

研究代表者	所属・職名 共生システム理工学類・准教授 氏名 中村和正
研究課題	産業利用を見据えた溶液によるカーボンナノファイバーの表面処理の基礎研究 Surface modification of carbon nanofiber by oxidizing solution
成果の概要	<p>はじめに</p> <p>カーボンナノファイバーの表面処理、特に、酸化性溶液による処理は複合材料を作製する際の界面接合を向上させるためや合成時の金属触媒を除去するために行われている。これらプラス面と同時に、カーボンナノファイバーを電極として使用する際の酸電解質溶液による表面の劣化の様なマイナス面も考慮される必要がある。しかしながら、カーボンナノファイバー表面への酸化性溶液処理による表面近傍での影響は、理解されていないのが現状である。産業利用を見据えるためには、カーボンナノファイバーの酸化性溶液による表面処理を精査することは重要である。そこで、本研究ではカーボンナノファイバーとして気相成長炭素繊維(VGCF)用い、それを硝酸、濃硫酸、希硫酸、過酸化水素水にて処理し、その表面近傍への各処理の影響を検討した。特に、X線光電子分光測定による表面の炭素に対する酸素の相対量(O/C比)や官能基の種類とそれらの相対量、走査型電子顕微鏡による表面組織変化、熱分析による官能基の安定性に注目した。</p> <p>実験方法</p> <p>気相成長炭素繊維(VGCF-H, 昭和電工(株))を用い、濃硝酸(60% (13.1M), Wako)、濃硫酸(97% (18.2M), Wako)、希硫酸(17% (3.0M), Wako)、過酸化水素(30% (12.4M), Wako)水溶液を入れた容器中に密閉し、70℃で1~7日間処理を行った。溶液処理した試料を蒸留水で洗浄し、100℃で24時間乾燥させ、各種分析用試料とした。X線光電子分光測定(XPS; ULVAC-PHI, Inc., PHI5000)により、表面のO/C比および官能基の種類とそれらの相対量の解析を行った。処理前後の表面の組織変化を高分解能走査型電子顕微鏡(FE-SEM; HITACHI, SU8000)を用いて行った。熱分析は示差熱-熱重量測定(TG-DTA; Rigaku, Thermo Plus TG 8120)により、窒素雰囲気中で行った。</p> <p>結果と考察</p> <p>硝酸で処理したカーボンナノファイバーは、処理日数の経過とともにO/C比の増減を繰り返す、O/C比が大きい1、4、6日間処理ではC(=O)O基の増加が見られ、O/C比が小さい3、5、7日間処理ではC(=O)O基の減少が見られた。このC(=O)O基の増減がO/C比の増減と対応する結果となった。つまり、表面での官能基は酸素の吸着後C-O基からC(=O)O基となり、CO₂として脱離し、その後、酸素の吸着からCO₂の脱離を繰り返すと考えられる。それらの官能基の変化に伴い、硝酸処理において、表面観察から処理日を追うごとに表面が剥離しているような組織がより多く見られた。</p> <p>濃硫酸で処理したカーボンナノファイバーは、O/C比が大幅に増加し、SO₄²⁻基およびSO₂²⁻基のような硫黄を含む官能基が主要な官能基となり、O/C比の増加は硫黄を含む官能基が増加したことに起因することが分かった。一方、表面観察から、円弧状ではなく、平坦につぶれたような組織が多く見られ、この変化は官能基の大量の吸着のためであることが示唆された。熱分析から、重量は大きな減少が見られ、加熱処理後のXPS分析から大量のSO₄²⁻基およびSO₂²⁻基が脱離していることが分かった。希硫酸で処理したカーボンナノファイバーは、濃硫酸で処理したカーボンナノファイバーと同じ傾向を示したが、O/C比や官能基の相対量は濃硫酸で得られた量よりも小さくなった。表面観察から、面で粗い組織が多く見られ、これは硫酸による効果に加え、酸による酸化効果もあることが示唆された。</p>

成果の概要

過酸化水素水で処理したカーボンナノファイバーは、1~7日間処理しても O/C 比や各官能基の相対量は、ほとんど変化はなかった。しかし、表面観察から、筋状に粗い組織が見られたことから、酸素が吸着しないのではなく、吸着後即座に炭素を奪い、脱離したことが推測され、表面への酸素の吸着または脱離速度が極端に速いことが推測された。