

Apr 12, 2021

第1講義

Seong-Ho Yoon

Kyushu University, Kasuga, Fukuoka, Japan



講義科目: 無機化学

講師: 尹聖昊教授、中林康治助教

教材: 新・炭素材料入門 炭素材料学会年会編

講義目標:

(1) 機能性炭素材の概念と基礎の認識

(2) 省エネルギー・環境保全用デバイス材料として応用に至るまでの基礎知識の習得

講義日程:

成績評価: 200点満点

(1) 出席(1回欠席に付き10点マイナス): 100点のうち50点

(2) Report 2回: 第3講義後(1回: 50点)、第6講義後(1回: 50点)

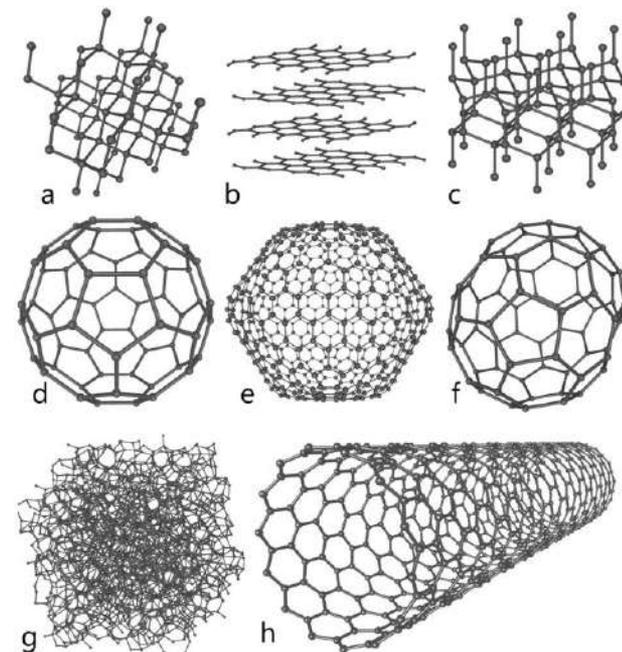
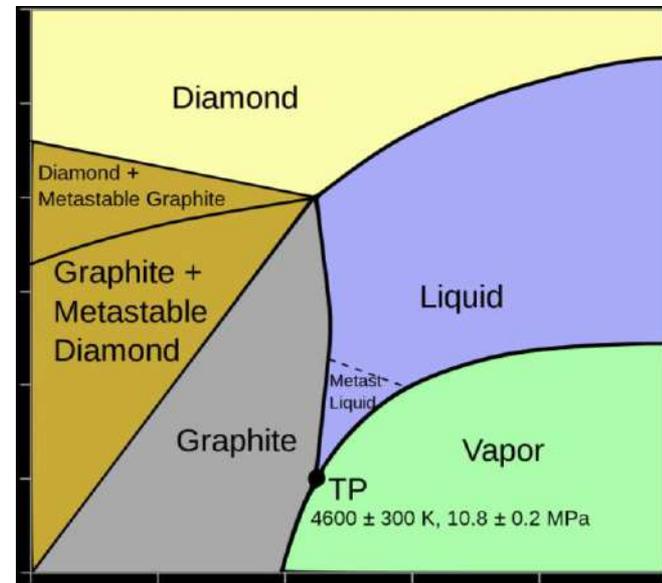
E-mail address; yoon@cm.kyushu-u.ac.jp

講義No.	日程	内容
第1講義	4月12日	科目の紹介、炭素の起源
第2講義	4月19日	有機原料から炭素材料の合成
第3講義	4月26日	炭素材料の機械的物性
第4講義	5月10日	炭素材料の熱的物性
第5講義	5月17日	炭素材料の化学的反応性
第6講義	5月24日	炭素材料の表面と反応性



炭素はなに？
どういう形で地球に存在する？

1. 炭素 (Carbon) は、原子番号6の元素。元素記号はC。原子量は12.01。非金属元素、第14族-第2周期元素。
 2. 単体・化合物両方においてきわめて多様な形状をとり、非金属の炭素には、4つの外殻電子と4つの空席があるため、価電子数4となり、元素の中でもっとも多い共有結合を持つ。炭素がほかの元素と結びついて作る化合物の種類は約5,400万種にのぼる。
 3. 融点や昇華を起こす温度は全元素の中でもっとも高い。常圧下では融点を持たず、三重点は $10.8 \pm 0.2 \text{ MPa}$ 、 $4,600 \pm 300 \text{ K}$ であり、昇華は約 $3,900 \text{ K}$ で起こる。
 4. 3種類の同位体、 ^{12}C (98.93%)、 ^{13}C (1.07%パーセント)、 ^{14}C (微量) が自然界で存在。 ^{12}C は1961年にIUPACによって質量の基準とすることが決定され、アボガドロ定数などの基礎的な定数はこれによって算出されている。炭素には半減期が非常に短い15種類の同位体が知られている。 ^8C は半減期 1.98739×10^{-21} 秒で陽子放出やアルファ崩壊を起こす。 ^{19}C は風変わりな中性子ハローの状態が存在する。
 5. ダイヤモンド： 立方晶系の結晶。宝石また工業用のカッターなどに利用。
 6. グラファイト (黒鉛、石墨)： 六方晶系の結晶であり、炭素の結晶としてはもっとも一般的。板状のグラフェンが多数重なった構造で、平面同士の結びつきは弱く剥がれやすい。
 7. フラーレン、ナノチューブ、グラフェン
 8. 無定形炭素
- ...



- ① 地球の地表及び海洋の元素分布では炭素は重量比0.08%にすぎないが、炭素は他の元素との結びつき方で、性質の異なる驚異的なほど多彩な化合物を作り出し、地球環境の中に存在している。
- ② 地殻中の元素の存在度では15番目に多い炭素の約9割が鉱物として存在し、中でも還元された形、すなわち炭素粒・石油・石炭・天然ガス中が4分の3以上を占める。4分の1が炭酸塩の岩石(石灰岩、苦灰岩 ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)、結晶質石灰岩など)である。海洋など水に溶け込んだ炭酸も多く、その量は炭素量で36兆トン存在する。ついで生物圏に1兆9,000億トン、大気圏の二酸化炭素として8,100億トンがある。
- ③ 埋蔵石化燃料として石炭が9,000億トン、石油は1,500億トン、天然ガスが1,050億トンに加え、さらにシェールガスのような採掘しにくい形態で別に5,400億トンの存在が見込まれている[36]。これらとは別に、メタンハイドレートとして極地に封じられ、これの炭素量はシベリアの永久凍土層だけでも1兆4,000億トンと見積られる。
- ④ 天然ダイヤモンド結晶を含む鉱石
- ⑤ 炭素化合物
- ⑥ 生物
- ⑦ 鉱物
- ⑧ 石炭は商業的にも重要な炭素供給元であり、無煙炭では炭素含有率は92 - 98パーセントにまでなる。これに石油や天然ガスなどを加えた炭素資源は、そのほとんどを燃料として利用している。
- ⑨ 天然の黒鉛(石墨、グラファイト)は世界中に分布するが、産出が多い地域は中国、インド、ブラジル、北朝鮮である。天然のダイヤモンドは歴史的に南インド産が有名。
- ⑩ 人造炭素材

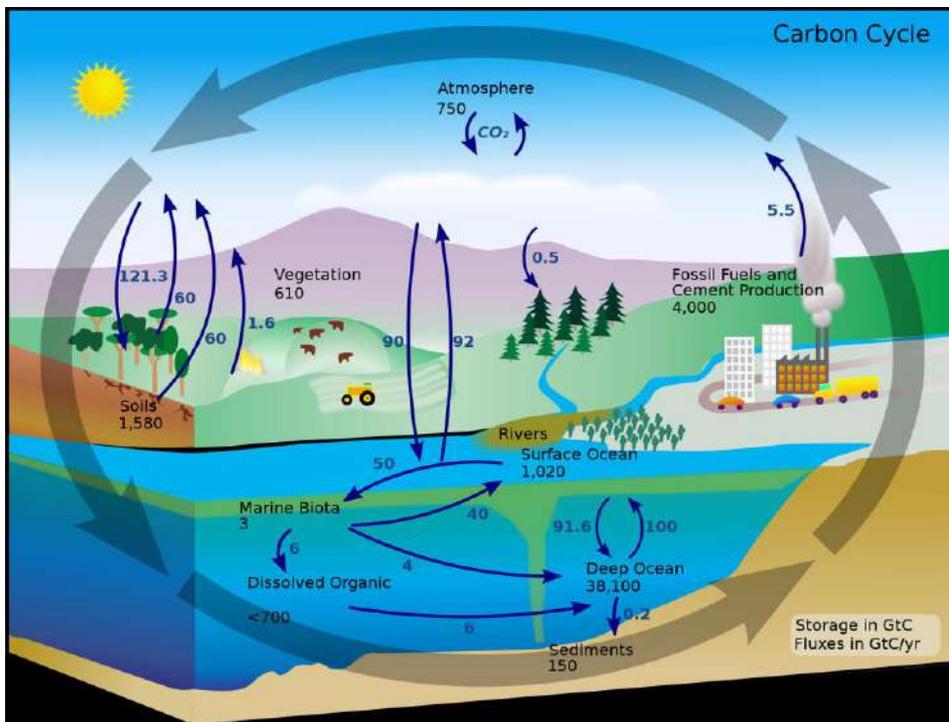
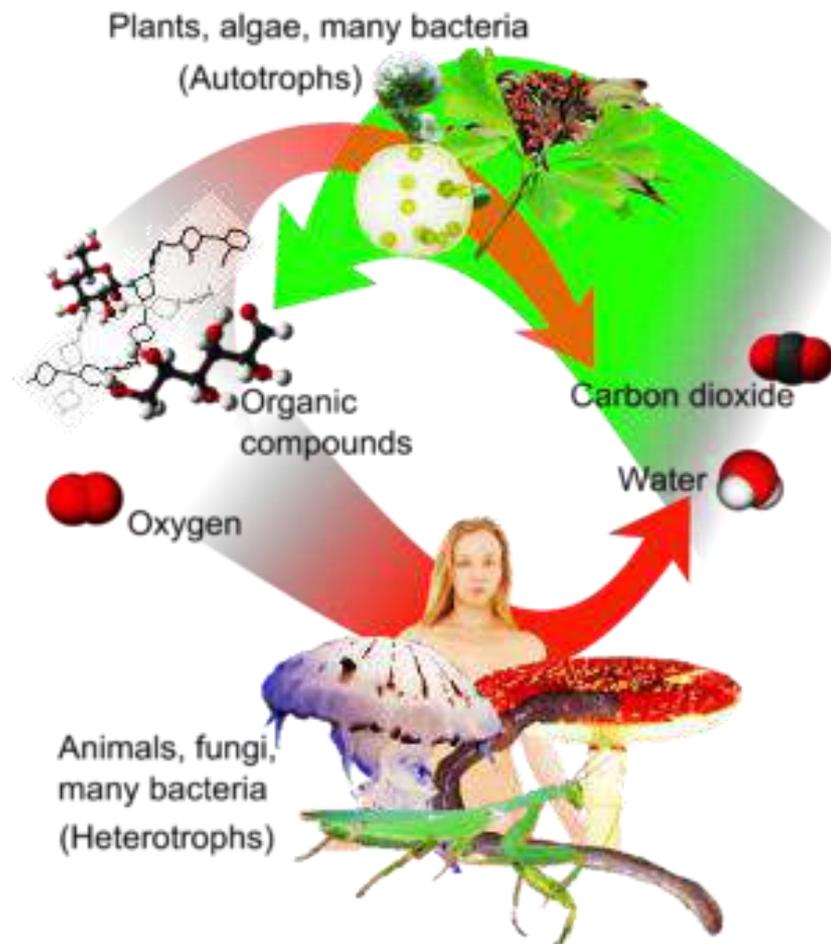
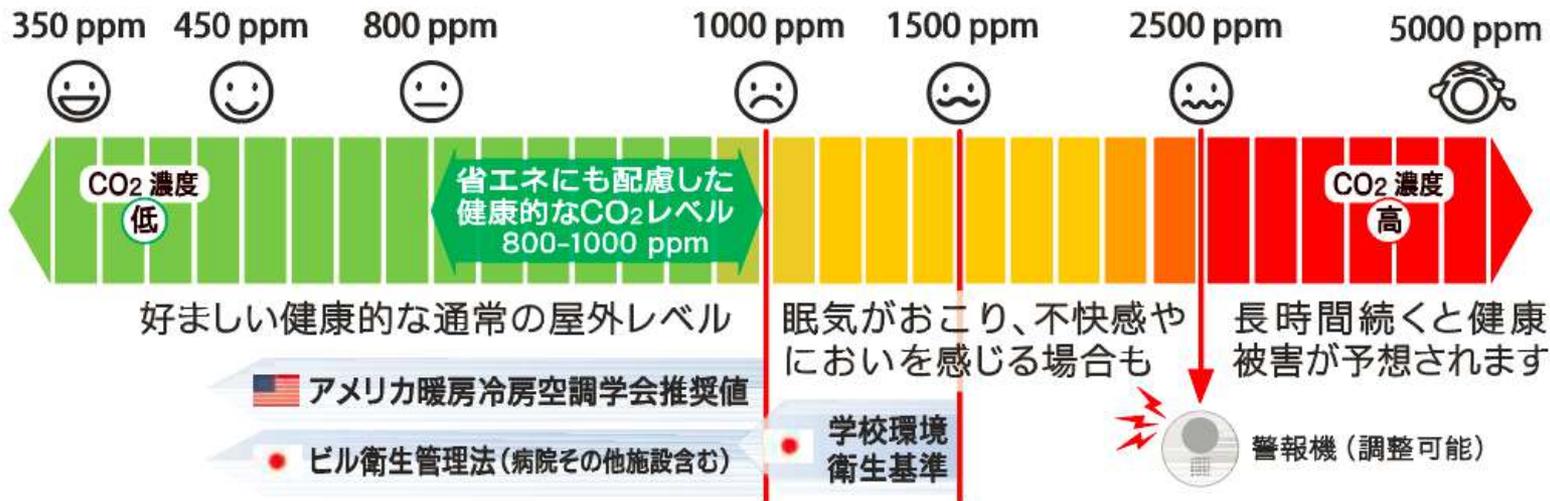


Diagram of the carbon cycle. The black numbers indicate how much carbon is stored in various reservoirs, in billions tonnes ("GtC" stands for gigatonnes of carbon; figures are circa 2004). The purple numbers indicate how much carbon moves between reservoirs each year. The sediments, as defined in this diagram, do not include the ≈ 70 million GtC of carbonate rock and kerogen.



Correlation between the carbon cycle and formation of organic compounds. In plants, carbon dioxide formed by carbon fixation can join with water in photosynthesis (green) to form organic compounds, which can be used and further converted by both plants and animals.

低濃度CO₂により引き起こされる問題



http://group.chcsys.net/en/co2_controller/

これまで、活性炭やゼオライトなどの多孔質材料がCO₂吸着材として検討されているが、これらの多孔質材料単体の低濃度CO₂除去能は不十分である

炭素は無機物質？

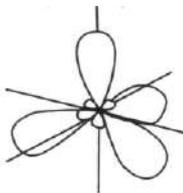
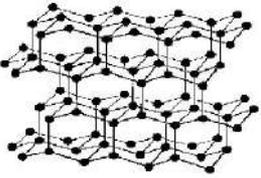
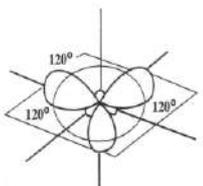
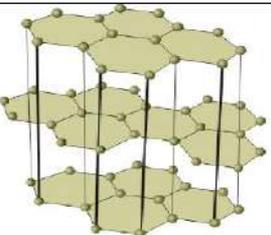
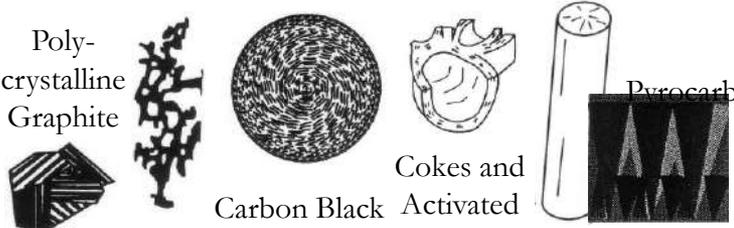
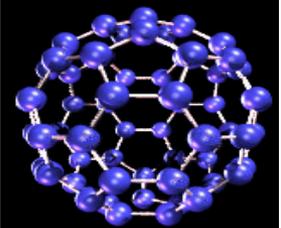
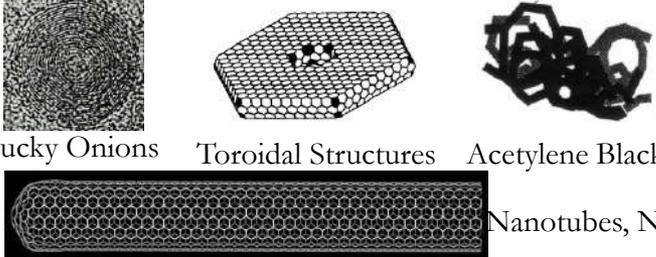
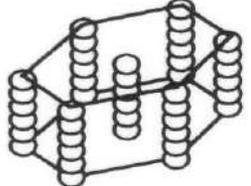
炭素以外の全周期表の元素を取り扱い、炭素を含む化合物であっても有機化合物とは見なされない炭素の同素体や一酸化炭素などの化合物も含まれる。有機化合物はおよそ地表にのみ存在するのに対して、地球はほとんどが無機物質で構成されているといっても過言ではない。

