

酸素プラズマ処理による多層カーボンナノチューブ (MWNT)の表面改質

日本大生産工(院)
日本大生産工

○芦沢健・小川紀子・角田洋幸
藤井孝宜・長谷川健・平田光男

【緒言】

カーボンナノチューブ(CNT)はグラファイトを筒状に巻いた構造(グラフェンシート)である。この構造は明確なナノスケールの超微細管であるという幾何学的特徴を有する。1枚のグラフェンシートを巻いた単層CNT(SWNT)の直径は1~2 μm なので溶液中では、通常の剛直高分子と同様な振る舞いをするのが期待されている。複数のグラフェンシートを巻いた多層CNT(MWNT)の直径はSWNTの10倍以上あり、持続長も数百 μm から数cm程度と長くMWNTは棒状であると考えられている¹⁾。

CNTはグラフェンシートの巻き方により金属にも半導体にもなる。金属CNTは銅よりも多くの電流を流すことが可能であり、半導体CNTのバンドギャップは巻き方だけに依存する。熱伝導率も既存の材料中で最大級の値を示し、鋼よりも軽く引っ張りや曲げなどに対する機械的強度が非常に大きい。このように、新素材及び付加機能の可能性を多様に含んだCNTのより良い実用化が期待されている。しかし、CNTの実用化を進める上で妨げとなる要因として、CNT表面が化学的に不活性であり、ぬれ難い性質を有するため分散性が著しく悪く、互いに凝集してしまうことが挙げられる²⁾。

そこで本研究では、MWNT表面に酸素プラズマ処理を行い、酸素含有基を形成した。酸素含有基を活性点とし、その後プラズマ重合反応によって親水性ポリマーをMWNT表面に形成した。この結果、MWNT表面を活性化し、ぬれ性を向上させた。

【実験操作】

《酸素プラズマ処理》

酸素雰囲気下でMWNT表面にプラズマ照射を行った。プラズマとは電離によってできた電子と正イオンがほぼ等しい密度となって、全体として中性な物質の状態である。酸素雰囲気下でプラズマ照射を行なうと酸素が反応してペルオキシドといった酸素含有ラジカルが生成する。

MWNTを装置内の電極上に配置し、6.7 Pa以下に減圧した。その後、装置内に酸素ガスを導

入し、この操作を3回繰り返すことにより、装置内を酸素で置換した。放電周波数13.56 MHz、放電出力300 W、酸素ガス圧力100 Paで3分間酸素プラズマ処理を行い、MWNT表面に酸素含有基を導入した。

《プラズマ重合》

プラズマ重合反応は有機化合物の気体にプラズマ照射を行なうことにより、高密度に橋かけした高分子薄膜を基質表面に堆積させる。まず、モノマーを気化させ、モノマー雰囲気下にプラズマ照射によるエネルギーを与え、モノマーを重合させる。この方法は結合の強いMWNTの表面改質をより容易に行うことが可能であり、MWNTに活性種の導入から高分子鎖の形成まで連続的に行なえる利点がある。

酸素プラズマ処理を終えたMWNT(MWNT-OH)をモノマー雰囲気下で、放電周波数13.56 MHz、放電出力50 W、モノマーガス圧力100 Paの条件下、所定時間アクリル酸(AA)を噴霧し、MWNT表面に高分子鎖を形成した。

《フーリエ変換赤外分光法解析》

フーリエ変換赤外光度計(FT-IR)を用いて、MWNT、MWNT-OHおよびプラズマ重合反応後のMWNT(PAA-g-MWNT)のスペクトルを測定した。使用した装置はマイケルソン型干渉計を用いた。赤外光は光源から出た光を固定鏡と可動鏡の各々で反射させ、その光を重ね合わせることで干渉波を作る。この干渉波形(インターフェログラム)を測定し、フーリエ変換することで、スペクトル分布を得た³⁾。

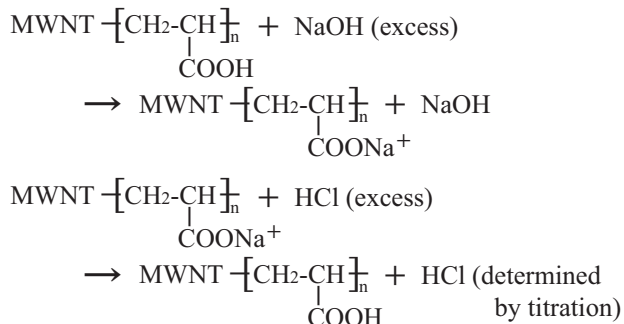
《酸塩基滴定》

酸塩基滴定によりPAA-g-MWNT中の高分子量を定量した。PAA-g-MWNTを10.0 mg秤量し、1.0 mol/Lの水酸化ナトリウム溶液中に浸漬させ、1時間超音波処理を行い、これを純水で洗浄した。その後、濾別を行い1.0 mol/L塩酸溶液中に浸漬させ、12時間超音波処理を行なった。処理後、濾別により過剰な塩酸溶液を回収し、過剰な塩酸濃度を滴定により求め、高分子鎖中のカルボキシル基の量を算出した。その後、カルボキシル基の量から高分子量を算出した^{4), 5), 6)}。

Surface modification of multi-walled carbon nanotubes by oxygen-plasma treatment.

Takeshi ASHIZAWA, Noriko OGAWA, Hiroyuki KAKUDA, Takayoshi FUJII,
Takeshi HASEGAWA and Mitsuo HIRATA.

Scheme 1.



