

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550170

研究課題名(和文) 垂直細孔配列メソ多孔体膜付着グラフェンナノ複合体/複合膜の創製

研究課題名(英文) Creation of powder and film-like graphene and periodic mesoporous silica nanocomposite with vertically aligned mesochannels

研究代表者

王 正明 (Wang, ZhengMing)

独立行政法人産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・上級主任研究員

研究者番号：10356610

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究者は高い電気伝導性を持つグラフェン表面に規則構造的メソ細孔シリカが垂直に配向成長した高電導・不導体ナノ複合体の創製に成功したが、その生成機構は未解明である。本研究では、グラフェン酸化物、界面活性剤、無機酸化物源の三元分散系における自己組織化メカニズムを、合成条件による複合構造の変化や界面ミセル構造についての直接解析から解明して、サンドイッチ複合構造の厚みとポアサイズを制御した垂直細孔配列メソ多孔体・グラフェン複合体・膜の合成法を探索した。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in synthesizing a novel nanocomposite which puts together the conductive graphene and non-conductive periodic mesoporous silica with the mesochannels vertically aligned towards graphene surface and reveals a good electrical conductivity. However, the formation mechanism of the nanocomposite structure has not been elucidated. In this investigation, we attempted to uncover the self-assembling mechanism of surfactants and/or organic silicon precursor on the surface of graphene oxide in the three components mixed solution by changing the synthesis conditions and by direct analysis on the micelle structure on carbon surface. We successfully find synthesis approaches to obtain the nanocomposite in which the silica film thickness was controlled and mesopore size was tuned.

研究分野：吸着、ナノ材料、触媒

キーワード：グラフェン 規則性メソポーラスシリカ サンドイッチタイプ複合体 垂直ポア配向

1. 研究開始当初の背景

申請者は高い電気伝導性を持つグラフェン表面に規則秩序構造を持つメソ細孔性シリカのメソチャンネルが垂直に配向成長した高電導・不導体ナノ接合体の創製に成功したが(2010年)、その生成機構は未解明である。このナノ接合体の生成機構を解明し、多様なナノ構造性を付与できれば、分子篩高性能センサー、分子選択的電気化学的応答媒体、薬物除放剤など、新規構造体の幅広い分野への応用が見込まれる。

2. 研究の目的

本研究では、グラフェン酸化物(GO)、界面活性剤、無機酸化物源の三元分散系における自己組織化メカニズムを、合成条件による複合構造の変化や界面ミセル構造についての直接解析から解明して、サンドイッチ複合構造の厚みとポアサイズを制御した垂直細孔配列メソ多孔体・グラフェン複合体の合成法を確立する。

3. 研究の方法

本研究は、3年に分けて、垂直ポア配列の形成メカニズムの解明、垂直ポア配列グラフェンナノ複合体の合成手法の確立、垂直ポア配列グラフェン複合膜の構築という、三つの項目について研究する。平成24年度において表面修飾によるGOの構造変化、界面ミセル構造及び複合体構造の詳細解析から、合成研究に指針を与える垂直ポア配列の形成メカニズムを解明する。平成24年度以降は、ポアサイズ、膜厚みなどが調節可能な合成手法の確立、及び基板上の膜形成手法の確立に主に従事する。

4. 研究成果

H24年において、GOに異なる温度で水熱処理を施し、異なる表面状態に制御した前駆体を得た。GOの表面状態の変化をUV-vis、FT-IR、XPSなど、種々の分光手法で解析すると同時に、それぞれの条件で処理したGOと規則性メソポーラスシリカ(PMS)との複合体を合成し、GOの表面状態と複合体構造との関係を調べた。その結果、適温(353K)で作った複合体には垂直配列のメソチャンネル構造が確認されたが(図1)、GOの処理温度が高くなるにつれ、垂直配列メソポア構造が次第に失われ、代わりにGOの表面にメソポーラスシリカナノ粒子が大量に沈着した複合構造が多く増えた(図2)。このように垂直配列ポア構造が炭素層の表面状態と密接に関係することが分かった。溶液in-situ小角X線散乱法を用いて、GO分散液と界面活性剤の混合系溶液中にある構造を調べた結果、シリカ源(TEOS)を加える前

