

分散法：先進複合材料に使用するカーボンナノチューブ樹状ネットワーク分散

小橋和文、阿多誠介、山田健郎、二葉ドン、湯村守雄、畠賢治

一般に、カーボンナノチューブ（CNT）の凝集体は孤立 CNT 分散液から出る好ましくない沈殿物と考えられるが、これを先進複合材料の製造に使用する方法を提案する。重要なことは、高濃度（3.0 wt%以上）で非常に安定した CNT 懸濁液を作成するには、長い単層カーボンナノチューブ（SWNT）が必要であるということである。凝集体として存在する SWNT は、自然界で見られる静脈や静脈パターンに似た樹状ネットワークを形成する。今回提案する方法により、ゴム複合材料の電気伝導性が 10 倍増大することを証明した。今回の結果から、2 種類の分散法、すなわち孤立 CNT と樹状構造の CNT 凝集体は互いを補完し合うものであり、それぞれにメリットとデメリットがあることが分かった。それぞれに応用される用途が異なり、今回の結果は、各手法の個々の価値を示すものであった。

はじめに

分散とは、充填材が溶液やマトリクスにどの程度混合しているかを示すものであり、個々の材料成分に比べ、相乗効果により優れた特性を有する複合材料を作る鍵となる。カーボンナノチューブ（CNT）はアスペクト比や電気伝導性が高く、柔軟性もあり、こうした特性が CNT を優れた充填材にしているが、溶液への分散性が低いことが、本来の CNT の特異な特性を保持したまま複合材料や CNT フォームを作成する上での支障になっている。さらに、合成中の自己組織化による CNT 間の絡み合いが、損傷、すなわち切断（最終製品の性能を制限する）を伴わずに孤立 CNT の分散液を作成することを難しくしている。

過去 10 年の間、CNT の分散については、個々の CNT を分離することに重きが置かれてきた。こうした方法の例としては、側壁／末端官能化、界面活性剤の使用、ポリマーラッピング、生体分子系分散剤、超強酸によるプロトン化、アルカリ金属による還元、自発的可溶化などがある¹⁻¹⁰。こうした方法における重大な成果の 1 つは、単層カーボンナノチューブ（SWNT）の孤立分散である。CNT の孤立分散は、半導体 CNT と金属 CNT の分離、個々の CNT のキラリティの分光学的同定、超強酸への SWNT の熱力学的溶解などに代表される、CNT の様々な研究分野の進展に大きく貢献している¹¹⁻¹³。SWNT を孤立分散するには、原材料中の CNT の絡み合いを解く必要がある。分離は、CNT を 1 μm 未満の長さに切断することで行う¹⁴。しかし、CNT の長さが短くなることが、この手法の根本的な欠点である。というのも、短い SWNT では、CNT 自体の性能ではなくチューブ間の接触が支配的になり、CNT の可能性を、透明な薄膜や電界電子トランジスタといった目的の装置や用途で十分に活かすことが難しいためである。

一方、多くの CNT 複合材料や CNT フォームで問題となるのは、CNT の分離ではなく、いかに本来の CNT の特性を保持しつつ、マトリクスに分散させるかということである。CNT はその原材料中で絡み合っているため、CNT 複合材料の作成の基本的要件と、CNT の孤立分散の基本的要件は相互に排他的な関係にある。すなわち、前者にとって切断を最小限にすることが重要であるのに対し、孤立分散はかなりの切断を行わないと達成できない。したがって、CNT 先進複合材料を作成する最適な分散方法は、CNT の孤立分散方法とは大きく異なる。しかし、この点は、これまで真剣に検討がなされてこなかった。

結果と考察

今回我々は、この問題に取り組み、孤立分散とは異なる CNT の分散方法を紹介する（図 1）。具体的には、優れた電気特性および機械特性を持つ CNT 先進複合材料の作成のために、絡み合った CNT の凝集体を溶液中に懸濁させた。長い（100 μm ~1 mm）SWNT フォレストを絡み合った SWNT の凝集体として懸濁させた場合に限り、SWNT 濃度が非常に高く（3.0 wt%以上）、保管寿命が 1 年以上の懸濁液を得ることができた。この SWNT 懸濁液は、孤立 CNT の分散液から作成した複合材料より電気伝導性が高い複合材料を作成するのに有用であった。我々は、SWNT が自然界、たとえば静脈などに見られるパターンと類似した階層的樹状ネットワークを有する凝集体を形成することを見出した。自然界では、たとえば静脈パターンによって物質や信号が長距離にわたり任意の場所に伝達されるが、これと同じように、この本来の SWNT の樹状ネットワークによって、電子や負荷がマトリクス中に効率的に伝達されると解釈する。

