

複数の手法によるカーボンナノチューブの官能基評価

愛媛ラボラトリー 篠森 直樹・島本 一弘

カーボンナノチューブ（CNT）はユニークで優れた特性を持ち、様々な産業分野で応用が期待されている。その応用に際し、分散性向上等の観点から官能基を付与する取り組みがなされているが、官能基の種類と量を評価する技術は十分には確立されていない。そこで、これら分析技術の確立を目指し、国立研究開発法人産業技術総合研究所・ナノチューブ実用化研究センターと共同で、市販の単層CNTと酸化処理を実施したCNTについて官能基評価を実施した。その結果、今回検討に用いた市販のCNTは官能基量が少なく、酸化処理後のCNTは様々な官能基が合計数十wt%含まれることが分かった。また、酸化処理後のCNTはその構造から予想される通り、吸湿しやすく、その度合は分析値に影響を及ぼすレベルであることを明らかにした。

1 はじめに

カーボンナノチューブ（CNT：carbon nanotube）は、グラフェンを筒状に丸めたような構造をしており、強度、比表面積、電気伝導性、熱伝導性が高いという特徴を持つ。それらのユニークな特性から、多岐にわたる応用・用途が期待されている。しかし、CNT同士の凝集力が強く、溶媒への分散性に課題がある。この課題を解決する手段の一つとして、CNT表面に様々な官能基を付与する取り組みが行われているが、CNTの表面官能基を定性的、定量的に評価する技術は十分には確立されていない。そこで、評価技術の確立を目指し、当社は国立研究開発法人産業技術総合研究所（以降、産総研と表記する）・ナノチューブ実用化研究センターと共同で、複数の手法によるCNTの分析評価を行った。本稿ではそのうち、IR、Boehm法、昇温脱離法（TPD-MS：Temperature Programmed Desorption-Mass Spectrometry）を中心に、得られた知見について紹介する。なお、本検討で得られた結果はACS Applied Nano Materialsに掲載されている¹⁾。

2 検討に用いたCNTについて

スーパーグロース法²⁾で合成された市販の単層CNTを使用した。このCNTは炭素純度が高く、比表面積が大きく、長尺

であるという特徴を持ち、様々な産業分野で金属やゴム・樹脂等との複合化が進められている。高純度CNTは構造に欠陥がないため、官能基の含量は自ずと低い傾向にある。今回の検討では、複数の手法による官能基評価とその比較を目的としているため、どの分析法でも十分検出可能な量の官能基を持つCNTを用いて相互に評価を行うことが必要である。そこで、硫酸と過マンガン酸カリウムによる湿式酸化処理により官能基を付与したCNTを調製し、検討に用いた。以下、酸化処理前のCNTをAs-grown CNTと呼び、酸化処理実施後のCNTを酸化CNTと呼ぶ。

3 CNTの分析方法

各分析手法とそれにより得られる情報の対応表を表1に示す。このうち、Boehm法とTPD-MSについて、詳細な分析方法を以下に示す。

3.1 Boehm法

Boehm法³⁾は、活性炭やカーボンブラック等の炭素材料の酸性官能基の定量法としてよく利用されている中和滴定法である。この分析法は、まず、試料に対して塩基性度の異なるアルカリ

表1 分析手法と得られる情報

得られる情報		分析手法		ラマン分光法	TEM	赤外分光法 (IR)	Boehm法	TGA	重量変化	昇温脱離法 (TPD-MS)	XPS
物性	結晶性 (G/D比 ^{*1)})			●							
形態	CNT直径、層数				●						
定性	官能基・化学結合					中赤外●					●
定量	含酸素官能基							●		●	
	官能基酸素 (O/C)									●	●
	全酸性官能基	弱酸性官能基	水酸基			●				(●) ^{*3}	(●) ^{*3}
			ラクトン基			●					
		強酸性官能基	カルボキシル基			●					
その他の官能基 ^{*2)}									(●) ^{*3}	(●) ^{*3}	
吸着水							●	●	●		

