

研究課題別評価書

1 研究課題名

界面場を用いたナノ材料集積化技術の創製

2 氏名

松井淳

3 研究のねらい

近年、物質科学の発展と共にナノスケールのサイズを持つさまざまな新素材が見いだされている。これらのナノ材料は、従来のバルク材料とは異なる特異な物性や機能を有することから、基礎、応用の両面から注目を集めている。またその種類は、金属、カーボン、セラミクス等の無機材料、有機・高分子材料、さらに DNA やタンパク質等の生体材料にまで多岐に渡っており、その形態も球状、ロッド状、チューブ状などさまざまである。これらナノ材料が持つ特性を実用デバイスへと展開するためには、合目的に集積組織化する必要があると考えられる。ナノ材料の集積化手法として自己組織化や気液界面を利用した Langmuir-Blodgett 法、静電相互作用を用いたものなどいわゆるボトムアップ型の集積組織化法が盛んに研究されている。しかしながら、これらの手法は、特別な化学修飾を必要とする、あるいは作製効率が低いなどの問題がある。そこで、本研究では、不溶性 2 液体の乳化剤としてコロイド粒子を用いる Pickering emulsion に着目し、液-液界面を用いることで、カーボンナノチューブや、高分子ナノ結晶などの、多様なナノ材料の集積化と、これらを用いた光電子機能の発現を目的とした。

4 研究成果

- 鋳型法で合成された多層カーボンナノチューブ(MWCNT)の高密度集積

酸化アルミナを鋳型として、CVD により合成された MWCNT の水分散液を用い、この水分散液にヘキサンを加え液-液界面を構築した。ここにエタノールを加えることで MWCNT が界面に集積化することを見いだした。この集積体は固体基板に転写可能であり、原子間力顕微鏡観察から、MWCNT 1 層からなる単層膜であることが明らかとなった(図 1)。集積化メカニズムを明らかにするために、エタノール滴下に伴う MWCNT の表面電位変化を測定したところ、エタノール滴下に伴い、その絶対値が減少することがわかった(図 2)。これより、エタノールが MWCNT のぬれ性を制御していることが明らかになった。さらに、MWCNT 分散液の濃度、エタノール滴下量を制御することで、任意の膜密度を示す MWCNT 単層膜の作製に成功した。

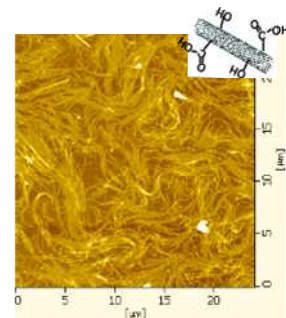


図 1 MWCNT 単層膜の AFM 像

- 無修飾単層カーボンナノチューブ(SWCNT)の高密度集積と配向化

鋳型法で合成される MWCNT は高い水分酸性を有しているが、結晶性が低いためにその電気伝導性は低い。また、鋳型を用いるため、大量に得ることは困難である。そこで、結晶性が高く、金属、半導体など興味深い電気特性を示す単層カーボンナノチューブ(SWCNT)への展開を行った。ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を可溶

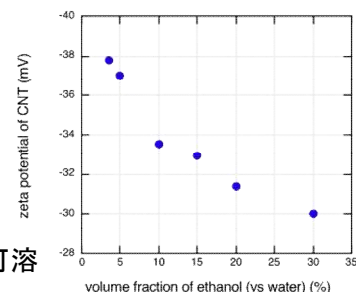


図 2 エタノール滴下に伴う MWCNT の電位変化

化剤として水に分散させた SWCNT を用い、MWCNT と同様の手法を用いることで厚さ 10 nm 以下の高密度 SWCNT 薄膜の構築に成功した(図 3)。この結果は粉末状のナノ材料においても、界面活性剤を用い、水に分散させることで、界面場を用い集積化可能であることを示している。また、液-液界面に形成された SWCNT ナノ薄膜を基板に転写する際の引き上げ速度を速くすると、SWCNT が引き

上げ方向に配向することを見いだした(図4)。以上により作製した SWCNT ナノ薄膜は厚さ 10 nm 以下であるため、可視光領域の透過率が 97%以上、かつ伝導度は 71.7 S/cm であり、MWCNT と比較して 2 桁伝導度が上昇した。

- 高分子ナノ結晶, フラーレンナノ結晶への展開

液-液界面場集積法の多様性を明らかにするためポリジアセチレン(PDA)ナノ結晶(図5)、フラーレン(C60)ナノ結晶に集積化手法を適用した。MWCNT, SWCNT と同様な手法を用いることで、これらナノ結晶を高密度集積することに成功した。