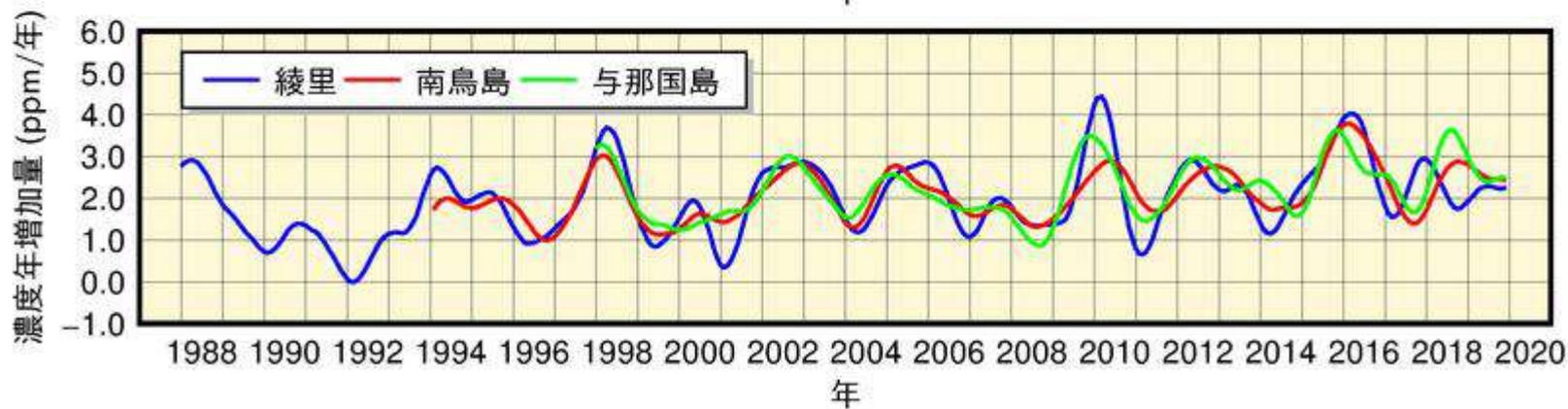
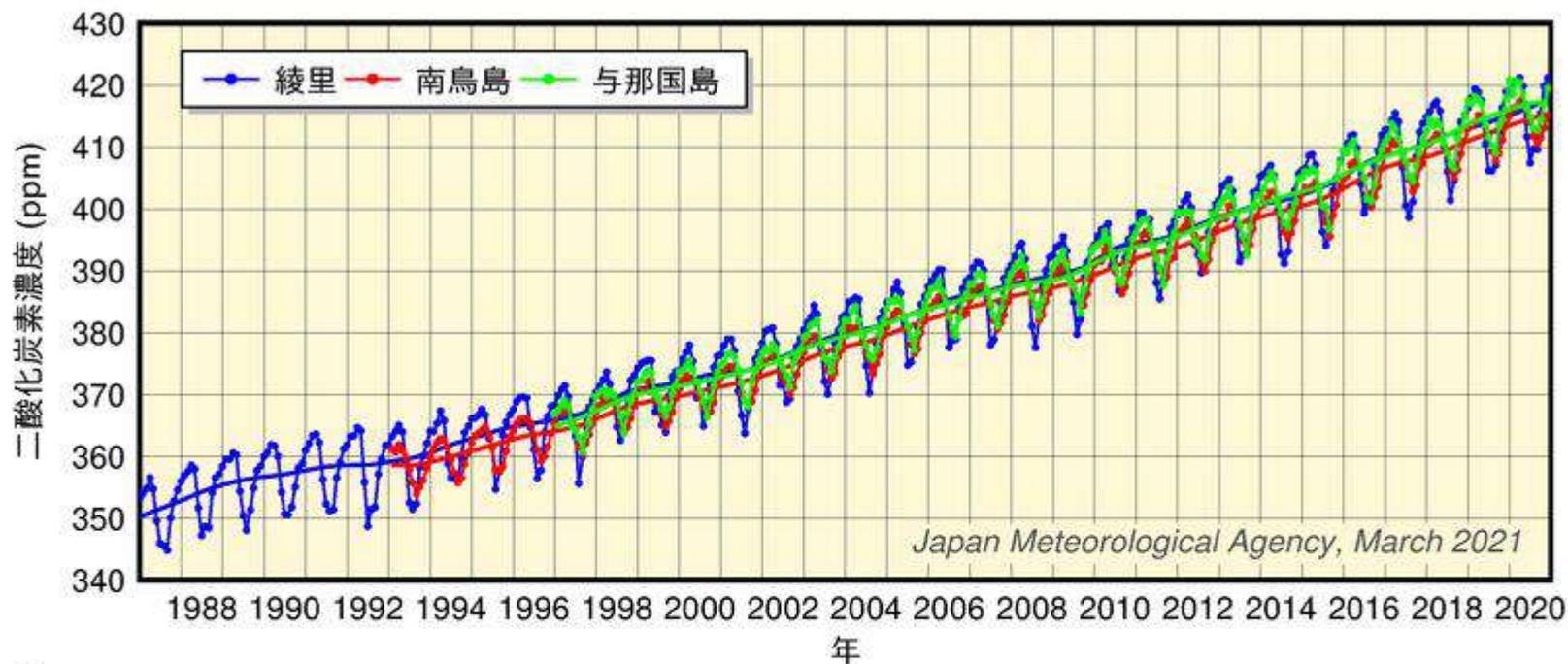
工業的にも鉄鋼やセメント、ガラスなどの無機工業製品は生産トン数で考えた場合には有機工業製品を圧倒している。しかし、その多様性と複雑性のため、すべての元素の性質を簡単な理論で説明できるわけではない。

有機化合物以外の物質を研究する化学は無機化学の範疇に含まれるため、研究対象により細分化された錯体化学、有機金属化学、生物無機化学（無機生化学）、地球化学、鉱物化学、岩石化学、温泉化学、海洋化学、大気化学、宇宙化学、放射化学、ホットアトム化学なども広義には無機化学である。

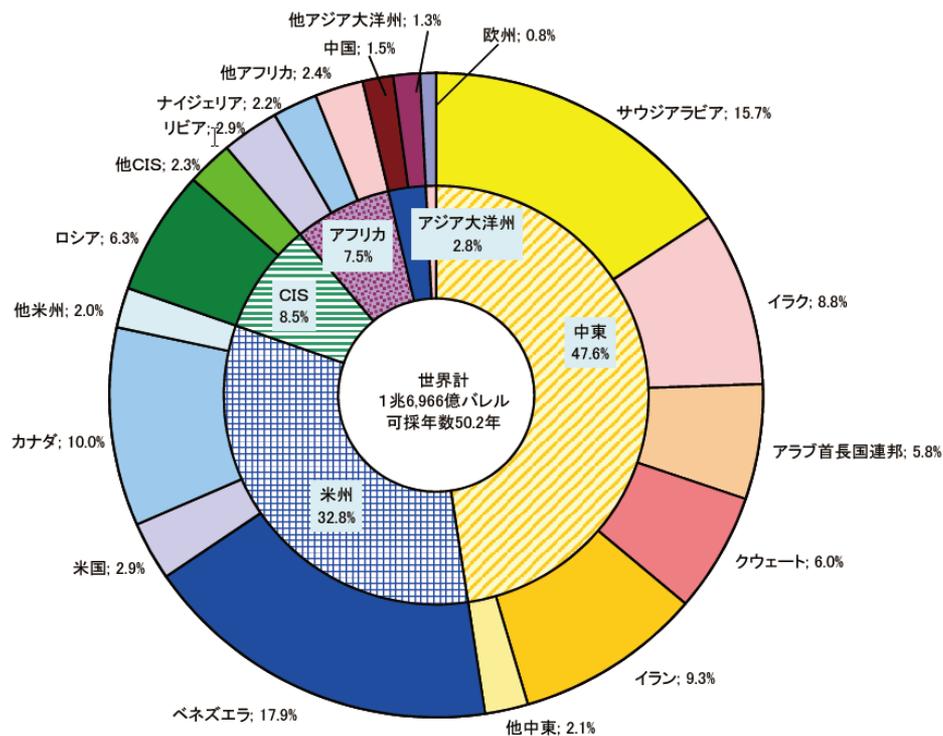
<u>酸素</u>	O	46.60%*1	474000 ppm
<u>ケイ素</u>	Si	27.72%	277100 ppm
<u>アルミニウム</u>	Al	8.13%	82000 ppm
<u>鉄</u>	Fe	5.00%	41000 ppm
<u>カルシウム</u>	Ca	3.63%	41000 ppm
<u>ナトリウム</u>	Na	2.83%	23000 ppm
<u>カリウム</u>	K	2.59%	21000 ppm
<u>マグネシウム</u>	Mg	2.09%	23000 ppm
<u>チタン</u>	Ti	0.44%	5600 ppm
<u>水素</u>	H	0.14%	N/A
<u>リン</u>	P	0.12%	1000 ppm
<u>マンガン</u>	Mn	0.10%	950 ppm
<u>フッ素</u>	F	0.08%	950 ppm
<u>バリウム</u>	Ba		500 ppm
<u>炭素</u>	C	0.03%	480 ppm(0.048%)
<u>ストロンチウム</u>	Sr		370 ppm

*1 Clarke number

Bonding Hybridization	Allotropes	Derived and Defective Forms
 <p data-bbox="309 449 376 492">SP^3</p>	 <p data-bbox="531 456 782 492">Cubic diamond</p>	 <p data-bbox="1014 449 1294 485">Diamond-like Carbon</p>
 <p data-bbox="309 763 376 806">SP^2</p>	 <p data-bbox="511 771 830 806">Hexagonal graphite</p>	 <p data-bbox="859 564 985 664">Poly-crystalline Graphite</p> <p data-bbox="1072 728 1246 756">Carbon Black</p> <p data-bbox="1255 685 1381 792">Cokes and Activated Carbons</p> <p data-bbox="1477 614 1642 635">Pyrocarbons</p> <p data-bbox="1381 771 1564 799">Carbon Fibers</p>
 <p data-bbox="241 999 463 1078">$SP^{2+\epsilon}$ rehybridization</p>	 <p data-bbox="579 1063 734 1099">Fullerene</p>	 <p data-bbox="830 971 1014 999">Bucky Onions</p> <p data-bbox="1043 978 1284 1006">Toroidal Structures</p> <p data-bbox="1313 978 1526 1006">Acetylene Blacks</p> <p data-bbox="1333 1042 1632 1071">Nanotubes, Nanofibers</p>
 <p data-bbox="309 1285 376 1328">SP^1</p>	 <p data-bbox="589 1328 734 1363">Carbyne</p>	<p data-bbox="917 1178 1700 1349">Ref.) Bourrat, X. Structure in Carbons and Carbon Artifacts. In: <i>Sciences of Carbon Materials</i>. Marsh, H.; Rodriguez-Reinoso, F., Eds., Universidad de Alicante, 2000. pp1-97.</p>

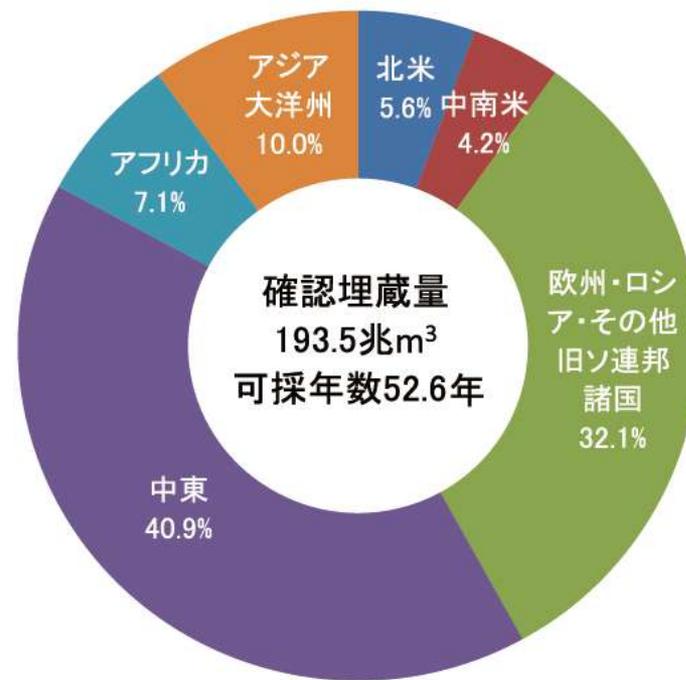


出典: 気象庁資料



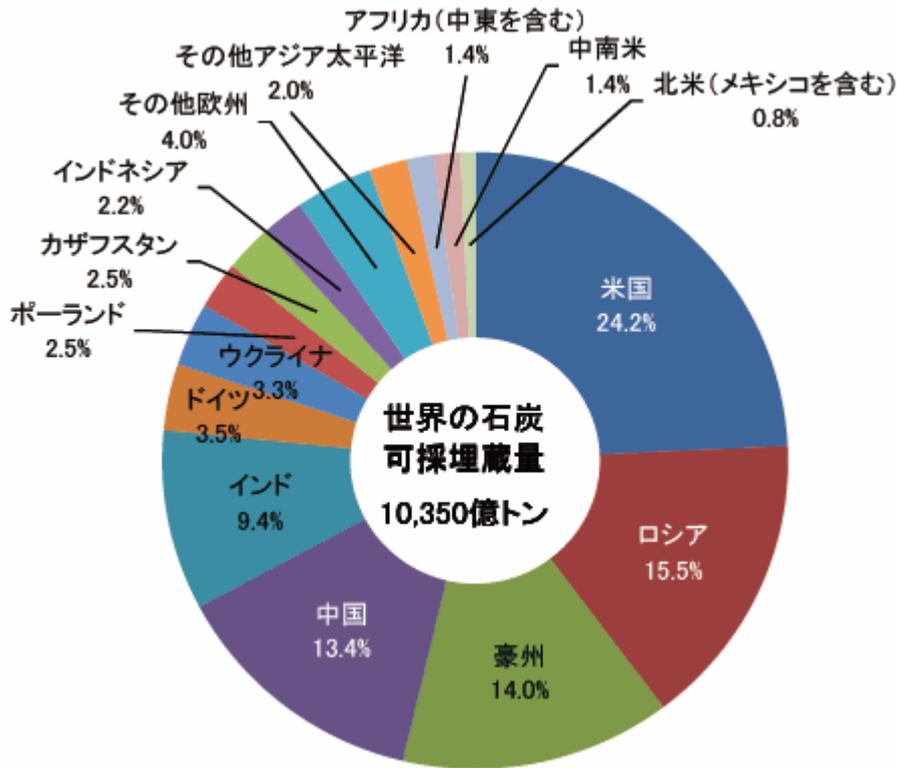
世界の原油確認埋蔵量(2017年末)

出典:BP「Statistical Review of World Energy 2018」を基
に作成

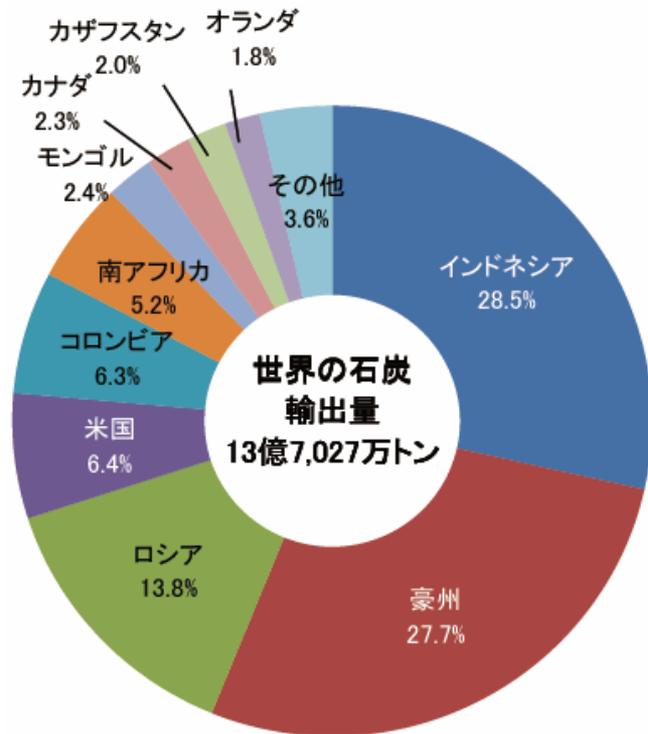


域別天然ガス埋蔵量(2017年末)

