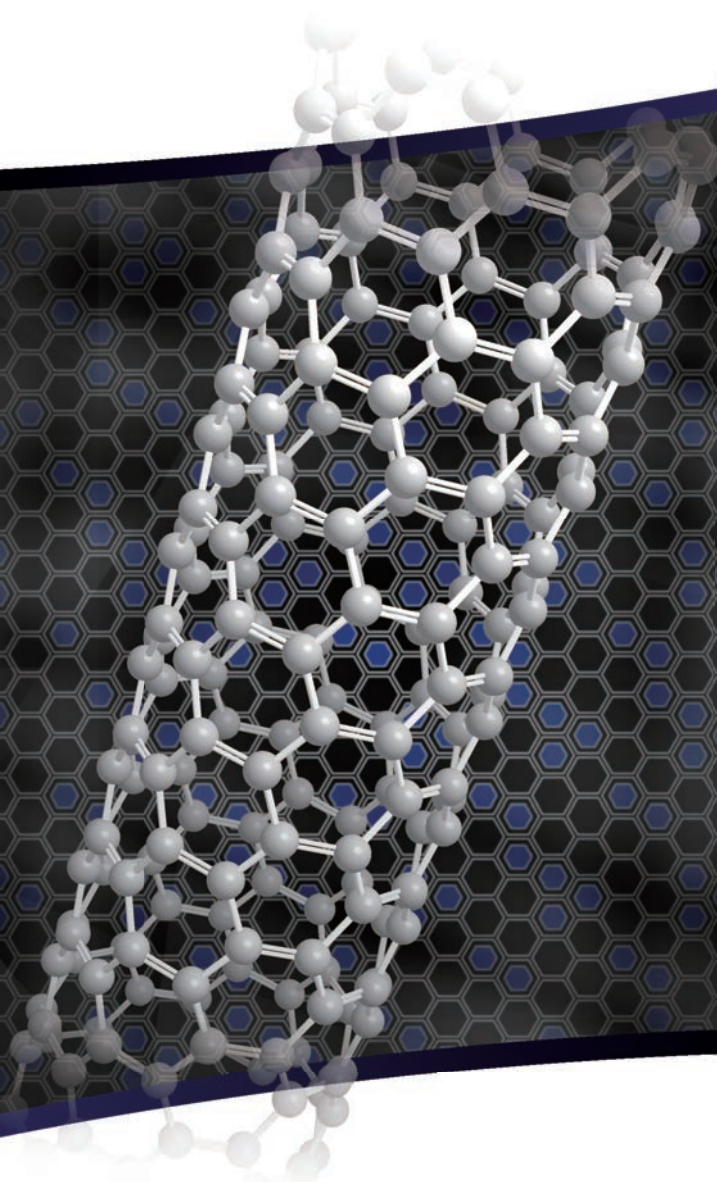


材料科学の基礎

第3号

ALDRICH
Materials Science

カーボンナノチューブの評価・分散方法



単層カーボンナノチューブ
純度評価

多層カーボンナノチューブ
分散方法

単層カーボンナノチューブ純度評価

西出大亮、片浦弘道¹

独立行政法人 産業技術総合研究所
ナノシステム研究部門 ナノ炭素材料研究グループ

¹ h-kataura@aist.go.jp

-目次-

§ 1. 単層カーボンナノチューブ	2
§ 1-1. はじめに	2
§ 1-2. SWCNT の合成法	2
§ 1-3. SWCNT 試料の実際	3
§ 2. SWCNT の評価法	3
§ 2-1. 電子顕微鏡観察	4
§ 2-2. 熱重量分析	4
§ 2-3. 光吸収・蛍光測定	4
§ 2-4. ラマン分光	5
§ 3. SWCNT の定量的純度評価 ～ PERIPUTOS 法～	6
§ 3-1. 原理	6
§ 3-2. 実験	7
§ 3-2-1. サンプル調製	7
§ 3-2-2. スペクトル測定	8
§ 3-3. 結果	8
§ 4. おわりに	10
§ 5. 参考文献	10

期境界条件が変化すると、SWCNT は金属にも半導体にもなることが知られている。SWCNT のカイラル指数 (n, m) に対し、 $n-m$ の値が 3 の倍数のときは波動ベクトルは K 点を通り SWCNT は金属となる。それ以外の場合はギャップが開き SWCNT は半導体になる。この興味深い物性は、まず理論的に予言され^{2,3)}、その後トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope, STM) によるカイラリティの直接観測と電気伝導測定によって実験的に確認された^{4,5)}。

sp^2 炭素のみから形成される SWCNT は、しなやかかつ強靱な構造を有しているため、様々な応用が期待されている。半導体型 SWCNT はトランジスタや各種センサー、非線形光学デバイスなどへの用途、金属型 SWCNT はナノサイズデバイスにおける配線材料や ITO 代替としての透明電極への応用などが考えられている。

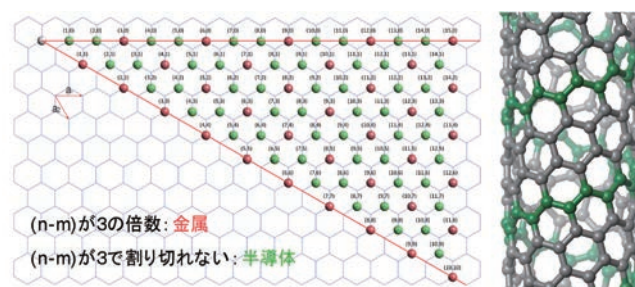


図 1 SWCNT の展開図と(8,3)-SWCNT。

§ 1. 単層カーボンナノチューブ

§ 1-1. はじめに

単層カーボンナノチューブ (Single-Wall Carbon Nanotube, SWCNT) は炭素原子のみからなる筒状物質であり、1993 年に Iijima らによって初めて報告された¹⁾。SWCNT の構造はグラファイトの 1 層 (グラフェン) を継ぎ目無く丸めたものとして定義され、直径だけでなく、炭素原子の並び方 (カイラリティ) の異なる SWCNT が多数存在する。構造と電子状態は密接に関係しており、構造の変化とともに光学特性や電気特性は大きく変化する。SWCNT の物性は基本的に基礎となるグラフェンの物性から導かれるため、通常我々はカイラル指数と呼ばれる二つの整数を用いて、グラフェン骨格から SWCNT の構造を定義する。図 1 に示すように、原点から任意の格子点を結ぶベクトルを定義し、それが円周となるように、グラフェンシートを筒状に丸める事で、SWCNT の構造は一意に決定される。一例として、図 1 では (8,3) のカイラリティを持つ SWCNT を示した。SWCNT の電子構造は、グラフェンのそれに周期境界条件を課すことにより得られる。グラフェンが K(K') 点で価電子帯と伝導体が接するゼロギャップ半導体であるため、カイラリティに応じて周

§ 1-2. SWCNT の合成法

SWCNT が発見されて 15 年以上が経ち、現在までに様々な合成法が開発・改良されている。1993 年に Iijima らが初めて合成した SWCNT は微量の鉄を触媒として含んだ炭素棒のガス中アーク放電によるものであったが、その後 Ni と Y の混合触媒を用いることによって高収率に SWCNT が合成されることが発見された⁶⁾。アーク放電法は放電時に発生する熱によって触媒を仕込んだグラファイト棒表面を蒸発させることによって SWCNT を合成する方法であるが、アーク放電の代わりに高出力のパルスレーザーを照射することによっても SWCNT を合成することが可能である。高温炉レーザー蒸発法と呼ばれるこの合成法は、およそ 1200℃ に加熱した電気炉内を希ガスで満たし、そこに設置した触媒を含んだグラファイト棒にレーザーを照射することによって瞬間的にグラファイトを蒸発させ、その凝集過程に SWCNT を合成する⁷⁾。アーク放電法に比べて実験条件の詳細な制御が可能であり、合成条件を最適化することによって高純度の SWCNT を合成することが可能である。

アーク放電とレーザー蒸発法は SWCNT 合成の炭素源としてグラファイトを使用しているのに対し、有機分子を原料として

SWCNT を合成するのが化学気相熱分解法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) である。この方法は上記 2 つの手法に比べて大量合成に適している。CVD 法の一種だが、有機分子の代わりに一酸化炭素を原料とした SWCNT 合成法に HiPco 法⁸⁾、CoMoCAT[®] 法⁹⁾ があり、現在市販されており、SWCNT のスタンダード試料として主に研究用途に使われている。CVD 法には原料やパラメータに自由度があり、高純度合成に向けた研究が盛んに行われている。たとえば、Maruyama らは炭素源にエタノールを用いることで高純度な SWCNT が合成されることを報告し¹⁰⁾、Hata らは原料炭化水素に微量の水を添加することによって飛躍的に高純度かつ高収率な SWCNT 合成が可能であることを報告した¹¹⁾。

§ 1-3. SWCNT 試料の実際

アーク放電法や CVD 法などを用いた SWCNT 合成法はすでに商業レベルで実現されており、複数の企業から市販されている。価格は未精製の安価なものは 1 万円/g 程度であり、精製されたものは 30 万円/g 程度となっている。研究用途であれば、SWCNT の入手は容易であり、SWCNT を用いた応用研究の環境は整いつつある。

しかしながら、SWCNT 発見当初に比べてはるかに高純度の SWCNT 合成が可能になったとは言え、不純物が一切含まれていない SWCNT は存在しない。我々が手にする商品としての「単層カーボンナノチューブ」には必ず不純物が含まれており、またその品質も安定していると言い難い。SWCNT を遥かに凌駕する量の不純物が含まれていることも珍しくなく、カタログ値

を盲信することなく、手にした試料を自分で評価することは非常に重要な意味を持つ。一例として、アーク放電法で作成した SWCNT を含むススの典型的な走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) を図 2 に示す。繊維状に見える物質が SWCNT であり、通常は「バンドル」と呼ばれる束状の構造を有している。SWCNT バンドルに混ざって、綿のように見える物質が不純物である。

SWCNT 試料に含まれる不純物は、大きく 2 種類に分けられる。1 つは SWCNT 以外の炭素物質であり、一般にはアモルファスカーボンやカーボンブラックなどと称される。また合成法によっては、グラファイトやフラーレンなども不純物として試料に含まれることがある。もう 1 種類の不純物は金属微粒子であり、これは SWCNT 合成時に触媒として利用したものである。触媒を担持する物質が含まれている事もある。一般に、SWCNT 合成には数ナノメートルのサイズの触媒金属微粒子が必要であり、特別な場合を除き SWCNT スス中には合成に利用した触媒金属が不純物として含まれている。触媒金属は SWCNT 合成法によって異なるが、一般には Fe、Ni、Co、Mo、Y などがよく使われる。また通常は金属がむき出しの状態ではなく、グラファイトの薄皮でつつまれた状態で存在することが多い。SWCNT もアモルファスカーボンも触媒金属も最外層は sp^2 カーボンであるため、適切な手法を用いて試料を評価する必要がある。

