

窒化ホウ素ナノチューブの高純度化技術

Purification Technology for Boron Nitride Nanotube

藤枝 正*
Tadashi Fujieda

廣金 優二*
Yuji Hirokane

野々口 斐之**
Yoshiyuki Nonoguchi

窒化ホウ素ナノチューブ(BNNT)の高純度化プロセス確立を目的に、BNNT合成物に含まれる副生成物を除去し、BNNTの収率を高めることができる界面活性剤ポリマー種と、その添加量および分散・分離条件を検討した。界面活性剤として、sp³結合性のCH基を有する非イオン性ポリマーを適用した場合、sp³結合性のCH基を有するイオン性ポリマーやsp²結合性のCH基を有する非イオン性ポリマー適用時に比べ、副生成物である六方晶窒化ホウ素層で覆われたホウ素粒子や六方晶窒化ホウ素の薄片をほとんど含まない高純度なBNNTを50%以上の高収率で得ることができた。なお、高純度 BNNTを50%以上の収率で得ることのできる高純度化プロセス条件として、界面活性剤添加量はBNNT合成物1 mg当り、1~5 mg、超音波分散条件は出力:10 W、処理時間:20~40 min、遠心分離条件は遠心力:30k×g、処理時間:3 hであった。今後は、BNNT特有の高剛性、高熱伝導性、耐高温酸化性、絶縁性、等を活かした製品の実用化をめざす。

A surfactant polymer species that can remove byproducts contained in boron nitride nanotubes (BNNTs) and increase the BNNT yield was investigated along with the byproduct concentration and the dispersion and separation conditions, with the aim of developing a process for purifying BNNTs. The high yield more than 50% of BNNT which contains less amount of the byproducts such as the boron particles covered with the hexagonal boron nitride layers and the hexagonal boron nitride thin sheets could be achieved in the case of the use of the nonionic polymer with sp³-binding CH group than in the case of the use of the ionic polymer with sp³-binding CH group and the nonionic polymer with sp²-binding CH group. As the purification process conditions to get BNNTs contain little amount of the byproduct at more than 50% yield, the addition amount of the surfactant polymer was 1-5 mg per 1 mg of BNNT products, the ultrasonic dispersion conditions were the output: 10W and the treatment time: 20-40 min, the centrifugation conditions were the centrifugal force: 30k × g and the treatment time: 3 h. The future goal is the implementation of the products using the BNNT's unique properties such as high rigidity, high thermal conductivity, high temperature oxidation resistance and insulation.

*
株式会社プロテリアル
グローバル技術革新センター
Global Research & Innovative
Technology Center,
Proterial, Ltd.

**
奈良先端科学技術大学院大学/
京都工芸繊維大学
National University Corporation
Nara Institute of Science and
Technology/ National University
Corporation Kyoto Institute of
Technology

■ **Key Words** : 窒化ホウ素ナノチューブ, 高純度化, ポリマー
■ **R&D Stage** : Research

1. 緒言

窒化ホウ素ナノチューブ(BNNT: Boron Nitride Nanotube)は同数の窒素とホウ素からなるハニカム構造体を平面上に全て隣り合うように並べたシートを円筒状に丸めたチューブ状物質であり、カーボンナノチューブ(CNT: Carbon Nanotube)と類似した構造を有する。そのため、CNTと同等の剛性を有するが、構成元素の違いに起因して、CNTよりも耐高温酸化性に優れている他、絶縁性、圧電性、中性子吸収性、等を有する。表1にBNNTとCNTの特性比較表を示す。これらの特性を活かしたBNNTの適用分野としては、複合材、エネルギー・環境、バイオメディカル分野が挙げられる。

BNNTはCNT同様、金属、セラミックス、樹脂の強化フィラーとして使用できる。また、耐熱性、熱伝導性、中性子線吸収能も付与でき、航空宇宙、軍事、自動車分野向け部品への適用が期待される。特に、BNNTの耐高温酸化性や高中性子吸収能を活かした将来の先進的な航空宇宙部材への適用が期待されている。

また、BNNTの高熱伝導性および絶縁性を活かしたエレクトロニクス部品への適用が期待されている。さらに、BNNTは軽元素から構成されているため、低密度であるとともに絶縁性もあるため、バッテリーのセパレーターやハイエンド・バッテリーのアノードの保護膜への適用も考えられている。一方、CNTやグラフェンからなる導体とドーピングされたBNNTを組み合わせた多接合ソーラーセルや、海水淡水化や油/水分離、水処理用の膜や圧電特性を活かし、過酷な高温環境で使用可能な新しいセルフパワーのセンサー、モーター、発電デバイスへの適用も期待されている。

一方、多くの臨床試験や細胞毒性試験より、BNNTの生体安全性が証明されており、ドラッグ・遺伝子デリバリー、組織工学、造影剤、整形外科用インプラントへの適用が検討されている。特に、BNNT添加により機械

