

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 6日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656168

研究課題名（和文）オンデマンド自己集積によるCNTマイクロ構造体の自由造形

研究課題名（英文）Solid Free Forming of CNT self-assembled micro-structures

研究代表者

阿部 浩也 (ABE HIROYA)

大阪大学・接合科学研究所・准教授

研究者番号：50346136

研究成果の概要（和文）：CNTマイクロ構造体を直接描画できるようなオンデマンド性の高いCNTプロセスの開発を目的とした。生体分子であるデオキシコール酸ナトリウム（SDC）がCNTの可溶性に優れていることを明らかにするとともに、SDCとCNTの配合量を制御することで、ユニークな伸長性を有するCNT水系ゲルが得られた。このCNTゲルをプリンタブルなインクとして用いることで、CNTマイクロパターンへの直接描画などに成功した。

研究成果の概要（英文）：The aim of this study was to develop a strategy for direct pattern transferring of CNT self-assembled micro-structures. Efficient individual solubilization of carbon-nanotubes (CNTs) was successfully achieved by using biological molecule of sodium deoxycholate (SDC). By controlling the concentrations of SDC and CNT in suspension, the viscoelastic response of CNT colloid was enhanced, and the hydrogel was obtained. The hydrogel showed the unique plastic deformation under elongational flow, resulting in thin and long filaments. We have successfully conducted the directed self-assembly of CNT patterns using the hydrogel as a printable ink.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,500,000	0	2,500,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	210,000	3,410,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：カーボンナノチューブ、マイクロ構造、コロイド、自由造形

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNT)は最も注目されている異方性ナノ材料の一つであり、電気的、機械的、化学的に多様で優れた性質を示す。このようなCNTのもつ機能を集積化してマクロな機能につなげるためには、望みのマイクロ構造体にアセンブリできるような工学的操作が必要になる。

しかしながら、CNT間に大きな分子間力(～

500eV/μm)が作用するなど、CNTの効率的なハンドリングやアセンブリ・集積化は一般に難しい。また、CNTの集積化には機能発現の観点から配向制御も重要である。さらに最近では、ナノ液体とインクジェット技術のシナジー的活用に見られるように、省資源・低環境負荷型のナノプロセスの開発も重要なテーマになっている。

2. 研究の目的

そこで本研究では、CNT を 2 次元や 3 次元のマイクロ構造体に集積可能なオンデマンド性の高い CNT アセンブリ・配向化プロセスの開発を目的とした。

3. 研究の方法

本研究では Hipco 法で合成された単層 CNT を用いた。まず、独立分散 CNT 水溶液の調製を行うために、CNT の可溶化能の高い界面活性剤の選定、および効率的な機械的分散法について検討した。この知見に基づいて調製した独立分散 CNT コロイドに、型やマスクなどを使わずに、トップダウン的な外場作用を与え、有機分子マトリックス中での CNT の配向制御と有機分子マトリックスの除去過程での CNT の自己集積化を試みた。また、界面活性剤の自己会合を利用した CNT コロイドの粘弾性制御法を新たに開発し、マイクロディスプレイ技術との融合によって、CNT マイクロ構造体のオンデマンドな直接描画パターンニングを試みた。

4. 研究成果

(1) 独立分散 CNT 水溶液の調製方法

CNT は界面活性剤が形成するミセル中に溶解する。陰イオン性、陽イオン性そして非イオン性の界面活性剤（計 9 種類）を用いて、同条件下で CNT の可溶化試験を行った。図 1 に、各種界面活性剤で得られた CNT コロイド（超遠心分離後）の相対吸光度を示す。ここで CNT の可溶化能は吸光度に比例する。可溶化能はイオン性界面活性剤の方が高く、また一般によく使用されているドデシルスルホン酸ナトリウム (SDS) より、生体分子であるデオキシコール酸ナトリウム (SDC) の方が高かった。SDC の分子構造は直鎖状の SDS と異なり、多環炭化水素骨格を有する。この平面の片方には親水基が集まり、他方の面は疎水的である。CNT のミセル可溶化には SDC の疑似平面的な分子構造が効果的であった。

