

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009～2010

課題番号：21860030

研究課題名（和文） 芳香族分子を分散剤に用いた単層カーボンナノチューブ束状凝集体の孤立化分散

研究課題名（英文） Dispersion of bundle-aggregates of single-walled carbon nanotubes with aromatic molecules as dispersant

研究代表者

村上 陽一 (MURAKAMI YOICHI)

東京工業大学・グローバルエッジ研究院・テニユア・トラック助教

研究者番号：80526442

研究成果の概要（和文）：

本科学研究費は、教職員採用開始直後の研究活動スタート支援（若手研究スタートアップ）として、所属機関における研究環境の立ち上げを行うことを主旨としたものである。近年新材料として注目を集める単層カーボンナノチューブは、通常の状態において分子間力によって束状の凝集体を形成しているが、このままでは様々な応用に不適である。このような束状凝集体を効果的に解き、高い分散を実現する方法を実験的に探索・開発することを目的としている。現在までに特定の芳香族ポリマーを分散剤として、単層カーボンナノチューブが有機溶媒中にきわめて高濃度に分散されたカーボンナノチューブゲルの作製に至っている。当予算を使用して研究環境の立ち上げは完了しつつあり、本格的な研究進展が期待される段階に達している。

研究成果の概要（英文）：

The essential purpose of this KAKENHI budget (Grant-in-Aid for Research Activity Start-up) is to launch the research environment just after the adoption as a new faculty member by the university where the investigator is presently working at. Single-walled carbon nanotubes have been attracting much attention recently as a novel material. Single-walled carbon nanotubes are, however, usually in the form of bundled aggregates because of the remarkable van-der Waals attractive interaction between the adjacent tube walls. Such aggregated bundles are unsuitable for many applications. The purpose of the project is to experimentally explore and develop the way to resolve the aggregated bundles into mono-dispersed tubes. Thus far, with using a certain type of aromatic polymer, single-walled carbon nanotubes have been densely dispersed into an organic solvent, forming a high-density carbon nanotube "gels". Owing to this start-up budget the research environment has almost been established and the research is now at a stage where the further development is expected.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,130,000	339,000	1,469,000
2010年度	980,000	294,000	1,274,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,110,000	633,000	2,743,000

研究分野：光エネルギー変換材料  
 科研費の分科・細目：工学・熱工学  
 キーワード：カーボンナノチューブ，孤立化分散

1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ (SWNT) は炭素原子が平面的に六員環結合した一層 (グラフェンシート) を壁面とする円筒状ナノ炭素材料である。SWNTは1993年に発見されて以来、従来物質にはないユニークな物性が予測ないし観測されてきたことから、電気電子・化学・機械を含む工学の幅広い分野において様々な応用が提案されてきた。

SWNTの合成法が確立したのは1990年代末のことであり、現在では合成の規模がスケラブルであり大量生産にも適した触媒化学気相成長法 (CCVD法) が主となっている。CCVD法で合成されたSWNTは通常、数本~数十本が束となったいわゆるバンドルという凝集体を形成する。これは、隣接するSWNTの壁面同士が分子間力によって引力的相互作用するためである。ところが、このようなバンドルの形成は、例えば次の2点において応用上の問題となることが知られている。

(1) SWNTを合成した場合には、期待値として1:2の割合で金属性SWNTと半導体性SWNTが合成される。つまり、多数本が束になったバンドル内には必ず金属的な導電性をもつSWNTが存在することになり、全体の導電性は抵抗率の逆数の並列和であることから、バンドル全体としては金属性となり、半導体としての性質が隠されてしまう。

(2) SWNTをポリマー等の母材に分散して強化材料を作製した場合は、ポリマー母材に対して伸長力が加わったときには、ポリマー母材と相互作用するSWNTはバンドル外周にあるSWNTのみでなり (なぜならバンドル内部のSWNT同士は軸方向に互いにスリップするので)、外力がSWNT全体には伝わらず、期待される理想強度が達成され

ない。

このように、SWNTのバンドル形成は好ましからざる性質であり、研究開始の時点において、国内外においてこれまで様々な分散法が研究・提案されてきた。例えば、界面活性剤を含む水にバンドル状態にあるSWNT粉末を加え、超音波分散処理の後に超遠心分離処理を行い、未分散の (すなわち依然バンドル状態にある) SWNTを遠心管の底に沈降させ、界面活性剤ミセルで表面が被覆されて孤立化したSWNTを含む上澄み液を得る、という方法が2002年以降主要な方法として多くの研究者に用いられてきた。この方法は比較的高い分散量を達成できるが、媒体が水であるため、プラスチックへの混練などの応用には向いていない。

