

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：32661

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05220

研究課題名(和文) 局所空間に形成した温度応答性高分子凝集体によるカーボンナノチューブの抽出挙動観察

研究課題名(英文) Sorting mechanism investigation for chirality-selective separation of single-walled carbon nanotubes via spatial-restricted phase-transition of thermoresponsive polymer

研究代表者

桑原 彰太 (KUWAHARA, Shota)

東邦大学・理学部・准教授

研究者番号：10612658

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)：体温以上に温めることで相転移を引き起こす温度応答性高分子を用いた単層カーボンナノチューブの分離技術の機構解明に向けて、近赤外光照射による加熱を利用して温度応答性高分子を10マイクロンサイズの空間で相転移させ、光学顕微鏡でその様子を観察した。近赤外光照射後すぐに球状の温度応答性高分子の固相が観察され、固相の範囲が広がる様子が観察された。固相のサイズの経時変化を追跡することで、単層カーボンナノチューブの分離に影響を与える物質が、温度応答性高分子の固相形成に影響を与えることで、直径の小さい単層カーボンナノチューブが選択的に分離されることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

温度応答性高分子の固相の体積を光学顕微鏡により直接観察することで、水溶液中に存在するナノ物質やナトリウム塩が温度応答性高分子の相転移にどのような影響を与えるのが解明することができ、水溶性高分子の水和構造に関する重要な知見が得られた。また、単層カーボンナノチューブの分離を左右する重要な因子と、分離される単層カーボンナノチューブの構造特異性との関連を見出すことに成功し、構造により電気的特性が大きく変化するカーボンナノチューブの特徴を利用したデバイス応用に向けて、最適な物性を持つ単層カーボンナノチューブを大量かつ安定に供給できる信頼のあるカーボンナノチューブ技術へと進展させられる。

研究成果の概要(英文)：We investigated the sorting mechanism of single-walled carbon nanotubes via the phase-transition of a thermoresponsive polymer by observing formation and expansion of the solid-phase of a thermoresponsive polymer via near-infrared light-induced heating. The phase transition of a thermoresponsive polymer induced just after focusing the infrared laser illumination on a metal narrow line, and expanded the size of the solid phase until around 2 minutes. The temporal change of the size of the solid phase correlates with the chirality-selective sorting of single-walled carbon nanotubes, which is affected by the constituents in an aqueous solution of a thermoresponsive polymer, such as carbon nanotubes, surfactant molecules, and sodium salts.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：カーボンナノチューブ 温度応答性高分子 分離 顕微鏡観察 局所加熱 顕微分光

1. 研究開始当初の背景

ナノ炭素材料の一つである単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は、グラフェンシート of 巻き方によって金属にも半導体にもなり、導電性基板や薄膜トランジスタへの応用が報告されている。しかし、生成段階では様々な構造を持つナノ物質の混合物として得られ、構造制御は非常に難しい。よって、分離・精製技術により単一構造の SWCNT を得る努力が続けられている。近年、SWCNT の構造分離に関する研究が進展し、超遠心分離やカラムクロマトグラフィー、二相抽出などの各種分離方法を用いて金属型と半導体型の SWCNT を分離することが可能となった。また、分離条件を制御することにより、特定の巻き方 (螺旋度) を持った SWCNT を選択的に分離することも可能となっている。これら分離手法では、SWCNT を界面活性剤により被覆し、水溶液中に分散した溶液を使用する。界面活性剤の SWCNT への被覆状態が、SWCNT の構造や電気的特性に依存し、表面電荷の違いや疎水性の差異が現れ、分離されると考えられている。