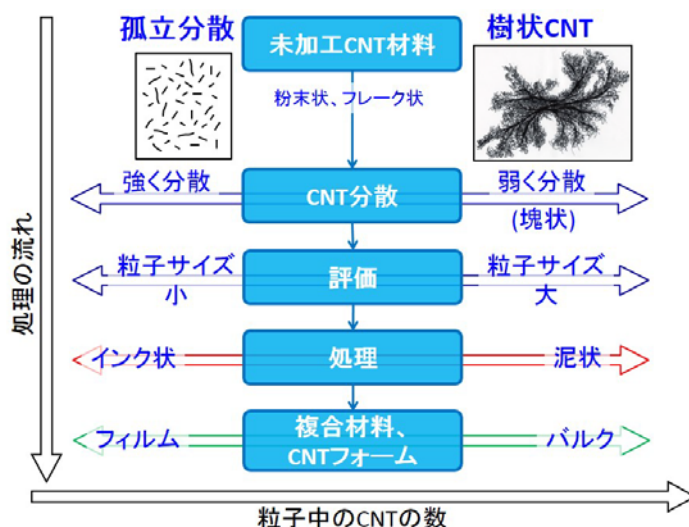


図 1 CNT 分散処理マップ

我々の提案する手法の中心概念は、「分散処理マップ」を導入することである。このマップは、独自の評価ポイントとして横軸（x 軸）に各分散粒子に含まれる CNT の数を取り、縦軸は CNT の原材料（インプット）で始まり、複合材料または CNT フォーム（アウトプット）で終わるプロセスフローを示す。本論文では、粒子を、溶液またはマトリクスに分散した、1 本（孤立）または多数の CNT からなる、CNT 凝集体と定義する。この分散処理マップでは、従来の CNT 孤立分散スキームに関する特徴を左側に、CNT 「懸濁」スキームと名付けた我々の提案する手法を右側に示した。

孤立分散スキームの場合、CNT は強力に分散されて小さな粒子として個々の CNT となる。この分散液はインクに似た粘性を示し、スピンコートやインクジェットプリント、浸漬コートなどの方法で加工できるため、薄膜の作成に適している。一方、CNT の「懸濁」スキームでは、CNT を多数の CNT からなる凝集体として懸濁させる。この懸濁液は粘性のあるスラリーであり、射出成形、溶媒キャスト、溶融混合などの方法で加工できる。この手法はバルク材の作成には適しているが、薄膜の作成にはあまり適さない。よって、これら 2 つの手法は互いに補完するものであり、それぞれに異なる特徴がある。

(a) 湿式ジェットミル処理した SG-SWNT (> 3.0 wt%) の懸濁液

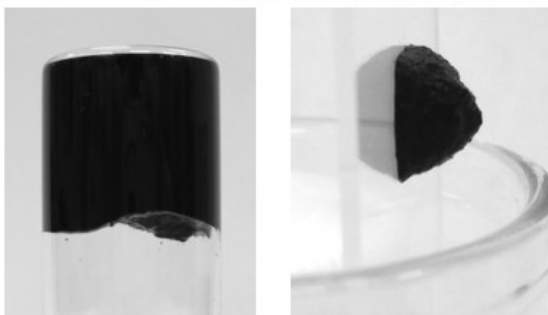
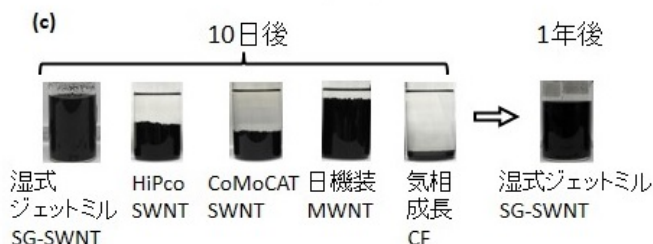
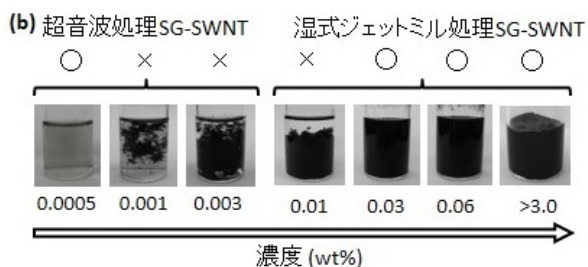


図 2 (a, b) 樹状 SWNT ネットワークの利点。分散方法と高濃度により、SG-SWNT/MIBK 懸濁液は安定である。樹状 SG-SWNT の濃度は 3.0wt%以上。(c) 様々な CNT 試料の 0.06% の MIBK 懸濁液の安定性。樹状 SG-SWNT は突出した安定性を示し、保管寿命が 1 年を超える。



CNT の「懸濁」スキームにより、我々は高濃度（3.0 wt%以上）かつ非常に安定性の高い（保管寿命 1 年以上）SWNT 懸濁液の作成を実現した。これが可能となるのは、超長尺 SWNT を使用した場合のみである（図 2）。本論文では、長尺 SWNT と言った場合、スーパーグローブ（SG）法によって合成した、非常に長く（100 μm ~1 mm）、垂直配向した SWNT フォレストを指す（SG-SWNT）（平均直径 3 nm、炭素純度 99.9%超）。簡単に説明すると、鉄触媒ナノ粒子を基に Ni 合金基板上で、エチレンと水を使用して長尺 SWNT を成長させる（詳細は既報のとおり）¹⁵。SG-SWNT フォレストを、ジェットミルホモジナイザーによってメチルイソブチルケトン（MIBK）溶液中に懸濁させる。ジェットミルは、懸濁液を高圧でノズルから吐き出すことで、材料を剥離させるもので、CNT の長さを短くせずに SWNT フォレストを剥離させる、他の分散法よりも大きな強みがある¹⁶。このプロセスによって濃度 0.03 wt% 以上の SG-SWNT 懸濁液を得ることができ、さらに、重量濃度は 3.0 wt%を超えた（図 2a、2b）。この重量濃度 3.0 wt%という値は、クロロスルホン酸中の HiPco SWNT（0.41 wt%）^{13,17} やシクロヘキシルピロリジノン中の HiPco SWNT（0.35 wt%）¹⁸、タウロデオキシコール酸ナトリウム水溶液中のアーケ放電法による SWNT（2.0 wt%）¹⁹ など、既報の高濃度 SWNT 分散液に比べてもはるかに高い。留意したいのは、この高濃度を、界面活性剤や環境破壊につながる溶液を使用することなく超長尺 SWNT から実現したということである。

