

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 18 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05046

研究課題名(和文) 分子の吸脱着を利用したナノ炭素材料の分散と配向制御

研究課題名(英文) Dispersion and orientation control of nanocarbon materials using adsorption and desorption of molecules

研究代表者

松澤 洋子 (Matsuzawa, Yoko)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究グループ長

研究者番号：10358020

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：液晶性を発現するCNT濃厚分散液を作製可能な新規分散剤の合成に成功しました。さらに、ディッピングによるCNTの配向は、基材の表面エネルギーに依存し、親水/疎水の違いで、その向きは90度変わることがわかりました。これは、分散液の基材への親和性と、基材、分散液面、空気の3つの相の接点における分散液内の流動配向等によって引き起こされることが、示唆されました。基材に、親水領域/疎水領域をあらかじめパターンニングすることは、既存の手法で可能なため、今回見出した原理(基材の表面エネルギーによりCNTの配向を90度制御できる)を用いて、任意に部分的配向させたCNT膜を形成可能なことが期待できます。

研究成果の学術的意義や社会的意義

単相CNTは優れた物性があるにも関わらず、その扱いにくさ故に社会的に十分には活用されていません。扱いにくさの理由の一つは強い凝集力で絡まりやすいところにあり、優れた性質も1本ずつ孤立分散した状態でないと発現しません。こういった課題を光応答性の有機電解質低分子の吸着によって解決する検討をすすめ、CNT薄膜を塗布法で作製するための濃厚水溶液に液晶性が発現することを見出しました。親水/疎水処理を施した基材にこの溶液をディップすると、基材の表面エネルギーによってCNTの配向を制御可能なことを見出しました。CNTを温和な条件でうまく配向させることができれば、分光技術に必要な素子の作製も期待できます。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in synthesizing a new dispersant that can produce a CNT concentrated dispersion that exhibits liquidity. Furthermore, it was found that the orientation of CNTs depend on the surface energy of the substrate, and the orientation changes by 90 degrees due to the difference between hydrophilicity and hydrophobicity. It was suggested that this is caused by the affinity of the dispersion liquid for the base material and the flow orientation in the dispersion liquid at the contact points of the three phases of the base material, the dispersion liquid surface, and air. Since it is possible to pre-pattern the hydrophilic region / hydrophobic region on the substrate by the existing method, the principle found this time (the orientation of CNT can be controlled by 90 degrees by the surface energy of the substrate) can be arbitrarily used. It can be expected that a partially oriented CNT film can be formed.

研究分野：コロイド界面化学

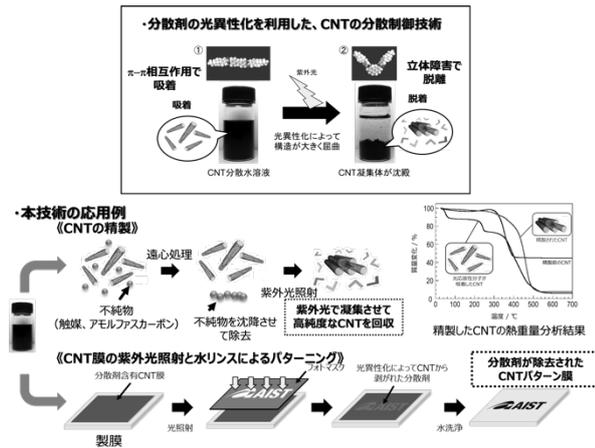
キーワード：コーヒーリング効果 表面エネルギー 界面張力 分散

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNT)は、その特異な界面相互作用により凝集しやすく、溶解性に乏しいため扱いが大変難しい材料です。申請者等は CNT の扱いやすさを向上させるため、これまでに CNT の表面に吸着して CNT の水への親和性を高め、水へ溶けやすくする有機電解質低分子化合物(SB4)を開発してきました(図)。この SB4 で覆われた CNT は、水中で正の電荷を帯び、CNT 間に適度な斥力が働きます。すると、この CNT はある濃度以上の分散液中で液晶性を発現するメソゲンとなり、リオトロピック液晶性を示すことがわかってきました(Y. Matsuzawa, et al., Chem. Lett., 46, 1186-1189 (2017))。

表1に示すように、強酸やアルカリ金属による表面処理や、DNA を用いた CNT 分散液に液晶性が発現することは知られていましたが、過酷な実験条件や配向度が小さい等汎用性に欠けていました。そこで、申請者等が独自に見出した液晶相発現現象を最適化し、CNT の長尺性やカイラリティーを巧みに制御しながら液晶化することができれば、CNT を温和な条件で任意の方向に配向させる基盤技術を確立することが可能になると考えました。

この技術をもとに精緻な偏光素子を作製することができれば、例えば、生体関連物質のダイナミクス解明、結晶多形への解析等、生化学・医療品分野への活用が期待されているテラヘルツ分光の偏光技術発展への貢献が期待できます。