我々の研究グループでは、一液にすべての材料を混合することで分離工程をシンプルにした SWCNT の新規分離手法として、温度応答性高分子を用いた SWCNT の分離手法を開発した (Shimura, Sugai, Kuwahara, *Chem. Comm.* 2018)。下限臨界溶解温度 (LCST) よりも高い温度に加熱すると、温度応答性高分子の水素結合様式が変化し、水溶液中の温度応答性高分子が凝集する。凝集した温度応答性高分子の内部には疎水空間が生まれ、周囲の水溶液と隔離される。よって、疎水性の SWCNT ミセルは温度応答性高分子内に取り込まれ、親水性の SWCNT ミセルは液相へと抽出されると考えられる。我々はこの分離手法により、半導体型の SWCNT のみを選択的に液相へと抽出することに成功した (図 1)。さらに、SWCNT の酸化状態や温度応答性高分子の濃度を制御することにより、(6,5) の指数で表される螺旋度を持った SWCNT を高純度で液相に抽出することに成功した。しかし得られた結果から、温度応答性高分子を用いた SWCNT の分離は、SWCNT を被覆する界面活性剤分子と温度応答性高分子との相互作用により引き起こされると考えられ、研究開始時に予想していた、SWCNT ミセルの疎水性の違いによる分離とは異なる分離メカニズムが存在することが示唆された。

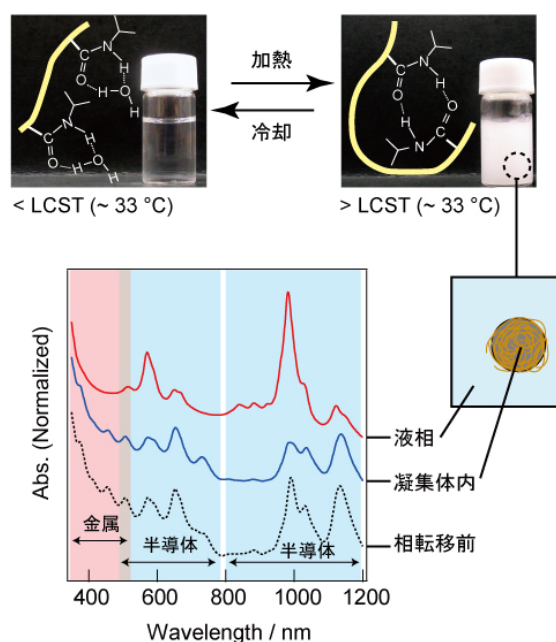


図 1. 温度応答性高分子の相転移の様子と SWCNT の分離前後の吸収スペクトル

2. 研究の目的

我々が近年開発した温度応答性高分子を用いた SWCNT の分離手法により、簡便に半導体型の SWCNT を分離することが可能となったが、その分離メカニズムは明らかでない。本研究では、局所領域において温度応答性高分子の相転移を誘起することにより、温度応答性高分子の凝集体と液相、及びその固液界面の分光イメージングを行い、相転移に伴う SWCNT と界面活性剤の物質移動に伴う凝集体内外の分光特性の変化を捉えることで、本研究手法の分離メカニズムを明らかにしていく。

3. 研究の方法

既報の実験手法 (Inoue, *et al.*, *Chemistry An Asian Journal* 2013) を応用し、倒立顕微鏡下で温度応答性高分子の相転移を誘起し、温度応答性高分子の凝集体と水溶液の界面形成、両相間の物質移動の観察を可能とするシステムを構築した。具体的には、金属細線をプリントしたスライドガラス上に、温度応答性高分子である poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) を混

合したSWCNT分散溶液を滴下し試料とする。外部から近赤外光 ($\lambda = 830 \text{ nm}$) のレーザー光源を導入し、試料の金属細線部分に集光することで局所領域を加熱する (図2)。加熱され温度が上昇した領域でのみ温度応答性高分子が相転移し、凝集する。よって、同一視野に温度応答性高分子の凝集部と水溶液の液相部が観察され、形成された界面の様子も観察することができる。温度応答性高分子によるSWCNTの分離では、凝集した高分子中に捕捉されるSWCNTと、液相へと移動するSWCNTに分かれ、特定の構造を持ったSWCNTのみが液相へと移動することにより選択的な分離が行える。上記の観察手法により、温度応答性高分子の相転移範囲と最終的な固相のサイズのSWCNT試料依存性を明らかにした。