特性を向上させた生分解性ポリマーや無機ナノコンポジットのインプラントや再生医療におけるScaffold(足場材)への適用が期待されている。

また、BNNTの中性子吸収能を活かして、癌細胞を検出して死滅させる癌治療への応用が考えられている¹²⁾。

ところで、BNNT合成物には、図1に示すように、六方晶窒化ホウ素(h-BN)層で覆われたホウ素粒子や六方晶窒化ホウ素の薄片(h-BNシート)から成る副生成物が50 wt%程度存在している。これらの副生成物はBNNTに比べ、アスペクト比が小さいため、上記の強化フィラーとしての添加効果が小さいのみならず、これらの副生成物が増加すると、複合材の脆化を引き起こす可能性がある。また、これらの副生成物はBNNTに比べ、比表面積も小さいため、これらの副生成物が増加すると、機能性膜の特性劣化も招く可能性がある。さらに、ドラッグ・デリバリー用途では、BNNTの中空部に薬剤を注入するため、中空部の無い副生成物は機能しないのみならず、これらの増加により副作用が増大する恐れがある。

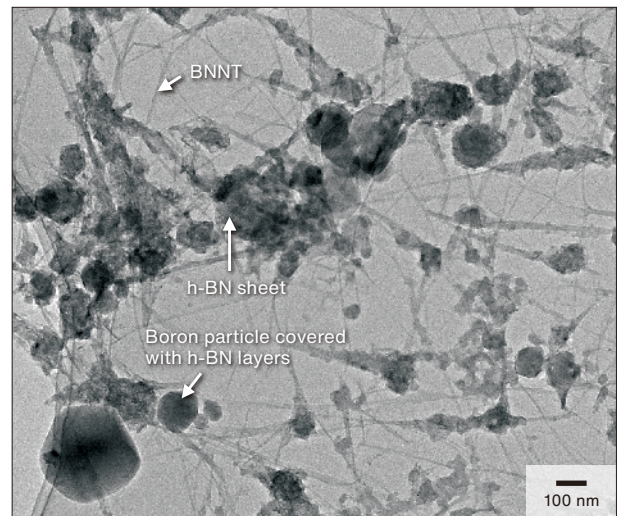


図1 BNNT 合成物の透過電子顕微鏡像

Fig.1 TEM image of as-synthesized BNNT products

表1 BNNT と CNT の特性比較

Table 1 Property comparisons of BNNT and CNT

Properties	Boron Nitride Nanotube (BNNT)	Carbon Nanotube (CNT)
Young's modulus (GPa)	~ 1,300 ^{1), 2)}	~ 1,250 ³⁾
Thermal conductivity coefficient (W/mK)	350 (for outer diameter of 30-40 nm) ⁴⁾	350 (for outer diameter of 30-40 nm) ⁴⁾
Electrical conductivity	Insulating (band gap : 5-6 eV ⁵⁾⁻⁷⁾	Metallic or Semiconducting
High-temperature oxidation resistance	Burn at 800-1,000°C in the air ^{8), 9)}	Burn at 500°C in the air ⁹⁾
Piezoelectric properties	Piezoelectric constant: 0.84 - 41.12 pm/V ^{10), 11)}	No
Thermal neutron capture cross section	Boron isotope enrichment dependent (¹⁰ B: 3825 barns, ¹¹ B: 0.0055 barns, N: 1.9 barns)	C: 0.0035 barn

一方、BNNTと副生成物の構成元素や結晶構造が同じであるため、化学的特性が類似しており、副生成物のみを化学エッチングにより除去することが難しい。そこで、BNNTへの界面活性剤の化学修飾により、BNNTを溶媒に分散させた後、遠心分離処理により、BNNTと副生成物を分離する方法を検討した¹³⁾。

2. 界面活性剤ポリマーの選択

本研究で対象とする直径5~10 nmの細径BNNTの界面活性剤ポリマーとして、sp³結合性のCH基を有する非イオン性ポリマーが好適であると考えた。その理由は、次のとおりである。(1)柔軟性のあるsp³結合性の主鎖を有するポリマーは柔軟性が高く、細径BNNTに巻き付きやすい、(2)π軌道の対称性が低いと推測されるBNNTとCH/π相互作用(水素結合)するポリマーはBNNTと結合しやすい、(3)非イオン性ポリマーは、有機溶媒と組み合わせるため、物質周辺にミセルが形成されず、副生成物よりも小さいBNNTへ選択的に吸着しやすい。

具体的には、図2に示す構造を有する置換可能な2, 3, 6位の水酸基のうち、少なくとも一か所がアルキルエーテルである置換グルコース構造を繰り返し単位に有し、1, 4位で連結したエチルセルロース(EC)を選択した。

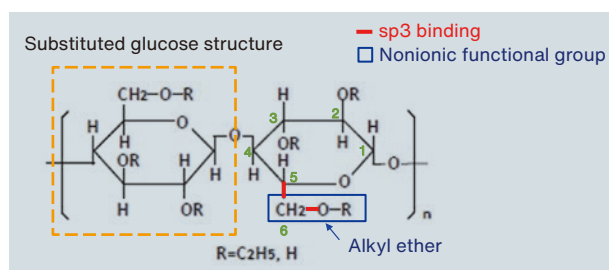


図2 エチルセルロールの分子構造

Fig.2 Molecular structure of Ethyl cellulose (EC)

3. 実験方法

3.1 BNNT合成物の高純度化プロセス

BNNT合成物の高純度化プロセスを図3により説明する。界面活性剤ポリマーと有機溶媒の混合液を作製後、水分を除去したBNNT合成物を投入し、超音波ホモジナイザーにより分散処理を施した。その後、分散液を遠沈管に移し、テーブルトップ冷却遠心機により遠心分離処理を施した。最後に、沈殿物を混入させぬように、上澄み液のみを取り出した。