に、炭素の表面上にはすでに界面活性剤の集合体構造ができていることがはっきりと確認された。このことから、垂直配列ポア構造が吸着界面活性剤のミセル構造を鋳型に形成している可能性を示唆した。

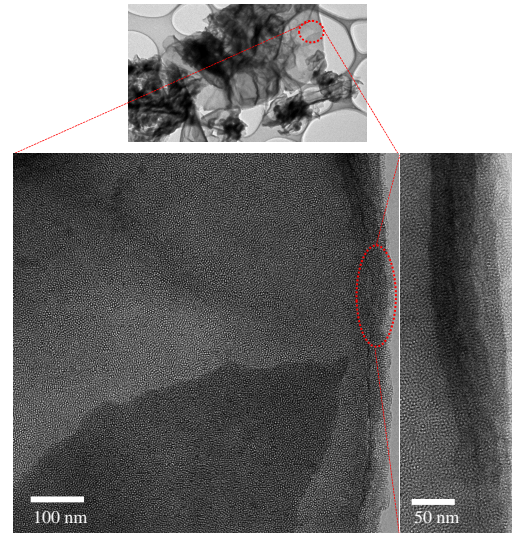


図1 理想条件で作った複合体のTEM像

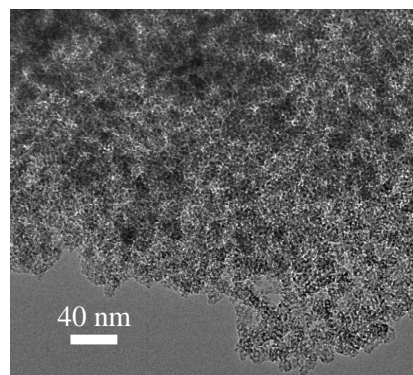


図2 高い反応温度(373K)で作った複合体のTEM像

H25年度において主に「合成手法の確立」に従事し、メソポアサイズ制御、PMS膜の厚み制御などをテーマにした。その結果、合成に用いられた長鎖アルキル四級アンモニウム界面活性剤の鎖長を変化する(アルキル基の炭素数を変化する)ことにより、メソポアサイズ制御が可能であることが明らかになった。また、反応温度、時間、組成比などの諸条件の中、反応時間がPMS膜の厚み制御に有効であり、反応時間が3時間から1週間変化することにより、膜厚が12 nmから40 nmまで制御可能であることが分かった。このように複合体の構造解析と共に垂直ポア配列が実現できる最適条件を探り出すことができた。また、GOとチタニアとの複合構造の合成も同様な条件で試み、この中で、初期段階の材料としてピラー構造の複合体を得ている。

H26年度において、H25年度で得た結果を鑑みてポアサイズ制御の最適条件を精査する上で、研究項目「膜形成手法の確立」を試みた。C8～C18の鎖長である界面活性剤をそれぞれ合成に用いると、いずれの場合でも最適条件下において比表面積 1000m²/g 前後のサンドイッチ型複合構造体が得られた。図3に示したように、得られたいずれの複合体の窒素吸着等温線も典型的なメソポーラス材料に現れるようなIV型吸着等温線になって

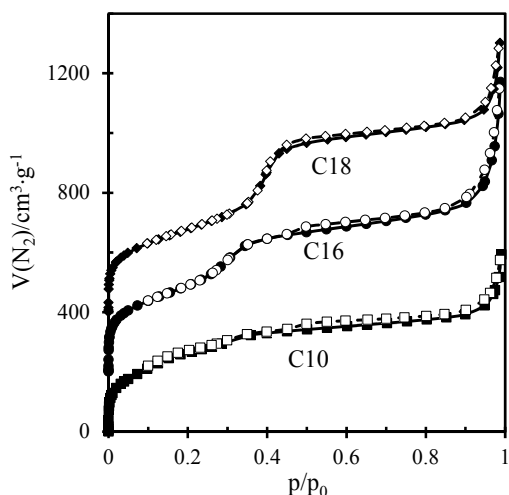


図3 異なる鎖長の界面活性剤を使って合成した複合体の77Kにおける窒素吸着等温線
(縦軸は200のオフセットで表している)

