解説

単層カーボンナノチューブとイオン性液体からなる複合材料

福島 孝典*

1. はじめに

ナノテクノロジーは21世紀の社会に大きく貢献するものと期待されている。この技術の発展のためには、微細加工技術の進歩とともに、ナノメートルサイズの機能物質の探求が重要な役割を果たす。カーボンナノチューブ(CNT)は、飯島による発見以来¹⁾、その優れた電気的特性や機械的特性が次々に明らかにされ、まさに次世代機能材料の主役として注目を集めてきた^{2,3)}。期待される応用範囲は幅広く、電子材料、高強度構造材料、ディスプレイ、化学センサーなどのバルク材料から、近未来の実現を目指した分子エレクトロニクスの構成要素にまで至る⁴⁾。しかしながら、このような期待をよそに、実用化という観点からは様々な障害に直面しているのが現状である。

CNTはグラファイトの一枚面を巻いてできる筒状の構造をしており、その直径はおよそ数ナノから数十ナノメートル、長さは数マイクロメートルに及ぶ、アスペクト比の非常に大きな繊維状物質である。このユニークな構造的特徴ゆえに様々な優れた特性が発現する一方で、取り扱いの困難さを招いている。即ち、CNTは1本1本のチューブが独立して存在するのではなく、大きな束として存在し、かつ、この束同士が非常に密に絡み合っているためである。このため、今のところ最も現実的な応用の一つである、高分子複合材料のフィラーとして利用する際においても、樹脂中でのCNT分散性が低く、総じて期待されるほどの効果は得られていない。またこの場合、CNT表面と樹脂との接着強度の問題も指摘されている。

このようなCNTの分散性の問題に対しては、特に単層カーボンナノチューブ(SWNT)に関して、いくつかのアプローチが報告されている。例えば、1)疎水的なSWNTの表面に界面活性剤やピレンなどの芳香族有機

化合物などを物理吸着させる手法^{5~7)}、2) 化学反応を用いたSWNTの側面への直接的化学修飾^{8~10)}、3) 酸化処理による切断に続く切断面への化学修飾などが挙げられる^{11,12)}。これらの研究のほとんどは、SWNTを水または有機溶媒へ良く分散させるための手法であるが、CNTを利用した複合材料の開発の上でも良い示唆を与える。特に、1)の手法はCNT表面と相互作用する可溶性の分子を用いてCNT表面を覆い、溶媒へ分散させるというものであり、その分子の選択によっては、そのまま複合材料が得られる点で興味深い。また、さらに溶媒そのものがCNTと直接相互作用し得るものであれば、プロセスとしてより簡便で利用価値が高い。

これに関連して、著者らはごく最近、静電的な相互作用の一つとして広く認知されている陽イオン(カチオン)-パイ相互作用¹³⁾に着目し、塩を用いたCNTのプロセッシングの可能性について検討した。即ち、巨大なパイ電子系で構成されたCNT表面にカチオン種を物理的に吸着させ、CNTを分散させようという試みである。一般に、イオン種は固体の塩として存在するため、固体同士を混合しCNTを十分に分散させるのは困難な作業である。そこで著者らが注目したのが、最近話題となっているイオン性液体である。この物質をSWNTと極めて単純な手法により混合したところ、興味深いことに、ゲル状複合体が生成することが見出された¹⁴⁾。本稿では、このSWNTのソフト複合材料とも言うべきゲル状物質の生成に関する知見と、その応用的な展望について紹介する。

2. イオン性液体

本題に入る前に、イオン性液体(常温溶融塩)について簡単に説明したい。イオン性液体は、イオンのみから構成されているにも係わらず室温で液体として存在するユニークな物質である。これらは新しいものではなく、古くから電解質などへの応用を目的に研究されていたものであったが、化学的に不安定であり最近までそれほど脚光を浴びることはなかった。ところが、1992年に大気中でも安定なイオン性液体が見出されて以来、急速に研

