気化学センサ, “fuel cells” (酸素還元反応), “solar cells” (色素増感型など), “Li based batteries” (Liイオン電池, Li-S電池) の部材としての利用報告が続く。この10年で大きく報告数が増えているのは, “stretchable electronics”である。これは, グラフェンの持つ薄膜特性を維持したウェアラブルセンサとしての報告が増加していることを示している。

CNTにおいてもグラフェン同様に上位2分野は10

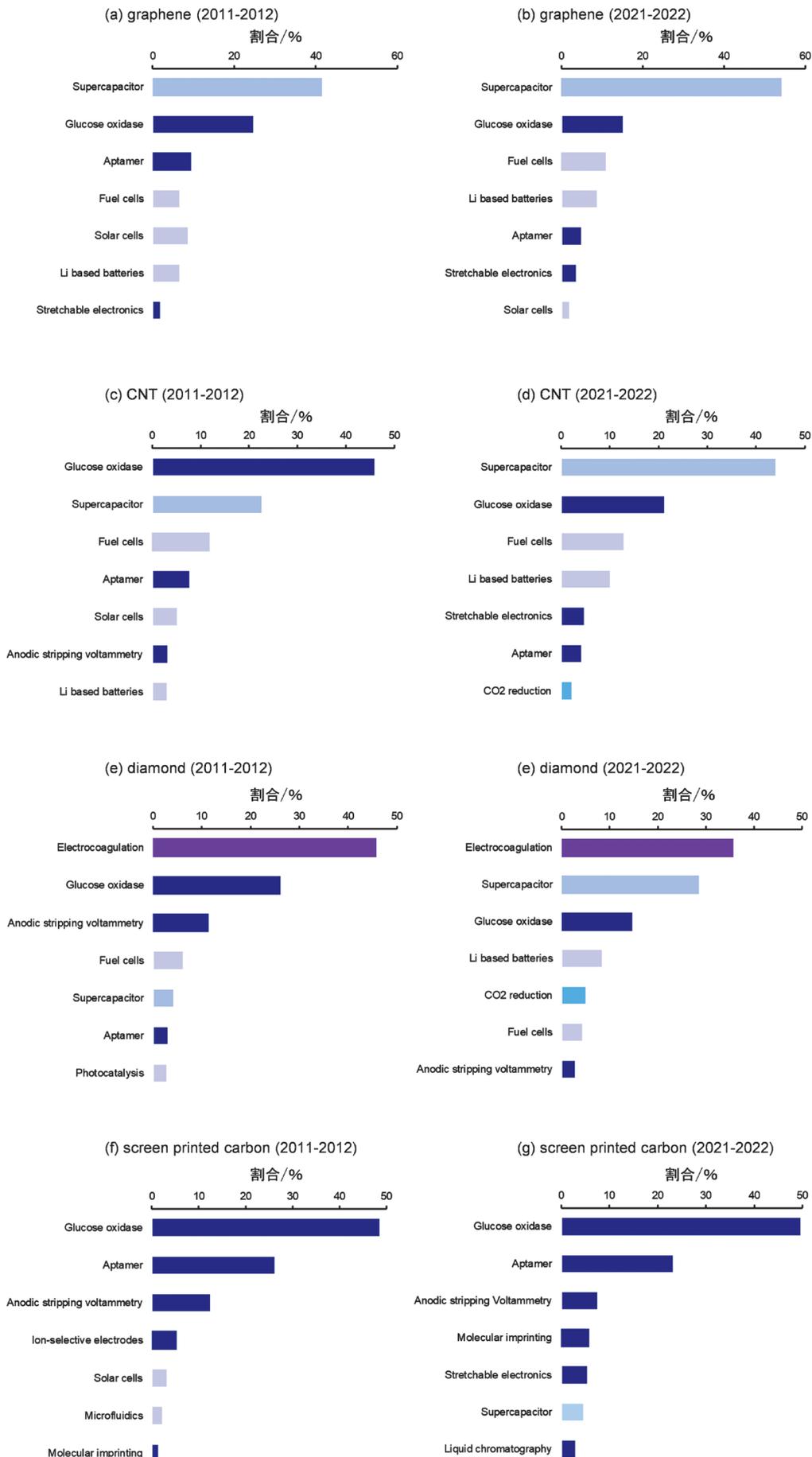


図3 各カーボン材料が電極として研究されている分野の傾向

2011~2012年の間に報告された論文と2021~2022年の間に報告された論文において利用分野を比較し、報告数の多い上位7分野に絞ってグラフ化している。(a,b) グラフェン、(c,d) CNT、(e,f) ダイヤモンド、(g,h) スクリーン印刷カーボン。

年前も現在も“supercapacitor”と“glucose oxidase”であり、両分野で全体の60%近くを占める。ただし、CNTでは両者の順位が入れ替わっている。グラフェンやCNTはフレーク状、あるいは繊維状のかさ高い構造で比表面積が大きく、なおかつ優れた電気伝導性からスーパーキャパシタとしての利用傾向が強いことがわかる。また、Li系電池としての利用もこの10年で大きく増加している。実際に、CNTの世界市場は2020年で数1000トンであり、2025年には10000トンを超えることが予測されている<sup>9)</sup>。これらの要因としては、CNTの低価格化が進んだことに加え、リチウムイオン電池の部材としての需要が大きく拡大したことが挙げられる。特に、電気自動車やプラグインハイブリッド車の生産台数の伸びが大きい中国で大きな市場を形成していると推測される。

