

カーボンナノチューブ分散水溶液の評価手法

Evaluation methods of carbon-nanotube dispersed aqueous solution

中田 靖

Yasushi NAKATA

赤路 佐希子

Sakiko AKAJI

篠崎 陽子

Yoko SHINOZAKI

カーボンナノチューブ(CNT)は、その熱安定性、強靱性、軽さ、特異な電気特性、生体親和性において優れた性質をもち、ナノマテリアルとして様々な応用が検討され、実用化がすすんでいる。特に、透明導電フィルム、帯電防止膜、タッチパネル、FET(電界効果トランジスタ)といったエレクトロニクス応用においては、CNTの分散技術が重要になっており、凝集度、長さ、半導体性/金属性、電気特性(CNTのネットワーク形成)が調べられている。バルク分析による純度評価の場合には元素分析、熱重量分析などが用いられ、ナノ構造の観察には透過電子顕微鏡(TEM)や原子間力顕微鏡(AFM)が重要な分析手法となっているが、特に単層カーボンナノチューブの分散性評価の場合には、光を用いた分析手法が有効である。本稿では、弊社で調製したCNT分散溶液の分析事例を使って、分析の実際について紹介する。

Carbon nanotube is well known nano-material with many superior features as thermo stable, toughness, low gravity, unique electrical properties, and biocompatibility and applied to practical use in many fields. Especially, for electronics application such as transparent conductive film, antistatic coating, touch panel display, and FET (Field Effect Transistor), dispersion technique of CNT in solution is now becoming more important. Aggregation degree, length, semiconductor and metallic features and conductivity of CNT are important properties on its practical application. For its bulk material, elemental analysis and thermogravimetric analysis are used, and for nano-structure observation, TEM and AFM are often used. Otherwise, for dispersed solution of CNT, analysis method used with light probe or spectroscopic methods are more useful. In this report, the analysis method will be introduced through reporting the analysis results of CNT dispersed solution which was prepared by HORIBA.

はじめに

カーボンナノチューブ(CNT)は、その熱安定性、強靱性、軽さ、得意な電気特性、生体親和性において優れた性質をもち、ナノマテリアルとして様々な応用が検討され、実用化が進んでいる。特に、透明導電フィルム、帯電防止膜、タッチパネル、FET(電界効果トランジスタ)といったエレクトロニクス応用においては、CNTの分散技術が重要になっており、凝集度、長さ、電気特性(半導体性/金属性、CNTのネットワーク形成)が調べられている。バルク分析による純度評価の場合には元素分析、熱重量分析などが用いられ、ナノ構造の観察には透過電子顕微鏡(TEM)や原子間力顕微鏡(AFM)が重要な分析手法となっているが、特に単層カーボンナノチューブの分散性評価の場合には、

光を用いた分析手法が有効である。本稿では、弊社で調製したCNT分散溶液の分析事例を使って、分析の実際について紹介する。

カーボンナノチューブとは

炭素(カーボン)原子は4つの結合手でつながると sp^3 混成軌道を形成し3次元構造をとる(ダイヤモンド)。3つの手で結合すると sp^2 混成軌道を形成し2次元の平面構造をとり、これをグラフェンシートと呼んでいる。このシートが積み重なったものが鉛筆の成分である黒鉛(グラファイト)であり、 π 電子により電気伝導性を有する。Figure 1に示すようにカーボンナノチューブは1枚のグラフェンシートがチューブ状になることで1次元構造となる。合成後のチューブ

