

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04841

研究課題名（和文）カーボンナノチューブの非水溶媒中の分散及び凝集モデル解明と昇華性分散剤の開発

研究課題名（英文）Development of a sublimable surfactant and model of dispersion and aggregation of carbon nanotubes in non-aqueous solvent

研究代表者

加藤 雄一（Kato, Yuichi）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究員

研究者番号：20709175

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：半導体性と金属性のカーボンナノチューブを遠心沈降分離することができ、かつ昇華性を有する分散剤を開発。分散剤の吸着残留がカーボンナノチューブ繊維や電極膜の実用化の課題となっている。長さの異なるアルキル基を側鎖に有するフラビンの分散性と昇華性を調査したところ、既知化合物より昇華温度を50℃低下させることに成功し、焦げ付かずに昇華除去が可能になった。研究結果をまとめた論文は、日本化学会誌Bulletin of the Chemical Society of Japanに採択。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分散剤の昇華性と分散安定性のトレードオフの関係を明らかにし、最適な分子設計の指針を得たこと。また、昇華性分散剤はガス化するためカーボンナノチューブの多孔質構造体の内部からも拡散して出ていきやすく、残留の問題を低減する可能性がある。昇華で精製できるため、課題であった分散剤の再利用コストについても大幅に低減でき、工業的にも利用可能な半導体性金属性分離能のある、したがって次世代のカーボンナノチューブの電気的特性を活用する技術シーズとなる分散剤となる可能性がある。

研究成果の概要（英文）：We have developed a dispersant that is capable of centrifugal sedimentation separation of semiconducting and metallic carbon nanotubes and has sublimation properties. Residue of the dispersant has been a challenge for the practical application of carbon nanotube fibers, electrode films, and so on. The dispersibility and sublimation properties of flavins having alkyl groups of different lengths in their side chains were investigated, and the sublimation temperature was successfully lowered by 50 °C compared to known compounds, enabling sublimation removal without scorching. The paper summarizing the research results was accepted for publication in the Bulletin of the Chemical Society of Japan.

研究分野：分析化学

キーワード：分散剤 カーボンナノチューブ 昇華 非水溶媒 分散

## 1. 研究開始当初の背景

非水溶媒に高電導性粒子が分散している系は学術的にも実用的にも興味深い。長鎖の炭化水素側鎖のフラビンを分散剤として用いると、トルエン中で金属性の単層カーボンナノチューブ（以下 CNT と略する）が優先的に凝集し、半導体性 CNT と金属性 CNT が分離される（半金分離）[Chem. Lett. 2015, DOI: 10.1246/cl.141193]。一方で CNT の分散剤はその除去が課題となっている。CNT の絡み合った多孔質体の中に埋もれた分散剤の除去は拡散律速となり溶媒で洗浄除去するのが難しい（図 1）。

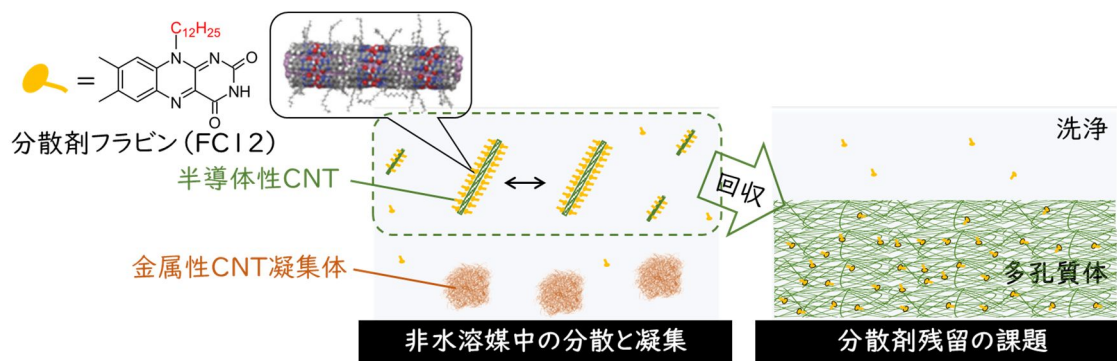


図 1 ドデシル基を側鎖にもつ分散剤フラビンの化学構造と分散剤フラビンによる半金分離のモデル図（図 1 左）と、半導体性 CNT が構成する多孔質体内に残留する分散剤（図 1 右）