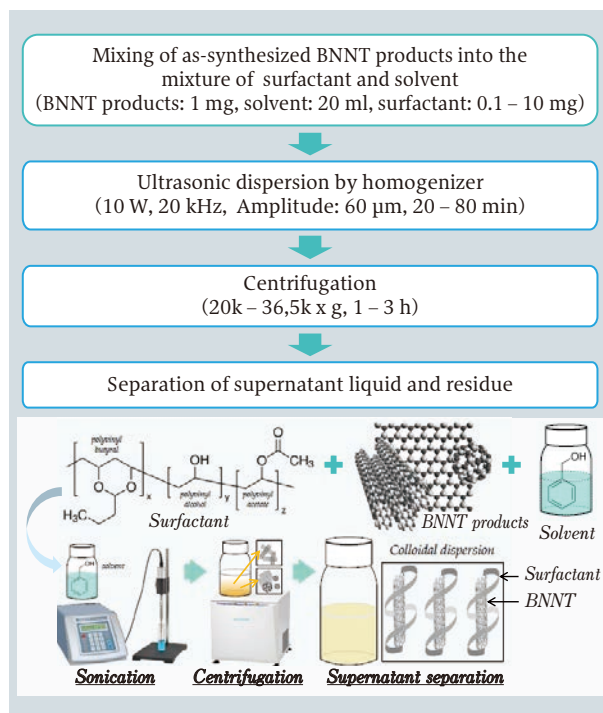


図3 BNNT合成物の高純度化プロセス

Fig.3 Purification process of as-synthesized BNNT products.

3.2 高純度化処理前後のBNNT合成物の評価

高純度化処理前後のBNNT合成物および残存する副生成物の形態および存在量を走査電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscopy)、透過電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscopy)により評価した。また、分散液に含有する水分および界面活性剤量を熱重量・示差熱分析装置(TG-DTA: Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis)により、昇温速度:15°C/min, 最高温度:1,000°C(保持無し)の条件にて測定した。また、分散液の紫外光吸収率を吸光光度計により測定した。

4. 結果と考察

4.1 高純度化に及ぼす界面活性剤ポリマー(=エチルセルロース(EC))添加量の影響

紫外域におけるBNNT分散液の光吸収特性の界面活性剤(EC)添加量依存性を図4に示す。なお、BNNT合成物添加量は1 mg, BnOH溶媒添加量は20 mlの一定とした。図4(a)より最大吸収波長は、EC添加量に依存せず、 $\lambda = 274 \sim 279$ nmであることがわかる。この波長域の光子エネルギーは、 $h\nu = 4.44 \sim 5.02$ eVであり、BNNTのバンドギャップの理論値(~ 5.5 eV)¹⁴⁾に相当する。最大吸光度のEC添加量依存性を図4(b)に示す。

EC添加量増加とともに、最大吸収量は対数関数的に増加し、EC添加量が1~5 mg程度で飽和する傾向を示した。

また、EC添加量を変えて超音波分散および遠心分離処理した分散液の上澄み液に含まれる存在物および残渣のSEM像を図5に示す。EC添加量に依らず、上澄み液に含まれる物質のほとんどはBNNTであり、図4における光吸収はBNNTによるものと考えられる。図5(a) EC添加量0.1 mgでは、残渣には多量のBNNTが存在し、上澄み液中のBNNTは少量と思われる。図5(b) EC添加量0.8 mgでは、上澄み液に含まれるBNNT量は増加したが、図5(c) EC添加量1 mgの上澄

み液に含まれるBNNTよりも多く、数本のBNNTがバンドル化していると考えられる。EC添加量0.8 mgではBNNTを孤立分散させるために不十分であると考えられる。以上の結果より、界面活性剤(EC)の適正添加量は、1~5 mg(BNNT合成物 1 mg当り)と推定される。

4.2 高純度化に及ぼす超音波分散時間の影響

ECの添加量を前節で述べた最適範囲内の1.7 mg (BNNT 1 mg当り)として、高純度化に及ぼす超音波処理時間の影響を検討した。EC (25 mg), BnOH (20 ml), BNNT合成物 (15 mg) からなる混合液の

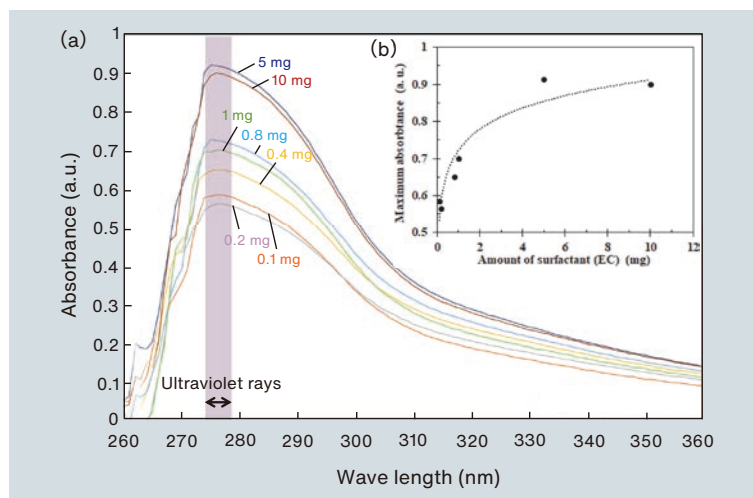


図4 紫外域における異なる界面活性剤量の BNNT 分散液の (a) 光吸収量の波長依存性および (b) 最大吸収量の界面活性剤添加量依存性

Fig.4 The dependence of wave length on the absorption amount of ultraviolet rays in BNNT products dispersion liquid containing the different amount of surfactant (EC) (a) and the dependence of the amount of the surfactant on the maximum absorption amount of ultraviolet rays (b).

