

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月15日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010年度～2012年度

課題番号：22510130

研究課題名（和文） 赤外レーザー光に応答するスマート・ナノチューブの作製と集積・加工技術の確立

研究課題名（英文） Preparation of thermo-sensitive CNT and assembly by irradiation with infrared laser

研究代表者

山内 健 (YAMAUCHI TAKESHI)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：90262477

研究成果の概要（和文）：

カーボンナノチューブ(CNT)は機械的強度に優れ、高い導電性と熱伝導性を有しているため、LSI配線への応用が期待されている。しかし、CNTは分子間力により凝集するため分散性に乏しく、ハンドリングが困難である。そこで、熱応答性高分子に着目して、熱応答性高分子をCNTにグラフトすることで、CNTへ熱応答性を付与でき、水中において低温では親水性により分散、高温では疎水性相互作用により凝集するスマートナノ材料の合成を検討した。得られた複合ナノ粒子は体温と同様の40℃程度の熱に応答して、溶媒中で分散と凝集を繰り返すことを見出した。さらにCNTは赤外光照射により発熱する性質を持つことを利用して、赤外光レーザーを照射してCNTを加熱することで、集積体の形成について検討した。その結果、赤外光レーザーによる局所加熱で、CNTを集積して、さらに2次元に配列することに成功した。

研究成果の概要（英文）：

Carbon nanotube(CNT) has high electrical conductivity and mechanical strength. But CNT is hard to disperse into most solvent. Poly(N-isopropyl acrylamide)(PNIPAM) has thermal responsiveness. PNIPAM is hydrophilic at lower temperature, and hydrophobic at high temperature than the lower critical solution temperature(LCST). In this study, PNIPAM was grafted on CNT by grafting from method. CNT was provided with the thermal responsiveness derived from PNIPAM and dispersion state of PNIPAM-grafted CNT was controlled by temperature. In addition, aggregate was formed by irradiating PNIPAM-grafted CNT aqueous dispersion with infrared laser.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成22年度	1,100,000	330,000	1,430,000
平成23年度	1,800,000	540,000	2,340,000
平成24年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・マイクロ・ナノデバイス

キーワード：カーボンナノチューブ，赤外光レーザー，自己集積体

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブは優れた電子特性、磁気特性、触媒特性などを有する機能性ナノ粒子として知られており、半導体、電子材料、医療材料など様々な分野での応用が期待されている。最新の研究ではナノチューブの内部を反応場として利用したナノケミカルリアクターや新規触媒としての機能も報告されている。材料加工の観点からはこのナノ粒子の凝集を抑えて溶液に均一に分散させる技術が不可欠であるが、機能性高分子によるカーボンナノチューブの表面修飾に関する研究は少なく、表面特性の制御や集積化技術に至っては研究報告がほとんどなく、手法が確立していないが現状である。

2. 研究の目的

本研究ではグラフト技術を応用して、体温付近で親水性と疎水性が顕著に変化する熱応答性高分子をナノチューブにグラフト化して新規のスマート・ナノ材料を創製することを研究目的とした。さらに赤外レーザー光照射によりナノチューブを加温することで、表面高分子の親水性⇄疎水性を制御することが期待できるので、スマート・カーボンナノチューブの自己集積機能について評価を行なった。

具体的には以下の3点について重点的に検討した。

- (1) グラフト法による熱応答性高分子とカーボンナノチューブとの複合化技術の確立
- (2) グラフト化カーボンナノチューブの化学構造、物性評価
- (3) グラフト化カーボンナノチューブの赤外レーザー光応答特性と自己集積化機能の評価

熱応答性高分子とカーボンナノチューブとの複合化は、カーボンナノチューブ表面の官能基と熱応答性高分子を化学結合によりグラフト化する技術を確立して、新規なスマート・ナノチューブを作製する。次にグラフト化カーボンナノチューブの化学構造および表面構造、熱応答特性、導電率などの電気特性を評価する。これらの知見を基にして、グラフト化ナノチューブを分散させた溶液に

