〔総 合 論 文〕

カーボンナノチューブの化学修飾
—超構造体・超薄膜の作製と溶液物性

佐野 正人^{*1}

(受付 2002 年 5 月 29 日・審査終了 2002 年 8 月 22 日)

要 旨 単層カーボンナノチューブは、1 枚のグラファイトシートが直径 1 nm 程度の円筒に巻いた構造を有し、長いものでは数 μm にも達するひも状物質で、通常の炭化水素を主体とした高分子と同様の大きさをもつ。パイ電子共役系が全長に発達した構造は、ほかの物質にみられない優れた電気、熱、そして、弾性特性を生み出している。ここでは、ナノチューブを剛直高分子の一種として捉え、有機化学的手法を用いてナノチューブの構造や表面特性を制御した研究について述べる。特に、ナノチューブのコロイド性、溶液中での剛直性と移動特性について、環状構造体や星型超構造体を合成しながら評価した結果をまとめる。溶液特性を理解することにより、自己組織化プロセスを基盤とする超分子的手法がナノチューブ構造体の構築に適用可能であることを示す。

1 緒 言

シングルウォールカーボンナノチューブ (Single-walled carbon nanotube, SWNT) は、直径が数 nm、長さが数 μm にも及ぶ炭素化合物で、単層グラファイトシートが筒状に巻いた構造をしている¹⁾。この細長い形状は、通常の炭化水素を主体とした高分子と非常によく似ている。しかしながら、パイ電子共役系が全長に発達した構造は、ほかの物質にみられない優れた電気、熱、そして、弾性特性を生み出している。特に、電子特性は 1 次元的で、金属や半導体の特性を示し、n および p ドープが可能で、量子効果も顕著に現れる。カーボンナノチューブがナノテクノロジーに向けた素材として注目される一因である²⁾。これらの性質は、また、ナノチューブ 1 本の形状やその集合形態が物性に大きく影響することを予感させる。

さらに、円筒状の構造から、カーボンナノチューブは表面が大部分を占める物質であることがわかる。したがって、溶液中で分散状態にあるときや、ほかの物質と混合させて複合材料を作製しようとするときなどに、表面特性が大きく影響する。欠陥のない完全な SWNT は、溶液中や他物質への分散が極めて悪く、凝集しやすい。「良溶媒中」においても、隣接する 2 本のナノチューブの場合がそうであるように、二つのグラファイト的なパ

イ電子共役面の間に常在するファンデルワールス引力のため、主軸方向に数本が寄り集ったバンドル構造を取りやすい。SWNT の分散や凝集の制御には、いかに表面特性を制御できるかが焦点となってくる。

筆者らは、SWNT を剛直高分子として捉え、有機化学的手法を用いて、SWNT 単独もしくは集合体の構造を分子設計に従い構築し、表面特性を制御しようと試みている。SWNT の大部分を占める側壁はパイ電子共役系であり、ほんの一部である両末端はフラーレン様の構造で閉じている。チューブ径が極端に小さいものを除けば化学活性は低く、側壁を修飾するには過激な反応が要求される³⁾。もし、末端が何らかの方法で開かれた場合や側壁に点欠陥が生じた場合、開放箇所近傍ではパイ電子キャラクターは弱まることが期待できるので、穏和な条件で反応する可能性がある。このように、SWNT の優れた特性を失うことなく行える化学修飾手法の開発は、重要な研究課題である。

また、完全な SWNT は溶液への分散が貧弱であるので、反応効率が極めて悪い。一般に、短いチューブの方が長いものに比べて分散しやすい傾向にあるので、SWNT を切断すると分散はよくなる⁴⁾。さらに、界面活性剤やポリマーなどを添加すると分散状態は安定化される⁵⁻⁷⁾。しかしながら、本報に記述するような例のように、長い SWNT が望まれる場合もあり、異種化合物の混在は化学反応には望ましくない場合も多い。このように、目的に合った分散化の手法も検討されるべき重要課題である。また、より効率よく化学反応を進行させるた