ダイヤモンドについては、上述の二種類のナノカーボンと傾向が大きく異なっている。上位は、10年前も現在も“electrocoagulation”が全体の35~45%を占める。この結果は、ダイヤモンド電極が水処理を行う電極部材としての利用が多いことを示しており、ダイヤモンド構造が有するsp<sup>3</sup>カーボン結合に由来する電極安定性や表面汚染が低い特長を反映しているものと考察される。その他の特長としては、“anodic stripping voltammetry”すなわち、重金属イオンのASV測定が散見される。ASV測定では、重金属イオンを還元堆積させるのに広い電位窓を有するダイヤモンド電極が好適であることが理由として挙げられる。近年では有機電解合成、なかでも

“CO<sub>2</sub> reduction” (CO<sub>2</sub>電解還元)に関する報告が増えている。国内でも栄長教授らのグループにより、ダイヤモンド電極を用いたCO<sub>2</sub>還元の報告がなされている<sup>10)</sup>。

最後に、スクリーン印刷カーボン電極での推移を調べてみた。こちらは、印刷電極であることからディスプレイな利用が多いため、大多数が電気化学センサであり、電池部材としての報告は少ない。特に最近では各種ナノカーボンからなるスクリーン印刷インクも高い分散性を有する高性能なものが登場してきているため、スクリーン印刷で作製したカーボン電極材料の報告が増えてきたと思われる。上位7件には入らなかったが、スクリーン印刷カーボンでは、コロナウィルスを電気化学検出するセンサも14件報告があった。

#### 4 電気化学分析のためのカーボン電極材料

前述のとおり、各カーボン材料ではそれぞれが有する特徴を活かした利用方法が認められるが、これらすべてに共通した項目として研究開発が進められているのが、電気化学分析とってよいであろう。実際に図3で示した通り、電気化学分析への利用報告数は年々増加傾向にある。電気化学検出法は、分子の酸化還元反応の際に流れる電流や電極界面の電位を測定する方法である。使用する電気回路は極めて簡便安価なため、例えばpH計など、簡便安価なセンサや分析機器に用いられている。また、一般的に光学法、質量分析法に比べると、装置サイズが比較的コンパクトに構築可能であることも大きな特長である。電気化学分析で最も大きな市場は、いうま

