

各種カーボンナノファイバーの分子吸着特性の解析

九大先導研¹, 九大総理工², 新日本製鐵(株)³, 九大産学連携セ⁴,
松尾賢典², ○出田圭子¹, 宮脇仁¹, 齋藤公児³, 持田勲⁴, 尹聖昊¹

Analysis of molecular adsorption property in various surfaces of carbon nano-fibers
Yoshinori Matsuo², Keiko Ideta¹, Jin Miyawaki¹, Koji Saito³, Isao Mochida⁴, Seong-ho Yoon¹

¹Institute for Material Chemistry and Engineering, Kyushu University,

²Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University,

³Environment & Process Technology Center, Ironmaking R&D Div., Nippon Steel Corp.

⁴Art, Science and Technology Center for Cooperative Research, Kyushu University

Carbon nano fiber (CNF) is a promising nano-material for the wide applications to the advance energy and environmental devices because of its variety of surfaces, shapes, crystalline properties and dimensions. In this presentation, the authors examined adsorption properties of polar and non-polar solvents to the specified surfaces of carbon nanofibers. Well designed CNFs which have different surfaces of edge and basal ends of molecular arrangements were used for ²H-NMR measurements.

【序論】

カーボンナノファイバー(CNF)はその多様な表面、形態、結晶性、及びサイズによりエネルギーと環境分野への広範な応用が期待されている。CNFは基本的にPlatelet (PCNF), Tubular (TCNF), Herringbone (HCNF)の異なる組織を持ち、その表面は炭素六角網面の配列によって端面と基底面に区別できる。こうしたCNFは2800°Cで熱処理することによって表面がドーム型の基底面になると共に合成触媒金属が完全に除去され、炭素のみで構成される。これらのCNFに対して硝酸表面処理を行い、端面部分の形状や官能基を変化させたものに対して、溶媒を物理吸着させることによりCNFの構造のみの違いによる吸着能の違いを検討することが可能である。今回は、極性の異なるいくつかの重水素化分子を吸着させ、固体²H-NMRを測定することにより、各種CNFにおける吸着状態の解析を行った。

【実験】

各種CNFは、触媒及びガス種の調整により作成した後、2800°Cで熱処理することによって黒鉛化を行うことによって表面の基底面化を行うと共に合成触媒金属を除去した。さらに、これらに対し硝酸処理を行うことで、表面ドーム構造が除去されて端面が露出した (Fig. 1)。つづいて、水素処理を行うと、端面の官能基が除去される。²H-NMR測定は、JEOL ECA-400 (²H; 61.4MHz, ²H₂Oを基準 0ppmとした。)を使用し、6mmφCP/MASプローブを用いた。各CNFに重水素化液体分子 (²H₂O, C₆²H₆等)と混合したものを8kHzにてMAS測定し、飽和回復法によりT₁を求めた。

キーワード: 固体²H-NMR 炭素ナノ繊維、吸着、極性、端面、基底面

まつお よしのり、いでた けいこ、みやわき じん、さいとう こうじ、もちだ いさお、ゆん そんほ

【結果と考察】

Fig. 2に示したように、CNFの表面構造の違いによってgraphitized-TCNFは高磁場側、PCNFは低磁場側に吸着のピークが現れており、硝酸によりCNF表面の端面を出すことによっていずれも高磁場シフトした。

