

カーボンナノチューブを利用した環境の分析と修復



照井 教文, 田中 俊逸

1 はじめに

カーボンナノチューブは1991年に発見されて以来、その興味深い構造と特性から注目を集めている¹⁾。カーボンナノチューブは製法の違いにより、単層カーボンナノチューブ(SWNT)と多層カーボンナノチューブ(MWNT)に分類される。SWNTは、一枚のグラファイトシートを円筒状に巻いた構造であり、直径は数nm、長さは数十nmから数 μm である。MWNTは複数のチューブが同心円状に重なった構造であり、直径は数十nmになる。カーボンナノチューブの特性として強度が高くかつ柔軟であること、化学的に安定であること、重量に対して表面積の割合が高いこと、高い導電性を持ち、構造の変化により半導体的になること、などが挙げられる。これらの特性を利用して、走査型プローブ顕微鏡、電池、ナノ電子デバイス、電界電子エミッター、水素貯蔵などの多くの分野で研究が行われており、近年では分析化学や環境科学の分野でもカーボンナノチューブを利用した研究が報告されている²⁾。本稿では、主に環境の分析と修復という観点からいくつかの研究例を紹介する。

2 ガスセンサーへの応用

半導体的SWNTの電子特性は周囲の化学的な環境に非常に敏感であり、特定のガス分子と接触すると電気抵抗値を大きく変化させる。これがSWNTガスセンサーの基礎原理となる。Kongらは、SWNTガスセンサーを用いて環境中の有害ガス分子である NO_2 や NH_3 の測定を行っている³⁾。室温下におけるSWNTガスセンサーの反応時間は200ppmの NO_2 で2~10秒、1%の NH_3 で1~2分であり、この速やかな反応性はカーボンナノチューブの表面全体でガス分子と反応するためと考えられる。また、検出限界は~数分の応答時間で NO_2 が~2ppm、 NH_3 が0.1%であった。通常の固体ガスセンサーでは数百 $^\circ\text{C}$ まで加熱する必要があるのに対して、SWNTガスセンサーは室温でも応答速度が速く、高感度な測定が可能であることが示された。

また、Modiらは垂直に配向させたMWNTフィルムを用い

て、 NH_3 や CO_2 などの様々なガスの絶縁破壊を利用した小型化イオン化センサーを製作している⁴⁾。ナノチューブの先端は比較的低い電圧で非常に強い電場を発生させるため、従来の電極と比べて低い電圧で絶縁破壊を起こすことが可能である。絶縁破壊が起きた電圧からガス分子の同定を、放電電流から定量を行ったところ高い感度と選択性が得られており、室温下で空気中の NH_3 の検出限界は~1%であった。このガスセンサーは温度、湿度、ガス流速のような外部要因に影響されないことから、これまでに報告されたナノチューブを利用したセンサーと比較して小型化、電池での駆動、安全な操作が可能である点で優れている。

3 電気化学分析への応用

カーボンナノチューブは電極材料として優れた性質を持つことから、環境中の汚染化学物質や生体関連物質を対象とした非常に高感度、高精度な電気化学センサーが開発されている。Yiは、MWNTを修飾したグラッシーカーボン電極を用いて、陽極ストリッピングボルタメトリーによる Hg^{2+} の微量測定を行っている⁵⁾。カーボンナノチューブを電極材料として使用するとき、その不溶性が問題となるが、YiはMWNTを界面活性剤(dihexadecyl hydrogen phosphate)溶液に分散し、電極表面に被覆してMWNTフィルム電極を作製した。溶液中の Hg^{2+} をMWNTフィルムで還元しながら濃縮し、電位を酸化方向に掃引することにより、鋭敏で明確なストリッピングピークが観測された。MWNT修飾電極は、高い選択性および安定性を示し、特に低濃度(0.02M)のヨウ化物イオンの存在で測定感度が著しく増加した。 Hg^{2+} の検出限界濃度は $2 \times 10^{-10} \text{ mol l}^{-1}$ (0.1M HCl溶液、濃縮時間:5分間)であった。同様の測定は、Wuらによって Cd^{2+} と Pb^{2+} でも行われ⁶⁾、検出限界濃度は Cd^{2+} で $6 \times 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$ 、 Pb^{2+} で $4 \times 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$ (pH 4.5 NaAc-HAc緩衝液、濃縮時間:5分間)であった。この測定法を実際の河川試料水に適用したところ、得られた結果は原子吸光分析法によるものと同様であったことから、MWNT修飾電極の実用への可能性が示された。