表1 電気化学分析におけるカーボン材料電極（とくに薄膜）の比較

材料	構造	製作工程	電極特性				応用	コスト	量産性	課題
			電気窓 (測定範囲)	検出 限界	電極 活性	ノイズ レベル				
貴金属 (Au, Pt, Pd など)										
		真空蒸着・スパッタ (低温 100℃以下)	△	△	◎	△	・血糖センサ ・バイオセンサ	△	◎	希少金属
グラフェン										
	sp <sup>2</sup> フレーク状 or 薄膜状	SiC 熱分解 CVD	○	△	○ 面・構造状態 による	△	・ウェアラブル	△	△	欠陥
CNT										
	sp <sup>2</sup> 繊維状	HiPco CoMoCAT® SG cDIPS	○	△	◎ 構造・分散状 態による	×	・ウェアラブル (CNT/ゴム複合 材料)	△	△	分散 分離 安全性
ダイヤモンド薄膜										
	sp <sup>2</sup> 厚膜状	熱・プラズマ CVD (高温 4~700℃)	◎		△	◎	・水浄化 ・環境計測	○	○	加工
印刷カーボン										
		スクリーン印刷 インクジェット	△	△ インクによる	△ インクによる	△	・血糖センサ ・バイオセンサ	◎	○	均一性 電極活性

でもなく家庭で用いる血糖センサであり、2021年の血糖値モニタリングの世界市場は、139.5億米ドルである。そのほかにも、DNAチップなど、バイオチップにも簡便安価な電気化学法を使うことが考えられており、一部は既に実用化されている。一方で、電気化学検出法の欠点としては、①直接電極反応する対象物質分子が少ない、②極微量物質の信号が実際にはノイズ電流に妨害され必要な検出限界が得られない、③電極界面での電子の授受という原理から、対象物質（特に生体分子）が電極表面に強く吸着し場合は感度が著しく低下する、といった点が挙げられ、それが多くの医療検査や生体計測への展開を妨げているのが現状である。

電気化学分析等に利用されている電極部材について、表1で比較する。特に、電気化学分析でよく用いられる薄膜電極についてまとめているが、このほかにも貴金属、GCなどのバルク電極が用いられてきている。表1に示したように、蒸着（あるいはスパッタ）による貴金属電極、印刷カーボン電極は、血糖センサやバイオセンサ電極として使用されているが、前者には原価の高い希少元素を使用しており、その代替材料としてカーボン電極の開発が盛んである。一方、後者の印刷カーボン電極では、性能のバラツキや含有されるインク成分に由来する低い電極活性（低電子移動速度、低感度、高いノイズレベル）を示すことが多いなどの課題がある。一方、その他のカーボン薄膜は、電極部材として性能面で優位性が期待され、近年盛んに研究されている。CNTやグラフェンは、繊維状かフレーク状の構造であり、電極上に修飾するとナノカーボン電極として使用できる。比表面積が大きいため、電極活性は見掛け上大きい。しかしながら、分析用電極としては、面積に比例してバックグラウンドノイズ電流も大きくなり、 $S/N$ 比が低下するため、低い検出限界（高感度分析）を達成することが多い。このバックグラウンドノイズが大きくなる特徴は、これらのカーボン材料がスーパーキャパシタや電池部材への活用で功を奏していることと一致している。

これらの材料の課題として、グラフェンでは本来期待されている電子移動度の速さ（理論上は、シリコンの約100倍）という性能が、実際には十分に得られていない。電気化学分析への利用でもグラフェン単体膜で目を見張る性能はそれほど出ること多くなく、最近ではグラフェンに金属ナノ粒子などを混ぜる複合材料としての開発も盛んである。この材料複合化が優位に働くことも多くある。CNTでは、固体状態ではファンデルワールス力などにより束（バンドル）の構造体を形成するため、汎用的な溶媒への分散が極めて困難である。本来有するCNTの特性を保持したまま分散性を高めることはCNTの課題の一つであるが、最近CNTを混ぜ込んだゴム材料による生体信号を取得する電極パッドが開発されている<sup>11)</sup>。また、CNTの分散性を改善することで、

