

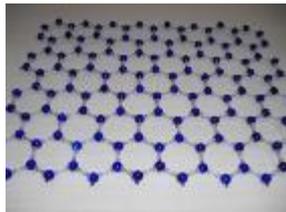
繰り返し使用可能な 新規導電性^{カーボンナノチューブ}CNTヒドロゲルの開発

横浜国立大学 大学院工学研究院
知的構造の創生部門
准教授 大矢 剛嗣

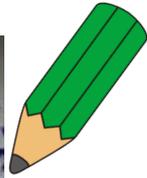


技術背景 — カーボンナノチューブ(CNT)

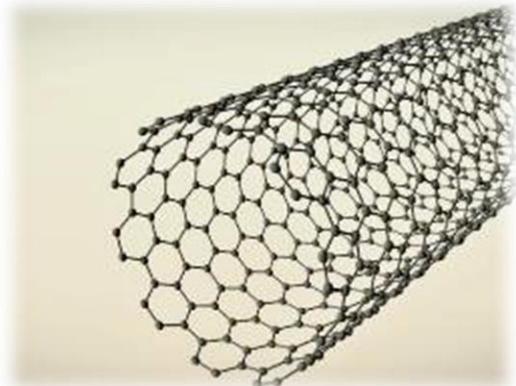
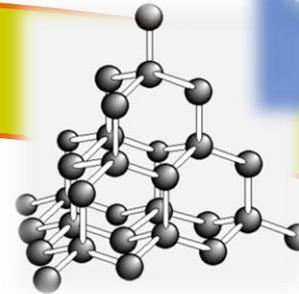
ナノカーボン系材料の変遷



黒鉛(グラファイト)
(グラフェン)



