

3P050 1-ナフトールによる硝酸処理したカーボンナノファイバー表面状態の評価

(信州大工) 久保田智志, 錦織広昌, 田中伸明, 遠藤守信, 藤井恒男

【序】カーボンナノファイバー(CNFs)はユニークな化学的、電気的特性をもつために、様々な応用が期待されている。CNFs のさらなる応用を考える際に、表面状態の物理化学特性を知ることは重要である。そこで、周囲の環境によって異なる蛍光を発する 1-ナフトール(1-NP)を光プローブとして CNFs 表面に吸着させ、その蛍光スペクトルを観測することによって表面状態を評価した。

【方法】CNFs の硝酸処理は、120 °C で 24 時間、還流することによって行った。CNFs 表面への 1-NP の吸着は、超音波処理によって、CNFs 分散した水溶液中で行った。水溶液中に存在する CNFs 表面の吸着点を評価するために、1-NP 濃度を $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ M に変化させ、1-NP 濃度依存性を調べた。

【結果と考察】

[未処理 CNFs(N-CNF)の表面状態の評価]

水溶液の 1-NP は、460 nm にピークの蛍光を示し、それはアニオン種から生じている蛍光(アニオン蛍光)である。未処理 CNFs(N-CNF)表面に吸着した 1-NP は、330 nm ~ 360 nm のシャープで構造のある蛍光(1L_b 蛍光)を示す。これは、無極性環境に存在していることを示す蛍光であり、1-NP が CNFs 表面に π -stacking によって吸着していることを示す。Fig. 1 に、N-CNF の分散が平衡に達した時の 1-NP 水溶液の蛍光スペクトルの 1-NP 濃度依存性を示す。アニオン蛍光に対する 1L_b 蛍光の相対強度比は、水溶液中の 1-NP 初期濃度の増加につれて減少した。これは、1-NP

初期濃度の増加に伴い、CNFs 表面への 1-NP の吸着が飽和に近づき、水溶液中に存在する 1-NP 濃度が増加するためである。1-NP 初期濃度の関数として 1L_b 蛍光強度に対するアニオン蛍光の比をとり、Langmuir の吸着等温式に適用した。その結果、 1L_b 蛍光に対するアニオン蛍光の発光しやすさ $A=6.5$ 、水溶液中の 1-NP と N-CNF に π -stacking によって吸着した 1-NP の平衡定数 $K_1 = 2.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ 、吸着点濃度 $[F_1] = 2.3 \times 10^{-4} \text{ M}$ を求めることができた。

[硝酸処理した CNFs(A-CNF)の表面状態の評価]

硝酸処理した CNF(A-CNF)表面に吸着した 1-NP は、 1L_b 蛍光のほかに、表面の酸化された官能基との相互作用による 400 nm あたりをピークとする蛍光(イオン対蛍光)を発する。Fig. 2 に、A-CNF の分散した 1-NP 水溶液の蛍光スペクトルにおける超音波処理の時間依存性を示す。超音波処理時間が短い時には、ほぼ 1L_b 蛍光とアニオン蛍光のみを示すが、処理時間が長くな

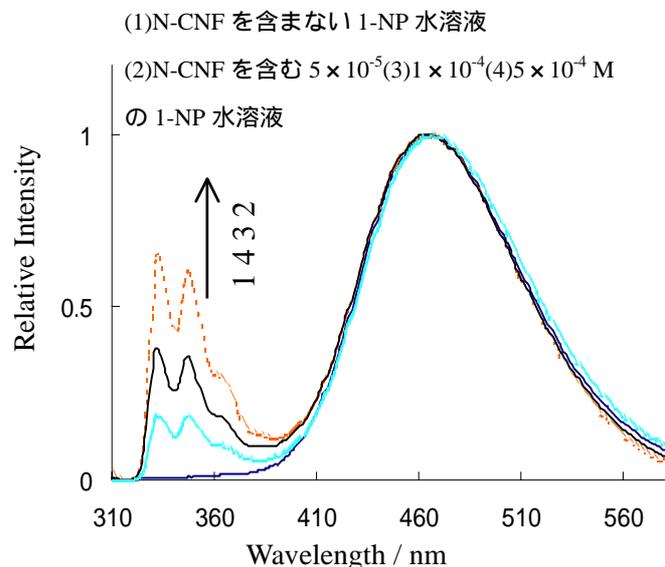


Fig. 1 N-CNF を分散させた 1-NP 水溶液の蛍光スペクトルの 1-NP 濃度依存性($\lambda_{EX}=297 \text{ nm}$)

