< 2017 年オレオマテリアル賞 >

光応答性分散剤によるカーボンナノチューブ分散技術の高度化 Photofunctional Dispersants for Single-Walled Carbon Nanotubes

松澤 洋子

産業技術総合研究所 機能化学研究部門
〒305-8565
茨城県つくば市東 1-1-1

Yoko MATSUZAWA
Research Institute for Sustainable Chemistry,
National Institute of Advanced Industrial
Science and Technology
1-1-1 Tsukuba, Ibaraki, 305-8565, Japan

論文要旨：単層カーボンナノチューブ (SWCNT) はその魅力的な性質をデバイス応用することが期待されているナノ炭素材料である。しかしながら、SWCNT は溶解性に乏しく、このことが応用への妨げになっている。この課題を解決する道筋の一つとして、我々は SWCNT 表面の物性を分子の吸脱着を利用して制御することを試みた。SWCNT のグラファイト表面と効率的に相互作用できるように、複数の芳香環を光反応する官能基で繋ぎ、光照射前後での SWCNT 表面への (分子構造による) 親和性変化を利用した。この光応答性分散剤は SWCNT を非常に効率的に分散することができ、光照射で簡単に外すことができる。この光応答性分散剤をつかって得られた分散液に、超遠心操作と光照射を組み合わせると、市販の SWCNT を精製することができ、また、調製した分散液で製膜後にマスク露光すると微細加工薄膜を作製することもできた。

Abstract: Single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) have attracted a lot of attention as a result of their various applications, for instance, transistors, supercapacitors, sensors and so on. However, the industrial applications of SWCNTs have been hindered by their insolubility in many solvents. In order to improve their handling processes, we have investigated an excellent and photochemically tunable dispersant for SWCNTs, based on photoreaction of the dispersant in aqueous solution. The dispersant can be utilized in some application fields of SWCNTs. By the combining procedure, high-speed centrifugation using the dispersant, we have demonstrated a new purification method for SWCNTs without destroying the intrinsic SWCNT structures. Photopatterned SWCNT thin films are easily fabricated by adsorption/desorption processes of the dispersant in solid films.

Key words: photoisomerization, stilbene, molecular electrorite, adsorption/desorption

1 はじめに

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は、その優れた特性を活かし、部材として工業的に利用することを望まれているナノ炭素材料の一つである。しかしながら、強い分子間力により凝集しやすいため、デバイス加工や媒体への分散・複合化が難しい。デバイスにおいて SWCNT の機能を十分に発揮させるためには、繊維状の SWCNT をなるべく破損少なくよくほぐした状態で加工

しなくてはならない。インク化等の加工技術は、SWCNT を活用していくための重要な要素技術である (Fig. 1)。これまでに、数多くの界面活性剤や高分子が SWCNT の分散剤として報告されてきた。しかしながら、自らのミセル形成によって SWCNT を可溶化する界面活性剤は、分散に必要な量が SWCNT に対して過剰 (重量比で数十倍等) であったり、SWCNT に多点吸着することで分散を促す高分子の場合は、分散後に除去することが難しく、付着したままの高分子は最終的に不純物として作用し、SWCNT の優れた特性に悪影響を及ぼすことが知られている。SWCNT を有効に活用してい

連絡者：松澤 洋子
E-mail : yoko-matsuzawa@aist.go.jp

Fig. 1 SWCNT をとりまく技術的俯瞰図

Fig. 2 設計合成した光応答性分散剤

くためには、分散技術の高度化、分散剤の高度化が望まれていた。

本稿では、このような課題を有機合成・有機光化学・コロイド界面化学の視点から解決すべく取り組んだ研究を紹介する。

2 分子設計の指針¹⁾

我々は、SWCNT 分散技術の高度化を目指し、①少量の添加で効果的に分散することができ、なおかつ②外部刺激により SWCNT を破損することなく剥がすことができる、新しいコンセプトをもつ SWCNT 分散剤の開発を目指した。SWCNT のグラファイト表面と良好に相互作用させるために、複数の芳香環を平面に並べた剛直な構造を分子の基本骨格とした (Fig. 2)。そして、今後の応用展開も見据え、外部刺激には指向性の高い刺激で