上質なCNTインクも開発されており、CNTインクでRFIDタグを印刷する技術も開発されている<sup>12)</sup>。

一方、ダイヤモンド薄膜は、ホウ素等をドーブすると高い導電性が得られるため、電極として使用されている。電位窓の広さと表面汚染の低さから、液体クロマトグラフィー用電極や、水質浄化、生体内電極などの繰返し測定を要求される分野への展開、実用化が進んでいる。400℃以上の高温で形成するため、スパッタ法のように常温に近い工程に比べ、コストが多少かかり、かつバイオセンサで多用される非耐熱性のプラスチック基板には形成が難しい面を有する。また、成膜された表面はダイヤモンド結合からなるため非常に硬く、加工には特殊な切断方法が必要である。最近では、ダイヤモンドインクが開発されており、印刷形状のダイヤモンド電極も開発されている<sup>14)</sup>。

## 5 おわりに

本稿では、各種カーボン電極材料を取り上げて、どのような用途に利用されているかを概観した。前述の血糖センサの様な汎用安価の用途では、印刷カーボン電極の性能のバラツキや低い電極活性といった課題のため、白金やパラジウムなど、貴金属薄膜を樹脂基板へ形成して使用している製品が多い。これらの貴金属は希少で高価（例えば、Auは9500円/g、Ptは5200円/g、Pdは7500円/g、2023年4月25日時点）であるものの、成膜スピードが優れていることに加え、電極性能のバラツキが低い特長を有する。すなわち、貴金属電極は原価が極めて高価であっても製品として量産可能で安定供給できるということであり、逆にカーボン電極材料が実現しなければならない課題ともいえる。血糖センサでは、現在はそのユーザーの多くが先進国であるが、生活習慣病の急速な増加が予想される新興国や途上国への展開には、性能を保持したままでの低価格化が必要である。事実、中国、インドの糖尿病患者数は、2021年でそれぞれ1億4090万人、7420万人と日本のおよそ1100万人と比較しても遥かに大きな市場が潜在していることがわかっている<sup>13)</sup>。以上の背景から、検出用の電極部材として、現状で将来枯渇が予想される希少・高価な貴金属の代わりに、カーボン系材料を使用しつつ、上記の欠点を克服した高性能なカーボン電極材料を開発することで、省資源化、低コスト化、新規産業開拓などの実現に近づくため、社会や産業への波及効果大きい。もちろんその実現には、これらのカーボン材料を安価な部材として供給できる技術や体制の確立も必要である。資源に乏しい我が国ではカーボン材料研究は古くから活発に行われている。電気化学分析におけるカーボン電極材料の研究開発が今後より一層発展していくことを期待している。

## 文 献

- 1) R. L. McCreery : *Chem. Rev.*, **108**, 2646 (2008).
- 2) S. Iijima : *Nature*, **354**, 56 (1991).
- 3) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov : *Science*, **306**, 666 (2004).
- 4) P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley : *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 91 (1999).
- 5) B. Kitiyanan, W. E. Alvarez, J. H. Harwell, D. E. Resasco : *Chem. Phys. Lett.*, **317**, 497 (2000).
- 6) K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima : *Science*, **306**, 1362 (2004).
- 7) T. Saito, S. Ohshima, T. Okazaki, S. Ohmori, M. Yumura, S. Iijima : *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 6153 (2008).
- 8) S. Iijima, T. Ichihashi : *Nature*, **363**, 603 (1993).
- 9) 矢野経済研究所：“カーボンナノチューブ市場の現状と将来展望”，(2021)
- 10) K. Nakata, T. Ozaki, C. Terashima, A. Fujishima, Y. Einaga : *Angew. Chem. Int. Edit.*, **53**, 871 (2014).
- 11) 産業技術総合研究所プレスリリース (2021年5月17日)：“丈夫で柔軟なCNTシリコーンゴム複合材料を開発”，  
([https://www.aist.go.jp/aist\\_j/new\\_research/2021/nr20210517/nr20210517.html](https://www.aist.go.jp/aist_j/new_research/2021/nr20210517/nr20210517.html)) (2023年4月28日確認).
- 12) 東レ株式会社プレスリリース (2021年1月17日)：“完全塗布法によりフィルム上に半導体回路を実現—RFID、センサーの無線動作を実証—”，  
(<https://www.toray.co.jp/news/details/20220114170445.html>) (2023年4月28日確認).
- 13) 世界糖尿病連合：“IDF diabetes Atlas” (第10版)，(2021).
- 14) T. Matsunaga, T. Kondo, I. Shitanda, Y. Hoshi, M. Itagaki, T. Tojo, M. Yuasa : *Carbon*, **173**, 395 (2021).