CNT 分散液の調製には超音波処理が一般的であるが、一般に長時間を要する。本研究ではセラミックスボールを併用することで、より短時間でより高濃度の CNT 分散液を得ることに成功した（図 2 参照）。図 3 に、この方法により得られた CNT 分散液（界面活性剤 SDC）の可視・近赤外吸収スペクトルを示す。CNT の光学遷移に基づく鋭いピークが観察され、CNT はほぼ独立分散した状態でコロイド化された。LB 法を用いて、CNT 濃度を定量した結果、SDC を用いることで少なくとも 1 mass% の CNT 分散液の調製が可能であった。このとき、SDC の添加量は CNT 投入量の 10 倍とした。SDC は CNT 表面に疎水性相互作用により物理吸着し、溶液中に過剰の SDC ミセルも存在する。このミセルと物理吸着界面活性

剤は動的平衡にある。

以上より、提案時には本実験に SDS を用いる予定であったが、より可溶化能の高い SDC を用いて CNT アセンブリプロセスの研究を実施した。

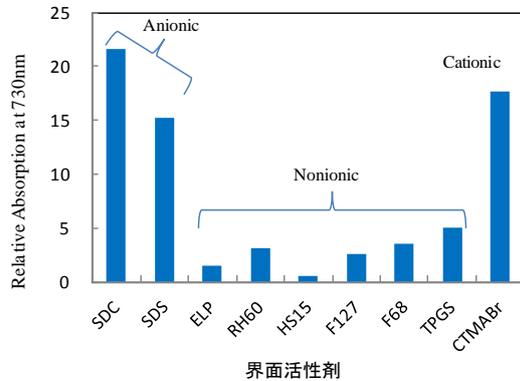


図 1 各種界面活性剤により調製した CNT コロイドの相対吸光度 (at 730nm). CNT 添加量/0.1wt%, 遠心分離後 (20,000g) に測定.

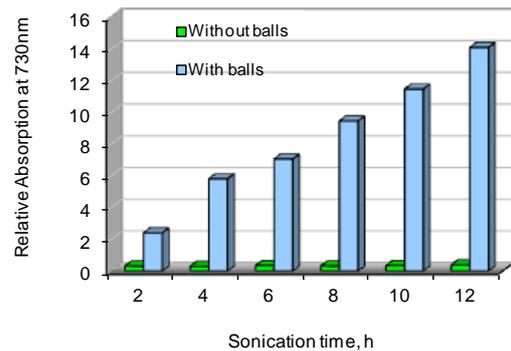


図 2 超音波処理におけるセラミックスボールの効果

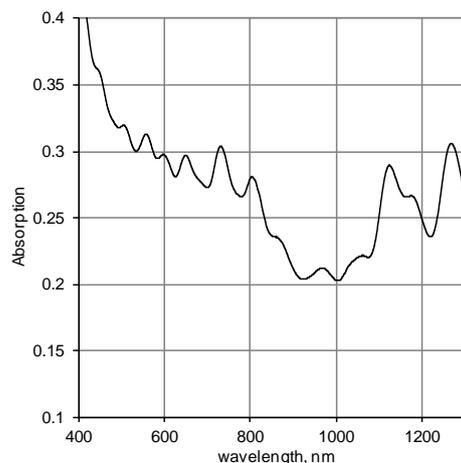


図 3 SDC-CNT 分散液の可視・近赤外吸収スペクトル

(2) CNT マイクロカプセルのアセンブリ法

CNT-SDC 水溶液にラクトースを添加剤として加えた分散液を噴霧乾燥したところ、図 4 に示すような CNT-SDC-ラクトースから成るマイクロカプセルが形成された。

これまでに CNT を球面状にアセンブリするマイクロカプセル化プロセスが報告されているが、それらは犠牲相（後に除去）となるコア粒子に layer-by-layer で物理吸着させるアプローチである。このようなプロセスは一般に長時間を要する。そこで、図 4 の知見に基づいて、より効率的な CNT マイクロカプセルの作製法を考案した（図 5 参照）。