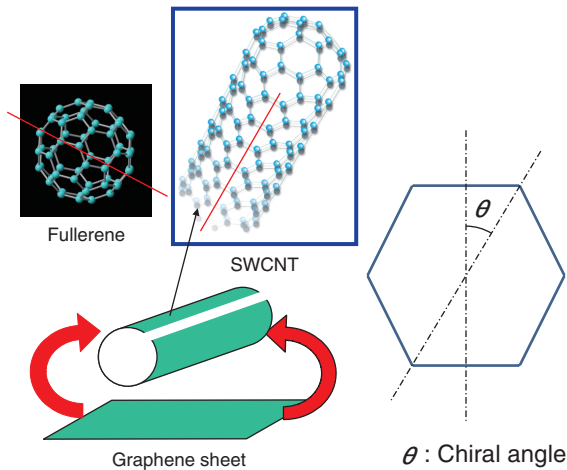


Figure 1 Structure of SWCNT
Carbon hexagonal direction are expressed by chiral angle θ against the tube axis of longitudinal direction expressed as long dashed short dashed lines which correspond to $\theta = 0$ degree and $\theta = 30$ degree.

ブは末端が閉じていて中は真空である。末端では五角形の構造と六角形の構造が組み合わされ、いわゆるサッカーボールで知られる曲面構造になる。チューブではなく球(0次元構造)の場合が、 C_{60} に代表されるフラーレンである。

多重に重なったチューブを多層カーボンナノチューブ(MWCNT)、一層のチューブを単層カーボンナノチューブ(SWCNT)と呼んでいる。チューブになっても炭素六角形が成立する構造になるための条件は複数あり、SWCNTの構造はカイラル指数と呼ばれる数字の組で表される。また、カイラル角で定義されるチューブの軸に対する六角形の方法は構造により異なっている。Figure 1のチューブは、カイラル指数(5,5)の構造をしていて、チューブ直径は0.678 nm、六角形の向きは最大の30度($\pi/6$)になる。このタイプのチューブはアームチェア型と呼ばれ金属性を示すことがわかっている。チューブ直径は、構造によってサブナノメートルからスーパーグロースCNT(産業技術総合研究所)と呼ばれる2~3 nmの直径を持つものまで存在する。このように、構造の種類としては数十種類の構造が考えられ、通常合成ではこれらの異なる構造もつチューブの混合物が得られる。構造の違いによって半導体性を示すチューブと、電気伝導性を持つ金属性のチューブがあり、FET(電界効果トランジスタ)などのエレクトロニクスに応用されている。しかし、本来のナノ材料としての特異性を利用するためには、この多様な構造を制御する必要がある。将来、目的の特定の構造を持つチューブが自由に利用できるようになれば夢のエレクトロニクス素材が実現する。



Figure 2 Fluorescence Spectrometer Nanolog

光を用いたカーボンナノチューブ評価分析手法

SWCNTは比表面積が大きいために凝集しやすく、合成後のチューブは通常チューブの束を形成している。O'Connellらは、チューブを界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS)の重水溶液中で超音波分散させ、超遠心分離によりチューブが孤立分散した溶液を調製した。吸光分光スペクトルを測定すると、分散状態が悪い段階では吸収バンドは観測できないが、調製した高度に分散した溶液ではSWCNTの明瞭な吸収バンドを観測できるようになった。これは、チューブ間の相互作用がなくなることでバンド幅が小さくなったためである。そして、この溶液のNIR-PLを測定することにより、半導体性SWCNTから発せられる特徴的なNIR-PLスペクトルを観測することに成功した^[1]。NIR-PLを連続した励起波長で測定することで、チューブ構造に1対1に対応するEEM(Excitation Emission Matrix)マップを得ることができる^[2]。彼らが用いた装置は弊社のFluoroLog3-211にシングルチャンネル近赤外検出器を搭載したものであったが、今では、アレイ検出器を搭載した近赤外発光分光装置Nanolog(Figure 2)が開発され、近赤外領域のEEMが高速に測定できるようになった。測定例としてFigure 3に、アルコールCVD法で作成されたSWCNTのNIR-PL EEMマップ(a)と、カイラリティ分布(b)を示す。図中、数字の組はカイラル指数である。