一方、2000年代中盤~後半になると、ある種のポリマー (ポリフルオレン) を分散剤に用いて有機溶媒中に (光吸収スペクトルのピーク半値幅から判断して) きわめて高い孤立分散が達成できることが報告されたが、この方法では一般に分散される量が上述の「界面活性剤+水」の方法を用いた場合と比べて著しく低く、得られた分散液は目視では殆ど無色となるのが一般的であった。

2. 研究の目的

このような状況を踏まえ、バンドルとして凝集状態にあるSWNTを有機溶媒中に効果的に孤立化分散させる方法を、実験的探索を通じて開発することを目的とする。具体的には、SWNTの壁面は (炭素原子間のsp<sup>2</sup>結合に由来して) π電子で覆われていることから、そのπ電子的表面との相互作用 (π-π相互作用) を期待して、同じくπ電子系である芳香族分子 (高分子を含む) を分散剤に用いるという指針に沿って研究を進めた。

### 3. 研究の方法

望ましいSWNT分散剤の探索を主軸とし、分散剤を溶かす有機溶媒の最適化を並行して行った。具体的な実験手順としては

(1) 有機溶媒 (6 – 10 g) に分散剤となる芳香族分子または高分子 (2 – 10 mg) を溶解させ、これにCCVD法で合成されたSWNT粉末 (3 – 6 mg) を加える

(2) この混合液をバスソニケーターで超音波分散 (約 90 分) してまず大まかに均一化し、続いて強力なホーンソニケーターで超音波分散 (約 10 分) を行い、バンドルを機械的に分解してゆく。

(3) (2)のステップの直後、液をピペットで 1.5 ml の遠心チューブに分配し、遠心分離機 (21, 500 g, 3 – 5 分) にかける。遠心チューブの上部 1/2 の上澄みを試料として採取し、分光光度計により光吸収スペクトルを測定する。吸光度から分散量が判断でき、吸収ピークの線幅から孤立分散度が評価される。

分散剤としたもののうち、芳香族分子 (モノマー) は試薬メーカーからの購入により入手し、芳香族高分子 (ポリマー) については学内の有機合成の専門家 (道信剛志博士) との共同研究として合成されたものを使用した。本研究で用いた芳香族分子の一覧を図 1 に、芳香族高分子の一覧を図 2 に示す。

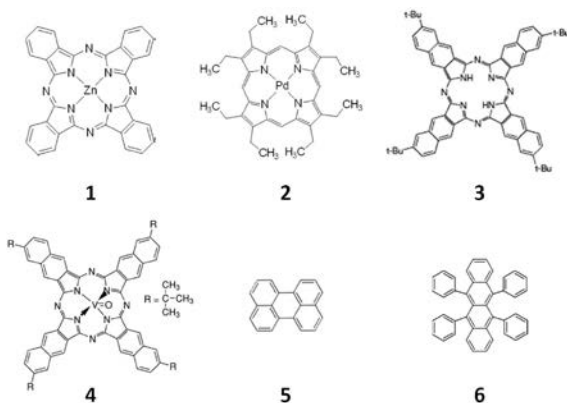


図 1 用いた芳香族分子の一覧.

### 4. 研究成果

まず、結果として、芳香族分子 (図 1) を分散剤に用いた場合には、試行した条件内ではいかなる場合にもSWNTの分散を確認することはできなかった。芳香族分子を用いた

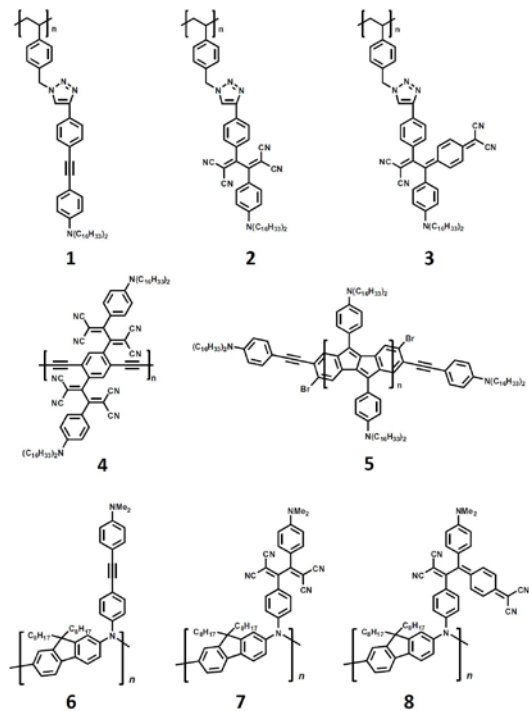


図 2 用いた芳香族高分子の一覧.