^{*1} 山形大学工学部機能高分子工学科 (〒992-8510 米沢市城南 4-3-16)

めにも、分散状態にあるナノチューブの物性を理解することは重要である。溶液中での振るまいを理解することにより、共有結合を使わずに自己組織化プロセスで集合形態を制御する超分子的手法への展開が可能となる。

本報では、溶液中の SWNT の振るまいを評価しつつ、その特性を活かすことで SWNT を有機化学的に結合させてさまざまな超構造体を造りだした研究をまとめる。特に、分散状態を理解することで、SWNT を layer-by-layer 様式^{9)~10)} にナノチューブ超薄膜へと自己組織化できたことは、ナノチューブ超分子への糸口となると期待される。

2 実験と結果

2.1 SWNT サンプルの前処理

ここで使用した SWNT は、レーザーオープン法により生成した直径 1.2 nm の試料である。そのままでは溶媒にほとんど分散しないので、強酸中で超音波切断し、過酸化水素で精練した⁴⁾。遠心分離法により、比較的短い SWNT はタールや灰成分と一緒に分離し、非常に長いチューブや隕状の凝集体も除外したので、実験に用いたサンプルは数百 nm から数 μm までの長さに分布していた。個々の SWNT には多くのカルボキシル基などの含酸素官能基が存在し、親水性で非極性溶媒には分散しなかった。ラマン分光スペクトルではアモルファス成分が確認できたが、室温での伝導率や紫外-遠赤外吸収は処理前と変らなかった。

2.2 直線状態—SWNT のコロイド性—

一般に、溶液中での対象粒子が質点でなく、点が多数集まった個体として振る舞うときや、粒子間の表面相互作用が重要になったとき、粒子はコロイドの性質を帯びる¹¹⁾。SWNT は、その構造からコロイド的な性質が期待されていたが、その実体は正確にはわかっていなかった。そこで、電解質中での特性が調べられた¹²⁾。上記前処理を施した SWNT は水に分散して、アニオン電荷をもつ。ゼータ電位は -12 mV ほどで、分散の安定性は低いことがわかった。この分散液に無機塩を添加していくと、ある濃度で急激に SWNT の凝集が観察された。この塩濃度を臨界凝集濃度 (ccc) と呼び、コロイド粒子間の相互作用を調べる上で極めて重要な量である。塩の添加により粒子間の静電ポテンシャルがしゃへいされ、やがて引力が大勢を占めるに当たり粒子の凝集が起こる。これを詳細に検討するため、電解質を変えながら ccc を調べていくと ccc とイオン価 z の間には $\text{ccc} \sim z^{-6}$ の関係が成り立つことがわかった (Fig. 1)。これは Schulze-Hardy 則として知られ、少なくとも ccc 近傍では SWNT 間の相互作用はファンデルワールス引力と電気二重層斥力で記述できることを示している。これらの相互作用は粒子の形態に強く依存するのであるが、今回のような細長い

Fig. 1. Plot of critical coagulation concentration (ccc) against ionic valency (z) for various ions. The straight line has a slope of -6 .

線状の粒子形態で確認されるのは珍しい。この研究から、水中の SWNT はわずかに帯電した SWNT の静電的斥力のみで分散していることがわかった。したがって、界面活性剤やポリマーなどの添加でエントロピックな斥力を追加して安定化させるなどの処理を行わない限り、徐々に凝集し、やがては沈殿を生ずるという現実が理解できる。