《紫外・可視吸光度測定》

試料溶液に紫外線または可視光線を照射し、分子軌道電子の励起にもとづく吸収を測定した。MWNT-OH, PAA-g-MWNTの分散性を評価するため水に試料を分散させ、時間別に透過率を測定した。

セルにMWNT, MWNT-OHとPAA-g-MWNTをそれぞれ1.0 mgずつ秤量し、そこへ4.0 mLの水を加え30分間超音波にかけ分散させた。これらを測定波長650 nmで透過率測定を所定時間行なった⁷⁾。

【結果と考察】

図1にMWNT, MWNT-OHおよびPAA-g-MWNTのFT-IRスペクトルを示す。MWNTは分子の構造対称性が高いため、赤外スペクトルに不活性である(図1 a)。MWNT-OH(図1 b)では、3000-3500 cm⁻¹にOH伸縮振動、1400 cm⁻¹にC-O-H伸縮振動、1320 cm⁻¹にOH面内変角振動、920 cm⁻¹にOH面外変角振動が観測された。このことによりMWNT表面に酸素含有基の導入が確認された。PAA-g-MWNT(図1 c)では、2850, 2920 cm⁻¹に炭化水素に帰属する伸縮振動、1710 cm⁻¹にC=O伸縮振動が観測された。この結果よりMWNT表面にPAAが形成されたことが確認された。

図2にMWNT, MWNT-OHとPAA-g-MWNTの時間に対する吸光度の変化を示した。MWNTは水中に沈殿し、吸光度測定の結果よりも分散状態にならなかった。MWNT-OHでは高ワット数処理の方が分散性の向上が見られた。また、親水性官能基を有するAAをプラズマ重合したPAA-g-MWNTではより良い分散状態が確認された。この結果よりも酸素プラズマ処理、プラズマ重合反応によりMWNT表面のぬれ性の向上が確認された⁸⁾。

【結論】

酸素プラズマ処理によりMWNT表面に活性種が導入された。また、この活性種を反応部位として、プラズマ重合反応で高分子鎖をMWNT表面に形成した。以上の表面改質により水に対するMWNTの分散性が向上した。

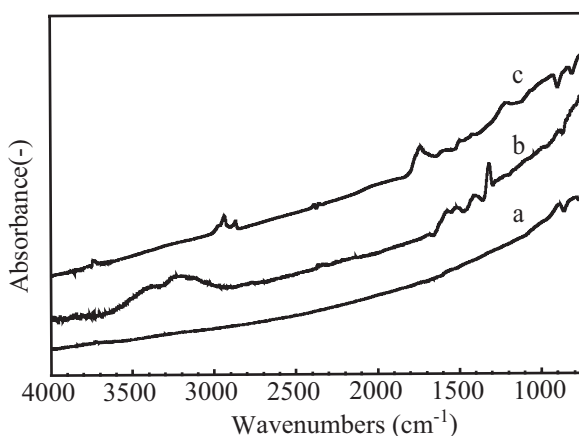


Figure 1. FT-IR spectra of MWNTs: (a) MWNT, (b) MWNT-OH, (c)PAA-g-MWNT.

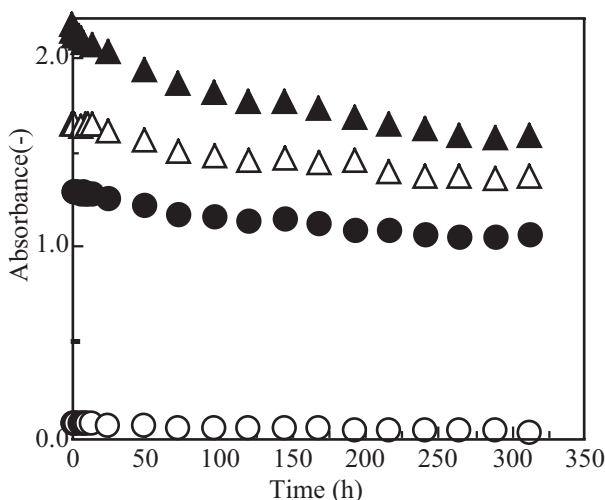


Fig. 2 Changes in the absorbance at 650 nm of MWNT, MWNT-OH and PAA-g-MWNT. ○: MWNT, ●: 100 W, MWNT-OH △: 300 W, MWNT-OH ▲: PAA-g-MWNT.

【参考文献】

- 1) S. Iijima, *Nature.*, **354**,56. (1991).
- 2) 佐野正人, 「2005 高分子科学におけるフロンティアシンポジウム講演要旨集」, p17, (2005).
- 3) H. Hu, P. Bhowmik, B. Zhao, M. A. Hamon, M. E. Itkis, R. C. Haddon. *Chemical Physics Letters.*, **345**, 25, (2001).
- 4) S. C. Tsang, Y. K. chen, P. J. F. Harris, M. L. H. Green, *Nature.*, **372**, 159, (1994).
- 5) R. M. Lago, S. C. Tsang, K. L. Lu, Y. K. Chen, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1355**. (1995).
- 6) D. J. Suh, T. J. Park and S. K. Ihn, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1849, (1992).
- 7) C. P. Burguete, A. L. Solano, F. R. Reionso and S. M. Lecea, *J. Catal.*, **115**, 98, (1989).
- 8) 芦沢健, 小川紀子, 川嶋将之, 角田洋幸, 藤井孝宜, 長谷川健, 黒澤茂, 平田光男. 第54回高分子討論回予稿集, 1Pe127, 5428.