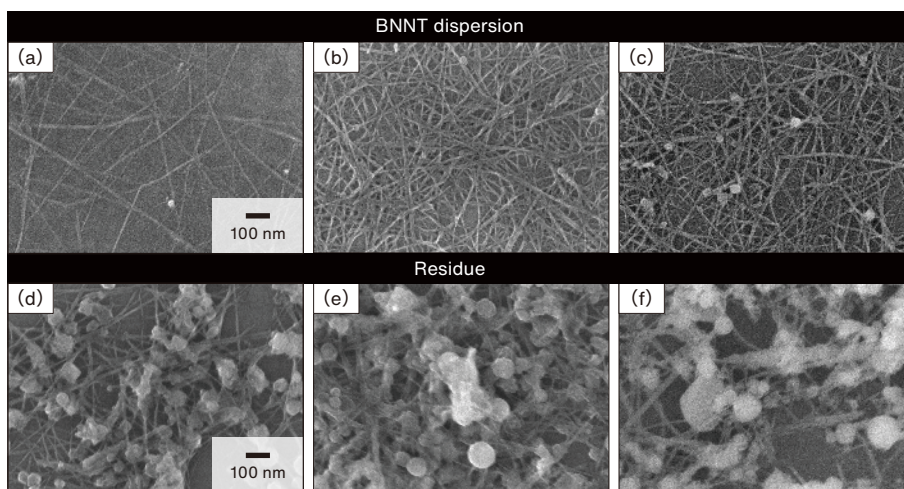


図5 界面活性剤 (EC) 添加量を変えて超音波分散および遠心分離処理した分散液の上澄み液および残渣の存在物の SEM 像 (EC 添加量: 0.1, 0.8, 1 mg, BnOH 添加量: 20 ml, BNNT 合成物添加量: 15 mg, 超音波条件: 10 W × 20 min, 遠心分離条件: 30k × g, 3 h) (a) 0.1 mg EC 添加分散液の上澄み液含有物, (b) 0.8 mg EC 添加分散液の上澄み液含有物, (c) 1 mg EC 添加分散液の上澄み液含有物, (d) 0.1 mg EC 添加分散液の残渣, (e) 0.8 mg EC 添加分散液の残渣, (f) 1 mg EC 添加分散液の残渣

Fig.5 SEM images of the substances in supernatant liquid and residue of mixture liquid consisting of EC (0.1, 0.8, 1 mg), BnOH (20 ml) and BNNT products (15 mg) after ultrasonic dispersion treatment (10 W × 20 min) and centrifugation (30k × g, 3 h) (a) Contents of supernatant liquid in dispersion with 0.1 mg EC, (b) Contents of supernatant liquid in dispersion with 0.8 mg EC, (c) Contents of supernatant liquid in dispersion with 1 mg EC, (d) Residue of supernatant liquid in dispersion with 0.1 mg EC, (e) Residue of supernatant liquid in dispersion with 0.8 mg EC, (f) Residue of supernatant liquid in dispersion with 1 mg EC

超音波(出力10 W)処理時間と分散・遠心分離後の上澄み液に含有するBNNT形態の関係を調査した。図6に示すように、副生成物残存量の処理時間依存性はほとんど認められず、処理時間20 minでもほとんどの副生成物が分離除去されていた。一方、処理時間60 minではBNNTが短くなり、処理時間80 minではBNNTのチューブ構造が壊れている様相を呈していた。

また、前記混合液の分散・遠心分離後の残渣のSEM像を図7に示す。処理時間40 min以下では、六方晶窒化ホウ素層で覆われたホウ素粒子や六方晶窒化ホウ素の薄片の副生成物が多く含まれており、BNNTと副生成物が上手く分離されていることがわかる。一方、超音波分散処理時間が60 min以上になると、短いBNNTの含有量が増加する傾向が認められた。これらの結果より、BNNT

の破壊防止のため、超音波処理時間を必要最小限にする必要があり、20~40 min程度が適正と考えられる。

4.3 高純度化に及ぼす遠心分離条件の影響

遠心分離条件(遠心力と処理時間)と分離後の上澄み液に残存する副生成物量の関係を調査した。異なる遠心力により分離された上澄み液に含有するBNNT合成物のSEM像を図8に示す。遠心力増大とともに、残存する六方晶窒化ホウ素層で覆われたホウ素粒子のサイズおよび含有量が低下し、遠心力 $30k \times g$ の条件において、そのサイズおよび含有量が最小となった。一方、遠心力 $36.5k \times g$ の条件においては、微小フラーレン量の増加およびBNNTの短小化が認められた。これらの結果より、遠心力は $30k \times g$ が適正と考えられる。