本稿では、これから SWCNT 研究を始めようとする方を対象に、SWCNT の評価手法について説明する。最初に、現在一般に用いられている SWCNT の評価法について解説する。それぞれ一長一短あり、各評価法で SWCNT の何が評価でき、何が評価できないのかを理解していただければと思う。最後に、最近我々のグループで開発した SWCNT の定量的な純度評価手法について述べる。

なお、SWCNT の類似物質として、複数の層をもった多層カーボンナノチューブ (Multi-Wall Carbon Nanotube, MWCNT) もあるが、本稿では MWCNT の評価については述べない。MWCNT はその構造をはじめとして、定義の曖昧な部分が多く、その評価は SWCNT よりも困難である。本稿で紹介する評価手法は SWCNT の評価に特化したものであり、MWCNT では用いることができない場合がほとんどである。

§ 2. SWCNT の評価法

本節では SWCNT 試料の評価手段として、現在までによく用いられている手法をいくつか紹介する。それぞれの評価手法を用いることによってどのような情報が得られるかを、具体的なデータを示しつつ説明する。

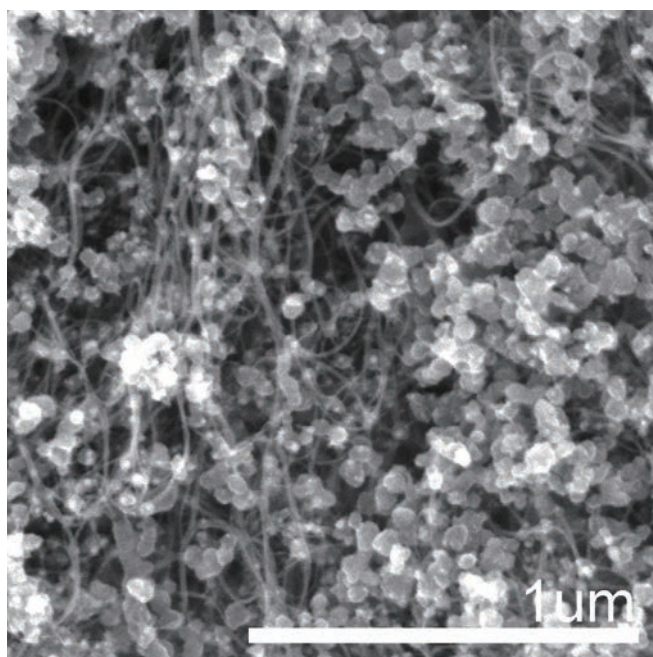


図 2 アーク放電法で作成した SWCNT を含むススの典型的 SEM 写真。

§ 2-1. 電子顕微鏡観察

もっとも直接的に試料を評価する手法は、実際に目で「見る」ことであり、電子顕微鏡観察は SWCNT の評価において重要な位置を占める。SWCNT の評価でよく使われるのは前節で挙げた SEM 以外にも透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) がある。SEM は数 μm 四方程度の観察に適しているため、試料の概観を観察するのに適している。繊維状の SWCNT に対し、綿状に見える不純物がどの程度混在しているかをおおよそ見積もることができる。しかし、SEM 画像からは SWCNT の繊維状の形状は判別できるものの、SWCNT の直径などの具体的な構造の決定は不可能である。また綿状に見える不純物が炭素なのか金属なのかは判別が難しい。

TEM は SEM よりも更に微細な構造を観察するのに適しており、1 本の SWCNT の筒状構造の直接観測や SWCNT に付着する不純物の観察も可能である。TEM のコントラストは観察する対象の電子数に依存するため、炭素よりも重い元素で構成される触媒金属微粒子はより強いコントラストで確認することができる。また、電子線回折や電子線エネルギーロス分光や元素分析を組み合わせることで、より詳細な分析も可能である。さらに近年開発が進む高分解能の TEM では炭素原子の直接観測も可能となっており、詳細な構造解析も可能である¹²⁾。

電子顕微鏡は試料の様子を直接観察することが可能であるが、SEM、TEM いずれの場合も純度評価という視点では、試料の局所的かつ定性的情報であり、巨視的な試料全体の純度評価には適しておらず、定量的な評価も困難である。

§ 2-2. 熱重量分析

熱重量分析 (Thermogravimetric Analysis, TGA) は試料の温度を一定速度で上昇させた際の試料重量の経時変化を観測する手法である。SWCNT では、炭素が燃えて CO_2 になるため、大気環境中での測定が主流である。図 3 に SWCNT を含むススの典型的な TGA 曲線とその一次微分曲線を示す。SWCNT やその他の炭素化合物は 300°C から 500°C 程度で燃焼し始め、最終的には二酸化炭素となって大気中に拡散するため、その分の重量が消失する。一方、触媒金属は酸化するものの消失はしないため、燃焼後の残渣成分の重量から試料中に含まれる触媒金属の量を見積もることができる。また、多くの場合 SWCNT よりもアモルファスカーボンの方が欠陥が多く燃えやすいため、より低温で燃焼し始める。微分曲線を解析することによってアモルファスカーボン由来の燃焼と SWCNT 由来の燃焼をある程度判別することができる。しかしながら、SWCNT の燃焼過程は

SWCNT の平均直径や触媒金属の残留量、欠陥濃度、純度などに依存して変化するため、TGA 曲線の解析には注意が必要である。

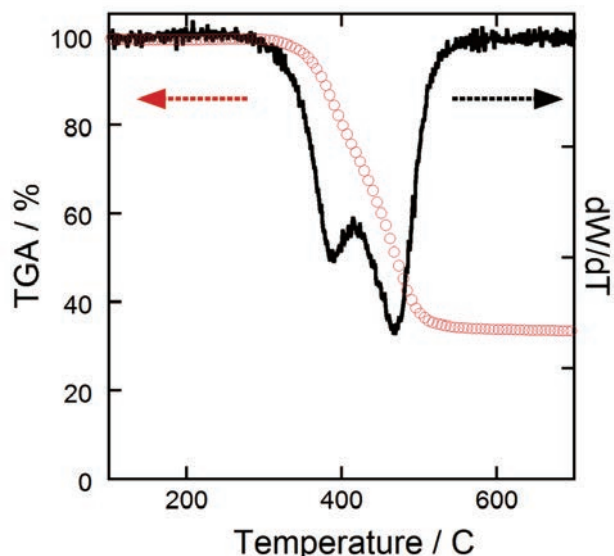


図 3 SWCNT を含むススの熱重量曲線 (赤) とその一次微分曲線 (黒)。

§ 2-3. 光吸収・蛍光測定

グラファイトやカーボンブラック (アモルファスカーボン) は近赤外・可視領域に固有の吸収バンドを持たず、紫外・可視・近赤外域に幅広く光吸収が観測され、理想的な黒体として使用されている。しかしながら、SWCNT はその 1 次元構造に由来する van Hove 特異性により電子状態密度が発散し、それに伴う 1 次元エキシトンによる光学吸収が観測される。この光吸収は、SWCNT の構造に依存して大きく変化するため、光吸収スペクトルにより SWCNT の評価を行う事が可能となる¹³⁾。図 4 に界面

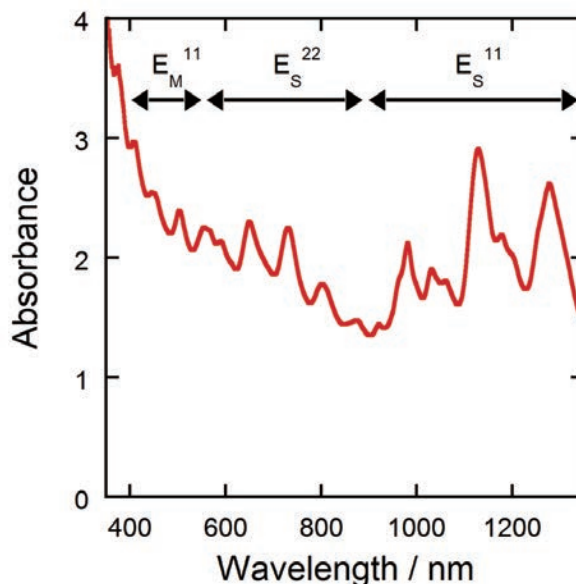


図 4 コール酸ナトリウム水溶液中に分散した SWCNT の光吸収スペクトル。

活性剤中に分散させた平均直径 1.0 nm の SWCNT 溶液の光吸収スペクトルを示す。1100 nm 付近の複数のピークが半導体型 SWCNT の第 1 吸収バンド (E_s^{11}) で、700 nm 付近のピークが E_s^{22} である。金属型 SWCNT は 500 nm 付近に第 1 吸収バンド E_M^{11} を持つ。さらに短波長側には E_s^{33} 、 E_s^{44} 、 E_M^{22} に由来する吸収も観測される。これらの吸収構造は、SWCNT 固有のものであるため、その吸収強度から、SWCNT の純度評価を行う手法が提案されている。しかし、この波長域の吸収には、カーボンブラックと類似の光吸収も重なっているため、SWCNT 由来の吸収と不純物カーボンによる吸収を区別する必要があるが、一般にそれは困難であり、光吸収を利用した評価法には任意性が含まれる。

半導体型 SWCNT に光を照射すると、 E_s^{22} バンドで励起されたエキシトンのエネルギーの一部は E_s^{11} エキシトンバンドに移動して再結合し、蛍光が観測される。バンドルを形成している場合は、隣接する金属型 SWCNT にエネルギーが移動して非発光再結合してしまうため、蛍光はほとんど観測されないが、界面活性剤等で水中に孤立分散した SWCNT 試料では比較的明るい蛍光を観測する事が可能である¹⁴⁾。ただし、 E_s^{11} 発光波長は近赤外域となるため、特別な高感度検出器が必要となり、一般に用いられる通常の蛍光分析装置では測定できない。 E_s^{11} 発光や光吸収の波長はほぼ SWCNT の直径のみに依存するため、複数の異なった構造の SWCNT の発光や吸収が重なってしまい、それだけでは構造を特定できないが、励起光である E_s^{22} 励起波長はカイラリティに依存して変化するため、励起波長を変えながら発光スペクトルを測定し 2 次元グラフでマッピングすることにより (図 5)、半導体型 SWCNT の個々のカイラリティを識別することができる¹⁵⁾。これにより、試料に含まれる半導体型 SWCNT の構造分布を調べる事ができるが、金属型 SWCNT については、一切情報を得ることができない。

