

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04901

研究課題名（和文）CNTをモデル物質としたナノ材料吸着標準等温線の解明

研究課題名（英文）Elucidating adsorption standard isotherm of nanomaterials with carbon nanotubes as the model material

研究代表者

小橋 和文（Kobashi, Kazufumi）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：60586288

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：ナノ材料表面の学術的理解を深めるため、カーボンナノチューブ（CNT）をモデル物質とし、比表面積、細孔の評価に必要な基準物質（標準等温線）の解明に取り組んだ。表面平坦性と組成の観点から単層、多層CNTの他、様々なカーボン材料について検討を行った。極低圧でのN₂ガス吸着等温線から表面平坦性の知見が得られ、複数手法の比較により表面組成の評価ができた。その結果、as-grown CNTの基準物質には平坦性が高く官能基が少ない多層CNT（VGCF）やGraphitized CBが好ましいことが分かった。また、CNTバンドルN₂吸着サイトを評価できた。本研究で得られた知見はCNT実用化研究加速に資する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カーボンナノチューブ（CNT）をモデル物質として、ナノ材料表面のより深い理解につながるガス吸着基準物質を選定できた。この基準物質を基に、as-grown CNTについて比表面積や細孔構造の精緻な評価が可能となる。CNTの実用化研究を進める上で、これらの表面に関連した評価は共通基盤として希求されており、CNT産業を大きく花開かせるために必須である。特にCNT粉体の品質管理やCNT系、膜、バルク等の部材評価に大いに役立つ。また、本研究で得られた知見は他ナノカーボンやナノスケールの繊維状物質の表面を理解する上で重要な知見であり、ナノ材料科学の進展に寄与するものと期待される。

研究成果の概要（英文）：To understand surfaces of nanomaterials academically, we selected carbon nanotubes (CNT) as the model substance and investigated the reference materials (standard isotherms) necessary to characterize the specific surface areas and the pore structures. In terms of flat surfaces and surface compositions, single-walled and multi-walled CNTs were inspected as well as diverse carbon materials. We obtained the finding on surface flatness by their N₂ isotherms from the extremely low relative pressure, and successfully analyzed the surface compositions using multiple characterization methods. Thus we found out that multi-walled CNTs (VGCF) and graphitized CB, possessing flatter surfaces and fewer surface functional groups, are suitable reference materials for as-grown CNTs. Additionally, N₂ adsorption sites to CNT bundles were properly inspected. These findings are assets to accelerate researches to industrialize CNTs.

研究分野：ナノ炭素科学

キーワード：ナノ材料 表面 カーボンナノチューブ ガス吸着 基準物質 等温線 表面平坦性 表面組成

1. 研究開始当初の背景

ナノ材料が形成する表面は、繊維状、棒状、球状、板状などのナノ粒子が分子間力により凝集して複雑な集合体を形成するため解析が容易ではない。ナノ材料の中でカーボンナノチューブ (CNT) は近年、高純度の市販品が多種類販売され、本来の特性を引き出す鍵となる表面の評価が実用化の共通課題となっている。特にガス吸着が有効な評価手法であるが、長らく低純度のCNTしか利用できず十分な活用がなされなかった。

2. 研究の目的

CNT をナノ材料の繊維状モデル物質として、その表面評価 (比表面積・細孔構造) に必要な基準物質 (標準等温線) の解明を行う。

3. 研究の方法

高純度の単層、多層 CNT (as-grown 市販品) とともに種々のカーボン材料 (黒鉛、活性炭、カーボンブラック (CB)、メソポーラスカーボン、カーボンナノホーン (CNH)、活性炭素繊維等) を用いて、CNT に適したガス吸着基準物質を表面平坦性、表面組成の観点から検討する。極低圧での N_2 吸着等温線で見られる第 1 層目の形成過程に着目して表面平坦性を評価する。さらに電子顕微鏡により細孔構造を観察して、ガス吸着の結果と照合し平坦性を検討する。一方、表面組成についても複数手法で得られた情報を照らし合わせて評価を行う。

4. 研究成果

ガス吸着の基準物質は、測定試料に表面組成が類似して平坦な (非多孔な) 表面をもつものが望ましいと知られている。そこで、平坦性の評価として種々のカーボン試料を用いて、極低圧から測定した N_2 吸着等温線の比較を行った (図 1)。完全に平坦なグラファイト表面では N_2 第 1 層目の形成によって相対圧 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ で吸着量の増大が生じるが [1]、その α_s 吸着カーブの傾きは VGCF が最も大きく、次に Graphitized CB が大きかった。一方、活性炭素繊維や CNH は、より低相対圧 $10^{-8} \sim 10^{-5}$ での吸着量 (α_s 値) の増大が顕著で、マイクロ孔に相当する空間への吸着が平坦表面の前起きていたことが示唆された。市販 CNT 試料に関しては、相対圧 $10^{-8} \sim 10^{-5}$ と $10^{-5} \sim 10^{-3}$ で各々吸着量 (α_s 値) の増大傾向が異なった。これらの結果から VGCF と Graphitized CB は他のカーボン試料よりも均一で平坦な (非多孔な) 表面をもつことが分かった。一方、これらのカーボン試料を走査型電子顕微鏡で観察すると様々なサイズおよび形状をもった粒子が集まって集合体を形成していることが分かる (図 2)。また、それぞれ異なる表面および細孔構造をもつことが確認できた。さらに、透過型電子顕微鏡観察により、ガス吸着等温線の表面平坦性検討に対応したナノスケールの形態的特徴をとらえることができた。