加藤 大 (かとう だい, Dai KATO)  
産業技術総合研究所健康医工学研究部門  
(〒305-8566 茨城県つくば市東1-1-1).  
熊本大学 博士 (工学). 《現在の研究テーマ》電気化学分析のためのナノカーボン電極材料の開発. 《趣味》キャンプ.  
E-mail : dai.kato@aist.go.jp

日本分析化学会の機関月刊誌『ぶんせき』の再録集 vol. 2 が出版されました！ 初学者必見！ 正しく分析するための241 ページです。

本書は書籍化の第二弾として、「入門講座」から分析試料の取り扱いや前処理に関する記事、合計 36 本を再録しました。『ぶんせき』では、分析化学の初学者から専門家まで幅広い会員に向けて、多くの有用な情報を提供し続けています。これまで掲載された記事には、分析化学諸分野の入門的な概説や分析操作の基礎といった、いつの時代でも必要となる手ほどきや現役の研究者・技術者の実体験など、分析のノウハウが詰まっています。

本書は下記の二章だてとなっています。

### (1 章 分析における試料前処理の基礎知識)

- |                                  |                                   |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| 1. 土壌中重金属分析のための前処理法              | 11. 大気中揮発性有機化合物分析のための前処理          |
| 2. 岩石試料の分析のための前処理法               | 12. 放射性核種分析のための前処理法               |
| 3. プラスチック試料の分析のための前処理法           | 13. 脂質分析のための前処理法                  |
| 4. 金属試料分析のための前処理                 | 14. 糖鎖分析のための試料前処理                 |
| 5. 分析試料としての水産生物の特徴と取り扱い          | 15. イムノアッセイのための前処理法               |
| 6. 食品分析のための前処理法                  | 16. 加速器質量分析における超高感度核種分析のための試料前処理法 |
| 7. Dried blood spot 法による血液試料の前処理 | 17. 生元素安定同位体比分析のための試料前処理法         |
| 8. 生体試料のための前処理法 (液-液抽出)          | 18. セラミックス試料分析のための前処理法            |
| 9. 生体試料のための前処理法 (固相抽出)           |                                   |
| 10. 環境水試料の分析のための前処理法             |                                   |

### (2 章 分析試料の正しい取り扱いかた)

- |                           |                    |
|---------------------------|--------------------|
| 1. 生体 (血液)                | 10. 岩石             |
| 2. 生体 (毛髪)                | 11. 食品 (農産物の残留農薬)  |
| 3. 金属 (非鉄金属)              | 12. ガラス            |
| 4. 金属 (鉄鋼)                | 13. 環境 (陸水)        |
| 5. 食品 (酒類)                | 14. 温泉付随ガス         |
| 6. 医薬品 (原薬・中間体・原料)        | 15. 透過電子顕微鏡観察の試料調整 |
| 7. 海水 (微量金属)              | 16. 環境 (ダイオキシン類)   |
| 8. 考古資料                   | 17. 高分子材料          |
| 9. 海底下の試料 (地球深部の堆積物および岩石) | 18. 沈降粒子           |

なお、『ぶんせき』掲載時から数年が経過しているため、記事の中には執筆者の所属も含め、部分的に現在の状況とは異なる内容を含むものがあるかもしれません。本書では、各記事の『ぶんせき』掲載年を明記することで、再録にともなう本文改稿を割愛しました。これらの点については、執筆者および読者の方々にご了承いただきたく、お願い申し上げます。

本シリーズが化学分析の虎の巻として多くの方に活用されることを願ってやみません。