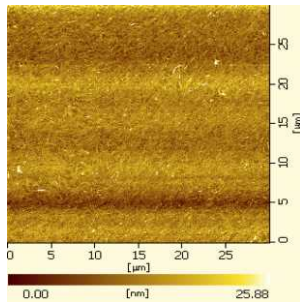


図3 SWCNT ナノ薄膜の AFM 像

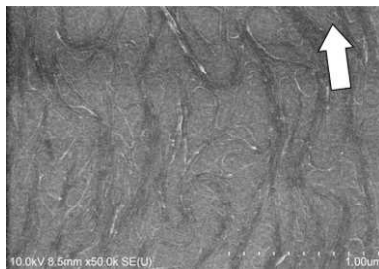


図4 高速引き上げにより作製した SWCNT 配向膜

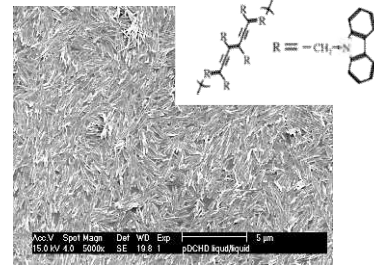


図5 PDA ナノ結晶単層膜

- 界面交換法によるハイブリッド集積体の構築と光電子機能発現

多様な機能を示す異種のナノ材料を集積化した、ハイブリッド集積体は、それぞれの材料の機能を相乗的に高めることができ、新たな機能を発現することが期待される。本研究ではナノ材料集積体の光電変換素子への応用を目指して、 π 共役系高分子ナノ結晶と SWCNT からなるハイブリッド集積体の構築を行った。これらのナノ材料は表面が負に帯電して水に分散している。そのため、一般的には正の電荷を有する高分子電解質をバインダーとして用いる必要がある。一方、液-液界面を用いた集積化法は、ぬれ性の低下と、液-液界面に発生する強い界面エネルギーによるナノ材料の吸着現象を用いている。そこで、この特徴を利用した、界面交換法によるハイブリッド集積体作製手法を提案した。これは液-液界面場に一方のナノ材料を集積させた後に、ナノ材料分散液の取り出し、もう一方のナノ材料分散液を加えることで界面場においてハイブリッド集積する手法である(図6)。この手法を用いて、バインダーなしで直接 PDA ナノ結晶集積体と SWCNT 集積体を接合させることに成功した(図7)。このハイブリッド集積体に PDA の主鎖 π 共役バンド間に相当する波長で光励起すると、PDA 内に発生した光キャリアによる電流が観測された。PDA, SWCNT それぞれ単体の集積体では同様な光伝導は観測されなかったことから、PDA で発生したキャリアが効率的に SWCNT へ集電されたと考えられる。また PDA と C60 からなるハイブリッド集積体においては PDA から C60 の光誘起電子移動に伴う光電流が観測された。