*1 G/D比：Gバンド（1580 cm⁻¹）とDバンド（1360 cm⁻¹）の強度比

*2 その他の官能基はカルボン酸無水物、エーテル基、カルボニル基、キノン基など中性官能基や含酸素官能基以外

*3 評価対象の官能基であり官能基の分離定量解析のアプローチは可能だが、実際には官能基の種類別定量が困難であることが多い。

溶液（例えば、水酸化ナトリウム溶液、炭酸水素ナトリウム溶液）を一定量加え、振とうや攪拌を行うことにより、酸性官能基を中和する。その後、塩酸標準液を用いた中和滴定により、試料と反応しなかったアルカリの量を求める。投入したアルカリの量は既知であるため、差分として試料と反応したアルカリの量を求めることができ、それを酸性官能基量として解釈する手法である。水酸化ナトリウムなどの強塩基は、強酸性官能基（強酸基）に加え、弱酸性官能基（弱酸基）とも反応するため、強塩基を用いた場合に得られる酸性官能基量は強酸基と弱酸基の和である「全酸性官能基量」と定義される。一方で、炭酸水素ナトリウムのような弱塩基は強酸基のみと反応するため、同様にして得られる酸性官能基量は「強酸性官能基量」と定義される。

炭素材料表面にはエポキシ基、エーテル基やカルボニル基のような中性の官能基も存在することがあるが、Boehm法で評価対象となる官能基は上記の通り、酸性官能基に限られる点が特徴である。また、代表的な官能基の例として、強酸基としてはカルボキシル基、弱酸基としてはラクトン基、フェノール性水酸基がよく挙げられる。

以上のように、Boehm法は炭素材料における酸性官能基の評価について有用であり、幅広く用いられているが、CNTは本稿冒頭で述べた通り、ナノチューブ同士の凝集力が強く、従来のBoehm法の振とうや攪拌といった方法のみでは凝集したナノチューブ内部の官能基にアクセスできないことが懸念される。そこで、当社では産総研にて効果が確かめられた高粘度溶媒攪拌によるCNT解織方法⁴⁾を応用し、凝集したCNTであってもナノチューブのバンドル（束）構造をほぐした上でBoehm法を実施する方法を開発した。高粘度溶媒としてグリセリンを使用してCNTを解織した様子を図1に示す。攪拌開始5分後には、CNTがほぐれはじめ、溶媒への均一な分散が進行している。十分に攪拌した後は、アルカリ溶液を投入してしばらく経過してもCNTの再凝集は起きなかった。

3.2 昇温脱離法 (TPD-MS)

TPD-MSは、試料を昇温加熱することで、脱離または発生するガスを質量分析計で検出する方法である。炭素材料表面に酸素を含む官能基（含酸素官能基）が存在している場合、TPD-MSで炭素材料を昇温加熱すると含酸素官能基が熱分解された H_2O 、 CO_2 、 CO が発生することが知られている⁵⁾。これら3成分を定量することで炭素材料表面の含酸素官能基量や官能基として含まれる酸素量（官能基酸素量、O/C）を解析できる。TPD-MSでは酸性官能基だけでなく、中性の官能基（エーテル基など）も評価対象であり、他手法に比べて高感度である点が特徴である。炭素材料表面の各官能基は、官能基ごとに異なる温度帯で分解するため、本測定で得られるTPDプロファイルを温度に対して波形分離を

行うことで、炭素材料が持つ官能基構造をある程度推定することができる⁵⁾。

4 分析結果

4.1 CNTへの官能基付与工程の評価

As-grown CNT、酸化CNTの各分散液をろ過により膜状に成形し、真空下にてIR測定を行った。図2に得られたIRスペクトルを示す。

As-grown CNTは(4) C=C伸縮、(7) エポキシ基の伸縮のピークが比較的明確に見られたが、その他のピークの強度は小さかった。一方で、酸化CNTはAs-grown CNTと比較すると、様々なピークが検出されているが、特に(1) O-H伸縮、(3) C=O伸縮、(5) 芳香族C=C骨格振動のピークの増大が確認された。(1)は水酸基、(3)はラクトン、カルボニル基及びカルボキシル基などの増加と考えられる。