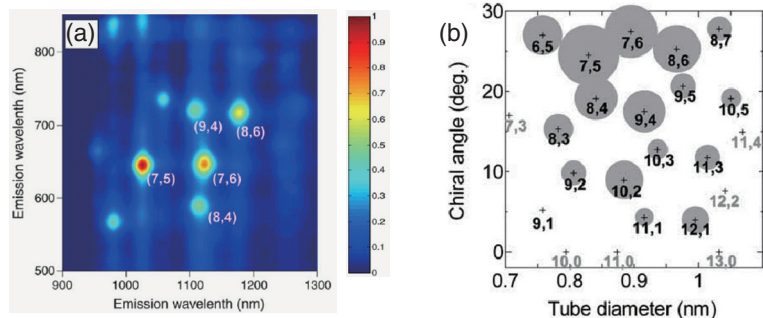


Figure 3 NIR-PL of SWCNT by Alcohol CVD method
(a) EEM map (b) Chirality distribution. A pair of numbers is chiral indices of SWCNT.
Data courtesy of Prof. S. Maruyama, the University of Tokyo.

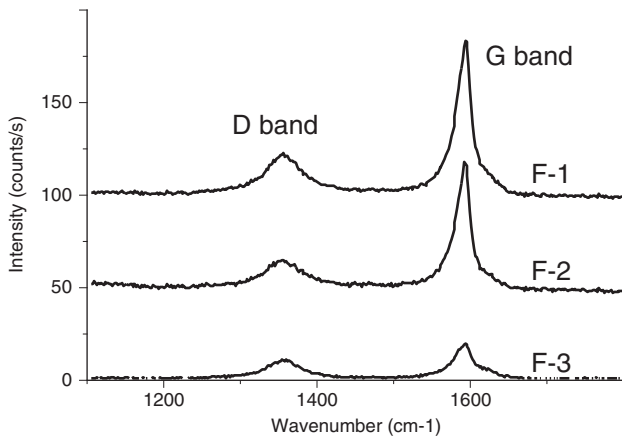


Figure 4 Comparison of Raman spectra on the process of purification SWCNT, which was dispersed in 20% cycloamylose aqueous solution, was purified by centrifugation. F-1 and F-2 were fraction of before and after purification respectively. F-3 was residue fraction after purification. Data courtesy of Prof. S. Kitamura, Osaka Prefecture University.

SWCNTの純度を測定するにはラマン分光法が有効である。グラファイト構造を示すGバンドと、チューブの欠陥やアモルファスカーボンに由来するDバンドが現れ、その強度比(I_D/I_G)は、SWCNT純度の指標となる。Figure 4に分散剤にシクロアミロースを用いたときのSWCNT精製過程のラマンスペクトルを示す。触媒など不純物を取り除いた画分F1を遠心分離し、その上清を画分F2、沈殿物の再分散液を画分F3とした。ラマンバンド強度比 I_D/I_G は、F1が0.60であるのに対して、上清画分F2では0.39を示し、遠心分離による精製により純度が向上したことがわかる。沈殿物F3の I_D/I_G は、F1より大きい値(1.01)を示した。

分散チューブの大きさを評価するためには、動的光散乱(DLS)法が用いられる。同原理を用いた弊社のナノ粒子解析装置(nano Partica SZ-100)をFigure 5に示す。直径1 nm程度の孤立分散チューブは溶液中では屈曲性線状分子の回転体(粒子)となってブラウン運動をしている。照射したレーザー光がこの粒子のブラウン運動により変調する様子から、その拡散係数を求め、球相当径としての粒子径が求まる。Figure 6に、0.2%カルボキシメチルセルロース(CMC)水溶液に分散したSWCNTの粒子径分布を示す。600 W超音波ホモジナイザの処理によって次第に粒子径