また、カーボンナノチューブ表面のカルボキシル基を化学修飾することにより生体関連物質の固定化が可能であることから、カーボンナノチューブを利用した生体関連物質のアッセイシステムも検討されている。Wohlstadterらは、この手法を α -フェトプロテイン(AFP)に適用している⁷⁾。図1に示すように、カーボンナノチューブをポリ(エチレン 酢酸ビニル)と混合し、シート状に加工したものにストレプトアビジンを修飾し、ビオチン化した抗AFP抗体を固定化した。これにAFPを含む試料と $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ラベル化抗AFP抗体を反応させ、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ による電気化学発光法で検出した。この手法では、カーボンナノチューブは生体高分子の固定および電気化学発光のための作用電極として機能する。AFPの検出限界は $1 \times 10^{-10} \text{ mol l}^{-1}$ (~7 ng ml⁻¹)、上限は $3 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ (~2080 ng ml⁻¹)と高感度かつ定量的であり、広範囲な生体高分子のアッセイに有効であると考えられる。

4 環境修復のための吸着剤としての応用

カーボンナノチューブは、環境中に存在する汚染物質に対す

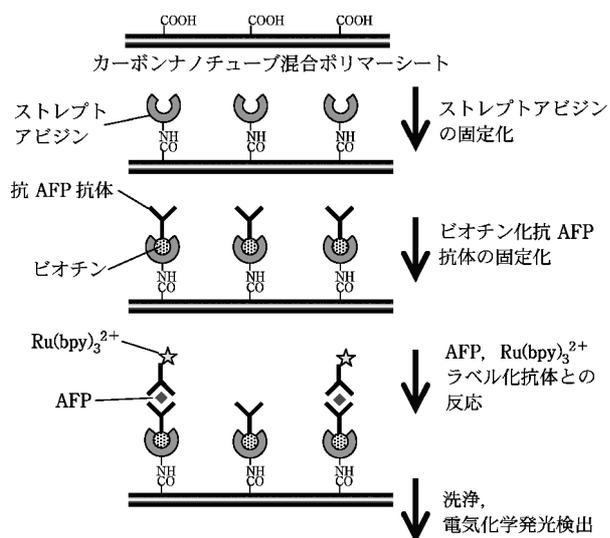


図1 電気化学発光検出法によるAFPのアッセイシステム

る優れた吸着剤としても検討されている。Longらは、MWNTとダイオキシンとの吸着作用を報告している⁸⁾。MWNT上のダイオキシンの脱離温度、脱離活性化エネルギーおよびラングミュア定数は、活性炭や γ - Al_2O_3 より高い値であり、MWNTへのダイオキシンの吸着量は活性炭を用いた場合より著しく増加した。この理由として、ダイオキシンの2個のベンゼン環とグラフェン構造を持つカーボンナノチューブ表面とが強く相互作用すること、さらにダイオキシン分子はカーボンナノチューブの内側を含めたすべての表面で相互作用することなどが考えられる。カーボンナノチューブはダイオキシン類に対する優れた吸着剤であり、排出時における吸着除去や汚染土壌などの修復に対して有効であると考えられる。