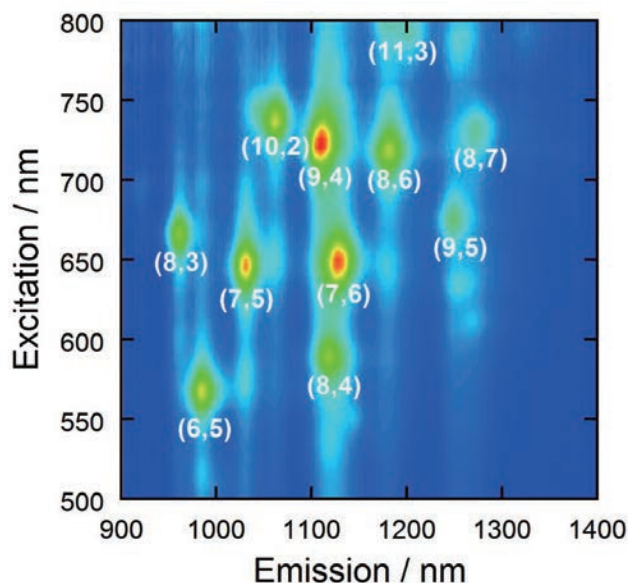


図 5 SWCNT の励起・発光マッピング。括弧内の数字は SWCNT のカイラリティ。

§ 2-4. ラマン分光

SWCNT を含むススや溶液にレーザーを照射すると、入射光とは異なった波長の散乱光が観測される。このような光の非弾性散乱現象のうち、光学フォノンによる光散乱をラマン散乱といい、フォノンの振動数に相当するエネルギー分だけ波長の短い散乱光と波長の長い散乱光の両方が観測される。通常、波長の長い散乱光のほうが強度が強いので、そちらを測定する。図 6 に CVD 法で作成した SWCNT の典型的なラマンスペクトルを示す。励起光には波長 633 nm の He-Ne レーザーの赤い光を用いた。横軸は散乱光の波長ではなく、励起レーザーの波長からのずれ (ラマンシフトと呼ぶ) をエネルギーのスケールで示しており、単位は波長の逆数を使っている。つまり、横軸はフォノンのエネルギーに対応する。縦軸は散乱光の強度で、測定装置に依存するので、通常は任意スケールである。図中複数のピークが観測されるが、通常我々が解析に用いるのは 3 種類のフォノンモードである。1 つは $150 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$ 付近に観測されているピークで、Radial Breathing Mode (RBM) と呼ばれる。RBM はすべての炭素原子が一斉に直径軸方向に変位する振動モードで、呼吸時の肺の動きに似ていることから命名されている。この振動モードは、グラフェンでは単に平行移動となり、振動モードにはなり得ないことから、ナノチューブ固有の振動モードとして、観測対象のすず状物質にナノチューブが含まれているかどうかの判断に使われる。RBM では、すべての原子が同一位相で動くため、おおまかには、系の質量は直径に比例し、バネ定数は直径に反比例する。その結果、RBM の振動数は SWCNT の直径に反比例することになり、細い SWCNT ほど高い振動数の RBM ピークを持つ。実際の振動数は SWCNT のカイラリティにより微妙に変化し、さらに SWCNT の周りを取り巻く状況によっても変化するため、複数の関係式が提案されているが、それぞれの差異は 10% 程度である。ここでは、 $D(\text{nm}) = 248 / \omega_R (\text{cm}^{-1})$ の関係式を例として示す。ここで D は SWCNT の直径、 ω_R は RBM 振動数を波数単位で表したものである。

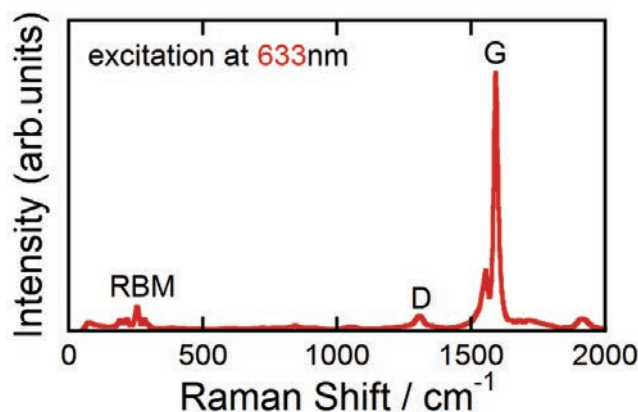


図 6 CVD 法で作成した SWCNT のラマンスペクトル (励起波長 633nm)。

次に注目するのが 1593 cm^{-1} 付近に現れる、グラフェンの面内振動に由来するピークで、G バンドと呼ばれる (G は Graphite の頭文字)。 sp^2 ネットワークで形成される炭素系固体では常に類似のピークが観測され、SWCNT 固有の振動モードではない。しかし、後述する共鳴効果により、SWCNT では他の炭素物質に比べて非常に強い G バンドピークが観測されるため、試料中に含まれる SWCNT の割合の指標としてよく使われる。3 番目に注目するのが、 1350 cm^{-1} 付近に観測されるピークで、 sp^2 ネットワークの欠陥 (Defect) に起因することから、D バンドと呼ばれる。欠陥があれば、グラファイトでもアモルファスカーボンでも、SWCNT でも観測されるが、一般に SWCNT の D バンドは大きくないため、不純物を多く含んだ SWCNT 試料ではアモルファスカーボン由来の D バンドが支配的となり、G バンドと D バンドの比が SWCNT 純度の指標としてしばしば使われる。

SWCNT のラマンスペクトルを測定する際には、いわゆる「共鳴ラマン効果」についての理解が非常に重要となる。ラマン散乱は散乱現象であるため、励起光により電子は仮想の準位に励起され、そこでフォノンとエネルギーの授受を行い、散乱光を放出すると考える。つまり、透明な物質でもラマン散乱は観測される。しかし、仮想準位として考えた状態に、実際の光励起準位があると、このラマンプロセスは 1000 倍程度に増強される。これを共鳴ラマン効果と呼ぶ。図 6 で示したラマンスペクトルは波長 633 nm の He-Ne レーザーを用いており、観測される RBM の振動数から、平均直径が 1.0 nm 程度であることがわかる。直径 1.0 nm 程度の SWCNT の光吸収スペクトルでは、 633 nm は E_{522} の吸収帯であることがわかる。つまり、図 6 に示されたラマンスペクトルは、主に半導体型 SWCNT が選択的に共鳴して増強されており、それ以外の SWCNT からのラマン散乱光は無視できるレベルとなっている。図 7 に同じ SWCNT 試料を波長 488 nm の Ar⁺ レーザーを用いて測定した際のラマンスペクトルを示した。波長 488 nm は、 E_{M11} 吸収バンドに相当し、主に金属型 SWCNT が共鳴していることがわかる。金属型 SWCNT のラマンスペクトルは、半導体型とスペクトルの形状が大きく異なることが分かる。最も特徴的な変化を示すのが G バンドで、伝導電子による連続的なエネルギー準位と、フォノン振動の離散的準位の干渉により、金属型 SWCNT の LO フォノンによる G バンドは低波数にシフトし、Breit-Wigner-Fano ライン (BWF) と呼ばれる非対称の形状をしたスペクトルに変化する。以上の効果のため、金属型 SWCNT の G バンドは半導体型に比べて弱い。ラマンスペクトルは SWCNT の純度および直径分布の評価に対して多くの有益な情報を与えるが、ここで得られる情報は「励起レーザーに共鳴する SWCNT だけ」についてのみであることに注意されたい。

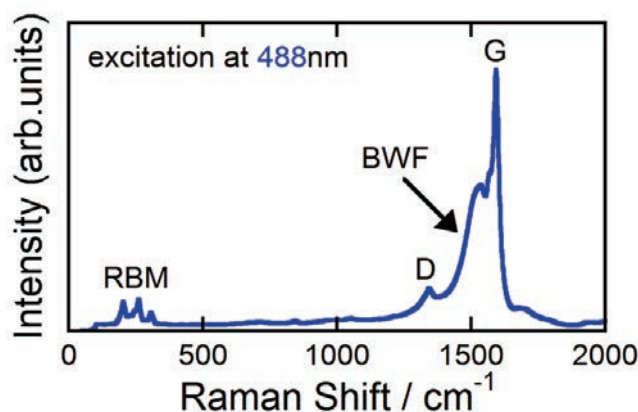


図 7 CVD 法で作成した SWCNT のラマンスペクトル (励起波長 488 nm)。

§ 3. SWCNT の定量的純度評価 ～ PERIPUTOS 法～

§ 3-1. 原理

前節では良く用いられている SWCNT の評価法について紹介した。しかしながら、先に挙げた手法の多くは定性的な評価であり、TGA 以外は定量的な数値を与えないかもしくは任意性を含み、「試料の中に SWCNT が何パーセントの割合で含まれているか?」という問いに対しての答えを得ることはできない。

SWCNT の定量的な純度評価のためには以下の 2 つの要素が必要となる。1 つは、SWCNT の純度に比例して応答するプローブ信号、もう 1 つは不純物が一切含まれていない、純度 100 パーセントの標準 SWCNT 試料である。この 2 つがあれば、標準試料との強度比を測ることによって純度未知の試料を定量的に評価することができる (図 8)。

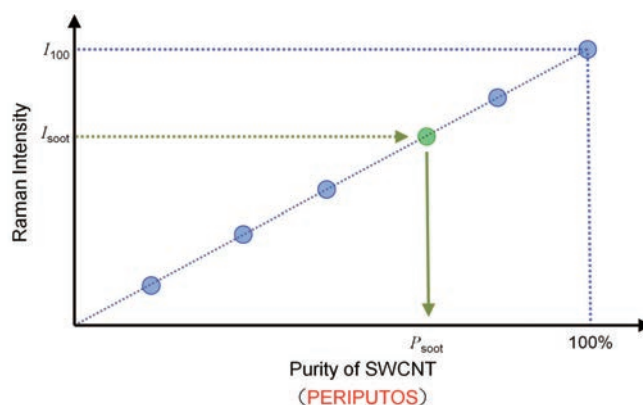


図 8 PERIPUTOS 法の原理。

そこで、我々は SWCNT の定量的な評価手段として、PERIPUTOS (ペリパトス) 法と名づけた新規純度評価手法を提案している¹⁶⁾。PERIPUTOS は、"Purity Evaluated by Raman Intensity of Pristine and

