

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04682

研究課題名（和文）アンカー型機能性分散剤によるカーボンナノチューブの分散，配向制御

研究課題名（英文）Dispersion and orientation control of carbon nanotubes by anchor-type functional dispersants

研究代表者

川本 益揮（Kawamoto, Masuki）

国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・専任研究員

研究者番号：70391927

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：特定の直径のカーボンナノチューブを自発的に分散する，アンカー型分散剤の合成に成功した。分子動力学シミュレーションによる検討から，アンカー型分散剤はナノチューブの直径とキラリティを認識し，分散に寄与することがわかった。白金ナノ粒子と炭素ナノ材料を複合化し水中分散する機能性分散剤を開発した。この水中分散液の塗布により得られた白金ナノ粒子/炭素ナノ材料複合膜は，水電解水素発生電極触媒として機能することがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

様々な直径のカーボンナノチューブの混合物から，特定サイズの半導体性ナノチューブを選別，分散する手法を開発した。選別した半導体性カーボンナノチューブを用いた電子デバイスへの展開が期待できる。白金ナノ粒子と炭素ナノ材料を複合化した水電解水素発生電極触媒の開発に成功した。水から水素を発生する触媒の開発は，クリーンエネルギーである水素の利用を促進し，カーボンニュートラルの実現に貢献する社会的意義の高い成果である。

研究成果の概要（英文）：A synthesized anchor-type dispersant spontaneously dispersed carbon nanotubes of specific diameters. Molecular dynamics simulations revealed that the anchor-type dispersant recognized diameter and chirality of carbon nanotubes and contributed to their dispersion behavior.

A functional dispersant was developed to disperse platinum nanoparticle/carbon nanomaterial composite in water. The aqueous dispersions formed solution-processed platinum nanoparticle/carbon nanomaterial composite films and acted as hydrogen-producing electrocatalysts by water electrolysis.

研究分野：有機機能材料

キーワード：カーボンナノチューブ 非共有結合機能化 分散 複合化 水素 エネルギー変換

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C-19、F-19-1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ (CNT) は、高い導電性と優れた柔軟性を兼ね備えた一次元ナノカーボンである。これまでにトランジスタ、熱電変換素子、キャパシタ、燃料電池などのエネルギー変換材料や、ポリマーとの複合化による高強度繊維やシートなどの構造材料が注目されている。しかし、CNT は溶解性が低く、凝集体を形成するため、固体のままでは成膜することができない。そのため CNT の成膜には、界面活性剤などの分散剤を用いて有機溶媒や水に分散した後、分散液の塗布による成膜プロセスが多用されている。

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) の一次元構造は、グラフェンシートが円筒状に巻かれることによって生じ、SWCNT の電子的な特性は、巻き角 (カイラル指数  $(n, m)$ ) に依存する。カイラル指数に伴う構造の違いは、金属性あるいは半導体性 SWCNT となるが、通常の合成法ではこれらの混合物として得られる。CNT を用いたエレクトロニクス応用には、金属性、半導体性 SWCNT の分離操作が重要であるものの、簡便かつ効果的な分離方法は限定的である。

### 2. 研究の目的

SWCNT のカイラル指数を認識し、特定の半導体性 SWCNT を分散するアンカー型分散剤を開発する。アンカー型分散剤の分子構造と SWCNT の直径選択性との相関関係、分散剤の構造がナノチューブの分散安定性に及ぼす影響を明らかにする。

白金ナノ粒子 (PtNP) を担持可能な SWCNT 分散剤を開発し、PtNP/SWCNT 複合体からなるエネルギー変換材料への応用を検討する。具体的には、分散剤によって水中分散した SWCNT へ PtNP を非共有結合官能基化によって複合化し、ウェットプロセスによって成膜した複合体膜の水電解水素発生触媒特性を評価する。

### 3. 研究の方法

パイ共役構造を有するアンカー型分散剤による SWCNT の分散能を紫外可視吸収スペクトル、ラマンスペクトルより評価した。また、SWCNT の分散に伴うナノチューブの選別挙動を、フォトルミネッセンス励起スペクトルより同定した。アンカー型分散剤の分子構造がナノチューブの直径選択性と分散安定性に及ぼす影響を分子動力学シミュレーションより考察した。

