

機関番号 : 13601

研究種目 : 基盤研究 (C)

研究期間 : 2008 ~ 2010

課題番号 : 20510096

研究課題名 (和文) ダブルウォールカーボンナノチューブを用いた透明伝導膜の開発

研究課題名 (英文) Development of transparent conductive film using double walled carbon nanotubes

研究代表者 Kim Yoong Ahm (KIM YOONG AHM)

信州大学・工学部・准教授

研究者番号 : 70362100

研究成果の概要 (和文) : 高純度の 2 層カーボンナノチューブ(Double Wall Carbon Nanotube, DWNT)を用い、高電気及び高光学的透過率である DWNT 透明導電膜の合成である。その成果を以下のようにまとめた。(1) DNA、NMP など様々な界面活性剤を添加し超音波処理と超遠心処理で得られた孤立 DWNT 分散液が得られた。そして PL 及び UV 吸収分析を通して DWNT の分散状態が孤立したことを確認した。(2) 外部チューブに選択的な修飾と in-situ polymerization 方法で得られた DWNT/高分子透明膜は強く、高い伝導特性と共に透明であることを証明した。(3) CNT の表面欠陥による DNA 水溶液の分散状態を確認した。(4) DWNT 分散液をポリウレタンに添加し、透明で高伝道・高熱伝導・高強度を示すポリウレタン膜に成功した。(5) 製膜 DWNT 透明膜は 500 回で透明度は 85%以上で、 $180\Omega/\text{sq}$ 以上の電気伝導性を示すことを確認した。これは、inner と outer チューブには、金属チューブが約 55%程度存在することを Fast Fourier Transform image processing を通して確認した。性能的には、十分にタッチパネルに応用できる数値であって ITO 代替物として OLED 及び LCD への応用も視野に入っている。

研究成果の概要 (英文) : The purpose of our study is to fabricate optically transparent, electrically conductive film using a high purity double walled carbon nanotubes. The accomplishments throughout this work are summarized as follows. (1) We have established a way of dispersing DWNTs using different types of dispersing agents under the strong sonication and the following ultra-centrifugation process. The individualization of nanotubes in suspension was verified by photoluminescence and UV absorption spectra studies. (2) We have fabricated optically transparent, electrically conductive polyimide film by incorporating individualized DWNTs. (3) It is demonstrated that the defects on the sidewall of tubes acted as an additional driving force to disperse tubes in solution. (4) We have fabricated transparent, mechanically strong, thermally and electrically conductive polyurethane composite. (5) We have fabricated DWNT-derived transparent conductive film using a nano-dipper. Such film exhibiting 85% of transparency as well as low electrical resistivity ($180\Omega/\text{sq}$) will replace ITO in OLEL and LCD.

交付決定額

(金額単位 : 円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：ナノ構造物性

1. 研究開始当初の背景

現在広く用いられて液晶ディスプレイや太陽光パネルには、透明電極としてITOが用いられている。インジウムは希少資源であり、樹脂上に成膜することが困難である。そこで単層CNTを用いた透明導電膜への応用研究が世界中で活発に行われている。SWNTは直径が細く、熱安定性の優れ、高い電気及び熱伝導率を有するため透明導電膜への応用に最適であると考えられている。しかし、現在までにSWNTを用いても、実用レベルの抵抗(50Ω/sq)と透過率(85%)は達されておらず、工業応用のためには更なる研究が必要である。

2. 研究の目的

2層カーボンナノチューブを用い、高電気及び熱伝導率で更に高光学的透過率であるDWNT透明導電膜の合成を目指す。カーボンナノチューブ(CNT)は優れた熱安定性、高電気伝導性、熱伝導性を有する。これらを付与した透明薄膜の形成が可能になれば、現在液晶ディスプレイや太陽光パネルに用いられている酸化インジウムスズより遥かに高伝導特性で高透過率の透明導電膜が得られる。しかし、現状でのCNT膜では多くの問題点を抱えており、期待されるCNT固有の優れた透過率や電気伝導率を有した透明導電膜は得られていない。これを解決するためにはCNTの高品質化、CNTの高度分散技術の開発、そして金属的CNTの高度濃縮技術などの開発が必要である。そこで本研究では高品質DWNTを利用し、高度な分散技術および金属的DWNTの濃縮技術を目指す。そして従来のCNT透明膜では難しかった抵抗(50Ω/sq)と光学的透過率(85%)を併せ持った透明導電膜の開発を目指す

3. 研究の方法

高透明性や高電気伝導性を同時に付与するにはDWNT同士の接続によるネットワーク形成が必要である。そのためにはDWNTの高度な孤立(分散)の技術の確立が不可欠である。よって様々な界面活性剤や、DNAなどを利用してDWNTを高度に分散する技術を開発する。更に、DWNT分散液をフィルタリング法やスピコート法と、本研究予算で購入予定のスプレー装置とDipping装置により透明DWNT膜を作る技術を確立する。また製膜する際の条件を設定することで、DWNT薄膜の厚さなどを制御し、透明度や伝導率の制御も試みる。