2.3 環状形態—良溶媒中での弾性特性—

SWNT の両末端に存在する含酸素官能基をカップリングさせると、環状ナノチューブ (ring) の生成が期待できる¹³⁾。分散液の凝集をできるだけ遅らせるために SWNT 濃度を低くすることが結果的に二分子間反応を抑制して、分子内反応が起きる機会を大きくする。例えば、SWNT 上に存在するカルボキシル基やヒドロキシル基に注目し、環化反応を行った (Fig. 2)。ジメチルホルムアミド (DMF) によく分散している SWNT のみを遠心分離で集め、わずかに着色するくらいの濃度まで希釈した。その DMF 分散液にジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) を加え、室温で 12 時間かくはんした。生成物は環状であるので、合成の結果は原子間力顕微鏡 (AFM) でただちに確認できた (Fig. 3)。AFM が有効な理由としては、ring を含む溶液を平坦な基板にキャストするだけで、すべての ring が基板に平行に配向した膜が得られるので試料調製が簡単なことがある。また、複数の ring が重なり合った状態や、長い線状の SWNT の一部が物理的にループしただけの見かけの ring も容易に識別できる。

反応に用いたチューブ分散液は、数百 nm から数 μm の長さ分布をもつ SWNT にもかかわらず、AFM で観察される ring はほぼ同じ直径 540 nm (円周の長さ 1.7 μm)

Fig. 2. Schematic showing a possible reaction path for ring-closure of SWNT.

Fig. 3. AFM image of rings on mica. The bar, 2 μm .

の大きさであった。この疑問に解答するためには、溶液中でどのような状態のSWNTが環化可能であるか理解する必要がある。すなわち、SWNTが極めて剛直であるため、短いSWNTは曲がることができず環化できなかったと仮定すると、溶液中でのSWNTの弾性的強度の評価が可能となる。そこでDMF中でのSWNTを高分子のみみず鎖でモデル化し排除体積を考慮した山川・Stockmayer理論を適用した。理論によると、環化確率は、持続長 p が与えられたとき、径路長 L のみに依存するのがわかる¹⁴⁾。 L が p より短いみみず鎖は剛直で両末端が合う確率はほぼゼロであるが、 L が $2p$ (Kuhn長)より長いものは熱運動により両末端の衝突が可能となる。AFM像から得られたringの径路長の分布を、環化確率と反応前の線形チューブの長さ分布でフィットすることで $p=800\text{ nm}$ を得た (Fig. 4)。熱力学的には、約 $1\text{ }\mu\text{m}$

Fig. 4. Contour length distribution of rings as determined from AFM measurements and a theoretical curve using Yamakawa-Stockmayer theory.

より短いSWNTは溶液中でまっすぐで、 $1.6\text{ }\mu\text{m}$ より長いチューブは相当揺らいでいることになる。この 800 nm という持続長は、一般の合成高分子に比べて大きな値ではあるが、もっとも剛直な有機高分子とはほぼ同程度である。真空や大気中の弾性実験結果から期待される値に比べ短かすぎるという見方もあり、前処理で行った強酸中での超音波照射のためチューブに力学的なダメージが起こった可能性がある。しかし、上述したように室温での電子物性に与える影響は小さい。

2.4 放射状形態—溶液中の移動度のサイズ依存性—

SWNTを強酸中で超音波処理すると、主にカルボキシル基がSWNT上の欠陥部分に発生する。化学的には、パイ電子共役系の程度により、開放末端にあるカルボキシル基とチューブ側壁に存在するカルボキシル基とは反応性に違いがあると期待される。もし前者の方が反応性が高いとすると、複数本のSWNTを多数の官能基が表面に存在する「芯」に結合させると、芯を中心に放射状に広がった星型ナノチューブ (star) が生成できることになる¹⁵⁾。ここでは、4000以上のアミノ基を表面にもつ第10世代ポリアミドアミン (PAMAM) デンドリマーと反応させた。前処理をしたSWNTを塩化チオニルで環流後、無水DMFとテトラヒドロフラン (THF) で洗浄して塩化アシルSWNTを調製した。それをDMF中に分散させ、室温でデンドリマーの水溶液に滴下した。塩化アシルは、ヒドロキシル基よりアミノ基の方に反応しやすいので、塩化アシルSWNTはデンドリマーと反応する。Fig. 5に金属でコーティングした反応生成物の走査電子顕微鏡像 (SEM) 像を示す。実は、この反応のためにSWNT分散液を遠心分離によりサイズで分別し、長さがほぼ $1\text{ }\mu\text{m}$ のSWNTだけを使用している。SEM

Fig. 5. SEM image of metal coated star-shaped SWNTs on mica. Burs have an average length of 0.85 μm .

