

グラフェン誘導体における化学反応性の磁気的評価

山科, 智貴 / YAMASHINA, Tomoki

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

57

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2016-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00013669>

グラフェン誘導体における 化学反応性の磁氣的評価

EVALUATION OF CHEMICAL ACTIVITY FOR GRAPHENE DERIVATIVES IN TERMS OF MAGNETISM

山科智貴

Tomoki YAMASHINA

指導教員 高井和之

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Introduction of edge and functional groups give graphene radical-like electronic states (SOMO). Spin magnetism and chemical activity for graphene oxide synthesized by Brodie and Hummers methods (BGO and HGO) and activated carbon fibers (ACFs) which is an edge-riched nanographene assembly material was investigated by the magnetic susceptibility, ESR and GC-MS. A catalytic reaction from benzylamine to *N*-benzylidenebenzylamine was carried out by using ACFs and GO as catalyst to evaluate their chemical activities. HGO shows the highest yield in the catalytic reaction irrespective to moderate spin density. ACFs and BGO exhibits similar chemical activity although ACFs has the largest spin density. The presence of conduction electron is also important in the catalytic reaction.

Key Words : *graphene oxide, nanographene, magnetism, chemical activity*

1. 緒言

グラフェンは炭素原子を蜂の巣状に配置した 2 次元物質であり、本来、化学的に不活性である。しかし、グラフェンに端や官能基などを与えることで化学反応性を付与することが可能である。実際、端の割合が多いナノグラフェンではバルクのグラフェンと比較して、フェルミ準位近傍に大きな状態密度を形成するエッジ状態が出現する。このエッジ状態は巨大芳香族分子の半占有軌道 (SOMO) に由来し、その局所状態密度は端において大きな値を持っている。このため、端を導入したグラフェンはスピン磁性と化学反応性を持つ。またグラフェンに官能基を導入することによっても欠陥が導入されスピン磁性と化学反応性を示すようになる。つまり、グラフェンにおいて局在スピン磁性を示す電子状態は、化学反応性においても重要な役割を果たしている[1]。本研究では、端および酸素含有官能基の導入したグラフェン誘導体であるナノグラフェン・酸化グラフェン(GO)のスピン磁性と化学反応性を評価した。

2. 実験

2.1 試料合成

ナノグラフェンのモデル物質として活性炭素繊維 ACFs(Kuraray 社製 FR-20)を用いた。GO は Graphite を出発物質として Brodie 法(BGO)と Hummers 法(HGO)で酸化した。Brodie 法は発煙硝酸に Graphite を入れ、酸化剤と

して塩素酸カリウムを入れる方法で合成した[2]。Hummers 法は濃硫酸とリン酸を 9:1 で混合したものに Graphite を入れ、さらに酸化剤である過マンガン酸カリウムを入れる方法で合成した[3]。

2.2 触媒反応

ACFs, BGO, HGO を触媒として用いてベンジルアミンをベンジリデンベンジルアミンにする反応を行った。反応物に触媒である ACFs, BGO, HGO を入れ 60°C で加熱しながら 24 時間攪拌し、濾過を行った。濾液を生成物として GC-MS と NMR の測定を行った。

2.3 物性評価

静磁化率は SQUID 磁束計を用いて温度 2 - 300 K, 磁場 1 T で測定を行った。ESR はマイクロ波出力 0.01 - 196 mW, 掃引時間 4 min, 時定数 0.03 s で測定を行った。スピン量は Mn マーカーと 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) を用いて算出した。GC-MS はオープン温度 40 - 250°C, 昇温速度 10°C/min で行い、ビフェニルを内部標準として収率を算出した。NMR は ¹H (400 MHz) で行った。生成物の同定は NMR のケミカルシフトと GC-MS の分子イオンとフラグメントイオンにより行った。

3. 結果・考察

Fig.1, Table 1 に Graphite, ACFs, GO の静磁化率の結果を示す。ACFs, GO は局在スピン磁性に由来する Curie-Weiss 則に温度非依存の反磁性が加わった挙動を

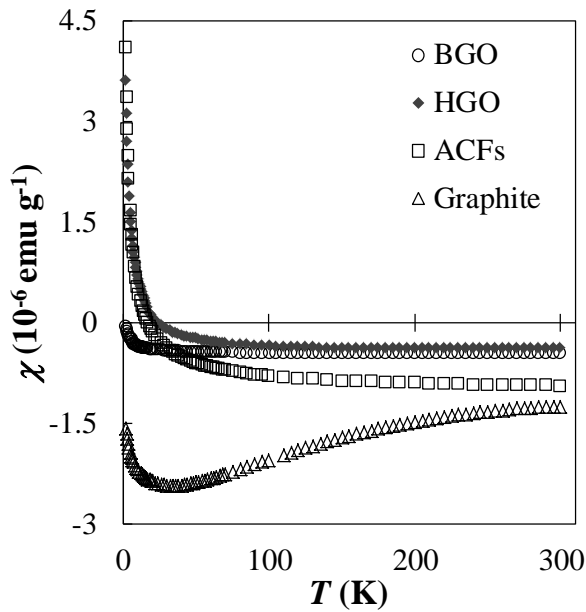


Fig.1 Magnetic susceptibility for Graphite, ACFs and GO

Table 1 Parameters of magnetic susceptibility

Sample	$N_{\text{spin}} (\text{g}^{-1})$	$\chi_{\text{Const.}} (\text{emu g}^{-1})$	$\theta_{\text{Weiss}} (\text{K})$
BGO	2.3×10^{18}	-4.7×10^{-7}	-1.4
HGO	2.1×10^{19}	-4.7×10^{-7}	-1.1
ACFs	2.7×10^{19}	-9.6×10^{-7}	-1.4