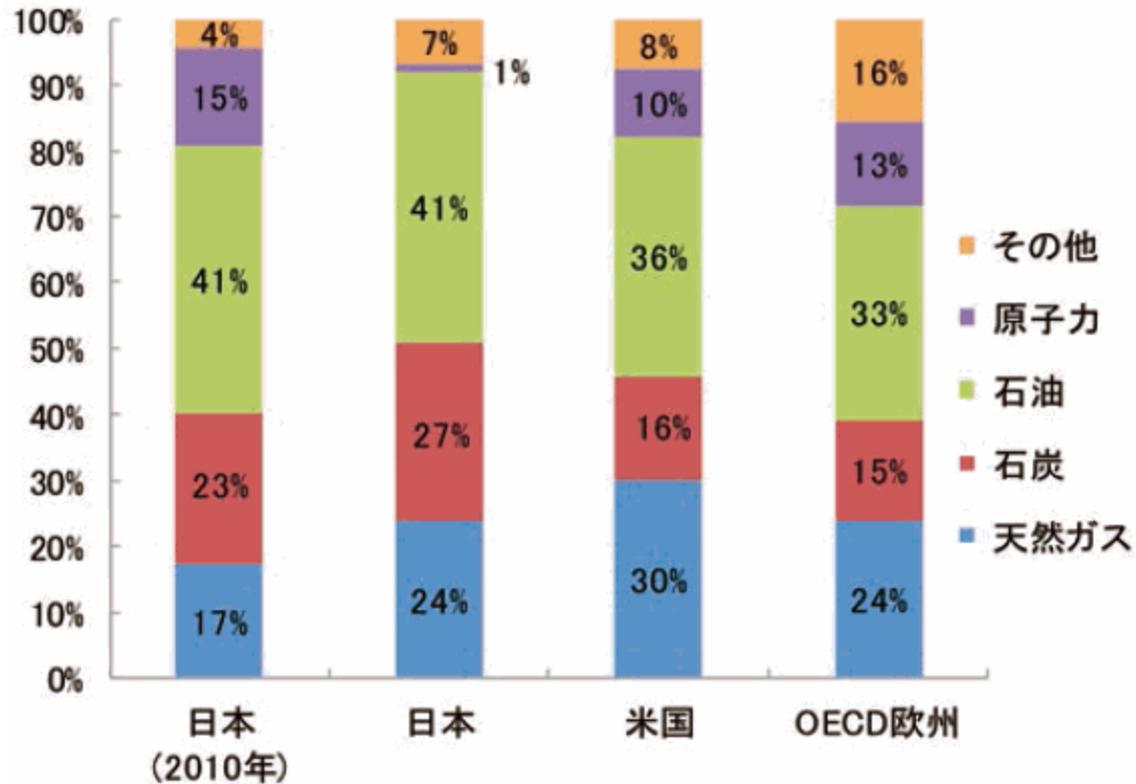
出典:BP「Statistical Review of World Energy 2018」を基
に作成



世界の石炭可採埋蔵量(2017年末時点)
出典:BP「Statistical Review of World Energy 2018」



世界の石炭輸出量(2017年見込み)
出典:IEA「Coal Information 2018」



日本・米国・OECD欧州の一次エネルギー構成(2016年)
IEA「World Energy Balances 2018 Edition」



炭素材料はなに？
どう作る？
どういう構造を持つ？

Carbon Material: Material which is composed of CARBON atoms with over 90 wt.%

Artificial (Synthetic) carbon materials



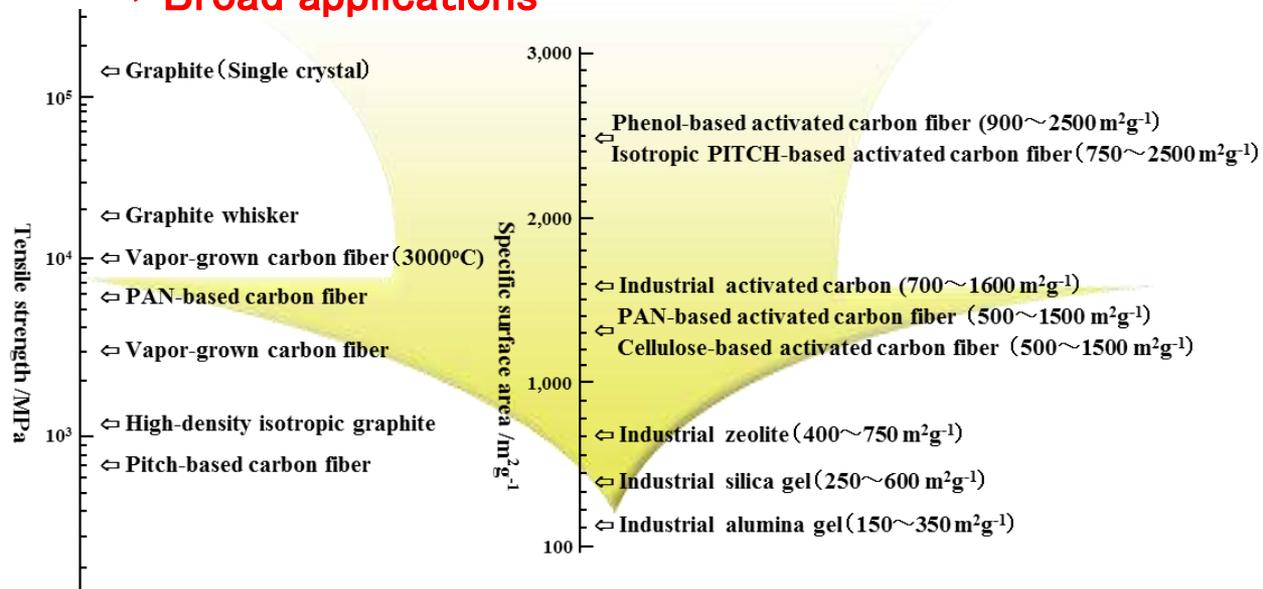
Merit

- High electrical conductivity
- High thermal conductivity
- High chemical resistance
- High lubrication

Application

- Batteries
- Conductivity materials
- Lubricant
- Carbon-brush

Various properties, shapes and easy processibility
→ Broad applications



Electrode



Graphite electrode



Composite



Sports material

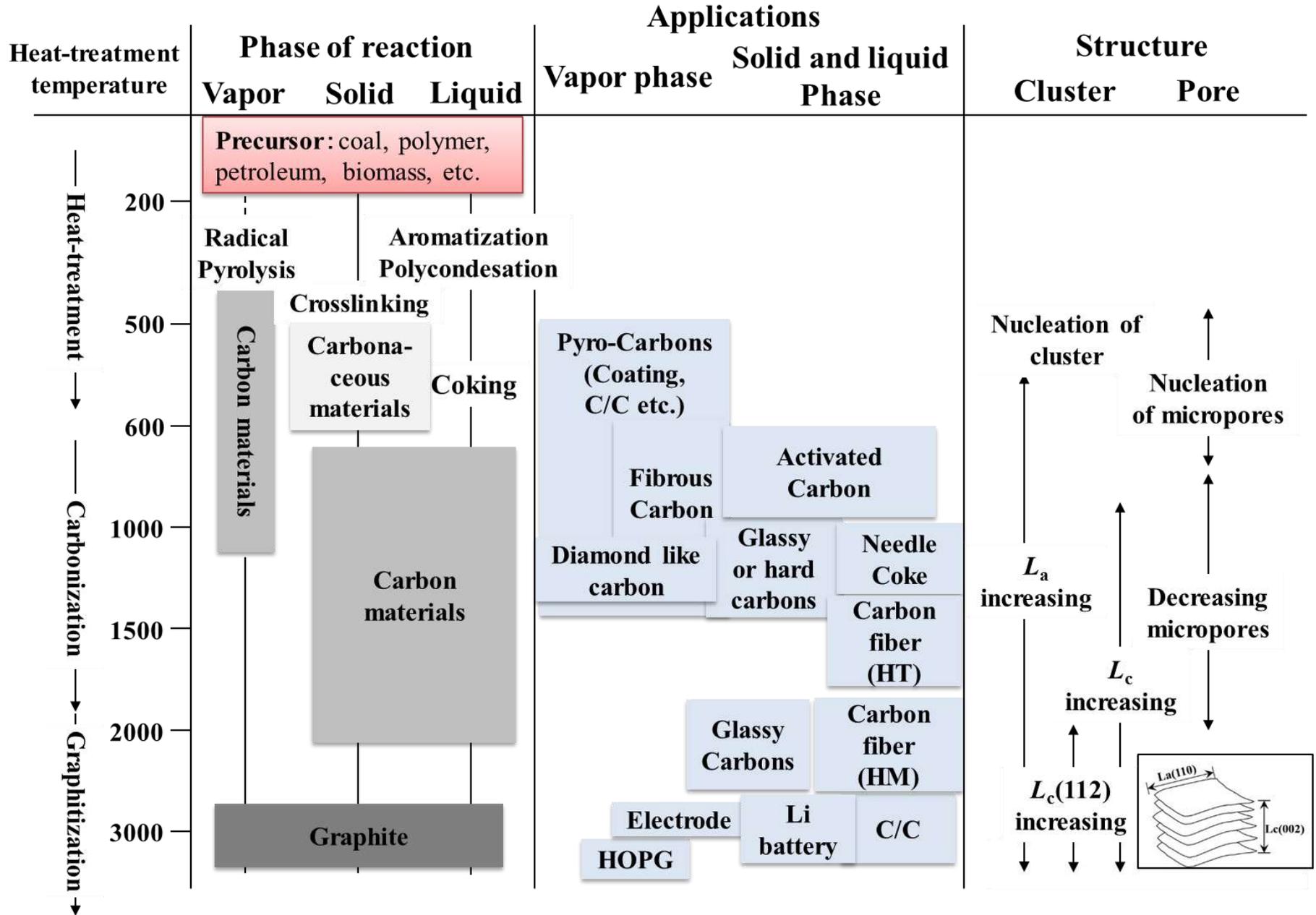


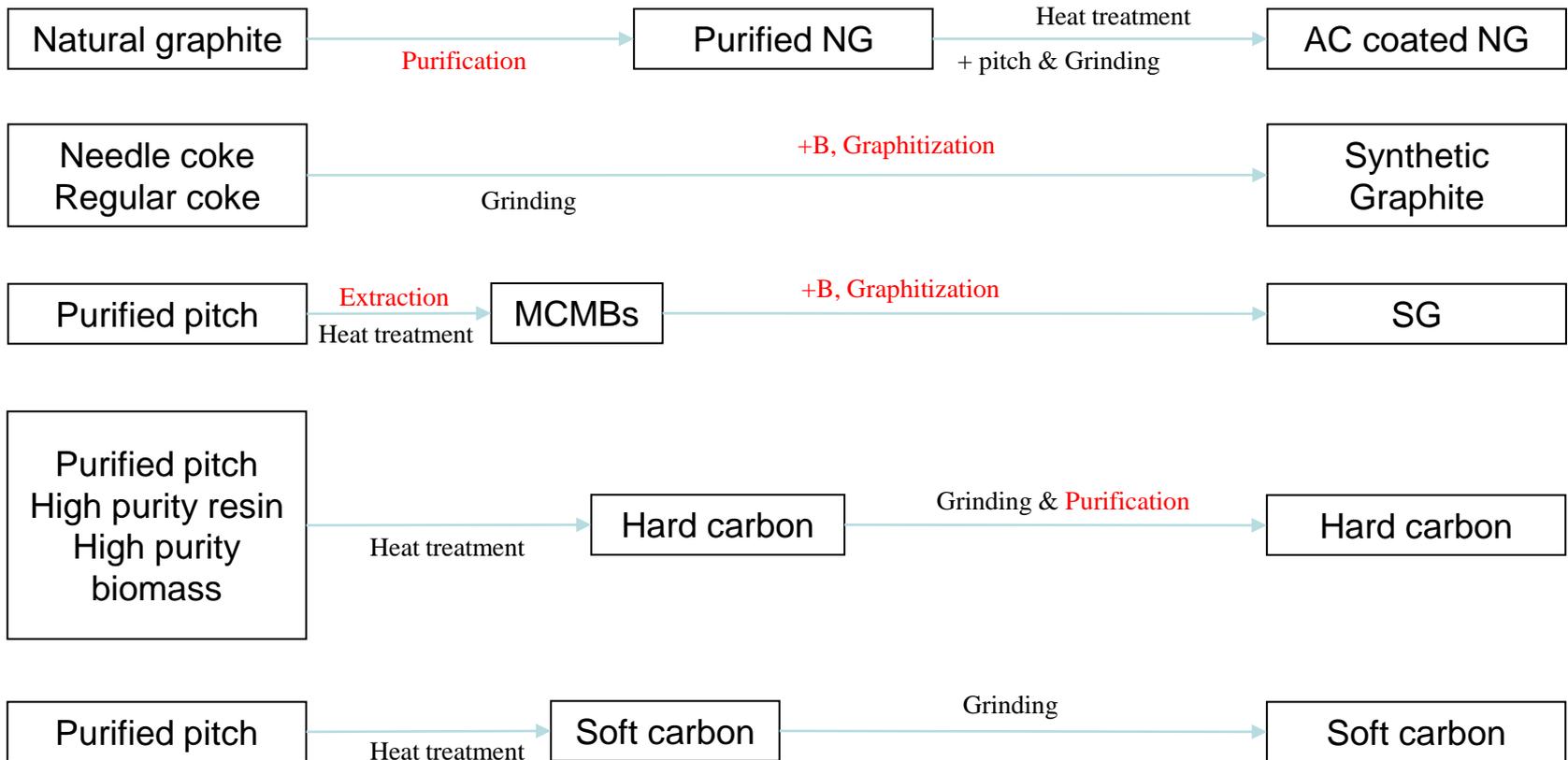
Capacitor



Adsorbent

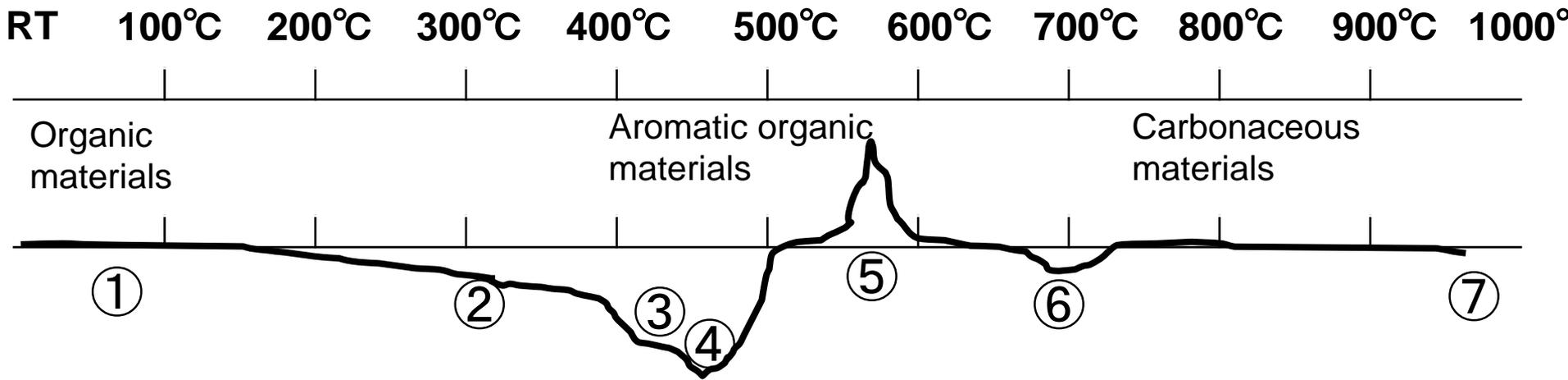
Manufacturing synthetic carbons





Price of carbon anodes: Almost no room for technical modifications!

- Natural graphite: \$ 3-5/Kg, Synthetic graphite: \$ 3-10/Kg
- Hard carbon: \$ 3-5 Kg
- Soft carbon: \$ 3-5 Kg
- Conductive material: \$ 10-20/Kg



	ΔH	Reactions
①	+	Removals of water and VMs
②	+	Dissociation and removals of light organics
③	+	Dissociation and polymerization of organics
④	-	Polycondensation of organics, dealkylation
⑤	+	Coking
⑥	-	Dehydration and dehydrogenation, CO removal
⑤~⑥	+	Removal of sp^3 bridged bonds
⑥~⑦	+	Completion of polycondensation of intra-cluster units (Dehydrogenation), Removal of alkyl groups, Removal of ultramicroporosity

Development of crystallite alignment during graphitisation change by picture Harry Marsch

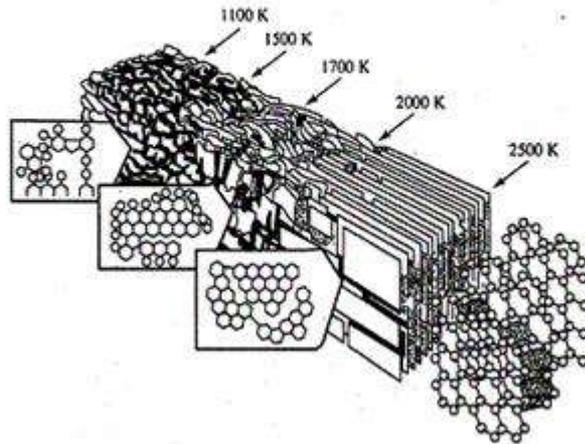
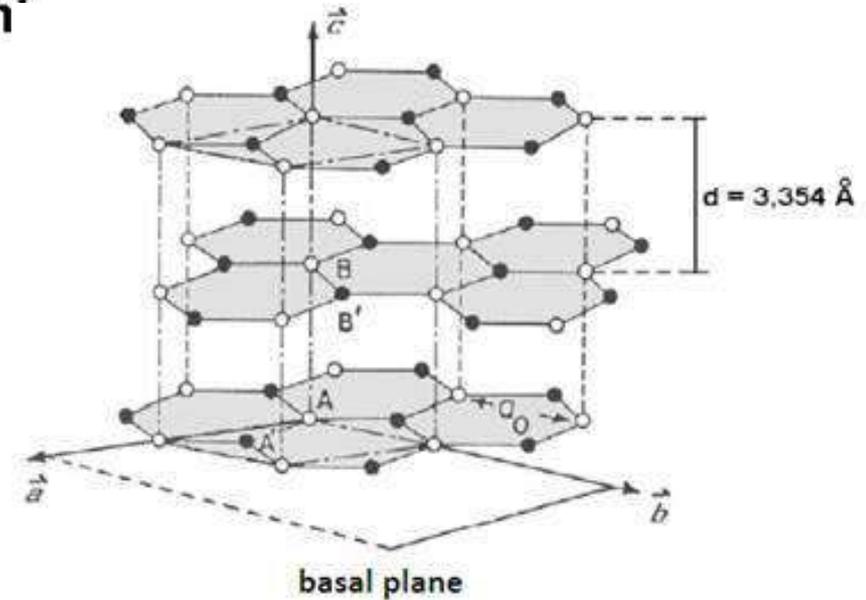


Figure 11.2.
Development of crystallite alignment during graphitization [4].



