

一般財団法人 向科学技術振興財団  
研究助成 成果報告書

国立研究開発法人 産業技術総合研究所  
栗原 有紀

【課題名】

流路を利用した金属型／半導体型カーボンナノチューブの電気的分離法の研究

Study on the separation of metallic/semiconducting Carbon nanotubes using fluidic devices

【研究の目的】

カーボンナノチューブ(CNT)は、機械的・化学的安定性に富み、金属あるいは半導体にもなるナノ物質である。構造と機能の両面において、軽量・フレキシブル・大面積・低コスト化を可能とする印刷エレクトロニクスにおける半導体および金属インクに有望な材料であるが、CNTは金属と半導体の混合物として合成されるため、エレクトロニクス応用にはそのままでは使用することはできず、電気的性質で分離することが必要である。本研究では、優れたCNTインクを創出するための、高純度かつ効率的に金属型および半導体型CNTを分離する新たな技術開発を行った。具体的には、マイクロ流路内の特殊な環境を利用することにより、電界中においてCNTを高純度に連続的に分離することをめざした。

【研究の内容、成果】

これまでに電気的性質の違いによるCNTの分離は、様々な手法が報告されており、その多くがCNTとイオン性界面活性剤との相互作用の違いがあることを利用したものである。一方、我々の研究グループでは、他の分離法とは異なり、非イオン性界面活性剤を用いてCNTを分散し、水溶液中での金属型と半導体

型CNTの荷電状態のわずかな違いによって、両者を電気的に分離する独特なコンセプトである電解誘起層形成(ELF)法<sup>[1]</sup>の開発を行っている(図1)。分離環境下において半導体型CNTは金属型CNTに比べ常により負に帯電しており、電気泳動力により陽極側へ移動する。一方、帯電量がわずかな金属型CNTは電気浸透力により陰極側へ移動することが最近の研究成果で初めて明らかとなった<sup>[2]</sup>。課題には、分離に半日から数日と時間がかかる点があった。本研究では、ELF法のCNTが電気的性質で分離する原理を利用し、さらに連続的に高純度な分離をめざして流路内で分離ができるよう、流路設計と分離条件を探索し、金属型／半導体型CNTの新しい分離技術の構築を行った。

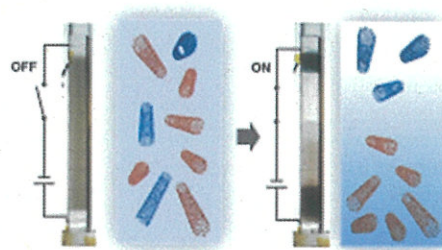


図1. ELF法による金属型(青)CNTと半導体型CNT(赤)の分離(約10 mLのCNT分散液を分離するのに1日以上かかる)

分離には、Tuball 単層CNT (OCSiAI社製、Sigma Aldrich社販売)を用いて、CNT分散液を調製したものを使用した。CNT 30 mg と 1wt% のポリオキシエチレン(100)ステアリルエーテル(BrijS100, Sigma Aldrich社)水溶液 30 mLをスターラーで攪拌した後、投げ込み式超音波分散機を用いて30分間の分散処理を行った。さらに、超遠心分離装置にて250,000g条件で40分間遠心分離し、その上澄み液を採取しCNT分離試料とした。

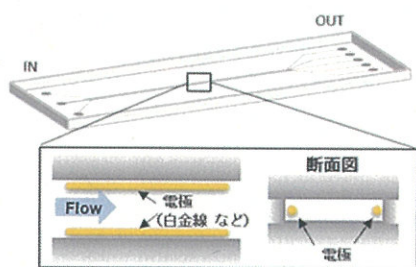


図2 流路完成のイメージ

本研究で使用する流路は、分離部分については直線流路であるが、電界をかけるために流路に沿う形で平行に電極が配置される特殊な構造である(図2)。既製品にはないため、一部既製の流路を利用して加工したものもあるが、分離に適した流路構造(流路幅:W、深さ:H等)についてその条件と分離結果をフィードバックさせながら検討する必要があったため、主にはアクリル板とシリコンフィルムを用いた完全自作の流路を使用した(図3)。具体的には、流路部を切り抜き加工したシリコンフィルムを電極となる2対の白金線とともに2枚のアクリル板で挟むものである。クリップで周囲を止めることで、白金線がアクリル板とシリコンフィルムの間を走っても漏れ出さないことを確認した。流路幅(W)は、5、10、20 mmに加工し、流路と平行に2本の白金線(φ0.2 mm)を渡した。まずは、送液は行わずに電界をかけて分離の経過観察を行った。

