

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 7 日現在

機関番号：33108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560820

研究課題名(和文) グラフェン類の表面改質とナノハイブリッド化による高感度分子センシング材料の合成

研究課題名(英文) Preparation of inorganic/organic nanohybrid sensing materials by use of polymer-grafted nanocarbon materials

研究代表者

藤木 一浩 (FUJIKI, Kazuhiro)

新潟工科大学・工学部・教授

研究者番号：60251865

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)：環境中に存在する揮発性有機化学物質や内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)を、安価に且つ迅速に検出する手法の開発を目的として、グラフェンやカーボンナノチューブ等の炭素ナノ材料を用いて、発泡スチロール(ポリスチレン)及びPETボトル(ポリエチレンテレフタレート)の廃プラスチック材料との存在下で、ゾル-ゲル反応を行うことにより、これらのナノ材料やポリマーが均一に分散した柔軟性を有する導電性無機/有機複合膜を合成する反応について検討した。得られたナノ複合膜は、揮発性有機化学物質等に対して特異的選択的に応答・検出する分子認識センサーとしての機能を有することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We investigated the sol-gel reaction in the presence of recycled polymers and polymer-grafted inorganic nanocarbon materials, such as graphene, carbon nanotube and carbon black, to obtain a silica gel / inorganic nanocarbon materials / recycled polymer chains nanohybrid material in which the nanocarbon materials and polymer chains were dispersed uniformly. The resulting nanohybrid materials possess conductivity and pliability, and selectively adsorbed good solvents for the polymer chains to give molecular sensing materials for the various chemical vapors.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、複合材料・物性

キーワード：カーボンナノチューブ グラフェン ナノ材料 表面グラフト ゾル-ゲル反応 無機/有機複合材料
分子センシング

1. 研究開始当初の背景

化学物質の内分泌攪乱作用や、シックハウス症候群に代表される揮発性有機化学物質 (VOC) の人体に対する影響が報告されてから、これらが生態系に及ぼす影響について様々な角度から研究がなされて来ている。このような状況下で、環境中に存在する内分泌攪乱化学物質や VOC を、安価に且つ迅速に検出する手法の開発が望まれている。

ところで、我々は既に、超微粒子シリカ、カーボンブラック (CB) 等の無機ナノ粒子表面に各種のポリマーを化学結合 (グラフト) する反応について検討しており、ポリマーを表面グラフトすると、ナノ粒子の凝集構造が崩壊して様々な媒体への分散性が著しく向上するとともに、グラフト鎖の持つ多彩な機能を粒子表面に付与できることを見出している。

一方ゾルーゲル法は、金属アルコキシドの加水分解とそれに続く重縮合により無機系ゲルを合成する反応であり、導電性、撥水性、強誘電性等、様々な機能を有する機能性無機薄膜の合成に利用されている。このようなゾルーゲル法によるゲル生成過程において、有機成分として耐熱性ポリマーや水溶性ポリマー等を共存させることにより、無機系ゲルの欠点である「脆さ」を改善した、ある程度の柔軟性を有する無機/有機複合ゲルの合成が可能であることが報告されている。

そこで本研究では、ポリマー成分に廃プラスチックを再利用し、これと表面に各種のポリマーをグラフトした無機ナノ粒子との共存下でゾルーゲル反応を行うことにより、ポリマーとナノ材料とがマトリックスゲル中にナノレベルのオーダーで均一に分散した、柔軟性のある導電性無機/有機ナノハイブリッド膜を合成する反応について検討することにした。

2. 研究の目的

本研究の目的は、まず第1に、無機ナノ粒子として新しい機能性材料として注目を集めているグラフェンやカーボンナノチューブ (CNT) 等の導電性炭素ナノ材料を用いて、発泡スチロール (ポリスチレン) 及び PET ボトル (ポリエチレンテレフタレート) の廃プラスチック材料との存在下で、ゾルーゲル反応を行うことにより、これらの炭素ナノ材料やポリマーがマトリックスゲル中に均一に分散した柔軟性を有する導電性無機/有機複合膜を合成することにある。

第2に、種々の液体分子や気体分子、特に内分泌攪乱化学物質 (いわゆる環境ホルモン) や VOC 等に対して特異的選択的に応答・検出する機能を有する複合膜、すなわち、分子認識センサーへの応用を試みることにある。

3. 研究の方法

本研究を遂行するにあたり、以下の3項目

を主要な課題として検討した。①「グラフェン類へのポリマーのグラフト化による表面改質」②「ゾルーゲル法による導電性無機/有機ナノ複合膜の合成」及び③「合成した炭素ナノ材料含有無機/有機ナノ複合膜の分子認識応答薄膜センサーへの応用」である。