以上のように、As-grown CNTの官能基量は少なく、含まれていたとしても少量のエポキシ基であり、酸化CNTについては様々な官能基の含有が示唆された。

また、湿式酸化処理前後においてCNTの重量は20～30%増加しており、さらに、TEMの結果から、CNTの直径に変化はないことが確認されたため、酸化CNTはAs-grown CNTの

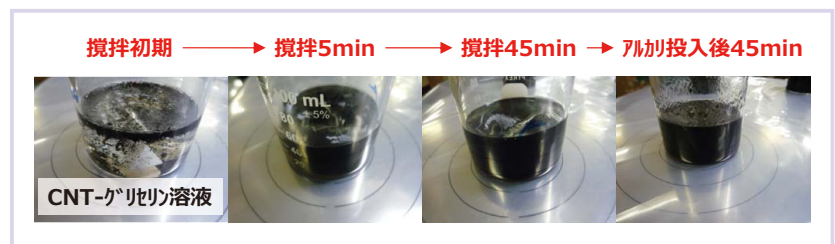


図1 グリセリンによるCNT解織の様子

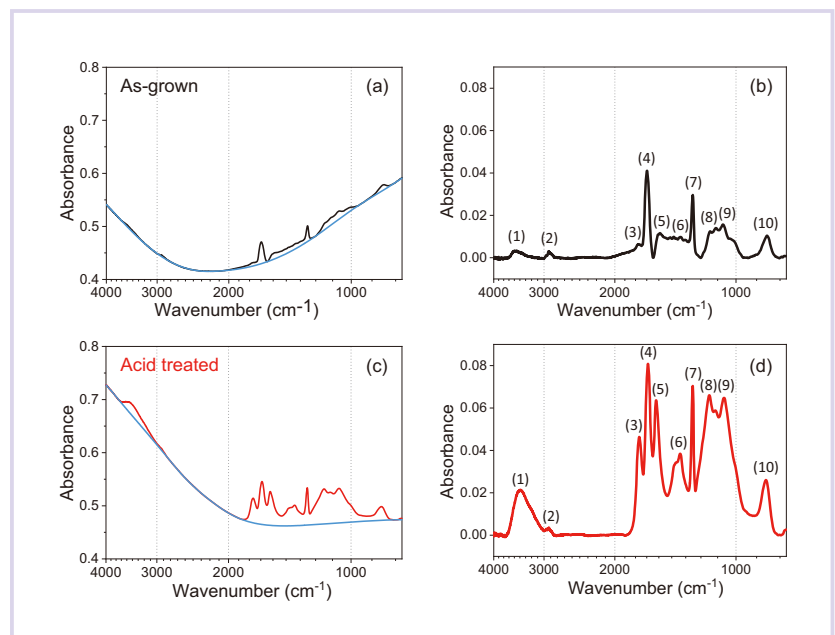


図2 ベースライン（青線）補正前後のIRスペクトル (a, b) As-grown CNT (c, d) 酸化CNT 文献¹⁾より、許可を得て一部改変して引用 Copyright 2021 American Chemical Society.

構造を十分保ったまま様々な官能基が合計数十 wt% というオーダーで付与されていることが推測される。

4.2 As-grown CNT, 酸化CNTの官能基量の定量値

Boehm法, TPD-MS, XPSにて得られた官能基量とO/C比を表2に示す。TPD-MSについては、解析に用いる脱離ガスごとの計算結果をそれぞれ示す。

表2 As-grown CNTと酸化CNTの官能基量 (黒字: As-grown CNT, 赤字: 酸化CNT)
O/C比以外の単位: % (質量分率)

情報	手法	Boehm法	TPD-MS (H ₂ O脱離量から計算)	TPD-MS (CO, CO ₂ 脱離量から計算)	XPS
カルボキシル基		<0.9 13.0	(0.25) ^{*2} (20.6)^{*2}	0.17 13.7	(-) ^{*3} (16.9)^{*3}
カルボキシル基以外の官能基 ^{*1}	水酸基	<0.4 5.9			
	その他			0.62 25.2	
O/C比			0.6/99.4 18.4/81.6		1.1/98.9 17.3/82.7