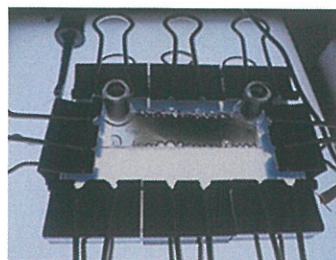


図3 完全自作の流路の例

図4(a)に示したように、電圧印加により均一であった黒い分散液が時間の経過とともに上下に移動していく様子が観察された。流路中心部に波形状が観察されたのち、写真ではわかりづらいが一時間程度経過すると、陰極(上)側は青みがかった灰色に、陽極(下)側は赤みがかった灰色になった。これは、同じCNT分散液をELF法で分離した場合において金属型/半導体型CNTの色味とそれぞれ一致していることから、純度は十分ではないものの分離できていることが考えられる。印加電圧は、6 V/cmになるように設定した結果、幅(W)を変えても同様な傾向の結果が得られた。

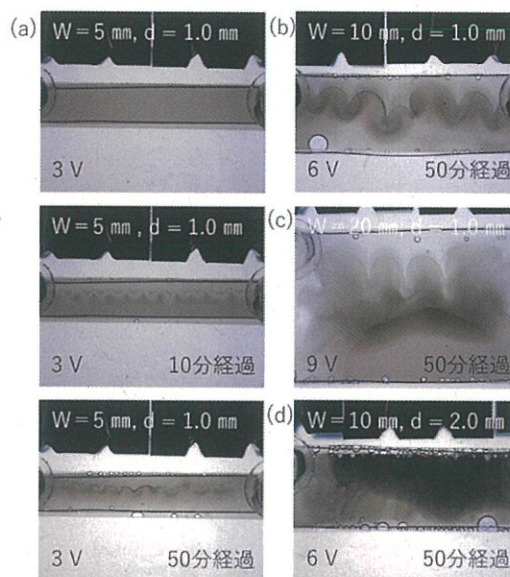


図4 CNT分散液の分離結果。上が陰極、下が陽極。  
a)W=5 mm、H=1 mm、b)W=10 mm、H=1 mm、c)W=20 mm、H=1 mm、d)W=10 mm、H=2 mm



しかし、図4(d)のように流路の深さを変えると、深くすることで下方に CNT 分散液が沈降する様子が観察され、各電極側で色を識別できるような分離の様子は観察できなかつた。電界印加によって分散液内で比重の偏りが生じていることが、流路の深さを増したことで分離を複雑化していると考えられる。

また、図5には流路内の陰極(上)側と陽極(下)側および試料が導入されていない部分における顕微ラマン測定の結果を示した。励起波長は、633 nm であり、CNT 特有の共鳴ピークが得られる  $200\text{ cm}^{-1}$  付近の RBM 領域と  $1590\text{ cm}^{-1}$  付近の G バンド領域をそれぞれ拡大した。流路下でのスペクトルには多数のピークがみられたが、試料外の測定結果を参考にする事で CNT 特有のピークであることが確認できる。

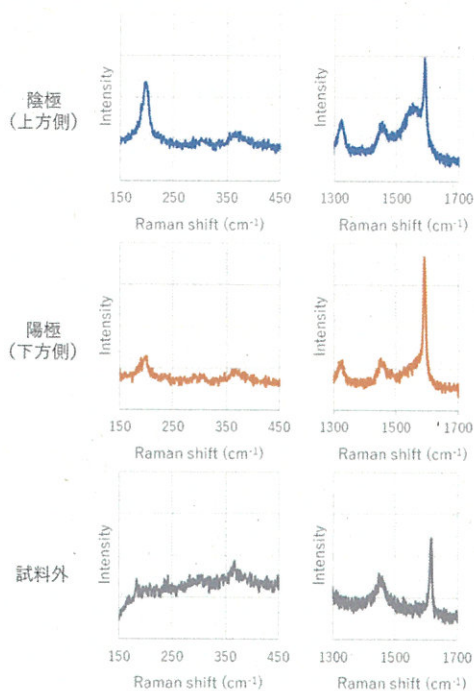


図5 流路内3か所のラマン散乱スペクトル

(Ex=633 nm, 左:RBM 領域、右:G バンド領域)