ある『光』を選択し、光に応答する官能基 (スチルベン) を組み込んだ (化合物 1)。光照射によって分子構造が劇的に変化し (スチルベン→フェナンスレン), SWCNT 表面との親和性が乏しくなった分散剤 (化合物 2) が SWCNT 表面から自発的に剥がれることを利用した分散制御を試みた。

3 光応答性分散剤の物性評価

3・1 分散性評価

Fig. 2 に示すように、化合物 1 は SWCNT のグラファイト状表面に効率的に物理吸着し、SWCNT 同士に分散を促す斥力が働くようにするため、複数の芳香環をアミド結合を介してつなげた分子構造をしている。アミド結合を用いることで分子の剛直性が増し、芳香環が同一平面上に並ぶため、SWCNT 表面と効果的に π - π 相互作用

することができる。そして、化合物1は末端が4級アンモニウム塩であるため水によく溶け、ミセル形成をすることなく単独でSWCNT表面に吸着することができる。そして、この分子に覆われたSWCNTは4級アンモニウム基の働きにより正の電荷を帯び(約+60 mV)、SWCNTの親水性の向上と静電反発により水への優れた分散性／孤立分散性を促すことができる。

SWCNT水分散液は、SWCNTと化合物1を水に混合したあと、バス型超音波やホーン型破砕機等を利用して分散を促す。市販のSWCNTに含まれる不純物(アモルファスカーボンや金属粒子)や十分に分散できていないSWCNT等を遠心操作により除き、上澄み液を用いて各種分光装置(UV-vis-NIR吸収スペクトル, ラマン散乱スペクトル, 近赤外発光スペクトル等)やモルフォロジー観察(AFM, SEM等)することで分散性を評価した。これら測定結果より、SWCNTは化合物1によって充分ほぐされ、孤立分散した状態で水中に分散していることがわかった。

さて、SWCNTは製造方法によって径や長さに多様性があることが知られている。従来の界面活性剤はミセルを形成してSWCNTを包み込み可溶化させるため、その溶解性はSWCNTの径や長さに影響を受けやすい。しかし、化合物1はSWCNTに直接吸着してSWCNT表面の溶媒への親和性を増加させて分散を促すため、その作用はSWCNTの径や長さに影響されることはない。さらに、グラファイト状の表面を有するナノ粒子である多層カーボンナノチューブ、カーボンブラック等も、化合物1はこれらの表面に効率的に吸着して親水性を付与し、効果的に分散することができる。

3・2 光による分散制御

化合物1は、水中でほぼ等量的に光反応することをUV-vis吸収スペクトルとNMRスペクトル測定によっ

て確認した。つづいて、化合物1を用いて作成したSWCNT水溶液に光照射を行うと、分散剤の光反応により分散性を失ったSWCNTが凝集・沈殿することがわかった(Fig. 3)。SWCNTが沈殿した溶液には、スチルベン(Stilbene)の光反応により生成するフェナンスレン(Fenanslene)由来の蛍光がみられ、SWCNT存在下でも化合物1の光反応は妨げられることなく十分に進行し、SWCNTの分散制御に作用することがわかった。光の作用で屈曲した構造になった化合物2がSWCNTを分散しない、すなわち相互作用しないことは、予め光反応させて得られた化合物2には、SWCNTを分散しないことから確認している。分子構造の違いが分散制御の重要なファクターとなっている。

4 光応答性分散剤の応用

さて、我々が開発した光の作用で剥がすことの出来る分散剤を使った応用例をいくつか紹介する。

4・1 SWCNTの精製²⁾ (Fig. 4上)

市販されているSWCNTの多くは、製造過程で生じる副生成物(アモルファスカーボン)や、原料(触媒金属)由来の金属粒子を多量に含んでいる。精製するためには強酸を使用して不純物を分解除去する手法等が知られているが、強酸の使用はSWCNTの構造を劣化させてしまう場合も多い。光応答性分散剤と超遠心(約10万g)分離を組み合わせると、SWCNTの構造を傷めることなく精製できることを見出した。まず、化合物1を用いて調製したSWCNT分散液を超遠心操作することで、アモルファスカーボンや金属粒子を除去する。その後光照射して分散剤を外し、沈殿したSWCNTを精製されたSWCNTとして回収することができる。この沈殿したSWCNTと精製前のSWCNT、そして分散剤が付着して溶解性の向上したSWCNTの熱重量分析を行

