チューブと高分子と金属ナノ繊維

Tubules, Polymers and Metal Nanofibers

石 渡 勉

1. はじめに

ナノテクノロジーの世界で、カーボンナノチューブの製法と応用が注目されている¹⁾。素材自体の導電性や半導性といった電気特性や炭素間結合の強靱性の他に、円筒であるが故の剛直性や中空であるが故の軽さといった形から来る力学的特性も重要なのであろう。パイプ形状やハニカム形状による軽量化と強靱化はマクロな世界でもよく利用されている。そのチューブ形態の中に他素材を詰め込むことによる半導体化の研究もおこなわれている。一方、ナノチューブも細いものであれば、中空であることをことさら強調する必要はないことがある。ナノチューブが時としてナノファイバーやナノワイヤーとも呼ばれることがある所以である。

太さの問題を別にすれば、化学の分野での中空円筒状のものは必ずしもカーボンナノチューブが初めてのものではない。それがチューブと呼ばれている一群のものである。それらの太さは、多くの場合、数百ナノメートルのサブミクロンサイズである。それらの素材は、広い意味での界面活性剤であることが多いが、いくつかの高分子も知られている。合成物もあれば生体由来のものもある。

一方、金属や半導体のナノ粒子・ナノワイヤーの制御可能な新規作成法の開発と、それらナノ粒子の2次元・3次元配列の制御は、ナノテクノロジーの分野でこれからの非常に重要な課題である。いくつかの高分子をガイド(鑄型)として用いた金ナノ粒子の配列制御もおこなわれている²⁾。ガイドとしては、他のものも色々考えられるが、ここでは主に、その界面活性剤チューブの表面の一部を鑄型として用いての金属ナノファイバー作成、更に、高分子チューブの金属コーティングとそれからの金属ファイバー作成の概略を解説したい。

2. 界面活性剤チューブとは

ある種の界面活性剤が螺旋状の分子集合体を形成することは、1950年代から知られていた^{3,4)}。日本では、立花太郎先生もその研究者の一人である⁵⁾。しかし、特定の構造の界面活性剤を合成して観察すると、その螺旋構造のピッチ

DC_{8,9}PC(1,2-bis(10,12-tricosadiynoyl)sn-glycero-3-phosphocholine)

チが短くなり、隙間が完全に閉じて円筒状になりうることが見いだされたのは、それからずっと後のことであり、P. Yager と P. E. Schoen(1984年)等によるものである⁶⁾。彼らが用いた界面活性剤 DCPC の特徴は、2本鎖であること、各疎水基中央部に3重結合を2個ずつ有すること、親水基部分に不斉炭素有することであった。その後彼らによる精力的な研究が続けられてきた。いずれにしても界面活性剤の2分子膜からなる細長いリボンが一旦でき(リボン形成のメカニズムの理論的なモデルが提案されているが真偽は明らかでない)それがコイルを巻いて閉じて、隙間の

図1 チューブ生成の模式図

TSUTOMU ISHIWATARI
信州大学 繊維学部 素材開発学科
助教授 工学博士
〒386-8567 長野県上田市常田3-15-1
Tel: 0268-21-5410 Fax: 0268-25-9418
E-mail: tsuishi@giptc.shinshu-u.ac.jp
専門 高分子化学、界面化学
趣味 少林寺拳法、登山

図2 チュービュール末端の2分子膜リボンのTEM像

ないチュービュールができあがる、というメカニズムはまず正しいようである⁷⁾(図1)。実際にチュービュールを作成してみると、失敗して不完全チュービュールができることもあるが、そのようなときにTEM写真に写っているのは、まさに薄く細長いリボンである(図2)。

その後、胆汁由来のコレステロールがチュービュールを形成すること、バクテリアの rhabidosome がチュービュールであること等、生体系にも多くのチュービュールがあることが化学者にも認識されるようになってきた⁸⁾。また1990年代の半ばからは、DCPCを用いながらも、色々な形態(一重、二重、多重等)のチュービュールを作成するた