* Takanori FUKUSHIMA: 独立行政法人科学技術振興機構 ERATO 相田ナノ空間プロジェクト研究員 (135-0064 東京都江東区青海 2-41 日本科学未来館 研究棟 4 階)

図 1 本研究で用いたイオン性液体の分子構造

究が活発化し用途も広がりを見せてきた。これら一連の物質のほとんどは、有機カチオンと無機陰イオン（アニオン）から構成され、熱および化学的安定性に優れ、不燃性、不揮発性、そして高イオン伝導性などの特徴を有する液体である。このような特性のために、近年では特に、低環境負荷を指向したグリーンケミストリーの観点から、化学反応や抽出の際に用いるリサイクル可能な新しい溶媒として大きな注目を集めている¹⁵⁻¹⁸⁾。

イオン性液体はカチオンとアニオンの単純な組み合わせにより構成されているため、種類や物性も多種多様であるが、著者らは、最も代表的なイミダゾリウムカチオンと数種の無機アニオンから構成されるものを用いた（図 1）。これらの多くは、最近の需要に伴いいくつかの試薬メーカーにより製造されるに至っており、市販品として入手可能である。

3. SWNT によるイオン性液体のゲル化

本研究を通じて、SWNT は Carbon Nanotechnology Inc. 社から入手した高純度 HiPco SWNT を用いた。SWNT のウェットプロセスでは、溶媒に超音波分散させる手法がとられる。当初、通例に従い SWNT をイオン性液体中（BMIBF₄）で超音波処理（180 W パス型超音波洗浄機）を検討したが、見かけ上単なる懸濁液を与えるにすぎなかった。ところが、SWNT と BMIBF₄ の懸濁液を乳鉢で数分間すり潰すと、粘性の急激な増大と

ともに黒色のペースト状物質が生成した。この極めて単純な作業により、溶液物性が劇的に変化することは驚きであった。この混合物は遠心分離により、SWNT とイオン性液体を含む粘性体の相と、純粋なイオン性液体の相に相分離する（図 2(a)）。また、この粘性体に含まれる SWNT の量は用いた液体量に依らず常に一定であった（1 重量%）。このような現象は、SWNT によるイオン性液体のゲル化として説明される。即ち、粘性体中には SWNT によるネットワーク構造が存在し、そのネットワーク間に溶媒であるイオン性液体分子が捕捉された状態（1 mg の SWNT あたり 3×10^{20} 個のイオン性液体分子が取り込まれた計算になる）、が形成されているわけである。これは水または有機溶媒分子を含んで膨潤する、それぞれハイドロゲルまたはオルガノゲルと良く似た挙動である。特徴的なのは、このゲル状複合体は、取り込まれている溶媒に揮発性がないため、ハイドロゲルやオルガノゲルと異なり、乾燥により形状が壊れることはない点である。また、十分ソフトな材料であり、自然に流れ出すこともないため、注射器につめて押し出すことや、基板状に塗布することなどが容易にでき、加工性に優れている（図 2(b)）。

上述したゲルの生成は、図 1 に示した他のイオン性液体にも共通して見られ、遠心分離後単離されたゲル中に含まれるナノチューブとイオン性液体の重量比は、イオン性液体の種類により多少変化するものの、用いた液体量に依らず一定であった（0.5~1 重量%）。一方、このような現象は、一般に用いられる有機溶媒と SWNT、および、イオン性液体とグラファイトやフラーレンなど他の炭素同素体との組み合わせでは見られず、SWNT とイオン性液体の組み合わせにユニークな挙動である。

