



ナノ細孔性グラフェンモノリスの炭素骨格と細孔構造

二村竜祐、Austina Dwi Putri、金子克美
信州大学環境・エネルギー材料科学研究所

1. 背景と研究目的

我々はこれまでに高表面積のナノ細孔性グラフェンモノリス (NGM) を開発してきた¹。このグラフェンモノリスは超軽量で形態を制御できる利点を有するが、メソ孔($2 \text{ nm} < w < 50 \text{ nm}$)からマイクロ孔 ($w < 2 \text{ nm}$)の広範囲にわたる細孔径分布を有しており、細孔分布の制御は難しかった。NGM に対する細孔径分布の制御が可能になると、化学的安定性と電気伝導性に優れた電極創製などへとつながる。最近、NGM 合成段階でグラフェンオキシサイド懸濁液に芳香族アルコール分子であるフェノールを加えることにより、メソ孔に分布を持たずマイクロ孔にのみ分布を有するグラフェンモノリスが合成できた。本研究ではこの NGM 合成段階でフェノールを加えたグラフェンモノリス (以下、P-NGM) に対し小角 X 線散乱測定を行い、フェノールの導入による細孔構造及び NGM の骨格への影響について検討を行ったので報告する。

2. 実験内容

図 1 に 77 K の窒素吸着等温線測定より得た NGM 及び P-NGM の細孔径分布を示す。フェノールを導入していない NGM (青) ではマイクロ孔からメソ孔にわたる広範囲な領域に分布が見られるのに対し、P-NGM (赤) ではマイクロ孔にのみ分布が見られた。これらのサンプルをガラスキャピラリー (直径 $\phi = 0.7 \text{ mm}$) に入れ真空加熱処理 (473 K, 0.1 Pa \leq , 3h) を行った後に真空下で封管し、AichiSR の小角 X 線散乱ライン (BL8S3) にて測定を行った (波長=0.92 Å, カメラ長 1.1 m)。

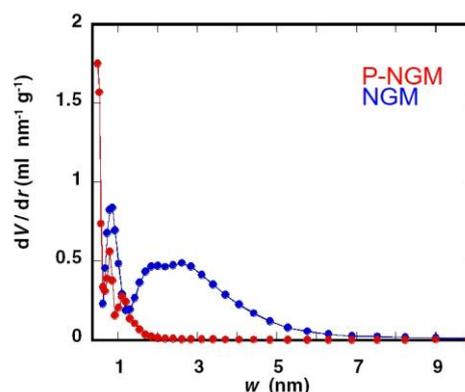


図 1 窒素吸着等温線より求めた細孔径分布

3. 結果および考察

図 2 に P-NGM および NGM の小角 X 線散乱プロファイルを示す。図 2 では小角領域に明瞭なピークは見られなかったが、小角領域に著しい散乱が認められた。このことはどちらのサンプルにおいても規則的な細孔構造は有してはいないが、ナノメーターの細孔が存在することを意味している。グラフェンモノリスの有する細孔構造について詳細に検討を行うために、細孔構造を固相と空隙相の二相混合系であると見なし、Debye-Bueche 解析を適用した (図 3)。P-NGM においては $1 \text{ nm}^{-2} < Q^2 < 25 \text{ nm}^{-2}$ の範囲でそして NGM においては $1 \text{ nm}^{-2} < Q^2 < 10 \text{ nm}^{-2}$ の範囲においてよい直線性を示しており、それぞれ実空間では $1.3 \text{ nm} < d < 6.3 \text{ nm}$ 及び $2.0 \text{ nm} < d < 6.3 \text{ nm}$ に対応する。これらの領域に対して得られた直線の傾きと切片より相関長 ξ を求め、空隙の大きさ $L_p (= \xi / \phi_s)$ と固相の大きさ $L_s (= \xi / \phi_p)$ を求めた (Table1)。ここで ϕ_p と ϕ_s はそれぞれ空隙相と固相の体積分率で

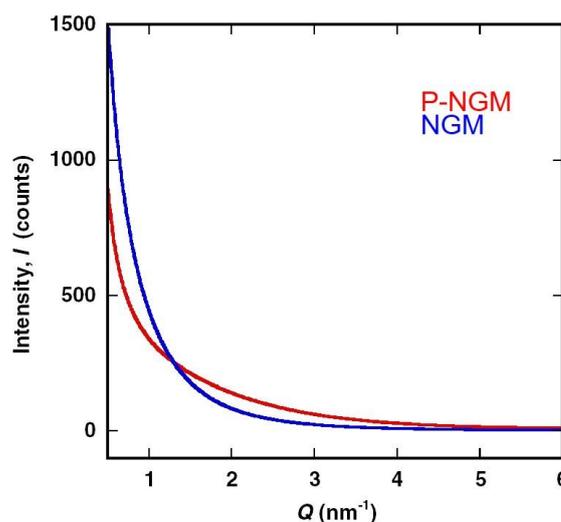


図 2 NGM 及び P-NGM の小角散乱プロファイル

ある。 L_p の値はP-NGPで0.81 nmとなり、NGMで3.29 nmとなった。これらは窒素吸着等温線から得た細孔径分布とよく対応しており、グラフェンモノリスの細孔構造が Debye-Bueche 解析の仮定にあった細孔構造であることを示している。また非常に興味深いことに、固相の大きさ L_s はNGMの1.1 nmに比べてP-NGMで0.79 nmと小さくなった。このことはNGMの合成段階においてグラフェンオキシド懸濁液にフェノールを加えることにより、グラフェンオキシドシート間の積層数に影響を与えていることを示唆している。

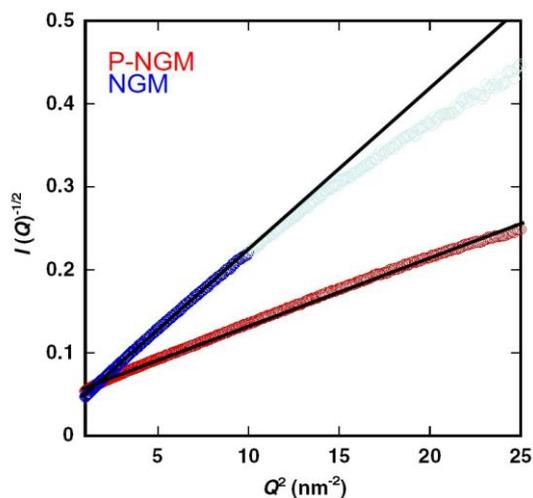


Table 1 Debye-Bueche 解析より求めた ξ , L_s 及び L_p

sample	ξ / nm	ϕ_s	ϕ_p	L_s / nm	L_p / nm
NGM	0.79	0.24	0.76	1.1	3.3
P-NGM	0.40	0.49	0.51	0.79	0.81

図3 Debye-Bueche プロット

4. 参考文献

1. S. Wang, F. Tristana, D. Minami, T. Fujimori, R. Cruz-Silva, M. Terrones, K. Takeuchi, K. Teshima, F. Rodríguez-Reinoso, M. Endo, K. Kaneko, *Carbon* **2014**, *76*, 220-231