これとは際立って対照的に、SG-SWNT フォレストを超音波処理によって MIBK に個々のナノチューブとして分散させた場合（100 W、35 kHz、300 分）、達成できた最大重量濃度はたったの 0.0005 wt%で（図 2b）、SWNT 懸濁液の重量濃度の 6000 分の 1 の値であった。本論文を通じて孤立 CNT には超音波処理による分散液を利用しているが、この方法では SWNT は完全には孤立分散しないと理解している。原子力間顕微鏡法による観察から、超音波処理による分散液中の SWNT の長さは 0.1~3 μm であることが分かったが、これは元の長さより短い値であり、SWNT がかなり切断されたことを示している。

このような高濃度の SWNT 懸濁液は、大量の SWNT を、最小限の溶液で処理することができ、生産収率が高いため、バルク材の作成には非常に有用である²⁰。たとえば、厚さ 100 μm の SWNT 膜 1 m^2 を溶媒キャスト法により作成するには、0.0005 wt%の超音波処理分散液の場合 8000 L のコーティングが必要であったのに対し、3.0 wt%の懸濁液を使用して作成するには 1.3 L のコーティングで済む。一方、SWNT 懸濁液は、透明導電膜など非常に薄い膜を作成するには適さない。それは、各 CNT 凝集体に含まれる大量の SWNT が沈着し、均一性や平面性をナノメートル規模で妨げるためである。

SG-SWNT 懸濁液には 1 年を超える非常に長い保管寿命を示した。このことは、0.06 wt%の懸濁液が 1 年経過後も変化しなかったことで証明されている（図 2c）。保管寿命が長いことは梱包や保管、再生可能生産といった工業用途を考えた場合きわめて有利である。一方、他の CNT、たとえば CoMoCAT SWNT（直径 1.0 nm、長さ 1000 nm）、日機装多層カーボンナノチューブ（MWNT）（層数 30 超、

直径 10~30 nm、長さ 10~20 μm ）、HiPco SWNT（直径 1.0 nm、長さ 100~1000 nm）、気相成長炭素繊維について、それぞれジェットミルによって作成した CNT/MIBK 懸濁液（0.06 wt%）は安定性が悪く、10 日以内に相の分離が起こった。SG-SWNT は、閉端 CNT について報告される中では最高の比表面積（1000 m^2/g 超）を示した^{21,22}。この高比表面積によって、CNT と溶液の間に非常に大きな界面が存在することで、懸濁液が安定したと解釈される。