図 2 単層カーボンナノチューブによるイオン性液体のゲル化

(a) 遠心分離後の相分離挙動, (b) シリンジから押し出されたゲルでガラス基板上に字を描く

図3 (a) SWNTのTEM写真, (b) BMIBF₄とのゲルを作製後水に分散させて測定したSWNTのTEM写真

図4 (a) SWNT/BMIBF₄ゲルの電子吸収スペクトル, (b) SWNT/BMIBF₄ゲルのラマンスペクトル

4. ゲル化機構の考察

SWNTによるイオン性液体のゲル化機構について、著者らはいくつかの観点から詳細に検討した。まず、ゲル中のSWNTの状態を調べるため、透過型電子顕微鏡(TEM)による観測を行った。比較として、ゲル化前のSWNTの様子を図3(a)に示したが、束状のSWNTが非常に密に絡み合った状態で存在している。また、ゲル状態での直接観測は電子線が透過しないため困難であり、一旦ゲルを水に分散し、SWNTの状態を観測したのが図3(b)である。これらの写真の比較から明らかのように、イオン性液体を用いて処理する前の複雑に絡み合ったSWNTの束が、ゲル化後には細くなり絡み合いの度合いも小さくなっている。このことは、イオン性液体中ですり潰すといった簡単な操作により、独立した1本のチューブとまでは至らないものの、束がかなりほぐれ

た状態のSWNTが得られることを示唆している。また、図4にはそれぞれ、ゲル状態での電子吸収スペクトルおよびラマンスペクトルを示した。これらは、いずれもSWNTに特徴的なスペクトルをそのまま再現しており、ゲル化前後での変化は特に見られない。即ち、このゲルは純粋に物理的架橋により引き起こされているものと予想される。

実際、イオン性液体の溶液物性はゲル化により大きな影響を受けることが示差走査熱量測定(DSC)および粉末X線回折法による検討から明らかとなった。その代表的な例として、図1中のBMITFSIを用いた結果について述べる。図5(a)に示したBMITFSI自身のDSCカーブは、冷却過程において -85°C にガラス転移点を示し、引き続き昇温過程では再びガラス転移点を経て $-52\sim-4^{\circ}\text{C}$ にブロードな結晶化ピークを与えた。この結晶化ピークの形状は、イオン性液体単独では結晶核の

図 5 (a) BMITFSI の DSC カーブ, (b) BMITFSI の -25°C における粉末 X 線回折パターン

図 6 (a) SWNT/BMITFSI ゲルの DSC カーブ, (b) SWNT/BMITFSI ゲルの -25°C における粉末 X 線回折パターン

成長が乱雑に起こり多結晶を形成することを示唆している。また、温度可変粉末 X 線回折法により -25°C における構造を調べると複雑な回折パターンが見られた (図 5 (b))。これらに対して、ゲル中の BMITFSI は昇降温過程において、ユニークな構造化が起こる。図 6(a) に示すゲルの DSC カーブを見ると、冷却過程は SWNT が存在しない場合と類似であるが、昇温過程ではガラス転移の後、シャープな発熱ピークを与えた。また、このピークを経て形成された相は、 d 値が $4.60\text{ \AA}$ に対応する 1 本のピークを有する単純な X 線回折パターンを示した (図 6(b))。この回折パターンの明確な帰属は困難であるが、報告されている類似のイミダゾリウム塩の単結晶 X 線構造解析の結果に照らし合わせると^{19,20)}、この d 値はアニオンを挟んで積層したイミダゾール環の面間距離と良い一致を見せる。このことから、ゲルの冷却から昇温過程を経て形成された中間相には、イミダゾリウム塩が 1 次元に積み重なってできるカラム構造の存在が示唆される。以上の結果から判断して、SWNT がイオン性液体の構造化を促し、ある特定の構造を形成するよう方向付けていることが予想される。

更に、著者らはレオロジーの観点からゲルの性質について検討を加えた。図 7 には、SWNT と BMIBF₄ から

図 7 SWNT/BMIBF₄ ゲルの動的粘弾性

なるゲルの動的粘弾性の測定結果を示した。小さなひずみ ($\gamma=0.01, 0.1$) の場合、貯蔵弾性率 (G') は殆ど変化せず平坦であり、このことは物理架橋が系中に形成され、弾性のあるネットワーク構造が存在していることを示している。一方、ひずみを更に大きくすると ($\gamma=1.0$)、貯蔵弾性率、損失弾性率 (G'') の値とも低下し、角振動数 (ω) の増大とともにべき級数の形に変化した。これは与えたひずみによって、ゲル中のネットワーク構