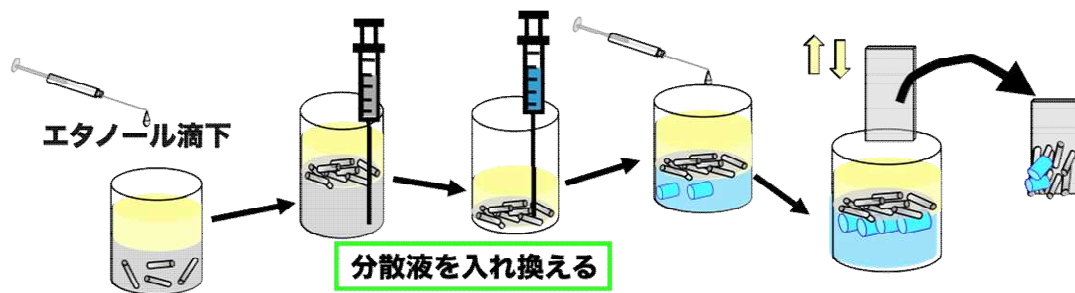


図6 界面交換法によるハイブリッド集積体の構築

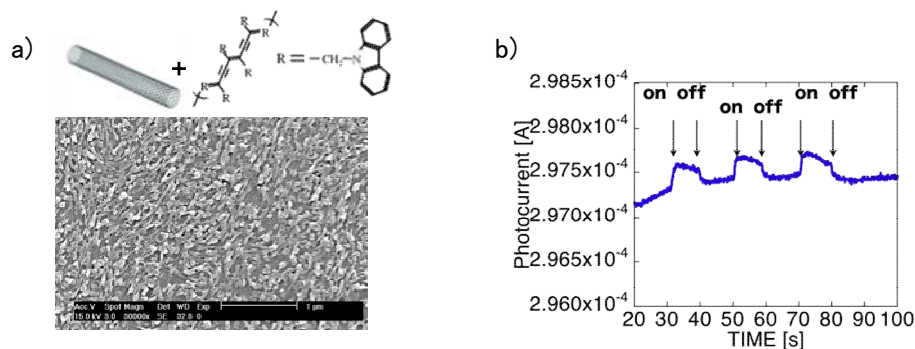


図 7 a) PDA ナノ結晶と SWCNT からなるハイブリッド集積体

b) ハイブリッド集積体の光伝導

• まとめ

液-液界面を用いることで様々なナノ材料の集積化に成功した。本手法は、原理的に水分散化されたナノ材料であれば、すべてに適用可能である。また異種ナノ材料をバインダーなしでハイブリッド集積化に成功した。これらの成果は、多様なナノ材料の実用材料への展開と、新たな光電子機能を示すハイブリッド集積体の構築に寄与すると考えられる。

5. 自己評価

本研究は 1.高密度 CNT 集積化技術の確立(1次元→2次元集積). 2.高配向 CNT 2次元パターン創製. 3 無機,有機,無機有機ハイブリッド材料など多様なナノ材料群への展開(2次元→3次元集積) 4. ハイブリッド集積体による新奇な光電子機能の発見,光電変換素子の開発. を目指して研究を行った.1.に関しては鋳型法を用いた MWCNT から研究がスタートし,その知見を基に,無修飾 SWCNT へと展開できたことは当初の予定以上であった.これは領域会議でいただいたアドバイスがきっかけであり,さきがけのシステムを有効に活用させていただいた.しかし 2 に関しては予備実験で成功した交流電場を用いた配向に再現性がなく,高密度かつ高配向なナノチューブ集積体を構築することができなかった.これは,配向メカニズムを詳細に検討せず,絨毯爆撃的な実験を展開してしまったためと反省している.3.に関しては高分子ナノ結晶や C60 ナノ結晶など,様々な材料への展開に成功し,界面場の有用性を明らかにしたと考えている.4.に関しては SWCNT とジアセチレンナノ結晶のハイブリッド化による効率的な光伝導,ジアセチレンナノ結晶と C60 ナノ結晶のハイブリッド化による光電変換素子の作製に成功した.最終目標としてこれらすべての材料をハイブリッド集積することで高効率な太陽電池の構築を上げたが,残念ながら現在のところ未達成である.

以上をまとめると,本研究により液-液界面場が多様なナノ材料の集積場として有用であることを明らかにできたが,得られた集積体を用いた高効率な機能素子の構築まではできなかった.今後の研究課題としたい.

6. 研究総括の見解

界面場がエネルギー的に活性であることに着目し,液/液界面を新たなナノ材料集積場としてとらえ,多様なナノ材料の集積化と,これらを用いた光電子機能の発現を目指した.その結果,水とヘキサンによる液-液界面の構築とエタノール滴下による表面電位制御により,多層カーボンナノチューブによる単層高密度集積膜の作製,無修飾単層カーボンナノチューブによる 10nm 厚さ以下の高透過率・高伝導度な高密度集積膜を実現し,またポリジアセチレン PDA ナノ結晶やフラーレン C60 ナノ結晶の集積化にも成功した.さらに独自の界面交換法により,バインダーを用いないハイブリッド集積体の構築を実現し,これらによる光電子機能の発現をも実証したことで,当初の目標は達成され,液/液界面がナノ材料集積場として創出できたことへの意義は大きく評価できる.今後のナノ材料集積場を用いた高効率な機能素子発現への展開を期待する.

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

①論文

1. J. Matsui, K. Yamamoto and T. Miyashita, "Assembly of untreated single-walled carbon nanotubes at a liquid-liquid interface" *Carbon*, 2009, **47**, 1444-1450.
2. J. Matsui, T. Shibata, K. Yamamoto, T. Yokoyama, A. Masuhara, H. Kasai, H. Oikawa and T. Miyashita, "Densely packed organic nanocrystals ultrathin film using a liquid-liquid interface" *Synthetic Met*, 2009, **159**, 847-850.
3. J. Matsui, K. Yamamoto and T. Miyashita, "Fabrication of Closed Packed Single-walled Carbon Nanotube Film with Nanometer Thickness" *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*, 2008, **1057**.
4. J. Matsui, K. Yamamoto, N. Inokuma, H. Orikasa, T. Kyotani and T. Miyashita, "Fabrication of densely packed multi-walled carbon nanotube ultrathin films using a liquid-liquid interface" *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 3806-3811.