ピークの特徴から、陰極側には金属型 CNT が、陽極側には半導体型 CNT がそれぞれ濃縮されている。

RBM 領域の  $200\text{ cm}^{-1}$  付近のピークは、金属型 CNT が共鳴するピークであり、陰極側において強いピークが確認できるが、半導体型 CNT が濃縮すると考えられている陽極側においても確認できることから金属型 CNT が混在していることが考えられた。さらに、CNT 特有の G バンドといわれる  $1590\text{ cm}^{-1}$  付近に強いピークが陰極側陽極側ともに確認できた。また、G バンドにおいて、低波数側に Fano と呼ばれる金属型 CNT に共鳴することで現れる非対称なピークがあることが知られているが、これが陰極側の試料にのみ確認できている。以上のことから、陰極側に金属型 CNT、陽極側に半導体型 CNT が濃縮されていることがスペクトル測定結果からも示された。

次のステップとして、送液を行いながら分離検討を行うために、シリンジポンプからの送液を可能とする導入口および排出口がある流路の作製を行った。図6に、分取を目的とせず一方から CNT 分散液ポンプで流路へ流した際の分離の様子を示す。図中、送液方向は、右から左である。電圧印加前は、一様な CNT 分散液であったが、一定時間経過すると、流路左へ行くほど手前方向に CNT 分散液が寄っており、流れる中でも CNT は電界の影響を受けて移動している様子がわかる。

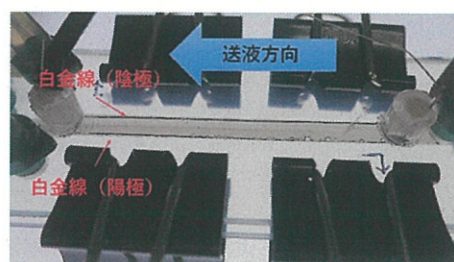


図6 電界印加下における CNT 分散液の送液試験一定時間経過したときの様子

また、図 7 に示すように分取するために排出側を 3 分岐した流路構造の試作を行った。実際に試作した流路を用いて分離を試みたが、均等に液が流れないなど、わずかな流路サイズの違いや構造上のゆがみが流れに大きな影響を与えた。また、長時間分離を行うことで、サンプル導入時に混入した空気や電極反応によって発生した気体が流路の一定箇所に残り、サンプルの流れを阻害するなどの現象が多々発生した。このような状況下では、均一な送液が困難であり、また、流路内で分離が良好にできたとしても回収時に混合するなどの問題が生じる。送液と回収については、新たな検討が必要である。



図7 連続分離のために長時間分離を行った流路。流路内にとどまった気泡(黄矢印は、分岐口に残り大きくなった気泡。破線円は、電極に残り成長した気泡。いずれもサンプルの流れを阻害する。)

#### 【今後の研究の方向、課題】

本研究では、流路を用いた金属型と半導体型 CNT の分離を検討し、それぞれの構造に起因する色が異なる CNT 分散液を流路内で確認することができた。本研究を通し、今後は、CNT を高純度に分離する条件検討することに加え、電極表面に生じる気泡、気泡の発生を抑えた条件かつ気泡を流路内から逃がすための流路内壁の表面改質あるいは素材の検討なども課題であると考えられる。

#### 【成果の発表、論文等】

該当なし

#### 【謝辞】

最後になりましたが、一般財団法人向科学技術振興財団の皆様、関係者の皆様、私の研究活動をご支援してくださったこと大変感謝しております。ありがとうございました。

#### (参考文献)

- [1] K. Ihara et al., J. Phys. Chem. C 115, 22827, 2011.
- [2] Y. Kuwahara et al., J. Phys. Chem. C 123, 3829, 2019.