

EACA によって化学修飾された炭素材料の N K-edge NEXAFS 分析

N K-edge NEXAFS analysis of the EACA-modified HOPG

小川 智史^a, 森下 翔平^a, 上野 智永^a, 八木 伸也^{a,b}
Satoshi Ogawa^a, Shohei Morishita^a, Tomonaga Ueno^a, Shinya Yagi^{a,b}

^a名古屋大学大学院工学研究科, ^b名古屋大学 未来材料・システム研究所

^aGraduate School of Engineering, Nagoya University,

^bInstitute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University

ϵ アミノカプロン酸 (EACA) によって表面修飾された HOPG とカーボンブラック (CB) の表面化学状態を明らかにすることを目的として N K-edge NEXAFS 分析を行なった。EACA を用いた表面修飾によって HOPG 表面上ではアミド結合を含む化合物が存在していることが示された。対して EACA 修飾された CB の表面上ではアミド結合に加えてピリジン型の N 原子が存在していることが明らかとなった。

In order to clarify the surface chemical state of the surface-modified HOPG and carbon black (CB) with ϵ -aminocaproic acid (EACA), N K-edge NEXAFS analyses using the synchrotron radiation have been carried out. The N K-edge NEXAFS analysis have revealed that the compounds containing the amide group exist on the surface of the surface-modified HOPG. On the other hands, the pyridine type N atoms have been formed on the EACA-modified CB in addition to the amide group.

Keywords: Solution plasma, Surface modification, HOPG, Carbon black, NEXAFS

背景と研究目的: カーボンナノチューブ (CNT) 等に代表される炭素材料をフィラーとしてプラスチックや高分子材料中に分散させる場合、その分散性は表面化学状態および母材との間の界面化学状態に密接に関係している。そのため、母材との親和性の高い官能基で炭素材料表面を修飾することで分散性の向上が期待できる。官能基修飾法としては液中プラズマ法 (SP 法) が近年注目を集めている [1]。特に、アミノ基から生じるラジカルによって炭素材料表面を効率よく修飾することが可能であることが報告されている [2]。これまで SP 法によって処理された炭素材料及び修飾された官能基の化学状態の同定は行なわれておらず、材料設計指針を得るためにも詳細な化学状態分析が望まれる。

本研究では SP 法によって官能基修飾された炭素材料の表界面化学状態を明らかにすることを目的として、 ϵ アミノカプロン酸 (EACA) で表面修飾した高配向グラファイト (HOPG) の化学状態分析を N K 吸収端近傍 X 線吸収微細構造測定 (N K-edge NEXAFS) によって調べた。さらにより実用に近い炭素材料としてカーボンブラック (CB) についても同様の処理と分析を行なった。

実験: SP法によるHOPG及びCBのEACA修飾は以下のとおりに行なった。エタノール溶媒中にEACA濃度が0.1 Mになるように調整し、この溶液中で対向したW電極間 (1.0 mm^φ) に電圧1.2 kV、繰り返し周波数20 kHz、パルス幅2.0 μ sの高周波パルス電力を供給することで液中プラズマを発生させた。プラズマに伴って生じる気泡付近にHOPGを設置し、この気泡付近に60分間曝すことで、EACA修飾を行なった。CBのEACA修飾は、CB粉末を溶媒中に分散及び攪拌させながらプラズマを発生させることで行なった。CBとしてデンカブラック (デンカ株式会社製) を用いた。

EACA修飾を施したHOPG及びCBの N K-edge NEXAFS測定を立命館大学SRセンターBL-11にて行なった。300 Vの阻止電場を用いた部分電子収量法によってNEXAFSスペクトルを取得した。測定は超高真空中 ($\sim 1 \times 10^{-8}$ Torr) にて実施した。

結果、および、考察: Fig. 1 に EACA によって修飾された HOPG (EACA/HOPG) 及び CB (EACA/CB) の N K-edge NEXAFS スペクトルを示す。化学状態の標準として EACA 粉末のスペクトルを同様に示している。すべて