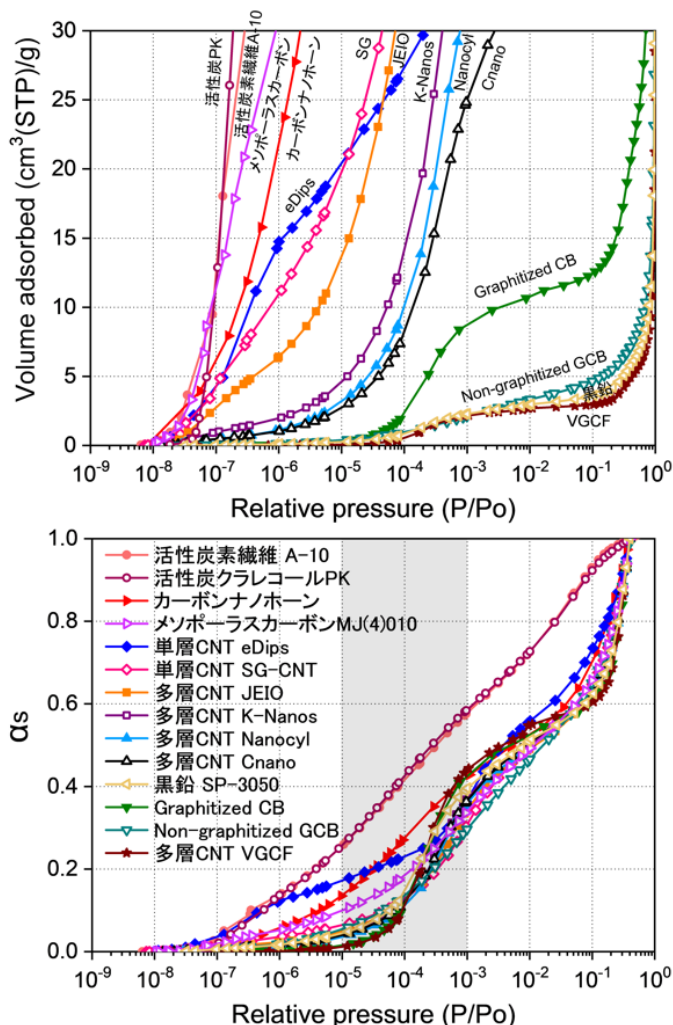


図 1 種々のカーボン材料の極低圧からの N_2 ガス吸着等温線 (縦軸、上図: N_2 吸着量、下図: α_s (相対圧 0.4 の吸着量で規格化した吸着量数値))