黒鉛の結晶構造

有機物質から黒鉛への転換

熱分解や重縮合反応などを通して有機物から炭素以外の元素を放出し、炭素含有率の高い固体を生成するプロセス。プロセスの状態によって、液相、固相、気相の3つに大別される。ピッチのように加熱過程で融解して流動性を示す液相炭素化では、平面芳香族分子が相互に配列して炭素質メソフェーズを形成し、成長・合体した後に固化してコークスになる。特に一方向によく配向したメソフェーズから得られるコークスが針状(ニードル)コークスである。フェノール樹脂のような熱硬化性樹脂や木質原料などは固相のまま炭素化されるため、炭素化前の組織、構造がおおむね維持される。この固相炭素化でつくられる炭素材料の一つがガラス状炭素である。一方、気相の炭化水素や油滴の急速熱分解により生じる微粒子状のカーボンがカーボンブラックで、メタンやベンゼン等を熱分解して基板上に蒸着させてつくる炭素材料が熱分解炭素である。いずれも気相炭素化を用いている慣習的に「炭素化」ではなく「炭化」を使っている分野もあるが、炭化物(カーバイド)を作る反応と区別するために、炭素材料学会では「炭素化」の使用を推奨している。

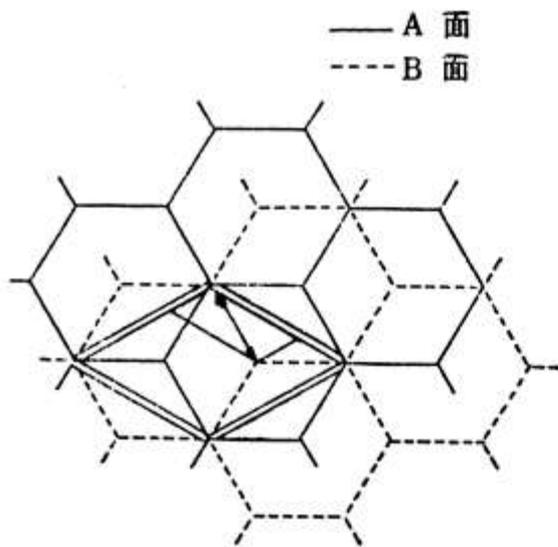
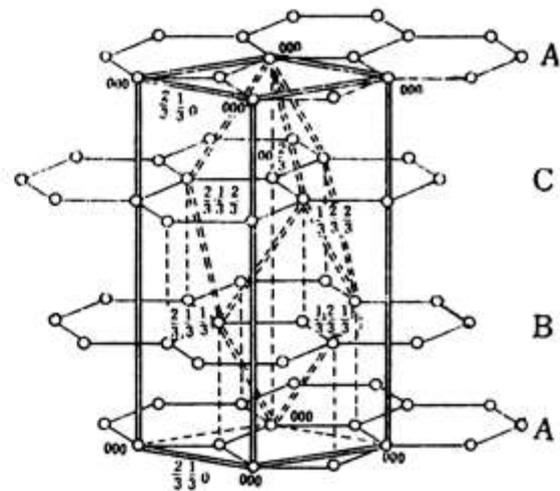
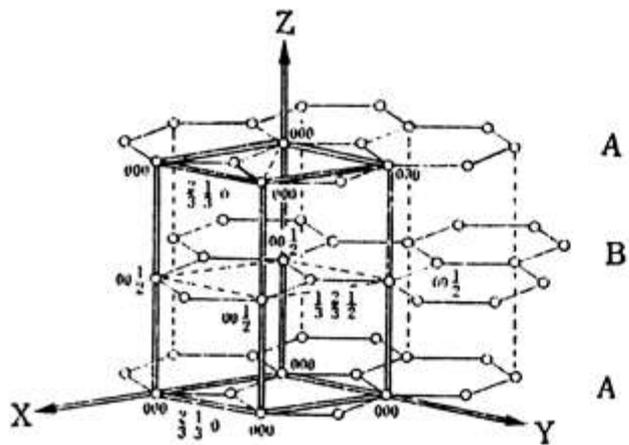
種々の炭素材料の炭素化過程, 前駆体, 特徴

炭素化過程	原料 (前駆体)	炭素材料	特徴
気相炭素化	炭化水素ガス (空間中で分解)	カーボンブラック	微粒子, ストラクチャー (連鎖構造)
	炭化水素ガス (基盤上に析出)	熱分解炭素	多様な組織 (基盤上に析出)
	炭化水素ガス (金属触媒あり)	気相成長炭素繊維 カーボンナノファイバー	繊維状状態 多様なナノ組織
	炭化水素ガス (触媒なし)	ダイヤモンド状炭素	薄片フィルム sp ³ 炭素, 非晶質構造
	炭素蒸気	カーボンナノチューブ	チューブ状, 単層および多層構造
	炭素蒸気	フラーレン	球状, 分子性
固相炭素化	植物, 石炭, ピッチ	活性炭	高い多孔質吸着特性
	フルフリルアルコール樹脂, フェノール樹脂, セルロース など	ガラス状炭素	非晶質構造, 貝殻状破面 気体不透過性
	ポリアクリロニトリル, ピッチ セルロース, フェノール樹脂	カーボンファイバー	繊維状形態, 高い機械特性
	ポリイミドフィルム	カーボンフィルム 高配向黒鉛	フィルム状, 広範な黒鉛化性
液相炭素化	ピッチ, コールタール	コークス, メソフェーズ小 球体	多孔質塊, 球状粒子
	ピッチ混練コークス	多結晶黒鉛ブロック (高密度等方性黒鉛を含む)	広範な密度, 広範な配向性

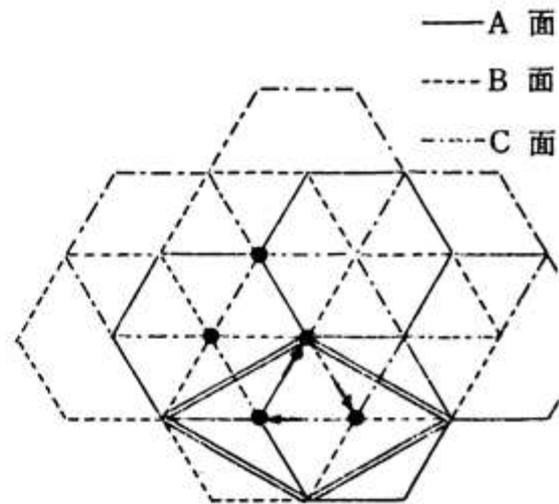
1500°C程度以上の熱処理によって生じる非黒鉛質構造から黒鉛質構造への変化のプロセス。活性化エネルギーは1090 kJ/mol程度とされる。易黒鉛化性炭素においては、3000°C前後の高温処理でほぼ試料全体が黒鉛質構造に変わる。黒鉛化の指標としては層面間距離 d_{002} が汎用されている。1500°C処理で0.343 nm前後であった d_{002} が2000°C前後で大きく減少し、3000°C程度の処理で0.336 nm近くにまで減少する。結晶子の大きさ、ラマン散乱強度比、真比重、電気抵抗なども指標とされる。黒鉛化の度合を数値化するために、いくつかのパラメータが提案されているが、Warrenの提案したP1(黒鉛構造を有する積層の割合; (B. E. Warren, *Physi.Rev.*, 59 (1941)693-698))がもっとも厳密な黒鉛化度のパラメータである。現在は d_{002} が黒鉛化度の指標として用いられることが多いが、黒鉛化の進んだ段階では磁気抵抗がよい指標になる。難黒鉛化性炭素においては黒鉛三次元構造の発達が抑制されており、3000°C程度の高温処理ではじめて部分的に出現する場合がある。触媒の添加や応力下での熱処理は通常黒鉛化を促進する。それぞれ触媒黒鉛化、応力黒鉛化と呼ばれる。触媒黒鉛化では試料全体を黒鉛構造に変えることは困難で、効果は難黒鉛化性炭素で顕著に表れる。応力黒鉛化を用いると、試料全体を黒鉛に変えることができる。

炭素芳香族平面が三次元結晶規則性をもって互いに平行に積層した炭素の同素体の一つ。X線回折図形には $hk\ell$ 回折線が検出される。鉱物名は石墨。4個の価電子のうち、2s軌道の1電子と2px, 2py電子が混成して、3回対称の平面軌道であるsp²混成軌道を作り、同一平面内の隣接する3個の炭素原子と共有結合し六角網面を形成する。図に示した(a)の六方晶系黒鉛と(b)の菱面体晶系黒鉛の2つの結晶系が存在する。両者は炭素網面の積層状態が異なる。(a)がA, Bの2つの面の繰り返しののに対して(b)はA, B, Cの3つの面の繰り返しである。下の2つは積層構造を面に垂直方向からみた図で、面間の位置関係を示している。(a)の六方晶系黒鉛は二重線で示した単位格子を有し、空間群はP6₃/mmc。格子定数は $a_0 = 0.24612 \text{ nm}$, $c_0 = 0.6708 \text{ nm}$ 。同一平面内の炭素原子間の距離は0.1421 nm, 炭素網面間隔は0.3354 nmである。密度2.26 g/cm³, 昇華点3823K, モース硬度1~2。結晶は著しい異方性を示し、電気比抵抗は網面に平行方向で $4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, 垂直方向で $1 \Omega \cdot \text{cm}$ である。300Kにおける網面に平行方向の熱伝導度は、銅や銀のほぼ4倍の約2000 Wm⁻¹K⁻¹, 垂直方向は1/400の5.7~8.8 Wm⁻¹K⁻¹ である。一方、(b)の空間群はR3m。二重線で示される単位格子の格子定数は $a_0 = 0.3635 \text{ nm}$, $\alpha = 39.49^\circ$ で、六方晶系換算の格子定数 $a_0 = 0.24612 \text{ nm}$, $c_0 = 1.0062 \text{ nm}$ である。六方晶黒鉛は磨砕すると菱面体晶へと変化するが、全体の1/3以上には増大しないとされる。

天然に産出する黒鉛を天然黒鉛と呼ぶのに対して、易黒鉛化性炭素を3000°C付近の超高温で処理した試料を人造黒鉛と呼ぶ。天然黒鉛は形状および結晶性によって塊状黒鉛, 鱗片状黒鉛, 土状黒鉛に分類され、人造黒鉛に比べて結晶構造がよく発達している。鱗片状黒鉛と類似した高結晶性黒鉛は鉄融体中からの析出によって得られ、キッシュ黒鉛と呼ばれる。

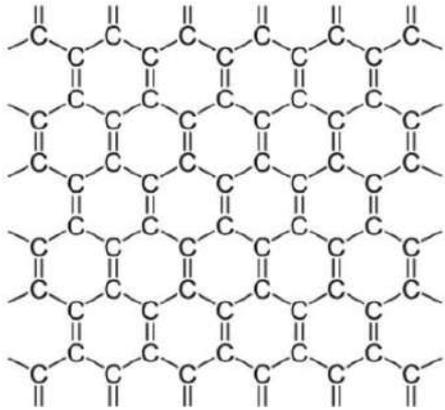


(a) 六方晶系黒鉛構造

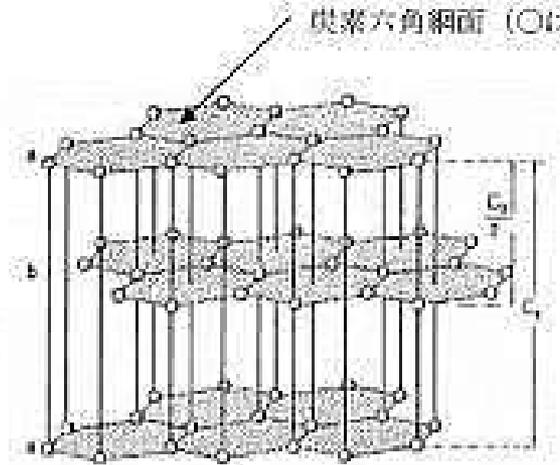


(b) 菱面体晶系黒鉛構造

炭素六角網面 (Graphene)



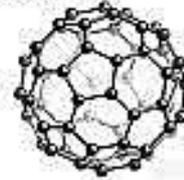
黒鉛 (Graphite)



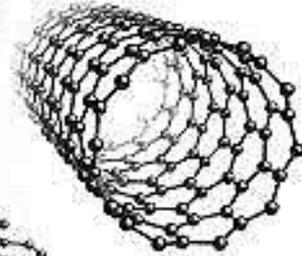
炭素の結晶構造 (六方晶黒鉛)

Nano-carbons

フラーレン (C₆₀)

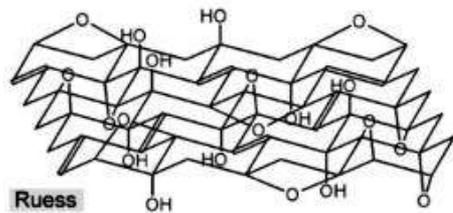
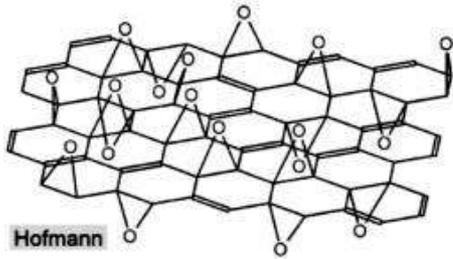


単層カーボンナノチューブ

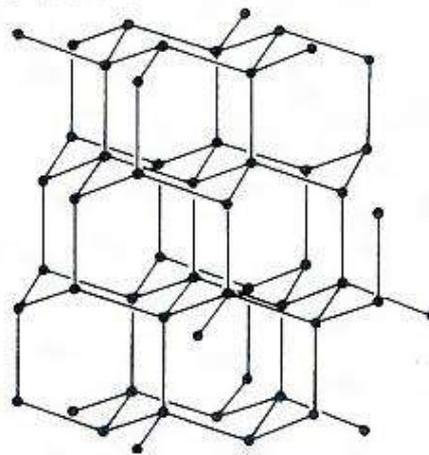


炭素六角網面

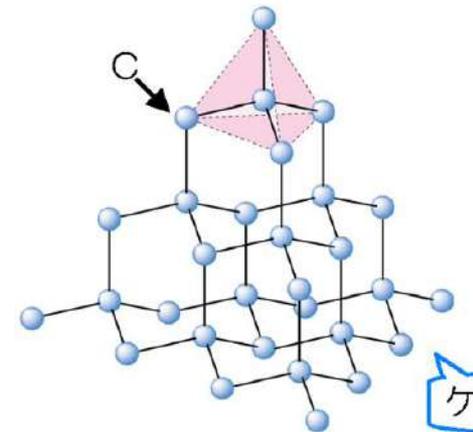
Graphene oxide

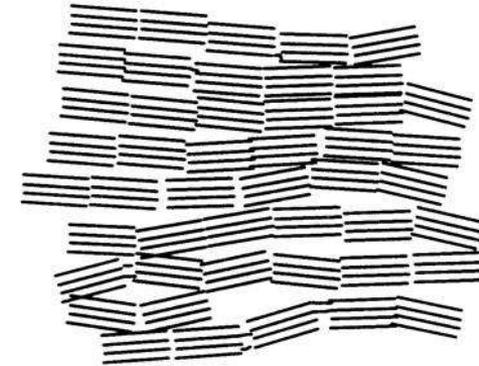
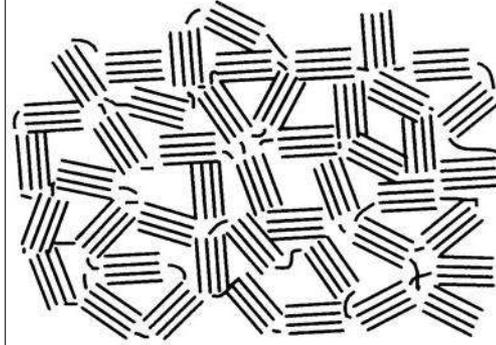
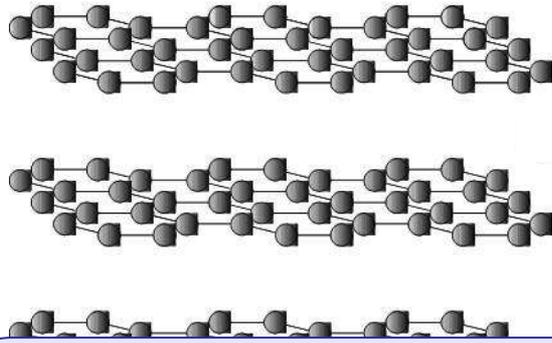