PtNP を担持可能な分散剤を合成し、水中で PtNP/SWCNT 複合体を作製した。複合体の水中分散液をインクとし、プロトン交換膜であるナフィオン上にスプレーコーターを用いて複合体を成膜した。複合体膜の裏面に酸化イリジウムをスプレーコートしたものをプロトン透過膜 (PEM) 水電解槽に組み込み、水電解による水素発生触媒としての性能を評価した。

### 4. 研究成果

2 つのペリレンジイミドをジメチルフェニル基で連結したアンカー型分散剤を合成した (図 1a)。この分散剤は、SWCNT とのパイ-パイ相互作用に伴う非共有結合官能基化を生じ、テトラヒドロフラン (THF) 中で SWCNT を分散した (図 1b)。使用した SWCNT は 12 のカイラル指数を有する混合物であるが、アンカー型分散剤で分散処理を行ったところ、分散液には直径がおよそ 0.9 nm の (9, 4)、(7, 6) の半導体性 SWCNT を 90 % 含有することがわかった (図 1c)。この SWCNT の選択的な分離は、アンカー型分散剤がナノチューブの直径を認識し分散に寄与することが明らかとなった (図 1d)。分子動力学シミュレーションの結果より、分散剤の構造

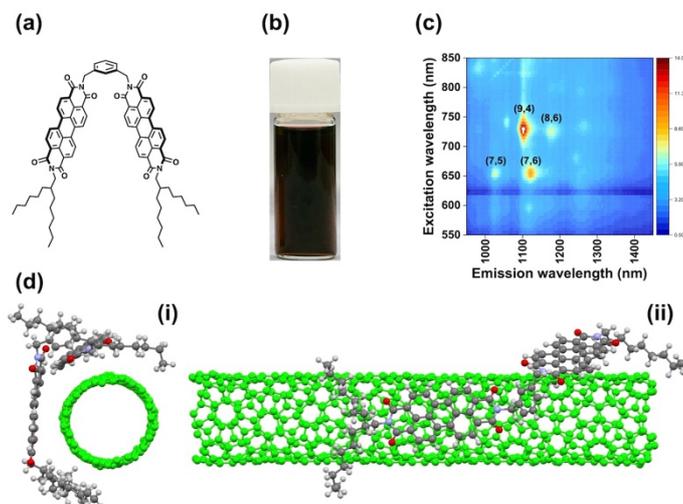


図1 (a) アンカー型分散剤の化学構造, (b) 分散剤による SWCNT の THF 中における分散挙動, (c) 分散剤で選別した SWCNT のフォトルミネッセンス励起スペクトルマップ, (d) アンカー型分散剤/(9, 4) SWCNT の代表的なコンフォメーション (i) 側面図, (ii) 正面図

がナノチューブの分散安定性に影響を及ぼすことがわかった。アンカー型分散剤と異なるキラリティの SWCNT との結合自由エネルギー ( $\Delta G$ ) を比較した。分散に寄与する (9,4) SWCNT (直径: 0.92 nm) の  $\Delta G$  値は  $171 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり, 分散への寄与が小さい (8,6) SWCNT (直径: 0.97 nm) の  $\Delta G$  値は  $84 \text{ kJ mol}^{-1}$  であった。大きな  $\Delta G$  の差は, アンカー型分散剤が特定のカイラル指数に対して鋭敏な認識を示し, 結果として SWCNT の選択的な分離を誘起したと考えることができる。