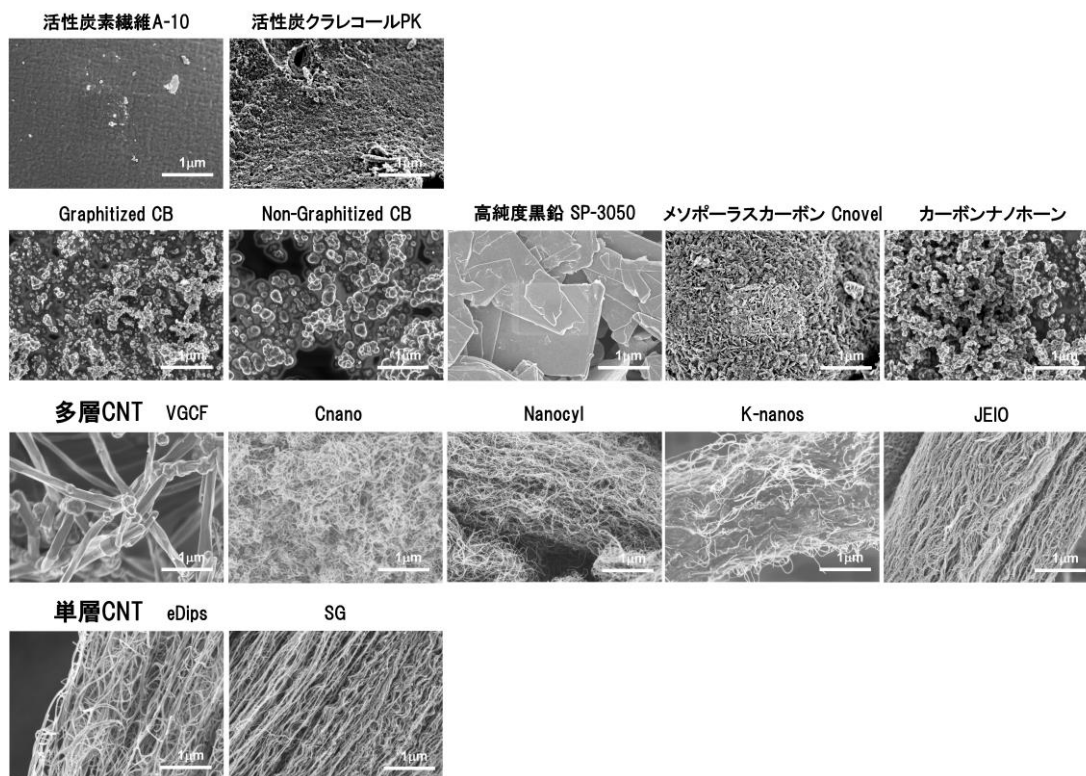


図2 種々のカーボン材料の走査型電子顕微鏡写真

これらのカーボン試料の表面組成を調べるため、XPS測定により表面官能基を定量的に評価した。得られたC1s、O1sピークの面積値からO/C原子数比を見積ることによってO含有官能基量を検討することができた。その結果、VGCFとGraphitized CBは0.5/99.5、0.3/99.7でO含有官能基量がより少なく、活性炭、活性炭素繊維は5.7/94.3、5.5/94.5とO含有官能基量がより多いことが示唆された。一方、他の単層、多層CNTはO/C原子数比におけるO数値が0.6-2.0であった。これらの測定結果は試料表面数nm深さから得られたデータであるため、試料のカーボン最外層から内部数層までの情報と考えられる。この点を踏まえると積層数が多いVGCFとGraphitized CBはこれらのカーボン材料の中では最もO含有官能基量が少ない（一定重量あたり）と推察できる。さらに表面官能基の種類を真空下でIRにより調べたところ、単層、多層CNTについてはO含有官能基に由来するC=O伸縮振動、エポキシ3員環伸縮振動のピークが主に検出された。しかしながら、カーボン材料の表面組成を検討する上で重要な官能基は、その種類、量、分布を考慮し精密に分析する必要があり、今後、多角的な評価が望まれる。

このように様々なカーボン試料について、N₂ガス吸着等温線による表面平坦性と共にXPSによる表面組成を検討した結果、基準物質に関して得られた知見は次のとおりである。表面官能基の少ないas-grown CNTの基準物質としては、表面平坦性が高く官能基が少ない多層CNTのVGCFやGraphitized CBが好ましい。ただし、表面改質された官能基が多いCNTに適する基準物質に関しては、さらなる検討が必要である。

as-grown CNTに適した基準物質を活用した応用事例として、単層CNT（eDIPS EC2.0）の表面の評価を行った。多種類のCNT市販品の中でeDIPSは結晶性がより高くバンドル構造を形成して繊維状の集合体となっている（図2）[2]。この単層CNTのN₂ガス吸着等温線を測定してバンドル間の空間（細孔）のサイズ分布をBJH解析により求めるとともに比表面積を評価できた。さらにCNTバンドルへの吸着サイトのうちinterstitial channelへのN₂吸着を実験的に実証することができた。これまでにinterstitial channelはCNT糸、膜等の応用研究でその活用が言及され計算科学による報告がなされてきたが、実験的には未解明であった。

本研究で得られた知見は、CNTの実用化研究を進める上で有益であり、CNT産業を大きく花開かせるために活用が不可欠と考えられる。特にCNT粉体の品質管理やCNT糸、膜、バルク等の部材評価に大いに役立つ。また、他ナノカーボンやナノスケールの繊維状物質の表面を理解する上で重要な知見であり、ナノ材料科学の進展に寄与するものと期待される。

<引用文献>

- [1] K. Kaneko et al. Adv. Colloid Interface Sci. 1998, 76, 295.
- [2] K. Kobashi et al. ACS Appl. Nano Mater. 2019, 2, 4043.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件(うち招待講演 0件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 小橋和文、中島秀朗、森本崇宏、岡崎俊也
2. 発表標題 A reference material for N2 adsorption to carbon nanotubes
3. 学会等名 NT19: International conference on the science and application of nanotubes and low-dimensional materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小橋和文、森本崇宏、岡崎俊也
2. 発表標題 極低圧領域からのCNTバンドルN2吸着サイトの検討
3. 学会等名 第33回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小橋和文、中島秀朗、森本崇宏、岡崎俊也
2. 発表標題 CNTに適したN2ガス吸着基準物質
3. 学会等名 第32回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	岡崎 俊也 (Okazaki Toshiya) (90314054)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・副 研究センター長 (82626)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	森本 崇宏 (Morimoto Takahiro) (30525895)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員 (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関