示しており, Graphite では半金属に特徴的にみられる温度の低下とともに減少する伝導 π 電子による軌道反磁性が大きく寄与している. 局在磁性を示す ACFs, GO について Curie-Weiss 則に基づいて解析を行いスピンドensity N_{spin} , Weiss 温度 θ_{Weiss} , 温度非依存の磁化率 $\chi_{\text{Const.}}$ を求めた (Table 1). ACFs は内殻電子の反磁性と伝導 π 電子による軌道反磁性に加え, 端構造によって現れるエッジ状態由来の局在スピン磁性を示している. GO は内殻反磁性と酸素含有官能基の安定ラジカルの局在スピン磁性のみで構成されており, GO では酸化により π 共役がほぼ消失していることがわかる. BGO のスピン磁性は HGO と比較して非常に小さいことから合成方法に依存して異なる状態を持つことがわかる. 実際, HGO, BGO では含有する官能基の種類と割合が異なり, 吸収スペクトルにおいても差異が生じている[4].

Fig.2 に ESR 強度の損失角のマイクロ波出力依存の結果を示す. ACFs, HGO では ESR 強度の損失角のマイクロ波出力依存はほとんど見られなかった. 一方, BGO ではマイクロ波出力を上げるにつれて損失角が変化していることから, 自由度が高いプロトンを多く含有していることがわかり, ここでも酸化方法に依存して含有官能基が異なることが示唆される. また, 観測されている線幅が鋭いことから GO の構造は大きく乱れていると考えられる. ESR 強度より見積もった N_{spin} は Table 2 に示す. さらに, ACFs の g 値が 2.0023 より低いことから, π 電子の

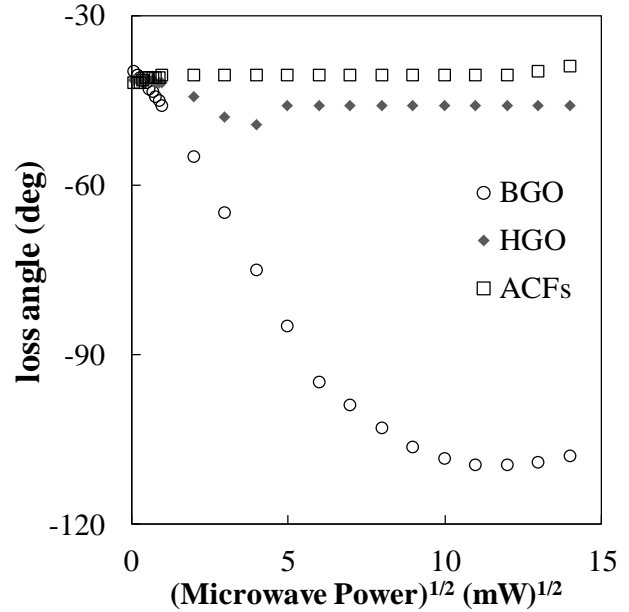


Fig.2 Loss angle of ESR signal for ACFs and GO

Table 2 Spin density by ESR and GC-Yield

Sample	$N_{\text{spin}} (\text{g}^{-1})$	GC-Yield (%)
BGO	1.5×10^{18}	7.9
HGO	2.8×10^{18}	20.5
ACFs	2.9×10^{19}	5.2

遮蔽効果が見られているのに対し, GO では π 電子の消失により g 値が 2.0023 より大きくなっている. Table 2 にベンジルアミンをベンジリデンベンジルアミンにするカップリング反応の GC 収率を示す. N_{spin} によりグラフェンにおける活性サイトの数が見積もられると考えられるが, この反応では中程度の N_{spin} を示す HGO の触媒活性が最も高い. グラフェンの反応活性点の数に加えて π 電子の存在が反応収率に大きな影響を与えていることが示唆される.

4. 結言

ナノグラフェンと酸化グラフェンにおけるスピン磁性と化学反応性の相関について評価した. スピンドensity N_{spin} と化学反応性の対応が見られなかったことから, ナノグラフェンのエッジ状態と酸化グラフェンのラジカル状態は化学反応において異なる活性や役割を示すことが考えられる. また反応収率においてはスピンドensityの他にも伝導電子などの寄与も考慮する必要があると考えられる.

謝辞

Brodie 法による GO の合成では兵庫県立大の松尾先生にお世話になりました.

参考文献

- [1] C.Su, K.Takai *et al*, *Nat. Commun.*, **3**, 1298 (2012)
- [2] B. C. Brodie, *Phil. Trans. R.Soc. Lond.*, **149**, 249-259 (1859)
- [3] D. C. Marcano *et al*, *ACS Nano*, **4**, 8, 4806-4814 (2010)
- [4] 田嶋健太郎, 2015 年度法政大学卒業論文 in preparation