・分散剤の光異性化を利用した, CNTの分散制御技術

Fig. 3 SWCNTの分散性を光で制御

Fig. 4 光応答性分散剤をつかった応用例

い比較評価すると、回収したSWCNTには分散剤由来の重量減少、金属粒子による残渣が殆ど無く(市販品の多くは約50 wt%の金属粒子を含んでいることが多い)、SWCNTの燃焼による重量現象のみが観察された。さらに、ラマン測定により精製前後のSWCNTに生じた欠陥の程度を比較したところ、殆ど変化がないことがわかった。化合物1はSWCNTに吸着して孤立分散可能なため、超遠心操作によって不純物との分離が充分可能となり、最終的に光反応で自発的に剥がれるため、SWCNTの表面を傷めず精製できることがわかった。SWCNTの純度はSWCNTの物性を左右するため、強酸のような過激な条件を必要とせず、温和な条件で精製できる当該手法は、工業的にも、学術的にも有用であると考えている。

4・2 薄膜微細加工³⁾ (Fig. 4 下)

この光応答性分散剤は溶液中のみならず、薄膜中でも光反応が進行する。これを利用するとSWCNT分散液を塗布液として作製した薄膜にフォトマスクを介して露光すると、露光部と未露光部でSWCNTの水への溶解性を変えることができる。露光部は光反応した分散剤が既に分散能を失うために、SWCNTは水に不溶となる。一方、未露光部は分散剤は分散能を保っているため、製膜後も水に溶解する。故に、マスク露光後に水で洗浄すると、露光部のSWCNTのみが基板に残る(光反応した分散剤は水に可溶なため、洗浄液で洗い流すことができる)ネガ型のパターン形成が可能になったことがわかった。SWCNTの微細加工には一般的なフォトレジストを使用する方法等いくつか知られているが、いずれも高価な設備や、多段階の加工プロセスを必要とする。それに対して、本手法は、水系インクを用いて製膜可能な基材に限定されるが、光と中性水のみという極めて簡易でクリー

ンな手法で微細加工が可能であることが特徴である。

4・3 液晶性の発現⁴⁾

SWCNTを塗布法でフィルム化するために調製した濃度の濃い分散液が、液晶相を発現することを見出した。塗布法で製膜するためには、濃度や粘度が塗布に適したインクを調製する必要がある。フィルム作製用インクは、SWCNTの分散状態を分光評価するために調製する分散液と比べて濃度を濃くする必要がある。我々はこれまで、約0.03 wt%に調整したSWCNT分散液を用いて分光評価を行ってきたが、塗布法、特にバーコーターを用いてSWCNT薄膜を作製するために、分散手法等を工夫することにより、~1 wt%のSWCNTインクを調製可能であることを見出した(Fig. 5 (a) 上)。この高濃度インクの一部を偏光顕微鏡で観察するとFig. 5 (b) 下ののように複屈折がみられ、液晶相を発現していることが示唆された。液晶相発現には濃度依存性があり、分光評価用に調製した薄い分散液(濃度0.03 wt%)や1 wt%の高濃度分散液には発現せず、0.55 wt%付近においてのみ液晶相が発現した。このSWCNTインクは、熱ではなく、濃度に依存して液晶相が発現するリオトロピック液晶性があることがわかった。

このインクを基板に滴下して適度な力で一方向にシアをかけると、SWCNTを配向させることも可能であった。偏光顕微鏡写真をFig. 6 左に示す。試料を面内で回転させて観察すると、明るさが周期的に変化し、視野全体にSWCNTが一軸配向していることが示唆された。原子間力顕微鏡(AFM)で膜の表面モルフォロジー観察を行うと、SWCNTからなる繊維状の束が一方向に並んでいる様子が確認された(Fig. 6 右)。

CNTの物性を有効利用するための加工技術として、『配向』させる技術も着目されており、配向させること

Fig. 5 (a) 光応答性分散剤で作製したSWCNT高濃度インク(上)とその偏光顕微鏡観察(下)。(b) SWCNTをメソゲンとした液晶相発現メカニズム

Fig. 6 SWCNTインクの配向性評価

を目的として液晶性CNT分散液を作製する研究は、これまでにいくつか報告例がある。タバコモザイクウイルスのように剛直な棒状構造体がメソゲンとなり、液晶性を発現するメカニズムを模して、DNAで覆ったり、強酸や強アルカリでSWCNTの表面を直接処理し、SWCNT間に静電的な斥力を作用させて液晶性を発現させる方法や、液晶との複合化等が知られている。しかしながら、これらの方法は配向度が充分でなかったり、表面処理中にSWCNTに欠陥が生じてしまったり、系中におけるCNTの成分が少なかったり等の課題があった。本手法は、有機電解質低分子の物理吸着によってSWCNT表面に正の電荷を発生させ、液晶性発現の駆動力としているため(Fig. 5 (b))、従来法と比較して非常に温和で簡便に効率よく液晶相を発現させることができることが特徴である。配向SWCNTは、機械的強度の向上、電気特性の向上、そして、テラヘルツ分光用の偏