Fig. 7. SEM image of stars mixed with unreacted SWNT without any coating.

Fig. 6. The initial relaxation rates (Γ/q^2) measured by dynamic light scattering plotted against the centrifugal acceleration (G) used to fractionate SWNT dispersions.

や AFM 像から、星型の「とげ」の長さがほぼ均一で 0.85 μm である結果が得られた。よって、チューブ末端だけが優先的に反応したことが判明し、上述の推定—開放末端にあるカルボキシル基の方がチューブ側壁にあるそれより反応性が高い—が正しいことがわかった。

しかしながら、分別せずにさまざまな長さをもつ SWNT をそのまま分散させて反応溶液に加えると期待したような星型生成物は顕微鏡では確認できなかった。異なる遠心力で分離・分別した SWNT の動的光散乱実験を行うと、初期緩和速度（ある特定条件下では拡散係数となる）が明らかに異なるサイズ領域が少なくとも三つ存在することがわかった (Fig. 6)。一般に反応性に及ぼす物理的要因には衝突確率があるが、これは拡散速度や分子の移動様式に大きく影響される。先の分別しなか

った溶液では、初期緩和速度が大きい、サイズの小さな SWNT が先に反応してデンドリマー表面を覆うため長い SWNT は反応できず、その結果顕微鏡で認識できるほどの「とげ」が成長しなかったと考えると、拡散運動の違いを生み出す要因が反応性にも影響していると結論される。

さらに、ここで興味深いのは、金属などでコーティングされていないそのままのチューブの SEM 像である。未反応の SWNT を過剰に含む溶液をシリコン上にキャストして、コーティングなしで観察した SEM 像では、未反応の SWNT に対して star が非常に暗いコントラストで写っていた (Fig. 7)。すなわち、線状のチューブに比べ star からの 2 次電子放出が極めて低いことを示しており、星型構造をした SWNT 集合体の電子物性に興味を抱かれる。

2.5 超薄膜形態—非平衡吸着と安定化—

2.2 節で述べたように超音波切断した SWNT は水中で徐々に凝集する安定性の低い分散状態にある。実験から、弱い遠心分離では沈殿しないぐらいに分散しているナノチューブの量は、時定数 470 時間で徐々に減少することがわかった¹⁶⁾。この不安定性を利用すれば、nm レベルの構造制御が可能になる。すなわち、あらかじめ用意した「鑄型」表面にナノチューブを選択的に凝集させることができれば、鑄型の形状どおりのナノチューブ膜ができることになる¹⁷⁾。具体的な課題としては、(1) どのようにして鑄型表面に特異吸着させるか、(2) 溶液中で常時進行している凝集により生じた塊とどう分別するか、そして、(3) 鑄型表面に吸着した SWNT をどのようにして安定化させるか、を解決する必要がある。

(1) はすでに知られている SWNT とアミノ基との相互作用を利用することにした¹⁸⁾。鑄型表面にアミノ基を導入することで、SWNT は鑄型に特異吸着するように

Fig. 8. SEM images taken after the first cycle of adsorption using (a) original silica gels and (b) amine-functionalized silica.