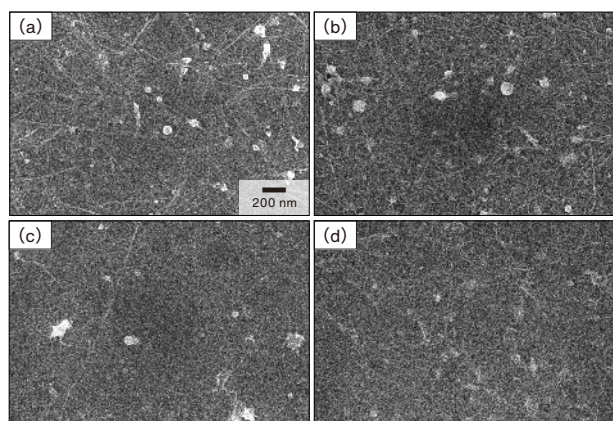


図6 EC (25 mg), BnOH (20 ml), BNNT 合成物 (15 mg) からなる混合液の超音波 (出力 10 W) 処理時間と分散・遠心分離後の BNNT の形態の関係 (a) 20 分 (b) 40 分 (c) 60 分 (d) 80 分

Fig.6 The relationship between morphology of BNNT and ultrasonic dispersion treatment (10 W) duration in mixture liquid of EC (25 mg), BnOH (20 ml) and as-synthesized BNNT products (15 mg) after centrifugation (a) 20 min, (b) 40 min, (c) 60 min, and (d) 80 min

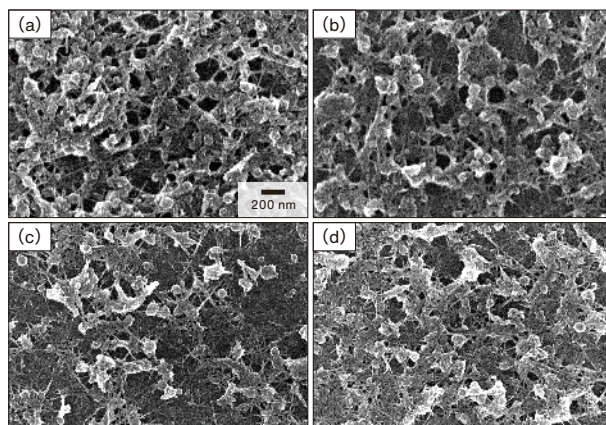


図7 EC(25 mg), BnOH(20 ml), BNNT 合成物(15 mg) からなる混合液の超音波(出力 10 W) 分散・遠心分離後の残渣の SEM 像 (a) 20 分 (b) 40 分 (c) 60 分 (d) 80 分

Fig.7 The relationship between ultrasonic dispersion treatment duration at 10 W and the morphology of BNNT in the residue of mixture liquid of EC (25 mg), BnOH (20 ml) and as-synthesized BNNT products (15 mg) after centrifugation (a) 20 min, (b) 40 min, (c) 60 min, and (d) 80 min

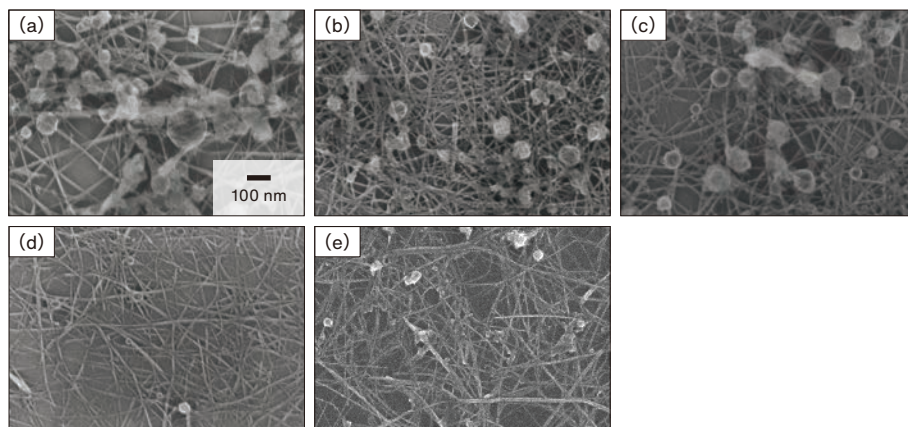


図8 EC (25 mg), BnOH (20 ml), BNNT 合成物 (15 mg) からなる混合液の遠心分離処理における遠心力と上澄み液に残存する副生成物量の関係 (遠心分離処理時間: 3 h, 超音波分散条件: 10 W \times 20 min) (a) 未処理 (b) $10k \times g$ (c) $20k \times g$ (d) $30k \times g$ (e) $36.5k \times g$

Fig.8 The relationship between centrifugal force and the amount of byproducts in supernatant liquid of mixture liquid of EC (25 mg), BnOH (20 ml) and BNNT products (15 mg). (Centrifugation duration: 3 h, Ultrasonic conditions: 10 W \times 20 min) (a) raw materials, (b) $10k \times g$, (c) $20k \times g$, (d) $30k \times g$, (e) $36.5k \times g$