Ultracentrifuged Topping Of Single-wall carbon nanotubes" の頭文字をとって命名した。PERIPUTOS 法の原理は以下の通りである。純度評価の指標となるブローブ信号として、界面活性剤中に孤立分散した SWCNT 溶液の G バンドラマン強度を用いる。ここで、孤立分散液を用いるのは、SWCNT のモフォロジカルな特徴を一定の状態にするためである。SWCNT のラマン散乱強度は、SWCNT の純度だけでなく、集合状態等様々な要因によって変化する。純度評価を行うためには、測定条件を同一にする必要があるため、もっとも条件をそろえやすい、孤立分散液を用いる。G バンドのラマン強度は上述の共鳴効果によって増強されるが、共鳴効果は SWCNT 固有の正味の吸収に従って生じるため、その強度は SWCNT の純度に比例することになる。100 パーセント純度の標準試料については、超遠心分離を用いた精製法を用いる。SWCNT の精製法は様々な手法があるが、超遠心分離による手法がもっとも高い純度を得られることがわかっている。SWCNT といくつかの界面活性剤の間には、強い相互作用があり極めて良好な孤立分散液を得ることができる。通常の超遠心分離では、主に沈降速度の差で分離が行われる。SWCNT は長い繊維状の構造であるため、不純物である金属微粒子やアモルファスカーボンよりも流体抵抗が大きく、沈降速度が遅い。そのため、SWCNT と不純物粒子の混合物を超遠心分離にかけると、不純物粒子が沈降し、SWCNT だけが上部に分散状態で残留する¹⁷⁾。ここで得られる精製 SWCNT の純度が 100% である保証は無いが、純度を定量的に測定する手法が無い現状では、考え得る最高純度の物を 100% と仮定する事は妥当であると考えられる。また、ここで得られる試料は純度評価を行う試料と同一の試料であるため、標準試料としてこれに勝る物はない。純度に比例するブローブ信号と、純度 100% の標準 SWCNT 試料が得られたので、純度未知の SWCNT の純度を見積もることが可能である。以下の項で、具体的な実験手順と測定例を示す。

§ 3-2. 実験

§ 3-2-1. サンプル調製

純度評価の対象となる SWCNT 試料 50 mg を 2 wt.% のコール酸ナトリウム (Sodium Cholate) 水溶液 (以下、SC 水溶液) 50 ml に投入する。最初にバス型の超音波分散機を用いて 30 分間分散処理を施し、目視で良好な分散液を準備する。しかしながら、これだけの処理では分散は不十分であるため、チップ型超音波ホモジナイザー (1/2 インチ、出力 20 W/cm²) を SWCNT 分散液に直接挿入し、さらに強力な分散処理を 3 時間行う。この際、超音波振動によって試料溶液が加熱されるので、界面活性剤の分散能を維持するため、分散液を入れたガラス容器を 15℃ に冷却した水浴中に浸し、温度上昇を抑える。この分散処理で、十分な分散状態が得られるが、同時に超音波ホモ

ジナイザーのチップ先端から発生する金属片が混入している。この金属片はミクロンオーダーのサイズであり、そのまま長時間放置すれば瓶の底に沈殿して除去することができるが、低速の遠心分離処理 (1650 G、10min) を施して金属片のみを取り除くことも可能である。このようにして得られた SWCNT 分散水溶液を純度評価対象の SWCNT (Pristine-SWCNT) と定義した。

Pristine-SWCNT 水溶液の一部を分取し、超遠心分離処理 (219000 G、15min) を行い、遠心管の上部 40 % の分散液を採取する。この処理によって、ほぼ不純物は取り除かれるが、少量の水溶性の不純物がまだ含まれている。そこで、採取した上部 40 % の分散溶液を別の遠心管に入れ、さらに超遠心分離処理を 3 時間施す。長時間遠心分離処理をすることにより、沈降速度の遅い SWCNT もすべて沈殿するが、水溶性の不純物は沈降すること無く、上部に残留する。多くの場合、薄茶色の水溶液が残留するので、これを取り出して廃棄する。(ただし、この水溶性不純物の量や色は SWCNT の合成法に依存し、不純物がほとんど見られない試料も存在する。) 上澄み部分を取り除いた沈殿物に 2 wt.% の SC 水溶液を加えてバス型の超音波分散機で 1 時間分散処理する。このようにして得られた SWCNT 分散水溶液を純度 100 % の標準試料 (100%-SWCNT) と定義した。

超遠心分離による精製の効果を確認するため、100%-SWCNT と定義した試料の SEM 画像を撮影した。SEM 撮影のために、孤立分散溶液にメタノールを加えて SWCNT を再凝集させて濾過し、さらにメタノールおよびトルエン中で超音波洗浄を行い、界面活性剤を除去した。図 7 に異なる合成法 (アーク放電法と HiPco 法) で合成した 2 種類の SWCNT について SWCNT の SEM 画像を示す。試料には不純物は見られず、SWCNT のみが観測されることがわかる。この精製法が SWCNT 試料の種類 (合成法、平均直径、初期純度など) によらず有効であることを示している。

純度評価においては、精製処理前後において試料の SWCNT の直径分布が変化しないという条件が必要となる。SWCNT のラマン散乱では、前述の通り、共鳴効果が支配的であり、共鳴効果に関係する光学吸収は SWCNT の直径分布に敏感に変化する。従って、精製により直径分布が変化してしまうと、ラマン強度を単純に比較できなくなってしまう。直径分布が変化していない事は、RBM スペクトル形状が変化しない事で確認できる。図 8 に Pristine-SWCNT と 100%-SWCNT 標準試料のラマンスペクトルを示す。スペクトル形状を比較しやすい様に、縦軸は適当に調整して合わせてある。スペクトルの形状が全く同じであることから、SWCNT の直径分布 (カイラリティ分布) が変わっていないことを示している。ここで差異が現れた場合には、この後の純度評価で正しい結果が得られない。

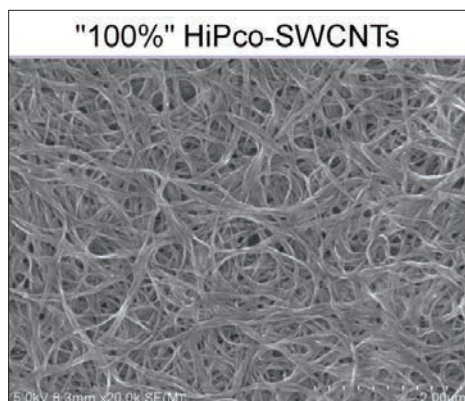
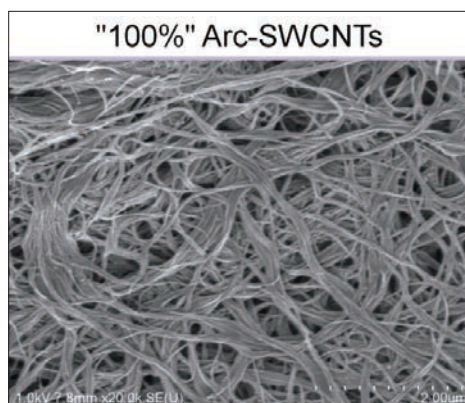


図9 超遠心分離によって精製した2種類(アーク放電法とHiPco法)のSWCNT。

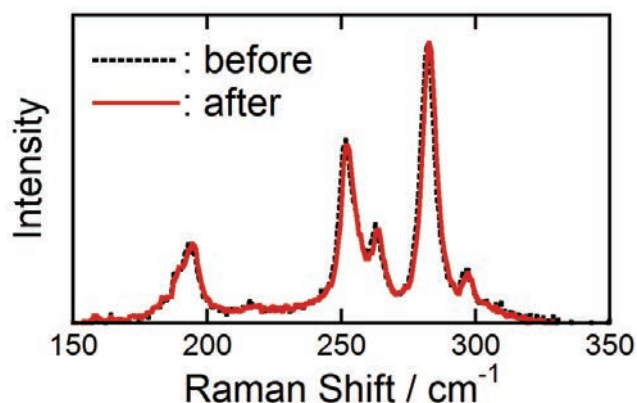


図10 超遠心分離前後のSWCNT溶液のラマンスペクトル。

§3-2-2. スペクトル測定

純度評価のプロブとして上記で準備したSWCNT孤立分散水溶液のラマンスペクトルのGバンド強度を用いる。光学測定用の石英セルにSWCNT溶液を入れ、そこに10 mWのレーザー光をシリンドリカルレンズで直線状にフォーカスし、後方に散乱した光をカメラレンズで集光し、シングル分光器に入射する。分光器にはエッチフィルターとCCD検出器が装着しており、ラ

マン散乱光を分光して測定することができる。もちろん、ダブル分光器やトリプル分光器を使用しても良い。CCD検出器の代わりにフォトマルを用いても良い。近年では、顕微鏡と一体化した顕微ラマン分光装置が主流となり、光学セルを試料とするマクロ光学系が構築できない分光器があるが、その場合は石英セルではなく、マイクロプレート等を使用する事も原理的には可能である。純度評価では、ラマン散乱強度を指標とするため、測定条件を完全に一致させる必要がある。まず、Pristine-SWCNT、100%-SWCNTともに適宜SC水溶液を加えてSWCNTの濃度を調整し、ラマンスペクトルの励起波長における分散液の吸光度がそれぞれ同じ値になるように調整する。その他、励起レーザーの強度、ラマン測定のための分光機のセッティング等、全ての測定条件を統一することで、得られるラマンスペクトルの強度を定量的に比較できるようにする。

§3-3. 結果

純度評価に入る前に、孤立分散SWCNT水溶液のラマン強度が本当に純度に比例するのか、確認してみよう。市販のカーボンブラックをSWCNTと同様の手法でSC水溶液中に分散させ、不純物としての標準試料（つまり0%-SWCNT）として準備した。励起レーザーの波長における吸光度を揃えた上で100%-SWCNT分散液とカーボンブラックの分散液を所定の純度になるように混合し、7種類の既知の純度を持つSWCNT溶液を調製した。図11にSWCNTの純度を制御した試料の光吸収スペクトルを示す。励起レーザーの波長では、吸光度が同じになるように調整してあるので、混合試料でも同一の吸