なった (Fig. 8)。ここで、SWNT-アミノ基相互作用のエネルギーは低く、物理吸着である。(2) は吸着と凝集のキネティクスを制御することで解決できた。すなわち、溶液中で発生する凝集塊が大きく成長するよりも早く SWNT を鋳型に吸着させ、SWNT で覆われた鋳型を溶液から取り出すのである。今回の実験では鋳型に数 μm の大きさのシリカ粒子を用いた。例えば、室温で、ほぼ飽和状態にある SWNT 分散液では、30 分の吸着時間でシリカ表面は数 nm の厚みの SWNT 膜で覆われるが、溶液中で凝集した塊は数十 nm に満たないことがわかった。すると、弱い遠心分離により簡単に鋳型だけを分離できた。しかしながら、こうして得られた鋳型表面上の SWNT は非平衡状態にあり、例えば純水に浸すと簡単に脱着し、はがれ落ちてしまった。そこで (3) の方法として、鋳型に非平衡吸着した SWNT の乾燥を行った。乾燥することで鋳型表面に残存していた溶媒が蒸発する。そのとき、SWNT 鎖の比較的近傍にあるほかの鎖部分が接近し合い、ファンデルワールス接着する。これは、表面でからみ合っている SWNT ネットワークの補強に通ずる。理論値からの見積りによると、数十 nm の長さにはわたって 2 本の SWNT 鎖が接着するだけで通常の条件では解離しないネットワークができあがる。実際、シリカにほんの数 nm の厚みにしか吸着していない SWNT ネットワーク被膜でも、一度乾燥させると洗浄用の超音波では脱着しないほど安定化した。

Scheme 1. A procedure for layer-by-layer growth of SWNT ultra-thin films.

(2) と (3) の手段を応用することで、layer-by-layer 方式に SWNT の超薄膜を鋳型表面に成長させることができた (Scheme 1)。具体的には、30 分の吸着をした後、SWNT 分散液から鋳型を取り出し、乾燥後、ふたたび分散液に浸して吸着させた。上述のシリカ粒子の場合、1 回の操作で平均膜厚は数 nm ずつ増加した。この layer-by-layer 方式の方が (2) の吸着を回数少なく長時間行う手法よりも優れている。その理由として、nm レベルでの膜厚の調製が可能であり、溶液中で生じた塊との分別がしやすいことだけでなく、複数のシリカ粒子にまたがって吸着した SWNT によるシリカ粒子の接合 (架橋) を防ぐ事実も挙げられよう。

layer-by-layer 方式のおおののサイクルでの膜の構造を解析することで成長様式が調べられた。第 1 回目のサイクルで、SWNT は鋳型表面のアミノ基と相互作用して編み目構造の骨格を形成した。この時点では、SWNT にまだ被覆されていない鋳型表面が露出した面積が相当残っていた。それ以降のサイクルでは、この被覆されていない表面に次の SWNT が吸着するよりも、むしろ、すでに吸着している SWNT 鎖に次の SWNT が吸着した。これは、SWNT-SWNT 間のファンデルワールス力が数 nm 程度の鎖軸にわたり働くだけで SWNT-アミノ基相互作用と同規模になるため、溶液中の SWNT 鎖の一部が鋳型表面に到達する前にすでに吸着している SWNT によって捕獲されてしまうからである。したがって、鋳型表面の被覆率は吸着の初期段階で決定され、後に続く吸着は SWNT ネットワークの網を太くして、補強する役目を果たす。こうして得られた SWNT ネットワークは非常に強い。例えば、製膜後、シリカをエッチングして除去すると SWNT だけからなる構造体を得られた (Fig. 9)。鋳型を写し取った形状に、自己支持性のある SWNT ネットワークが残ることになる。実験では、3 サイクル後のわずか 11 nm の厚みの SWNT ネットワーク

Fig. 9. SEM image of SWNT "cages". Silica was etched away after 3 layerings. The bar, 15 μm .

トワークが、直径 5 μm の中空の籠を形成していた。この籠は液中でも、大気中でも球状に自己支持していて、わずかな量の SWNT から大量に製造することができた。

3 おわりに

SWNT をあたかも通常の高分子のように扱い、有機化学的手法により、その形状や集合形態を制御した例をまとめた。構造制御と同時に合成結果を解析することで、溶液中での SWNT の特性も評価でき、次のステップへの重要な足掛かりを得た。現時点では、パイ電子共役系への損傷が少なく、かつ、効率のよい反応はわずかしかられておらず、その開拓が急務である。また、最後に示した非平衡吸着と安定化を駆使する手法は、ナノチューブ自体のもつ不安定さとファンデルワールス引力によるネットワーク形成を利用したプロセスである。まさに、高分子の特徴である「からみ合い」がナノチューブにも当てはまることを明確にした例だ。適切な表面処理により、この超分子的手法はさらに発展する可能性があり、今後のナノチューブ化学の大きな流れの一つとなることを期待する。