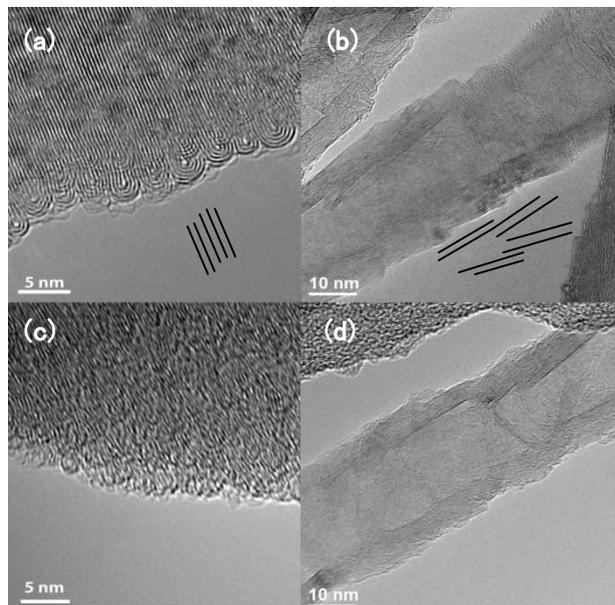


Fig.1 TEM images of (a) graphitized-PCNF, (b) graphitized-TCNF, (c) HNO₃ treated-PCNF, and (d) HNO₃ treated-TCNF

PCNFとTCNFは繊維方向に対するグラフィイト面の方向が約90度異なる。

PCNFの端面がドーム構造 (graphitized-PCNF) の場合、吸着状態を表すブロードなピークは吸着していないシャープなピークに対し低磁場側にあるが、硝酸処理を施すことで端面を露出させると高磁場シフトし、シャープなピークとの化学シフト差が無くなっている。

対して、graphitized-TCNFは高磁場側に吸着ピークが出ており、硝酸処理後はさらに高磁場シフトする。これらの現象は吸着分子の極性にかかわらず、類似の傾向にあり、それぞれCNFの構造を反映しているものと考えられる。

さらに、吸着分子が²H₂Oの場合はその変化が顕著に表れており、分子の極性の影響が現れたものと考えている。

今後、端面数とT₁測定による吸着強度の定量的相関を更に検討する予定である。

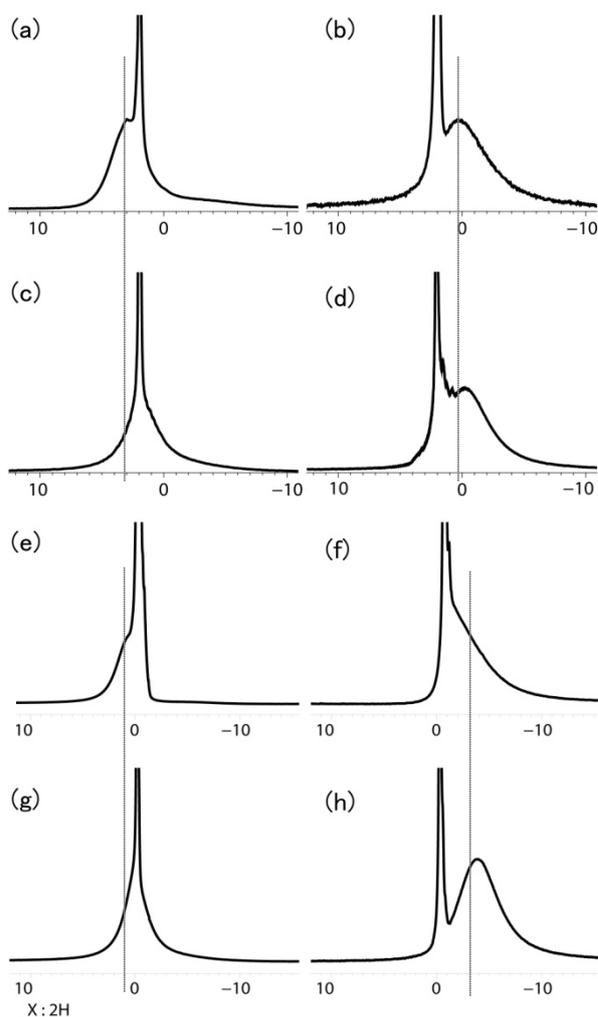


Fig.2 ²H-MAS spectrum of graphitized or HNO₃-treated CNFs. Adsorbed molecule of (a)-(d) and (e)-(h) is C₆D₆, ²H₂O, respectively. (a),(e); graphitized-PCNF, (b),(f); graphitized-TCNF, (c),(g); HNO₃ treated-PCNF, and (d),(h); HNO₃ treated-TCNF.