光素子への応用が期待されており、我々は今後も引き続き検討を予定している。

5 光応答性分散剤の市販化

この光応答性分散剤は、『SWCNTをはじめとするナノ炭素材料を効率的に水分散可能で、光刺激により分散制御可能な機能性材料』として市販されている。当該化合物に興味を持っていただいた試薬メーカーより市販化のお話をいただき、ラボレベルでの合成法を展開して上市に繋げた(Fig. 7)。写真は、左から順に合成方法を改良しつつ試薬メーカーで製造した光応答性分散剤(化合物1)である。最初に製造したもの(最左)は、残念なことに『機能性』が充分発現しなかった。予想だにできなかったことであったが、原因をつきとめ、さらに度重なる改良をすすめ(写真の本数は改良の回数を表す)、最終製品(最右)に辿りついた。入手いただければ、これ

Fig. 7 市販化に向けて試作した光応答性分散剤

までに紹介した『機能』を研究室レベルでどなたでも再現いただくことができる。

6 おわりに

ナノ炭素材料, 特にカーボンナノチューブに特化してデザインした光応答性分子を使って, 分子の構造変化によって物理吸着を制御した, 新しい(光)刺激応答性の分散制御システムを創製した。従来型の界面活性剤とは似ても似つかない『かたち』をした光応答性分散剤は, 効率的にSWCNTの表面に吸着してその表面物性を劇的に変え, 極性の環境によくなじませることができる。そして, この分子は光の作用でSWCNT表面から簡単に外れ, 表面構造を傷めることなく疎水性表面に戻すことができる。さらに, 分子吸着を利用したSWCNT表面の物性制御により, 液晶相発現可能なことも見出した。最近では, 分子設計のさらなる工夫によって, 光による分散制御が有機溶媒系でも可能となり, なおかつ, 可

逆で高速化もできるようになった⁵⁾。そしてこの高速で分散制御可能な光応答性分散剤の利用により, 製膜乾燥工程を必要とせず, 分散液膜に直接光照射することで微細加工膜を得る手法も確立した⁶⁾。ナノ材料を有効に扱い, 活用していくためには, その表面をよく理解し, 制御することが重要な要素技術となるが, 本稿で紹介した表面物性制御のアプローチが開発のヒントになれば幸いである。

謝辞

本研究は, 吉田勝博士(産業技総合研究所)との共同研究です。本研究の一部は, 日本学術振興会科研費基盤C(22550137及びJP15K04617), ならびに国立研究開発法人科学技術推進機構A-STEP(AS242Z03940J及びAS2621398M)の支援によって行われました。

文献

- 1) Matsuzawa, Y.; Kato, H.; Ohyama, H.; Nishide, D.; Kataura, H.; Yoshida, M. *Adv. Mater.* **23**, 3922-3925 (2011).
- 2) Matsuzawa, Y.; Takada, Y.; Kodaira, T.; Kihara, H.; Kataura, H.; Yoshida, M. *J. Phys. Chem. C* **118**, 5013-5019 (2014).
- 3) Matsuzawa, Y.; Takada, Y.; Jintoku, H.; Kihara, H.; Yoshida, M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 28400-28405 (2016).
- 4) Matsuzawa, Y.; Negoro, C.; Jintoku, H.; Kihara, H.; Yoshida, M. *Chem. Lett.* **46**, 1186-1189 (2017).
- 5) Jintoku, H.; Matsuzawa, Y.; Kihara, H.; Yoshida, M. *Chem. Lett.* **45**, 1307-1309 (2016).
- 6) Jintoku, H.; Sato, T.; Nakazumi, T.; Matsuzawa, Y.; Kihara, H.; Yoshida, M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 30805-30811 (2017).