(1) グラフェン類へのポリマーのグラフト化による表面改質

廃プラスチック材料として発泡ポリスチレン (食品トレイ) 及びポリエチレンテレフタレート (PET ボトル) を選択し、炭素ナノ材料としては、酸化グラフェン (GO)、CNT、CB を用いた。各種炭素ナノ材料のグラフェンシート表面に広がる π 電子系を損なうことなく効率よくポリマーをグラフトして、VOC や内分泌攪乱化学物質と親和性を有し、且つポリスチレン及びポリエチレンテレフタレート中に均一に分散するポリマーグラフト化炭素ナノ材料の合成について検討した。

まず、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) などのラジカル重合開始剤を用いて、ビニルフェロセンとスチレン、あるいはメタクリル酸メチルなどのビニルモノマーとのラジカル共重合を行い、フェロセン部位を有するコポリマーを合成した。

次いで、各種炭素ナノ材料の表面縮合芳香族環と、合成したコポリマー中のフェロセン部位との配位子交換反応を行うことにより、ナノ材料表面に対応するコポリマーをグラフトした。

(2) ゾルーゲル法による導電性無機/有機ナノ複合膜の合成

ゾルーゲル反応プロセスに添加する廃プラスチック由来のポリスチレン及びポリエチレンテレフタレートと親和性を有するマトリックスゲルを合成するために、ポリマーと π - π 相互作用や水素結合を形成すると期待できるフェニル基を置換基として有するケイ素アルコキシドを用いて、廃プラスチック由来のポリマー、及び (1) で得られたポリマーグラフト化炭素ナノ材料との共存下でゾルーゲル反応を行い、ポリマーと導電性炭素ナノ材料の2つの成分がマトリックスゲル中に均一に分散した無機/有機ナノ複合ゲルを合成し、フィルム状にキャストして薄膜化する方法・条件について検討した。

(3) 合成した炭素ナノ材料含有無機/有機ナノ複合膜の分子認識応答薄膜センサーへの応用

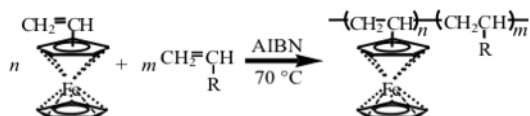
導電性無機/有機ナノ複合膜が気体分子あるいは液体分子を吸着すると、ナノ複合膜中に存在するポリマー及び炭素ナノ材料表面のグラフト鎖と、マトリックスゲルとの相互作用力が影響を受けると考えられるので、これに対応して導電性無機/有機ナノ複合

膜の電気抵抗値が変化することが予想される。従って、ナノ複合膜の電気抵抗値の挙動を追跡し、分子吸着量と電気抵抗値との関係を明らかにして、簡便で且つ精度・応答性良く種々の液体分子や気体分子の吸着量を検知する測定条件・方法の確立を目指した。

4. 研究成果

(1) グラフェン類へのポリマーのグラフト化による表面改質

ビニルフェロセンとスチレン、あるいはメタクリル酸メチルなどのビニルモノマーとのラジカル共重合を行い、配位子交換反応の起点となるフェロセン部位を有するコポリマーを合成する反応について検討した。



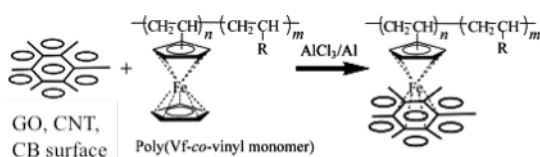
その結果、ラジカル重合開始剤として AIBN を用いて、70°C、重合時間 24~48 時間で、分子量 13,000~21,000 の各種コポリマーを合成できた。なお、コポリマー中のビニルフェロセンの含有量 (モル%) は、重合時のモノマー仕込み比 (モル%) にほぼ等しいことがわかった (表 1)。

Table 1 Molecular weight and composition of poly(Vf-co-vinyl monomer)

| Copolymer | Time | M_w | Vf in copolymer |
|-----------------|------|-------|-----------------|
| | h | | mol % |
| Poly(Vf-co-MMA) | 24 | 13000 | 9.3 |
| Poly(Vf-co-St) | 48 | 21000 | 6.3 |

Molar ratio in feed, Vf : vinyl monomer = 1 : 9; 70 °C.