ダイヤモンド

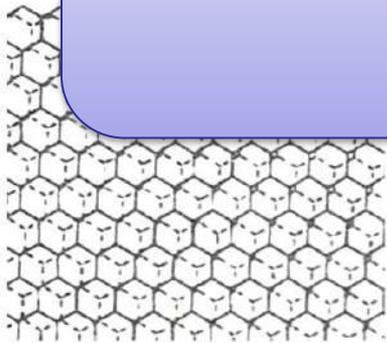


炭化ケイ素

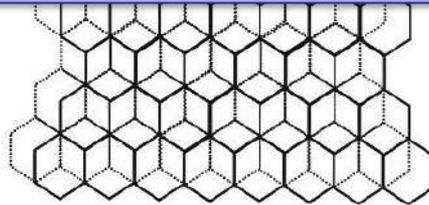




These models cannot fully explain the characteristics synthetic carbons



Turbostratic

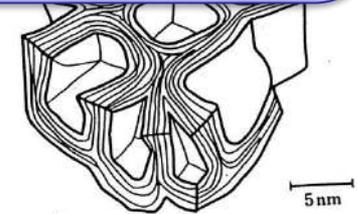


Graphitic

3-D arrangements of graphenes



Ribbon Model^[2]



Shell model^[3]

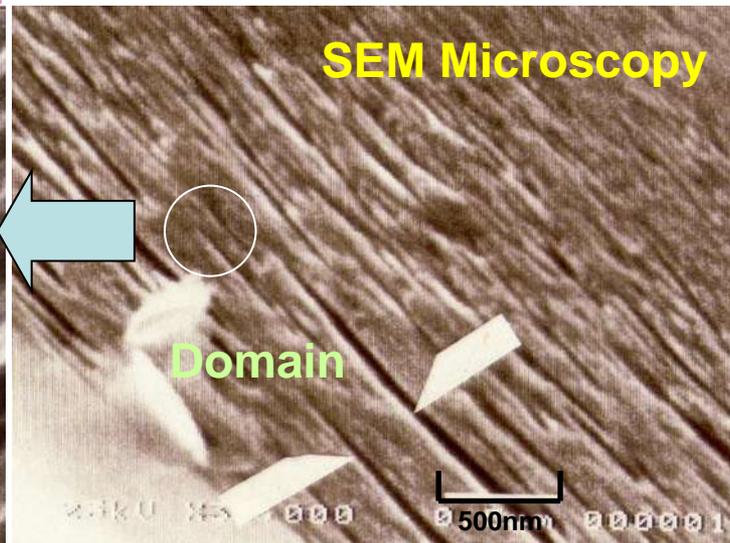
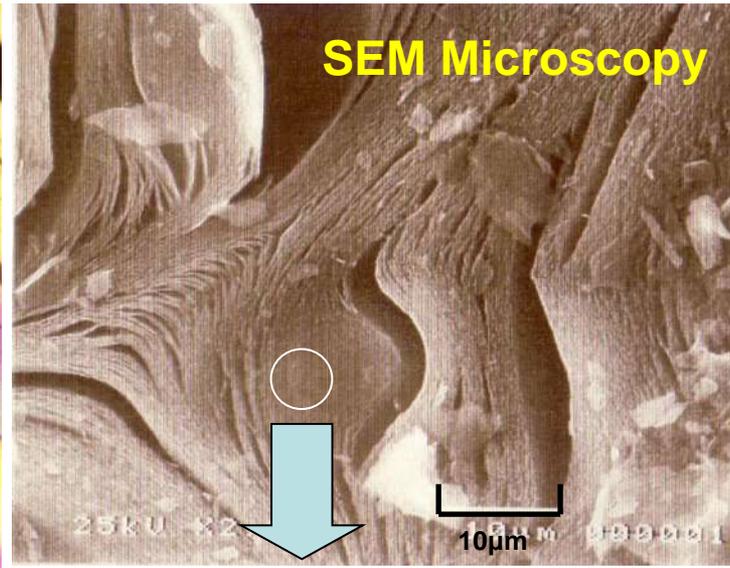
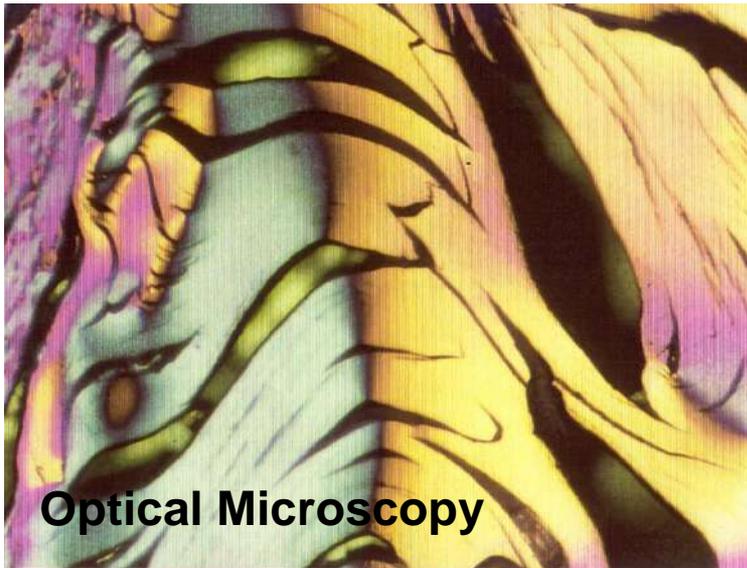
3-D analysis from TEM

[1] R. E. Franklin. *Proc. Roy. Soc. London A*, **209** (1951) 196-218.

[2] G. M. Johnson. *et al.*, *Nature*, **231** (1971) 175-176.

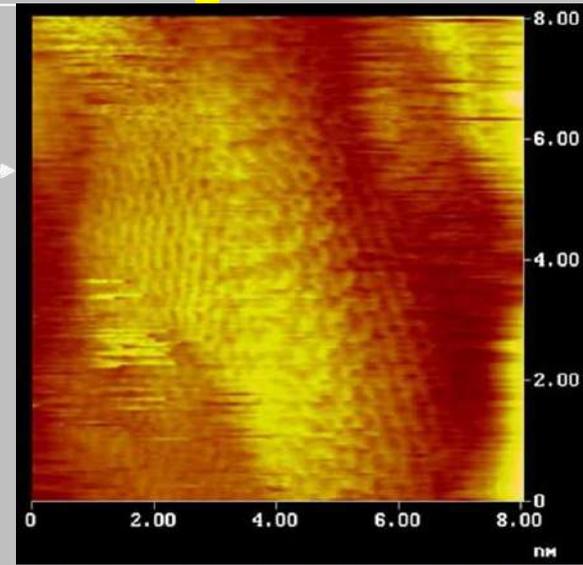
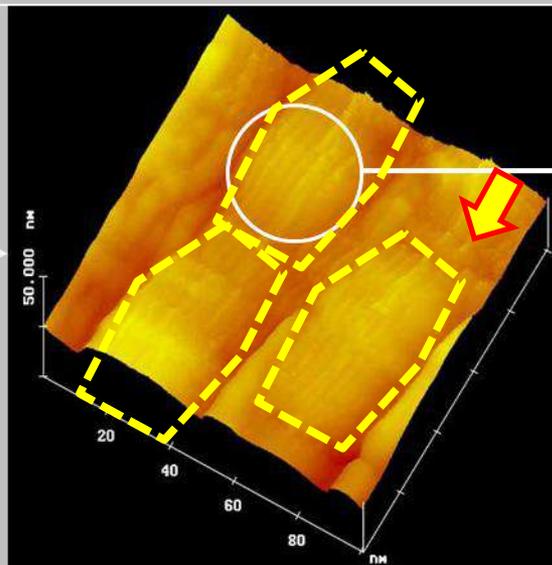
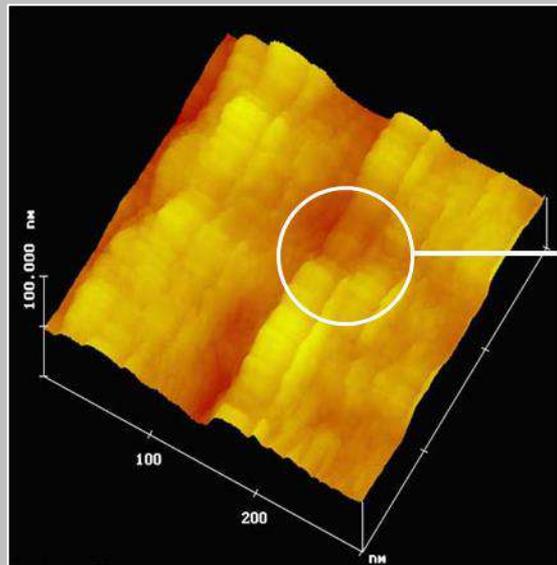
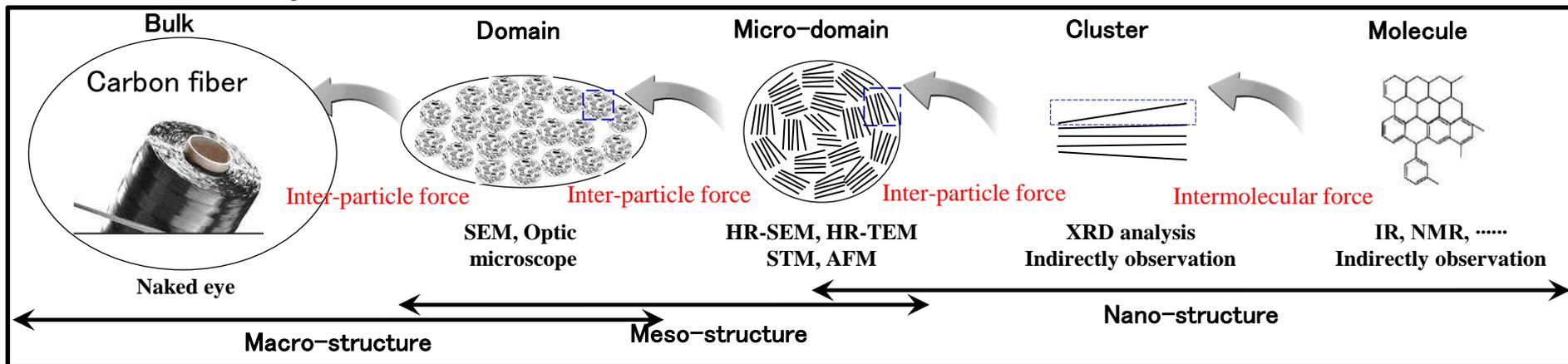
[3] M. Shiraishi, *Kaitei Tansozairyou Nyuumon*, (1984).

Structure of needle Coke



Hierarchical domain model for synthetic carbons 29

Structure of synthetic carbon : Molecule ~ Carbon bulk^[1]

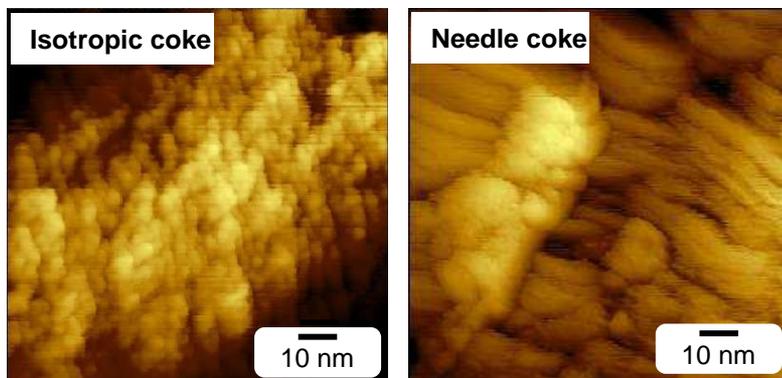


Pleat structure of mesophase pitch based CF ^[2]

[1] I. Mochida, *et al.*, *TANSO*, **215** (2004) 274-284.

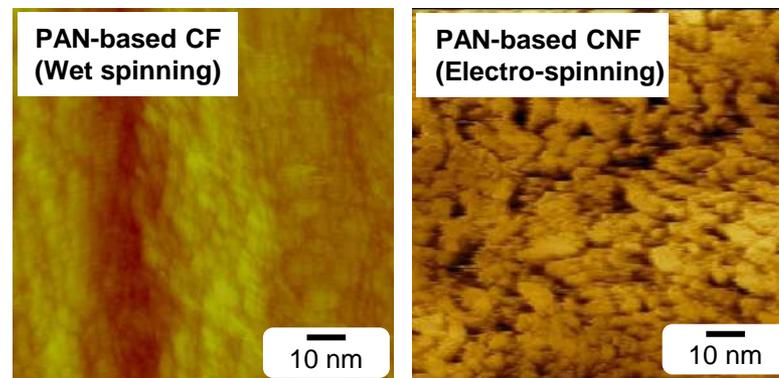
[2] S.-H. Yoon, *et al.*, *Carbon*, **32** (1995) 1182-1186.

Coal and petroleum based carbon materials

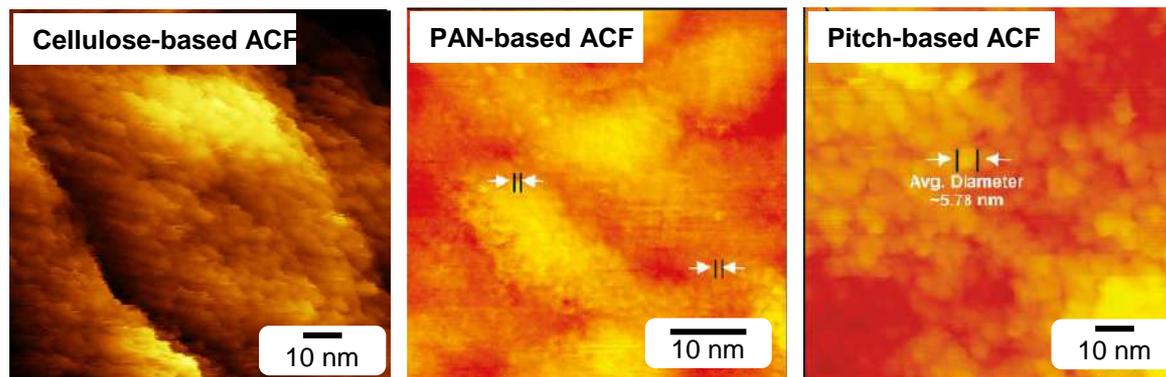


Isotropic and needle cokes show very different domain size and arrangement even if they are prepared from same raw material of aromatic hydrocarbons mixtures (Heavy oil: slurry oil)

PAN based carbon materials

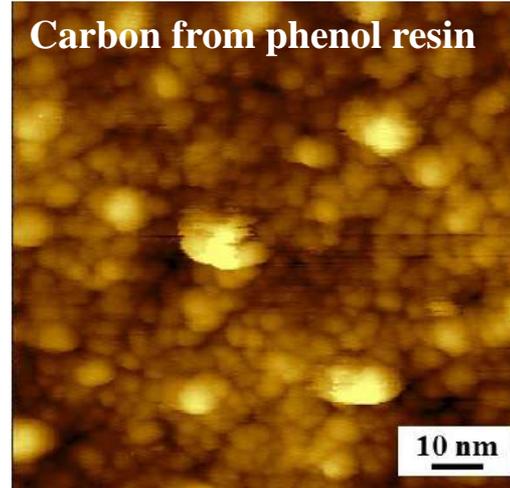
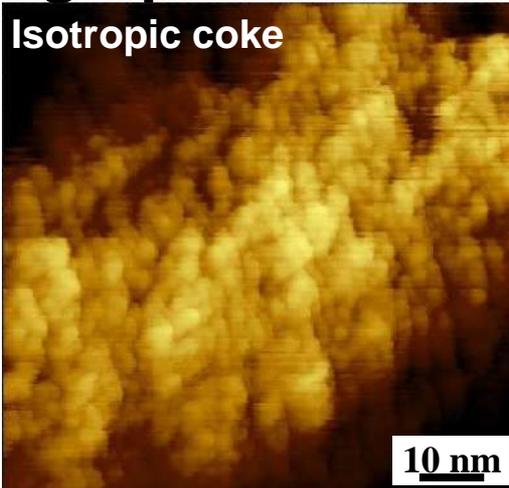


PAN based CF and CNF show very small domain units because they are non-graphitizable carbons form PAN precursor



Cellulose, PAN and isotropic pitch show the different domains

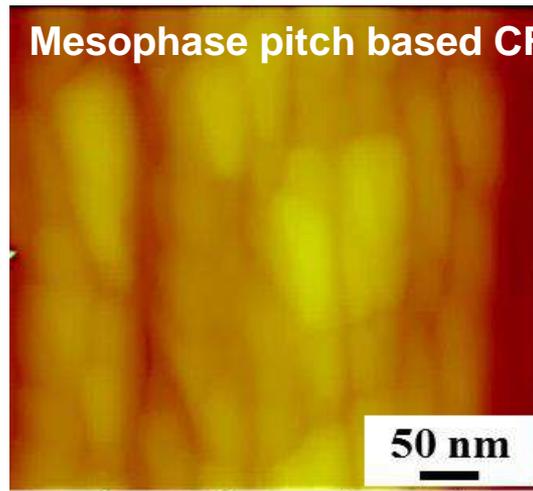
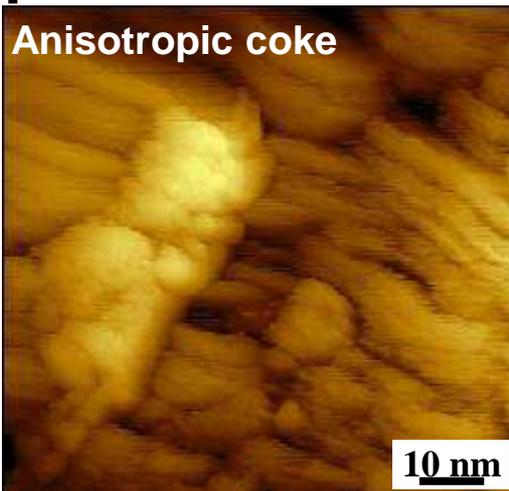
Non-graphitizable