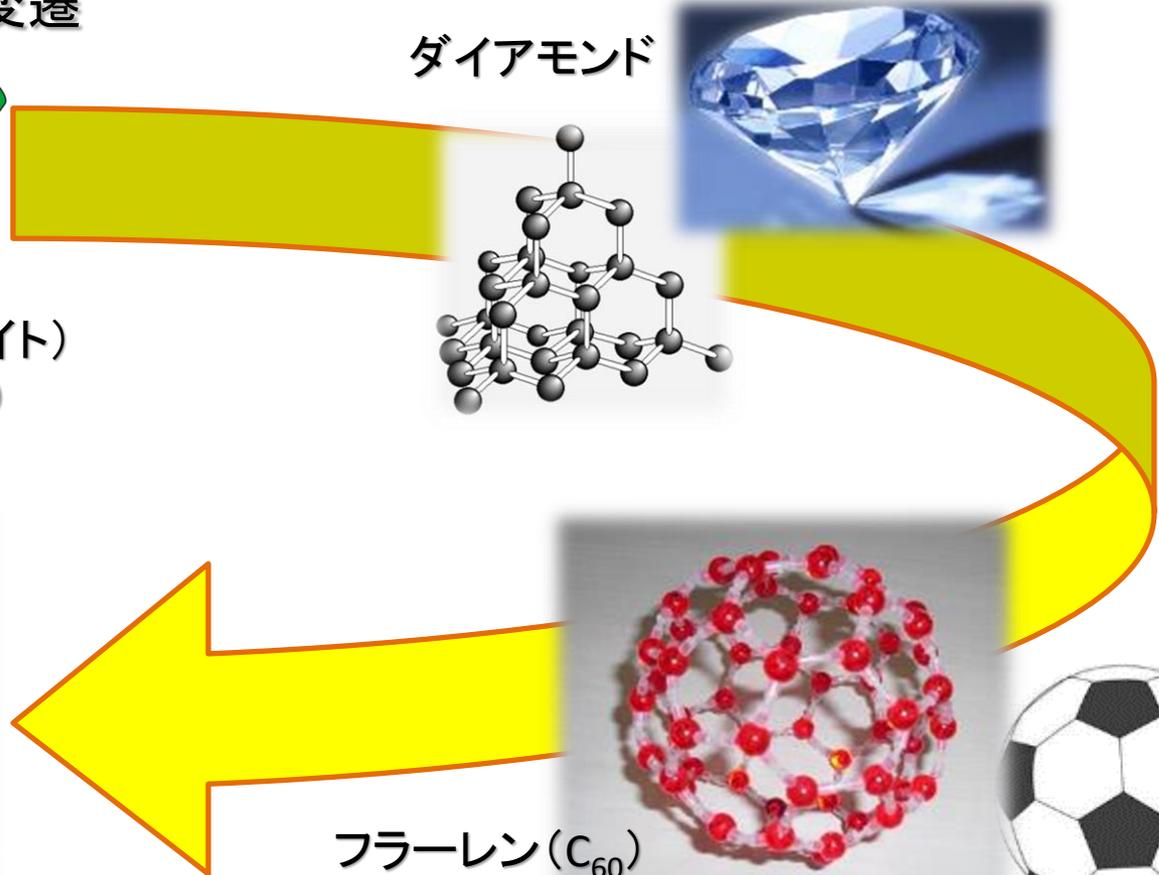
ダイヤモンド



カーボンナノチューブ(CNT)
1991年発見



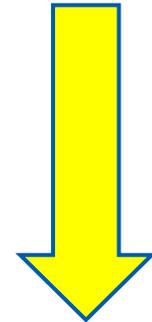
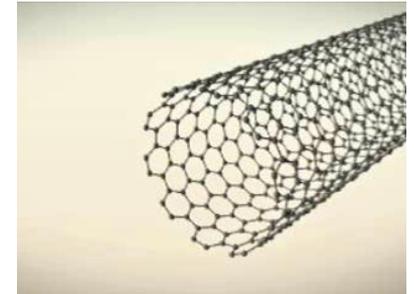
フラーレン(C₆₀)
1985年発見



技術背景 — カーボンナノチューブ(CNT)

多機能なCNT

- 細くて強い
 - 同じ重さの鉄の数百倍の引張強度
- 電気をよく通す
 - 電子移動度が高い(バリスティック伝導)
- 構造により半導体的になる
 - 次世代半導体として期待される
- ガスなど分子を吸着する
 - ガス分子の貯蔵やフィルタに
- 熱をよく伝える
 - 放熱材などへの応用が期待



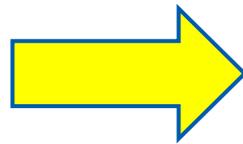
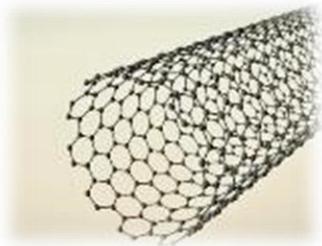
各所へ応用...?

CNTの応用展開に関する課題

身の周りに溢れていないCNT(応用物品)

多機能だが、それほど応用・実用例は出てきていない

→ その扱いにくさと価格が問題



販売物は粉状や
分散液が多い(そして高価)



粉状



分散液



何らかの工夫が必要

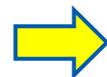


候補: **複合材料**

@YNU

「身近な材料」と「CNT」を組み合わせた複合材料を開発

(糸や紙)



様々な応用へと展開

CNTヒドロゲル(今回の主題)

CNTとゲル

- ⇒ よく知られているものは
- ・ 高分子(ゲル化剤等) + CNT
 - ・ Buckyゲル(イオン液体 + CNT)^[1]
 - ・ チキソ性ゲル^[2]

今回紹介するヒドロゲルは上記とは全く異なる



CNT複合紙／糸の作製過程で偶然発見

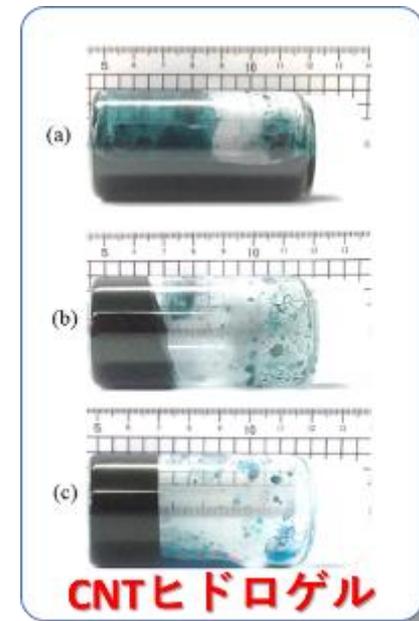
- ⇒
- ・ CNT
 - ・ 分散剤
 - ・ 水
- だけからなるゲル

[1] T. Fukushima, et al., "Molecular Ordering of Organic Molten Salts Triggered by Single-Walled Carbon Nanotubes," Science, **300**, 5628, (2003).

[2] M. Shigeta, et al., "Individual solubilization of single-walled carbon nanotubes using totally aromatic polyimide," Chem. Phys. Lett., **418**, (2006).