※1 カルボキシル基以外の官能基: 水酸基, ラクトン基, カルボン酸無水物, エーテル基, カルボニル基, キノン基など
 ※2 表面に吸着した水分の影響を受けている可能性があるため, 参考値として記載する。
 ※3 種々の仮定に基づくため, 参考値として記載する。

4.2.1 Boehm法による測定結果

Boehm法を用いてAs-grown CNTの評価を行ったが、全酸性官能基量、強酸性官能基量はともに検出されなかった。強酸基をカルボキシル基、弱酸基を水酸基と仮定した場合、それぞれ質量分率で求めると<0.9%、<0.4%となる。一方、酸化CNTでは、カルボキシル基13.0%、水酸基5.9%であった。

4.2.2 TPD-MS法による測定結果

TPD-MS測定で得られたH₂O, CO, CO₂のTPDプロファイルおよび酸化CNTの波形分離プロファイルを図3~図5に示す。As-grown CNTは得られたシグナル強度が全体的に小さく、特徴的な波形パターンは示さなかったため、波形分離できなかったが、酸化CNTはいずれのガス種についても脱離量が多く、TPDプロファイルが特徴的なパターンを示した。

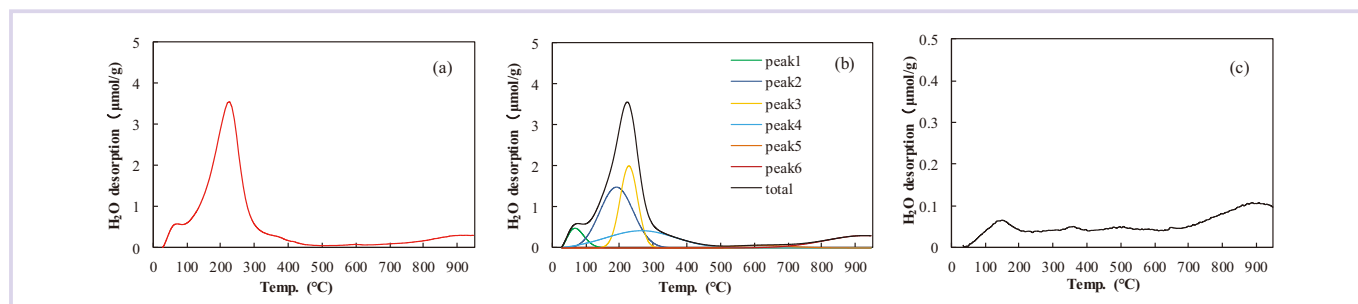


図3 各CNT試料のH₂O (*m/z*18)のTPDプロファイル (a) 酸化CNT実測値, (b) 酸化CNT波形分離, (c) As-grown CNT実測値 文献1より, 許可を得て転載 Copyright 2021 American Chemical Society.

