

1P-039

^{19}F NMR による炭素表面に結合したフッ素の状態分析

(岡山大院自然科学¹, 京大院理², 信州大繊維³, 名大高等研究院⁴)
後藤和馬¹, 丸山晋平¹, 武田和行², 柳澤真治³, 服部義之³, 東原秀和³,
山口貴司⁴, 飯島澄男⁴, 石田祐之¹

^{19}F NMR analysis of fluorine atoms on carbon surface

(Okayama Univ.¹, Kyoto Univ.², Shinsyu Univ.³, Nagoya Univ.⁴)

KazumaGotoh¹, ShinpeiMaruyama¹, Kazuyuki Takeda², Shinji Yanagisawa³,
Yoshiyuki Hattori³, Hidekazu Touhara³, Takashi Yamaguchi⁴, Sumio Iijima⁴, Hiroyuki Ishida¹

【序】

炭素材料の表面や内部がフッ素によってコーティングされると、その物性が劇的に変化することが知られている。炭素とそれに結合したフッ素の間には、共有結合だけでなく、イオン結合や、共有結合とイオン結合の中間状態など、様々な状態の結合が生成することが近年の報告から明らかにされてきている。炭素材料の構造やフッ素の結合数により、どのようにフッ素が炭素に結合するかはその材料の物性に直結するため、これを調べることは非常に重要であり、かつ興味深い。

カーボンナノホーン(CNH)には、高効率、高純度なフッ素ガスの吸蔵、放出特性が確認されており、フッ素貯蔵材料としての研究が進められている。可逆的な吸蔵を起こすこのようなフッ素はフッ化黒鉛にみられるような共有結合とは異なる結合状態で炭素に結合していると考えられる。本研究では、各種条件で作製した開孔および非開孔のフッ素化 CNH、フッ素化したグラフェン様薄膜炭素、および一部フッ素化された黒鉛層間化合物(GIC)をとりあげ、 ^{19}F NMR により C-F 結合の状態を調べた。

【実験】

1. CNHs 試料

基準となる CNH (s-CNH)は CO_2 レーザー蒸発法で作製した。これを過酸化水素処理することによってナノホーンの末端開孔試料(h-CNH)を作製した。各試料について、77 K での窒素吸着等温線測定、TEM 観察、Raman 分光測定によって細孔構造・構造的性質を調べた。フッ素吸蔵試料は、s-CNH、h-CNH と単体フッ素(純度 99.7%/ダイキン工業株)との直接バッチ反応で 0~200 °Cの温度範囲で作製した。

2. フッ素化薄膜炭素(還元 graphene oxide)試料

Hummer 法¹⁾にて、水溶液に分散させた酸化グラフェンを作製した。これにヒドラジンを加え、24 時間還流することで酸性官能基の還元を行い、グラフェン様の炭素薄膜(few layer graphene sheets)を作製した。この炭素薄膜を実験 1.と同様に、単体フッ素とのバッチ反応にてフッ素化した。フッ素化は、室温および 200 °Cで行った。

3. GIC 試料

黒鉛とビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(TFSI)リチウム、および酸化剤である K_2MnF_6 をフッ化水素酸(46%)中で攪拌することで、TFSI が黒鉛層間にインターカレートされた

GIC を作製した。同様の方法により、ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)イオンやビス(フルオロスルホン酸)イミド(FSI)が導入された GIC も作製した。

4. NMR 測定

JMT 製 7.0 T 超電導磁石、Varian (Agilent)製 3.2 mm spinning module を装着した自作(K. T.)の MAS プロブ、および OPENCORE NMR spectrometer を用いて、室温にて MAS NMR を測定した(MAS 回転速度：8~25 kHz)。化学シフトの標準試料としてトリフルオロ酢酸($\delta_{CF_3COOH} = -76.6$ ppm vs δ_{CFCl_3}) を用いた。

