

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750206

研究課題名(和文)ゾル-ゲル法による新規メソ構造体の作製およびメソ構造制御を利用した電子物性制御

研究課題名(英文) Novel synthesis of sol-gel derived mesostructures for controlling their electrochemical behaviors

研究代表者

徳留 靖明 (TOKUDOME, Yasuaki)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50613296

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：金属基板をはじめとした各種基板上への成膜が可能なプロセスでのメソポーラスカーボン系薄膜材料の作製を試みた。反応系を適切に調整し組成を変えることで、メソ構造を連続的に変化させることが可能であった。各種構造解析・物性評価の結果、得られたカーボン系材料はそのメソ構造によって規定される親水化挙動を示すことが明らかになった。カーボン材料の親/疎水性はその電極反応特性と相関があることが知られており、得られた材料においても特に極性溶媒系における反応性向上が期待される。

研究成果の概要(英文)：Mesoporous carbon films were prepared via a process that allows coating on various substrates, including metals. The mesomorphology can be controlled by changing starting composition in an appropriately-designed reaction system. Systematic characterizations have revealed that the obtained carbons exhibit structure-induced hydrophilization depending on the mesomorphology. Chemically-modified hydrophilic carbons are well known to facilitate an electrode reaction in a polar system. The materials obtained here potentially provide the similar effect.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：ゾル-ゲル 薄膜 カーボン

1. 研究開始当初の背景

メソポーラス構造を有するカーボン系薄膜材料は優れた化学的・物理的特性を有することが期待されているが、その構造制御性や基板汎用性は十分に検討されているとは言い難い。例えば、無機酸化物メソポーラス材料系で行われてきたような添加剤によるメソ構造制御の報告例は少なく自在なメソ構造形成には限界があった。ここで申請者は、カーボン系材料におけるメソ構造形成が、表面濡れ性や電子物性(例えば、グラフェンにおけるバンドギャップ形成)に大きな影響を及ぼすことに着目し、メソ構造の系統的制御手法の開発が重要であると考えた。

2. 研究の目的

「多孔性物質作製・ナノ構造制御」をキーワードとした研究をおこない、ゾルゲル膜からのカーボン系新規メソ多孔性材料を作製する。両親媒性高分子の自己組織的な構造形成を利用して、カーボン系薄膜のメソ細孔構造制御および周期的な異種元素のドーピングを試みる。アモルファスカーボン、グラファイト、グラフェン膜にメソ構造を導入し、その構造特性および周期的組成変化により電子物性を制御することを目的とする。

3. 研究の方法

メソポーラスカーボンのメソ細孔を自由に制御することを目標として、新規組成系を開拓した。得られたカーボン系薄膜に対して、各種特性を解析した。特に、メソ構造、熱的特性、結晶性、表面濡れ性等を調査し、出発組成との相関を得た。カーボン系薄膜はゾルゲル法を用いて作製した。具体的には、両親媒性高分子、レゾルシノール、添加剤分子を低沸点有機溶媒に溶解し、スピコートにより薄膜を作製した。得られた膜をホルムアルデヒド雰囲気暴露しポリマーゲルネットワークを得た。不活性雰囲気下で熱処理をおこなうことで所望の構造を有するカーボン系材料を得た。

4. 研究成果

カーボン系材料へのナノ構造形成が構造誘起親水化をもちやすことが明らかになった。また、数十ナノメートル領域の規則ナノ構造を有するカーボン系薄膜を系統的に得る新規手法を確立した。これまでの多くの報告例においては平滑なシリコン基板を用いたカーボン膜形成が報告されてきており、濡れ性の低い基板へのポリマー膜の製膜とメソ構造制御は困難であるとされてきた。本研究では、溶媒の蒸発速度を適切に調節することにより、ポリマー膜の分相ドメイン構造を速度論的に凍結し、制御されたメソ構造を得るに至った。結果として、薄膜は金属基盤を含めた各種基板上に作製することが可能であるのみならず、独立膜やフレック状試料とすることも可能であった。上記フレック状カー

ボンは水に対する高い分散性を有し、その表面における水の接触角は表面処理を施したカーボン系材料と同等値を示した。金属箔上に作製したカーボン材料は2次元電子系カーボン系材料の前駆体となるだけでなく、キャパシタとしての応用が期待される。既に水系キャパシタへの材料の応用に向けた予備検討を進めており、本研究で得られた成果の波及的研究成果の達成も見込まれる。一方で、得られたメソポーラス構造は、通常の熱処理プロセスを用いた場合、構造を維持したまま結晶性材料へと変換することが困難であった。構造を維持しつつ、グラファイト化やグラフェン化をおこなうことが可能なプロセスの開発が今後求められる。

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 7件)

1. M. Takahashi, K. Suzuki, Y. Tokudome, L. Malfatti, P. Innocenzi, "Responsive microstructures on organic/inorganic hybrid materials", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, in press (DOI: 10.1007/s10971-014-3301-0)(査読有)
2. K. Okada, Y. Tokudome, R. Makiura, K. Konstas, L. Malfatti, P. Innocenzi, H. Ogawa, T. Kanaya, P. Falcaro, M. Takahashi, "Micropattern Formation by Molecular Migration via UV-induced Dehydration of Block Copolymers", *Adv. Funct. Mater.*, in press (DOI: 10.1002/adfm.201302812) (査読有)
3. Y. Tokudome, K. Okada, A. Nakahira, M. Takahashi, "Switchable and reversible water adhesion on superhydrophobic titanate nanostructures fabricated on soft substrates: photopatternable wettability and thermomodulatable adhesivity", *J. Mater. Chem. A*, **2**, 2014, 58-61. (DOI: 10.1039/c3ta13536e) (査読有)
4. N. Tarutani, Y. Tokudome, K. Nakanishi, M. Takahashi, "Layered double hydroxide composite monoliths with three-dimensional hierarchical channels: structural control and adsorption behavior", *RSC Advances*, **4**, 2014, 16075-16080. (DOI: 10.1039/C4RA00873A) (査読有)
5. Y. Tokudome, T. Sato, M. Hidaka, M. Takahashi, "Controlled site modification of inorganic networks in hybrid photocurable resins for high thermal crack resistance", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **65**, 2013, 318-323. (DOI: 10.1007/s10971-012-2938-9)(査読有)