側鎖にチオール (SH) 基を導入した高分子分散剤を合成し, PtNP と SWCNT を水中で複合化する手法を開発した (図 2a)。PtNP は, ナノチューブの表面に非共有結合機能化によって吸着した高分子分散剤の SH 基と白金 (Pt)-硫黄結合で化学的に担持し, 平均粒径は 3.2 nm であった (図 2b)。また, PtNP が担持した SWCNT はバンドルを形成し, バンドルの平均直径は 22 nm であった。ナフィオンへ成膜した PtNP/SWCNT 複合体を陰極, 酸化イリジウムを陽極に用いた, PEM 水電解槽 (電極面積:  $5 \text{ cm}^2$ ) を作製した。25 °C で駆動した PEM 水電解槽から発生した水素 ( $\text{H}_2$ ) と酸素 ( $\text{O}_2$ ) の量はそれぞれ  $15.5 \text{ mmol h}^{-1}$ ,  $7.85 \text{ mmol h}^{-1}$  となり,  $\text{H}_2$  と  $\text{O}_2$  の化学量論比はおよそ 2:1 (mol/mol) であった (図 2c)。さらに, 複合体の PtNP 担持量 ( $15 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ) に対する電流値である質量活性を算出し, 水素発生触媒としての特性を評価した。その結果, PtNP/SWCNT 複合体の質量活性は  $27,200 \text{ A g}_{\text{Pt}}^{-1}$  であり, この複合体はこれまでに報告されている Pt 系水素発生電極触媒に比べて, 1/100 の Pt 担持量にも関わらず, 高効率な水素発生能を示す電極触媒であることが明らかとなった (図 2d)。

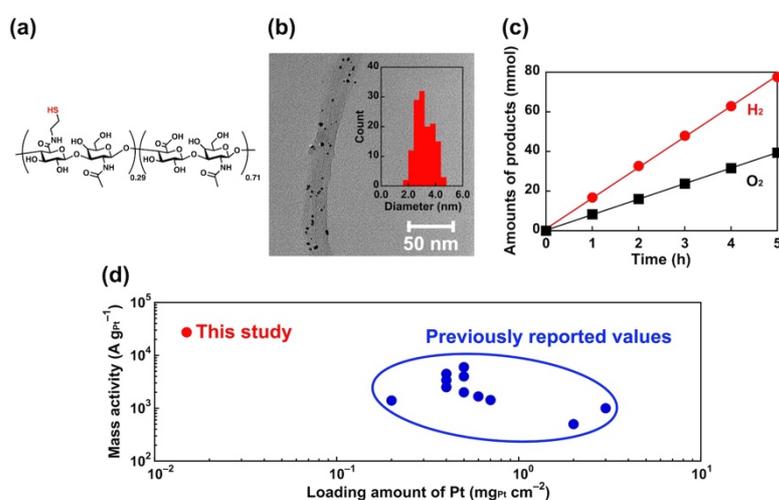


図 2 (a) SH 基を有する高分子分散剤の化学構造, (b) PtNP/SWCNT 複合体の高分解能透過型電子顕微鏡像。挿入図は PtNP の粒径分布を示す, (c) PtNP/SWCNT 複合体を陰極に用いた PEM 水電解槽の  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  発生挙動, (d) PtNP/SWCNT 複合体の Pt 担持量と質量活性を以前報告された Pt 系電極触媒と比較したものの。

材料探索の過程で, 新しい機能性材料の開発に成功した。具体的には, SWCNT を水中で分散する PtNP の開発と塗布型水電解水素発生電極触媒への応用, 光脱離基を有するポリチオフェン分散剤の合成と, 光脱離によって電気伝導度が向上するポリチオフェン分散剤/SWCNT 複合膜の作製, 側鎖に芳香族, カチオン部位を有する二官能性ポリマー分散剤によるグラファイトからグラフェンへの水中剥離と, 剥離したグラフェンをナノファイラーを含む高強度ナノコンポジットヒドロゲルの作製, 等である。また, アンモニアを化学的に貯蔵する有機無機ハイブリッドペロブスカイト化合物を発見し, 水素エネルギーキャリアの新しい貯蔵方法を見いだした。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 8件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 3件）

|  |                        |
|--|------------------------|
| 1. 著者名<br>川本益揮、伊藤嘉浩                    | 4. 巻<br>78             |
| 2. 論文標題<br>白金/炭素ナノマテリアル複合体による水素発生触媒の開発 | 5. 発行年<br>2024年        |
| 3. 雑誌名<br>自動車技術                        | 6. 最初と最後の頁<br>96 ~ 101 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>なし         | 査読の有無<br>無             |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著<br>-              |