次いで、このコポリマー中のフェロセン部位と炭素ナノ材料の表面縮合芳香族環との配位子交換反応を試みたところ、対応するコポリマーが炭素ナノ材料表面にグラフトすることがわかった。コポリマーのグラフト率 (炭素ナノ材料に対するグラフトしたポリマーの質量%) は、約 5~60%であった。このようにして得られたポリマーグラフト化炭素ナノ材料は、ポリスチレン及び PET のテトラヒドロフラン溶液中に均一に分散する性質を有することもわかった。



(2) ゴルーゲル法による導電性無機/有機ナノ複合膜の合成

ゴルーゲル反応プロセスに添加するポリスチレン及びポリエチレンテレフタレートと π - π 相互作用や水素結合を形成すると期待できる、フェニル基を置換基として有するフェニルトリエトキシシラン (PTEOS) を用いて、廃プラスチック由来のポリマー、及び (1) で得られたポリマーグラフト化炭素ナノ材料との共存下でゴルーゲル反応を行った。

ゴルーゲル法によるバルク体シリカゲルの合成過程の一例を、図 1 に示した。アルコキシドの出発溶液中で加水分解や縮合反応が進んで粒子ができる、次第に溶液の粘度が増し、ゲル化が起こり始めると、軟らかい湿潤ゲル体となる。ここでフィルム状にキャストし、次いで破壊や亀裂が生じないように条件を選んで乾燥させると、多孔質の乾燥ゲル体になる。これを適当な温度でゆっくりと加熱すると、バルク体ガラスとなる。

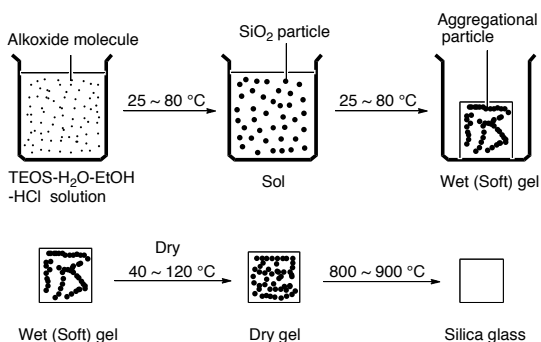


Figure 1 Synthesis of a silica gel by the sol-gel process.

まず、PTEOS のゲル化時間に及ぼす炭素ナノ材料の含有量の影響について検討した。GO 及び CB を添加した系では、未処理のもの場合は添加量が増加するに従ってゲル化反応が促進された。これは、GO と CB 表面に存在するカルボキシル基が酸性を示すため、添加量が増加するのに伴って反応系内の酸性度が増し、結果として触媒効果が増長されたものと考えられる。CNT の場合は、表面酸素含有基が少ないので、未処理のもの添加量が増加するとゲル化時間は徐々に長くなった。

これに対して、ポリマーグラフト化炭素ナノ材料の系では、いずれの場合も添加量が増えるに従ってゲル化時間が長くなった。また、表面にグラフトしたポリマーのグラフト率が大きくなる程ゲル化反応が抑制されることもわかった。これは、表面のグラフト鎖によって、ゲル化反応が阻害されるためと思われる。

同様に、廃プラスチック由来のポリスチレン及び PET についても、添加量が増加するに従ってゲル化時間が長くなった。従って、ゴルーゲル反応系内では、ポリマー鎖はゲル化反応を抑制する作用のあることが明らかになった。

しかしながら、得られたシリカゲル/炭素

ナノ材料／ポリマーナノ複合膜は、未処理のナノ材料の系ではマトリックスゲル中に分散不良によるナノ材料の凝集塊が見られたが、ポリマーグラフト化ナノ材料の系では、マトリックスゲル中に均一に分散した深黒色のものが得られ、しかも可撓性を有する複合膜であった。PTEOS／ポリマーグラフト化炭素ナノ材料／廃プラスチック由来のポリマーの各成分について、添加量や添加比率を試行錯誤した結果、複合ゲルを膜厚 0.5mm 程度のフィルム状にできる合成条件を見出すことができた。今後は、ナノ複合膜の引張り強度などの機械的特性について測定を行う予定である。

(3) 合成した炭素ナノ材料含有無機／有機ナノ複合膜の分子認識応答薄膜センサーへの応用

得られた無機／有機ナノ複合膜を様々な溶媒中に浸漬して、その吸収特性を調べた。その結果、未処理の GO や CB の系では、表面に存在するカルボキシル基やフェノール性の水酸基の影響により、水、エタノール、ジメチルホルムアミドといった極性溶媒に対する親和性が高かった。

