

単層カーボンナノチューブへの官能基修飾を 効率化する有機溶媒の探索

SATテクノロジー・ショーケース2026

はじめに

カーボンナノチューブ(CNT)は優れた導電性や機械的特性を持つ次世代材料である。CNTは、化学修飾によって表面に官能基を導入することにより、その特性を制御・向上させることができる。特に、ジアゾニウム塩を用いた官能基導入は、穏やかな環境下で容易に反応が進行することから、広く利用されている手法の一つである。本反応は、一般的に界面活性剤水溶液中で行われるが、反応後に界面活性剤の除去が難しいことから、界面活性剤フリーの反応系が求められている。近年、いくつかの有機溶媒中でも本反応が進行することが報告されているが、溶媒の種類が官能基導入量に与える影響は明らかになっていない。本研究では、反応が進行することが分かっている有機溶媒である*N*-メチル-2-ピロリドン(NMP)を始めとする5種類の有機溶媒を用いて、溶媒の種類が官能基導入量に与える影響とそのメカニズムの解明を目指す。

活動内容

1. 5種類の有機溶媒中における官能基導入反応

NMP、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、イソプロパノール(IPA)、テトラヒドロフラン(THF)の5種類の有機溶媒中における官能基導入を行った(図1)。方法として、NMP中で分散させたCNT溶液を各溶媒で希釈することにより溶媒置換を行い、その後、ジアゾニウム塩を添加することで官能基を導入した。使用したジアゾニウム塩は、カルボキシル基を有する4-carboxy tetrafluoroborate (4-CBD)である(図1)。

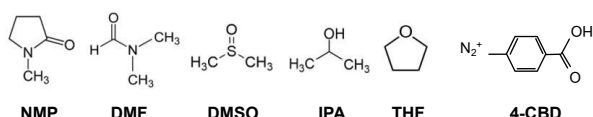


図1. 用いた有機溶媒とジアゾニウム塩(4-CBD)の化学構造

2. ラマン分光法による官能基導入量の溶媒間比較

官能基導入量を評価するために、ラマン分光を利用した。一般に、官能基の導入の進行にしたがって、CNTの六員環に由来するGバンド(1600 cm^{-1})が減少し、六員環構造の欠陥に由来するDバンド(1300 cm^{-1})が増加する。そのため、この二つのバンドの強度比(D/G比)から官能基導入量の大小を評価することができる。4-CBD濃度は低濃度($5\text{ }\mu\text{M}$)、中濃度($50\text{ }\mu\text{M}$)、高濃度($500\text{ }\mu\text{M}$)とした。各溶媒中で

4-CBDと反応させたCNTのラマンスペクトルからD/G比を算出し、溶媒間で比較したところ、DMSO中では幅広い4-CBD濃度域において高いD/G比を示すことが分かった(図2)。これは、DMSOが4-CBDの濃度によらず、官能基導入量を効果的に高めることを示している。

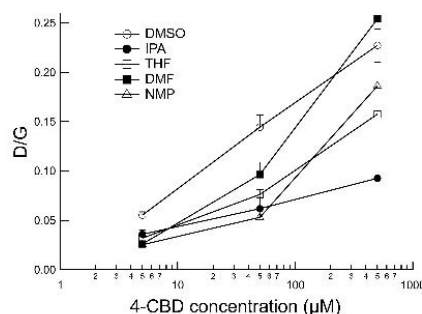


図2. 各溶媒中におけるD/G比の4-CBD濃度依存性

3. X線光電子分光法(XPS)による官能基導入量の定量化

CNTへの官能基導入量を定量化するために、NMP中およびDMSO中で高濃度4-CBD($500\text{ }\mu\text{M}$)と反応させたCNTのXPSスペクトルを測定した。4-CBDとの反応によってカルボキシル基のHO-C結合に対応するピークが増加したことから、カルボキシル基の導入が確認できた。このピークの面積の増加量を算出したところ、DMSO中ではNMP中の約2倍であった(図3)。これは、DMSO中ではNMP中に比べて約2倍の官能基導入量が得られたことを示している。

以上より、DMSOは4-CBDによるCNTへの官能基導入において効果的な溶媒であることが示唆された。

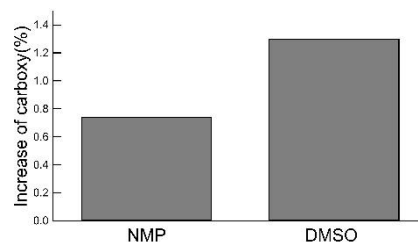


図3. NMPとDMSO中における4-CBDとの反応後にXPSで定量化したCNT中のカルボキシル基増加量

代表発表者 鈴木 柊(すずき しゅう)
 所属 筑波大学 大学院 理工情報生命学術院
 数理工学物質科学研究群 博士前期課程1年
 産業技術総合研究所 材料基盤研究部門
 デバイス材料グループ
 問合せ先 〒305-8571 茨城県つくば市天王台 1-1-1
 TEL: 029-853-5621 FAX: 029-853-6305
 E-mail: suzukisyu0131@gmail.com

■キーワード: (1) カーボンナノチューブ
 (2) 化学修飾
 (3) ラマン分光

■共同研究者: 白木賢太郎¹, 和田百代²,
 平野篤^{1,2}
 1) 筑波大学 数理工学物質
 2) 産総研 材料基盤