今回紹介するCNTヒドロゲルの特徴

- ・ 作製手法: CNT分散液を調整する要領(非常に簡便)
(分散剤を加え水中でCNTを超音波分散)
- ・ ポリマーや重合剤等は不使用
- ・ ゲルの固さもコントロール可能
- ・ 導電性である
- ・ ゲルは超音波照射で簡単に液状(ゾル)に戻せる
- ・ **ゾル ⇔ ゲルは
何度も繰り返すことができる**



(a) 非加熱
(b) 20分加熱(60℃)
(c) 60分加熱(60℃)

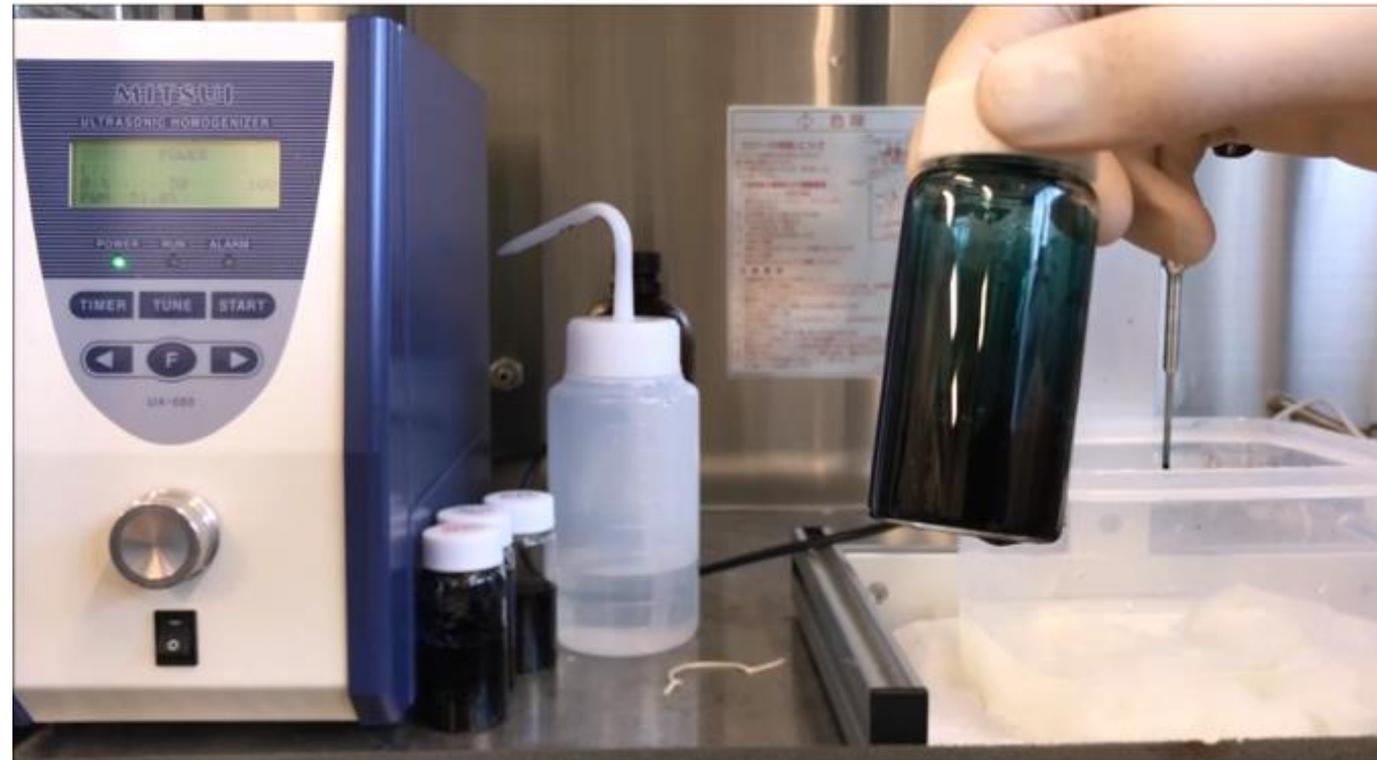
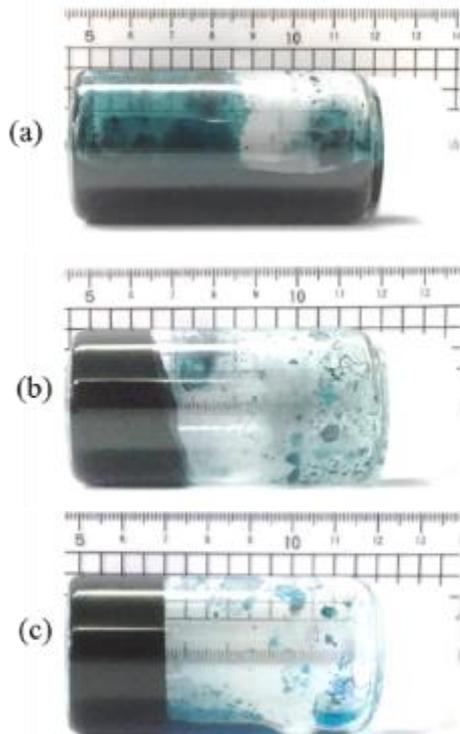
本件に関して...