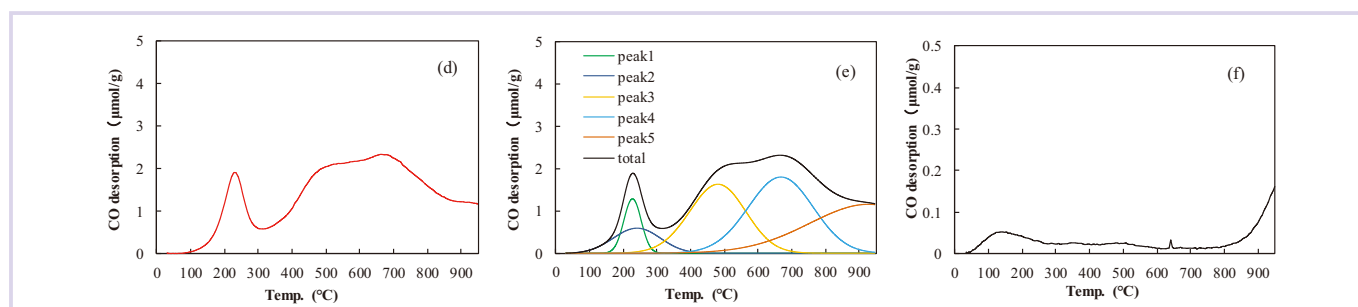


図4 各CNT試料のCO (*m/z*28)のTPDプロファイル (d) 酸化CNT実測値, (e) 酸化CNT波形分離, (f) As-grown CNT実測値 文献1より, 許可を得て転載 Copyright 2021 American Chemical Society.

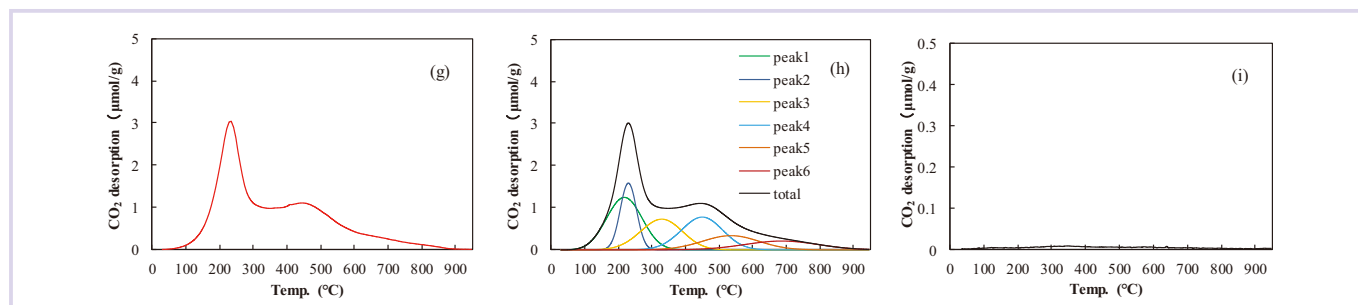


図5 各CNT試料のCO₂ (*m/z*44)のTPDプロファイル (g) 酸化CNT実測値, (h) 酸化CNT波形分離, (i) As-grown CNT実測値 文献1より, 許可を得て転載 Copyright 2021 American Chemical Society.

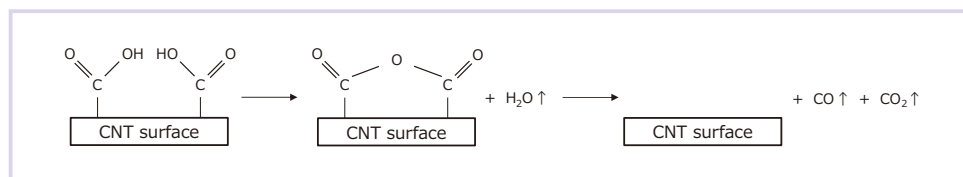


図6 CNT表面カルボキシル基の分解模式図

TPD プロファイルを温度帯別で見ると、450 °C 以下では主としてカルボキシル基の分解が起きると考えられ、その分解機構は、図 6 に示すようにカルボキシル基 2 当量から H₂O、CO、CO₂ がそれぞれ 1 当量発生するものが想定される。この機構を元に酸化 CNT のカルボキシル基を計算すると、H₂O の脱離量 (図 3- (b) の peak2 ~ peak4) から、カルボキシル基量は 20.6 % と計算された。ここで、peak1 は、脱離温度が 100 °C 未満であるため、試料に吸着した水分に由来するものと考え、カルボキシル基量の算出には含めなかった。一方で、CO と CO₂ の脱離量 (図 4- (e) の peak1 ~ peak2 と図 5- (h) の peak1 ~ peak3) から、カルボキシル基量を求めると、13.7 % であった。

カルボキシル基の分解による脱離ガスが図 6 に示す機構で起こるのであれば、H₂O の脱離量から求めたカルボキシル基量と CO、CO₂ の脱離量から求めたカルボキシル基量の値は同程度になるはずだが、両者は一致しなかった。Boehm 法によるカルボキシル基の定量値が 13.0 % として得られたことを考慮すると、H₂O の脱離量から求めたカルボキシル基量は何らかの要因で過大評価をしていると考えられる。