[Comprehensive Papers]

Toward Carbon Nanotube Supramolecular Chemistry

Masahito SANO^{*1}

^{*1}Department of Polymer Science and Engineering, Yamagata University (Jyonan, Yonezawa, Yamagata 992-8510, Japan)

A single-walled carbon nanotube, a graphene sheet of carbon rolled into a long tube, possesses excellent physical properties. Its shape, a few nanometers in diameter and a few microns long, resembles that of ordinary hydrocarbon polymers. By treating nanotubes as stiff polymers, a methodology based on organic chemistry was applied to control structures and surface characteristics of nanotubes. In particular, the colloidal nature of nanotube dispersions as well as stiffness and mobility of nanotubes in solution are studied by evaluating the synthetic results of ring- and star-shaped structures. Understanding solution properties has made a non-covalent supramolecular approach feasible for construction of nanotube super-structures.

KEY WORDS Carbon Nanotubes / Supramolecules / Organic Reactions / Solution Properties / Dispersion / Ring-Closure / Dendrimers / Self-Assembly / AFM /

(Received May 29, 2002; Accepted August 22, 2002)

文 献

謝 辞 本研究は、主に科学技術振興事業団分子転写プロジェクトで行われた成果であり、総括責任者の九州大学大学院工学研究院の新海征治教授、および、実験補佐の神野あゆみさんと岡村淳子さんに感謝致します。

- 1) R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, "Physical Properties of Carbon Nanotubes", Imperial College, London (1998).
- 2) "カーボンナノチューブ—ナノデバイスへの挑戦", 田中一義編, 化学同人, 京都 (2001).
- 3) E. T. Mickelson, C. B. Huffman, A. G. Rinzier, R. E. Smalley, R. H. Hauge, and J. L. Margrave, *Chem. Phys. Lett.*, **296**, 188 (1998).
- 4) J. Liu, A. G. Rinzier, 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, and R. E. Smalley, *Science*, **280**, 1253 (1998).
- 5) J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, and R. C. Haddon, *Science*, **282**, 95 (1998).
- 6) P. J. Boul, J. Liu, E. T. Mickelson, C. B. Huffman, L. M. Ericson, I. W. Chiang, K. A. Smith, D. T. Colbert, R. H. Hauge, J. L. Margrave, and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **310**, 367 (1999).
- 7) M. J. O'Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. D. Ausman, and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **342**, 265 (2001).
- 8) G. Decher, *Science*, **277**, 1232 (1997).
- 9) F. Caruso, R. A. Caruso, and H. Möhwald, *Science*, **282**, 1111 (1998).
- 10) M. Sano, Y. Lvov, and T. Kunitake, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **26**, 153 (1996).
- 11) J. N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces", Academic Press, London (1992).
- 12) M. Sano, J. Okamura, and S. Shinkai, *Langmuir*, **17**, 7172 (2001).
- 13) M. Sano, A. Kamino, J. Okamura, and S. Shinkai, *Science*, **293**, 1299 (2001).
- 14) H. Yamakawa and W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **57**, 2843 (1972).
- 15) M. Sano, A. Kamino, and S. Shinkai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 4661 (2001).
- 16) M. Sano, A. Kamino, J. Okamura, and S. Shinkai, *Langmuir*, **17**, 5125 (2001).
- 17) M. Sano, A. Kamino, J. Okamura, and S. Shinkai, *Nano Lett.*, **2**, 531 (2002).
- 18) J. Kong and H. Dai, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2890 (2001).

[Kobunshi Ronbunshu, 59(10), 565—570 (2002)]