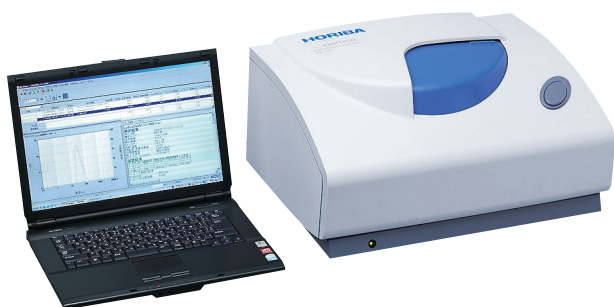


Figure 5 Nanoparticle Analyzer nano Partica SZ-100

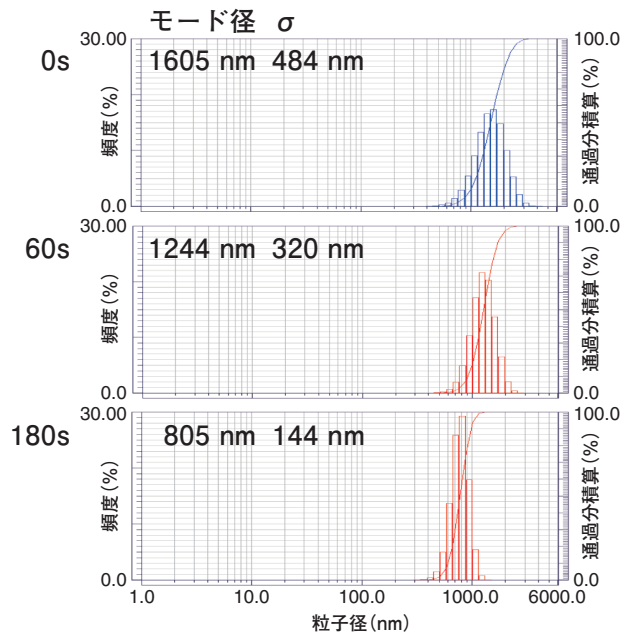


Figure 6 Time variation of particle size distribution of SWCNT in 0.2% carboxymethyl cellulose aqueous solution by ultrasonication. Time values at left-side of figures indicate process time of sonication.

(モード径)と分布幅(σ 値)が小さくなっていく様子がわかる。分散したいCNTの直径や用途に合わせて、SWCNTの分散剤にはSDSの他にもドデシルベンゼン硫酸ナトリウム(SDBS)やコール酸ナトリウムといった界面活性剤、および、CMC^[3]や水溶性キシラン^[4]、核酸といった高分子が分散剤として用いられる。凝集チューブから効率よく孤立分散チューブを分離するために、最適な分散剤を選択することも重要である。

高分散単層カーボンナノチューブの分散溶液の評価例

HiPco製SWCNT (Carbon Nanotechnologies, Inc.)を1%ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム(SDBS)水溶液中で攪拌後、600 Wホモジナイザを用いて分散した。精製後、超遠心機(CS150NX, 日立工機製)で回転速度46,000 rpm (120000 G)で1時間分離し、上清を試料とした。

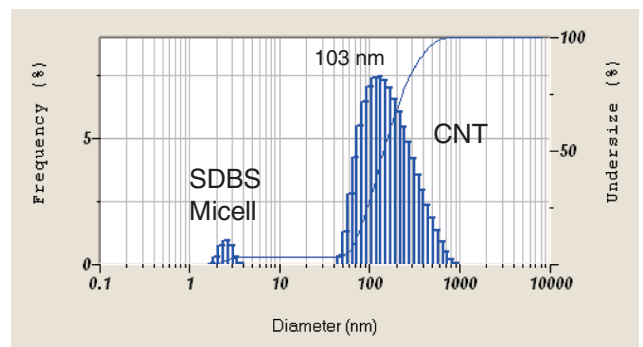


Figure 7 Particle size distribution of SWCNT/SDBS measured by DLS (Dynamic Light Scattering) method

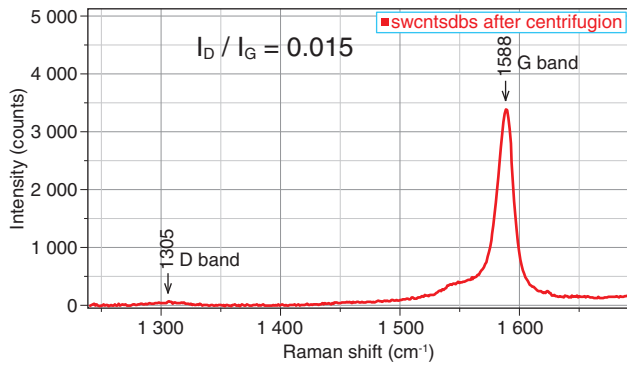


Figure 8 D and G Raman bands of SWCNT/SDBS
He-Ne Laser (633 nm) for excitation.

