

金属および半導体カーボンナノチューブの分散状態および 分離のメカニズム解明の研究

産業技術総合研究所ナノ材料研究部門 榎原有紀

Investigation of the Dispersion State and Separation Mechanism of Metallic and
Semiconducting Carbon Nanotubes

Yuki Kuwahara

NMRI, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

非イオン性界面活性剤の水溶液中に分散した単層カーボンナノチューブが、電界中において金属カーボンナノチューブと半導体カーボンナノチューブが分離するメカニズムを調べた。カーボンナノチューブ分離環境下の pH と界面活性剤濃度を詳細に調べた結果、pH と界面活性剤濃度は、分離槽内で不均一に経時変化していることが明らかとなった。さらに、物質の荷電状態の指標となるゼータ電位測定により、金属と半導体カーボンナノチューブは表面電位の大きさに違いがあることが明らかとなった。以上のことから、電気泳動と電気浸透のバランスによって金属と半導体カーボンナノチューブの両者が両極へそれぞれ移動することを明らかにした。メカニズムの解明は、高純度化への手がかりでもあり、また分離カーボンナノチューブの量産化のための分離装置の設計および安定供給のための指針になるとして期待される。

The mechanism of the separation of single wall carbon nanotubes dispersed in an aqueous solution of non-ionic surfactant into metallic and semiconducting carbon nanotubes under the electric field was investigated. The effects of the separation-cell environments on the separation process, that is, the effects of pH and surfactant concentration were investigated. The zeta potentials, as an important property for evaluating the charge state and the influence of the electric field, were measured for the metallic and semiconducting carbon nanotubes. It has been revealed that both types of carbon nanotubes are negatively charged in the dispersion, yet the magnitudes of their zeta potentials are clearly different. The mechanism of the separation metallic and semiconducting carbon nanotubes under the electric field is attributed to the dynamic changing/balancing of the electrophoretic and electroosmotic forces acting on the carbon nanotubes.

1. はじめに

単層カーボンナノチューブは、グラフェンシートを円筒状にした擬一次元物質である。この巻き方により多様な直径やカイラリティがあり、それら構造の違いに起因して電子状態が変調されるため、単層カーボンナノチューブの中には金属的性質から様々なバンドギャップを有する半導体的性質まで広範囲の電気特性を示すものが含まれていることが知られている。そのため、カーボンナノチューブを利用して透明電極や導線などの金属的な用

途のみならず、トランジスタや発光や熱電など半導体用途の開発も活発に検討が進められている。

上述のようにカーボンナノチューブには、金属的なものから半導体的なものまで様々な電気特性の混合物であるため、不純物を嫌う半導体用途では特に半導体カーボンナノチューブの選択的な分離抽出を行う技術が必須である。これまで、様々な半導体カーボンナノチューブの選択的な分離抽出技術が開発されてきた。例えば、密度勾配遠心¹⁻²⁾、カラム分離³⁻⁷⁾、電気泳動⁸⁾、選択的な化学反応を利用した抽出⁹⁾、二相分離¹⁰⁾などがある。我々は、電界を利用した分離法である電界誘起層形成(ELF)法を独自に開発し研究を行ってきた¹¹⁾。ELF法は、非イオン性界面活性剤で分散したカーボンナノチューブ分散液に対して長手方向に電界を印加することにより金属と半導体のカーボンナノチューブをそれぞれ上層と下層に分離するきわめてシンプルな分離方法である。ELF法の特徴は、カーボンナノチューブの直径選択性がなく分離可能である直径範囲が広いことや、分離前後で直径分布が変わらないことが挙げられる。また、得られたカーボンナノチューブ分散液は、半導体プロセスで懸念される Na^+ 等のイオン成分を含まないことから、印刷エレクトロニクスにおけるインクとして有望である。実際にカーボンナノチューブ薄膜トランジスタを作製すると、特性のばらつきやヒステリシスも小さい良好な結果が得られている¹²⁻¹³⁾。しかしながら、応用展開が進む一方で、電界中においてカーボンナノチューブが分離するメカニズムについては明らかにされていない。

本研究では、ELF法による金属および半導体カーボンナノチューブの分離について、電界印加によるカーボンナノチューブ分散液への影響として、分離槽内のpHや界面活性剤濃度、金属/半導体分離されたカーボンナノチューブのゼータ電位等を詳細に調べた。特にゼータ電位は、溶液中の微粒子の表面電荷を評価するのに鍵となる極めて重要な特性である。これらの評価により、これまで不明であったカーボンナノチューブの分離メカニズムを解明した¹⁴⁾。

2. 実験方法

2.1 カーボンナノチューブ分散液調製とELF法による分離

平均直径1.3nmの単層カーボンナノチューブを1wt%のポリオキシエチレン(100)ステアリルエーテル(BrijS100)の水溶液に分散し、カーボンナノチューブ分散液を調製した。ELF法に用いる分離装置は、図1(a)に示すような20mL容量の円筒型容器を加工して上下に白金電極をとりつけたものを作成した。図に示すように、下から2mLの2wt%のBrijS100水溶液、16mLのカーボンナノチューブ分散液、2mLの水を導入したものを複数用意し、直流電圧30Vを印加した。分離の経時変化を調べるために、分離装置と電流値のモニタリングおよび各経過時間において分離試料を2mLずつサンプリングした。