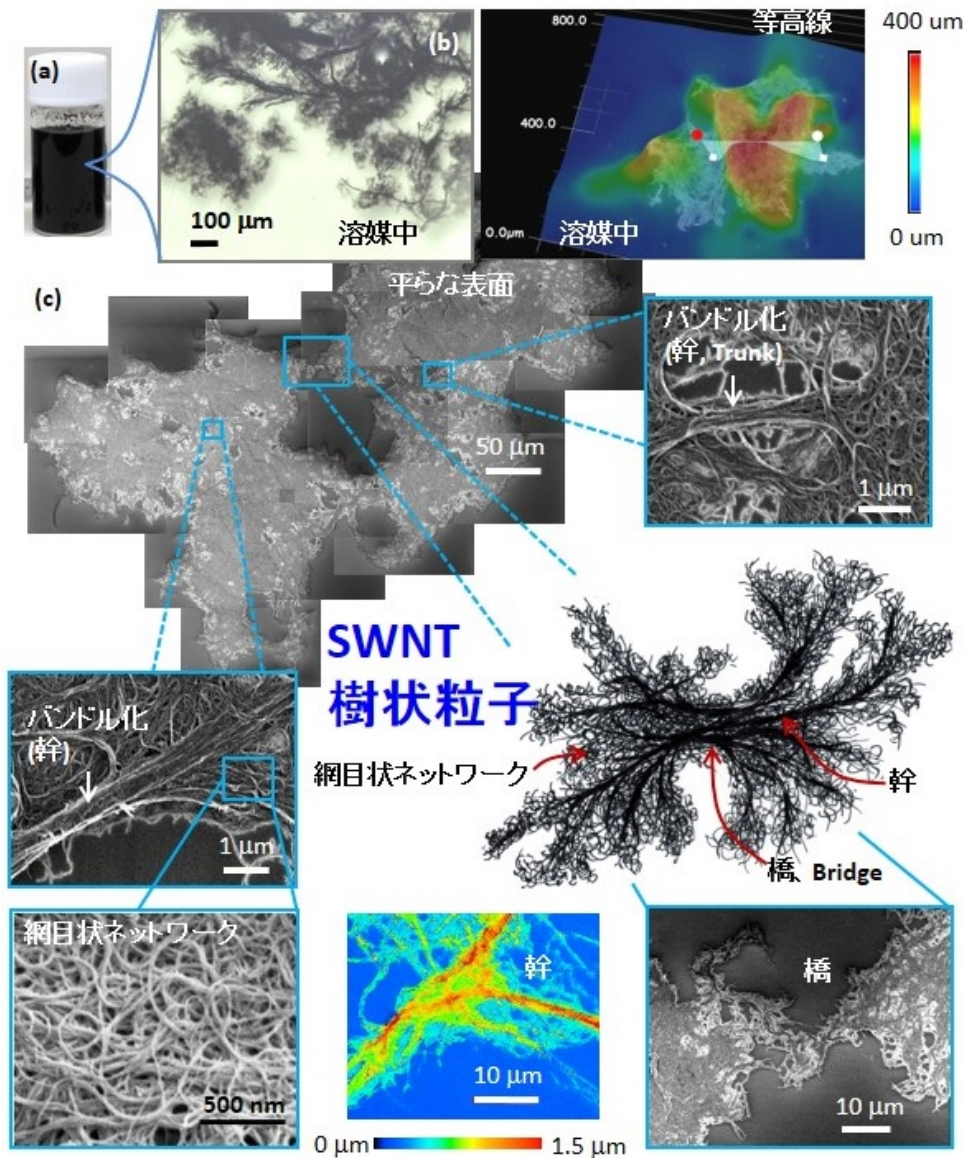


図 3 樹状 SWNT ネットワークが示す、静脈パターンに類似する大構造。(a) MIBK 懸濁液の写真。(b) デジタル光学顕微鏡による、溶媒中の樹状 SWNT ネットワークのその場観察。(c) 平らな表面に置いた樹状 SWNT ネットワークの、走査型電子顕微鏡画像および三次元俯瞰図。幹に似た、配向した SWNT の大きく長いバンドルがあり、末端は不織布のような SWNT ネットワークになっている。挿入図：樹状 SWNT の概略図

MIBK 懸濁液中の SWNT 凝集体の構造を調べるため、非常に被写界深度が深いデジタル光学顕微鏡（VHX-1000、キーエンス社）を用いてその場観察を行った（図 3a、3b）。懸濁した SWNT の凝集体は、静脈パターンに似た、SWNT が絡み合ったネットワークが長距離に広がる興味深い構造を示した（図 3b、3c）。平面に置いた懸濁液の走査電子顕微鏡（SEM）画像と 3 次元俯瞰図高さマップ（図 3c）では、ま

るで幹と枝のように、配向した SWNT の大きく長い束の先に不織布メッシュのような SWNT のネットワークがつながっている。注目すべきは、この特異な SWNT の樹状ネットワークが、自然界に見られるパターン、たとえば静脈や血管構造、神経血管構造などに似ていることである。このようなパターンは、物質や信号を長距離にわたり任意の場所に伝達する自然界の戦略を表している。人間もまた同じ戦略を採用し、同様に道路輸送システムを構築してきた。この SWNT の樹状ネットワークも同じように、マトリクス内の効率的な電子伝達と力学的負荷の伝搬を可能にし、高電導性複合材料や強化複合材料へとつながっていると解釈される。

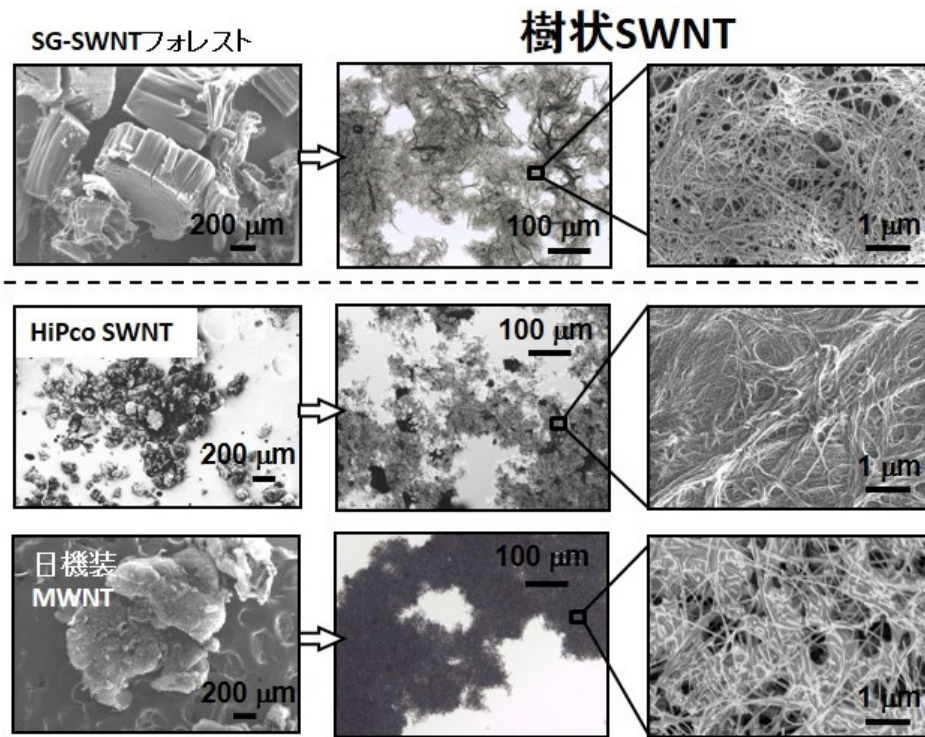


図 4 処理前 CNT 材料から凝集体を作成した場合の SG-SWNT、HiPco SWNT、日機装 MWNT の比較

また、樹状構造の SWNT 凝集体との違いを理解するため、各種 CNT から作られた凝集体の評価を行った。HiPco SWNT と日機装 MWNT を用いて、ジェットミルにより MIBK 懸濁液を作成し、平面上で CNT 凝集体の構造を観察した（図 4）。SG-SWNT とは異なり、これらのナノチューブでは図 3 に示すような幹やブリッジ、メッシュ構造などを特徴とする CNT の樹状ネットワークは認められなかった。図 4 は、HiPco SWNT と日機装 MWNT であるが、球状の凝集体を形成していることを示している。さらに、各凝集体は、SG-SWNT の樹枝状結晶と比較して大きさがはるかに小さく、樹状構造は示さなかった。以上の