まず、CNT 分散液の噴霧乾燥により、SDC とラクトースマトリックス中に CNT が分散したマイクロカプセルを作製する。この噴霧乾燥では、乾燥時間の制御が重要になる。具体的には Peclet 数（=乾燥時間/CNT の拡散時間）の制御である。Peclet 数 $\gg 1$ の場合、液滴表面からの溶媒乾燥が物質移動を支配するため中空構造となる。一方、Peclet 数 < 1 の場合、中実構造になる。

本実験では Peclet 数を約 1000 に制御することで図 4 のマイクロカプセルを得た。TEM 観察や可視・近赤外吸収特性から、噴霧乾燥によりマイクロカプセル化した固体分散体（CNT/SDC/ラクトース）内に、CNT はほぼ独立分散したまま、球面にそって固定化されることが明らかになった。このマイクロカプセルをエタノール溶媒に分散し、浸透チューブを用いて透析することで、ラクトースと SDC を除去した。残された CNT は分子間力によってマイクロカプセル状に自己集積した（図 6 参照）。

ラクトースを添加した理由は球状のマトリックスを形成するためである。ラクトースを使用しない場合、多数のディンプルを有するマイクロカプセルが形成された（図 7 参照）。乾燥過程で内部が負圧になるために、シェルの弱い部分が陥没するためである。ラクトースを添加することで、シェル強度が向上し、ディンプルのないマイクロカプセルが得られる。

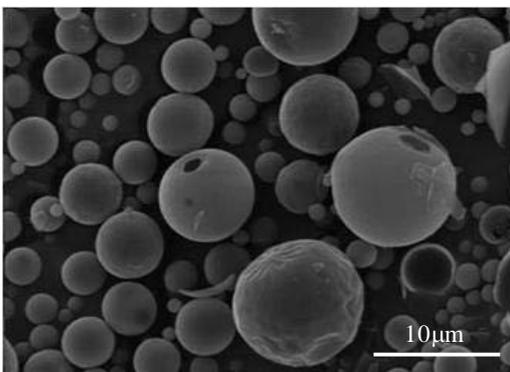


図 4 CNT-SDC-ラクトースの噴霧乾燥体



図 5 本研究の CNT マイクロカプセル作製プロセス

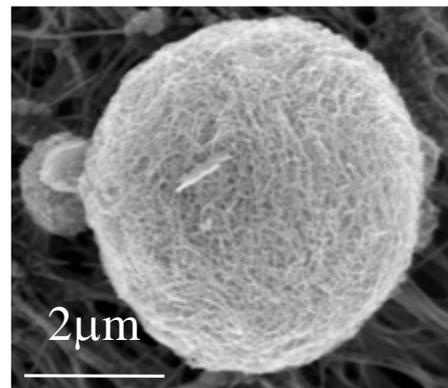


図 6 作製した CNT マイクロカプセル

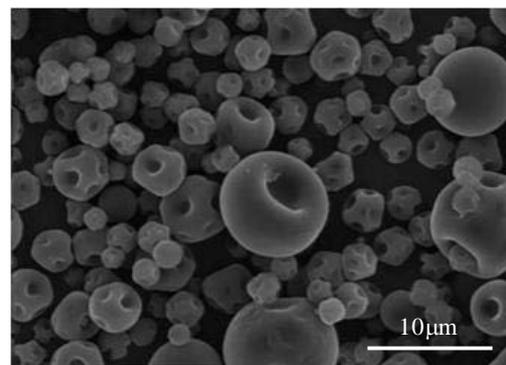


図 7 CNT-SDC の噴霧乾燥体

(3) CNT マイクロ配線の直接描画法

SDC を用いた CNT コロイドの粘弾性制御手法を新規に開発して、マイクロディスペンス技術との融合によって、CNT マイクロ構造体のオンデマンドな直接描画パターンニングを試みた。

本研究で注目したのは、SDC の特異な分子

構造とその自己会合構造である。室温で SDC は濃度の増加に伴い、棒状ミセルを形成し、さらにそれらが充填してリオトロピック液晶を形成する。このリオトロピック液晶相が 15mass% を超えるあたりから現れることを、偏光顕微鏡で確認した。