Feature

- Non-graphitizable
- Ball shaped domain
- Domain \approx Micro-domain

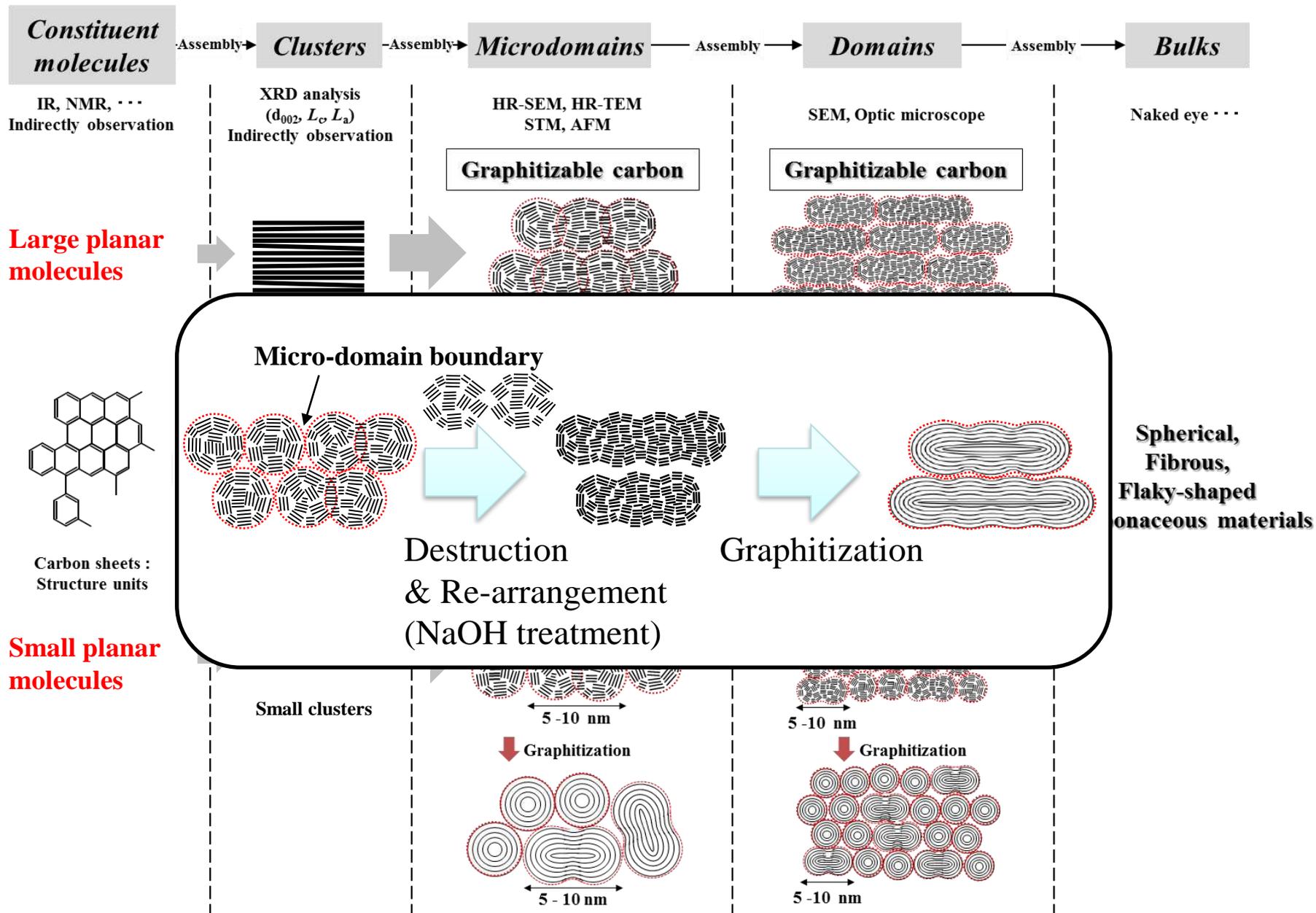
Graphitizable



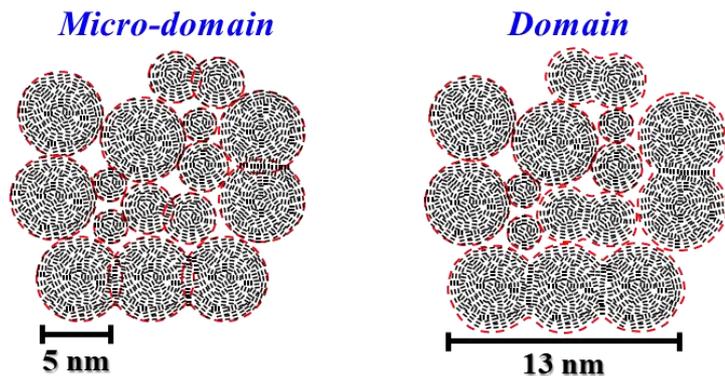
Feature

- Graphitizable
- Linear shaped domain
- Domain $>$ Micro-domain

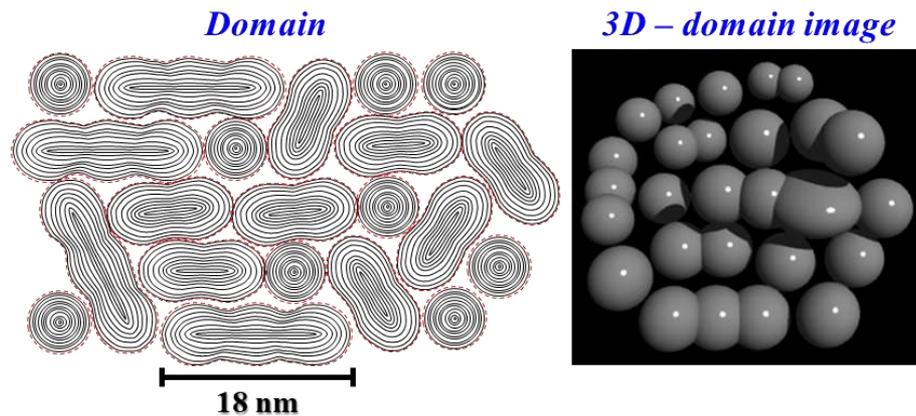
Domain of NGC has similar size and shape of micro-domain, whereas GC does larger and much linear shaped domain than that of NGC



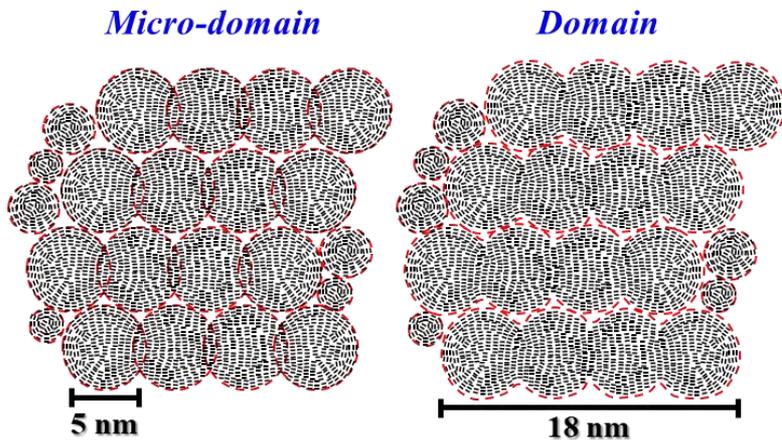
(a) SPR-C6 (Non-graphitizable carbon)



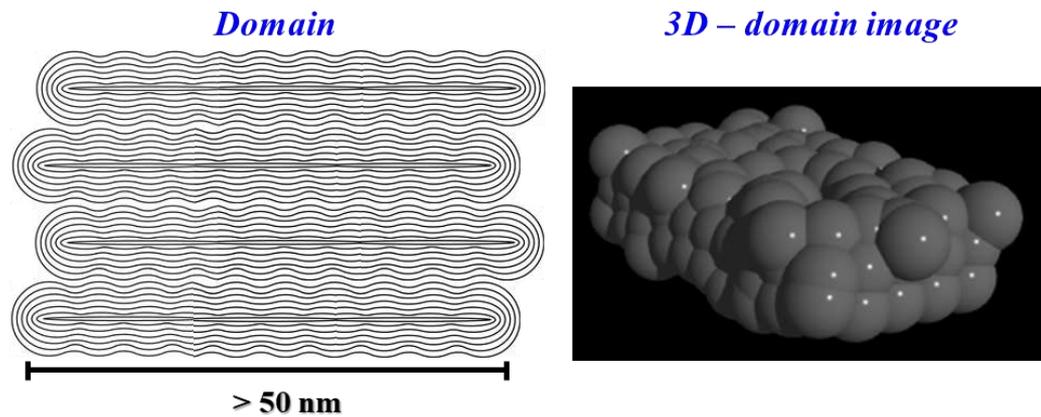
(b) SPR-C6G (Non-graphitic carbon)

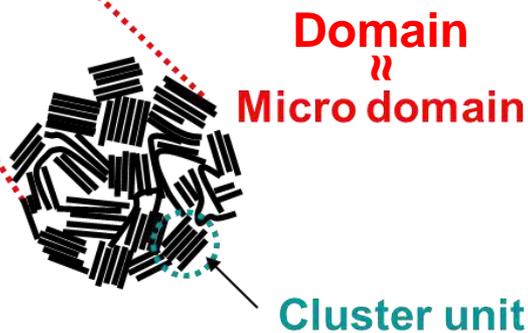
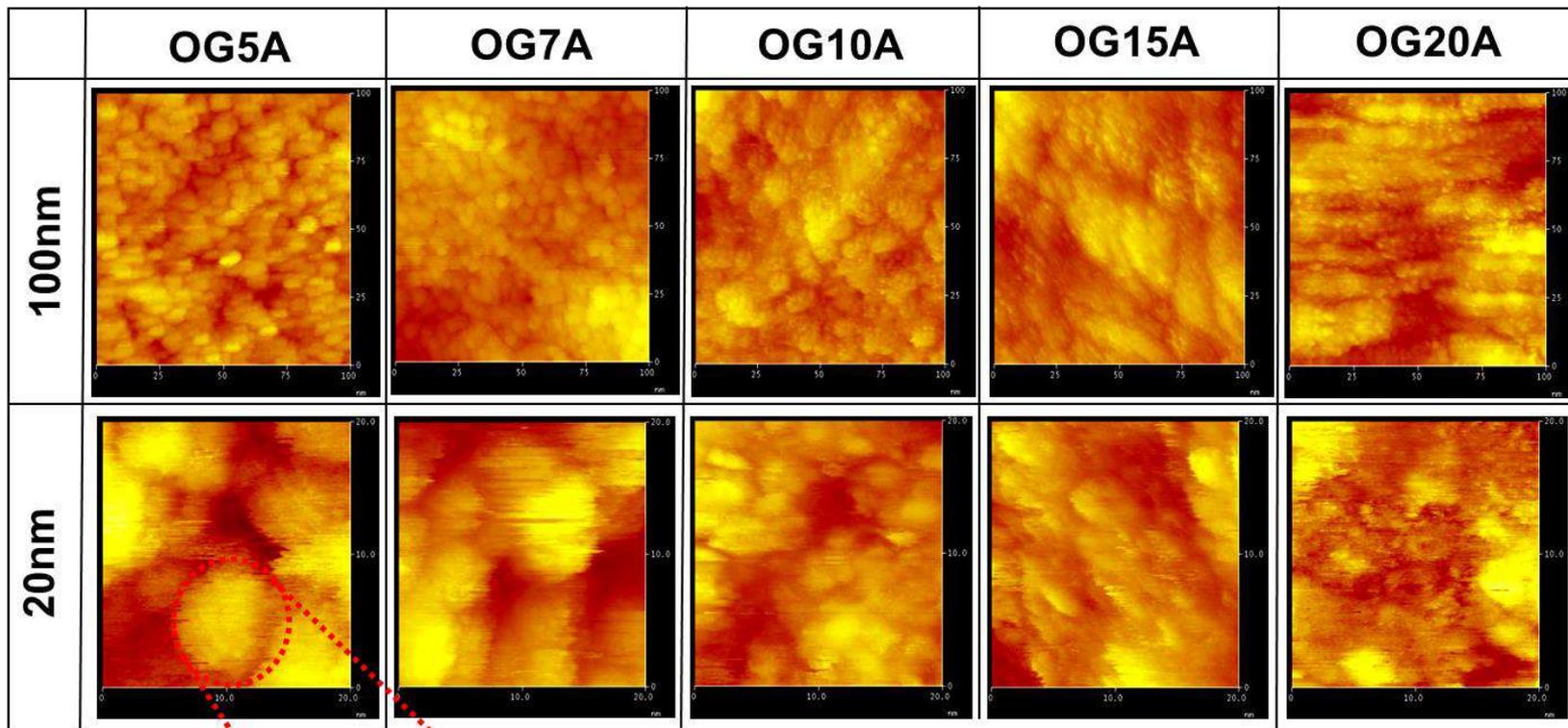


(c) SPR-C6A9 (Graphitizable carbon)



(d) SPR-C6A9G (Graphitic carbon)





◆ ACFs consist of structural units of micro domain with diameter of around 5nm.

Pore Structure Analysis of Activated Carbon Fiber by Microdomain-Based Model, Nanako Shiratori, Kyung Jin Lee, Jin Miyawaki, Seong-Hwa Hong, Isao Mochida, Bai An, Kiyoshi Yokogawa, Jyongsik Jang, and Seong-Ho Yoon, *Langmuir*, 25 (13), 7631–7637 (2009).