造が崩壊したことを意味している。従ってこの系は、 $\gamma < 1.0$ 以下という比較的小さいひずみの領域で、弾性率が平坦なカーブから傾斜を描くようにひずみに応じて変化しており、高分子濃厚溶液のレオロジーから類推して²¹⁾、動的粘弾性挙動に SWNT の絡み合いの影響は殆どないことが伺える。

ここで一つ疑問が残る。ゲルの形成が SWNT の絡み合いによるものでないとしたら、どのようにしてネットワークが形成されているのであろうか。そこで著者らは、前述の SWNT がイオン性液体の構造化を促している事実に注目した。これは低温における現象であるが、室温においても、SWNT の束同士が極めて近接した場合、イオン性液体がチューブ表面で局所的に構造化してこれらを結びつけることは十分あり得る。つまり、ゲル化のメカニズムは次のように推測できる。イオン性液体中で SWNT をすり潰すことによって、SWNT の束がある程度ほぐれその表面積が増す。このため、ナノチューブ同士の接触の頻度も高まり、かつ、SWNT 表面で構造化するイオン性液体の割合も増大する。そして、ナノチューブが接触しているところでは、このイオン性液体の構造化が一方のチューブからもう一方へと伝搬し、チューブ同士を結び付ける。このような架橋が至る所で起こるため、結果として SWNT の 3 次元ネットワークが形成され、ゲルとして振る舞うというものである。また、SWNT がイオン性液体を構造化させる driving force としては、イオン性液体と SWNT 間に、例えばカチオン-パイ相互作用のような引力的な相互作用が働いているものと考えている。

5. 応用と展望

さて、これまで学術的観点から SWNT によるイオン性液体のゲル化とそのメカニズムについて述べてきた。

これらの現象は見出されて間もないため、さらなる展開は当に現在検討中であるが、最後に、著者らがこれまで行ったこの SWNT のゲル状複合材料を用いた応用研究について簡単に紹介したい。

SWNT のイオン性液体ゲルは、極めてソフトな材料であるが、イオン性液体部を重合させることで、固体のポリマー複合体へと変換することができる。一般的に、CNT は汎用ポリマーと接着強度が弱く、結果として複合体の機械的特性も期待ほど得られていない。つまり、CNT はマトリックスポリマーからすり抜けてしまうことが多い。このような問題の一つの解決策として、チューブ表面との相互作用が示唆されるイオン性液体の利用は興味深い。例えば、アクリレート部位を有するイオン性液体 (図 1, ABMIPF₆) と SWNT から形成されたゲルを加熱重合して作製した複合材料 (図 8, SWNT 含量 3.8 重量%) は、対応する純粋なポリマーに対して、4 倍程度の動的硬度 (Shimadzu Dynamic Ultra Micro Hardness Tester model DUH-201S により測定) の上昇を示した。これは、ナノチューブの存在によりポリマーの力学挙動が顕著に変化していることを表す結果である。またこの複合体は、これまで報告されている SWNT

図 8 重合性イオン性液体を用いた SWNT 含有導電性プラスチックの作製

図 9 SWNT/イオン性液体ポリマー複合体の SEM 写真 (白金スパッタ)

とポリマーの複合体の中でも高い導電性（室温伝導度 0.6 S cm^{-1} ，4端子法により測定）を有しており，複合体中で，SWNT は大きなドメインとしてではなく，分散した形で互いに結び付いていることが示唆された。実際，この複合体を切断し，その断面の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を図9に示したが，SWNT はポリマー中に均一に分散し，拡大図からは枝分かれしたSWNT の束がマトリックスと良く接着している様子が見える。従って，このようなイオン性液体から誘導されるポリマーをうまく利用することで，ナノチューブとポリマーの接着強度を上げられることが期待される。