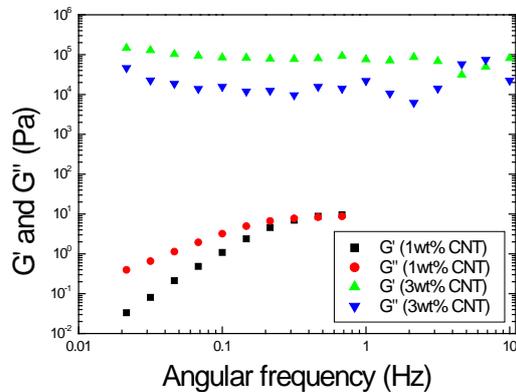


図 8 CNT-SDC ($\phi=30\text{wt}\%$) の動的粘弾性特性

この液晶相を含む SDC 水溶液に CNT の可溶性を試み、そのレオロジー特性を調べた。既往の研究において、液晶相を形成するような量の界面活性剤を添加した系で、CNT コロイドのレオロジー特性を調べた例はない。本実験によると、CNT の濃度に応じて粘弾性が大きく変化した。CNT=1wt% では粘性的であったが、CNT=3wt% では弾性的（ゲル化）な挙動を示した（図 8 参照）。TEM 観察などから、通常より多い SDC の添加量に加えて CNT パーコレーションが水系ゲル化に関与していることが明らかになった。

また、このゲルに降伏応力以上の力を作用すると、塑性変形しながら、ゲルが非常に大きく伸長することを見出した（図 9 参照）。さらに、SDC を除去した後に、CNT が伸長方向にほぼ配向していることも明らかになった（図 10 参照）。

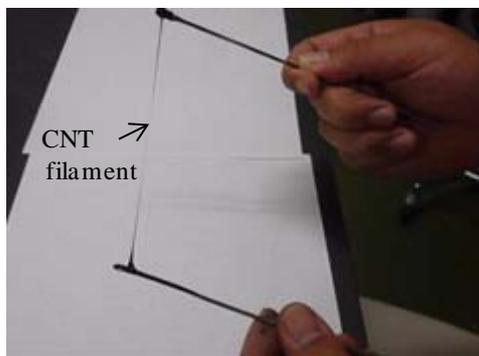


図 9 CNT-SDC ($\phi=30\text{wt}\%$) のユニークな伸長性

この伸長ゲルを用いて、マイクロパターンの直接描画に成功した。CNT の集積体の形成には SDC の除去が必要になる。本研究ではエタノール洗浄により SDC の除去が簡単に行えることを示した。これはエタノール中で SDC は界面に負に吸着するためである。SDC 除去により配向性を保ちながら自己集積した CNT ワイヤの形成に成功し、その CNT 集積ワイヤに良好な導電性を観察した（図 11 参照）。今後は、本研究で開発した伸長性ゲルをプリンタブルなインクとして用いて、材料・デバイスへの展開を進める予定である。