結果から、CNT の樹状ネットワークが形成されるのは、CNT の樹状ネットワークを形成するのに好都合な特定の CNT 材料を使用した場合に限られる、ということが分かる。ここで注目したいのは、CNT が元の材料中でどのように集合しているかが重要であるという点である。というのも、この内部構造が分散した凝集体に受け継がれると考えられるためである。内部構造の点では、SWNT フォレストは、集合の仕方が不ぞろいの他の SWNT とは異なる。SWNT フォレストは、成長中の自己集合の結果として高い秩序が保たれている。したがって、SWNT フォレストの分散凝集体は、本質的に特異な分散構造を持っている。SWNT フォレストは、成長基板に結合した触媒から垂直に成長した長尺 SWNT の大きな凝集体である。SWNT フォレストが高い秩序を持っている理由は 3 つある。1 つ目は、SWNT フォレストが非常に密度の小さな材料であり、SWNT が容積に占める割合が 5%未満であり、バンドル化しないこと、2 つ目は、SWNT が自立するため、結果として完全に整列せず、隣り合う SWNT との接触が間欠的となること、3 つ目は、フォレスト内の SWNT が非常に長く柔軟性があることである。

このような SWNT フォレストが溶媒にさらされると、毛管作用によって配向した SWNT が大きな束となる。実際、制御することで、このプロセスでは、まばらな配向 CNT の集合を、高密度に配向した CNT フォーム、すなわち SWNT 「固体」へと変えることができる²¹。SWNT フォレストの分散とは、この束化と逆の作用によりフォレストの束を剥離させるプロセスである。樹状構造は、これら 2 つの作用のバランスが適切な場合に形成されると解釈する。たとえば、束化が剥離よりも強い場所では、「幹」構造が形成され、逆の場合はメッシュ構造が形成される。予想のとおり、分散が強ければ剥離度が高まり、そのことは幹/メッシュの密度と大きさの減少/増大として反映される。このように、「樹枝状結晶」の大きさと構造は制御が可能である。

樹状構造の形成を促進する、SWNT フォレストに固有のいくつかの特徴がある。第一に、SWNT は非常に長く、柔軟性があり、互いに絡み合っているため、SWNT 同士が長距離にわたり相互作用し、大きな凝集体を形成する。その結果、最初の SWNT 粉末は他の SWNT 材料に比べて非常に大きく、このことが、大きな凝集体が観察されたことにつながる。他の CNT では、この樹状構造を形成する代わりに、孤立粒子または凝集粒子を形成する。第二に、フォレスト内の SWNT は完全には配向せず、直径が比較的大きく (3 nm)、分布が広い (1~5 nm) ため、液体と接触したとき完全に塊にならない。このため、大きな束よりもメッシュ構造の形成が促進される。

CNT 「懸濁液」スキームのもう一つの重要な利点は、電気特性および機械特性に優れた CNT 先進複合材料を作成できることである。1 つ目の例として、CNT とエラストマーを使用した導電性ゴムがある。伸縮性のあるエラストマーに導電性の充填材を加えることで得られた、伸縮性導電材料は、伸縮性電子機器という新興分野にとって重要である。このため、最近では本格的な取り組みがなされ、これまで、長尺 SWNT とフッ素ゴムの組み合わせが導電性^{16,23} と力学的耐久性²⁴ において最高の性能を示している。こ

のことを念頭に、我々は、フッ素ゴム (Daiel, G-912) とジェットミル加工した SG-SWNT 懸濁液と、比較のために超音波処理した SG-SWNT 分散液とを使用して、混合、攪拌、溶媒キャストにより SG-SWNT とゴムの複合膜を作成した (CNT1wt%、厚さ約 500 μm) (図 5a) ¹⁶。比較のため、同じ作成プロセスで、日機装 MWNT (層数 30 超、サイズ 10~30 nm、長さ 10~20 μm) と HiPco SWNT (サイズ 1.0 nm、長さ 100~1000 nm) を含む市販の CNT を使用して CNT とゴムの複合材料を作成した。4 端子プローブ法により測定した導電性から (図 5b)、重要な点が示された。まず、CNT 懸濁液から作った複合材料は、超音波処理した CNT 分散液から作った複合材料より高い導電性を示した。このことは一般に、高導電性ゴムの作成では CNT「懸濁液」が CNT 分散液より優れていることを示している。作成した 6 つの複合材料のうち、SG-SWNT 懸濁液から作成した複合材料の導電性が最も高く (0.5 S/cm)、他の CNT 懸濁液の導電性 ($4.0 \times 10^{-4} \sim 3.6 \times 10^{-2}$ S/cm) や超音波処理した分散液の導電性 ($2.6 \times 10^{-5} \sim 4.9 \times 10^{-2}$ S/cm) に比べ、1~3 桁も高い値を示した。このことは、長尺 SWNT を使うことのメリットを証明している。導電性のデータを、図 5b に示すように SWNT の樹枝状粒子と比較すると、(SG-SWNT フォレストに由来する) 長距離の樹状構造 SWNT から作成した複合材料が、(HiPco SWNT や日機装 MWNT に由来する) CNT の塊状凝集体よりも優れた導電性を示すことが分かる。