2.2 分析法

分離したカーボンナノチューブ分散液は、紫外可視近赤外吸収スペクトル、pH、屈折率、ゼータ電位の測定を行った。紫外可視吸収スペクトルからは金属および半導体カーボンナノチューブの分離傾向を、屈折率からは界面活性剤濃度を評価した。ゼータ電位は、分離後の金属および半導体カーボンナノチューブ分散液に対し、pHおよび界面活性剤濃度を調製したものをを用いて測定した。

3. 結果と考察

図 1 (b) に、ELF 法を用いたカーボンナノチューブ分離の時間変化について調べた結果を示す。時間の経過とともに分離は進行し、金属と半導体カーボンナノチューブは上下それぞれの層に徐々に濃縮され、透明の層も広がった。明瞭な金属および半導体カーボンナノチューブの層が形成された一日以降の吸収スペクトルの形状が、それぞれほとんど変化しないことから濃縮が進行していることが示唆された。

図 2 には、ELF 法によるカーボンナノチューブ分離の際の装置内の pH と界面活性剤濃度での半導体および金属カーボンナノチューブのゼータ電位を示す。この結果から、pH と界面活性剤濃度は、金属と半導体カーボンナノチューブの双方のゼータ電位に影響を与えるが、半導体カーボンナノチューブは常に金属カーボンナノチューブより大きい負のゼータ電位であること、すなわち負の帯電量が大きいことを見出した。

一般的に、負に帯電した粒子に電圧をかけると、帯電した粒子は陽極側へ電気泳動する。その際、反作用により、電荷を帯びていないか、小さい電荷しか帯びていない溶媒や粒子が陰極側へ移動する電気浸透流が発生することが知られている。ELF 法によるカーボンナノチューブの分離では、比較的に大きな負のゼータ電位を有する半導体カーボンナノチューブは電気泳動により陽極へ移動する。一方、金属カーボンナノチューブはゼータ電位が負であるがその値が半導体カーボンナノチューブより小さいため、電気泳動よりも電気浸透流の力を強く受けて、結果として陰極へ移動する。

また、ELF 法におけるカーボンナノチューブの分離過程を詳細に調べることによって、分離装置内のカーボンナノチューブ分散液の界面活性剤濃度に徐々に勾配が形成されるとともに pH 分布ができる様子をとらえた。分離装置内では、非イオン性でありながら弱く負に帯電した界面活性剤が電気泳動によって濃度勾配を形成するとともに、電極反応によって陰極では水酸化物イオンが、陽極では水素イオンが生成して pH 勾配を形成していた。これにより、時間の経過とともに、分離装置内では位置によって界面活性剤濃度と pH の

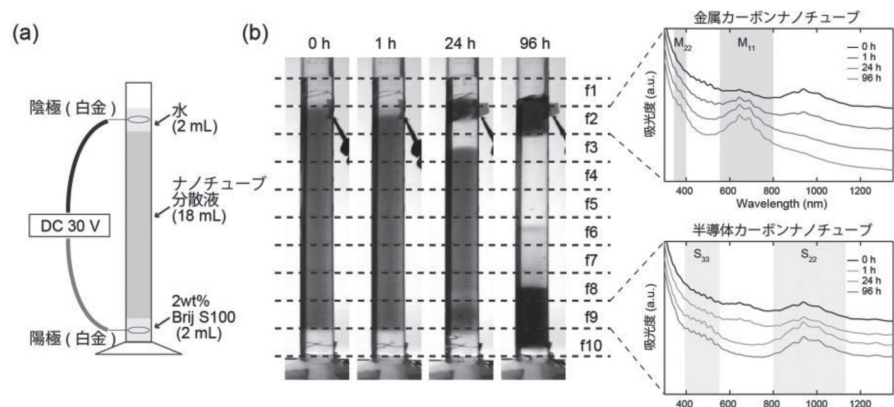


図 1 (a) ELF 法によるカーボンナノチューブのセットアップ。(b) 各経過時間におけるカーボンナノチューブ分離の様子と金属(上)および半導体カーボンナノチューブ(下)が濃縮した層の吸収スペクトル。