めの条件を決定する研究⁹⁾や、チュービュールの金属メッキの研究が進められた(図3)。やがて2000年には、B. Lennox 等によって、チュービュールを鋳型として用いたポリピロール合成がおこなわれ、太さ数十nmのポリピロールの紐を得られた¹⁰⁾。彼らは、一旦チュービュールが形成された後にも、リボンのシーム部分に歪みが残っていることに着目し、その部分への疎水性モノマーの選択的吸着をうまく利用したわけである。これは我々にも大きなヒントとなった。

3. チュービュール上の金ナノ粒子と金ナノファイバー

金のナノ粒子に関する研究は膨大な数にのぼる。その金ナノ粒子をチュービュール表面に乗せて並べようという研究は、私の知る限りでは、今までに一つだけ存在した¹¹⁾。彼らは、チュービュールの存在下で塩化金酸を還元して金ナノ粒子をチュービュール上に析出させた。主としてチュービュールのシーム部分に金粒子が析出することはわかるものの、極めて discrete なものであった。そこで我々は、チュービュールの無電解金ナノメッキを通じて、最終的にチュービュール上で金ナノ粒子どうしを結合させて金ナノファイバーを作成することを目指した。密に配列さえすれば約300度Cの熱処理により粒子同士を融合しファイバーに変換できる。メッキも一種の溶液内還元反応である点は同じであるが、触媒の存在する固体表面でのみ還元反応が進むという点で、制御が比較的容易である。但し、メッキしたい部分に還元触媒を固定するための前処理剤がメッキ内部に残存してしまうことは、用途によっては、問題といえども問題でもある。さて、目的のためには、まずはシーム部分に金粒子が密に配列することが第一条件であるが、結果的にNiメッキ等に使われるようなメッキ法では金の場合に余りうまくいかず、最終的に置換型の金メッキ法に行き着いた¹²⁾。これは、まず還元触媒であるSnイオンを結合した後に、Agでメッキし、更にそのAgを金Auで置換するというものである。但し、これはチュービュールのシーム部分に露出している界面活性剤の三重結合の電子リッチさが関与するものと考えてのことである。

さて実際にメッキをおこなってみると、チュービュールのシーム部分に金ナノ粒子が密に配列することがわかった

図3 NiメッキしたチュービュールのSEM像

図4 チュービュールのシーム部分への選択的金メッキ

(図4)。粒子が金であることはEDSにより確認された。更にこのような閉じたチュービュールでは、金ナノ粒子の配列の幅がかなり細いこと、また金ナノ粒子は膜内に少し食い込んで存在していることが特徴であった。次にこのメッキチュービュールを、アルコール添加や加熱等の方法で破壊し界面活性剤部分を除去すると、後に金のファイバーのみが残る(図5)。

図5 金メッキチュービュールから界面活性剤を除去すると金ナノワイヤーが残る

今度は、作成条件を変えて閉じ方の不完全な open チュービュールを作成し、それをメッキするとどうなるであろうか。閉じていないので界面活性剤二分子膜リボンの側面が溶液に露出しやすい状況である。即ち三重結合が溶液側に露出しているので、金属の析出がより効率的になり太くなることが予想される。またリボンの両側面でメッキが起これば、二重らせん状に金ナノ粒子が配列することが

図6 Open チュービュールの金メッキ(上)と界面活性剤除去後に残った二重らせん金ワイヤー(下)

予想される。図6には、金メッキ後のチュービュールおよび界面活性剤除去処理後のTEM像を示す。予想通り、チュービュールを鋳型として金ナノファイバーの二重らせんができることは、興味深いことである。