2. 研究の目的

本研究の目的は、ナノ材料のハンドリング性向上を目指した、表面物性制御法の新しい基盤技術を築くことです。ナノサイズの粒子は、その表面物性が特異であるため、その取り扱いには表面物性をよく理解して制御することが重要になってきます。一般的には、両親媒性化合物や高分子を分散剤として用いる物理的手法や、直接官能基を置換する化学修飾等で表面物性を制御していますが、単相 CNT を分散の対象とした場合には、表に示すような不都合が生じます。我々は、有機化学とコロイド界面化学の観点から、有機低分子化合物の『形』を利用して、光的作用による CNT 表面へ有機分子化合物の吸脱着が高度な分散制御を可能にすることを見出し、この原理に基づいた『精製』(Y. Matsuzawa, et al., J. Phys. Chem. C, 118, 5013-5019 (2014).)や『微細加工薄膜作製技術』(Y. Matsuzawa, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, 28400-28405 (2016))等を展開してきました。巧みな分子設計によるナノ粒子間表面の相互作用を制御して液晶相発現などのバルク物性を制御することができれば、学術的のみならず、産業応用など、技術の社会実装も期待できます。

単相 CNT は優れた物性が見出されているのにも関わらず、その扱いにくさ故に社会的に十分には活用されていません。扱いにくさの理由の一つは強い凝集力で絡まりやすいところにあり、優れた性質も1本ずつ孤立分散した状態でないと発現しません。こういった課題を光応答性の有機電解質低分子の吸着によって解決する検討をすすめ、良好な導電性を示す CNT 薄膜を塗布法で作製するための濃厚溶液を作った際に、液晶性が発現していることを見出しました。タバコモザイクウィルス等の棒状の繊維状構造体がメソゲンとなって液晶性を発現するように、濃厚系溶液中の CNT 間で適度な斥力が働くと液晶性を発現することが知られていますが、表のように調整条件が過酷なため、汎用性に欠けていました。CNT を温和な条件でうまく配向させることができれば、製薬や生命工学に重要な実験情報を与えることが期待される分光技術に必要な素子の作製も可能になるかもしれません。液晶相の新規な発現方法とい

表1・CNT配向膜に関する従来技術比較

液晶性	手法	実験条件	膜特性
有	強酸・アルカリ金属による処理	難あり: 過激すぎ	高配向・高密度・厚膜可
	従来型リオトロピック液晶(DNA等)	水系でマイルド	難あり: 薄い。配向度低。
無	機械的手法(LB法、Mayer Rod法等)	難あり: 装置煩雑	難あり: 薄い

課題: 温和な条件で高配向・高密度に製膜する技術の確立

アプローチ	方法	分散メカニズム	特徴
物理的	有機電解質低分子 (本方式)	グラファイト-芳香環の π-π 相互作用	少量添加で優れた分散性付与。基材を傷めず外部刺激で除去可能。分散対象が広範囲。
	界面活性剤 (両親媒性化合物等)	ミセル形成による可溶化	大過剰に添加が必要。分散対象の大きさに依存。
	高分子	巻き付く	効果はあるが、除去困難。
化学的	化学修飾	共有結合形成	分散対象の表面構造を破壊。物性に影響。

ことができれば、製薬や生命工学に重要な実験情報を与えることが期待される分光技術に必要な素子の作製も可能になるかもしれません。液晶相の新規な発現方法とい

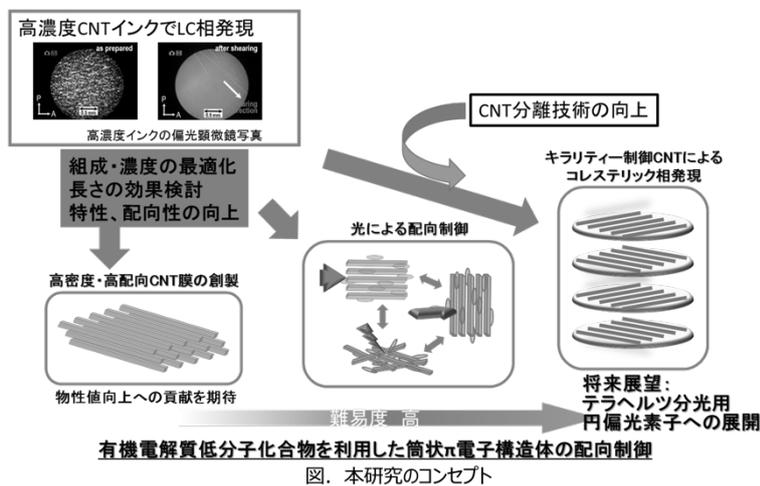
う学術的な意義のみならず、CNT の社会実装に向けた取り組みでもあります。

3. 研究の方法

本研究では、液晶性の発現パラメータを精査するとともに、CNT を高密度・高配向させる技術を確認するために、主に2つの観点から検討を計画しました。

A. 液晶相発現に寄与する諸因子の検討(分散剤の分子構造、分散液の組成、CNT の長さの効果等)：液晶相の配向度や密度の向上を目指し、種々パラメータの影響を検討する。バルクを偏光顕微鏡観察する他、剪断応力(シェアリング)等により基板上に力学的に配向させた試料について、分光学的な異方性評価、表面モルフォロジー観察等を行う。