これに対して、ポリマーグラフト化炭素ナノ材料の系では、ナノ複合膜の溶媒吸収特性は、グラフト鎖の浸漬溶媒への溶解性に対応して変化することが明らかになった。すなわち、ナノ材料表面にグラフトしているポリマー鎖の良溶媒を、選択的に吸収することがわかった。また、この特性は、同様にナノ複合膜中に取り込まれている廃プラスチック由来ポリマー鎖の溶解性とも密接に関連していることがわかった。ナノ材料表面のグラフト鎖とポリマー鎖の溶解性がともに一致する溶媒に対しては、両者の相乗効果により吸収特性が著しく増大することが明らかになった。

ところで、炭素ナノ材料は導電性を有するので、得られた無機／有機ナノ複合膜も導電性を有することになる。そこで、ナノ複合膜の電気抵抗値に及ぼす分子吸着量の影響を明らかにする目的で、VOC 等の気体分子吸着時におけるナノ複合膜の電気抵抗値の挙動を追跡した。

図2に示したように、セラミック基板上にスクリーン印刷された櫛型電極の表面に、複合体のゾルの溶液を塗布した後ゲル化反応を進行させ、櫛型電極表面にシリカゲル／ポリマーグラフト化炭素ナノ材料／廃プラスチック由来ポリマーのナノ複合膜を形成させた。この電極をデジタルマルチメータに接続し、25℃の各種有機溶媒の蒸気に曝露して電気抵抗値を測定した。

図3には、測定結果の一例として、ポリ(Vf-co-St)グラフト化CNT／ポリスチレンを添加して合成したナノ複合膜について、乾燥空気と、トルエンあるいはn-ヘキサンの蒸気に交互に繰り返し曝したときの、電気抵抗

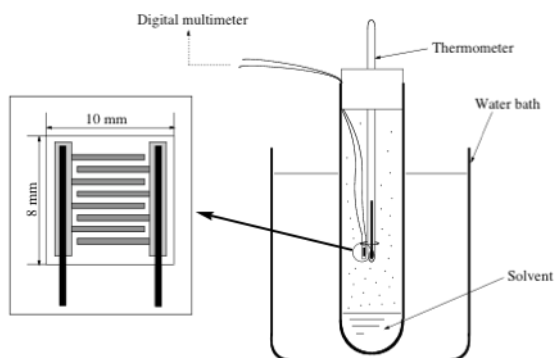


Figure 2 Comb-like electrode and apparatus for the measurement of electric resistance

値の変化を追跡した結果を示した。

グラフト鎖のポリ(Vf-co-St)及びポリスチレンの良溶媒であるトルエン蒸気中では、電気抵抗値は急激に増大し、ほぼ一定の値を維持することがわかる。この状態から再び乾燥空気に戻すと、抵抗値は初期抵抗値まで速やかに復帰することが明らかである。このような電気抵抗値変化の特性は、良好な繰り返し応答性を有し、連続で30回、6時間にわたって安定に応答性を示した。また、経時変化についても調べたところ、1ヶ月後においても、複合膜は作製時と同等の溶媒蒸気応答性及び繰り返し応答性を示し、経時安定性にも優れていることが明らかになった。

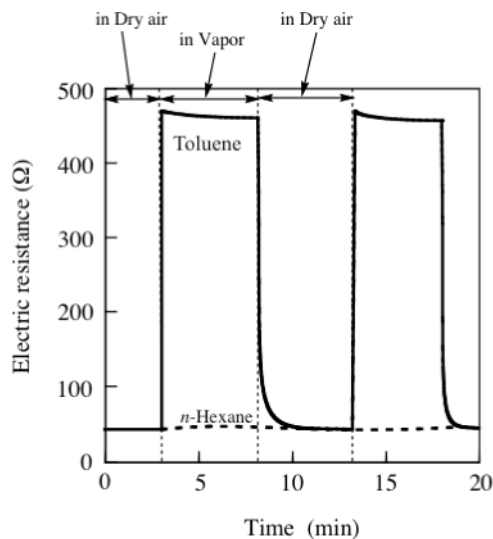


Figure 3 Effect of vapor on the electric resistance of the silica gel / poly(Vf-co-St)-grafted CNT / PSt hybrid material

これに対して、グラフト鎖及びポリスチレンの貧溶媒であるn-ヘキサンの蒸気中では、電気抵抗値の変化は全く認められなかった。従って、グラフト鎖及び添加ポリマー鎖の良溶媒のみを選択的に検知する、新規の分子認識センサーとして利用できることが期待される。