酸化 CNT は、IR スペクトルや Boehm 法の結果からもカルボキシル基や水酸基のような親水性の官能基が 10 % オーダーで存在すると考えられ、それにより高い吸湿性を持つことが予想される。そこで、酸化 CNT を 120 °C で真空乾燥した後に一般実験室環境下で大気暴露したところ、数時間後には約 25 % の増加が確認された。酸化 CNT は吸湿性の高い材料であることが分かった。TPD-MS 測定においては、ろ過・真空乾燥の工程を経たあとに密閉容器で保管した酸化 CNT を供したが、100 °C 以下に極大を持つ peak1 が明確に出ており、保管中に吸湿した水分がプロファイル上に現れていることが分かる。ただし、この peak1 は上記の通り、カルボキシル基の算出には含めていないため、カルボキシル基の定量に影響を及ぼす H₂O は、カルボキシル基の分解に相当する温度帯でようやく脱離するほど、強く相互作用しているものと考えられる。

次に、450 °C 以上では、ラクトン基、カルボン酸無水物、フェノール性水酸基、エーテル基、カルボニル基、キノン基などの分解ガスが発生することが知られている⁵⁾。TPD プロファイルからこれらの官能基を詳細に定性することは難しいが、450 °C 以上におけるガス脱離量から上記の官能基の総量は見積もることができる。酸化 CNT、As-grown CNT のカルボキシル基以外の官能基量はそれぞれ約 25 %、約 0.6 % であった。

なお、試料構成元素を酸素と炭素のみと仮定すれば、CO および CO₂ の脱離量から CNT 中の含酸素量を求め、O/C 比を算出することも可能である。酸化 CNT、As-grown CNT の O/C 比はそれぞれ 18/82、1/99 となり、XPS の結果とほぼ一致した。

5 おわりに

As-grown CNT、酸化 CNT の官能基について、複数手法による定性的、定量的な評価を実施した。その結果、As-grown CNT については、官能基含量が少なく、仮に存在しても中性のエポキシ基が僅かに存在する程度であると推測された。一方で、酸化 CNT についてはカルボキシル基、フェノール性水酸基、ラクトン基やカルボニル基などの様々な官能基が比較的多く存在しており、十分な手法間比較を行うことが出来た。また、Boehm 法や TPD-MS、その他の異なる分析手法の結果を組み合わせ考察していくことで、酸化 CNT の高い吸湿性に由来すると思われる分析上注意すべき挙動を捉えることができた。今回の分析事例のように、当社の総合分析力を最大限に発揮したサービスが皆様に提供できるよう努めていきたい。

6 謝辞

産総研ナノチューブ実用化研究センターの岡崎先生、小橋先生、森本先生には、試料提供を含め、本稿記載の IR、TEM、XPS の結果をご提供いただきました。また、定期的にお時間を割いて頂き、CNT に関する様々な物性や性質などについてご教授いただきました。この場を借りて改めてお礼申し上げます。

文 献

- 1) K. Kobashi, Y. Iizumi, K. Hirota, N. Shinomori, K. Shimamoto, Y. Koga, T. Morimoto, T. Okazaki : *ACS Appl. Nano Mater.*, **4**, (5), 5273 (2021) .
- 2) K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima : *Science*, **306**, (5700), 1362 (2004) .
- 3) H. P. Boehm, *Carbon*, **32**, (5), 759 (1994) .
- 4) K. Kobashi, A. Sekiguchi, T. Yamada, S. Muroga, T. Okazaki : *ACS Appl. Nano Mater.*, **3**, (2), 1391 (2020) .
- 5) J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J.J.M. Órfão : *Carbon*, **37**, 1379 (1999) .



篠森 直樹
(しのもり なおき)
愛媛ラボトリー



島本 一弘
(しまもと かずひろ)
愛媛ラボトリー