B. 剪断応力による液晶の配向操作は容易だが、均質性に欠けるため、ブレード他の手法を検討する。均質で薄く、ロット差の出ない手法の確立を目指す。



(1) 新規分散剤の合成：分散剤の基本骨格は、複数の芳香環からなるコアの両末端に、4級アンモニウム基をパラ位に有するベンズアミドが置換されたものとなります。アンモニウム基は直鎖ヘキシル基と2つのメチル基がメチレン鎖を介してベンズアミドに置換されています。本検討では、コアの部分を変えた4種類の化合物を設計合成し、その構造の効果を検討しました。設計した化合物は、コアの部分でテトラメチルピフェニル、ジベンズアミド、ジメトキシピフェニル、ジメチルピフェニル。脱水縮合反応を用いてクロロメチルベンズアミドを各コアの両末端に置換し、ジメチルアルキルアミンとハロゲン化アルキルの反応により4級アミンを置換しました。

(2) CNT分散能の評価ならびに高濃度分散液の調整と物性評価：(1)で得られた化合物4種類と、これまでに合成した、アゾベンゼンをコアにもつ分散剤の合計5種類を用いて、CNT分散液を調整しました。まず、新規に合成した4種類の化合物については、HiPCO法を用いて合成されたCNTを用いて、分散能の評価を行いました。評価には、vis-NIR吸収スペクトル装置を用いました。分散能の評価後、CNTにe-DIPS法で合成されたものを用いて高濃度分散液の調整を行いました。バス型超音波装置とホーン型超音波装置を用いて、重量濃度7%の分散液を調整しました。分散液の液晶性評価は、偏光顕微鏡を用いて行いました。

(3) 配向膜の作成：ブレード法をアレンジした手法(Nature Communications7:11402 doi:10.1038/ncomms11402 参照)やディップ法を最適化するなど、均質で薄い配向膜を得る条件を探索しました。

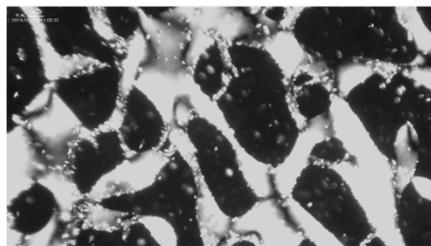
(4) 配向膜の評価：偏光UV-vis-NIR測定を行い、任意の吸収帯の面内角依存性を評価しました。また、AFM観察を行い、表面モルフォロジーの評価を行いました。

4. 研究成果

(1) 新規分散剤の合成：いずれの化合物も、これまでのスキームに準じた手法で、50%以上の収率で合成することができました。ジメトキシピフェニルを骨格にもつ化合物のみ、中間体の融点が低いためか、析出ならびに回収精製操作において、冷却操作が別途必要になりました。



(2) CNT分散能の評価ならびに高濃度分散液の調整と物性評価：新規に合成した4種類の化合物は、いずれもCNTを分散する性質があることがわかりました。しかし、その分散能には差があり、ジメトキシピフェニルを主骨格とする化合物が最も分散性が良いことがわかりました。そこで、ジメトキシピフェニル主骨格分散剤と、以前合成したアゾベンゼン主骨格分散剤を用いて、高濃度分散剤を作製したところ、右のように、偏光顕微鏡観察により、液晶性が発現していることがわかりました。



(3) 配向膜の作成：ブレード法をアレンジした治具を作製し、成膜を試みましたが、液体の粘度が高いために均質な薄膜を得ることができませんでした。しかし、この取り組みの際に、膜の形成に基材表面の表面エネルギーが作用することがわかってきました。そこで、親水処理、疎水処理した基材を用意し、ディップ

法により成膜すると、分散液の表面エネルギーとの兼ね合いで、膜厚には差が生じますが、いずれも均質な薄膜を形成できることがわかりました。また、引き上げ速度によっても膜厚を制御可能であることがわかってきました。

(4) 配向膜の評価：ディップ法により作製した薄膜において、CNT の面内配向性を分光学的に評価したところ、基材の処理によって、CNT は引き上げ方向と垂直、もしくは並行に制御可能なことがわかりました。これは、分散液の基材への親和性と、基材、分散液面、空気の3つの相の接点における分散液内の流動配向等によって引き起こされることが、示唆されました。基材に、親水領域/疎水領域をあらかじめパターンニングすることは、既存の手法で可能なため、今回見出した原理（基材の表面エネルギーによりCNTの配向を90度制御できる）を用いて、任意に部分的配向させたCNT膜を形成可能なことが期待できます。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------