4. 高分子系チュービュールの金メッキ

各種マイクロポラス膜の孔の中を鋳型として無機および有機ナノチューブやナノロッドを作成する研究は、かなり以前からおこなわれてきている。ポリアニリンやポリピロールといった導電性高分子のナノチューブもそのようにして作成された¹³⁾。しかし、鋳型を全く使わないで、高分子のチュービュールを溶液中で確実に作成する方法が報告されたのは、1999年のことであろう¹⁴⁾。彼らは、 β -ナフトレンスルホン酸(NSA)をドーバントとして使い、過硫酸アンモニウムを開始剤としてアニリン(AN)を重合し、ポリアニリン(PANI)マイクロチュービュールを得た。NSAとPANIとの比を調整すると、チュービュール形状のものが主生成物になることを明らかにした。同様な方法でポリピロールのチュービュールもできる。

我々は、DCPCチュービュールのシーム部分へのメッキが3重結合の電子リッチさによるものとするならば、導電

図7 ポリアニリンチュービュールの金メッキ

図8 金メッキポリアニリンチューブを熱処理して生成したナノファイバー

性高分子である PANI のチューブでは全面がメッキされるはずであり、そういう性質を持たないチューブではメッキしにくいはずだと考えた。実際、多重結合を持たない界面活性剤の一種であるリトコール酸のチューブではほとんどメッキされなかったが、PANI チューブでは表面全体がメッキされることが確認された(図7)。

更にこのメッキチューブを 700 度 C で熱処理したところ、興味深いことに多くのファイバーが生成した(図8)。今のところまだ、この原因は分かっていない。

以上、繊維学会には比較的なじみがないであろうチューブの簡単な解説と、そのチューブを金属ナノ粒子配列あるいは金属ナノファイバー作成の鋳型として利用した例を紹介した。参考になれば幸いである。

参考文献

- 1) *Carbon Nanotubes. The First Ten Years. 1991-2001.* Nature(2001)
- 2) K. Takagi and T. Ishiwatari, *Chem. Lett.*, 99(2002)
- 3) B. W. Hotten and G. H. Birdsall, *J. Colloid Sci.*, 7, 274 (1952)
- 4) A. L. McClellan, *J. Chem. Phys.*, 32, 1271(1960)
- 5) T. Tachibana and H. Kambara, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 3015(1965)
- 6) P. Yager and P. E. Schoen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 106, 371(1984)
- 7) (a) D. S. Chung, G. b. Benedeck, F. M. Konikoff and J. M. Donovan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 90, 11341 (1993); (b) J. V. Selinger, F. C. MacKintosh, J. M. Schnur, *Phys. Rev. E*, 53, 3804(1996)
- 8) (a) F. M. Konikoff, D. S. Chung, J. M. Donovan, D. M. Small and M. C. Carey, *J. Clin. Invest.*, 90, 1155 (1992); (b) M. Pazirandeh, S. Baral and J. R. Campbell, *Biomimetics*, 1, 41(1992)
- 9) M. S. Spector, J. V. Selinger, A. Singh, J. M. Rodriguez, R. R. Price and J. M. Schnur, *Langmuir*, 14, 3493(1998)
- 10) M. Goren, Z. Qi and R. B. Lennox, *Chem. Mater.*, 12, 1222(2000)
- 11) S. L. Burkett and S. Mann, *Chem. Commun.*, 324(1996)
- 12) V. P. Menon and C. R. Martin, *Anal. Chem.*, 67, 1920 (1995)
- 13) C. R. Martin and R. Parthasarathy, V. Melon, *Synthetic Metals*, 55-57, 1165(1993)
- 14) J. Huang and M. Wan, *J. Polym. Sci. Part A*, 37, 151 (1999)

第4回 GSC シンポジウム

主催：グリーン・サステイナブル ケミストリー(GSC)ネットワーク

後援：経済産業省、文部科学省、環境省、新エネルギー・産業技術総合開発機構、日本学術会議、日本経済団体連合会、日本商工会議所、(社)繊維学会ほか

会期：平成16年3月8日～9日

場所：学術総合センター・一橋記念講堂

詳細は、下記にお問い合わせ下さい。

(財)化学技術戦略推進機構内 GSC ネットワーク事務局

部長研究員 内野 圭司 TEL: 03-5282-7270 E-mail: k.uchino@jcii.or.jp

東京都千代田区神田神保町1-3-5 富士房ビル2F