

分離分析を活用する炭素ナノクラスタのキャラクタリゼーション



高柳 俊夫

1 はじめに

フラーレンの発見以来、カーボンナノチューブやグラフェン（図1）など各種炭素ナノクラスタが開発されてきた。分析化学の領域においても分離機能を向上させるカラム充填剤/分離モディファイヤー¹⁾や電気化学検出などの各種センサー材料^{2~4)}として利用されている。機能性材料としての炭素ナノクラスタには必然的にその物性評価が伴う。炭素ナノクラスタの物性評価では「ナノ」であるサイズや形状に加えて、ダイヤモンドや活性炭などと同様な炭素材料であることから導電性、熱的特性、分光特性に関する情報が評価の対象となる。これらの物性評価では電子顕微鏡やラマン分光をはじめとする分光機器が汎用されるが、溶液を対象とした場合には分離分析の手法も炭素ナノクラスタの物性分析に有用であり、物理計測により得られる情報とは異なる有益な情報が得られる。本稿では、炭素ナノクラスタのキャラクタリゼーションに分離分析を活用した事例をい

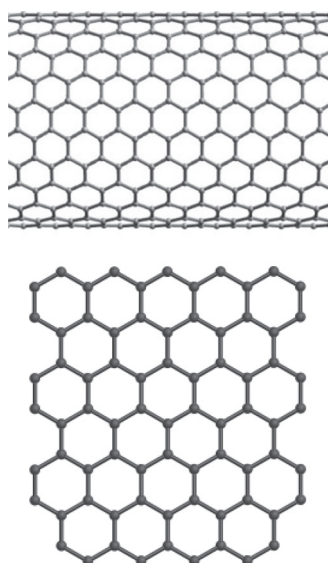


図1 カーボンナノチューブ（上）とグラフェン（下）の一般的な構造

Utilization of Separation Analysis on Characterization of Carbon Nanoclusters.

くつか紹介する。

2 各種炭素ナノクラスタのキャラクタリゼーション

クロマトグラフィーや電気泳動などの分離分析により炭素ナノクラスタを測定する場合には、炭素ナノクラスタが小分子と異なりサイズや形状も含めて不定形であり多様性を有することに留意する必要がある。

カーボンナノチューブ（CNT）は一次元炭素材料であり、単層ナノチューブではチューブ径やチューブ長の形状に加えてチューブを形成する炭素骨格のねじれ構造に基づく導電性やカイラリティが複雑に存在する。Tanakaらはドデシル硫酸ナトリウム（SDS）を用いるアガロースゲル電気泳動によりCNTの金属/半導体分離（M/S分離）に成功した⁵⁾。界面活性剤を添加した水溶液中で、電圧印加により導電性CNTと半導体CNTとが層を形成する現象も報告された⁶⁾。また、アガロースゲル中での遠心分離や凍結・融解後に溶液を搾り出すことにより、電圧を印加することなくM/S分離に成功している⁷⁾。金属/半導体CNTが分離されるメカニズムとしては、SDSにより分散された半導体CNTがゲルに選択的に吸着されるためと考察されている⁷⁾。SDS-ポリアクリルアミドゲル電気泳動の手法により卵白リゾチームに結合したCNTを長さで分ける方法も報告され⁸⁾、長さを決めるためのラダーも開発されている⁹⁾。表面に安息香酸あるいはジエチルアニリンを導入した単層CNTは表面電荷を有するので、表面電荷密度に基づいてキャピラリー電気泳動（CE）により分離された¹⁰⁾。様々なCNTの表面が同程度に誘導体化されていればピークの拡がりは無く有効電気泳動移動度が変化しただけであるが、安息香酸で誘導体化したCNTでは反応試薬量の増加に伴いエレクトロフェログラム上のピークには激しいテーリングやブロード化がみられ、CNT表面への安息香酸の導入量が幅広く分布している結果となっている¹⁰⁾。CNT表面のカルボキシ化の程度を見積もるために、カルボキシ化CNTをアフィニティ試薬として用い、ポリトリプトファンペプチドをそのレセプターとして測定した¹¹⁾。ポリトリプトファンペプチドの有効電気泳動移動度の変化からカルボキシ化CNTとポリトリプトファンペプチドとの解離定数 K_D が決定され、酸処理時間によりカルボキシ基の導入率を制御したCNTについて得られた K_D は、処理時間が長いCNTで小さな値となっており、CNT表面の陰性基とポリトリプトファンペプチドとの静電相互作用が強くなることが示された¹¹⁾。

