

4B05 酸処理によるカーボンナノファイバーの表面構造変化

(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】 1976年に遠藤がカーボンナノファイバー(CNFs, MWNT)¹⁾について、1991年に飯島がカーボンナノチューブ(CNTs, SWNT)²⁾について発表して以来、これらの光学(電子)的、電氣的、及び機械的性質を利用に注目が集まっている。これらの材料は化学修飾すると電子状態が変わり大きな可能性を持つと期待される。^{3,4)} CNFsは材料として発展しているが、その表面構造変化は多層であるために検討し難く、CNTsと同様にCNFsを化学処理し表面に官能基を生じさせ、その結果を定量的に検討した例はない。酸処理による表面構造変化について、IRスペクトルと共に1-ナフトールの蛍光と励起スペクトルにより検討した結果、蛍光スペクトルは表面の化学構造変化を示す非常によいプローブであることがわかった。

【実験】 CNFs(VGCF-G、直径：約200 nm、長さ：10-20 μm 、表面積：約15 m^2g^{-1} 、(昭和電工)、1-ナフトール、硝酸、硫酸、シクロヘキサン、メタノール(和光)はそのまま用いた。水はイオン交換の後蒸留した。CNFsを硝酸又は硫酸中で393 Kで1または24時間還流し、CNFsの酸表面処理を行った。還流後、水で十分洗浄し、真空デシケータ中、室温で乾燥した。未処理、硝酸処理、硝酸+硫酸処理のCNFsをそれぞれ、N-CNF, A-CNF, AA-CNFとする。1.0 mgのN-CNF, A-CNF, AA-CNFを適切な濃度の1-ナフトール-メタノールあるいは水溶液に超音波を照射しながら24時間分散させた。分散溶液をろ過し、上澄み液の蛍光及び蛍光励起スペクトルを測定した。KBr錠剤によりCNFsのIRスペクトルを測定した。

【結果と考察】

★IRスペクトル： 図1にN-CNF, A-CNF, AA-CNFのIRスペクトルを示す。N-CNFのスペクトルは1578 cm^{-1} にCNFs特有な振動を示すのみである。A-CNFのスペクトルも1578 cm^{-1} にCNFs特有な振動を示すのみであり、CNFs表面への化学修飾による官能基の生成は確認できない。ところがAA-CNFのスペクトルには1578 cm^{-1} のほかに、1740と1100-1200 cm^{-1} にC=O及びC-O-Cに起因する振動がはっきりと現れている。これらの結果は、硝酸+硫酸処理によりCNFsの側表面に官能基、-COOH、が多数生成したことを示す。

★蛍光及び励起スペクトル： 1-ナフトールの蛍光スペクトルは、1：シクロヘキサンのような無極性溶媒中では振動構造を持つ¹L_bから、2：メタノールのような極性溶媒中は360 nm付近にピークを示しブロードな¹L_aから、3：水溶液中では460 nm付近にブロードなピークを示すカチオンから、また適度な相互作用のある系では、4：390 nm付近と5：430 nm付近に接触及び溶媒分離イオン対からの、合計5種類の蛍光を示す。

図2はN-CNFと1-ナフトールとを水に24時間分散させて測定した蛍光(励起波長 = 297 nm) スペクトルである。1-ナフトールの初期濃度が 5×10^{-5} M(1)から 5×10^{-4} M(6)へ増すとカチオンからの相対蛍光強度が増す。

図3は水中にN-CNFあるいはA-CNFと共に1-ナフトールを分散させて測定した蛍光と励起スペクトルである。ただしこれらは水溶液中の1-ナフトールとの差スペクトルである。399 nmに接触イオン対に起因する蛍光がA-CNFを含む系でははっきりと現れる。つまり、IRスペクトルでは確認できなかったA-CNFに表面化学修飾が生じていることを示す。⁵⁾

CNFsを含む水溶液中で1-ナフトールの 1L_b 蛍光と共にイオン対あるいはカチオンに起因する蛍光が観測されることは、この系では水溶液中に存在しイオン化して発光する1-ナフトールと共に、N-CNFやA-CNFの側表面と π - π 相互作用し無極性環境中で蛍光を発する一定量の1-ナフトールが存在することを示す。1-ナフトールのイオン対は低温や酢酸溶液などの系で観測されることから、1-ナフトールがCNFsの側表面に生成した-COOH基と水素結合していることを示す。1-ナフトールのCNFsとの π - π 相互作用および水素結合サイトへの吸着挙動はLangmuirの等温式に従うことがわかった。CNFs自身の S_1 はずっと低いところにあるが、 π - π 相互作用や-COOH基と水素結合している1-ナフトールは蛍光過程と、CNFsへの励起エネルギー過程が競争的であることは興味深い。