Caiらは、環境ホルモン様物質であるビスフェノールA、4-*n*-ニルフェノール、4-*tert*-オクチルフェノールを対象として、MWNTを使用した固相抽出法を検討している⁹⁾。MWNTを充填したカートリッジにこれらの物質を吸着させ、適量のメタノールで定量的に溶離したものを高速液体クロマトグラフィー-蛍光検出によって測定した。pHや溶離液の体積など抽出効率に影響を及ぼすパラメーターを検討したところ、極性の高いビスフェノールAの抽出では、MWNTは C_{18} より優れており、4-*n*-ニルフェノールと4-*tert*-オクチルフェノールの抽出では少なくとも C_{18} と同程度有効であった。最適化条件における検出限界は、ビスフェノールA、4-*n*-ニルフェノール、および4-*tert*-オクチルフェノールでそれぞれ0.083, 0.024, および0.018 $ng\ ml^{-1}$ であった。また、実際の環境試料水中の濃度測定にも適用され、良い回収率(89.8~104.2%)が得られた。同様の測定は発癌性とエストロゲン特性を疑われているフタル酸ジエチル、フタル酸ジ-*n*-プロピル、フタル酸ジ-*iso*-ブチル、およびフタル酸ジシクロヘキシルにも行われており¹⁰⁾、検出限界はそれぞれ0.18, 0.23, 0.48, 0.86 $ng\ ml^{-1}$ であった。また、水道水、河川水、および海水の試料中の4種のフタル酸エステルを測定したところ、河川と

海水の試料ではどのフタル酸エステルも検出されず、水道水からフタル酸ジ-*iso*-ブチルだけが2.0 $ng\ ml^{-1}$ 検出された。また、回収率は80.3~104.5%であった。

5 おわりに

以上、環境関連物質の分析や修復にカーボンナノチューブを応用していくつかの研究を紹介したが、いずれも従来の方法より優れた結果を与えている。実際の環境分析や修復においてカーボンナノチューブを使用するためには、カーボンナノチューブの安価な合成法の開発や、その調製方法の簡易化が求められる。更なる研究・開発によりこれらの問題が克服され、カーボンナノチューブを応用した新規な環境分析・修復技術が発展することが期待される。

文 献

- 1) 田中和義編：“カーボンナノチューブ ナノデバイスへの挑戦”；(2001)，(化学同人)。
- 2) T. Masciangioli, W. Zhang : *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 102A (2003)。
- 3) J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai : *Science*, **287**, 622 (2000)。
- 4) A. Modi, N. Koratkar, E. Lass, B. Wei, P. M. Ajayan : *Nature*, **424**, 171 (2003)。
- 5) H. Yi : *Anal. Bioanal. Chem.*, **377**, 770 (2003)。
- 6) K. Wu, S. Hu, J. Fei, W. Bai : *Anal. Chim. Acta*, **489**, 215 (2003)。
- 7) J. N. Wohlstatter, J. L. Wilbur, G. B. Sigal, H. A. Biebuyck, M. A. Billadeau, L. Dong, A. B. Fischer, S. R. Gudiband, S. H. Jameison, J. H. Kerten, J. Leginus, J. K. Leland, R. J. Massey, S. J. Wohlstatter : *Adv. Mater.*, **15**, 1184 (2003)。
- 8) R. Q. Long, R. T. Yang : *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2058 (2001)。
- 9) Y. Cai, G. Jiang, J. Liu, Q. Zhou : *Anal. Chem.*, **75**, 2517 (2003)。
- 10) Y. Cai, G. Jiang, J. Liu, Q. Zhou : *Anal. Chim. Acta*, **494**, 149 (2003)。



照井教文 (Norifumi TERUI)

北海道大学大学院地球環境科学研究科物質環境科学専攻生体機能化学講座 (〒060-0810 札幌市北区北10条西5丁目)。北海道大学大学院理学研究科博士課程修了。博士(理学)(北海道大学)。<現在の研究テーマ>機能性電極を用いた電気化学法による環境分析・修復法の検討。<趣味>映画鑑賞、料理。

E-mail : terui@ees.hokudai.ac.jp



田中俊逸 (Shunitz TANAKA)

北海道大学大学院地球環境科学研究科物質環境科学専攻生体機能化学講座 (〒060-0810 札幌市北区北10条西5丁目)。北海道大学大学院理学研究科修士課程修了。理学博士(北海道大学)。<現在の研究テーマ>電気化学的手法を用いる環境修復法の開発。<主な著書>“Modern Analytical Methodologies in Fat- and Water-Soluble Vitamins” (John Wiley and Sons Inc.)。<趣味>歩く、走る、歩くスキー。

E-mail : shunitz@ees.hokudai.ac.jp