次に、一定遠心力(30k×g)下で、異なる時間処理した後の上澄み液および残渣に存在するBNNT合成物のSEM像を図9に示す。長時間処理するほど、上澄み液中に残存するフラーレン量が減少し、残渣に含まれる界面活性剤ポリマー(フラーレンやBNNTを全体的に被覆している膜状物質)量が増加し、3 h処理後、上澄み液中に残存するフラーレンはほとんど消失した。これらの結果より、適正な遠心分離条件は、遠心力:30k×g、処理時間:3 hと考えられる。

4.4 高純度化BNNTの純度評価

上記した適正条件で処理した高純度化BNNT(p-BNNT)とBNNT合成物(r-BNNT)のフーリエ赤外分光光度計(FT-IR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy)による赤外スペクトルを図10に示す。p-BNNTにおいては、B-N面内の光学モード(TO)¹⁵⁾とBNNTのB-N-B面外座屈モード(R)¹⁶⁾にそれぞれ起因する波長である1,366 cm⁻¹と811 cm⁻¹に明確なピークが認められる。一方、BNNT合成物においてもこれらの波長付近にピークが認められるが、ピークの形状、強度、幅が異なる。また、BNNT合成物においては、1,600 cm⁻¹から1,200 cm⁻¹にかけてブロードなピークが観察される。これは、BNNTのB-N結合の接線および縦方向の周波数モード由来のピークと副生成物のh-BN由来のピーク¹⁷⁾がオーバーラップしているためと考えられる。p-BNNTにおける各ピークは副生

成物に比べて、ピーク幅が狭く、対称性が高い。また、r-BNNTの803 cm⁻¹におけるピーク位置がp-BNNTでは811 cm⁻¹へシフトしている。これは最近、Harrisonらが報告しているFT-IRによるBNNTに含有するh-BNの定量評価に関する検討結果に類似している¹⁸⁾。彼らは、RとTOモードに由来する780 cm⁻¹と1,327 cm⁻¹におけるピーク強度比がh-BNの含有量に比例することを示している。

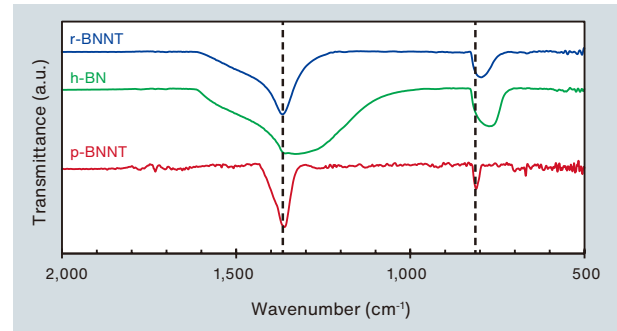


図10 高純度化 BNNT (p-BNNT) と BNNT 合成物 (r-BNNT) および h-BN の FT-IR スペクトル

Fig.10 FT-IR spectra of purified BNNT (p-BNNT), as-synthesized BNNT products and h-BN.

4.5 高純度化に及ぼす界面活性剤ポリマー種の影響

第2節で述べた界面活性剤ポリマー選択の考え方を検証するため、高純度化処理後に残存する副生成物の含有量および、BNNTの回収率に及ぼす界面活性剤ポリマー種の影響を調べた。sp³結合性の界面活性剤ポリマー3種(EC: エチルセルロース, PVB: ポリビ

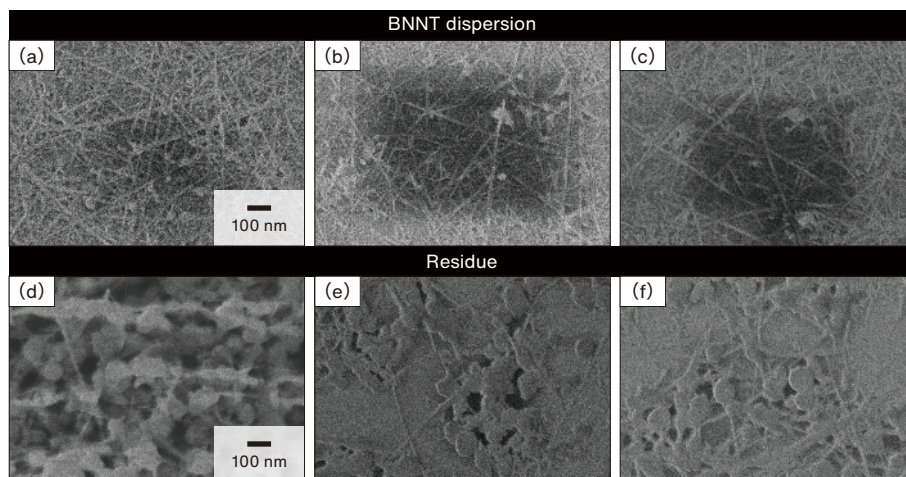


図9 EC (25 mg), BnOH (20 ml), BNNT 合成物 (15 mg) からなる混合液の遠心分離処理における上澄み液および残渣の存在物のSEM像(遠心力: 30k × g, 超音波分散条件: 10 W × 20 min) (a) 1 h 遠心分離後分散液の上澄み液含有物, (b) 2 h 遠心分離後分散液の上澄み液含有物, (c) 3 h 遠心分離後分散液の上澄み液含有物, (d) 1 h 遠心分離後分散液の残渣, (e) 2 h 遠心分離後分散液の残渣, (f) 3 h 遠心分離後分散液の残渣

