

## 過酸化水素/マイクロ波励起による単層カーボンナノチューブの酸化官能基化

(東邦大理) ○森山広思 黒木 希 近藤真理子 菅井俊樹

【序】 SWNT (単層カーボンナノチューブ) は機械的強度、電気伝導性、耐熱性、耐薬品性に優れた炭素ナノ材料であるが、種々の溶媒に対して分散性が低く、全く溶解しないことから、その化学的応用には、現状では依然として限界がある。そのため、SWNT の壁面や末端を官能基化することによって高分散化(可溶化)することが必須であり、これまでも多くの試みが報告されている。<sup>1)</sup>なかでも強酸を用いて SWNT を加熱することによって酸化官能基化を行うことにより、カルボキシル基を導入する方法が一般的であり、<sup>2)</sup> 強酸系でのマイクロ波励起の効果が確かめられているが、<sup>3)</sup> 本研究では、より温和な条件で  $\text{H}_2\text{O}_2$  と  $\text{HNO}_3$  の2段階官能基化をマイクロ波励起することによって SWNT がより容易に酸化官能基化できることがわかった。

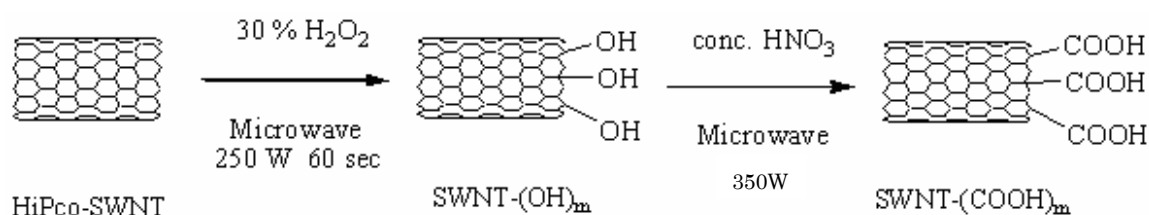
【実験】 SWNT のマイクロ波照射下での2段階酸化官能基化を示す。

## ① SWNT-OH の合成

容器に SWNT 20.0 mg と  $\text{H}_2\text{O}_2$  20 ml を入れてマイクロ波 (250 W) を 60、90、120、180 秒間照射した。残渣は吸引濾過を行い、定温真空乾燥機を用いて  $100^\circ\text{C}$  において3時間乾燥を行った。

## ② SWNT-COOH の合成

容器に SWNT-OH 20.0 mg と conc- $\text{HNO}_3$  20 ml を入れてマイクロ波 (350 W) を 60 分間照射した。残渣は吸引濾過を行い、定温真空乾燥機を用いて  $100^\circ\text{C}$  において3時間乾燥を行った。



【結果と考察】 Fig 1 は 20 mg の SWNT を出発原料として回収されるマイクロ波の照射時間と収量の関係を図示したものである。この図からマイクロ波の照射時間と回収量はほぼ直線関係を示し、マイクロ波の照射時間と SWNT が燃焼消失する量はマイクロ波によってある程度制御可能であることがわかった。

Fig. 2 の IR スペクトルから、SWNT への OH 基の導入はきわめて容易に起こることがわかった。Fig. 3 は SWNT-OH のラマン測定の結果である。それぞれのスペクトルに SWNT の RBM ( $260\text{cm}^{-1}$ )、SWNT の欠陥および  $\text{sp}^3$  炭素原子に由来するピークである D-band ( $1335\text{cm}^{-1}$ )、面内振動に由来する G-band ( $1590\text{cm}^{-1}$ ) が見られた。

G-band と D-band の強度比である G/D 比は SWNT の炭素原子が  $sp^2$  から  $sp^3$  に再混成したことを表す官能基化の目安であるが、それほど大きな違いはなく、ラマンスペクトルの形状にも大きな変化がないことから、SWNT 構造が維持されるものと考えられる。

第 2 段階では、あらかじめ  $H_2O_2$  を用いて SWNT を酸化官能基化を行った SWNT-(OH)<sub>m</sub> を用いて、マイクロ波照射下、conc- $HNO_3$  で酸化官能基化を行った。

