

論文の内容の要旨

Preparation and Gas Adsorption Properties of Edge-rich Carbon Nanofibers

(エッジリッチなカーボンナノファイバーの調製とガス吸着特性)

高橋勇介

1. 緒言

背景 カーボンナノファイバー (CNF) は発展が期待されるナノ材料の代表格であり、現在、構造の異なる4種のCNF (Tubular CNF (≡Carbon nanotube), Cup-stacked CNF (CSCNF)、Herring-bone CNF、Platelet CNF (PCNF))が報告されている[1][2] (Fig. 1)。この中でもPlatelet CNFやCup-stacked CNFは反応活性に富んだエッジが多く露出しているため、エッジを利用して機能性官能基を高密度で導入できる可能性があり、吸着材、官能基担体や触媒担体などの機能性材料としての応用が期待される。近年、CNT表面に様々な官能基の修飾が試みられ、それによる化学触媒の担体や吸着材としての性能向上が報告されている[3][4][5]。上記CNFは官能基をCNTよりもはるかに高密度で表面に修飾できる可能性があり、優れた機能性材料になり得る可能性を持っている。

現在、これらのエッジリッチなCNFの有力な合成方法は化学気相成長法 (CVD法) であるが、近年ポリエチレングリコール (PEG) を利用した新規合成法 (本研究ではPEG熱分解法とよぶ) が報告されている[6]。これはPEGとNiCl₂の混合水溶液をシリコンウェハ基板上に塗布した後、電熱炉で昇温する簡便な製法であるが、合成条件の最適化、成長メカニズム等の観点から本製法は十分に確立されていない部分が多い。以上のような背景から、PEG熱分解法による簡便・安全なCNFの合成法を確立すること、エッジリッチなCNFの官能基担体、電気材料としての応用可能性を明らかにすること、また合成法の確立から応用法の開発までを一貫して行うことは工学的に極めて有意義と思われる。

目的

(1) PEG熱分解法によるエッジリッチなCNFの合成法を確立する。具体的にはエッジリッチな3種のCNF (Platelet CNF、Herring-bone CNF、Cup-stacked CNF) の合成条件を明確化し、これらの作り分けのメカニズムを解明する。

(2) エッジリッチなCNFに官能基を高密度で修飾できることを実験的に証明し、ガス吸着特性を明らかにする。

2. 実験

2-1 エッジリッチな CNF の選択的合成法

PEG と NiCl₂ の混合水溶液をシリコンウェハ基板上に塗布し、ホットプレートで一定時間乾燥した。この後、この基板を窒素雰囲気下で電気管状炉を用いて 750℃まで昇温し、基板上に CNF を成長させた。なお、CNF の合成条件は、混合水溶液中の NiCl₂/PEG 比とシリコンウェハに塗布した後の乾燥時間を変化させた。また、昇温工程は 2 つの条件を試みた。作成した CNF サンプル SEM および TEM で構造を観察した。

2-2 エッジリッチな CNF の合成メカニズムに関する研究

2-1 と同様の手法で CNF を合成する際にその合成メカニズムを検討するため、合成の各段階における基板上の触媒組成や外観、堆積カーボンの状態を SEM-EDS および TEM-EDS によって観察するとともに、PEG の熱分解で生成するガスの分析を MS および GC でおこなった。

2-3 エッジリッチな CNF の官能基担体の作製とそのアンモニア吸着特性の解明

エッジリッチな CNF の官能基担体としての応用を検討するため、市販 PCNF と PEG 熱分解法で作製した CSCNF に 1000ppm オゾンまたは 13N 硝酸によって酸化処理を施した。含酸素官能基量を測定するために TPD 法を、BET 比表面積を測定するために 77K での窒素吸着を行い、単位比表面積当たりの官能基修飾量を評価した。また、CNF の吸着性能を重量法吸着装置によるアンモニアおよび水の吸着等温線作成によって測定した。

3. 実験結果と考察

3-1 エッジリッチ CNF の選択的合成法 (PEG 熱分解法)

実験条件の調整によって Platelet CNF、Herring-bone CNF、Cup-stacked CNF の 3 種のエッジリッチな CNF を選択的に作製することに成功した。また、合成条件と CNF 種の間関係を Fig. 2-3 に整理した。生成物に影響を与える主な合成条件は主に以下の 4 因子であることがわかった。

- ① PEG/NiCl₂ 比率
- ② 混合水溶液をシリコン基板上に塗布した後の乾燥時間
- ③ 乾燥した PEG を室温に戻し一度凝固させる／させない
- ④ 電気管状炉の昇温速度

3-2 PEG 熱分解法における成長メカニズムの考察

ここで成長機構を明らかにするため、合成過程の各段階においてシリコンウェハ基板上のカーボンの状態を観察した結果、固相カーボン、気相の炭素含有ガスのどちらも CNF の炭素源となる可能性があることがわかった [8, 9]。そこで本合成法における CNF の炭素源について特定することを試みた。PEG の熱分解で生成するガスは種類が多い [7] ので、MS によって主要なガス種を同定し主な 3 種についての定量を行った (CO, CH₄, CO₂)。CO と CH₄ は CVD においても良く使用される炭素源ガスであり、これらが炭素源として CNF が成長する可能性は十分に考えられる。そこで固相/気相カーボンどちらかだけが炭素源として反応器内に存在する場合に CNF が成長可能かどうかを検討した結果、固相カーボンだけでは CNF は成長できず、PEG の熱分解によって生じる炭素含有ガスが CNF 成長の炭素源であるとほぼ特定された。