以上の著者らの研究に限らず，例えば株式会社フジクラは，色素太陽光電池への利用を発表している。このように，カーボンナノチューブとイオン性液体からなるゲルは，イオン伝導体と構造的にユニークな電子伝導体のシンプルな組み合わせにより構成されているため，さらに多くの電気化学デバイスへの利用が可能であろう。

6. お わ り に

カーボンナノチューブに関する研究は，学術的には急速な進歩を遂げている。夢のある提案は尽きることのない様に思えるが，実用的観点からは解決すべき問題が未だ多い。これらの研究を推進する上で，カーボンナノチューブ自身の基礎的性質のより深い理解に加えて，プロセス技術の開拓が不可欠である。これらは一朝夕にできるものではないが，今回本稿で紹介したアプローチがCNT 応用研究への新しい扉を開くことに通じれば幸いである。

本稿で紹介した主な内容は，京都大学大学院工学研究科の瀧川敏算教授，および産業総合研究所の石井則行博士との共同研究によるものである。また，北海道大学大学院理学研究科の稲辺保教授，リガク電機の谷口氏，ナノチューブ状物質プロジェクト（JST）の湯田坂雅子博士，相田ナノ空間プロジェクト（JST）の大阪敦子氏には多大な協力を頂いた。ここに深甚なる感謝の意を表したい。

参 考 文 献

- 1) S. Iijima : *Nature*, **354** (1991), 56-58.
- 2) M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus & P. Avouris (Eds.) : *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Springer-Verlag, Berlin (2001).
- 3) R.H. Baughman, A.A. Zakhidov & W.A. de Heer : *Science*, **297** (2002), 787-792.
- 4) P. Avouris : *Acc. Chem. Res.*, **35** (2003), 1026-1034.
- 5) B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier & P. Poulin : *Science*, **290** (2000), 1331-1334.
- 6) N. Nakashima, Y. Tomonari & H. Murakami : *Chem. Lett.* (2002), 638-639.
- 7) R. Bandyopadhyaya, E. Nativ-Roth, O. Regev & R. Yerushalmi-Rozen : *Nano Lett.*, **2** (2002), 25-28.
- 8) A. Hirsch : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41** (2002), 1853-1859.
- 9) Y. P. Sun, K. Fu, Y. Lin & W. Huang : *Acc. Chem. Res.*, **35** (2003), 1096-1104.
- 10) V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D.M. Guldi, M. Holzinger & A. Hirsch : *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002), 760-761.
- 11) J. Liu, A.G. Rinzler, H. Dai, J.H. Hafner, R.K. Bradley, P.J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C.B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T.R. Lee, D.T. Colbert & R.E. Smalley : *Science*, **280** (1998), 1253-1256.
- 12) J. Chen, M.A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A.M. Rao, P.C. Eklund & R.C. Haddon : *Science*, **282** (1998), 95-98.
- 13) J.C. Ma & D.A. Dougherty : *Chem. Rev.*, **97** (1997), 1303-1324.
- 14) T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii & T. Aida : *Science*, **300** (2003), 2072-2074.
- 15) R.D. Rogers & K.R. Seddon : *Science*, **302** (2003), 792-793.
- 16) T. Welton : *Chem. Rev.*, **99** (1999), 2071-2083.
- 17) P. Wasserscheid & W. Keim : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39** (2000), 3773-3789.
- 18) J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker & R.D. Rogers : *Green Chem.*, **3** (2001), 156-164.
- 19) J. Fuller, R.T. Carlin, H.C. De Long & D. Haworth : *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994), 299-300.
- 20) J.S. Wilkes & M.J. Zaworotko : *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992), 965-967.
- 21) M. Doi & S.F. Edwards : *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, Oxford (1986).