

ナノダイヤモンドの低温液相条件下での化学修飾と構造・磁性への影響

辻, 拓真 / TSUJI, Takuma

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学研究科編

(巻 / Volume)

63

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2022-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00025302>

ナノダイヤモンドの低温液相条件下での 化学修飾と構造・磁性への影響

LOW TEMPERATURE CHEMICAL MODIFICATIONS OF NANODIAMOND AND ITS EFFECTS ON STRUCTURE AND MAGNETISM

辻拓真

Takuma TSUJI

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博士課程

Surface chemical modifications of nanodiamond (ND) are usually carried out at high temperatures. However, the effects of temperature on the internal structure are major concern in applying NDs to functional materials. In this study, we compared the NDs before and after surface oxidation and hydrogenation on NDs using UV-visible spectroscopy, X-ray diffraction, total organic carbon, and magnetization measurements to reveal the effects of low temperature chemical modifications.

Key Words : Nanodiamond, Low temperature, Chemical modification, Internal structure, Magnetism.

1. 緒言

ナノサイズのダイヤモンドであるナノダイヤモンド(ND)はバルクダイヤモンドと比べて比表面積が大きいため、その表面構造がNDの性質に大きく影響する。表面化学修飾により様々な性質を付与できることがバルクダイヤモンドには無いNDの利点である。ND粒子の表面は部分的に構造相転移したグラフェン層に覆われており、この表面グラフェン層は様々な酸素含有官能基が結合している[1]。NDの化学修飾では気相での高温条件下の反応が一般的となっている。しかし、この高温という条件はNDの内部のダイヤモンド構造への影響が示唆されている[2]。

本研究ではNDの表面化学修飾として酸化と水素化を低温液相条件下で行い、構造、磁性への影響について議論した。出発物質であるNDは市販のND試料(G01)を用いた。G01の酸化では酸化剤として塩素酸カリウムを用いるBrodie法[3]を使用し合成した(BND)。Brodie法で合成したグラファイトにはエポキシ基が多く存在するため、BNDも同様にエポキシ基が多く存在すると考えられる[4]。G01の水素化は水素化リチウムアルミニウム(LAH)を用いた低温処理(HND-L)を行った[5]。これら、低温液相条件下で化学修飾を行ったBND、HND-L、処理前のNDであるG01、G01にクロム酸での酸化処理によりカルボキシル基を導入した市販のNDであるG02について表面構造、磁性、内部構造の評価を行い、表面化学修飾による表面への影響、温度による内部構造への影響を調査した。

2. 実験

2.1 試料作製

G01を出発物質として発煙硝酸と塩素酸カリウムで酸化するBrodie法を用いてBNDを合成し、酸化回数によってBND1-3とした。

G01を出発物質として無水THF溶媒中でLAHを用いて水素化処理を行い、HND-Lを合成した。

2.2 構造・物性評価

ND試料を超純水に分散させ、超音波分散を10min行った。得られた分散液を15000rpmで30min遠心分離を行い、回収した上澄みに対して同条件で再度遠心分離を行った後、上澄み液を水分散試料として抽出した。

UV-vis測定(V-770, JASCO)は波長域190-800nm、測定速度400nm/min、取り込み間隔0.2nmで行った。試料は水分散試料を使用した。

全炭素(TC)測定は全有機炭素計(TOC-V CSN)を用いて、水分散試料を20μL採取し、3回ずつ測定した。

XRD測定(smartLab, Rigaku)は粉末のND試料について20°-100°の範囲でCuKα線を用いてIS=1/6の条件で測定を行った。

磁性の測定は粉末試料についてSQUID(MPMS-XL, Quantum Design)を用いて2-300Kの範囲で0-10000Oeの磁場で測定を行った。

3. 結果と考察

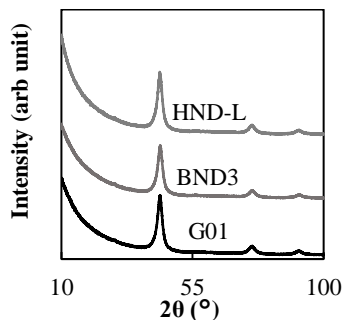


Fig.1 XRD profiles of NDs

G01, BND3, HND-L の XRD 測定の結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 より、すべての ND において(111), (100), (311)のダイヤモンドピークの存在を確認できた。このことより、今回合成した試料はダイヤモンド構造を持った試料であるということが確認された。また、全半値幅とピーク位置の比較を行うと、どちらの値も変化は見られなかった。したがって、低温液相条件下での表面化学修飾は内部構造への影響がないことが確認された。また、合成による結晶性不純物の生成も確認されなかった。