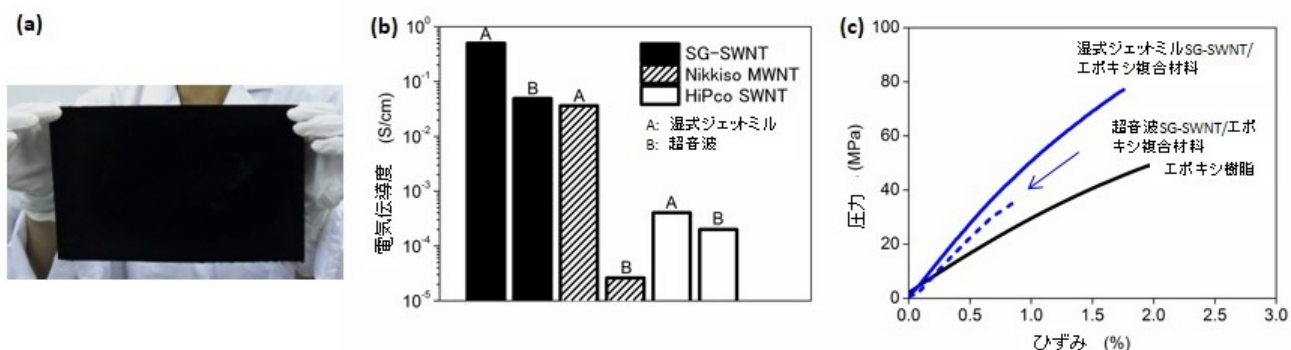


図 5 先進複合材料に対する SWNT 樹状ネットワークの利点。(a) 1wt%の SG-SWNT 樹状粒子を含む A4 サイズゴム複合材料。(b) 1wt% CNT ゴム複合材料の電気伝導度。(c) エポキシ樹脂および 30wt% CNT エポキシ複合材料の圧力ひずみ曲線。

2 つ目の例として、力学的に強化した SWNT とエポキシ樹脂の複合材料膜がある。現代の航空機は炭素繊維とエポキシ樹脂の強化複合材料からできており、その意味でこの複合材料は重要である。しかし、CNT はエポキシ樹脂に分散しにくく、また凝集する傾向が強いため、CNT によってエポキシ樹脂を強化することは難しく、このことは分散プロセスを用いる場合にとくに顕著である。このことを念頭に、SG-SWNT 懸濁液から作った CNT バッキーペーパーと、超音波処理した SG-SWNT 分散液から作った CNT バッキーペーパーにエポキシ樹脂を浸透させることで、SWNT 濃度の高い (30 wt%) SWNT とエポキ

シ樹脂の複合膜を作成した²⁵。SG-SWNT 懸濁液から作った複合材料のヤング率と引張強度はそれぞれ 5.6 GPa と 85 MPa で、エポキシ樹脂だけのヤング率 (2.8 GPa) と引張強度 (49 MPa) と比較して、それぞれ 2.0 倍と 1.7 倍の増加を示した (図 5c)。SG-SWNT の欠陥密度は小さくないが、引張強度増加は、分散プロセスで作った CNT とエポキシ樹脂の複合材料について報告されている値の中で最も高い値を示した²⁵⁻²⁷。たとえば、酸化した MWNT (Nanocyl、長さ 0.7 μm) とエポキシ樹脂の複合材料についてヤング率 (3.5 GPa) と引張強度 (37 MPa) はそれぞれ 1.9 倍、1.6 倍の増加が報告されているが²⁷、この引張強度は、SG-SWNT 懸濁液から作ったバッキーペーパーを使用した複合材料の引張強度 (85 MPa) よりはるかに低い。注目すべきは、超音波処理した SG-SWNT 分散液から作った複合材料の引張強度 (32 MPa) が、低かったという点である。以上の結果から、SG-SWNT 懸濁液は、長いままの SWNT をできるだけ短くすることなくマトリクスの樹脂に埋め込むことができるという理由で、とくに引張強度を高めるという点で有利である、ということが示唆される。

結論

今回、従来の孤立分散の手法とは異なる、CNT の分散プロセスを提案した。非常に長いフォレスト (100 μm ~1 mm) 中の SWNT を互いに絡み合った SWNT の凝集体として懸濁させることで、高濃度 (3.0 wt%以上) で安定性の高い (保管寿命 1 年以上) SWNT 懸濁液を作るというものである。自然界に見られるパターン、たとえば静脈などに似たパターンを持つ SWNT の樹状構造を作ることにより、SWNT の凝集体を、力学的に強化した電導性のある複合材料に有利に活用できた。今回の結果から、2 種類の CNT の分散法、すなわち孤立分散 CNT と樹状 CNT 凝集体は互いに補完し合うものであり、それぞれに明白なメリットとデメリットがあり、応用される用途がそれぞれに異なることが示された。以上の結果から、各手法にそれぞれの価値があることが分かった。今回提案した手法は、SWNT 先進複合材料の実際の製造、工業規模の製造におけるあらゆる重要な局面をカバーするものと考えられる。したがって、基板をベルトコンベヤーで合成炉に連続的に供給するようなパイロットプラントで実現される、ミリメートル規模の SWNT フォレストのキログラム規模の大量生産と、今回提案する手法を組み合わせることで、^{28,29}、SWNT の特性を有した複合材料生産は間もなく工業化できると期待する。