4. 研究成果

(1)DNA、NMPなど様々な界面活性剤を添加し超音波処理と超遠心処理で得られた孤立DWNT分散液が得られた。そしてPL及びUV吸収分析を通してDWNTの分散状態が孤立したことを確認した。(2)外部チューブに選択的な修飾とin-situ polymerization方法で得られたDWNT/高分子透明膜は強く、高い伝導特性と共に透明であることを証明した。(3)CNTの表面欠陥によるDNA水溶液の分散状態を確認した。(4)DWNT分散液をポリウレタンに添加し、透明で高伝導・高熱伝導・高強度を示すポリウレタン膜に成功した。(5)製膜DWNT透明膜は500回で透明度は85%以上で、180Ω/sq以上の電気伝導性を示すことを確認した。これは、innerとouterチューブには、金属チューブが約55%程度存在することをFast Fourier Transform image processingを通して確認した。性能的には、十分にタッチパネルに応用できる数値であってITO代替物としてOLED及びLCDへの応用も視野に入っている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計20件)

① B.-H. Kim, D. H. Lee, K. S. Yang, B.-C. Lee, Y. A. Kim, M. Endo, Electron Beam Irradiation-Enhanced Wettability of Carbon Fibers, *ACS Applied Materials & Interfaces* **3**, 119–123 (2011).

② A. J. Paula, D. Stefani, A. G. Souza Filho, Y. A. Kim, M. Endo, O. L. Alves, Surface Chemistry in the Process of Coating Mesoporous SiO₂ onto Carbon Nanotubes Driven by the Formation of the Si–O–C Bonds, *Chemistry-A European Journal* **17**, 3228–3237 (2011).

③ H. Muramatsu, D. Shimamoto, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, Bulk Synthesis of Narrow Diameter and Highly Crystalline Triple-Walled Carbon Nanotubes by Coalescing Fullerene Peapods, *Adv. Mater.* **23**, 1761–1764 (2011).

④ J. H. Kim, M. Kataoka, D. Shimamoto, H. Muramatsu, Y. C. Jung, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, J. S. Park, R. Saito, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, Raman and Fluorescence Spectroscopic Studies of a DNA-Dispersed Double Walled Carbon Nanotube Solution, *ACS*

Nano **4**, 1060–1066 (2010).

⑤ Y. C. Jung, H. J. Yoo, Y. A. Kim, J. W. Cho, M. Endo, Electroactive shape memory performance of polyurethane composite having homogeneously dispersed and covalently crosslinked carbon nanotubes, *Carbon* **48**, 1598–1603 (2010).

⑥ K. Fujisawa, T. Hasegawa, D. Shimamoto, H. Muramatsu, Y. C. Jung, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, Boron Atom as Loop Accelerator and Surface Stabilizer in Platelet-Type Carbon Nanofibers, *ChemPhysChem* **11**, 2345–2348 (2010).

⑦ Y. C. Jung, H. H. Kim, Y. A. Kim, J. H. Kim, J. W. Cho, M. Endo, M. S. Dresselhaus, Optically Active Multi-Walled Carbon Nanotubes for Transparent, Conductive Memory-Shape Polyurethane Film, *Macromolecules* **43**, 6106–6112 (2010).

⑧ S. Kubota, D. Shimamoto, J. S. Park, H. Nishikiori, N. Tanaka, Y. A. Kim, T. Fujii, M. Endo, M. S. Dresselhaus, Photocatalysis-induced selective decoration of semiconducting single walled carbon nanotubes: hole-doping effect, *Chem. Commun.* **46**, 6977–6979 (2010).

⑨ D. Shimamoto, K. Fujisawa, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, T. Yanagisawa, M. Endo, M. S. Dresselhaus, A Simple Route to Short Cup-Stacked Carbon Nanotubes by Sonication, *Carbon* **48**, 3643–3647 (2010).

⑩ Y. C. Jung, H. Muramatsu, T. Hayashi, J. H. Kim, Y. A. Kim, M. Endo, M. S. Dresselhaus, Covalent Attachment of Aromatic Diisocyanate to the Sidewall of Single- and Double-Walled Carbon Nanotubes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **27**, 4305–4308 (2010).

⑪ D. Shimamoto, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, J. S. Park, R. Saito, M. Terrones, M.S. Dresselhaus, Strong and Stable Photoluminescence from the Semiconducting Inner Tubes within Double Walled Carbon Nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 083106 (2009).

⑫ S. H. Lee, Y. C. Jung, Y. A. Kim, H. Muramatsu, K. Teshima, S. Oishi, M. Endo, Optical Spectroscopic Studies of Photochemically Oxidized Single-Walled Carbon Nanotubes, *Nanotechnology*, **20**, 105708 (2009).