G01, G02, BND1-3, HND-L の UV-vis 測定の結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 より吸光度は G01 が最小で、酸化処理の回数が増加していくにつれて吸光度が増加し、G02 が最も高い吸光度を示した。このことより、酸化によって ND 表面の疎水性のグラフェン層が取り除かれる、もしくは表面への酸素含有官能基の付加による親水化で水分散性が向上すると考えられる。そのため、水中の ND の量が増加し、吸光度が上昇したと考えられる。また、240 - 260 nm 付近にみられる hump は表面のグラフェン層の $\pi - \pi^*$ 遷移由来のものだと考えられる[6]。これは、G02 には hump が見られず G01 由来の ND にしか見られないことから支持される。一方、HND-L では G01 と比べて吸光度の違いは見られず、水素化では表面グラフェン層の親水化は生じないことが考えられる。

G01, BND3 の TC 測定と UV-vis 測定の結果より導出した炭素濃度と、ナノカーボンの UV-vis による濃度決定に多く利用されている 660 nm における吸光係数、磁化測定より導出した静磁化率の温度非依存項 χ_0 、スピン濃度を Table 1 に示す。Table 1 より酸化処理を行うと炭素濃度は上昇することが確認できた。これにより疎水性である ND 表面のグラフェン層が酸化により親水化、あるいは取り除

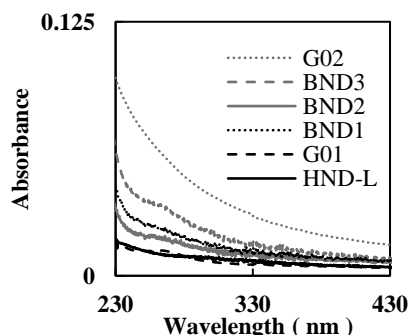


Fig.2 UV-vis spectra of NDs

Table1 Change in physical properties due to chemical modification

	G01	BND3
Carbon concentration (mg L ⁻¹)	2.1	9.7
Absorption coefficient (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	14.8	4.2
χ_0	-4.0E-07	-3.8E-07
Spin concentration (spins g ⁻¹)	9E+12	9E+12

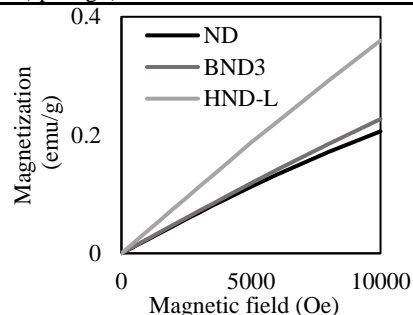


Fig.3 Magnetization curves to NDs at 2K

かれたために水分散性が増加したことが確認できた。一方、吸光係数は炭素濃度とは逆に酸化を行うと減少した。これらの結果より、ND の 660 nm における吸光は ND の吸光ではなく、ND 表面のグラフェン層のプラズモン励起に起因した吸光だと考えられる。また、 χ_0 とスピン濃度に注目すると酸素含有官能基が多くなると χ_0 は増加するが、スピン濃度はほぼ変わらない結果が得られた。Fig.3 に示す 2 K における磁化過程においても、G01 と BND3 で磁化はほとんど変化しないことが確認された。したがって酸化処理は磁性にあまり変化を与えないことが確認された。一方、HND-L では水素化による磁化の増加が確認された。このことより、ND に対して表面化学修飾を行うことにより、常磁性成分が増加し、磁性が増加すると考えられるが、XRD で検出できない非晶質の磁性不純物の存在などについても今後十分に考慮する必要がある。

4. 結言

低温液相条件下での ND の表面化学修飾は内部構造に影響を与えないことが確認された。また、表面に存在する酸素含有官能基の増加に伴って水分散性増加が確認された。さらに、表面化学修飾によって常磁性成分が増加し、磁化率が増加することも確認された。

参考文献

- [1] 大澤映二, 表面科学, **30**, 258 (2009)
- [2] X. Xu, Z. Yu, *Particuology*, **10**, 339-344, (2012)
- [3] B. C. Brodie, *Philos. Trans. R., Soc. London*, **149**, 249-259 (1859)
- [4] K. Tajima et al, *Polyhedron*, **136**, 155 (2017)
- [5] A. Ambrosi, et al., *Chem mater*, **24**, 2292-2298, (2012)
- [6] Rich P. M., et al., "Optical Engineering of Diamond" (2011)