|  |                       |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名<br>川本益揮、伊藤嘉浩                    | 4. 巻<br>44            |
| 2. 論文標題<br>ペロブスカイト化合物を用いたアンモニア貯蔵       | 5. 発行年<br>2024年       |
| 3. 雑誌名<br>機能材料                         | 6. 最初と最後の頁<br>45 ~ 52 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>なし         | 査読の有無<br>無            |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著<br>-             |

|  |                         |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Kawamoto Masuki、Ito Yoshihiro  | 4. 巻<br>-               |
| 2. 論文標題<br>Noncovalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Polymer Dispersants for Energy Materials | 5. 発行年<br>2023年         |
| 3. 雑誌名<br>Sustainable Green Chemistry in Polymer Research. Volume 2. Sustainable Polymers and Applications               | 6. 最初と最後の頁<br>265 ~ 275 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/bk-2023-1451.ch013   | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-               |

|   |                             |
|---|-----------------------------|
| 1. 著者名<br>Metaweia Osama R. M., Nara Miyuki, Murakami Takeharu, Okabe Hirotaka, Matsuda Naoki, Wada Satoshi, Fujii Katsushi, Ito Yoshihiro, Kawamoto Masuki | 4. 巻<br>6                   |
| 2. 論文標題<br>Aqueous Suspensions of Carbon Nanomaterials with Platinum Nanoparticles for Solution-Processed Hydrogen-Producing Electrocatalysts               | 5. 発行年<br>2023年             |
| 3. 雑誌名<br>ACS Applied Nano Materials  | 6. 最初と最後の頁<br>15521 ~ 15529 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acsnm.3c02190   | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-                   |

|   |                         |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Metaweia Osama R. M., Nara Miyuki, Murakami Takeharu, Wada Satoshi, Fujii Katsushi, Ito Yoshihiro, Kawamoto Masuki                        | 4. 巻<br>10              |
| 2. 論文標題<br>Highly Efficient Electrocatalytic Hydrogen Production over Carbon Nanotubes Loaded with Platinum Nanoparticles Using Solution Processing | 5. 発行年<br>2023年         |
| 3. 雑誌名<br>Advanced Materials Interfaces   | 6. 最初と最後の頁<br>202300094 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1002/admi.202300094  | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>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<br>-               |

|  |                           |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名<br>El-Refaey Ahmed, Kozawa Daichi, Kameda Tomoshi, Kato Yuichiro K., Ito Yoshihiro, Kawamoto Masuki             | 4. 巻<br>6                 |
| 2. 論文標題<br>Diameter-Selective Sorting of Single-Walled Carbon Nanotubes Using -Molecular Tweezers for Energy Materials | 5. 発行年<br>2023年           |
| 3. 雑誌名<br>ACS Applied Nano Materials   | 6. 最初と最後の頁<br>1919 ~ 1926 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acsnm.2c04877  | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-                 |

|   |                             |
|---|-----------------------------|
| 1. 著者名<br>Muralidhar Jyorthana Rajappa, Salikolimi Krishnachary, Adachi Kiyohiro, Hashizume Daisuke, Kodama Koichi, Hirose Takuji, Ito Yoshihiro, Kawamoto Masuki | 4. 巻<br>145                 |
| 2. 論文標題<br>Chemical Storage of Ammonia through Dynamic Structural Transformation of a Hybrid Perovskite Compound  | 5. 発行年<br>2023年             |
| 3. 雑誌名<br>Journal of the American Chemical Society  | 6. 最初と最後の頁<br>16973 ~ 16977 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/jacs.3c04181  | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-                   |

|  |                           |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名<br>El-Refaey Ahmed, Ito Yoshihiro, Kawamoto Masuki  | 4. 巻<br>12                |
| 2. 論文標題<br>Nanocomposite Hydrogels Containing Few-Layer Graphene Sheets Prepared through Noncovalent Exfoliation Show Improved Mechanical Properties | 5. 発行年<br>2022年           |
| 3. 雑誌名<br>Nanomaterials  | 6. 最初と最後の頁<br>3129 ~ 3129 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.3390/nano12183129   | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>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<br>-                 |