赤外レーザーを照射して、マイクロ領域でのカーボンナノチューブの集積化を評価する。熱応答性高分子は体温付近を境に親水-疎水特性が顕著に変化する相転移特性を有しており、37°C以上では疎水性、37°C以下では親水性を示す。したがって、このグラフト化ナノチューブは水のような極性溶媒において37°C以下では疎水性効果で溶媒に分散しているが、レーザー照射によりグラフトカーボンナノチューブ表面を37°C以上に加温することで、グラフト高分子の疎水性相互作用により、溶媒中で μ オーダーの自己組織的集積体を形成することが期待できる。また、非極性溶媒においては高温でマイクロ領域において分散して低温で集合体を形成できるため、様々な溶媒で機能することが可能となる。

3. 研究の方法

(1) グラフト法による熱応答性高分子とカーボンナノチューブとの複合化技術の確立
カーボンナノチューブ(CNT)の持つラジカル捕捉性により、1,1-ビス(*t*-ブチルジオキシ)シクロヘキサ(Perhexa C)の熱分解で生じるペルオキシエステル(POE)基含有ラジカルのCNT表面への導入を行った。そして、導入したPOE基の熱分解により生じるラジカルを元に、NIPAMのCNTへのラジカルグラフト重合を行った。

(2) グラフト化カーボンナノチューブの化学構造、物性評価

CNTへのPNIPAMのグラフトの評価はFT-IR測定により行ったまた、熱重量分析およびDSC測定により、グラフト率等を調べた。さらにPNIPAM-grafted CNTを水に分散させ、室温及び50°Cで60 min静置し、その分散状態から熱応答性を評価した。

(3) グラフト化カーボンナノチューブの赤外レーザー光応答特性と自己集積化機能の評価
CNT分散液に超音波を5 min照射した後、スライドガラスに取り付けたシリコンゴムの型にCNT分散液を滴下した。そこにカバーガラスをかけ、全固体レーザー(ネオアーク(株)、LP-300-NN)を用いて波長1064 nm、出力100 mWの赤外光レーザーを5 min照射した。集積体形

成の様子は、光学顕微鏡(キーエンス(株)、VHX-900)で観察し、動画解析ソフトで集積化現象を評価した。

4. 研究成果

(1) グラフト法による熱応答性高分子とカーボンナノチューブとの複合化技術の確立
機能性ナノ粒子の合成にはパーソナル有機合成装置(現有設備)を用いて、グラフト反応を連続的かつ効率的に行なった。得られた機能性ナノ粒子はグラフト率 50%となり、反応条件によりグラフト率を制御できることが分かった。さらに材料の表面構造を走査型電子顕微鏡により観察したところ、高分子がナノチューブ表面に均一に被覆されていることが明らかとなった。

(2) グラフト化カーボンナノチューブの化学構造、物性評価

FT-IR 測定の結果、PNIPAM-grafted CNT に 1550 cm^{-1} と 1650 cm^{-1} 付近に PNIPAM と同様のピークが見られた。このことから CNT には PNIPAM がグラフトされていることが示唆された。また、熱応答性を評価したところ、溶媒分散性を調べたところ、未処理のナノチューブは静置後 30 分で凝集してしまったのに対し、得られたナノチューブ複合体は 1 時間後も分散しており、1 日後も分散状態を維持していた。温度応答性を評価したところ、得られたナノチューブ複合体は下限臨界溶液温度 (40°C) 前後で粒径が大きく変化しており、グラフト高分子の特性により自己集積が可能であることが示唆された。

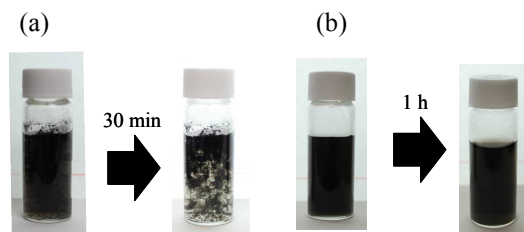


Figure 1 Dispersion of CNT at room temperature (a)Untreated CNT, (b) Polymer graft CNT