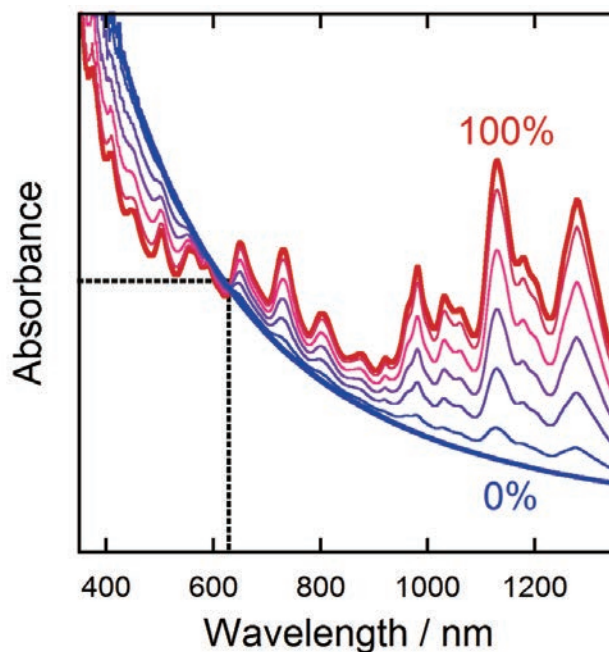


図11 SWCNT純度を0%から100%まで制御した標準試料の光吸収スペクトル。633nmにおける吸光度が一定になるように調整した。

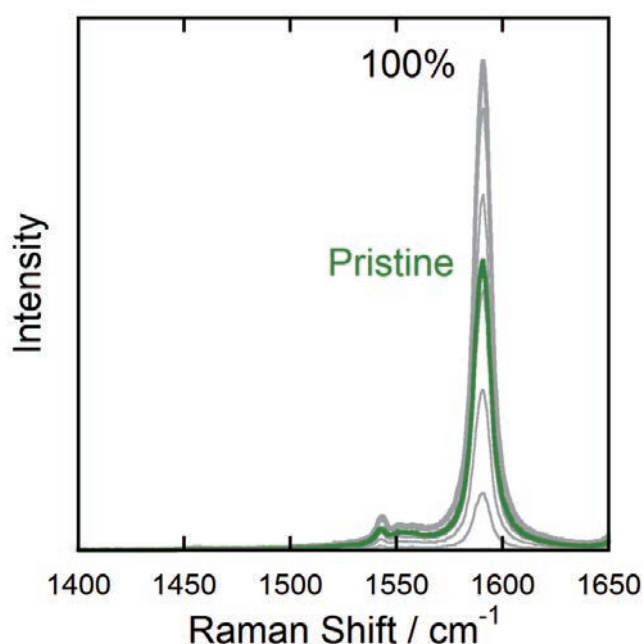


図 12 標準 SWCNT 溶液のラマンスペクトル（灰）と未精製試料（緑）のラマンスペクトル（励起波長 633nm）。

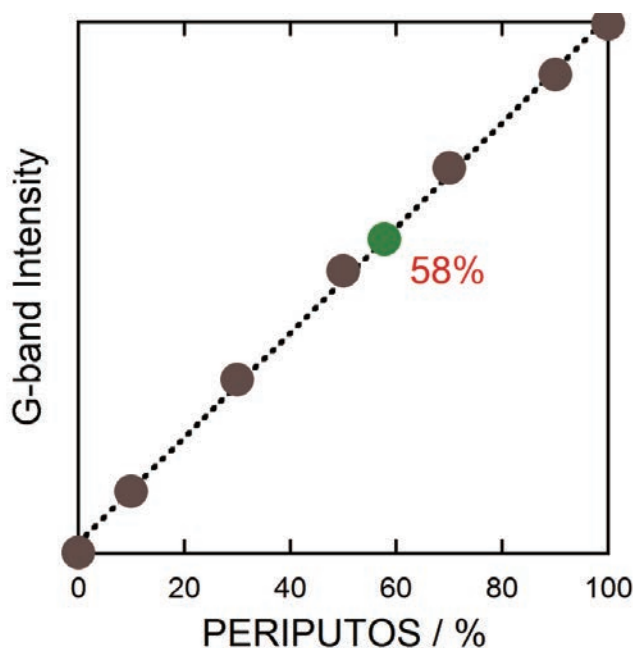


図 13 図 12 のラマンスペクトルの G バンド強度プロット。フィッティング直線は最小二乗法により導出した。

光度となり、変化しない。一方、SWCNT 由来の吸収バンドの部分は SWCNT の純度が変化するにつれて比例して変化していることが確認された。しかし、SWCNT 固有の吸収以外に、背景の吸収として、0 % 純度の試料でも吸収が観測されるのが良くわかる。これら純度調整した SWCNT 溶液のラマンスペクトルを測定した結果を図 12 に示す。

光吸収スペクトルと同様に、G バンドスペクトル強度も SWCNT の純度変化に対応して変化することがわかるが、こち

らは 0 % の試料ではほぼラマン強度がゼロになる。図 13 に、純度を調整した試料の G バンド強度を示す。純度 0 % から 100 % まで、ラマン強度は直線的に変化しており、ラマン強度が純度にほぼ比例して変化する事が確認できた。実際には、カーボンブラックにも弱いながらも G バンドが観測されるため、純度 0 % のラマン強度は厳密には 0 ではないが、SWCNT における共鳴効果が非常に大きいため、このオフセット値は比較すればわずかで、純度評価においてはほとんど無視できるレベルとなる。さて、ラマン強度の直線性が確認されたので、評価対象の試料のラマン強度を見てみよう。図 12、13 にそれぞれ Pristine-SWCNT の結果が示してある。図 13 のフィッティング直線から明らかなように、Pristine-SWCNT の G バンド強度から、PERIPUTOS 純度は 58 % であると見積もることができる。

図 12 ではラマンスペクトルの励起波長を 633 nm とし、主に半導体型 SWCNT が選択的に共鳴する条件としたが、同様の純度評価を金属型 SWCNT が共鳴したラマンスペクトルで行っても得られる結果は同じになるはずである。励起波長を 488 nm とし、その波長で吸光度を揃えて純度を調整した SWCNT 分散液、および Pristine-SWCNT 分散液のラマンスペクトルを測定した。光吸収およびラマンスペクトル、得られた G バンド強度のプロットを図 14 に示す。金属型 SWCNT は半導体型 SWCNT に比べてラマン強度が弱いためにスペクトルの S/N は悪くなるものの、G バンド強度は半導体型と同様に SWCNT 純度に比例し、Pristine-SWCNT の PERIPUTOS 純度も 58 % と半導体型 SWCNT の場合と同じ結果が得られた。

カーボン以外の不純物である触媒金属ナノ粒子については、金属のラマン散乱は極めて強度が弱いことから、この測定には影響を及ぼさないと仮定すると、PERIPUTOS で得られる純度は試料中に含まれる純炭素物質中における SWCNT 割合と考える事ができる。試料に含まれる金属触媒の量は TGA を用いて評価可能である。（最近の試薬のカタログには、SWCNT 試料の TGA の結果が記載されている事が多い。）

Pristine-SWCNT と 100%-SWCNT の G バンドラマン強度をそれぞれ I_{CNT} 、 I_{100} とすると Pristine-SWCNT の PERIPUTOS 純度 P_{CNT} は、 $P_{\text{CNT}} = I_{\text{CNT}} / I_{100}$ となる。TGA から見積もった含有触媒金属の割合を W_M とすると、試料中に含まれる SWCNT の重量比 W_{CNT} は、 $W_{\text{CNT}} = P_{\text{CNT}}(1 - W_M)$ となる。ここで使用した試料については、SWCNT が 40 %、炭素不純物が 29 %、金属微粒子が 31 % それぞれ重量比で含まれていることになる。

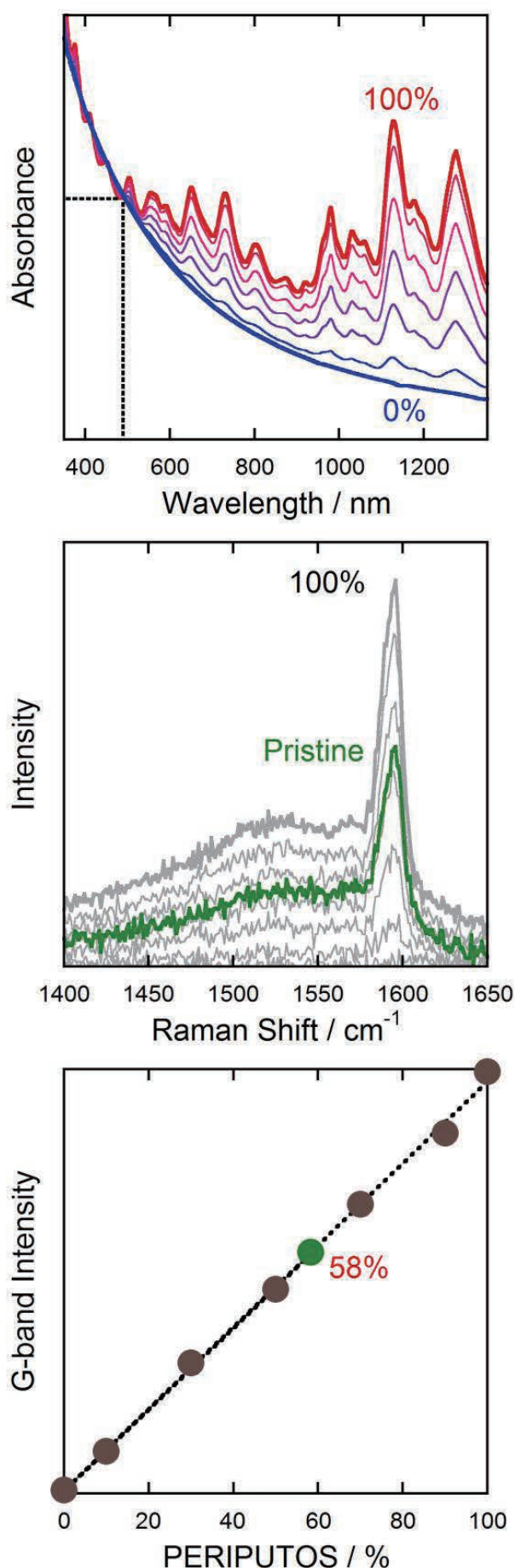


図 14 488nm における吸光度を揃えた光吸収スペクトル、ラマンスペクトル (励起波長 488nm)、および G バンド強度プロット。

§ 4. おわりに

本稿では SWCNT の純度評価法について述べた。超遠心分離によって高度に精製した SWCNT を標準試料として用いる事により、ラマン強度の比較から SWCNT の純度を定量的に見積もる手法について解説した。TGA の結果と併せることにより、試料中に含まれる SWCNT、炭素不純物、金属微粒子の重量をそれぞれ定量的に見積もることができる。本手法は原理的に、SWCNT の種類によらずに評価でき、またラマンスペクトル測定の励起レーザー波長にも依存しない。原理を良く理解し、適切に活用することにより、これまで未知であった、定量的な SWCNT 純度の情報を得ることが可能である。