いる。吸着等温線上にある吸着量の急峻な立ち上がりに対応する相対圧の値(0.2～0.4)が、鎖長が長くなるにつれ、次第に大きくなり、ポアサイズが逐次大きくなることを示唆した。DFTの解析から、ポアサイズが2.2-4.8nmの間で調節可能であることが分かった。しかし、C12以上の鎖長の場合、ポア垂直配向する、従来のメソポーラスシリカ・グラフェンサンドイッチ複合構造が得られるのに対し、鎖長が短いC8、C10が用いられる場合、ポア垂直配列構造に加え、メソポーラスシリカのナノ粒子がグラフェン表面に付着した構造も混在し、しかも、鎖長が短くなるにつれ、後者のナノ粒子表面付着構造が次第に増えた。合成溶液に対する表面電位測定から、この複合構造の違いの起因として、臨界ミセル濃度が小さく、もともとバルクミセル形成がより困難な短い鎖長の界面活性剤がGOの表面上にも同様な条件下で集合体構造を形成しにくいことに関係していると結論した。

一方、「膜形成手法の確立」に関しては、種々の方法と条件を精査した結果、クエン酸などの有機種との混合スラリーを用いればスピコート法やドクターブレード法で成膜可能であった。膜の電気伝導度測定から、有意な電気伝導性を付与するには複合粒子にグラフェン成分が混ざり合うことが

有効であることが分かった。混合比率など種々の成膜条件を最適化し、得られた複合膜のセンシングテストを試みた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

1) Z. -M. Wang, N. Yoshizawa, K. Kosuge, W. Wang, G. A. Ozin, Quiescent hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide-periodic mesoporous silica sandwich nanocomposites with perpendicular mesochannel alignment, *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, Vol 20, 2013, pp. 267-274.

2) B.-W. Lu, Z. -M. Wang, T. Hirotsu, Synthesis and characterization of MCM-41 doped with moderate Ti and small Fe amounts, *Adsorption Science & Technology*, Vol 32, No 1, 2014, pp. 13-22.

3) J.-B. Liang, Z. -M. Wang, M., C. Sun, N. Yoshizawa, T. Kawashima, Synergetic photocatalysts derived from porous organo TiO clusters pillared graphene oxide frameworks (GOFs), *RSC ADVANCES*, Vol 4, 2014, pp. 60729-60732.

〔学会発表〕(計 16 件)

<招待講演>

1) Z. -M. Wang, S. Kubo, K. Kosuge, G. A. Ozin, Reduced Graphene Oxide-Periodic Mesoporous Silica Sandwich Nanocomposites with Vertically Aligned Mesochannels, *The Third Symposium on Future Challenges for Carbon-Based Nanoporous Materials: Adsorption and Energy (CBNM-3)*, invited, Nagano, 2012/05/27

2) 王 正明, 環境分野へのナノ材料の応用, *Tsinghua University-Kyoto University Symposium on Research and Education of Environmental Engineering - The 4th GCOE/EML Shenzhen Symposium*, 招待講演、中国深セン、2012/12/15

3) 王 正明, Graphene Nanocomposite Materials, 第2回環境先進技術及び応用シンポジウム, 中国深セン、招待講演、2012/12/16

4) 王 正明, Structural Control and functional applications of Graphene Nanocomposites, *Tsinghua-UD Workshop on Nanotechnology for Energy and Environment*, 招待講演、中国深セン、2013/01/09

5) 王 正明, Fabrication and Environmental Applications of Nanostructured Materials, *Symposium on Advanced Technologies for Waste*

Water Reclamation and Reuse , 招待講演、中国北京、2014/08/19

<国際会議>

6) 王 正明、久保 史織、小菅 勝典、G. A. Ozin , Nanocomposite of Reduced Graphene Oxide-Periodic Mesoporous Silica with Vertically Aligned Mesochannels , The 6th Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology , 台湾、2012/05/21