⑬ L. Cooper, H. Amano, M. Hiraide, S. Houkyou, I.Y. Jang, Y. J. Kim, H. Muramatsu, J.H. Kim, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, M.S. Dresselhaus, Freestanding, Bendable, Thin Film for Supercapacitors Using DNA-Dispersed Double Walled Carbon Nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 233104 (2009).

⑭ J. H. Kim, M. Kataoka, D. Shimamoto, H. Muramatsu, Y. C. Jung, T. Tojo, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, M. Terrones, and M. S.

Dresselhaus, Defect-Enhanced Dispersion of Carbon Nanotubes in DNA Solutions, *ChemPhysChem*, **10**, 2414–2417 (2009).

⑮ Y. C. Jung, H. Muramatsu, K. C. Park, D. Shimamoto, J. H. Kim, T. Hayashi, S. M. Song, Y. A. Kim, M. Endo, and M. S. Dresselhaus, Transparent and Conductive Polyethylene Oxide Film by the Introduction of Individualized Single-Walled Carbon Nanotubes, *Macromolecular Rapid Communications*, **30**, 2084–2088 (2009).

⑯ H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, D. Shimamoto, M. Endo, V. Meunier, B. G. Sumpter, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus, Bright Photoluminescence from the Inner Tubes of Peapod-derived Double Walled Carbon Nanotubes, *Small* **5**, 2678–2682 (2009).

⑰ Y. C. Jung, D. Shimamoto, H. Muramatsu, Y. A. Kim, T. Hayashi, M. Terrones, M. Endo, Robust, Conducting and Transparent Polymer Composites using Surface-modified and Individualized Double Walled Carbon Nanotubes, *Advanced Materials*, **20**, 4509–4512 (2008).

⑱ C. Sotowa, G. Origi, M. Takeuchi, Y. Nishimura, K. Takeuchi, I. Y. Jang, Y. J. Kim, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, M. S. Dresselhaus, The reinforcing effect of combined carbon nanotubes and acetylene blacks on the cathode electrode of lithium ion batteries, *ChemSusChem*, **1** (11), 911–915 (2008).

⑲ J. H. Kim, M. Kataoka, Y. A. Kim, D. Shimamoto, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones, M.S. Dresselhaus, Diameter-selective separation of double-walled carbon nanotube, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 223107 (2008).

⑳ Y. A. Kim, H. Muramatsu, K.C. Park, D. Shimamoto, Y. C. Jung, J. H. Kim, T. Hayashi, Y. Saito, M. Endo, M. Terrones and M. S. Dresselhaus, CdSe quantum dots-decorated double walled carbon nanotubes: The effect of chemical moieties, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 051901 (2008).

[学会発表] (計 7 件)

① Y. A. Kim, Potential Application of Nanocarbons for Smart Grid, 4th International Symposium on Carbon for Catalysis, November 10, 2010, Dalian, China.

② Y. A. Kim, DNA-Wrapped Double Walled Carbon Nanotubes: Individualization, Optical Characterization, and Applications, International Conference on Carbon Nanotechnology: Potential and Challenges, December 15–17, 2010 Indian Institute of Technology Kanpur, India.

③ J. H. Kim, M. Kataoka, Y. A. Kim, D. Shimamoto, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo,

M. Terrones, M. S. Dresselhaus, Dispersion and Diameter-selective Separation of Double Walled Carbon Nanotubes in an Aqueous DNA Solution The 5th International Conference on Advanced Fiber/Textile Materials, September 8, 2009, Ueda, Japan.

④ J. H. Kim, M. Kataoka, Y. A. Kim, T. Hayashi, H. Muramatsu, D. Shimamoto and M. Endo, The Isolation and Diameter-Selective Separation of Double Walled Carbon Nanotubes via a DNA Wrapping, The 3rd Conference on Colloid and Interface Science, October 12-13, 2009, Jeju, Korea.

⑤ J. H. Kim, M. Kataoka, D. Shimamoto, H. Muramatsu, Y.A. Kim, T. Hayashi, M. Endo, Isolation and Separation of Double Walled Carbon Nanotubes via Wrapping of DNA, 2008 International Conference on Carbon, July 14, 2008, Nagano, Japan.

⑥ D. Shimamoto, Y.A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, T. Imanaga, T. Kawasaki, T. Kita, Comparative Photoluminescence Studies of Single- and Double-Wall Carbon Nanotube Suspensions, 2008 International Conference on Carbon, July 15, 2008, Nagano, Japan.

⑦ Y. A. Kim, H. Muramatsu, D. Shimamoto, K. C. Park, T. Hayashi, Y. Saito, M. Endo, F. Okino, H. Touhara, M. Terrones, M.S Dresselhaus, CdSe Nanoparticles Decorated on Fluorinated Double Walled Carbon Nanotubes, 2008 International Conference on Carbon, July 15, 2008, Nagano, Japan.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

Kim Yoong Ahm (KIM YOONG AHM)

信州大学・工学部・准教授

研究者番号：70362100

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：