のスペクトルはエッジジャンプで規格化されている。

窒素を含有する多くの分子の N K-edge NEXAFS スペクトルにおいて 404 eV 付近より低エネルギー側では π^* 準位への遷移による鋭いピークが、高エネルギー側では σ^* 準位への遷移による比較的幅広なピークが現れる [3]。Fig. 1 の EACA 粉末のスペクトルにはアミノ基由来の N-H、N-C 結合に起因する σ^* ピークが見られ [4]、同様のピーク構造は EACA/HOPG にも見て取れるが、402 eV 付近に π^* ピークが新たに出現している。これはエネルギー位置から C=O π^* 準位への遷移によるものと考えられ [3]、EACA/HOPG 表面上の窒素原子は C=O 結合と炭素原子を共有していることが示唆される。同試料の C K-edge NEXAFS スペクトルではカルボキシル基に由来するピーク強度の減少が見られたことを加味すると (課題番号 R1558 成果報告書を参照のこと)、EACA 中のカルボキシル基とアミノ基を前駆体として、アミド結合を形成することで HOPG 表面上に吸着していると考えられる。

EACA/CB のスペクトルにも同様のエネルギー領域 (400~403 eV) に鋭いピーク構造が見て取れる。こちらのピーク構造は EACA/HOPG のスペクトルに見られるピーク構造より低エネルギー側に位置しており、メインピークの低エネルギー側に肩構造が見られることから、2 つ以上の化学状態に由来するピーク構造であることが分かる。ピークのエネルギー位置から、上記の肩構造は N 原子近傍の C=C π^* 準位への遷移と考えられる。すなわち、SP 法による EACA 修飾によって CB 中のエッジ面の炭素が窒素に置換することでピリジン型の配位環境にある N 原子が生じたと考えられる。

文 献

- [1] O. Takai, *Pure Appl. Chem.* **80**, 9, pp. 2003–2011 (2008).
- [2] 原田大, 上野智永, 齋藤永宏, *資源・素材* **2013**, 596 (2013).
- [3] P. Leinweber, J. Kruse, F. L. Walley, A. Gillespie, K.-U. Eckhardt, R. I. R. Blyth and T. Regier, *J. Synchrotron Rad.* **14**, pp. 500–511 (2007).
- [4] D. R. Strongin, J. K. Mowlem, M. W. Ruckman and M. Strongin, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2561 (1992).
- [5] K. Nagayama, R. Mitsumoto, T. Araki, Y. Ouchi, K. Seki, *Physica B* **208&209**, pp. 419-420 (1995).

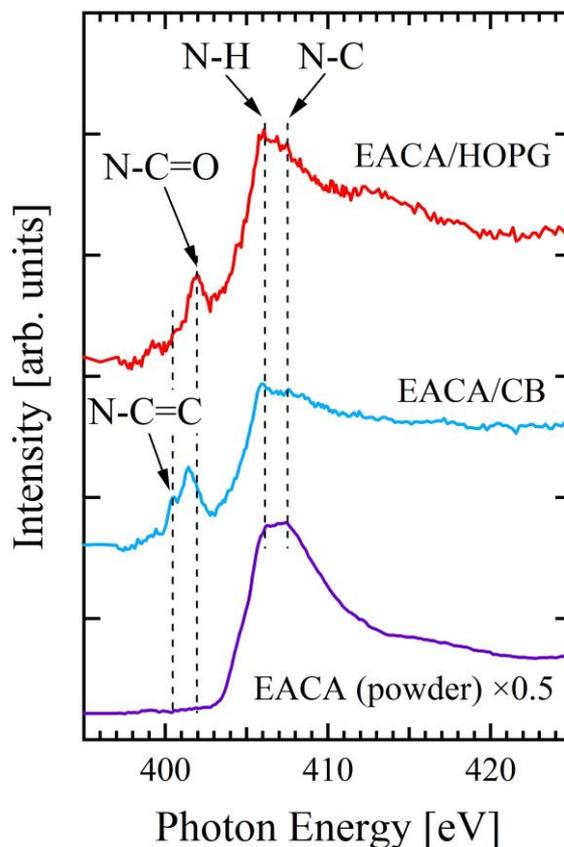


Fig. 1. N K-edge NEXAFS spectra of the EACA-modified HOPG (EACA/HOPG), EACA-modified CB (EACA/CB) and EACA powder. All spectra were normalized with respect to the edge jumps.