ことについて、平たく  $\pi$  電子を表面にまとった分子が「くさび」のようにSWNTの束の間に (超音波分散処理の過程で) 侵入して束の結合を緩和する役割が期待されたが、このような効果は観測されなかった。

一方、芳香族高分子を分散剤にした場合には、図 2 に示したうちの幾つかのポリマー (6 および 7) を用いた場合に、有機溶媒中に有意な量のSWNTを分散できることが確認された。特にポリマー 6 を分散剤とし、ジメチルアセトアミドとトルエンの 3:5 混合液を溶媒とした場合には、多量のSWNTが分散された高粘度・ゲル状の分散液が得られた。この試料は、光路長 1 cm の石英セルに入れ分光光度計で測定した場合に全測定波長領域 (400–1600 nm) で吸光度が測定限界の 6 (吸光度 6 は透過率 0.0001%) を超えたことからその分散量の多さが認識できる。図 3 に当該試料の写真を示す。この試料は、有機溶媒を媒体としながらゼリー状となることがわかる。

なお、溶媒をジメチルアセトアミドとトルエンの混合体としたのは、本ポリマーはトルエンに対して易溶であり (すなわちポリマー-溶媒間の相互作用が強すぎ)、SWNTの分散が達成できなかったため、ポリマーが溶解しないジメチルアセトアミドを加えてポリマー-溶媒間の相互作用を調整する (すなわち溶媒の極性を調整する) 意図からである。

上述のように、このような高濃度ゲルのままでは光吸収スペクトルは測定できないの

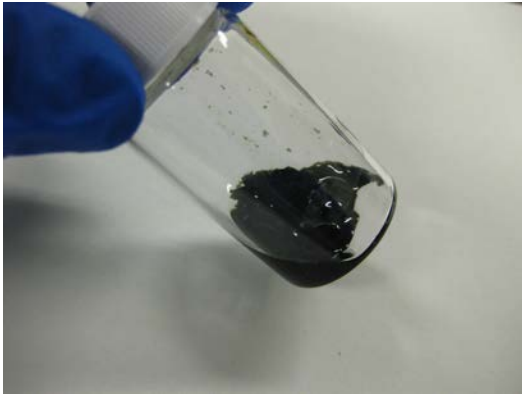


図3 ガラス容器に保持された高濃度SWNTゲル. 分散剤は図2の6, 溶媒はジメチルアセトアミドとトルエンの3:5混合液.

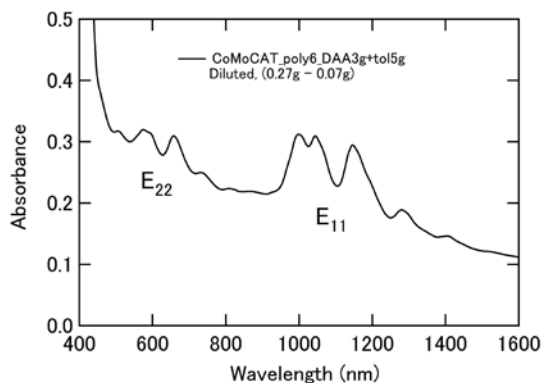


図4 図3に示した試料を十分希釈した液の光吸収スペクトル. 溶媒による光吸収は差し引かれている.

で、本試料を同じ混合有機溶媒を用いて大幅に希釈し、光吸収スペクトルの測定を行った。図4に測定されたスペクトルを示す。図中にE<sub>11</sub>、E<sub>22</sub>と表記した箇所は、それぞれ半導体SWNTの一番目と二番目のバンドギャップに由来する光吸収構造である。このスペクトルにおけるピーク線幅から、本試料は第1節において述べた従来の「界面活性剤+水」の系において得られるのとほぼ同等な孤立分散性が達成できていると考えられる。なお、同じく第1節に述べた（高い分散量が達成するのが困難な）ポリフルオレンを分散剤とした方法と比較すると、図4の光吸収ピークの線幅はブロードである。すなわち本研究では、有機溶媒を媒体とするSWNT分散法としては、従来のポリフルオレンを用いる方法と比べて遥かに高い分散量を達成できているが、その代わりに、孤立分散性の点では（従来の「界面活性剤+水」の系程度までに）低下していると言える。今後の課題としては、

この高い分散量を維持したままですらに高い孤立分散性を達成する方法を、これまで得られた知見を活かしつつ探索・発見することにある。

また、「芳香族分子」と「芳香族ポリマー」との分散性の違いから、これまで試した条件の範囲内ではあるが、第一義的には芳香族分子の「くさび」のような役目よりも、芳香族ポリマーの「巻きつく」役目の方がSWNTの分散に寄与しうるとの予備的認識が得られている。しかし、この点も含め、最終的な結論にはさらなる研究の実施が必要である。

## 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計0件）

〔学会発表〕（計0件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.global-edge.titech.ac.jp/faculty/murakami/default.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

村上 陽一 (MURAKAMI YOICHI)

東京工業大学・グローバルエッジ研究院・  
テニユア・トラック助教

研究者番号：80526442