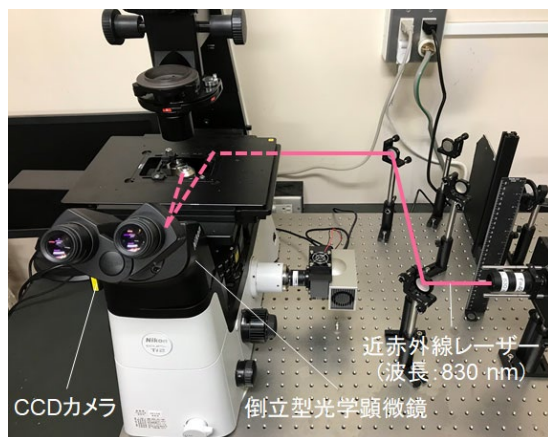


図2. 研究に用いた近赤外光レーザーを導入した倒立型光学顕微鏡

さらに、倒立顕微鏡の外部ポートに近赤外カメラを接続し、対物レンズの焦点面における試料の近赤外光情報を集めた。局所加熱開始と同時に分光スペクトル情報を取得し始め、温度応答性高分子の凝集体周辺の近赤外画像を捉えた。

4. 研究成果

(1) 局所加熱による温度応答性高分子の相変化の誘起

近赤外光を金属細線に集光させ、局所空間を加熱することで温度応答性高分子の温度相転移を誘起した。試料中のSWCNTが照射された光を吸収しないよう、SWCNTの吸収帯から外れた波長830 nmの近赤外光を用い、バンドパスフィルターを通して倒立顕微鏡へと導入した。視野中央で集光させるよう光学系のセットアップを行った後、金属細線がプリントされたガラス基板の上に温度応答性高分子を滴下した試料を用いて温度相転移の様子を観察した (図3)。

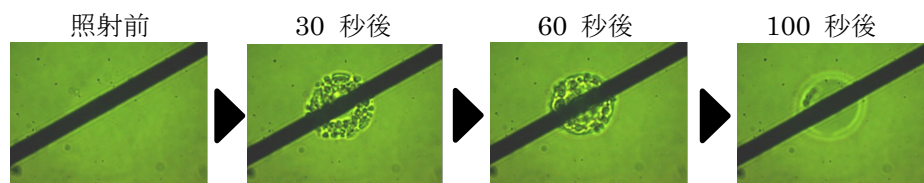


図3. 近赤外光レーザー照射によるPNIPAMの相転移の様子 (クロム細線の幅: $2 \mu\text{m}$)

2 wt%に調製したPNIPAM水溶液を用い、近赤外光レーザーを集光させたところ、既報のようにPNIPAMの温度相転移の様子を確認することができた。温度相転移を誘起してから1分くらいまではPNIPAMのグロビュールが集合したような球状の相が集まった像が見られたが、100秒経過すると均質なPNIPAMの固相が形成されたことを確認した。また、温度相転移の範囲は、近赤外光レーザーの集光位置から等方的に広がることも確認した。以上のことから、本研究の目的である局所領域における温度応答性高分子の相転移の誘起と、温度応答性高分子の凝集体と液相のダイナミクス観察を行うための実験系を構築することができた。

(2) 温度応答性高分子を用いたSWCNTの分離における添加塩の効果

PNIPAMへの水分子の水和は、PNIPAMの温度相転移において重要な因子であり、水和の安定性は溶液に添加される塩の種類に影響を受けると考えられる。局所空間におけるPNIPAMの相転移観察の実験前に、バルクの溶液を用いて分離前の試料に添加した塩がSWCNTの分離に与える影響を明らかにした。