るにつれて、アニオン蛍光強度が減少し、イオン対蛍光強度は徐々に増加した。また、 1L_b 蛍光強度は一度増加した後に減少した。イオン対蛍光は、1-NP が CNFs 表面の酸化された官能基と水素結合によって相互作用しているため生じるもので、この相互作用は 1L_b 蛍光を発するための π -stacking による相互作用に比べて大きい。それにも関わらず、最初に 1L_b 蛍光強度が大きく増加するのは、CNFs 表面の官能基上で水分子がクラスターを形成し、CNFs 官能基への 1-NP の吸着を妨げているからであると考えられる。CNFs が分散するにつれて、溶液中により多くの官能基が CNFs 表面に現れてくると、水溶液中の 1-NP は徐々に CNFs 表面の官能基へ吸着する。つまり、水溶液 1-NP と A-CNF への 1-NP の π -stacking による吸着との平衡が、CNFs の官能基への吸着の平衡へ移ることを意味する。

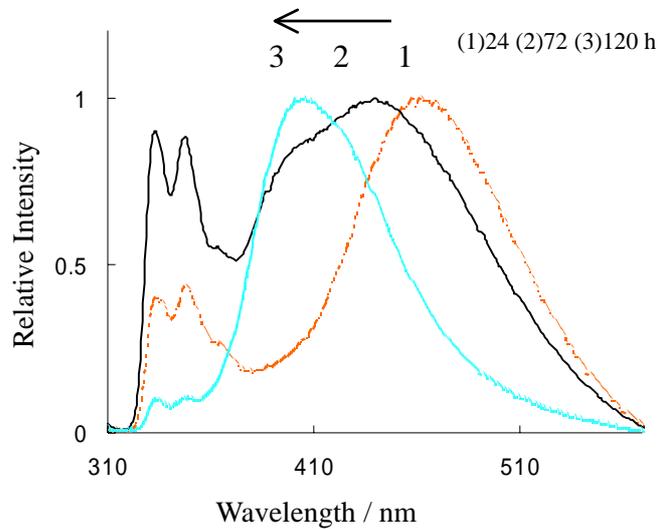


Fig. 2 A-CNF を分散させた 1-NP 水溶液の蛍光スペクトルの超音波処理時間による変化($\lambda_{EX}=297$ nm)

Fig. 3 に、A-CNF の分散が平衡に達した時の 1-NP 水溶液の蛍光スペクトルの 1-NP 濃度依存性を示す。1-NP 濃度の増加と共に、アニオン蛍光、 1L_b 蛍光強度が増加し、イオン対蛍光強度は減少した。これは、1-NP 濃度の増加と共に CNFs 表面の官能基へ吸着する 1-NP の相対的な割合が減少し、CNFs の官能基への吸着が飽和に近づいたことを示している。しかし、1-NP 濃度の増加とともに、 1L_b 蛍光強度が増加するという事は、Langmuir 吸着等温式に適合するができない。ここには載せていないが、A-CNF 分散水溶液の 500 nm の吸光度が、1-NP 濃度の増加に伴い増加した。500 nm の吸光度は CNFs の分散の度合いに比例するので、CNFs 表面の官能基と 1-NP が相互作用することによって、CNFs 同士の自己集合を防ぎ、分散性を増加させることを示す。この因子によって補正し、Langmuir 吸着等温式を適用すると、イオン対蛍光に対するアニオン蛍光の発光しやすさ $B=1.1$, CNFs の官能基への吸着平衡定数 $K_1=2.2 \times 10^5$ M^{-1} , A-CNF 官能基の吸着点濃度 $[F_2]=2.0 \times 10^{-4}$ M, π -stacking による吸着の吸着点濃度 $[F_1]'=1.4 \times 10^{-4}$ M を求めることができた。

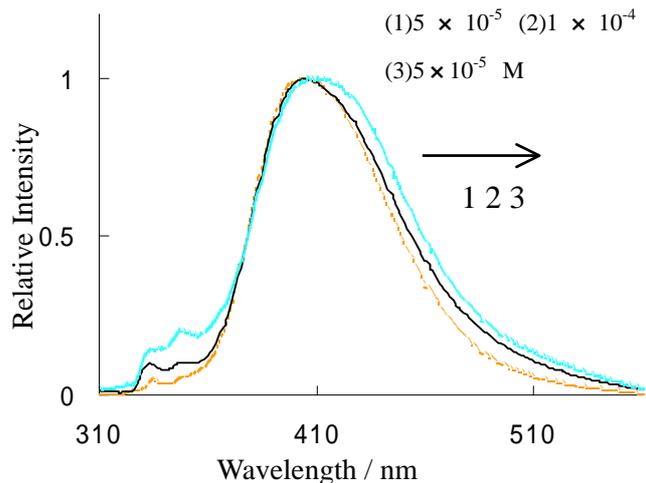


Fig. 3 A-CNF を分散させた 1-NP 水溶液の蛍光スペクトルの 1-NP 濃度依存性($\lambda_{EX}=297$ nm)