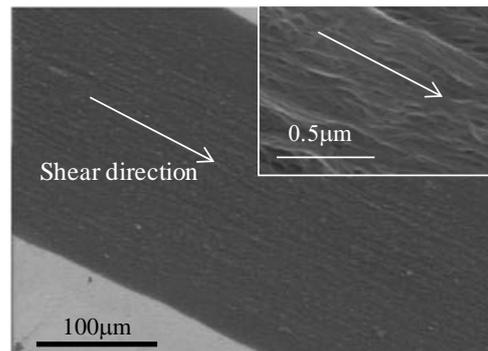


図 10 伸長性ゲルをプリントした CNT 配線の SEM 像

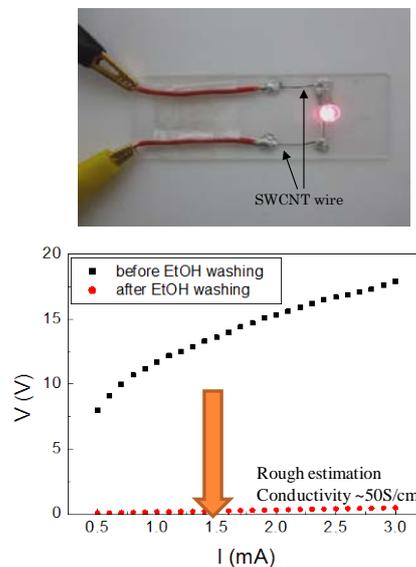


図 11 CNT 配線の I-V 特性と LED ワイヤリングの実施例

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 8 件）

- ① A. Kondo, H. Xu, H. Abe, M. Naito, "Thermoresponsive gelling behavior

- of concentrated alumina suspensions containing poly (acrylic acid) and PEO-PPO-PEO copolymer”, *J. Colloid Inter. Sci.*, **373**, 20-26 (2012) 査読有
- ② J. Noma, Y. Ueshima, T. Fukui, H. Abe, Y. Yamamoto, M. Tanaka, M. Naito, “Generation of Fe nanoparticles by He-H₂ arc plasma”, *Quarterly Journal of JWS.*, **29**, 27s-30s (2011) 査読有
- ③ Z. Tan, S. Ohara, M. Naito, H. Abe, “Supramolecular hydrogel of bile salts triggered by single-walled carbon nanotubes”, *Adv. Mater.*, **23**, 4053-4057 (2011) 査読有
- ④ H. Xu, Z. Tan., H. Abe, M. Naito, “Microcapsule assembly of single-walled carbon nanotubes from spray-dried hollow microspheres”, *J. Ceram. Soc., Jpn.*, **119**, 180-184 (2011) 査読有
- ⑤ A. Kondo, K. Kuruma, H. Abe, M. Naito, “Thermoreversible gelling slurry for solid free forming”, *IOP Conf. series: Mater. Sci. Eng.*, **18**, 1-4 (2011) 査読無
- ⑥ A. Kondo, H. Abe, M. Naito, “Three dimensional joining of thermoresponsive particle-dispersed gels”, *Trans. JWRI*, **40**, 41-44 (2011) 査読無
- ⑦ T. Omura, Y. Ito, I. Abe, H. Abe, M. Naito, “Fibrous composite powder compacts for thermal insulation at high temperature”, *Ceram. Trans.* **219**, 29-35 (2010) 査読有
- ⑧ A. Kondo, H. Abe, M. Naito, “Ceramic Nanoparticle ink for direct colloidal assembly”, *Trans. JWRI*, **39**, 81-83 (2010) 査読無

[学会発表] (計8件)

- ① 阿部浩也、“コロイド分散系の構造制御と機能性流体”、JFPS第9回機能性流体研究会、東京 (2012. 1. 13)
- ② H. Abe, “Noncovalently self-assembly of omnidirectional printed SWCNTs”, 15th Inter. Conf. Thin Films (招待講演), Kyoto, Japan, (2011. 11. 15)
- ③ 近藤光、阿部浩也、内藤牧男、“トリブロックコポリマーを用いた高濃度スラリーゲルの調整と3次元直接描画成形”、日本セラミックス協会第24回秋季シンポジウム、札幌、北海道 (2011. 9. 9)
- ④ H. Abe, “Nanoparticles inks with tailored rheology for direct-ink-writing”, IIW 2011 Workshop on Micro- and Nano- joining,

- Chennai, India, (2011. 7. 20)
- ⑤ 阿部浩也、“ナノ粒子インクの直接描画”、日本セラミックス協会東海支部第42回東海若手セラミスト懇話会、蒲郡、愛知 (2011. 6. 30)
- ⑥ H. Abe, M. Naito, K. Sato, T. Kinoshita, “Nanostructured LSM/YSZ composite cathode for IT-SOFCs”, EURO-MRS 2011, Nice, France, (2011. 5. 12)
- ⑦ 阿部浩也、“ナノ粒子インクの直接描画成形と機能性流体化”、日本セラミックス協会年会サテライト、浜松、静岡 (2011. 3. 16)
- ⑧ H. Abe, S. Yamanaka, M. Naito, J. Noma, Y. Ueshima, T. Kikuchi, “Synthesis of Fe Nanoparticles by arc-plasma method and their magnetorheology”, 12th Int. Conf. ER fluids and MR suspensions, Philadelphia, USA (2010. 8. 18)

[その他]

ホームページ等

<http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/index.jsp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿部 浩也 (ABE HIROYA)

大阪大学・接合科学研究所・准教授

研究者番号：50346136