7) Mesochannels , 王 正明、黒澤 茂、小菅 勝典、久保 史織、吉澤 徳子 , Synthesis and Application of Nanocomposites of Reduced Graphene Oxide and Periodic Mesoporous Silica with Vertically Aligned G. A. Ozin , The 11th International Conference on the Fundamentals of Adsorption (FOA11) , アメリカ、2013/05/20

8) B. -W. Lu, Z. -M. Wang, T. Hirotsu, Synthesis and Characterization of Fe-Doped Ti-MCM-41, The 11th International Conference on the Fundamentals of Adsorption (FOA11) , アメリカ、2013/05/20

9) 久保 史織、王 正明、Robin J. White、Maria-Magdalena Titirici , Gas Adsorption Characteristics of Functional Ordered Porous Carbons , Carbon 2012 , Krakow, Poland、2012/06/19

10) 久保 史織、王 正明、Robin J. White、Maria-Magdalena , Tuning Pore Structures of Sugar-Derived Ordered Porous Carbons , 8th International Mesoporous Materials Symposium , 淡路島、2013/05/21

11) Peng Wenqin、王 正明 , Recent Progress on Reduced Graphene Oxide-Periodic Mesoporous Silica Sandwich Nanocomposites with Perpendicular Mesochannel Alignment , 2014 , アメリカ、2014/12/03

12) Peng Wenqin、王 正明、吉澤 徳子、G. A. Ozin , Graphene-Periodic Mesoporous Silica Nanocomposite Sandwiches with Vertically Aligned and Size Tunable Mesochannels , 4th Symposium on Future Challenges for Carbon-based Nanoporous Materials , 日本 長野、2015/03/17

<日本国内会議>

13) 王 正明、小菅 勝典、吉澤 徳子、G. A. Ozin , 垂直細孔配列メソ多孔体・グラフェンサンドイッチ複合体の合成、第 26 回日本吸着学会研究発表会、日本 つくば、2012/11/14

14) Z. -M. Wang, K. Kosuge, N. Yoshizawa, W. Wang, G. A. Ozin, Nanocomposites of Reduced Graphene Oxide and Periodic Mesoporous Silica

with Vertically Aligned Mesochannels,第 22 回日本 MRS 学術シンポジウム (MRS-J 2012), 日本 横浜、2012/12/09

15) 王 正明、小菅 勝典、吉澤 徳子、G. A. Ozin , 炭素表面状態による規則性メソポーラスシリカ - グラフェンナノ複合構造変化、第 27 回日本吸着学会研究発表会、日本 千葉、2013/11/22

16) ペン 文琴、王 正明、孫 明超、愛澤 秀信、吉澤 徳子 , グラフェン - 垂直ポア配列メソ多孔体サンドイッチ複合体 ポアサイズの制御、第 28 回日本吸着学会研究発表会、日本 札幌、2014/10/24

〔図書〕(計 1 件)

1) 王 正明 , 湿式法によるグラフェンシート複合体の合成と有機汚染物の吸着・除去、「グラフェン・コンポジット-炭素原子 1 個の薄さのシートによる社会・産業基幹材料の強化・高性能化-」(監修 新谷 紀雄), S&T 出版、2014/07

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

6 . 研究組織

(1)研究代表者

王 正明 (WANG Zheng-Ming)

(国立研究法人)産業技術総合研究所・
環境管理研究部門 上級主任研究員
研究者番号: 10356610

(2)研究分担者

久保 史織 (KUBO Shiori)

研究者番号: 20435770

(国立研究法人)産業技術総合研究所・
環境管理研究部門 主任研究員

吉澤 徳子 (YOSHIZAWA Noriko)

(国立研究法人)産業技術総合研究所・
創エネルギー研究部門 グループ長
研究者番号: 10358327

(3)連携研究者

金子 克美 (KANEKO Katsumi)

信州大学 特別特任教授

研究者番号: 20009608