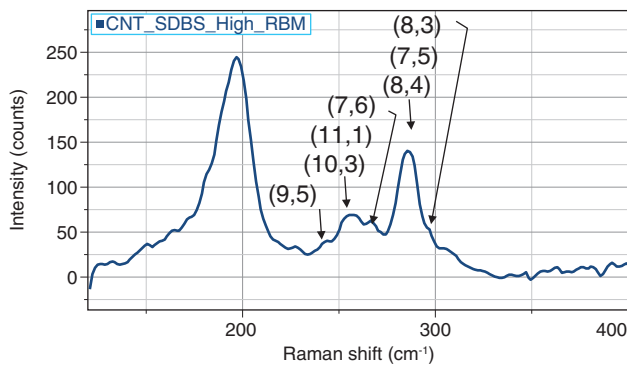


Figure 9 RBM Raman bands of SWCNT/SDBS
He-Ne Laser (633 nm) for excitation.
A pair of numbers in parenthesis is chiral indices of SWCNT.

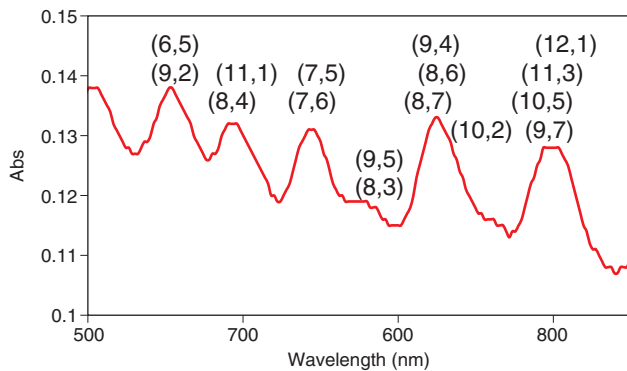


Figure 10 Absorption Spectra of SWCNT/SDBS
A pair of numbers in parenthesis is chiral indices of SWCNT

ナノ粒子解析装置 (nano Partica SZ-100) により測定した DLS 法による粒子径分布を Figure 7 に示す。その大きさは 50 nm から 1000 nm の分布を示し、そのメジアン系は 103 nm であった。

当社のラマン顕微鏡 (XploRA) により測定した試料分散溶液の D/G バンドのラマンスペクトルを Figure 8 に示す。測定には、溶液測定用アタッチメント (マルチパスセル) を装着し、石英製角セルを用いた。遠心処理により凝集残渣は除去され、強度比 I_D/I_G が 0.015 の高純度の SWCNT 分散溶液を得ることができた。チューブ直径に対応する RBM (Radial Breathing Mode) 領域のラマンスペクトル (Figure 9) およ

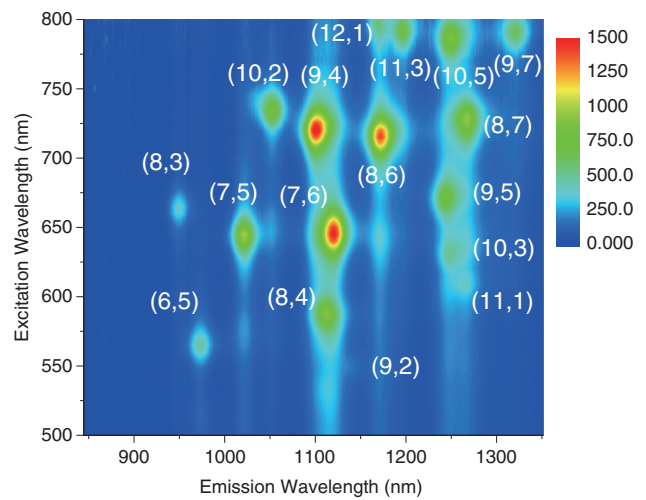


Figure 11 NIR-PL EEM map of SWCNT/SDBS
A pair of number in parenthesis is chiral indices of SWCNT