次に 3 種の CNF の作り分けのメカニズムであるが、CVD 法において、既触媒微粒子のサイズや形状が生成する CNF の種類に大きな影響を及ぼすことが既往の研究で指摘されている [10]。そこで PCNF、CSCNF の合成過程の各段階において SEM-EDS および TEM-EDS による解析の結果、400℃の PEG 熱分解以降に発生するアモルファスカーボンの堆積が触媒微粒子のサイズ制御に影響を与えていることが明らかになった (Fig. 4) カーボン堆積量の変化によって 100nm 程度に制御された Ni 触媒からは PCNF が根本成長機構 [11] で成長し、一方 30nm 程度に制御された Ni 触媒からは CSCNF が先端成長機構によって成長していることが明らかになった。

3-3 エッジリッチなCNFの官能基担体としての応用-含酸素官能基の修飾とアンモニア吸着の促進-

エッジリッチな CNF の官能基担体としての応用について検討するため、PCNF と CSCNF に各種酸化処理を施し、含酸素官能基を表面に修飾した。TPD 法によって含酸素官能基量の評価を行ったところ、オゾン処理、硝酸処理を行うことによって大幅に含酸素官能基量が增大した。また、硝酸処理 PCNF を観察したところ黒鉛構造が部分的に破壊されていた (Fig. 5)。一方でオゾン処理では PCNF の黒鉛構造が破壊されることなく保持されていた。また、黒鉛構造が破壊されたことに起因していると思われるが、硝酸処理により PCNF の BET 表面積と細孔容積は 2 倍以上に増大した。一方で、オゾン処理でそれらに大きな変化は見られなかった。以上から酸化剤としてより強力な硝酸処理のほうが総量としてより多くの含酸素官能基を修飾できるが、これは CNF の特長である均一なナノオーダーの黒鉛積層構造を損なうものであり、エッジリッチな CNF の含酸素官能基の修飾にはオゾン処理が適していることがわかった。CSCNF、PCNF は単位 BET 表面積あたりに対して CNT や活性炭 [12] に比べて単位表面積当たりの含酸素官能基量が高く、エッジリッチな CNF は表面に高密度で官能基を修飾可能なことがわかった。

次に含酸素官能基を修飾したエッジリッチな CNF のアンモニア・水蒸気吸着特性を調べた結果、オゾン処理によって PCNF の吸着量が著しく増大することがわかった (Fig. 6)。前述のようにオゾン処理によって BET 比表面積、細孔容量ともにほとんど変化しないことから、吸着量の増大は含酸素官能基とアンモニアの特異的な相互作用によるものと考えられる。この相互作用は吸着熱の算出結果 (Fig. 7) から水素結合が主な作用であると分かった。以上からエッジリッチな CNF の官能基担体としての応用を検討し、利用分野の検討は十分にできていないものの、これらが有望なナノ材料であることを示した。

4. 結言

PEG 熱分解法による 3 種のエッジリッチな CNF (Platelet CNF、Herring-boneCNF、Cup-stacked CNF) の合成方法を確立した。本製法では、PEG の熱分解によって発生した炭素含有ガスが CNF の炭素源となっている。合成初期においては触媒粒子は直径数 nm 程度の微粒子として存在するが、アモルファスカーボン堆積を伴って合成過程が進むにつれ触媒の合一が進行する。これが最終的な触媒粒子の形状とサイズに大きな影響を与え、最終的な CNF 作り分けにとって最も重要であることを明らかにした。

エッジリッチな CNF のガス吸着特性を検討し、これらが非常に有望なナノ材料であることを示した。具体的には、エッジリッチな PCNF の表面に含酸素官能基を高密度にかつ黒鉛積層構造を破壊することなく導入することが可能なことを実験的に証明した。

参考文献

- [1] M. Endo et al. 繊維と工業 vol. 59, No. 12 (2003) 412-416、[2] M. Endo et al. 繊維と工業 vol. 60, No. 6 (2004) 260-265、[3] A. Solhy et al. Carbon 46, 1194-1207 (2008)、[4] T. J. Zhao et al. Topics in Catalysis 45(1-4) 87-91 (2007)、[5] Wang et al. Journal of Colloid and Interface Science 316, 277-283 (2007)、[6] Huang CH, Li YY. J. Phys. Chem. B vol. 110 No. 46 (2006) 23242-23246、[7] Kent J. Voorhees et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 30 (1994) 47-57、[8] A. Gorbunova, O. Josta, W. Pompea, A. Graff. Solid?liquid?solid growth mechanism of single-wall carbon nanotubes. Carbon 40 (2002) 113-118、[9] A. Madronero. Possibilities for the vapour-liquid-solid model in the vapour-grown carbon fiber growth process. J. Mat. Sci. 30(1995)2061-2066、[10] A. Tanaka et al. Carbon 42(2004)1291-1298、[11] J. Gavilleta, A. Loiseau et al. Microscopic mechanisms for the catalyst assisted growth of single-wall carbon nanotubes. Carbon 40(2002) 1649-1643、[12] C. Afuilar et al. App. Cat. B 2003; 46: 229-237