ここで、グラフト鎖及び添加ポリマー鎖の良溶媒の蒸気中でのみ電気抵抗値が増大するメカニズムとしては、以下のように推測している。良溶媒の蒸気を吸着することでポリマー鎖がわずかに膨潤すると、シリカゲル/ポリマーグラフト化炭素ナノ材料/廃プラスチック由来ポリマーのナノ複合膜のネットワーク全体ではそのわずかな歪みが積算・増幅されて、結果として導電性の炭素ナノ材料の接触状態が変化することにより、複合膜中の導電経路が妨げられて、電気抵抗値の増大という現象で検出できるものと考えられる。この状態から乾燥空气中に曝すと、複合膜に吸着されていた溶媒蒸気が脱離するのに伴って、複合膜のネットワークに生じた歪みが消滅して元の状態に戻るため、電気抵抗値もそれに対応して初期抵抗値に復帰するものと示唆される。今後は、この仮説の妥当性を検証するために、炭素ナノ材料表面にグラフトするポリマーのグラフト率や分子量を様々に変化させ、これらが分子認識特性に及ぼす影響について明らかにしていくとともに、目的とする分子の検出感度、すなわち測定限界を高める改善に取り組む予定である。

また、ナノ複合膜を分子認識センサーとして利用する場合では、混合物中における目的とする物質の定量的検出、すなわち、気体分子では目的とする物質の分圧に比例して抵抗値がどのように変化するかを測定することが急務である。また、液体の場合でも安定に抵抗値が変化するかを調べ、溶液中の溶質の濃度を検出するセンサーとして利用できるかについても明らかにしていきたい。

本研究の成果をさらにブラッシュアップすれば、ガスクロマトグラフィー等の大型で高価な分析機器が不要となり、センシング部分の導電性無機/有機ナノ複合膜に含まれるポリマー成分の組成を変えることにより、各種の化学物質に対応可能となる。また、迅速、簡便に、しかも何より検出機器の移動・携帯が可能となることから、その場で分析ができるという点で、これまでの内分泌攪乱化学物質や VOC の検出・測定法を根本から変革する可能性を秘めており、大きなインパクトを与えるものとなるであろう。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① I. Cha, Y. Yagi, T. Kawahara, K. Hashimoto, K. Fujiki, S. Tamesue, T. Yamauchi, N. Tsubokawa, Crafting of polymers onto graphene oxide by trapping of polymer radicals and ligand-exchange reaction of polymers bearing ferrocene moieties,

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,
査読有、Vol. 441, 2014, pp. 474-480
DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.10.002

[学会発表] (計10件)

- ① 木村 和、河原崇史、橋本久美、為末真吾、藤木一浩、山内 健、坪川紀夫、カーボンナノチューブで被覆したダイヤモンド微粒子の合成、第62回高分子討論会、2013年9月12日、金沢大学
- ② 住吉徹雄、永田和寛、藤木一浩、山内 健、坪川紀夫、ポリマーのグラフト化により修飾した酸化グラフェンの調製と特性、第45回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2013年8月7日、大阪大学
- ③ 住吉徹雄、永田和寛、市村俊史、藤木一浩、橋本久美、山内 健、坪川紀夫、ナノカーボン表面への官能基の導入、第61回高分子討論会、2012年9月21日、名古屋工業大学
- ④ 永田和寛、住吉徹雄、藤木一浩、橋本久美、山内 健、坪川紀夫、グラフェンへの官能基の導入、第61回高分子学会年次大会、2012年5月29日、パシフィコ横浜
- ⑤ 永田和寛、八木祐介、住吉徹雄、白井久美、藤木一浩、山内 健、坪川紀夫、グラフェンオキサイドのグラフト化、第60回高分子討論会、2011年9月28日、岡山大学
- ⑥ 永田和寛、藤木一浩、白井久美、山内 健、坪川紀夫、グラフェンオキサイドへのポリマーのグラフト化とその分散性、第60回高分子学会年次大会、2011年5月25日、大阪国際会議場
- ⑦ 園部和輝、CHA IN OH、小田真帆子、白井久美、藤木一浩、山内 健、坪川紀夫、表面グラフト化によるカーボンナノチューブへの分散性付与、第60回高分子学会年次大会、2011年5月25日、大阪国際会議場

6. 研究組織

研究代表者

藤木 一浩 (FUJIKI, Kazuhiro)

新潟工科大学・工学部・教授

研究者番号：60251865