実験

SWNT の合成

SWNT は、全自動 100 チューブ炉において、水を利用した化学気相合成 (CVD) 法により合成した。炭素源として C_2H_4 を、Fe-Ni-Cr の合金基板 (YEF426) 上で使用し、また触媒金属膜に Fe/ Al_2O_3 を使用した。ヘリウム He を水素 H_2 と合わせてキャリアガス (総流量 1,000 sccm) として 1 atm で使用し、

水蒸気の量を制御して（濃度 100～150 ppm）SWNT を合成した。C₂H₄（100 sccm）を使用して、750℃で 10 分間成長させた。合成した SWNT フォレストの高さは 100 μm～1 mm であった。

材料

フッ素ゴム（Daiel-G912）はダイキン社より購入した。エポキシ樹脂の合成には、ジャパンエポキシレジン社のエポキシ化合物（ビスフェノール F タイプエポキシ樹脂、JER[®] 806）および硬化剤（芳香族アミン、JERCURE[®] W）を使用した。CoMoCAT SWNT、日機装 MWNT、HiPco SWNT、気相成長炭素繊維は、それぞれサウスウェスト・ナノテクノロジーズ社、日機装社、ユニタイム社、昭和電工社から購入。

CNT の分散

CNT を、高圧ジェットミルホモジナイザー（20～120 MPa、1 パス、ナノジェットパル、JN10、常光社）を使い溶媒に懸濁させた（0.03 wt%）。溶媒にはメチルイソブチルケトン（MIBK）を使用。ジェットミルは、懸濁液を高圧でノズルから吐き出すことで材料を剥離させるもので、CNT の長さをできるだけ短くしないで長尺 SWNT を懸濁させる、超音波処理など他の分散法よりも大きな強みがある。一方、CNT の超音波処理は、MIBK 中で 100 W、35 kHz、300 分という条件で行った。

CNT ゴム複合膜の作成

CNT を MIBK に分散させた液を基に、フッ素ゴムを加え、25℃で 16 時間攪拌し、成型し、最後に 80℃で 6 時間乾燥させることで CNT（1.0、5.0 wt%）ゴム複合材料を作成した。

CNT エポキシ樹脂複合膜の作成

複合シートは、エポキシ単量体と硬化剤の混合溶液（3.5:1）をスピンコート（2000 rpm で 60 秒）することでエポキシ単量体をバッキーペーパーに染み込ませ、減圧浸潤（1 時間）、加熱プレス硬化（100℃で 2 時間の後、175℃で 4 時間）により作成した。プレスの圧力は 10 MPa に設定して、重量分率約 30%の複合材料を作成した。バッキーペーパーを作成するために、CNT を MIBK に分散させた液（0.01 wt%）を孔径 0.2～0.4 μm の薄膜フィルターでろ過した。ろ過後のケーキを 180℃で一晩真空乾燥した。得られた直径 4 cm のバッキーペーパーの厚みは約 50 μm であった。

CNT 分散粒子と CNT 高分子複合膜の特性化

走査電子顕微鏡（SEM）（FE-SEM S-4800、日立ハイテク社）、デジタル光学顕微鏡（VHX-1000、キーエンス社）、カラー 3D レーザー走査顕微鏡（LSM、VK-9700、キーエンス社）を用いて CNT 分散粒子の構造を観察した。SEM 用および LSM 用の試料は、CNT 分散液をスライドガラス上および Si 基板の上にスピンコートすることで作成した。デジタル顕微鏡によるその場観察では、CNT を MIBK に分散させ

た液を試料として使用した。複合材料の電導性は、4 端子プローブ法によって測定した (MCP-T610、三菱化学アナリティック社)。引張試験の試料は、40 mm (長さ) × 2 mm (幅) × 0.05~0.1 mm (厚さ) のシートを犬用の骨の形にカットして作成した。伸長速度とゲージ長はそれぞれ 1.0 mm/分、20 mm であった。試験はロードセル容量 100 N のマイクロオートグラフ MST-I (島津製作所) を使用して行った。CNT エポキシ樹脂複合材料の各試験に 5~10 試料を使用した。CNT 分散粒子の密度と寸法を推定するための試料は、CNT を MIBK に分散させた液をスライドガラスと Si 基板上にスピンコートすることで作成した。面配向した SWNT の樹枝状結晶の密度とサイズ、幹 (直径 0.5 μm 超の大きく長い束) の密度と高さを測定するため、一定領域の 1.35 mm² 範囲の LSM 画像を分析することで統計を取った。面配向した SWNT の樹枝状結晶の密度と面積 (サイズ) は、画像を白黒に変換して測定した。幹については高さ分析を行って、密度と高さを推定した。熱重量分析 (TGA) 試験を大気下で、昇温速度 5 °C/分という条件で、Q5000 IR (テー・エイ・インスツルメント社) を使用して行い、複合材料の CNT 重量分率を推定した。