【結果と考察】

図 1 に非開孔(s-)および開孔(h-)CNH をそれぞれ 25 °C でフッ素吸蔵させたサンプル、25 °C で吸蔵後フッ素ガスを完全放出させたサンプル、および 150 °C でフッ素を吸蔵させたサンプルの ^{19}F MAS NMR スペクトルを示す。どのサンプルにおいても物理吸着フッ素($\delta = 400$ ppm)に帰属されるピークは観測されなかったが、CNH とフッ素との多様な相互作用を反映するスペクトルが得られた。ピークは、主に A：フッ化黒鉛($CF)_n$ で観測されるような共有結合ピーク($\delta = -182 \sim -184$ ppm)、B：フッ素化 SWNT 等で観測される半共有結合性ピーク($-155 \sim -160$ ppm)、そして C：フッ化 SWNT で観測されている特異な“weak bonding mode” ($\delta = -120$ ppm)²⁾ と同様な結合状態のフッ素($-120 \sim -134$ ppm)に大まかにグループ分けができた。また、 $\delta = -100 \sim -200$ ppm の範囲にフッ化黒鉛で観測されるような幅の広いバックグラウンド様の信号が観測された。フッ素化薄膜炭素の ^{19}F MAS NMR スペクトルではフッ化黒鉛(CF)のスペクトルと同様の幅の広い信号が観測され、サンプル中のグラフェン層に結合しているフッ素の状態はフッ素化 CNH よりもかなりフッ化黒鉛に近いことが示唆された。TFSI および PFOS を導入した GIC では、黒鉛層間にインターカレートしたアニオン分子の CF_3 および CF_2 の信号のほか、20 kHz 以上の MAS 回転において、弱い相互作用によって黒鉛に結合したフッ素および層間内に存在する F^- イオンの信号を観測することができた。当日は、FSI 等の GIC の結果についても発表する予定である。

【参考文献】

- 1) 松尾吉晃, 炭素, **228**, 209-214 (2007).
- 2) D. Claves et al, *Carbon*, **47**, 2557-2562 (2009).
- 3) F. Chamssedine et al, *J. Fluorine Chem*, **132**, 1072-1078 (2011).

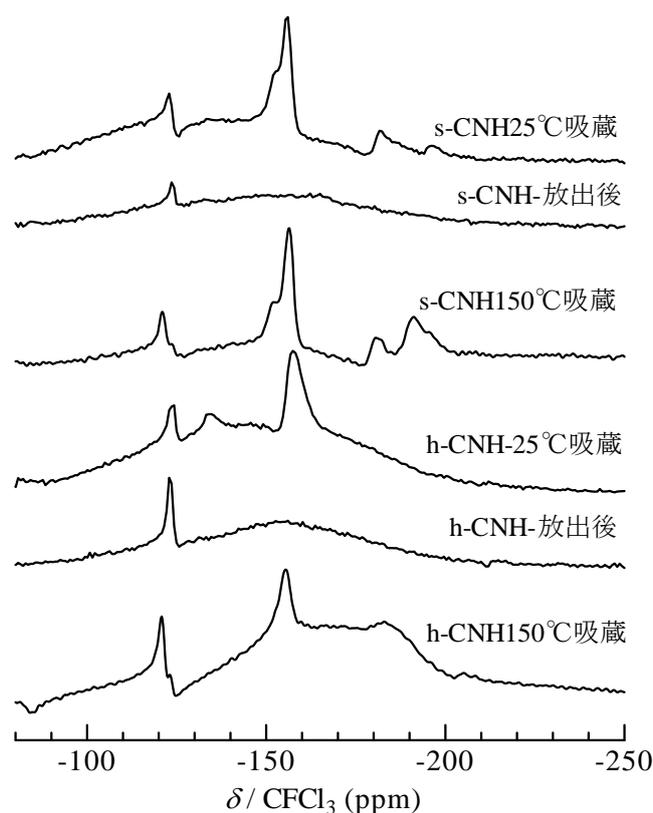


図 1. フッ素化した非開孔および開孔 CNH の ^{19}F MAS NMR スペクトル