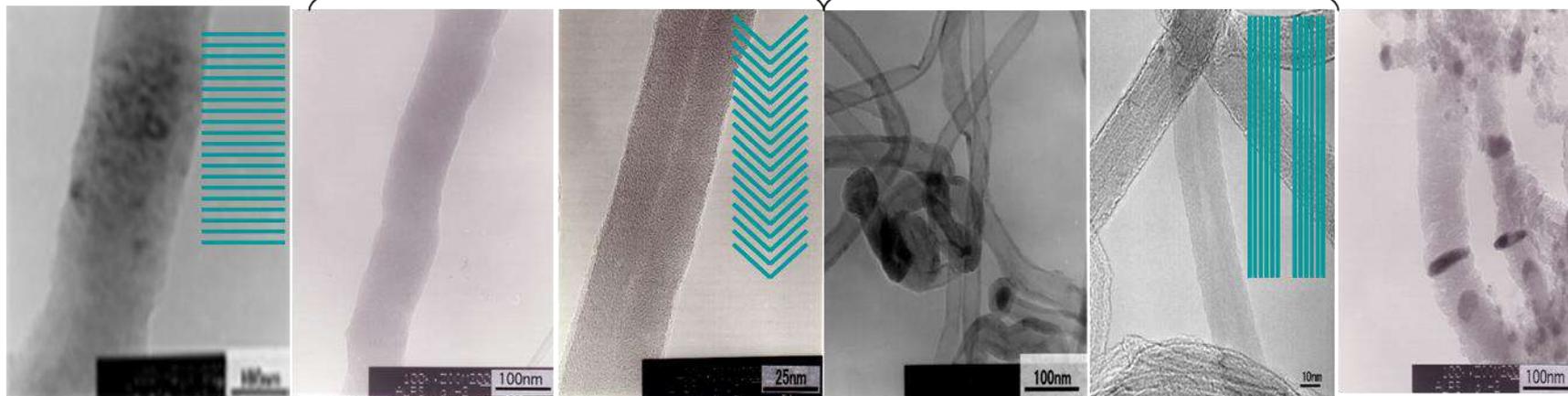
Platelet

Herringbone

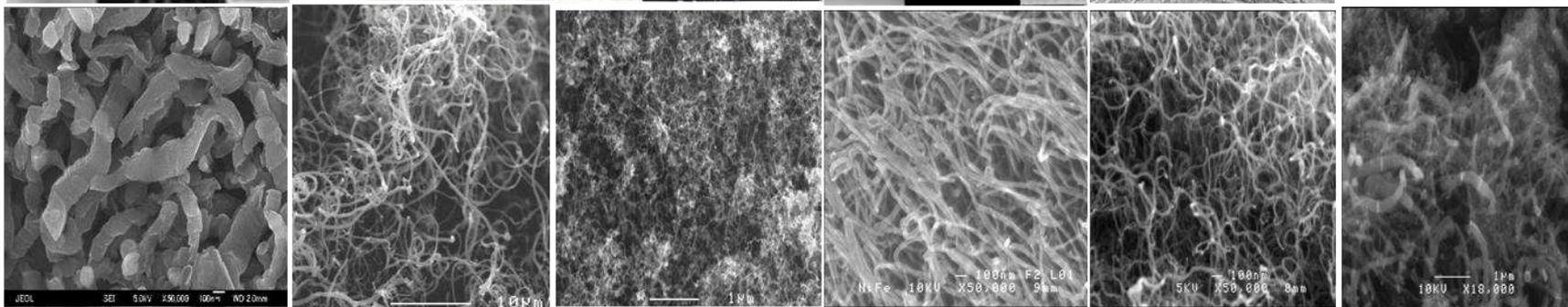
Tubular

Accordion

T
E
M

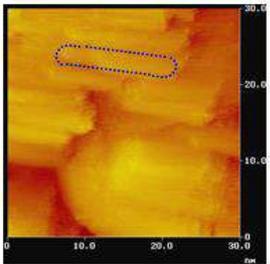
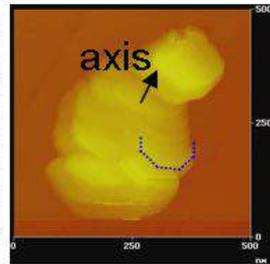
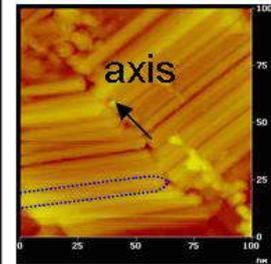
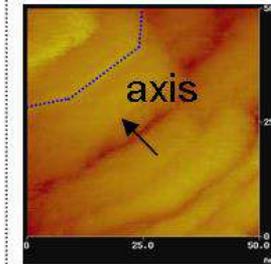
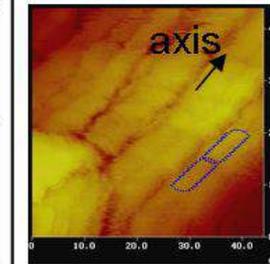
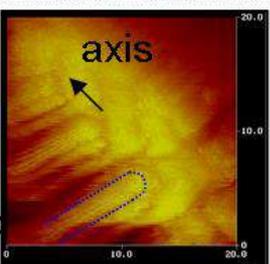
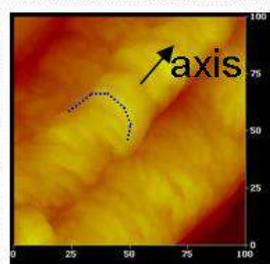
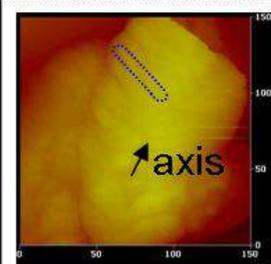
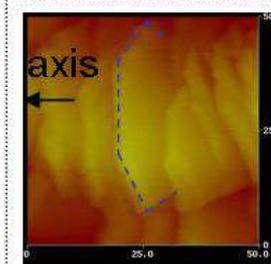
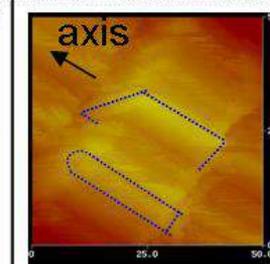
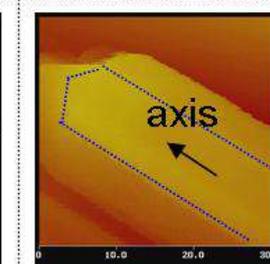
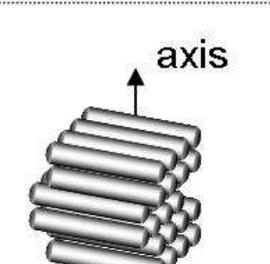
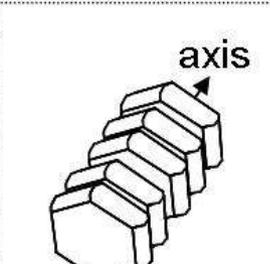
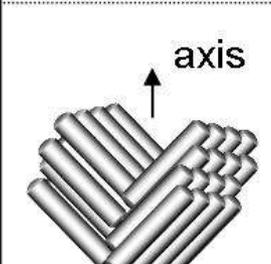
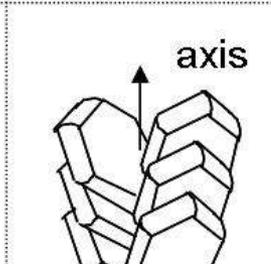
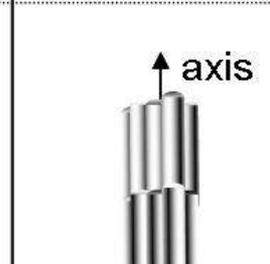
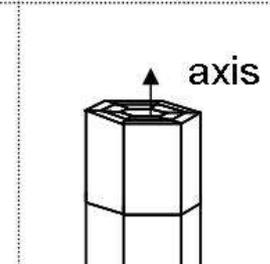


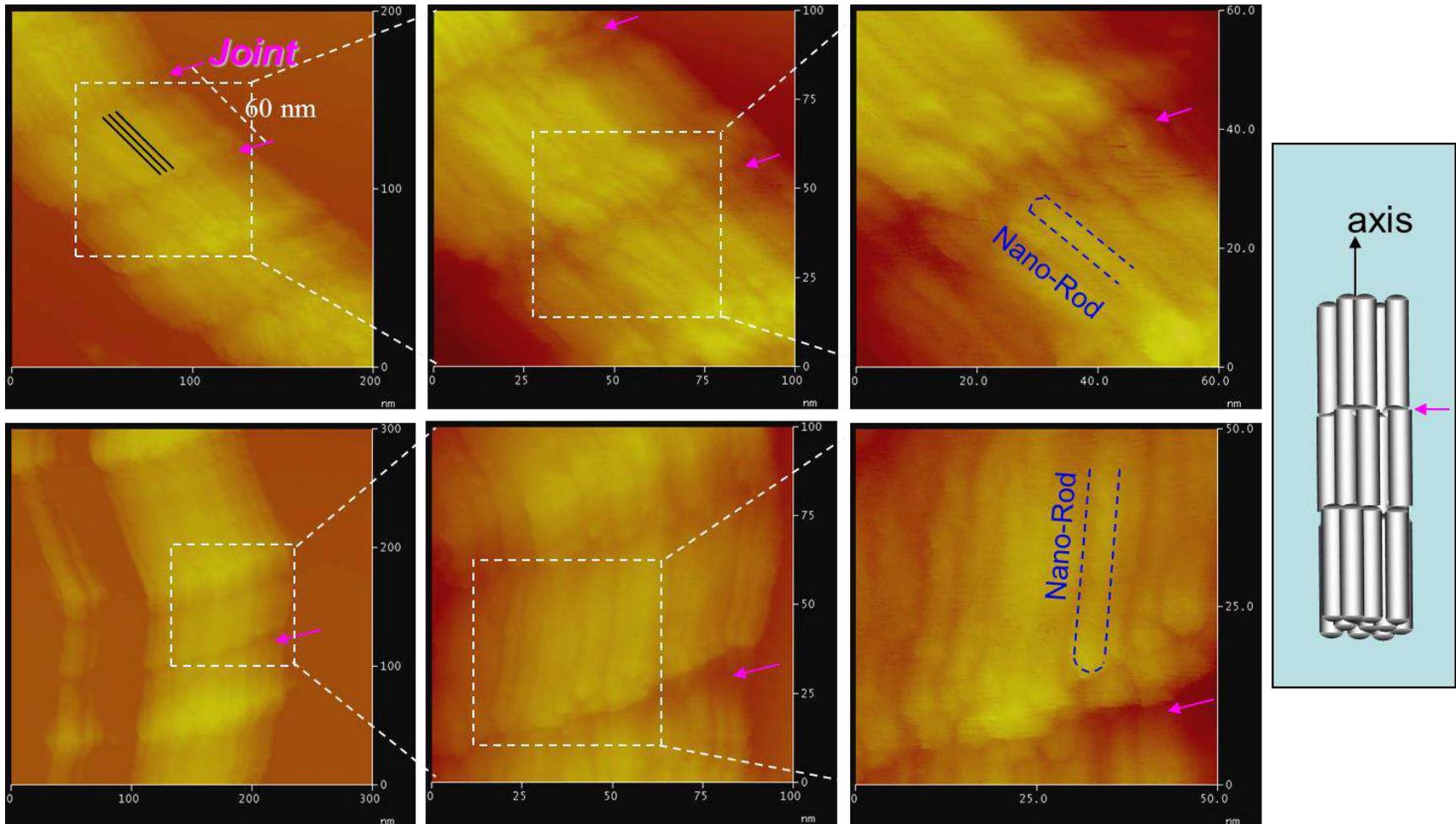
S
E
M



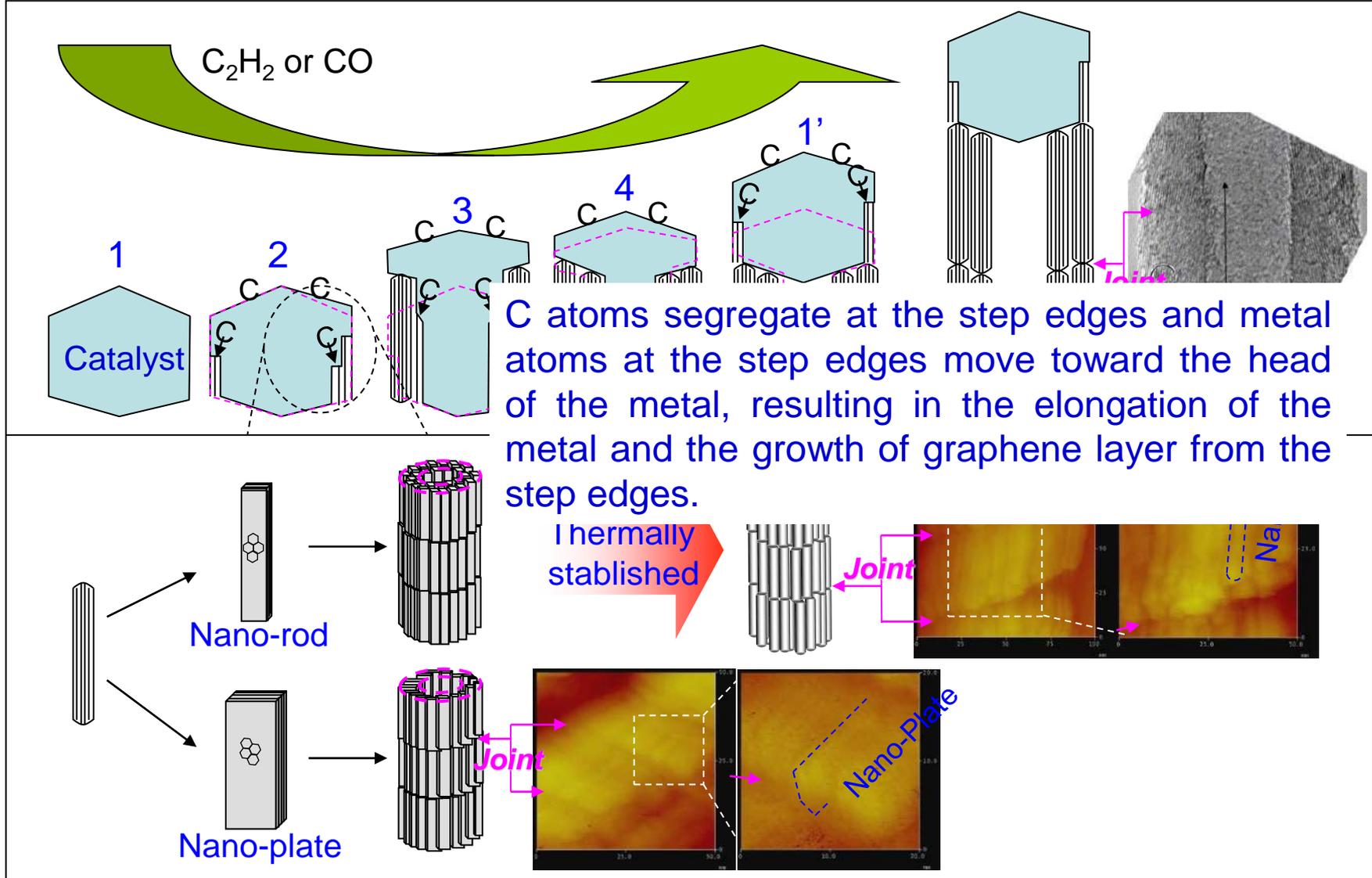
- 1) Preparation of various CNFs that are best for the special applications
- 2) Lower price
- 3) Proper method for the mass production

Structural Units of CNFs

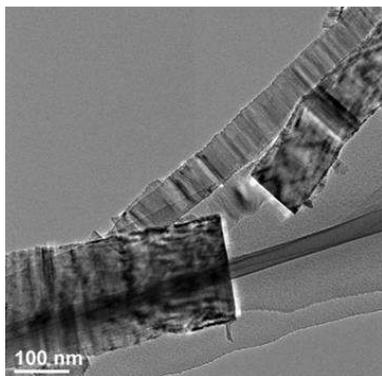
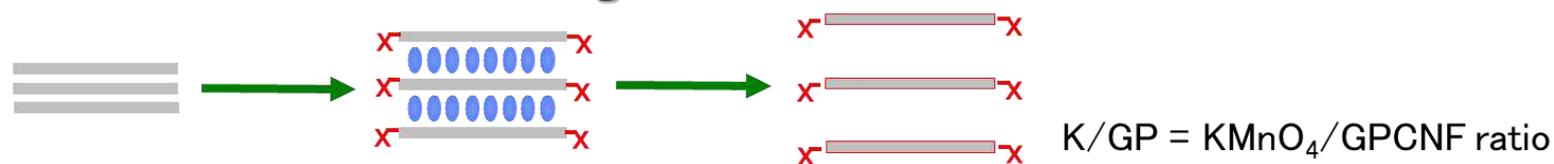
		Platelet CNF		Herringbone CNF		Tubular CNF	
		Nano-Rod	Nano-Plate	Nano-Rod	Nano-Plate	Nano-Rod	Nano-Plate
STM images	As-prepared						
	Graphitize						
Models							



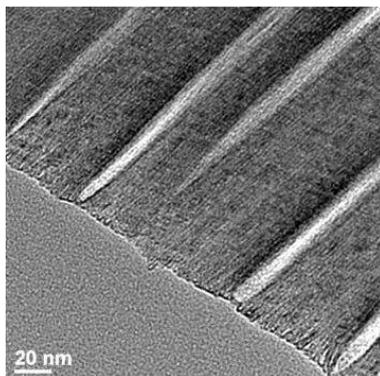
Structural units and their periodicity in carbon nanotubes, Long, D., An, B., Yokogawa, K., Ling, L., Miyawaki, J., Mochida, I., Yoon, S.-H., *Small* 6 (22), pp. 2526-2529 (2010).