Fig.9 SEM images of the substances in supernatant liquid and residue in mixture liquid consisting of EC (25 mg), BnOH (20 ml) and BNNT products (15 mg) after centrifugation at different duration (1, 2, 3 h) at 30k × g. (Ultrasonic dispersion treatment condition: 10 W × 20 min). (a) contents of supernatant liquid in dispersion centrifugated for 1 h, (b) contents of supernatant liquid in dispersion centrifugated for 2 h, (c) contents of supernatant liquid in dispersion centrifugated for 3 h, (d) residues of supernatant liquid in dispersion centrifugated for 1 h, (e) residues of supernatant liquid in dispersion centrifugated for 2 h, (f) residues of supernatant liquid in dispersion centrifugated for 3 h

ニルブラチール, CMC: カルボキシメチルセルロース) およびsp2結合性の界面活性剤ポリマーであるPmPV: ポリ[m-フェニレンビニレン-co-(2,5-ジオクトキシ-p-フェニレンビニレン)]と, BNNT合成物および溶媒からなる混合溶液を超音波分散, 遠心分離した後の上澄み液に含有するフラーレンおよび六方晶窒化ホウ素の薄片からなる副生成物量をTEM像により定性比較した結果を図11に示す。なお, 溶媒として, ECおよびPVBの場合は, ベンジルアルコール (BnOH), CMCの場合は純水(H₂O), PmPVの場合には, クロロホルム(CHCl₃)を用いた。

CMC適用時の副生成物含有量は, 他の界面活性剤適用時に比べて格段に多く, 特に, 大きいフラーレンが多く認められた。イオン性CMCの溶媒はH₂Oであり, 含有物はその周辺に形成されたミセル内部の疎水性空間に内包されることにより溶解する。ミセルサイズが物質形状に追従するため, 比較的大きい含有物も溶解されてしまうため大きい六方晶窒化ホウ素層で覆われたホウ素粒子の残存量が多くなったと推察される。

一方, EC, PVB, PmPVは非イオン性であり, 有機溶媒を使用するため, BNNT周辺にミセルは形成されず, BNNTと副生成物への界面活性剤の吸着性, およびこれらの可溶化度に差異が生じるため, BNNTと副生成物とを十分分離出来たと推察される。また, EC, PVB, PmPV適用時における副生成物含有量を比較すると, PVB適用時が最も少なく, ECおよびPmPV適用時はほぼ同量であった(PVB < EC ≒ PmPV)。

次に, 各種界面活性剤を適用した場合の超音波分散, 遠心分離処理後の上澄み液に分散するBNNT質量を(1)式より求めた。残渣に含有する水分量および界面活性剤重量は, 残渣の熱重量分析(TGA)により測定された。(2)式より求めた上澄み液中に分散するBNNTの回収率を表2に示す。なお, BNNT合成物に含まれるBNNT含有率を製造元(TEKNA社)公表値の50 wt%とした。

$$\text{上澄み液中BNNT質量} = \text{BNNT合成物質量} - \text{残渣質量} \times \{1 - (\text{H}_2\text{O質量} + \text{界面活性剤質量})\} \quad (1)$$

$$\text{BNNT回収率} = \frac{\text{上澄み液中BNNT質量}}{(\text{BNNT合成物質量} \times 0.5)} \times 100 \quad (2)$$

表2より, ECおよびPVB適用時は他の界面活性剤適用時よりも回収率が高いことがわかる。PmPVはsp2結合性の主鎖を有するため, sp3結合性の主鎖を有するECやPVBに比べて剛直であるため, 細径の窒化ホウ素ナノチューブに巻き付き難く, BNNTの分散が不十分であったと推察される。

表2 4種類の界面活性剤を適用し, 超音波分散, 遠心分離処理後の上澄み液に分散するBNNTの回収率比較

Table 2 Response rate of BNNT in supernatant liquid of mixture liquid consisting of 4 different types of surfactant (25 mg), solvent (20 ml) and BNNT products (15 mg) after ultrasonic dispersion treatment (10 W x 20 min) and centrifugation (30k x g, 3 h).

Surfactant	EC	PVB	PmPV	CMC
Response rate of BNNT (%)	53.1	49.0	36.9	26.7

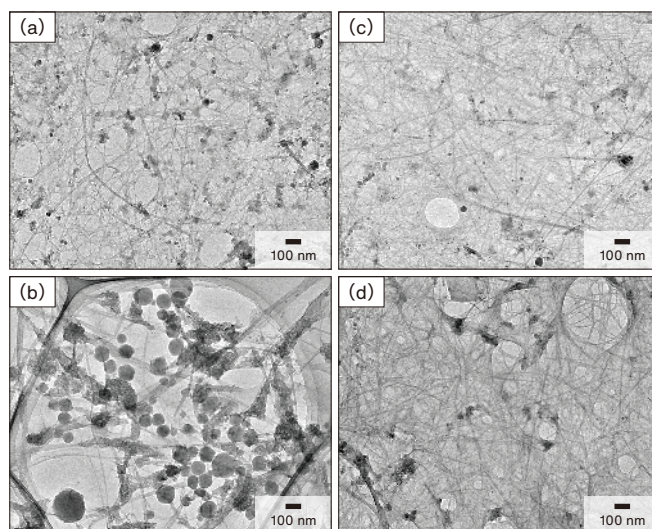


図11 4種類の界面活性剤とBNNT合成物および溶媒からなる混合溶液を超音波分散, 遠心分離後の上澄み液中の含有物のTEM像 (a) EC (b) CMC (c) PVB (d) PmPV