未公開特許:「ゲル状組成物及びゲル状組成物の製造方法」, 特願2021-008331

関連公開特許:「カーボンナノチューブを含むゲル状組成物およびその製造方法」, 特開2021-035892

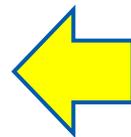
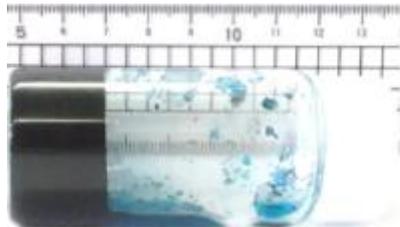
CNTヒドロゲルのデモンストレーション

液からゲル ゲルから液へ(動画)

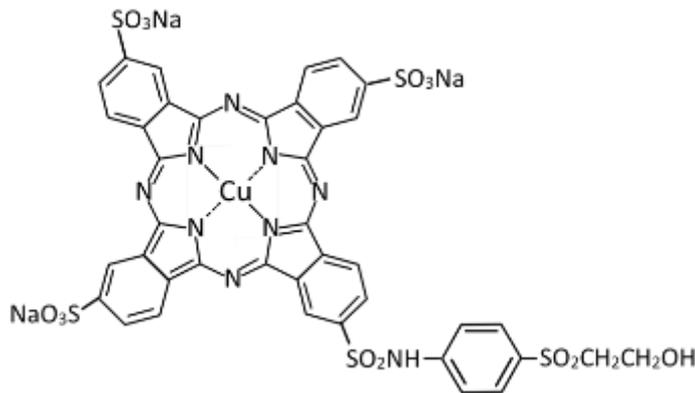


ゲル化のポイント

CNTの直径と分散材の形状・サイズとの兼ね合い



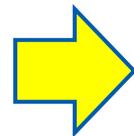
- ・ (6,5)カイラリティ CNT (直径 約0.78nm)
- ・ C.I. Reactive Blue 21 (分散剤として)



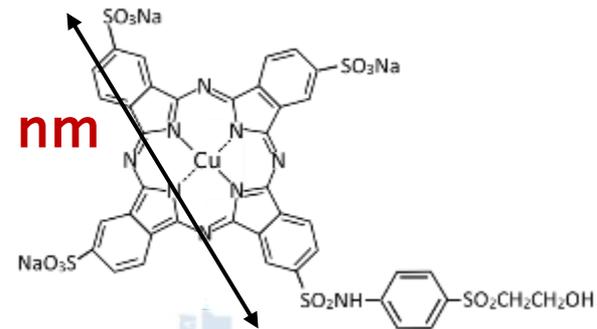
C.I.Reactive Blue 21

(元々は染色剤, 反応染料)

おおよそのサイズ

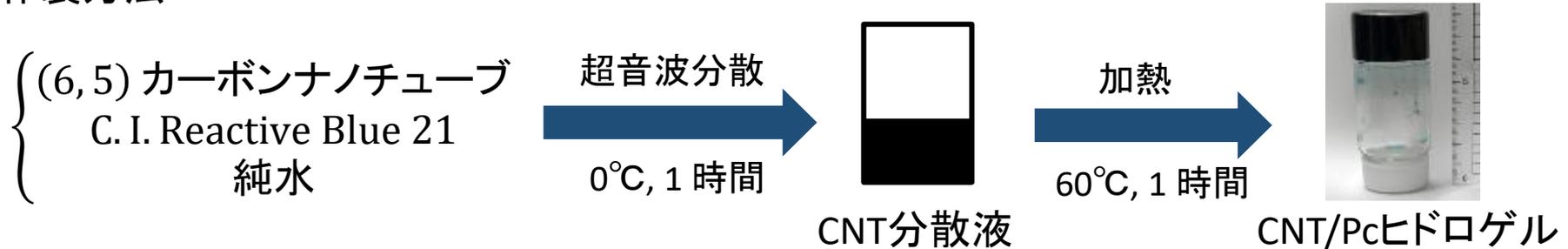


約1.5 nm



ゲル化の可否条件 ((6,5)CNTとC.I. R.B.21の場合)