現在、市販されている単層カーボンナノチューブの多くには、上記の様な信頼できる純度の表記が無い。市販試料を気軽に入手できることから、純度に関して十分な評価無しに基礎研究や応用開発を行う事は、誤った結論に到達する可能性が高く危険である。本稿で述べた手法を参考に、SWCNT を正しく評価して頂ければ幸いである。

末筆ながら、本稿の執筆を助けて頂いたシグマ アルドリッチ ジャパン (株) の吉田氏に感謝する。

§ 5. 参考文献

- 1) S. Iijima; T. Ichihashi, *Nature*, **1993**, 363, 603.
- 2) R. Saito; M. Fujita; G. Dresselhaus; M. S Dresselhaus, *App. Phys. Lett.*, **1992**, 60, 2201.
- 3) N. Hamada; S. Sawada; A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, 68, 1579.
- 4) J. W. G. Wildoer; L. C. Venema; A. G. Rinzler; R. E. Smalley; C. Dekker, *Nature*, **1998**, 391, 59.
- 5) T. W. Odom; J.-L. Huang; P. Kim; C. M. Lieber, *Nature*, **1998**, 391, 62.
- 6) C. Journet; W. K. Maser; P. Bernier; A. Loiseau; M. L. Chapelle; S. Lefrant; P. Deniard; R. Leek & J. E. Fischer, *Nature*, **1997**, 388, 756.
- 7) A. Thess; R. Lee; P. Nikolaev; H. Dai; P. Petit; J. Robert; C. Xu; Y. H. Lee; S. G. Kim; A. G. Rinzler; D. T. Colbert; G. E. Scuseria; D. Tomanek; J. E. Fischer; R. E. Smalley, *Science*, **1996**, 273, 483.
- 8) P. Nikolaev; M. J. Bronikowski; R. K. Bradley; F. Rohmund; D. T. Colbert; K. A. Smith; R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 313, 91.
- 9) S. M. Bachilo; L. Balzano; J. E. Herrera; F. Pompeo; D. E. Resasco; R. B. Weisman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 11186.
- 10) S. Maruyama; R. Kojima; Y. Miyauchi; S. Chiashi; M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 360, 229.
- 11) K. Hata; D. N. Futaba; K. Mizuno; T. Namai; M. Yumura; S. Iijima, *Science*, **2004**, 306, 1362.
- 12) Y. Sato; K. Yanagi; Y. Miyata; K. Suenaga; H. Kataura; S. Iijima, *Nano Lett.*, **2008**, 8, 3151.
- 13) H. Kataura; Y. Kumazawa; Y. Maniwa; I. Umezaki; S. Suzuki; Y. Ohtsuka; Y. Achiba, *Synth. Met.*, **1999**, 103, 2555.
- 14) 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; R. E. Smalley, *Science*, **2002**, 297, 593.
- 15) S. M. Bachilo; M. S. Strano; C. Kittrell; R. H. Hauge; R. E. Smalley; R. B. Weisman, *Science*, **2002**, 298, 2361.
- 16) D. Nishide; Y. Miyata; K. Yanagi; T. Tanaka; H. Kataura, *Phys. Status Solidi B*, **2009**, 246, 2728.
- 17) D. Nishide; Y. Miyata; K. Yanagi; T. Tanaka; H. Kataura, *Jpn. J. App. Phys.*, **2009**, 48, 015004.

単層カーボンナノチューブ

未修飾単層カーボンナノチューブ

アルドリッチでは CoMoCAT® 法によって作製された SouthWest NanoTechnologies 社製のカーボンナノチューブ (SWeNT®) を販売しております。直径分布の非常に狭い単層カーボンナノチューブであり、カイラリティを制御して合成された製品もございます。その品質は、SouthWest NanoTechnologies 社によって設定された、P2B (光吸収スペクトルより)、Q 値 (ラマンスペクトルより) および T1% (TGA より) を基準に管理されています。詳しくは弊社 Web サイト (www.sigma-aldrich.com/nano-jp) もしくは弊社ニューズレター「Material Matters Vol.4 No.1 ナノ材料とその合成方法」、各ロットの試験成績表をご覧ください。

Carbon nanotube, single-walled (SWeNT CG-100)

組成: >90% (carbon)、≥65% (carbon as SWCNT, T1%)
長さ: 450 - 2300 nm (mode: 800nm; AFM)
直径: 0.7 - 1.3 nm (光吸収スペクトルおよび AFM にて確認)

704113-250MG, 1G

Carbon nanotube, single-walled (SWeNT CG-200)

組成: >90% (carbon)、≥77% (carbon as SWCNT, T1%)
直径: 0.7 - 1.4 nm (蛍光スペクトルにて確認)
※不純物として MWCNT (主に DWCNT) などを含みます。

724777-250MG, 1G

Carbon nanotube, single-walled, (6,5) chirality (SWeNT SG-65)

組成: >90% (carbon)、≥77% (carbon as SWCNT, T1%)
カイラリティ: >50% (6,5)
長さ: 450 - 2000 nm (mode: 900nm; AFM)
直径: 0.7 - 0.9 nm (光吸収スペクトルおよび AFM にて確認)

704148-250MG, 1G

Carbon nanotube, single-walled, (7,6) chirality (SWeNT SG-76)

組成: >90% (carbon)、≥77% (carbon as SWCNT, T1%)
カイラリティ: >50% (7,6)
長さ: 300 - 2300 nm (mode: 800nm; AFM)
直径: 0.7 - 1.1 nm (光吸収スペクトルおよび AFM にて確認)

704121-250MG, 1G

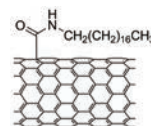
上記 SWeNT 各製品のある製造ロット 1 つについて、PERIPUTOS 法で得られた SWCNT の含有量は次のとおりです (CG-100: 62%、CG-200: 59%、SG-65: 61%、SG-76: 81%)。なお、各製品の組成は上記 T1% を基準に確認されております。PERIPUTOS 法の純度は参考値としてお考えください。

修飾済み単層カーボンナノチューブ

アーク放電法で作製された単層カーボンナノチューブを修飾した製品です。

Carbon nanotube, single-walled, octadecylamine functionalized¹⁾

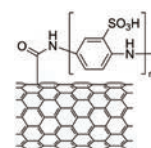
組成: 80 - 90 % (carbon basis)、30 - 40 wt. % (ODA)、4 % (metals)
直径×長さ: 2 - 10 nm × 0.5 - 2 μm (bundles)
溶解性: THF, 1,2-Dichlorobenzene, CS₂ ≥ 1 mg/ml
(ベンゼン、トルエン、クロロホルム、ジクロロメタンにも溶解)



652482-100MG

Carbon nanotube, single-walled, polyaminobenzenesulfonic acid functionalized^{2), 3)}

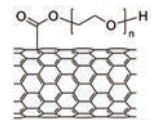
組成: 75 - 85 % (carbon basis)、65 % (PABS, typical)、4 % (metals)
直径×長さ: 4 - 5 nm × 0.5 - 1 μm (bundles)
ポリマー平均分子量: Mw 400 - 600 g/mol (PABS)
溶解性: H₂O = 5.0 mg/ml, DMF = 0.1 mg/ml, Ethanol = 0.05 mg/ml



639230-100MG

Carbon nanotube, single-walled, poly(ethylene glycol) functionalized²⁾

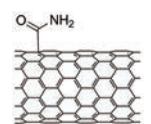
組成: > 80 % (carbon basis)、PEG:SWNT: 20:80 (重量比)、4 - 5 % (metals)
直径×長さ: 4 - 5 nm × 0.5 - 0.6 μm (bundles)
ポリマー平均分子量: Mw 約 600 g/mol (PEG)
溶解性: H₂O = 5.0 mg/ml



652474-100MG

Carbon nanotube, single-walled, amide functionalized

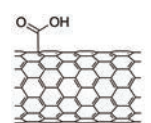
組成: > 90 % (carbon basis)、4 atom% (amide groups)、5 - 8 % (metals)
直径×長さ: 4 - 6 nm × 0.7 - 1.0 μm (bundles)
溶解性: DMF: 0.5 - 1.0 mg/mL (with sonication)
acetone, alcohols: 0.5 - 1.0 mg/mL (with sonication)



685380-100MG

Carbon nanotube, single-walled, carboxylic acid functionalized¹⁾

SWNT 純度: > 90 % (carbon basis)、1.0 - 3.0 atom% (carboxylic acid)、5 - 8 % (metals)
直径×長さ: 4 - 5 nm × 0.5 - 1.5 μm (bundles)
溶解性: DMF = 1.0 mg/ml, H₂O = 0.1 mg/ml



652490-250MG, 1G

Reference 1) Niyogi, S. et al. *Accts. Chem. Res.* **2002**, 35, 1105. 2) Zhao, B. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8197. 3) Zhao, B. et al. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14(1), 71.

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safecjp@sial.com

多層カーボンナノチューブ分散方法

内田邦夫¹、遠藤茂寿²
独立行政法人 産業技術総合研究所
環境管理技術研究部門

¹ uchida-kunio@aist.go.jp

² s-endoh@aist.go.jp

目次

§ 1. はじめに	12
§ 2. 分散方法	12
§ 2-1. 親水化処理	13
§ 2-2. 固化	13
§ 2-3. 切断	13
§ 2-4. 洗浄	13
§ 2-5. 分級	14
§ 2-6. 濃度調整	14
§ 3. 評価	14
§ 3-1. 安定性	14
§ 3-2. TEM 観察および長さ計測	14
§ 4. おわりに	15
§ 5. 参考文献	15

§ 1. はじめに

1990 年にフラーレン (C_{60}) の大量合成法として炭素黒鉛電極を用いたアーク放電法が開発された。1991 年、このアーク放電陰極側の堆積物中から電子顕微鏡観察により多層カーボンナノチューブ (MWCNT) が発見された¹⁾。その後アーク放電法による MWCNT が製造されるようになった。初期の MWCNT は図 1a に示すような針状粒子の表面に図 1b に示すように繊維状の物が生えているもので、全陰極堆積物中に存在する量は 0.1 % 以下の少量であった。炭素の蒸発温度以上の高温で製造されているため結晶性が良く欠陥の少ない直線的な形状をしている。我々はカーボンナノチューブの分離精製方法²⁾を考案して精製