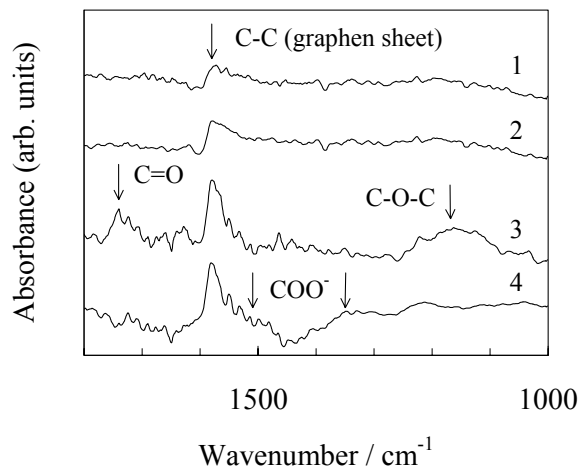


図1 CNFsのIRスペクトル:(1)未処理、(2)硝酸処理、(3)硝酸+硫酸処理、(4)3をNaOH処理

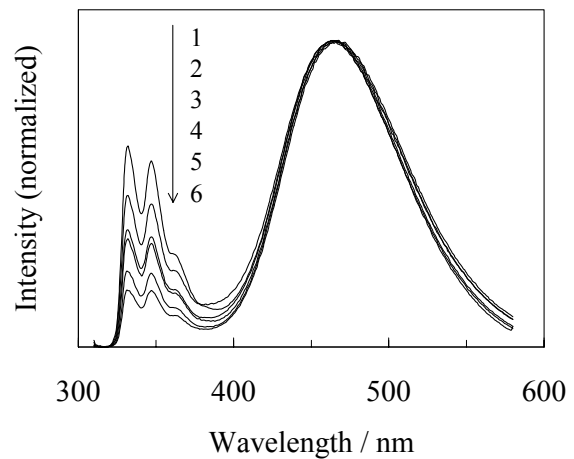


図2 N-CNFと1-ナフトールを水に分散させて測定した蛍光スペクトル ($\lambda_{ex} = 297$ nm): 1-ナフトールの初期濃度;(1) 5.0×10^{-5} 、(2) 8.0×10^{-5} 、(3) 1.0×10^{-4} 、(4) 2.0×10^{-5} 、(5) 3.0×10^{-4} 、(6) 5.0×10^{-4} M

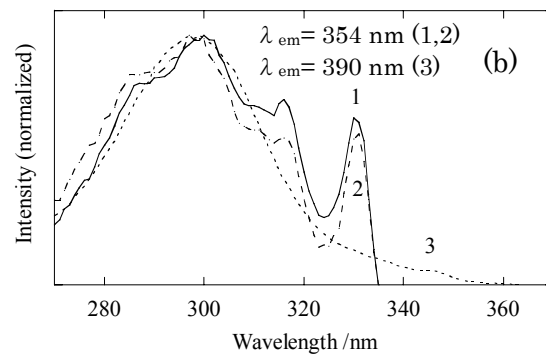
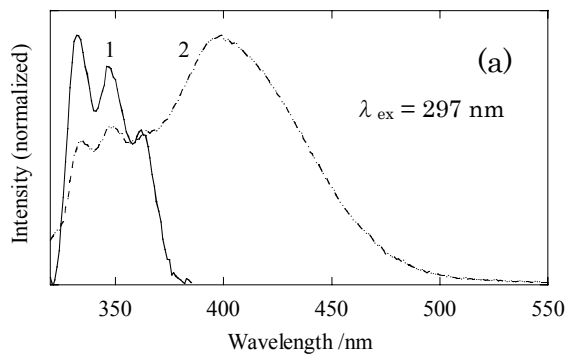


図3 N-CNFまたはA-CNFと1-ナフトールを水に分散させて測定した(a)蛍光および(b)蛍光励起スペクトル:(1) N-CNF、(2,3) A-CNF

【文献】

- 1) A. Oberlin, M. Endo and T. Koyama, J. Cryst. Growth, 32, 335(1976).
- 2) S. Iijima, Nature, 354, 56(1991).
- 3) M. S. Strano et al., Science, 301, 1519(2003)
- 4) E. Joselevich, Angew. Chem. Int. Ed., 43, 2992(2004).
- 5) H. Nishikiori, N. Tanaka, S. Kubota, m. Endo and T. Fujii, Chem. Phys. Lett., 390, 389(2004).