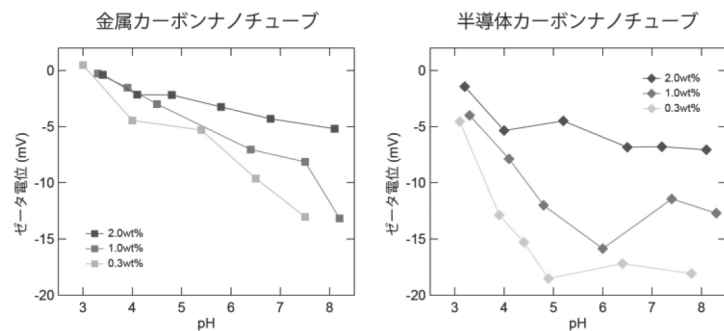


図 2 金属(左)および半導体カーボンナノチューブ(右)のゼータ電位の pH および界面活性剤濃度の依存性。

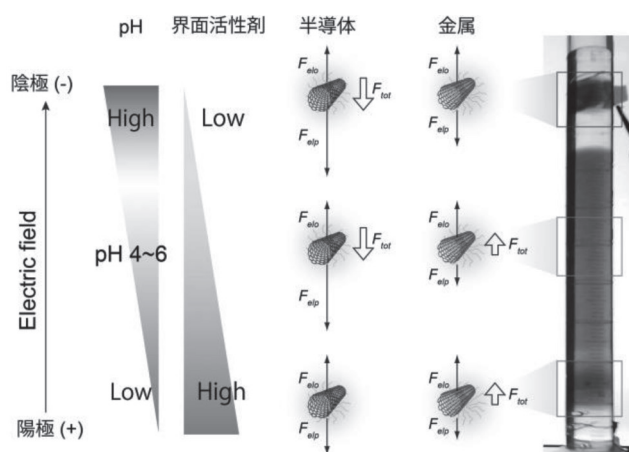


図3 分離中の分離装置内の pH と界面活性剤濃度の分布、ならびに各位置での金属および半導体カーボンナノチューブに働く力の関係の概略図。 F_{ele} 、 F_{eip} 、 F_{tot} は、それぞれ電気泳動、電気浸透、移動の向きを表す。

装置内の物質は、すべて負の表面電荷を有するが、その中でも電荷量が小さい金属型カーボンナノチューブのみが電気泳動力に逆らい、電気浸透流によって陰極へ移動することが明らかとなった。このように ELF 法は、溶液に分散したカーボンナノチューブの表面電位差を利用しており、ドーピング状態を異符号の電荷に調製して分離するカラム分離や、界面活性剤との相互作用の違いで分離するカラム分離や密度勾配遠心法などこれまでの分離法とは異なったコンセプトな分離であるといえる。ELF 法において、厳密に電位差を制御することによって、半導体カーボンナノチューブの高純度化や直径選択性の付与などより高度な分離へ発展できる可能性がある。さらには、カーボンナノチューブ以外の物質にも、簡便かつ低コストである分離法として利用できることが期待される。

5. 謝辞

本研究は、平成 28 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。支援していただいた日本板硝子材料工学助成会に心より御礼申し上げます。

6. 参考文献

- 1) M. S. Arnold, S. I. Stupp, M. C. Hersam, *Nano Lett.*, 5, 713 (2005).
- 2) M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, M. C. Hersam, *Nat. Nanotechnol.*, 1, 60 (2006).
- 3) K. Moshhammer, F. Henrich, M. M. Kappes, *Nano Res.*, 2, 599 (2009).
- 4) H. Liu, D. Nishide, T. Tanaka, H. Kataura, *Nat. Commun.* 2, 309 (2011).
- 5) J. Wang, T. D. Nguyen, Q. Cao, Y. Wang, M. Y. C. Tan, M. B. Chan-Park, *ACS Nano*, 10, 3222 (2016).
- 6) M. Zheng, A. Jagota, E. D. Semke, B. A. Diner, R. S. Mclean, S. R. Lustig, R. E. Richardson, N. G. Tassi, *Nat. Mater.*, 2, 338 (2013).
- 7) X. Tu, S. Manohar, A. Jagota, M. Zheng, *Nature*, 460, 250 (2009).

環境が異なり、金属および半導体カーボンナノチューブに働く力の均衡もそれぞれ変化することが明らかとなった。この結果、陰極側では金属カーボンナノチューブ、陽極側では半導体カーボンナノチューブの高純度化と濃縮がそれぞれ進行し、最終的に各カーボンナノチューブがそれぞれ層を形成したと考えられる。

4. 結論

非イオン性界面活性剤中に分散した単層カーボンナノチューブに関し、電界によって金属および半導体カーボンナノチューブがそれぞれ対極へ移動するメカニズムについて研究した。分離

- 8) T. Tanaka, H. Jin, Y. Miyata, H. Kataura, *Appl. Phys. Express*, 1, 114001 (2008).
- 9) A. Nish, J.-Y. Hwang, J. Doig, R. J. Nicholas, *Nat. Nanotechnol.*, 2, 640 (2007).
- 10) C. Y. Khripin, J. A. Fagan, M. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 6822 (2013).
- 11) K. Ihara, H. Endoh, T. Saito, F. Nihey, *J. Phys. Chem. C*, 115, 22827 (2011).
- 12) H. Numata, K. Ihara, T. Saito, H. Endoh, F. Nihey, *Appl. Phys. Express*, 5, 055102 (2012).
- 13) S. Ohmori, K. Ihara, F. Nihey, Y. Kuwahara, T. Saito, *RSC Adv.*, 2, 12408 (2012).
- 14) Y. Kuwahara, F. Sasaki, T. Saito, *J. Phys. Chem. C*, 123, 3829 (2019).