グラフェン及び酸化グラフェンは平面性を有する2次元炭素であり、その大きな比表面積から活性炭よりも優れた機能が期待されている。酸化グラフェン（GO）は表面にヒドロキシ基等の親水基を有することから水中での分散性があり、分離分析によるキャラクタリゼーションの対象になっている。水中でグラファイトを酸化分解して得られたGO懸濁液についてCE分離がなされ、多数のシャープなピークが検出された¹²⁾。小分子のCE分離ではガウス分布を有する狭いバンドでシグナルが検出されるが、このGO混合物では、様々な形状のGO断片がそれぞれ異なる有効電気泳動移動度を有

することから、多数のシャープなピークとなってあらわれたのである。275 μm 程度の粒径を有するシリカ粒子を充填したカラムに GO 懸濁液を通すことで、シリカ粒子への GO の吸着性が検討された¹³⁾。GO 断片は最大で数マイクロメートル程度のものであるため、通常用いられる LC 用カラムではなく、粒径の比較的大きなシリカ粒子を充填したカラムで検討されている。破過曲線から得られた GO の吸着性は、高塩濃度の GO 懸濁液で GO がカラムに強く保持される結果となっており、高い塩濃度で GO が凝集しシリカ表面と強く相互作用したためと考察された¹³⁾。また、イオジキサノール分率が異なる密度勾配のもとで GO を密度勾配遠心分離したところ、多層の GO ほど深部に遠心分離することが示された¹⁴⁾。分画された GO をヒドラジンにより還元して合成したグラフェンは、深部に遠心分離された GO ほど窒素含有率が低いことから薄層の GO で反応活性部位が多く多層の GO で反応活性部位が少ないことが示唆された¹⁴⁾。遠心分離の媒体として水-グリセロール系も検討され、単層 GO を遠心分離した場合には粒径の大きな GO で深部まで遠心分離され、GO のサイズにより分画できることが示された¹⁵⁾。フリーフロー電気泳動で GO を分離した場合、アノード側には粒径およそ 400 nm 以上の大きな GO が、カソード側には粒径およそ 400 nm 以下の小さな GO が分取されており、サイズ分離と粒径分布の狭隘化に成功している¹⁶⁾。

近年、フラーレン系とは異なる 0 次元のナノカーボンとしてカーボンナノドット (CND) とよばれる粒径およそ 10 nm 以下の炭素ナノクラスターが開発され、蛍光特性等を有することからその機能性が注目されている。CND は水熱合成などの簡単な方法で合成でき、水溶性成分として取り出される。エチレンジアミンとクエン酸からマイクロウェーブ熱分解により合成された CND について、各種分光特性に加えて CE により測定された¹⁷⁾。得られたエレクトロフェログラムには明瞭なガウス分布状のピークが複数得られており、主成分として正電荷、無電荷、負電荷を帯びた CND が含まれていた。pH に伴う有効電気泳動移動度の変化から、それぞれの CND について CND 表面にカルボキシ基が存在することが示唆された¹⁷⁾。塩化トリアミノグアジニウム (TG_{Cl}) とクエン酸から水熱合成により合成された CND についても CE 測定された¹⁸⁾。 TG_{Cl} とクエン酸との反応モル比を変化させて調製した CND では、クエン酸の分率が大きくなるにつれてエレクトロフェログラム上のピーク数は一つから四つ以上へと段階を経て増加した。幅の狭いピークが複数存在することは、CND の形状等が連続して分散しているのではなく各グループに分類できることを示唆しており、簡単な合成法でありながら興味深い結果である¹⁸⁾。

3 おわりに

炭素ナノクラスターはナノメートル～サブマイクロメートル程度のサイズを有しており、形状や表面官能基の種類や密度も含めて様々な多様性を有している。そのため、単一構造を有する分子種や分子量分布を有する高分子を対象とした従来の分離分析とは異なる観点から