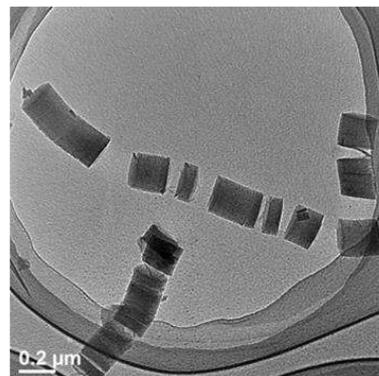
TEM images of exfoliated GPCNFs



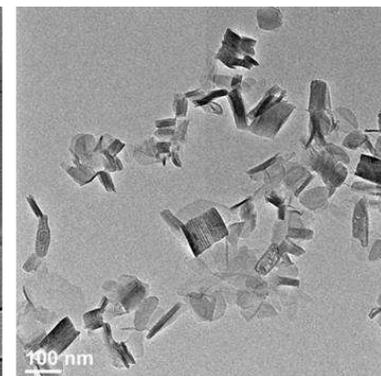
K/GP = 0



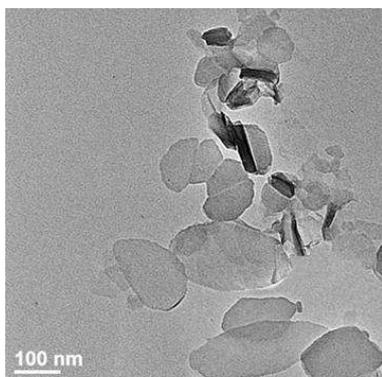
K/GP = 1



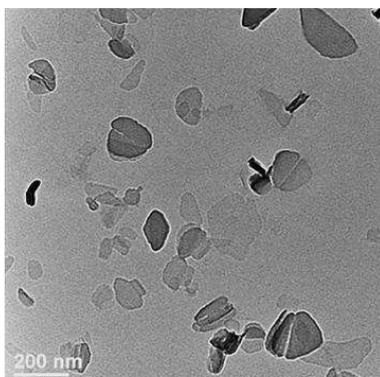
K/GP = 2



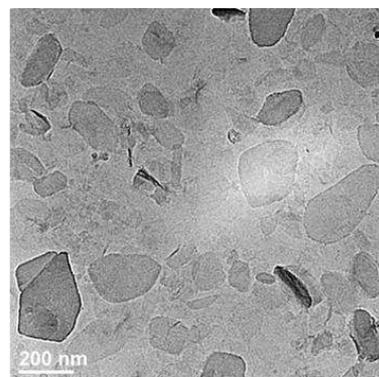
K/GP = 3



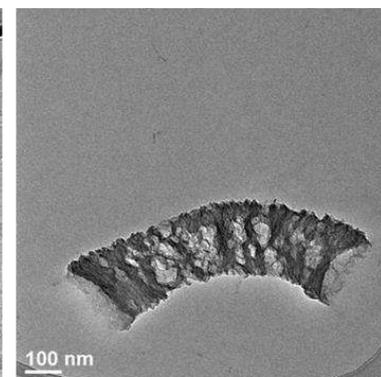
K/GP = 4



K/GP = 5



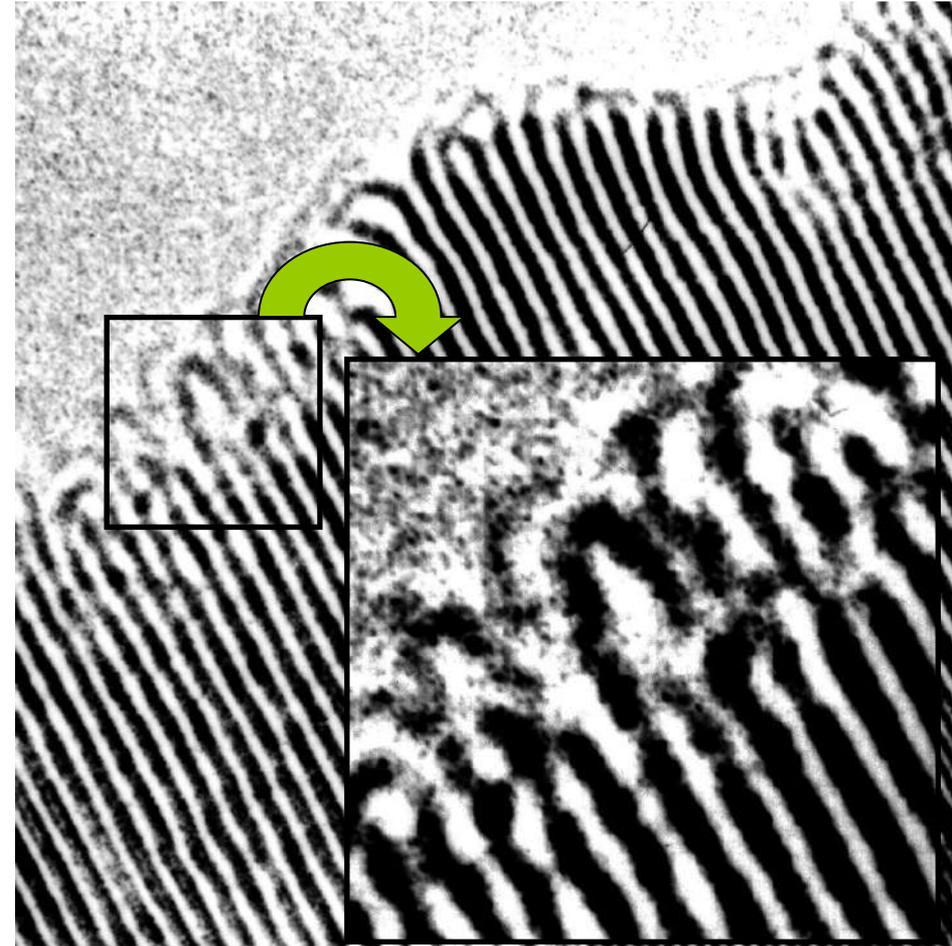
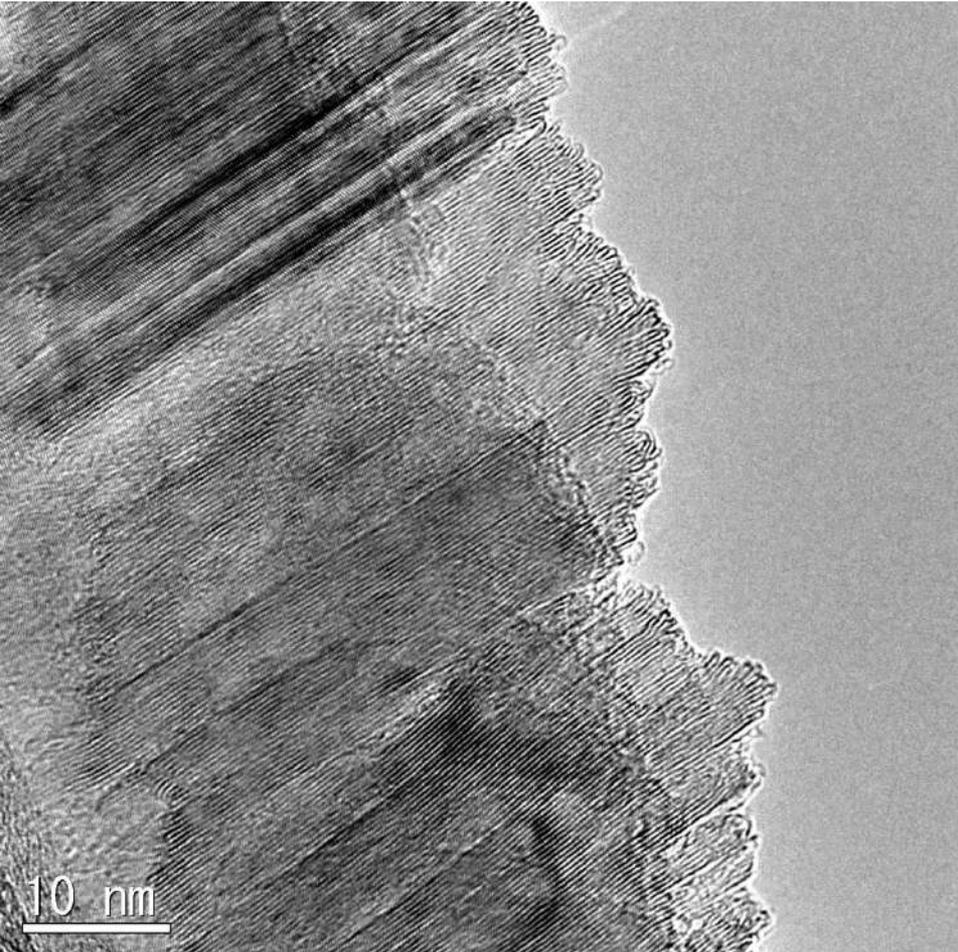
K/GP = 6



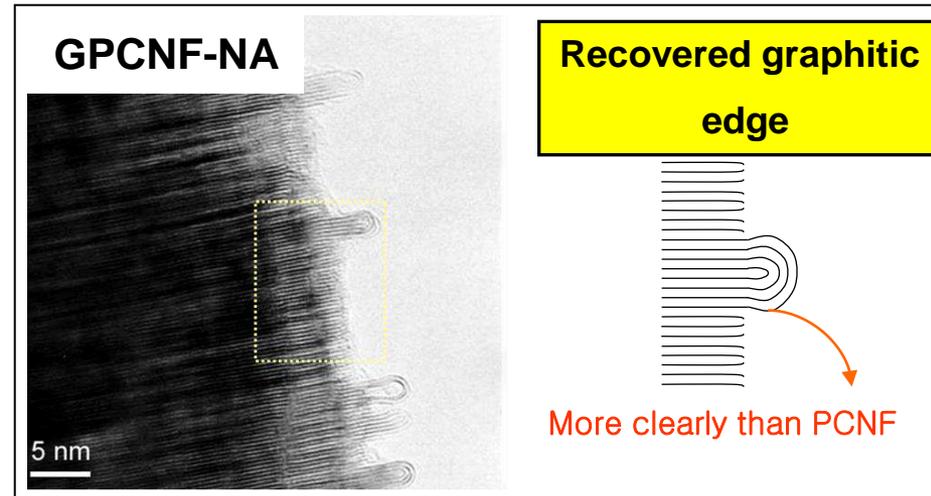
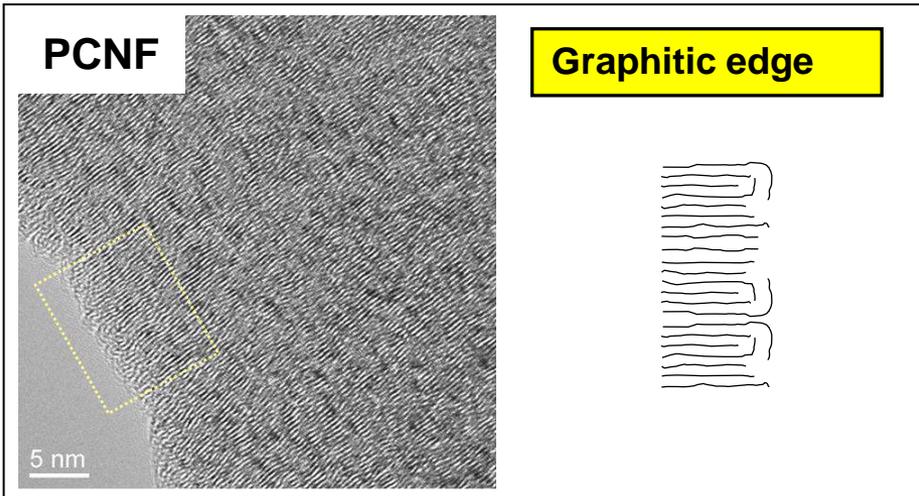
K/GP = 7

Fabrication of Uniform Graphene Discs via Transversal Cutting of Carbon Nanofibers, Donghui Long, Jin-Yong Hong, Wei Li, Jin Miyawaki, Licheng Ling, Isao Mochida, Seong-Ho Yoon, and Jyongsik Jang, *ACS Nano*, 5 (8), 6254–6261 (2011).

Surface of platelet CNF

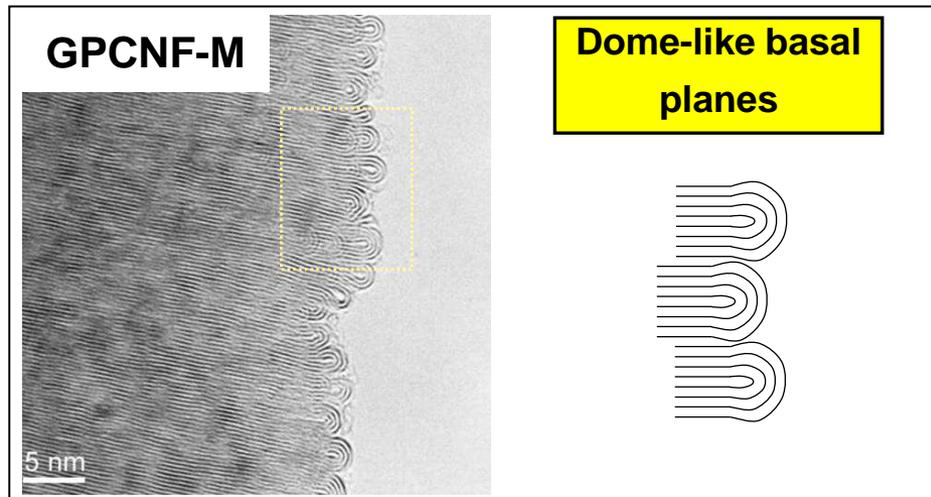
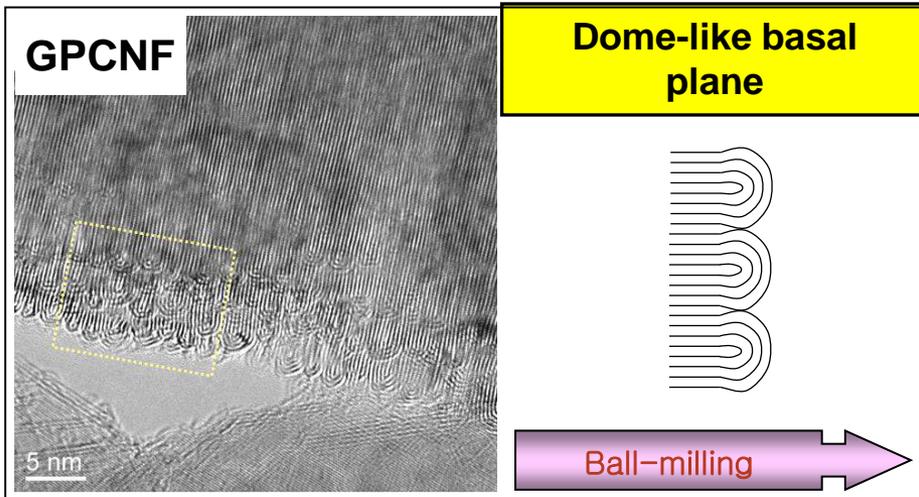


Surface-modified PCNFs

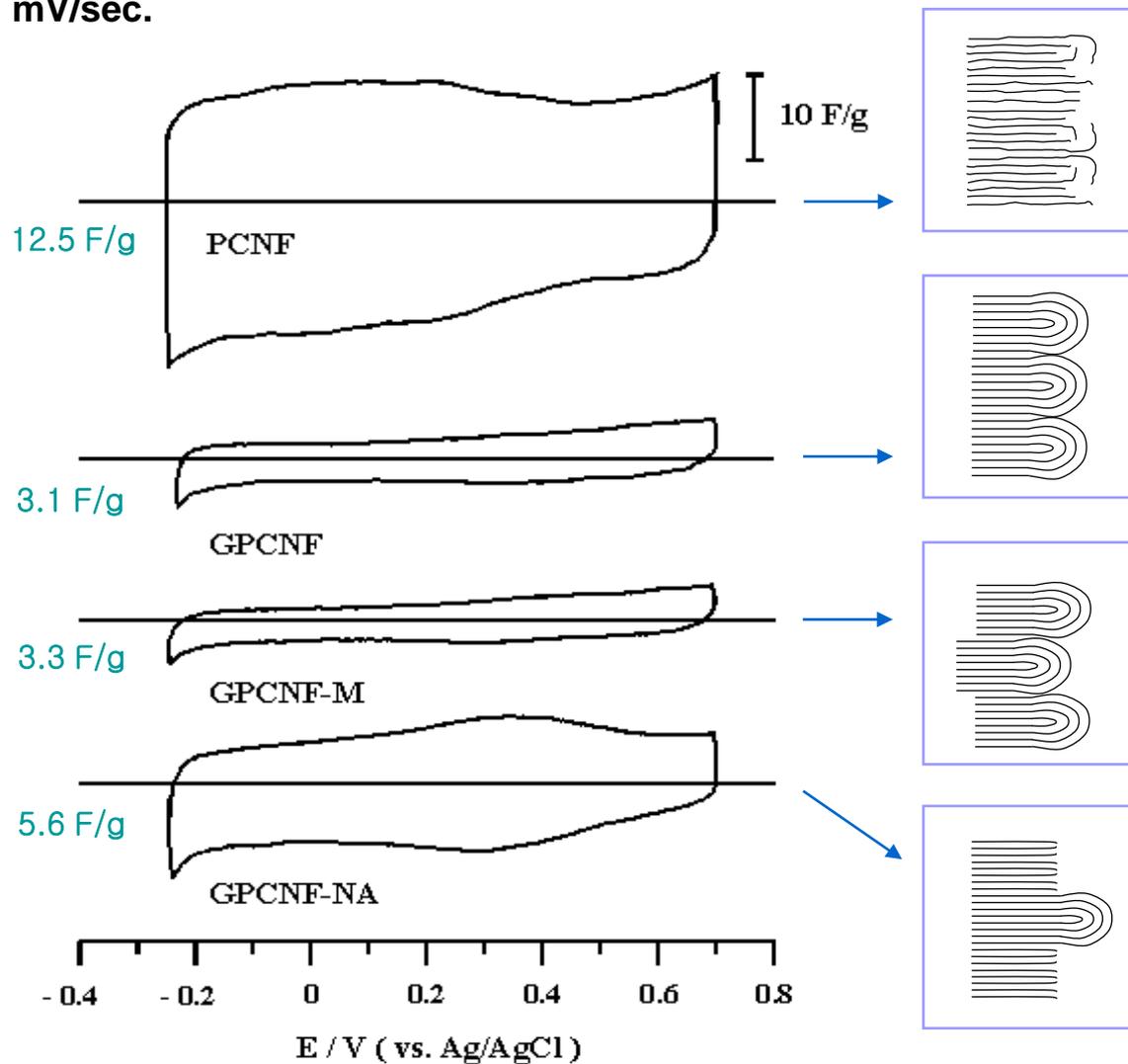


Graphitization at 2800 °C

10 wt% HNO₃



Cyclic voltammograms of surface modified carbon nanofibers in 0.5 M H₂SO₄ solution, scan rate : 10 mV/sec.



Reconfirmation dependence of the capacitance on the surface structure

※ Capacitance values :

PCNF > GPCNF-NA > GPCNF-M > GPCNF

Graphitic edges > Basal planes

※ Capacitive behaviors

Dome-like basal plane (GPCNF, GPCNF-M)

→ Capacitive charging current

Graphitic edge surface (GPCNF-NA)

→ Reversible redox peak at about 0.3 V

→ Pseudocapacitance by effect of oxygenated surface species

第1講義の要約

1. 炭素・黒鉛の単体は無機物である.
2. 炭素材はエネルギー, 環境および工業で重要な無機材である.
3. 炭素の調製は有機物の熱処理による炭素元素の濃縮過程である.
4. 人造炭素材は, 製造条件によって多様な構造を持つ.
5. 炭素材は構造によって多様な機能性を持つ.
6. 人造黒鉛材は, 既存の構造以外にドメイン構造をもつ

.