作製方法



熱に対する反応

加熱・冷却に対する圧縮破壊応力の変化

加熱時間 [min]	圧縮破壊応力 [kPa]
0	-
20	0.3
60	2.6

3時間冷却
 0°C → 2.6 kPa

- ・ 加熱によりゲル化が進行
 - ・ 熱による可逆的なゲル化ではない
- CNT/Pcヒドロゲルは熱硬化性ゲル**

ゲル化の可否条件 ((6,5)CNTとC.I. R.B.21の場合)

分散液の濃度条件

ゲル化に必要なCNTの濃度

(6, 5)CNT[wt%]	Pc [wt%]	ゲル化
0.033	0.13	×
0.067	0.27	×
0.10	0.40	×
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>		
0.13	0.53	○
0.17	0.67	○
0.27	1.1	○

➡ 0.13 wt%という小さい濃度でゲル化

Pc誘導体濃度のゲル状態への影響

Pc / (6,5)CNT	ゲル化
3	室温でゲル化
4.5	○ 圧縮破壊応力 2.8 kPa
6	○
9	○ 圧縮破壊応力 0.88 kPa
12	○

➡ 過剰なPc誘導体はゲル化を阻害する



ゲル化の直径依存性 ((6,5)CNTとC.I. R.B.21の場合)

直径の異なる5種類のCNTを用意し分散液を作製しゲル化するか確認

CNT: (6, 5) カイラリティCNT	[直径 0.78 nm, 単層]
HiPco	[直径 0.8~1.2 nm, 単層]
CG200	[直径 1.3 nm, 単層]
スーパーグローブ	[直径 2~3 nm, 単層]
NC7000	[直径 9.5 nm, 多層]

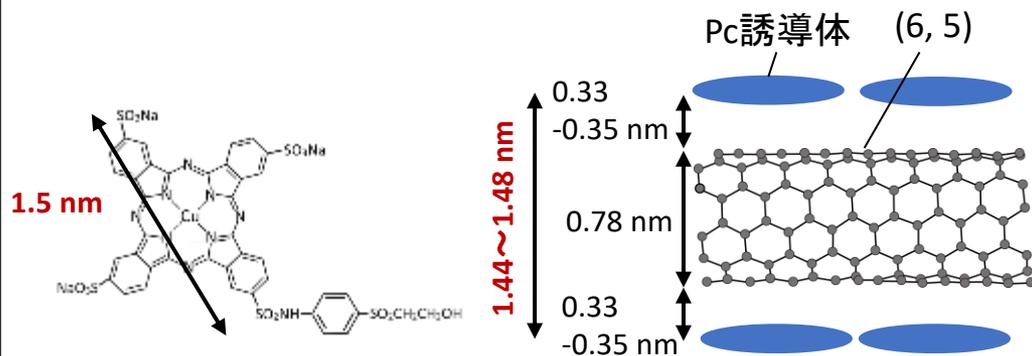
結果

CNT	直径 [nm]	ゲル化
(6, 5)	0.78	○
HiPco	0.8~1.2	×
CG200	1.3	×
SG101	2~3	×
NC7000	9.5	×

➡ 特定の直径を持つCNTしかゲル化しない

考察

ゲル化した(6, 5)CNTの分散液中での直径とPc誘導体のサイズが一致することが原因



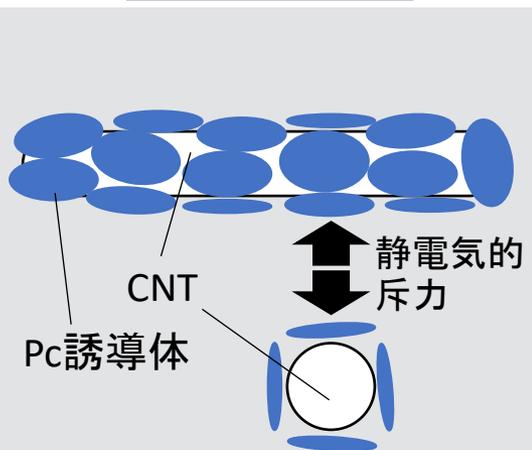
ゲル化メカニズムの考察

CNT/Pcヒドロゲルの特徴

- ① 熱硬化性ゲル
- ② 物理的結合によってネットワーク構造を形成する物理ゲル
- ③ 小さい濃度でもゲル化する
- ④ Pc誘導体を用いた場合(6, 5)CNT以外でゲル化しない(直径依存)
- ⑤ 過剰なPc誘導体がゲル化を阻害