6. Y. Tokudome, N. Tarutani, K. Nakanishi, M. Takahashi, "Layered double hydroxide (LDH)-based monolith with interconnected hierarchical channels: enhanced sorption affinity for anionic species" *J. Mater. Chem. A*, **1**, 2013, 7702-7708. (DOI: 10.1039/C3TA11110E) (査読有)
7. Y. Tokudome, K. Suzuki, T. Kitanaga, M. Takahashi, "Hierarchical Nested Wrinkles on Silica-Polymer Hybrid Films: Stimuli-Responsive Micro Periodic Surface Architectures", *Sci. Rep.*, **2:683**, 2012, 1-6. (DOI: 10.1038/srep00683) (査読有)

〔学会発表〕(計 13 件)

1. Y. Tokudome, N. Tarutani, K. Nakanishi, M. Takahashi, "Layered Double Hydroxide (LDH)-based Monolith with Interconnected Hierarchical Channels: Enhanced Sorption Affinity for Anionic Species", The 14th International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-14) (Gifu, Japan, 9, January, 2014)
2. K. Suzuki, Y. Tokudome, and M. Takahashi, "Hierarchical nested wrinkle structures with stimuli-response on silica-polymer hybrid films", The 17th International Sol-Gel Conference (Madrid, Spain, 13, August, 2013)
3. Y. Tokudome, N. Tarutani, K. Nakanishi, and M. Takahashi, "Spontaneous formation of crystalline hydroxide monolith with interconnected hierarchical channels: enhanced adsorption capability for anionic species" The 17th International Sol-Gel Conference (Madrid, Spain, 13, August, 2013)
4. N. Tarutani, Y. Tokudome, K. Nakanishi, and M. Takahashi, "Synthesis and characterization of layered double hydroxide-based monolithic material with controlled hierarchical channels" The 17th International Sol-Gel Conference (Madrid, Spain, 13, August, 2013)
5. 中根浩平, 徳留靖明, 高橋雅英, "ブロックコポリマーのミクロ相分離構造をテンプレートにした導電性基板上へのメソポーラスカーボン薄膜の作製と構造制御", 日本ゾル-ゲル学会第 11 回討論会 (2013 年 8 月 2 日, 広島)
6. 中根浩平, 徳留靖明, 高橋雅英, ソフトテンプレート法を用いた導電性基板上への

メソポーラスカーボン薄膜の作製と構造制御" 第 8 回日本セラミックス協会関西支部学術講演会(2013 年 7 月 26 日, 大津)

7. Y. Tokudome, N. Tarutani, K. Nakanishi, and M. Takahashi, "Synthesis of Layered Double Hydroxide (LDH)-based Monolithic Composite with Hierarchical Macro/Meso Channels for Improved Ion-exchange Characteristics", 2013 MRS spring meeting & exhibit (San Francisco, USA, 4, April 2013)
8. 矢木信介, 徳留靖明, 高橋雅英, 西井準治 "ナノ粒子二次元配列マスクを用いた表面微細構造の形成", 第 53 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会(2012 年 10 月 25 日, 北海道)
9. 岡田健司, 徳留靖明, 高橋雅英, P. Falcaro "ブロックコポリマーの光誘起相転移を利用した階層的な高次構造酸化物薄膜の形成", 第 53 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会(2012 年 10 月 25 日, 北海道)
10. 徳留靖明, 朝倉元樹, 鈴木一正, 高橋雅英, "組成傾斜メソポーラスシリカ膜における階層的な高次構造の形成", 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム(2012 年 9 月 20 日, 名古屋)
11. Y. Tokudome, N. Tarutani, K. Nakanishi, and M. Takahashi, "Spontaneous Formation of Macroporous Inorganic Materials: Synthesis Strategy for Mixed Metal Oxides and Phosphates with a Monolithic Form", 2012 OPU-KIST-ECUST Joint Symposium on Advanced Materials and Applications (Osaka, Japan, 10, September, 2012)
12. Y. Tokudome, M. Fukuchi, F. Suzuki, M. Takahashi, and H. Kaji, "Blue-shifted Luminescence from Alq₃ Isolated in Silica Matrix: Analysis by Solid-State NMR", 9th International Conference on Electroluminescence & Organic Optoelectronics (Fukuoka, Japan, 4, September 2012)
13. K. Nakanishi, K. Kanamori, K. Morisato, G. Hasegawa, Y. Tokudome, "Monolithic Columns with Extended Materials Compositions", 38th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques (Anaheim, CA USA, 20, June, 2012)

〔図書〕(計 2 件)

1. 徳留靖明, 高橋雅英, 月刊「化学」68[10], 化学同人, 2014 年, pp.72-73

2. 高橋雅英、徳留靖明、ゾル - ゲル法の最新
応用と展望 (第 1 章 7 項) シーエムシー
出版、2014 年、pp.70-78

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

徳留靖明 (TOKUDOME, Yasuaki)
大阪府立大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：50613296

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：