キャラクタリゼーションを考える必要がある。これら炭素ナノクラスターが分子よりも大きな形をとることから、粒径の大きな充填剤を使う LC や中空キャピラリーを使う CE は炭素ナノクラスターのキャラクタリゼーションの手法として有効であり、クロマトグラフィーや電気泳動などの分離分析を用いるキャラクタリゼーションは様々な多様性に関する情報を得るための有効な手法である。

文 献

- 1) M. Á. González-Curbelo, D. A. Varela-Martínez, B. Socas-Rodríguez, J. Hernández-Borges : *Electrophoresis*, **38**, 2431 (2017).
- 2) A. Azzouz, K. Yugender Goud, N. Raza, E. Ballesteros, S.-E. Lee, J. Hong, A. Deep, K.-H. Kim : *TrAC-Trend Anal. Chem.*, **110**, 15 (2019).
- 3) T. Sierra, A. G. Crevillen, A. Escarpa : *Electrophoresis*, **40**, 113 (2019).
- 4) C. Herrero-Latorre, J. Álvarez-Méndez, J. Barciela-García, S. García-Martín, R. M. Peña-Creciente : *Anal. Chim. Acta*, **853**, 77 (2015).
- 5) T. Tanaka, H. Jin, Y. Miyata, H. Kataura : *Appl. Phys. Express*, **1**, 114001 (2008).
- 6) Y. Kuwahara, F. Sasaki, T. Saito : *J. Phys. Chem. C*, **123**, 3829 (2019).
- 7) T. Tanaka, H. Jin, Y. Miyata, S. Fujii, H. Suga, Y. Naitoh, T. Minari, T. Miyadera, K. Tsukagoshi, H. Kataura : *Nano Lett.*, **9**, 1497 (2009).
- 8) Z. Borzooecian, M. E. Taslim, O. Ghasemi, S. Rezvani, G. Borzooecian, A. Nourbakhsh : *PLoS ONE*, **13**, e0197972 (2018).
- 9) Z. Borzooecian, M. E. Taslim, S. Rezvani, G. Borzooecian : *RSC Adv.*, **8**, 36049 (2018).
- 10) P. He, B. Meany, C. Wang, Y. Piao, H. Kwon, S. Deng, Y. H. Wang : *Electrophoresis*, **38**, 1669 (2017).
- 11) T. A. Davis, S. M. Patberg, L. M. Sargent, A. B. Stefaniak, L. A. Holland : *Anal. Chim. Acta*, **1027**, 149 (2018).
- 12) J. Zhao, G. Chen, W. Zhang, P. Li, L. Wang, Q. Yue, H. Wang, R. Dong, X. Yan, J. Liu : *Anal. Chem.*, **83**, 9100 (2011).
- 13) J. D. Lanphere, C. J. Luth, S. L. Walker : *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 4255 (2013).
- 14) S. Li, F. Zhu, F. Meng, H. Li, L. Wang, J. Zhao, Q. Yue, J. Liu, J. Jia : *J. Electroanal. Chem.*, **703**, 135 (2013).
- 15) E. Bidram, A. Sulistio, A. Amini, Q. Fu, G. G. Qiao, A. Stewart, D. E. Dunstan : *Carbon*, **103**, 363 (2016).
- 16) Y. Liu, D. Zhang, S. Pang, Y. Liu, Y. Shang : *J. Sep. Sci.*, **38**, 157 (2015).
- 17) Q. Hu, M. C. Paaui, Y. Zhang, W. Chan, X. Gong, L. Zhang, M. M. F. Choi : *J. Chromatogr. A*, **1304**, 234 (2013).
- 18) L. Zhao, L. Zhao, H. Li, J. Ma, L. Bian, X. Wang, Q. Pu : *Talanta*, **228**, 122224 (2021).



高柳俊夫 (Toshio TAKAYANAGI)

徳島大学大学院社会産業理工学研究部 (〒770-8506 徳島市南常三島町 2-1 徳島大学理工学部)。東北大学大学院工学研究科博士後期 3 年の課程修了。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》分離キャピラリー内での反応ダイナミクスの解析とその応用。《趣味》ポタリング。
E-mail : toshio.takayanagi@tokushima-u.ac.jp