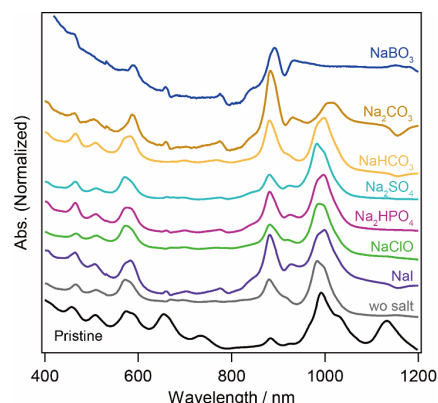


図4. 異なるナトリウム塩を添加したSWCNT分散溶液を用いた、分離後の液相の吸収スペクトル測定結果

添加する塩としてナトリウム塩を対象とし、アニオン種の違いが液相へ分離される SWCNT の構造に与える影響を調べた。ホウ酸塩を添加する塩として用いることで(6, 4)の指数で表される螺旋度を持つ SWCNT を選択的に分離できることを発見した (図 4)。アニオン種依存性を詳しく調べてみると、ホフマイスター系列に従って小さい直径の SWCNT が分離されることが明らかとなった。このことから、ナトリウム塩の存在により PNIPAM の水和構造が変化し、PNIPAM の globular 状態のパッキング密度が変わることで SWCNT の直径選択性に影響を及ぼすと考えられる。

(3) 温度応答性高分子の局所加熱による温度相転移誘起とナトリウム塩依存性

PNIPAM の温度相転移が、溶液中に存在する SWCNT や添加剤によってどのような影響を受けるのか明らかにするため、(1)で確立した近赤外光照射による局所領域の温度相転移の光学顕微鏡観察手法を応用した。

図 5 に SWCNT 分散溶液を混合した 2 wt% PNIPAM 水溶液の温度相転移の観察結果を示す。ナトリウム塩の添加により (図 5 (b))、PNIPAM の相転移後の固相の直径が小さくなることが確認された。

さらに詳細にナトリウム塩の影響を探るため、光学顕微鏡で観察された固相領域の直径に関して経時変化を測定し、異なるアニオン種を持つナトリウム塩を添加した。得られた結果を図 6 に示す。近赤外光照射による局所加熱開始時から 2 分経過までの固相領域の変化を見てみると、塩を添加しないときに比べて、ナトリウム塩を添加することで固相領域の直径が小さくなる傾向になることが分かる。また、最終的な固相領域の直径が小さく観察された NaBO_3 、 NaClO 、 Na_2HPO_4 の場合、1 分経過時に固相領域の直径に変化がなくなり、固相範囲の成長が止まることが分かった。この 3 種類のナトリウム塩のうち、 NaBO_3 や NaClO を添加すると、直径の小さい SWCNT が選択的に液相に分離されることが分かっている。観察された光学顕微鏡像から相転移後の固相に存在する PNIPAM が密に凝縮されることで、PNIPAM に取り込まれず液相へと逃れる SWCNT の直径が絞られることで、直径選択的な分離が可能であったと推察される。

