法政大学学術機関リポジトリ HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-01-15

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10 min 行った.得られた分散液を15000 rpm で30 min 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 - 800 nm, 測定 速度 400 nm/min, 取り込み間隔 0.2 nm 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 20 μL 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2-300 Kの範囲で0-10000 Oe の磁場で測定を行った.



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π – π*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も支 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 χo, スピン濃度を Table1 に示す. Table1 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



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
χο	-4.0E-07	-3.8E-07
Spin concentration (spins g ⁻¹)	9E+12	9E+12
Understand WD BND3 HND-L 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0		

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 2K 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)