び吸光スペクトル (Figure 10) では、各バンドの分離がよく、チューブがよく分散している様子がわかる。それぞれ、対応する半導体性 SWCNT の構造をカイラル指数で示す。

近赤外発光分光装置 (Nanolog) を使って測定した NIR-PL の EEM マップの結果を Figure 11 に示す。明瞭な孤立ピークが観測されている。この分散試料の NIR-PL は非常に安定で、Figure 12 に示すように、試料調整後 214 日が経過しても励起波長 720 nm における PL バンドの発光波長位置の変化は約 8 nm 程度であった。また、励起波長位置はほとんど変化しなかった。発光強度は、3 か月経過後も初期の 80% と高い値を維持し、その最大 PL バンドの強度は 1200 cnt/s であった。弊社では、本試料を CNT の NIR-PL を測定するときの装置性能確認用試料として活用している。

おわりに

SWCNT は、NIST (National Institute of Standards and Technology) の参照試料として Row Soot (SRM2483)、

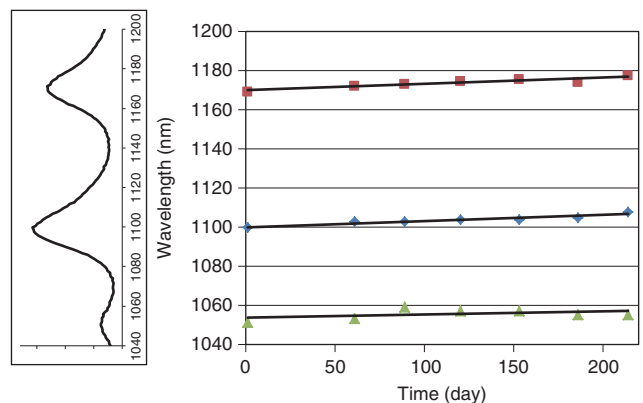


Figure 12 Peak shift of NIR PL bands of SWCNT/SDBS
NIR-PL bands were assigned as (10,2), (9,4) and (8,6) for each. Excitation wavelength was 720nm. The left figure is the initial spectrum. Every bands shifted about 8nm longer wavelength after 214 days.

Bucky Paper (RM8282)に加えて、2014年よりチューブ長～0.8 μm, ~0.4 μm, ~0.15 μmのSWCNT分散溶液試料(RM8281)が提供されている。また、産業技術総合研究所では、金属型・半導体型のSWCNTを効率的・高純度に分離することに成功し、用途開発のために試料提供を実施している。このように品質の高いSWCNTの分散溶液の開発が進むにつれて、今回、紹介したSWCNT分散溶液の評価ニーズが益々高まっていくと考えられる。

参考文献

- [1] M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, and R. E. Smalley, *Science*, **297**, 593(2002).
- [2] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, and R. B. Weisman, *Science*, **298**, 2361(2002).
- [3] N. Minami, Y. Kim, K. Miyashita, S. Kazaoui, and B. Nalini, *Appl. Phys. Lett* **88**, 093123(2002).
- [4] S. Kitamyra, Y. Terada, T. Takaha, M. Ikeda US 20090148573 A1.



中田 靖

Yasushi NAKATA

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
科学・半導体開発部
博士(理学)



赤路 佐希子

Sakiko AKAJI

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
科学・半導体開発部



篠崎 陽子

Yoko SHINOZAKI

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
科学・半導体開発部