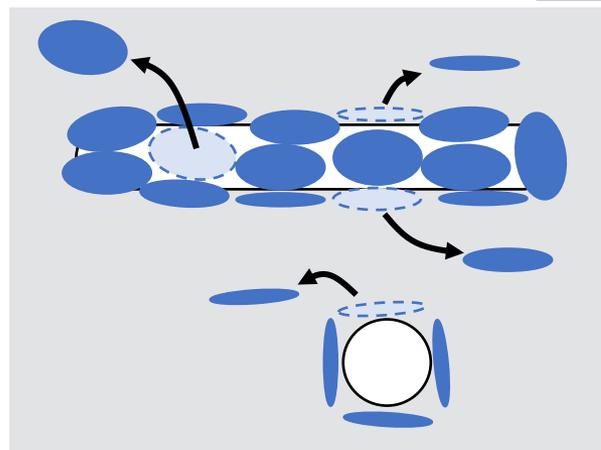
本手法におけるゲル化機構

ゾル状態時

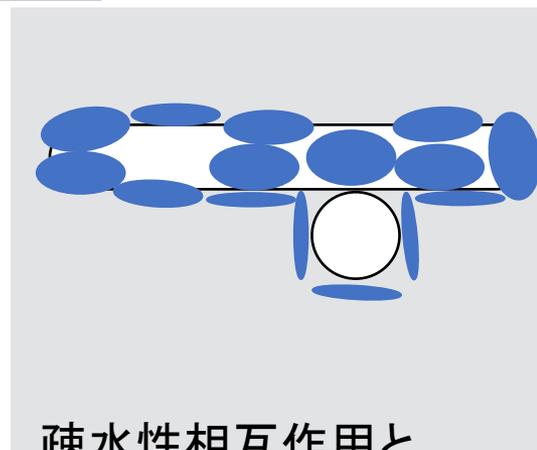


Pcに覆われた部分は親水性かつ負に帯電

加熱時



熱運動によりPc誘導体の一部がCNT表面から離脱①⑤



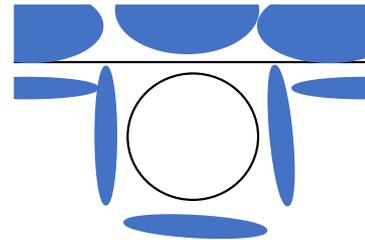
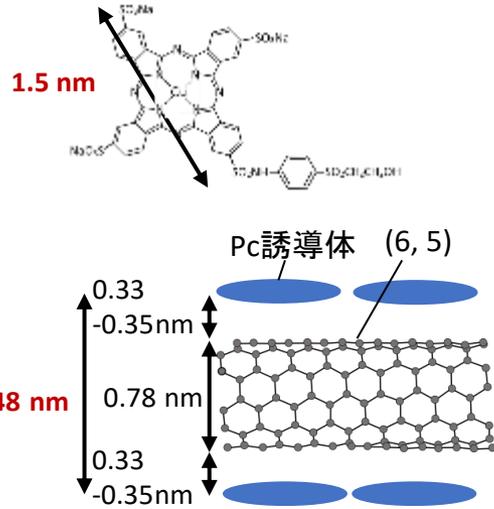
疎水性相互作用とπ-π相互作用により物理的結合を形成②③④

ゲル化メカニズムの考察

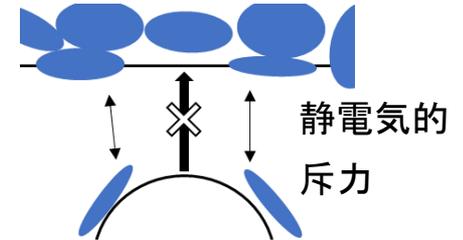
ゲル化のCNT直径依存



CNTとPc誘導体のサイズの一致



サイズが一致している場合
→ 物理的結合を形成

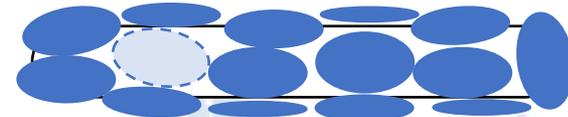
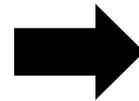
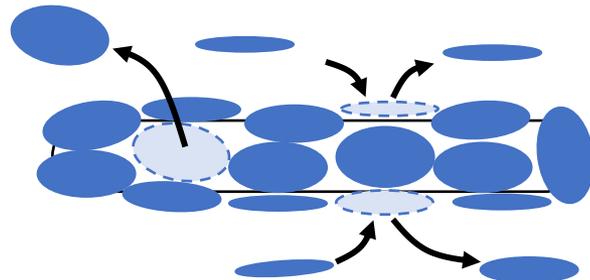