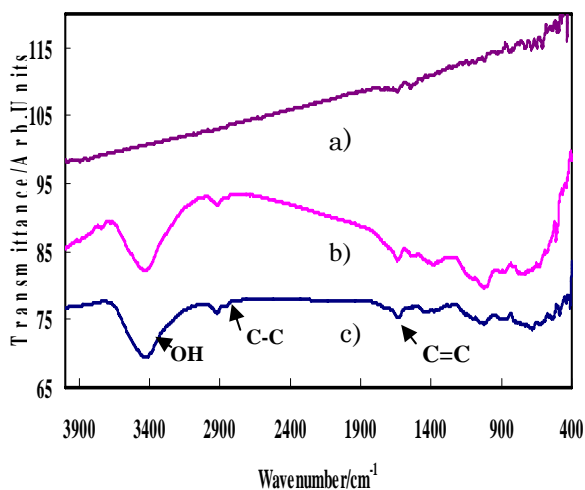


Fig. 2. IR spectra of a) pristine SWNT, oxidation of SWNT with  $H_2O_2$  under irradiation microwave at 250W for b) 90sec and c) 60sec.

酸化官能基化を行った SWNT は加熱により重量が減少することが報告されているが、SWNT-(OH)<sub>m</sub> や SWNT-(COOH)<sub>m</sub> の TG 測定の結果からも、マイクロ波の照射時間が長いほど OH 基や COOH 基が多く結合していることが推測される。本法による SWNT の 2 段階酸化官能基化は官能基導入の効率的な手法であり、酸化官能基化された SWNT は今後、金属ナノ粒子などの複合材料化の有望な出発原料となり得るものと思われる。

#### 【参考文献】

- 1) S. Banerjee, T. H. Benny, S. S. Wong, *Adv Mater*, **2005**, *17*, 17-19.
- 2) K. J. Ziegler, Z. Gu, H. Peng, E. L. Flor, R. H. Hauge, and R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1541-1547.
- 3) Y. Wang, Z. Iqbal, and S. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 95-99.

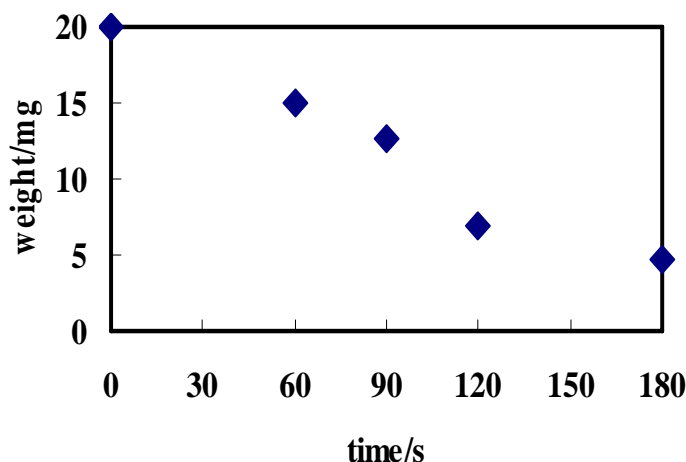


Fig. 1. Relationship between irradiation time and weight loss through microwave treatments at 250 W with  $H_2O_2$  for 0-180sec.

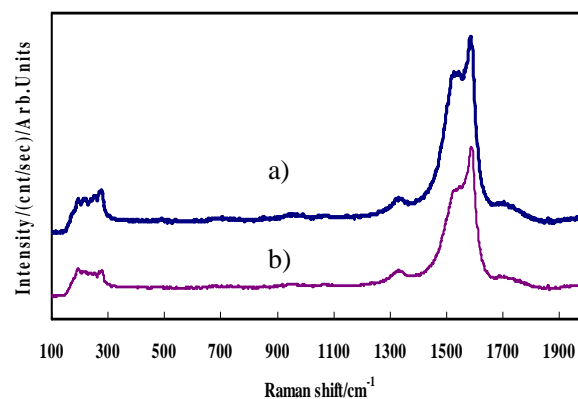


Fig. 3. Raman spectra of a) oxidation of SWNT with  $H_2O_2$  under irradiation microwave at 250W for 60sec and b) pristine SWNT.