(3) グラフト化カーボンナノチューブの赤外レーザー光応答特性

分散液へ赤外光レーザーを照射したところ、CNT の集積体が観察された(Figure 1)。スマート・ナノチューブを分散させた溶液にレーザー光を照射してナノチューブ自体を加熱したところ、照射スポットにマイクロサイズのナノチューブ集合体を形成することに成功した(Figure 1)。これはレーザーにより加熱された PNIPAM-grafted CNT の表面が疎水性に転移したため、CNT 間の疎水性相互作用により集積体が形成したと考えられる。本研究で開発したスマート・ナノチューブは外部環境に応答して集合体を形成するとともに、レーザー光より材料内部を刺激することで、集合体を形成することを見出した。

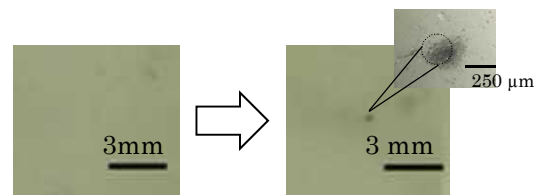


Figure 1 Images of PNIPAM-grafted CNT in aqueous solvent irradiated with the infrared laser

さらにレーザー光を2次元方向に移動させたところ、照射部分を追跡するように集積体が形成した(Figure 2)。このことからレーザー光の移動により、集積体が連続して成長するため、様々なマイクロ配線の形成ができることが明らかとなった。ナノチューブは赤外光により加熱されることで、温度感応性高分子の性質変化が起き、ナノチューブ間の疎水性相互作用により集積化しているため、材料の温度が室温以下になると再び分散し、集積と分散が可逆的に行えることもわかった。これまでの感熱性スマート材料は外部の熱変化に応答して挙動を示したが、本研究で開発したスマートナノデバイスは外部環境の変化ではなく、赤外光に応答して自己集積体を形成する新しいタイプのナノ材料で、その集積体により電子回路のナノ・マイクロ配線が溶液中で実現できることを見出した。

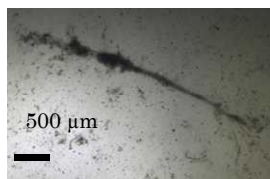


Figure 2 Line manipulation of PNIPAM-grafted CNT by irradiation with the infrared laser

本研究で開発に成功したスマートナノチューブは赤外光照射で自己集合体を形成する新規なナノ材料で、2次元のナノワイヤー配列が可能なユニークな機能を有しているため、新規な導電体、電子材料、医療材料として様々な分野での応用が期待できる。赤外光照射による高分子の相転移現象により溶媒への分散性も異なることから、ナノチューブの内部を反応場として利用したナノケミカルリアクターや新規触媒としての利用も可能と思われる。

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)

[学会発表] (計3件)

- ①長谷川 優, 山内 健, 坪川紀夫, 熱応答性カーボンナノチューブの作製と赤外光レーザーによる集積化, 高分子学会北陸支部若手研究会, 平成24年11月16日(スカットランド九頭竜・福井)
- ②安藤正人, 山内 健, 坪川紀夫, 赤外レーザー光にตอบสนองするスマートカーボンナノチューブの作製, 第60回高分子学会北陸支部研究発表会, 平成23年11月20日(金沢工業大学・石川)
- ③山内 健, 安藤正人, 坪川紀夫, カーボンナノチューブへの熱応答性高分子のグラフト化と刺激応答特性の評価, 電気化学会第78回大会, 2011年3月29日(横浜国立大学・神奈川)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山内 健 (YAMAUCHI TAKESHI)
新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号：90262477

(2) 研究分担者

坪川 紀夫 (TSUBOKAWA NORIO)