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、低温で昇華により取り除け、かつ半金分離も可能な分散剤を開発することである。ドデシル基を側鎖にもつフラビン（FC12）は昇華性がある[Chem. Lett. 2020, DOI:10.1246/cl.190807]。しかし昇華性は不十分であり、熱変性を避けるには高真空が必要である。分子の昇華性を左右するのは分子間力であり、分子間力は大きく分子量に依存することが知られている。FC12 を基準に、より分子量の小さな分散剤であれば、低温で昇華により取り除け、かつ半金分離も可能な分散剤が実現する可能性がある。

昇華性分散剤はガス化するため CNT の多孔質構造体の内部からも拡散して出ていきやすく、残留の問題を低減する可能性がある。また昇華で精製できるため、課題であった分散剤の再利用コストについても大幅に低減でき、工業的にも利用可能な半金分離能のある、したがって次世代の CNT の電気的特性を活用する技術シーズとなる分散剤となる可能性がある。

## 3. 研究の方法

分散剤を開発するにあたって、三つの観点から分子構造設計指針を立てた。一点目は昇華性の観点で、分子量の小さな分散剤が望ましいと考えられる。二点目は CNT への吸着能の観点で、CNT との間に分子間相互作用が働く必要があり、したがって一定の分子量が必要である。本研究期間においては、CNT への安定な吸着部位であり[J. Am. Chem. Soc. 2020, DOI: 10.1021/jacs.0c03994]、かつ熱に安定なイソアロキサジン骨格は固定した。三点目は分散剤が吸着した CNT の分散安定性の観点である。凝集を妨げるために、分散剤が吸着した CNT 間に反発力が働く必要がある。本系は有機溶媒中での分散と凝集を扱うことから、分散剤フラビンについては、側鎖による立体反発力が重要であり、かさ高い分子量の大きな側鎖が望ましいと考えられる。以上のように一点目と三点目の観点は分子量に対してトレードオフの関係にある。

本研究では、アルキル側鎖の短いフラビン類を合成し、その側鎖の化学構造と昇華性及び半金分離能の相関を明らかにした。既報の方法に従って 4,5-ジメチル-1,2-フェニレンジアミンをモノアルキル化した後イソアロキサジン環を構築するという 2 段階で、ブチルからノニル基（炭素数 4 から 9）を有するフラビン誘導体（FC4, FC5, FC6, FC7, FC8, FC9）を合成した。合成したフラビン類と単層カーボンナノチューブをトルエン中に混合し、1 晩攪拌した後、超音波分散させた。昇華試験は、フラビン類の飽和蒸気圧を高真空中の熱重量分析法により測定し（VPE-9000, ADVANCE RIKO）、昇華性を定量評価した。さらに、分散剤として用いたフラビンの昇華除去および回収のデモンストレーションとして、ミル式昇華管を用いた試験を行った。フラビンおよび分散液を乾燥させたのち、油回転ポンプによる真空下（カタログ値 0.67 Pa）で加熱した。ミル式

昇華管内に昇華析出したフラビンを、フラビンの良溶媒であるクロロホルムで洗浄・回収し、その可視光吸収スペクトルから昇華量を求めた。また半金分離能を、超音波分散して得られた分散液を遠心分離した後の上澄みの可視近赤外吸収スペクトルにより評価した。さらに半金分離能は、遠心分離した後の上澄みのろ過膜のラマン分光法によっても評価を行った。

#### 4. 研究成果

ブチルからノニル基（炭素数 4 から 9）を有するフラビン誘導体を合成した。次に、飽和蒸気圧測定により、これらの新たに合成したフラビン類およびドデシル基を有するフラビン FC12 の鎖長と昇華性の相関を明らかにした。図 2A は FC8 と FC12 の高真空中 ( $0.14\text{--}2.1 \times 10^{-3}$  Pa) の熱重量分析の結果である。ここから、単位体積当たりの時間当たり重量減少量から、ラングミュアの吸着式に基づく Price and Hawkins の方程式より飽和蒸気圧を求めた。蒸気圧が 0.1 Pa を上回るときの温度を昇華温度としてプロットしたのが図 2B である。新たに合成した FC4 を除くフラビン類は FC12 と比較して昇華温度の低下がみられた。特に炭素数 8 のアルカンを側鎖に有するフラビンが最も昇華性に優れ、炭素数 12 のものと比較して約 50 の昇華温度の低下がみられた。ミル式昇華管による昇華試験では、FC8 は真空中 200 で昇華し、熱変性は見られなかった（図 3）。また、CNT 存在下では、CNT が存在しない場合よりも昇華速度は遅くなったものの、昇華が見られた。フラビン残留量は多くとも CNT に対して 3wt% であった。これらのことから、FC8 は熱変性を下回る温度において、CNT に吸着した状態であってもガス化して除去可能であることが明らかになった。