サイズが一致していない場合
→ CNT同士が接近できない

過剰なPc誘導体がゲル化を阻害

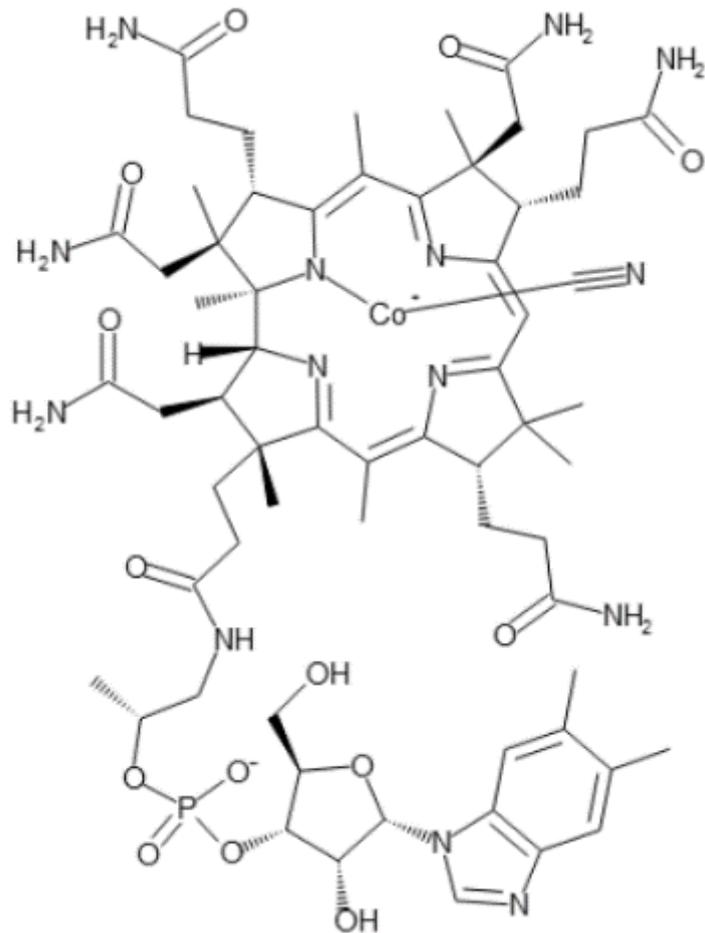


熱運動による分散剤の離脱



架橋点の減少・ゲル化の阻害

(6,5)CNTとC.I. R.B.21以外の組み合わせ



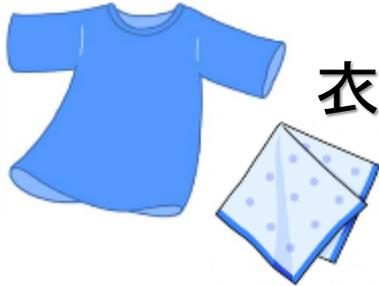
- ・シアノコバラミン
- ・CG300 (Aldrich, 単層CNT, 直径0.84nm)

においてもゲル化を確認



「CNTヒドロゲル」の想定される用途

例えば...



衣類等への定着 ⇒ そこからCNTの
機能を利用した応用

医療応用 ⇒ 導電性ゲルであることから
測定機器の電極パッドと皮膚等の接触の仲介

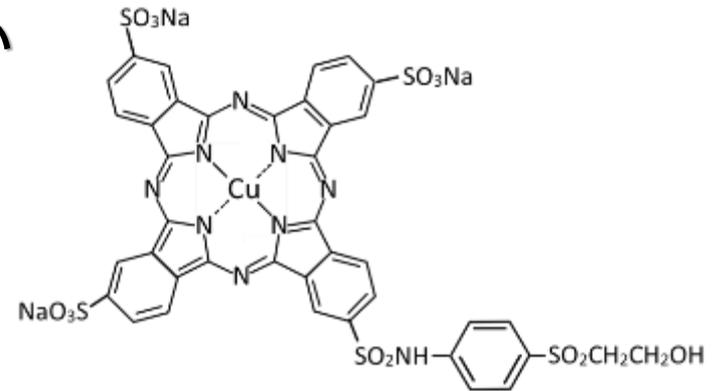
「半導体性ゲル」の実現

CNTの直径分離 等へ

実用化に向けた課題

(一例)

- ▶ ゲル化に向いている分散剤がなかなかない
 - より大きいサイズの分散剤の開発
- ▶ CNTヒドロゲルの特性が未解明
 - 解析手法の開拓が必要
- ▶ その他、応用展開
 - 医療応用
 - CNT直径分離
- ▶ 実装検討
 - ゾル⇔ゲル 可逆性を活用し、再利用可能な用途への展開
 - 「半導体ゲル」実現可能性の追求と、フレキシブルデバイスへの展開