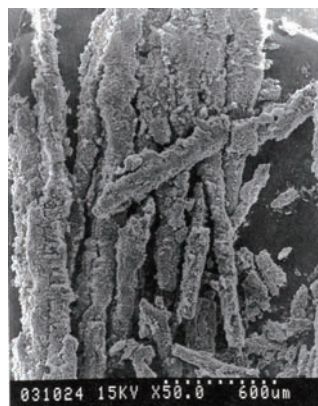


図 1a アーク放電陰極体堆積物中の針状炭素粒子の SEM 写真

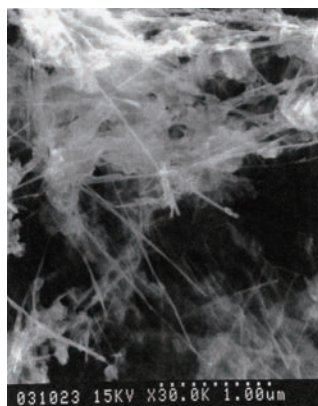


図 1b 針状炭素粒子表面の MWCNT の SEM 写真

した MWCNT を得ることが出来た。この方法は、それまで繊維状物質の精製法では遠心分離により繊維状物質を凝集沈降させて分離していたのと逆の発想によるものである。すなわち、カーボンナノチューブのように長さは数ミクロンあるが直径が 10 nm と非常に小さくアスペクト比が 5000 以上ある粒子は、液中で見かけ上ナノ粒子の挙動を示す。これらのストークス径は 100 nm 以下であり、遠心分離により浮遊した粒子側に炭素ナノ粒子とともに MWCNT があることがわかったからである。このナノ粒子と MWCNT の混合分散液を孔径 450 nm のメンブレンフィルターで濾過して、フィルター上の粒子を再分散して濾過することを繰り返すことにより精製を行った。数回濾過操作を行った後の MWCNT の例を図 2 に示す。遠心分離した時には多量にあった黒鉛微粒子が少なくなっている。これを短時間酸化処理³⁾することにより MWCNT 精製物を得る方法であった。

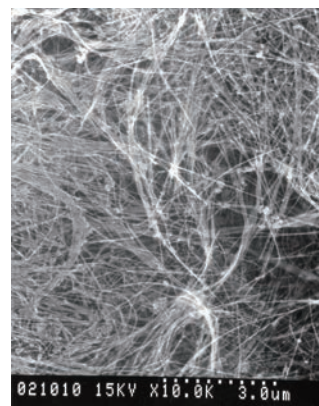


図 2 遠心分離後に数回濾過操作を行った後の MWCNT の SEM 写真

ところで、CNT などのナノ粒子の工業的利用における便益性が期待される反面、ナノ粒子の生体影響にも関心が集まっている。特に、アスベスト粒子によるガン発症が社会的問題とされていることから、形態が類似する CNT の有害性・リスクに関する研究が行われている。2006 年から 5 年計画で NEDO プロジェクト「ナノ粒子特性評価手法の研究開発／キャラクタリゼーション・暴露評価・有害性評価・リスク評価手法の開発」もそのひとつである。2000 年以降、合成法の研究が進み化学気相成長法 (CVD 法) による大量合成が行われるようになった。現在市場に流通している MWCNT のほとんどは CVD 法による物である。そのため NEDO プロジェクトでは、CVD 法による MWCNT に関する検討が行われている。この CVD 法で製造された MWCNT は結晶性が低く、生成中には触媒由来の鉄や硫黄が混入している。そのため不活性雰囲気において 2000℃ 以上で熱処理して結晶性を高めるとともに炭素以外の不純物を除去している。熱処理後の MWCNT の例を図 3a に示す。MWCNT の長さは概ね 20 μm 以上で、写真中の黒い点のように見えるのが繊維状にな

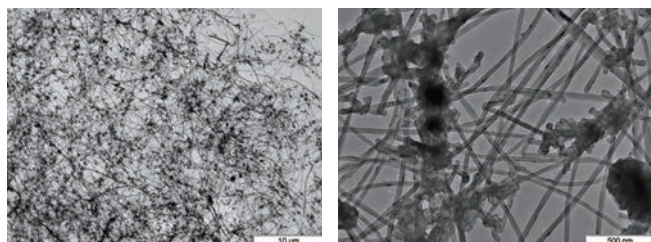


図 3a CVD 法熱処理後の WCNT の低倍率 TEM 写真 図 3b CVD 法熱処理後の MWCNT の TEM 写真

らなかった炭素成分である。倍率を上げて観察すると、短い MWCNT 類似構造の焼結物が直径 30 nm の長い MWCNT に固着している (図 3b)。このため MWCNT を孤立分散することも困難である。この MWCNT の水分散液を作るために MWCNT を孤立分散するとともに長さ調整を目的とした切断技術を開発した⁴⁾。MWCNT を固化し塊とした後、塊ごと脆性破壊してカーボンナノチューブを切断する手法 (固化粉碎法) である。得られた切断 MWCNT の水分散液を調製し分散安定性のある MWCNT 分散液を得ることができる。以下では、固化粉碎法を紹介するとともに、得られた分散液の特徴について述べる。

§ 2. 分散方法

§ 2-1. 親水化処理

MWCNT 2.0 g とエタノール 50 ml に粉碎ボールとして直径 20 mm のジルコニア製ボール 540 g (真容積 90 cm³) を内容積 250 ml のナイロン製ポットに入れ、遊星ボールミル (MONO ミル P-6, FRITSCH) により回転速度 450 rpm (自転/公転 = - 9/11) で 10 分間処理した (図 4)。ミル内容物をステンレス製ふるい (目開き 5 mm) 上でエタノール洗浄してジルコニアボールと分離した。篩下の分離した MWCNT を 500 ml のビーカーに移し、スターラーで攪拌しながら蒸留水 300 ml を加えた。攪拌しながら 120℃ に 0.5 時間加熱してエタノールを蒸発させて水分散液とした。



図 4 エタノール中湿式粉碎による親水化処理

§ 2-2. 固化

300 ml の水分散液をスターラーで攪拌しながら果糖 30 g を投入する。その後 120℃ に加熱して煮詰める。100 ml 程度まで煮詰めたところでテフロンビーカーに移し、乾燥機で 5 日間 120℃ に保った後デシケーター内で冷却し、固化体を得た (図 5)。

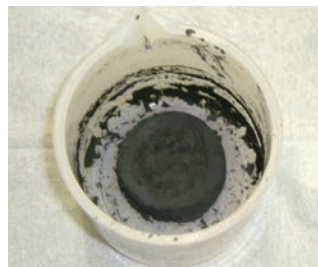


図 5 MWCNT 固化体

§ 2-3. 切断

MWCNT 固化体は鉄製乳鉢等を用いて 2 mm 以下に粉碎する。粉碎された固化体全量と粉碎助剤としてブタノールを 0.2 ml 添加し、直径 20 mm のジルコニア製ボール 540 g を内容積 250 ml のジルコニア製ポットに入れ、遊星ボールミルにより回転速度 450 rpm で 2 分間処理した。次に冷却時間を室温で 15 分間とる。この間に、ミル内の粉体が壁面に固着しているときは掻き落とし乳棒で粉状にした。再度粉碎助剤としてブタノールを 0.2 ml 添加し、2 分間粉碎する事を繰り返しながら計 30 分間粉碎した。

§ 2-4. 洗浄

ミル内の試料を目開き 5 mm の篩いで粉碎ボールと試料を分離した (図 6)。篩下 (ふるいした) 試料に純水 300 ml を添加し 80℃ に加熱しながらスターラーで 24 時間攪拌後、孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過した。ろ過残渣を 300 ml の蒸留水で超音波分散し、80℃ に加熱しながらスターラーで 2 時間攪拌後、同様にろ過した。この操作をろ液の糖度が 0.1% 以下になるまで繰り返した (図 7)。



図 6 MWCNT 固化体切断後の様子



図 7 濾過による果糖の除去

最終的に得たろ過残渣を蒸留水 400 ml に分散し、アンモニア水を 5 ml 添加後に過酸化水素 100 ml を加えてスターラーで攪拌しながら 80℃ で 12 時間加熱後、孔径 1 μm のメンブレンフィルターでろ過した。

§ 2-5. 分級

洗浄が終了したフィルター上の試料を分散剤 (Triton X-100) 0.5 mg/ml の水溶液 900 ml に入れ超音波ホモジナイザー (Bronson 450W) で 30 分間処理し分散させた。この MWCNT 分散液を遠心分離機 (H-9R コクサン製) により分級した。

3000G における沈降物を分散剤の水溶液で再分散した。この 3000G 処理を 3 回行った。最終沈降物の TEM 写真を図 8 に示す。繊維状でない炭素物質と切断されなかった MWCNT が観察された。次に 3000G での浮遊物を 20000G で遠心分離した。20000G 沈降物を再分散して得た 3000 ~ 20000G 分級成分を MWCNT 水分散液とした。この TEM 写真を図 9a に示す。概ね 5 μ m 以下に切断された MWCNT であった。高倍率で観察した TEM 写真を図 9b に示す。MWCNT の外側表面には粉碎時の損傷は少なく、きれいに切断されていることが観察された。この分散液の写真を図 10 に示す。他方、図 11 に示す TEM 写真の様に 20000G での浮遊成分には短い MWCNT と粉碎くずと思われるものが観察された。

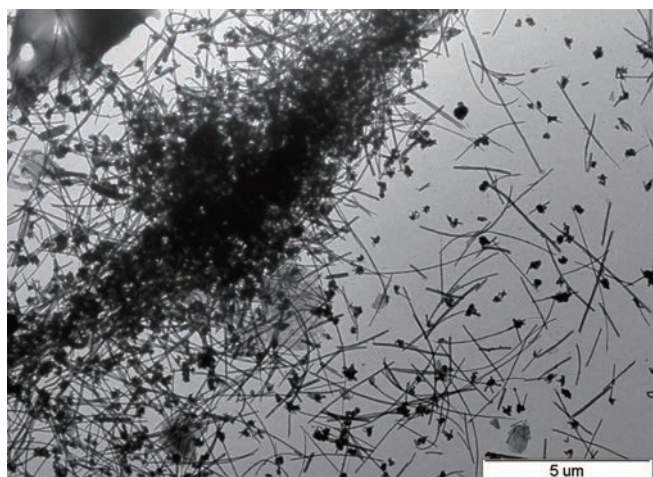


図 8 3000G 最終沈降物の TEM 写真

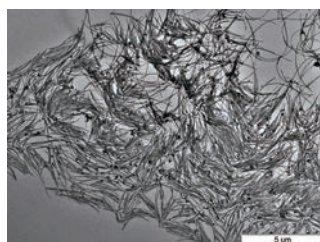


図 9a MWCNT 水分散液の TEM 写真

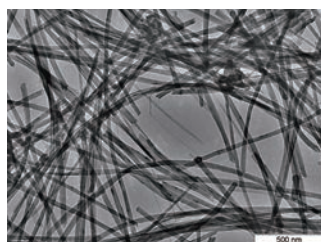


図 9b MWCNT 水分散液の高倍率 TEM 写真



図 10 MWCNT 水分散液

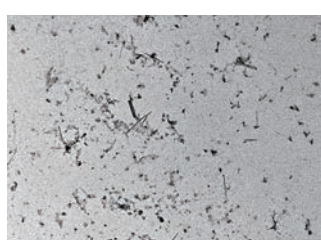


図 11 20000G 処理浮遊成分の TEM 写真

§ 2-6. 濃度調整

本方法による MWCNT 水分散液の CNT 濃度は、分散剤の濃度が 0.5 mg/ml の Triton-X100 の時、2.5 mg/ml が最大濃度である。分級後再分散させた MWCNT 水分散液を 10 ml 白金皿に取り秤量し、乾燥機に入れ 120℃ で 5 時間乾燥して秤量する。その後、電気炉を用いて 350℃ で 30 分間焼成する。焼成後の試料質量から MWCNT 濃度を算出した。測定 MWCNT 水分散液に 0.5 mg/ml の Triton-X100 水溶液を加え、所定の CNT 濃度、例えば、吸入暴露試験の場合 1 mg/ml に調整する。