参考文献

- 1 P. M. Ajayan and J. M. Tour, *Nature*, 2007, 447, 1066–1068.
- 2 S. Banerjee, T. Hemraj-Benny and S. S. Wong, *Adv. Mater.*, 2005, 17, 17–29.
- 3 M. J. Green, N. Behabtu, M. Pasquali and W. W. Adams, *Polymer*, 2009, 50, 4979–4997.
- 4 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*, 2002, 297, 593–596.
- 5 M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson and A. G. Yodh, *Nano Lett.*, 2003, 3, 269–273.
- 6 M. J. O'Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. H. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. M. Tour, K. D. Ausman and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 342, 265–271.
- 7 M. Zheng, A. Jagota, E. D. Semke, B. A. Diner, R. S. Mclean, S. R. Lustig, R. E. Richardson and N. G. Tassi, *Nat. Mater.*, 2003, 2, 338–342.
- 8 P. K. Rai, R. A. Pinnick, A. N. G. Parra-Vasquez, V. A. Davis, H. K. Schmidt, R. H. Hauge, R. E. Smalley and M. Pasquali, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 591–595.

- 9 A. Penicaud, P. Poulin, A. Derre, E. Anglaret and P. Petit, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 8–9.
- 10 S. D. Bergin, V. Nicolosi, P. V. Streich, S. Giordani, Z. Sun, A. H. Windle, P. Ryan, N. P. P. Niraj, Z.-T. T. Wang, L. Carpenter, W. J. Blau, J. J. Boland, J. P. Hamilton and J. N. Coleman, *Adv. Mater.*, 2008, 20, 1876–1881.
- 11 M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp and M. C. Hersam, *Nat. Nanotechnol.*, 2006, 1, 60–66.
- 12 X. Tu, S. Manohar, A. Jagota and M. Zheng, *Nature*, 2009, 460, 250–253.
- 13 V. A. Davis, A. N. G. Parra-Vasquez, M. J. Green, P. K. Rai, N. Behabtu, V. Prieto, R. D. Booker, J. Schmidt, E. Kesselman, W. Zhou, H. Fan, W. W. Adams, R. H. Hauge, J. E. Fischer, Y. Cohen, Y. Talmon and R. E. Smalley, *Nat. Nanotechnol.*, 2009, 4, 830–834.
- 14 A. Lucas, C. Zakri, M. Maugey, M. Pasquali, P. van der Schoot and P. Poulin, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 20599–20605.
- 15 K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura and S. Iijima, *Science*, 2004, 306, 1362–1364.
- 16 T. Sekitani, H. Nakajima, H. Maeda, T. Fukushima, T. Aida, K. Hata and T. Someya, *Nat. Mater.*, 2009, 8, 494–499.
- 17 A. N. G. Parra-Vasquez, N. Natnael Behabtu, M. J. Green, C. L. Pint, C. C. Young, J. Schmidt, E. Kesselman, A. Goyal, P. M. Ajayan, Y. Cohen, Y. Talmon, R. H. Hauge and M. Pasquali, *ACS Nano*, 2010, 4, 3969–3978.
- 18 S. D. Bergin, Z. Sun, D. Rickard, P. V. Streich, J. P. Hamilton and J. N. Coleman, *ACS Nano*, 2009, 3, 2340–2350.
- 19 W. Wenseleers, I. I. Vlasov, E. Goovaerts, E. D. Obraztsova, A. S. Lobach and A. Bouwen, *Adv. Funct. Mater.*, 2004, 14, 1105–1112.
- 20 J. Biener, M. Stadermann, M. Suss, M. A. Worsley, M. M. Biener, K. A. Rose and T. F. Baumann, *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 656–667.

- 21 D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu, Y. Kakudate, O. Tanaike, H. Hatori, M. Yumura and S. Iijima, *Nat. Mater.*, 2006, 5, 987–994.
- 22 T. Hiraoka, A. Izadi-Najafabadi, T. Yamada, D. N. Futaba, S. Yasuda, O. Tanaike, H. Hatori, M. Yumura, S. Iijima and K. Hata, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 1–7.
- 23 T. Sekitani, Y. Noguchi, K. Hata, T. Fukushima, T. Aida and T. Someya, *Science*, 2008, 321, 1468–1472.
- 24 S. Ata, K. Kobashi, M. Yumura and K. Hata, *Nano Lett.*, 2012, 12, 2710–2716.
- 25 K. Kobashi, H. Nishino, T. Yamada, D. N. Futaba, M. Yumura and K. Hata, *Carbon*, 2011, 49, 5090–5098.
- 26 Y. Breton, G. D'esarmot, J. P. Salvetat, S. Delpeux, C. Sinturel, F. Béguin and S. Bonnamy, *Carbon*, 2004, 42, 1027–1030.
- 27 Z. Spitalsky, G. Tsoukleri, D. Tasis, C. Krontiras, S. N. Georga and C. Galiotis, *Nanotechnology*, 2009, 20, 405702.
- 28 S. Yasuda, D. N. Futaba, T. Yamada, J. Satou, A. Shibuya, H. Takai, K. Arakawa, M. Yumura and K. Hata, *ACS Nano*, 2009, 3, 4164–4170.
- 29 S. Yasuda, D. N. Futaba, T. Yamada, M. Yumura and K. Hata, *Nano Lett.*, 2011, 11, 3617–3623.