その他：CNT複合紙／糸(布)の紹介

身近な材料への適用

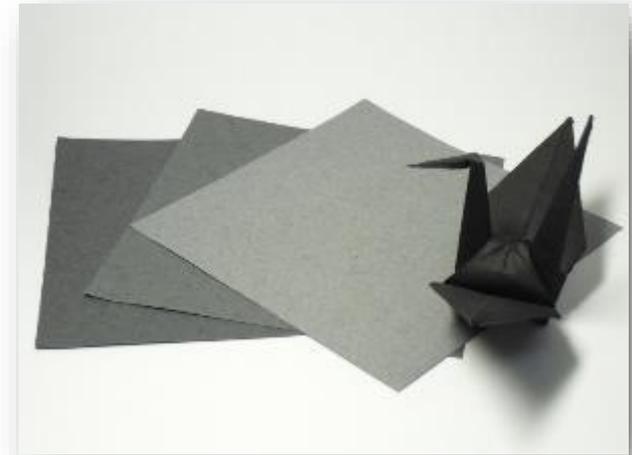
CNTと紙／糸の各特徴を併せ持つ材料

CNT

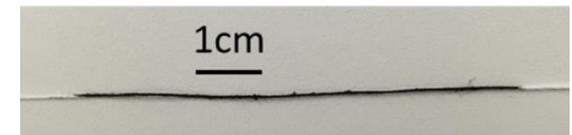
- ・ 高電気伝導性
- ・ 高熱伝導性
- ・ 表面積が大きい（吸着能力）
- ・ 光応答性
- ・ 構造により金属的もしくは半導体的な性質を示す etc...

紙（和紙）／糸（布）

- ・ 軽量
- ・ 安価
- ・ 作製しやすい
- ・ 扱いやすい
- ・ 環境にやさしい
- etc...



CNT複合紙
（色合いの違いは含有CNT量による）



CNT複合糸

CNT複合紙の各種応用の紹介(一部)

紙のトランジスタ
(ペーパートランジスタ)

紙による**認証**
(高精度な人工物メトリクス認証)

紙の**ヒーター**
(面状発熱紙)

紙の**熱電発電素子**
(熱電発電紙)



紙の**導電材**
(導電紙)

紙の**電磁波シールド**
(電磁波シールド紙)

紙の**太陽電池**
(色素増感太陽電池紙)

紙の**センサー**
(ペーパーセンサー)

紙の**アクチュエータ**
(ペーパーアクチュエータ)

主に半導体的性質の応用

主に金属的性質の応用

※ 複合糸も同様

CNT複合紙の想定される用途



設置するだけで

- ・ センサー (IoT)
- ・ 情報処理
- ・ 発電
- ・ 電磁波抑制 etc...



そのものが

- ・ ICタグ化 (伝票, トレース...)
- ・ 電子決済機能付
- ・ 発電
- ・ 電磁波抑制 (中身保護)

etc...



そのものが

- ・ ICタグ化 (個人情報...)
- ・ フレキシブルさ復活 (パスポート)
- ・ 偽造耐性 (偽造不可能)

etc...

企業への期待

- ▶ ヒドロゲルとなる分散剤（今回紹介した分子より大きいモノ）の開発・共同研究
- ▶ CNTヒドロゲルの応用に関する共同研究
（応用そのものの他に、加工法や用途開発も含む）
- ▶ CNTヒドロゲルの構造評価，物性評価（シミュレーション含む）
- ▶ 今回紹介した応用に限らず、CNTヒドロゲルに関するニーズの提供
- ▶ （CNT複合紙／糸の応用等に関する共同研究）

本技術に関する知的財産権

<未公開特許>

- ・名称：ゲル状組成物及びゲル状組成物の製造方法
- ・出願番号： 特願2021-008331
- ・出願人： 国立大学法人 横浜国立大学
- ・発明者： 大矢剛嗣, 小川稜

<公開特許>

- ・名称：カーボンナノチューブを含むゲル状組成物およびその製造方法
- ・出願番号： 特願2019-157791
- ・公開番号： 特開2021-035892
- ・出願人： 国立大学法人 横浜国立大学
- ・発明者： 大矢剛嗣, 新垣諒汰

お問い合わせ先

横浜国立大学
研究推進機構 産学官連携推進部門
早川 正俊

TEL: 045-339-4450

FAX: 045-339-3057

E-mail: sangaku-cd@ynu.ac.jp