|   |                       |
|---|-----------------------|
| 1. 著者名<br>Muralidhar Jyorthana Rajappa, Kodama Koichi, Hirose Takuji, Ito Yoshihiro, Kawamoto Masuki                      | 4. 巻<br>12            |
| 2. 論文標題<br>Noncovalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with a Photocleavable Polythiophene Derivative | 5. 発行年<br>2022年       |
| 3. 雑誌名<br>Nanomaterials   | 6. 最初と最後の頁<br>52 ~ 52 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.3390/nano12010052  | 査読の有無<br>有            |
| オープンアクセス<br>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<br>-             |

|  |                         |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Muralidhar Jyorthana Rajappa, Kodama Koichi, Hirose Takuji, Ito Yoshihiro, Kawamoto Masuki | 4. 巻<br>54              |
| 2. 論文標題<br>Photocleavage Behavior of a Polythiophene Derivative Containing a Coumarin Unit           | 5. 発行年<br>2022年         |
| 3. 雑誌名<br>Polymer Journal  | 6. 最初と最後の頁<br>191 ~ 198 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1038/s41428-021-00574-z   | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-               |

[学会発表] 計6件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Masuki Kawamoto, Jyorthana Rajappa Muralidhar, Krishnachary Salikolimi, Kiyohiro Adachi, Daisuke Hashizume, Koichi Kodama, Takuji Hirose, Yoshihiro Ito |
| 2. 発表標題<br>Chemical Storage of Ammonia by Hybrid Organic-Inorganic Perovskites   |
| 3. 学会等名<br>CEMS International Symposium on Supramolecular Chemistry and Functional Materials 2024 (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2024年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Osama R.M. Metawea, Miyuki Nara, Takeharu Murakami, Satoshi Wada, Katsushi Fujii, Yoshihiro Ito, and Masuki Kawamoto                    |
| 2. 発表標題<br>Platinum Nanoparticle/Carbon Nanotube Composite Film Using a Thiol-Functionalized Polymer for Hydrogen Production by Water Electrolysis |
| 3. 学会等名<br>第71回高分子年次大会   |
| 4. 発表年<br>2022年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Osama R.M. Metawea, Miyuki Nara, Takeharu Murakami, Hirotaka Okabe, Naoki Matsuda, Satoshi Wada, Katsushi Fujii, Yoshihiro Ito, and Masuki Kawamoto          |
| 2. 発表標題<br>Noncovalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Aqueous-Dispersed Platinum Nanoparticles for Hydrogen Production by Water Electrolysis |
| 3. 学会等名<br>第32回日本MRS年次大会  |
| 4. 発表年<br>2022年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Masuki Kawamoto, Pan He, Satoshi Shimano, Krishnachary Salikolimi, Takashi Isoshima, Yohei Kakefuda, Takao Mori, Yasujiro Taguchi, and Yoshihiro Ito |
| 2. 発表標題<br>Solution-Processable Free-Standing Thermoelectric Films Using Thermally Cleavable Polythiophene Derivatives  |
| 3. 学会等名<br>The 38th International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-38) (招待講演) (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2021年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Ahmed El-Refaey, Koichi Kodama, Takuji Hirose, Yoshihiro Ito, and Masuki Kawamoto         |
| 2. 発表標題<br>Aqueous Exfoliation of Graphite using Cationic Polymer Dispersants for Graphene Hydrogels |
| 3. 学会等名<br>第70回高分子討論会  |
| 4. 発表年<br>2021年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Ahmed El-Refaey, Koichi Kodama, Takuji Hirose, Yoshihiro Ito, and Masuki Kawamoto                           |
| 2. 発表標題<br>Diameter-Selective Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Perylene-Based Tweezer-Like Materials |
| 3. 学会等名<br>第31回日本MRS年次大会   |
| 4. 発表年<br>2021年  |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|  | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(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 |
|---------|---------|
|---------|---------|