Fig.11 TEM images of the substances in supernatant liquid of mixture liquid consisting of 4 different types of surfactant (25 mg), solvent (20 ml) and BNNT products (15 mg) after ultrasonic dispersion treatment (10 W x 20 min) and centrifugation (30k x g, 3h) (a) EC, (b) CMC, (c) PVB, (d) PmPV

5. 結言

BNNT高純度化プロセス確立を目的に、副生成物(ホウ素成分:約25 wt%, 窒化ホウ素成分:約25 wt%含有)をほとんど含有しないBNNTを高収率で得られる界面活性剤種とその添加量および分散・分離条件を検討し、以下の結果を得た。

- (1) sp³結合性のCH基を有する非イオン性ポリマーを適用した場合、sp³結合性のCH基を有するイオン性ポリマーやsp²結合性のCH基を有する非イオン性ポリマー適用時に比べ、副生成物である六方晶窒化ホウ素層で覆われたホウ素粒子や六方晶窒化ホウ素の薄片をほとんど含有しないBNNT(TEM観察およびFT-IRスペクトルにより確認)を50%以上の高収率で回収。
- (2) 界面活性剤(エチルセルロース: EC)添加量増加とともに、分散・分離後の上澄み液に含有するBNNTは対数関数的に増加し、EC添加量1 ~ 5 mg程度で飽和。EC添加量0.8 mg以下ではBNNTのバンドル化が認められたため、適正な界面活性剤添加量はBNNT合成物 1 mg当り1~5 mgと推定。
- (3) 超音波出力10 Wにおいて、副生成物残存量の処理時間依存性はほとんど認められず、20 min間の超音波処理によりほとんどの副生成物を分離除去可能。処理時間60 min以上では、BNNTの短小化や破壊が認められたため、適正な超音波分散条件は、出力:10 W, 処理時間:20~40 minと推定。
- (4) 遠心力増大とともに、上澄み液に残存する六方晶窒化ホウ素層で覆われたホウ素粒子のサイズおよび含有量が低下し、遠心力30k×gの条件において、そのサイズおよび含有量が最小化。また、一定遠心力(30k×g)下では、長時間処理するほど上澄み液中の六方晶窒化ホウ素層で覆われたホウ素粒子が低減し、3 h処理後、ほとんど消失したことから、適正な遠心分離条件は、遠心力:30k×g, 処理時間:3 hと推定。

6. 謝辞

本研究は奈良先端技術大学院大学 野々口斐之客員准教授(京都工芸繊維大学 講師)との共同研究成果の一部を纏めたものである。本研究にご協力頂いた関係者に謝意を表す。

引用文献

- 1) Simpson, J. A., Composition and Origin of Cosmic Rays, Springer Netherlands (1983), p.1.
- 2) Kim, M.-H. Y., et al., NASA-TP-3473 (1994).
- 3) A. Krishnan, et al, Phys. Rev. B, 58 (1998), p.14013.
- 4) C. W. Chang, et. al., Phys. Rev. Lett. 97 (2006), p.085901.
- 5) Rubio, A., et al., Phys. Rev. B, 48 (7) (1994), p.5081.
- 6) Blasé, X., et al., Europhys. Lett. 28 (5) (1994), p.335.
- 7) Lee, C. H., Chem. Mater. 22 (5) (2010), p.1782.
- 8) C. W. Chang, et. all., Phys. Rev. Lett. 97 (2006), p.085901.
- 9) D. Golberg, Scr. Mater., 44 (2001), p.1561.
- 10) Jin Ho Kang, et. al., ACS Nano, 9, 12 (2015), p.11942.
- 11) Chuncheng Ban, et. al., J. Mater. Sci., 54 (2019), p.14074.
- 12) Wellington Marcos da Silva, et. al, Applied Radiation and Isotopes, 157 (2020), p.109032.
- 13) Florencio D. De los Reyes, et. al, Nano Select, 2, 8 (2021), p.1517.
- 14) X. BLASE, et. al., A.Europhys. Lett., 28, 51 (1994), p.335.
- 15) Z. Gao, et. al, J. Am. Chem.Soc., 132 (2010), p.4976.
- 16) D. Kim, et. al, Chem. Commun., 51 (2015), p.7104.
- 17) C. H. Lee, et. al, Nanotechnology, 19 (2008), p.455605.
- 18) H. Harrison, et. al, Nanoscale Adv. 1 (2019), p.1693.



藤枝 正
Tadashi Fujieda
株式会社プロテリアル
技術開発本部
グローバル技術革新センター
博士(工学)



廣金 優二
Yuji Hirokane
株式会社プロテリアル
技術開発本部
グローバル技術革新センター
博士(学術)



野々口 斐之
Yoshiyuki Nonoguchi
奈良先端科学技術大学院大学
先端科学技術研究科 /
京都工芸繊維大学
材料化学系
博士(工学)