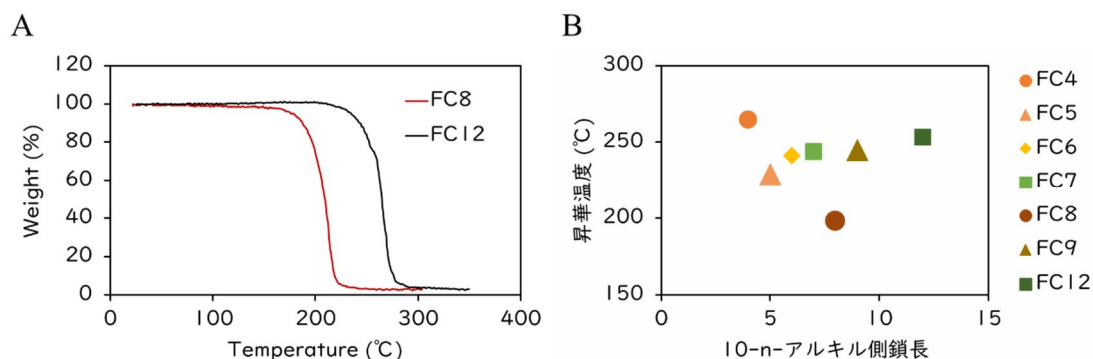


図 2 長さの異なるアルキル側鎖にもつ分散剤フラビンの高真空中 ( $0.14\text{--}2.1 \times 10^{-3}$  Pa) の熱重量曲線（図 2 左）と、蒸気圧が 0.1 Pa を上回る昇華温度のプロット（図 2 右）。

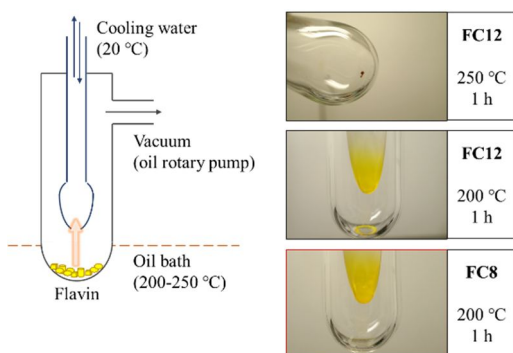


図 3 ミル式昇華管による昇華性試験。

続いて、カーボンナノチューブの半金分離能を調査した。調べた範囲では炭素数 7 以下のアルカン側鎖に有するフラビンは半導体性金属性を問わず、CNT をトルエン中に安定に分散させることができなかった。一方炭素数 8 以上の FC8, FC9, FC12 を分散剤として用いると、超音波分散後の上澄みの可視近赤外吸収スペクトルからは、半導体性 CNT 由来の吸収が見られた。また分散液の上澄みをろ過して得られるろ過膜のラマンスペクトルから、半導体性の純度は 99% 以上であることが分かった。

以上より、研究の主な成果は、熱変性を下回る温度において CNT に吸着した状態であってもガス化して除去可能である半金分離も可能な分散剤 (FC8) の開発の成功である。この得られた成果は国内外含めてこれまでに報告がなく、この研究結果をまとめた論文は、日本化学会誌 Bulletin of the Chemical Society of Japan に採択された [DOI: 10.1246/bcsj.20230204]。また学会発表を 2 件行った。学会発表後、電界効果トランジスタや燃料電池の研究者からも反響があり、今後の共同研究に向けた具体的な協議を行っている。

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 0件）

1. 著者名 Kato Yuichi, Sugino Takushi	4. 巻 96
2. 論文標題 Sublimable Surfactant for Carbon Nanotube Dispersion: Effect of the Length of 10-n-Alkyl Side Chains of Flavin on Sublimation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1319 ~ 1323
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20230204	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Yuichi Kato, Takushi Sugino, Hirosato Monobe
2. 発表標題 Effect of the Length of 10-n-Alkyl Side Chains of Flavin on Sublimation and Carbon Nanotube Dispersibility
3. 学会等名 The 66th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 加藤 雄一、杉野 卓司、物部 浩達
2. 発表標題 カーボンナノチューブ用分散剤フラビンの10-N位-直鎖アルキル側鎖長が昇華性に与える影響
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

〔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
研究分担者	杉野 卓司  (Sugino Takushi)  (50357266)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員    (82626)	

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