

表面フッ素化による単層カーボンナノチューブの構造変化

(信州大繊維¹・IRI²) ○服部義之¹・関谷勇太¹・池山泰史¹・
東原秀和¹・高橋邦充²

単層カーボンナノチューブ(SWCNTs)の表面化学修飾は、特異な物性を示す SWCNTs の創製手法の一つとして期待できる。SWCNTs は球面歪のある π 電子系でありグラファイトに比べ化学反応性が高く、フッ素ガスと容易に反応してフルオロチューブを与える。本研究では SWCNTs の単体フッ素ガスによる表面フッ素化により、表面構造および物性が制御されたフルオロナノチューブの創製を目的とした。本講演では、SWCNTs 表面へのフッ素付加に伴う分子吸着特性の変化に関して報告する。

SWCNTs には、HiPCO 法により作製された市販の試料、およびレーザーアブレーション法により作製した試料を用いた。SWCNTs のフッ素化反応は、1 atm の単体フッ素を用いた直接フッ素化により行った。反応温度は 298-473 K、反応時間は 24-72 時間とした。フッ素化 SWCNTs (F-SWCNTs) の構造、表面化学構造、バンドル構造、および細孔構造に関して、それぞれ Raman 分光測定、X 線光電子分光(XPS)測定、X 線回折(XRD)測定、および 77 K での窒素吸着等温線測定により解析した。また 273 K において、F-SWCNTs の CO₂ 吸着特性を評価した。

F-SWCNTs の Raman スペクトルの解析より、フッ素化温度が 298 K では主に SWCNTs の欠陥部分においてフッ素が付加し、373 K 以上の反応温度では表面全体へフッ素化が進行することがわかった。また反応温度が 473 K では、飽和組成である F/C=0.5 に達することが XPS 測定より示された。各フッ素化試料の窒素吸着等温線測定結果より、F/C の増加に伴って窒素吸着量の減少と細孔構造パラメーターの減少が確認された。また 273 K での CO₂ 吸着等温線測定においても、フッ素化により吸着量は大きく減少した。特に 473 K でフッ素化した SWCNTs では、100 torr 程度の圧力まで CO₂ はほとんど吸着せず、また吸脱着において顕著なヒステリシスが観測された。これは表面フッ素化によるチューブ表面の低表面エネルギー化と、チューブ内空間への入り口がフッ素化により狭くなり吸着分子の拡散が阻害されたことを示唆している。講演では、フッ素化による SWCNTs バンドル構造の変化に関しても報告する予定である。

Structural Change of Single-Walled Carbon Nanotubes by Surface Fluorination

Y. Hattori, Y. Sekiya, Y. Ikeyama, H. Touhara, and K. Takahashi (Shinshu Univ. and IRI, hattoriy@shinshu-u.ac.jp)
Single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) were fluorinated to form more attractive nanotubes that have characteristic structural and adsorptive properties. Raman, XPS, and Nitrogen adsorption studies elucidated the surface states of fluorinated SWCNTs (F-SWCNTs). The XPS results of F-SWCNTs showed that the F/C atomic ratio increased with an increase in the fluorination temperature. The F/C of SWCNTs fluorinated at 473 K was 0.5. It is close to the stoichiometry of hypothetical fluorination of one side of a single graphene sheet (CF_{0.5}). The amount of CO₂ adsorbed on F-SWCNTs was smaller than that on pristine SWCNTs. The amount adsorbed CO₂ was almost zero before 100 torr and the adsorption hysteresis was observed. This unique phenomenon was attributed to the diffusional limitations of CO₂ molecules through the narrow pore entrance into the internal nanospace of the tubes.