②特許

研究期間累積件数:1件

発明者:松井 淳, 宮下 徳治, 折笠 広典, 京谷 隆
発明の名称:カーボンナノチューブ配向膜の作製法
出願人:独立行政法人科学技術振興機構
出願日:平成20年10月9日

③受賞

第20回(平成21年度)トーキン科学技術振興財団 研究奨励賞(2010年3月15日)

④著書

1. 松井淳, 宮下徳治, "高密度 CNT 集積膜" *超分子サイエンス&テクノロジー* 国武豊喜監修 NTS 出版, 2009, pp. 723-728.
2. 松井淳, 宮下徳治, "界面場を利用した π 共役高分子の超階層制御" *次世代共役ポリマーの超階層構造制御と革新機能* 赤木和夫監修: CMC 出版 2009, pp303-308

⑤学会発表

[国際(口頭)]

1. A: Jun Matsui, Kohei Yamamoto, Tokuji Miyashita, "Assembly of Single-walled Carbon Nanotube at a liquid-liquid Interface" KJF2009, Korea, Jeju (2009.8.23-2009.8.26)
2. Jun Matsui, "Super-Hierarchical Assembly of Nanomaterials using a Liquid-Liquid Interface" *The 3rd International Workshop on Super-Hierarchical Structures*, Japan, Awaji (2008.10.20-2008.10.21)
3. Jun Matsui, Kohei Yamamoto, Tokuji Miyashita, "Fabrication of Carbon Nanotubes Ultrathin Film Using a Liquid-Liquid Interface" MAM08, Germany, Dusseldorf (2008.9.6-2008.9.13)
4. Jun Matsui, Kohei Yamamoto, Nobuhiro Inokuma, Hironori Orikasa, Takashi Kyotani, Tokuji Miyashita, "Densely Packed Multi-walled Carbon Nanotube Ultrathin Film Using a Liquid-liquid Interface" *Korea-Japan Joint Forum2007*, Korea, Seoul (2007.9.26-2007.9.29)

[国内(口頭)]

1. 工藤倫子, 柴田俊明, 松井淳, 横山喬大, 増原陽人, 笠井均, 及川英俊, 宮下徳治, "液・液界面を用いた異種ナノ材料の交互集積" 第58回高分子討論会, 日本, 熊本 (2009.9.16-2009.9.18)
2. 柴田俊明, 松井淳, 横山喬大, 増原陽人, 笠井均, 及川英俊, 宮下徳治, "液・液界面を用いた π 共役系ナノ材料の集積化と機能発現" 第57回高分子討論会, 日本, 大阪 (2008.9.24-2008.9.26)

3. 柴田俊明, 松井淳, 横山喬大, 増原陽人, 笠井均, 及川英俊, 宮下徳治, “液-液界面を用いたπ共役系ナノ材料の集積化” 第61回コロイドおよび界面化学討論会, 日本, 福岡 (2008.9.7-2008.9.9)
4. 松井淳, 山本康平, 宮下徳治, “液-液界面を用いたSingle-walled Carbon Nanotube超薄膜の構築” 第55回応用物理学関係連合講演会, 日本, 船橋 (2008.3.27-2008.3.30)
5. 山本康平, 松井淳, 猪熊宣広, 折笠広典, 京谷隆, 宮下徳治, “液/液界面を用いたカーボンナノチューブの自己集積化” 第56回高分子討論会, 日本, 名古屋市 (2007.9.19-2007.9.21)

[招待講演]

1. 松井淳, “界面場を用いたナノ材料のボトムアップ集積と機能発現” 第9回多元物質科学研究所研究発表会, 日本, 仙台, (2009.12.10)
2. 松井淳, “界面場を利用したナノ材料の集積化と機能発現” 第127回東海高分子研究会, 日本, 名古屋, (2009.4.25)
3. 松井淳, “液-液界面を用いたナノ材料の集積組織化” 東北大学多元研-物材機構「連携ラボ」第4回公開シンポジウム, 日本, つくば, (2008.10.10)
4. J. Matsui, T. Shibata, K. Yamamoto, T. Yokoyama, A. Masuhara, H. Kasai, H. Oikawa, and T. Miyashita, “Densely Packed Organic Nanocrystals Ultrathin Film using Liquid-Liquid Interface” *Symposium on “Organic Micro and Nano Crystals”*, Japan, Sendai, (2008.8.22)
5. 松井淳, “界面場を用いたナノ材料の集積化と機能発現” ハイブリッドナノマテリアルシンポジウム, 日本, 仙台, (2008.7.28)

B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

①論文

1. J. Matsui, K. Abe, M. Mitsuishi, A. Aoki and T. Miyashita, “Quasi-Solid-State Optical Logic Devices Based on Redox Polymer Nanosheet Assembly” *Langmuir*, 2009, **25**, 11061-11066.