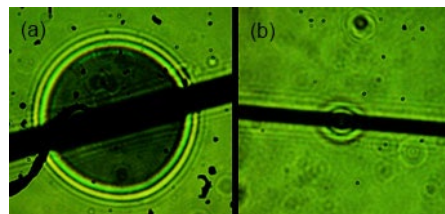


図 5. (a)ナトリウム塩を添加しない場合と(b) NaBO_3 を添加した場合の温度相転移の様子。

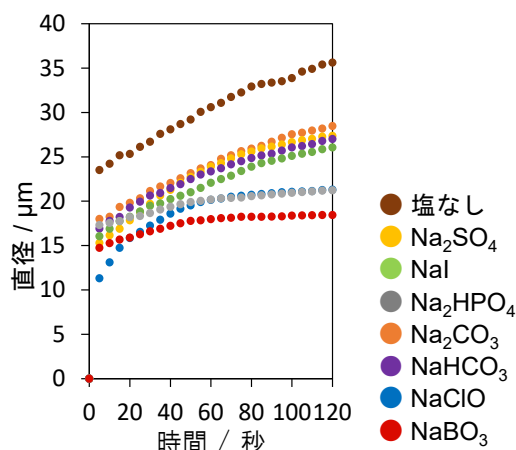


図 6. PNIPAM の温度相転移の固相領域に関するサイズの経時変化とナトリウム塩依存性

(4) 近赤外カメラを用いた温度応答性高分子の局所加熱による相転移の観察

局所加熱による PNIPAM の相転移を引き起こす際に熱がどのように拡散しているか、その温度分布を知るために近赤外カメラを用いた観察を行った。図 7 の (a) に 5 wt% に調製した PNIPAM 水溶液を、(b) に 2 wt% コール酸ナトリウム水溶液中に分散した SWCNT の溶液と PNIPAM を混合した溶液の、それぞれの局所加熱後の固相周辺を観察した結果を示す。相転移により固相が形成された領域に白色のスポットのように近赤外光が検出された。今回実験に用いた光学系では、バンドパスフィルタを入射する近赤外光の出射口に、近赤外カメラの撮像部前面にロングパスフィルタを導入することで、近赤外光源の光がカメラに入ることを防いでいる。よって、観察された近赤外光によるイメージング結果は、局所加熱と熱拡散により生じた温度分布を示していると考えられる。特に SWCNT 分散溶液を混合した系では、近赤外光の集光位置から等方的に温度分布が広がっていると考えられ、PNIPAM の相転移と続いて誘起される固相領域の成長と均質化が早い段階で終了する

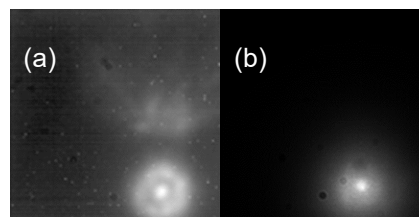


図 7. (a) 5 wt% PNIPAM と (b) SWCNT 分散液を添加した PNIPAM の近赤外線カメラ画像

図 6 に示した経時変化の様子と対応することと一致した。

最終目標として、SWCNT の近赤外領域の蛍光をイメージングし、局所加熱により誘起された PNIPAM の相転移における SWCNT の流動ダイナミクス観察を通して、本研究手法による SWCNT の分離機構を解明することを目的としていた。しかし、近赤外カメラの量子効率と SWCNT の発光強度、SWCNT の蛍光を励起する光源の照度不足などが重なり、うまくイメージングとして抽出することができなかった。しかし、本研究を進めた結果、吸収スペクトル測定やラマン散乱スペクトル測定など検出光を検出器に導入する光学系を確立できたため、観察視野を走査するなどの操作と組み合わせることで、SWCNT に注目した PNIPAM の相転移によって引き起こされるダイナミクス観察を実現する予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Eriko Shimura, Tomomi Tanaka, Yuki Kuwahara, Takeshi Saito, Toshiki Sugai and Shota Kuwahara	4. 巻 10
2. 論文標題 Role of constituents for the chirality isolation of single-walled carbon nanotubes by the reversible phase transition of a thermoresponsive polymer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 24570
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0RA04357E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Shota Kuwahara, Eriko Shimura, Toshiki Sugai
2. 発表標題 One-pot extraction of semiconducting single-walled carbon nanotubes with a thermoresponsive polymer
3. 学会等名 20th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 志村英里子, 菅井俊樹, 栗原彰太
2. 発表標題 温度応答性ポリマーを用いた単層カーボンナノチューブの単一カイラリティ分離法
3. 学会等名 第57回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 志村英里子, 田中朋美, 栗原有紀, 斎藤毅, 菅井俊樹, 栗原彰太
2. 発表標題 Chirality isolation of single-walled carbon nanotubes by the phase transition of a thermoresponsive polymer
3. 学会等名 第61回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中朋美, 兼原彰太
2. 発表標題 半導体型単層カーボンナノチューブに由来する新規構造の形成および物性評価
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>プレスリリース 発行No. 1085 令和2年7月13日 https://www.toho-u.ac.jp/press/2020_index/20200713-1085.html</p> <p>令和3年度「ひらめき ときめきサイエンス～ようこそ大学の研究室へ～KAKENHI」 プログラムを本研究内容を元を実施 プログラム名「お湯と高分子を使ってナノメートルサイズの物質を分けてみよう」（課題番号：21HT0075）</p>

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
---------	---------