カーボンナノチューブの 化学修飾

Chemical Modification of Carbon Nanotubes

佐野 正人

優れた電気や熱伝導率、および、高弾性率などに代表されるカーボンナノチューブの特性は、ナノテクノロジーを構築する素材としてきわめて魅力的なものである。しかし、炉から取り出された状態のナノチューブは液体中に分散せず、固体状態で成形も難しい。よって、そのままでは、個々のナノチューブの形態や集合時の会合状態、また、他の材料との混合特性を制御することができない。そこで、このような問題を回避し、さらには、さまざまな機能性有機分子との複合化や内部構造の異なるナノチューブの分離などを将来の目標として、カーボンナノチューブの化学修飾が研究されている。

ほんの3年ほど前に始まったばかりの分野であるので、手法も洗練されておらず、報告結果に統一性を欠く面もある。これは、ナノチューブ構造の反応性が、側面、両末端、および欠陥部により異なるため、入手したナノチューブの質や精製条件、長さ、マルチウォールかシングルウォールかなどの差が大きく反映されるためと考えられる。一般に、側面の反応性は低く、今のところ、フッ素で修飾したフッ素化ナノチューブをさらに修飾した報告例があるのみである。ここでは、シングルウォールカーボンナノチューブ(SWNT)についてのみ紹介する。

通常の有機合成手法を適用するためには、SWNTを溶液中に分散させなければ効率がよくない。そこで、強酸中で超音波処理をすることにより、SWNTを短く切断して、分散させやすくする方法がR. E. Smalleyらによって考案された¹⁾。こうして切断されたSWNTの両末端は開いており、欠陥部も含め、数々の含酸素官能基で終端されている。彼らは、その中に含まれるカルボン酸に注目し、酸塩化物としておいて、アミン末端のアルカンチオールと反応させ、SWNTを金のコロイド粒子に固定させている。また、R. C. Haddonらは、同様の反応により長鎖アルキル基を導入し、SWNTを可溶化させることで、溶液中での分光特性を評価している²⁾。これらの研究では、長さが数百ナノメートル以下の短いSWNTが用いられており、固化した試料を再度「溶かす」ことが可能である。

筆者らは、その大きなヤング率と引張強度、および直径に比べて著しく長い形状から、SWNTが通常の有機高分子と同じように、溶媒の質により収縮したり広がったりするのではないかと考えた。したがって、筆者らの場合は、

図1 PEO-SWNTのLB膜のAFM像

数ミクロン以上の長いSWNTも研究対象として捉えた。切断したSWNTの分散を調べたところ、水やジメチルホルムアミドには比較的よく分散するが、クロロホルムにはあまり分散しなかった。ところで、SWNTは良分散媒中でも個々に分散するのではなく、数十本が寄り集まったバンドルに凝縮しやすい。ポリエチレンオキシド(PEO)をSWNTにグラフトしたPEO-SWNTは、水中で比較的伸びた状態で分散した³⁾。その状態から貧分散媒であるクロロホルム中に移行すると、SWNT部位がバンドルでなく個々の独立した塊に収縮した。さらに、しばらく放置しておくで凝縮が徐々に進行して、直径60ナノメートルほどの会合体が出現し、水面上に展開した単分子膜からは、図1に示すようなミセル様形態が観察された。これは中心が凝縮したSWNT部位、外側が広がったPEOよりなる組織体に成長したものであると考えられる。これらのプロセスは可逆的でなく、一度凝縮したPEO-SWNTを再度個々に分散するのは困難であった。

これらの結果は、SWNTを高分子でグラフトすることによりバンドル形成が抑制され、SWNTを個々に独立分散したり高分子の殻内に閉じ込めたりすることが可能であることを示している。これは、言ってみれば裸電線状態にあるSWNTを被覆することや、異種材料との界面を制御することにつながると期待される。

徐々にではあるが、溶液中での分散状態や非可逆性、またそれに伴う反応性の変化が明らかになりつつある。最近では、良質のSWNTが大量に市販されるようになり、SWNTを対象とする合成化学や溶液論の研究は拡大すると予想される。今後は、化学修飾によって個々のSWNTの形態制御も可能となるであろう。

文 献

- 1) 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. R-Macias, Y-S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley: *Science*, **280**, 1253 (1998)
- 2) J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon: *Science*, **282**, 95 (1998)
- 3) A. Kamino, M. Sano, S. Shinkai: *Polym. Prepr., Jpn.*, **49**, 3780 (2000)