§ 3. 評価

§ 3-1. 安定性

CNT 濃度 1 mg/ml にした分散液の 4 週間後までの粒径分布を図 12 に示す。測定は動的光散乱法 (UPA、日機装) によりそのままの濃度で測定した。本分散液が 4 週間程度凝集せずに安定であることを確認した。

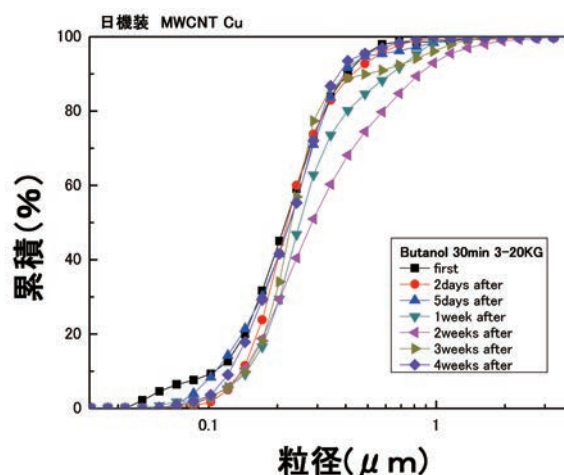


図 12 MWCNT 水分散液の粒度分布

§ 3-2. TEM 観察および長さ計測

分散液を希釈して 1 視野に CNT を 100 本ほど捕らえた TEM 写真を図 13 に示す。同様の写真を用いて約 1000 本の長さを測定した。本方法による長さの個数分布を図 14 に示す。



図 13 MWCNT の長さ測定用 TEM 写真の例

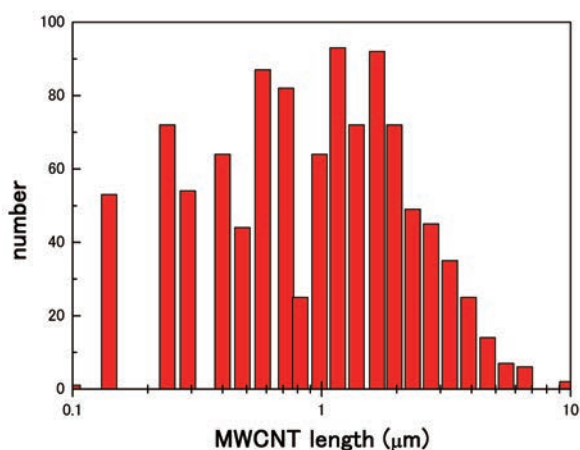


図 14 MWCNT の長さ個数分布

§ 4. おわりに

ここで紹介した手法によって調製された分散液は、NEDO プロジェクトにおいて気管内注入試験や吸入暴露試験に使用された⁵⁾。先に

述べたように、それは有害性試験期間を通じ（気中噴霧では 4 週間連続運転）分散安定が確保されており、有害性試験は障害無く遂行された。また、瀬戸等は MWCNT 試験エアロゾル連続発生装置を開発し、本分散液を使用した MWCNT エアロゾルを用いてフィルター捕集効率の評価を行った⁶⁾。

上記の方法による長さを調整した MWCNT 水分散試料調製の研究は NEDO 研究プロジェクト「ナノ粒子の特性評価手法の研究開発」の中で行われた。

§ 5. 参考文献

- 1) S. Iijima *Nature*, **1991**, 354, 56.
- 2) 内田邦夫ら U.S. Pat. No.5, **1996**, 560, 898.
- 3) 内田邦夫ら 第 33 回粉体に関する討論会講演要旨集, **1995**, 167.
- 4) 内田邦夫ら 特許第 3650819 号, **2005**.
- 5) Y. Morimoto et al. "Deposition and biopersistence of inhaled MWCNT in rat lung". *Nanotoxicology* 2010, Edinburgh, UK.
- 6) T. Seto et al. *Aerosol Sci. and Technol.*, **2010**, 44, 734.

多層カーボンナノチューブ

ナノチューブをはじめとするメソポーラス炭素材料や金属酸化物ナノ粒子など、ナノ材料は www.sigma-aldrich.com/nano-jp をご覧ください。

Carbon nanotube, multi-walled, bundled (SWeNT® SMW 100)

組成: >95% carbon content
直径×長さ: 6 - 9 nm × 5 μm (約 3 ~ 6 層)
製法: CoMoCAT® 法

724769-25G, 100G

Carbon nanotube, multi-walled (Graphistrength® C100)

組成: >90% carbon content (trace metal basis)
外径×内径×長さ: 10 - 15 nm × 2 - 6 nm × 0.1 - 10 μm (平均 5 ~ 15 層)
不純物: ICP にて確認。アモルファスカーボン不含 (TEM)
製法: CVD 法

677248-5G, 25G

Carbon nanotube, multi-walled

組成: >99% carbon content (trace metal basis)
外径×長さ: 6 - 13 nm × 2.5 - 20 μm (約 7 ~ 13 層)
BET 表面積: 約 220 m²/g (SSA)
製法: CVD 法 (塩酸処理済み)

698849-1G

Carbon nanotube, multi-walled

組成: >90% carbon content, ≤0.1 % (Fe)
直径×長さ: 110 - 170 nm × 5 - 9 μm
製法: CVD 法

659258-2G, 10G

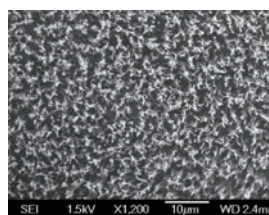
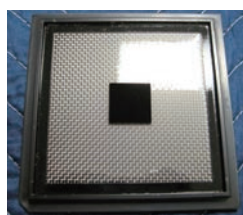
Carbon nanotube array, multi-walled vertically aligned on silicon wafer substrate

687804-1EA

Carbon nanotube array, multi-walled vertically aligned on copper wafer substrate

687812-1EA

組成: Carbon content, >99.9% (structured (sp³) carbon. <0.1% amorphous (sp³) carbon.)
直径×長さ (CNT): 100 nm ± 10 nm × 30 μm ± 3 μm
アレイの密度: 約 2 × 10⁹ MWCNT/cm² (約 20 tubes / μm²)
製法: プラズマ CVD 法 (PECVD)
基板: (シリコン基板) 1cm × 1cm, {100}, 650-1000 μm thick, low n-doped (phosphorus), resistivity 1-30 Ω·cm.
(銅基板) 1cm × 1cm × 0.05cm high conductivity low-oxygen



(左) クリーンルーム内で梱包され、半導体グレードのパッケージ (Vacuum Release™) に納められた CNT アレイ (中央の黒い正方形が基板)。(中央) 垂直配列した MWCNT の SEM 断面図と (右) 上からの SEM 画像 (バー: 10 μm)。

材料科学研究でお困りのことはございませんか？

Material Matters™

材料科学研究のための Aldrich 季刊テクニカルニュースレター

世界の第一線研究者による最新トピックスやレビューをご紹介します

バックナンバータイトル

- ナノ材料の応用最前線 (2-1)
- 3次元ナノおよびマイクロ構造 (3-1)
- ナノスケール表面改質 (3-2)
- 生体材料 (3-3)
- ナノ材料とその合成方法 (4-1)
- 先端セラミック材料 (4-2)
- 有機および分子エレクトロニクス (4-3)
- 代替エネルギー 2 (4-4)
- 最新高分子合成 (5-1)
- ナノ材料 (5-2)
- 生物医学用材料 (5-3)



定期送付のお申し込みは下記 URL から

<http://www.sigma-aldrich.com/mscatalog-jp>

または、「Material Matters 定期送付希望」と明記の上、sialjp@sial.com へ電子メールにてご連絡ください。

CoMoCAT and SWeNT are registered trademarks of SouthWest NanoTechnologies, Inc. Graphistrength is a registered trademark of Arkema Inc. Sigma, Aldrich and Sigma-Aldrich are registered trademarks of Sigma-Aldrich Biotechnology LP and Sigma-Aldrich Co.. Vacuum Release is a trademark of Gel-Pak. Material Matters is a trademark of Sigma-Aldrich Biotechnology LP and Sigma-Aldrich Co..

・本カタログに掲載の製品及び情報は2010年12月1日現在の内容であり、掲載の品目、製品情報、価格等は予告なく変更される場合がございます。
最新の情報は、弊社Webサイト (sigma-aldrich.com/japan) をご覧ください。
・掲載価格は希望納入価格(税別)です。詳細は販売代理店様へご確認ください。
・弊社の試薬は試験研究用のみを目的として販売しております。医薬品、家庭用その他試験研究以外の用途をご検討の場合は、ファインケミカル事業部に相談ください。

SIGMA-ALDRICH®

シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社

〒140-0002 東京都品川区東品川2-2-24 天王洲セントラルタワー4F

製品に関するお問い合わせは、弊社テクニカルサポートへ

TEL: 03-5796-7330 FAX: 03-5796-7335

E-mail: sialjpts@sial.com

在庫照会・ご注文方法に関するお問い合わせは、弊社カスタマーサービスへ

TEL: 03-5796-7320 FAX: 03-5796-7325

<http://www.sigma-aldrich.com/japan>

お問い合わせは下記代理店へ

SAJ1296 2010.12

SIGMA-ALDRICH®