

偏光顕微動的光散乱法による

濃厚カーボンナノチューブ分散液の凝集構造の観測

(東大院・理¹, 産総研², 東大物性研³) ○廣井卓思¹、阿多誠介²、柴山充弘³Aggregation state of concentrated carbon nanotube dispersion
observed by polarized dynamic light scattering microscope(The Univ. of Tokyo¹, AIST², ISSP³) Takashi Hiroi¹, Seisuke Ata², Mitsuhiro Shibayama³

【研究の目的】

高分子溶液やコロイド溶液の粒径分布測定法として広く知られている動的光散乱法 (DLS) は、その簡便さから非常に多くの場面で用いられている手法である。しかし、この手法は多重散乱や吸収の影響を大きく受けるため、白濁した溶液や吸収の強い溶液については希釈して測定する必要があった。これは、濃厚状態の分散液の状態変化を直接観測できないということを意味しており、基礎科学の観点からも応用利用の観点からも問題となっていた。この問題を解決する手法の一つとして、近年我々は共焦点顕微鏡と動的光散乱を組み合わせた装置を開発し、牛乳や墨汁等を原液で測定できることを報告した[1]。この装置の応用例として、カーボンナノチューブ(CNT)の濃厚溶液について分散状態に濃度依存性があることを示し、加えて濃厚状態で回転運動の拘束が存在することを偏光測定により明らかにした[2]ので、報告する。

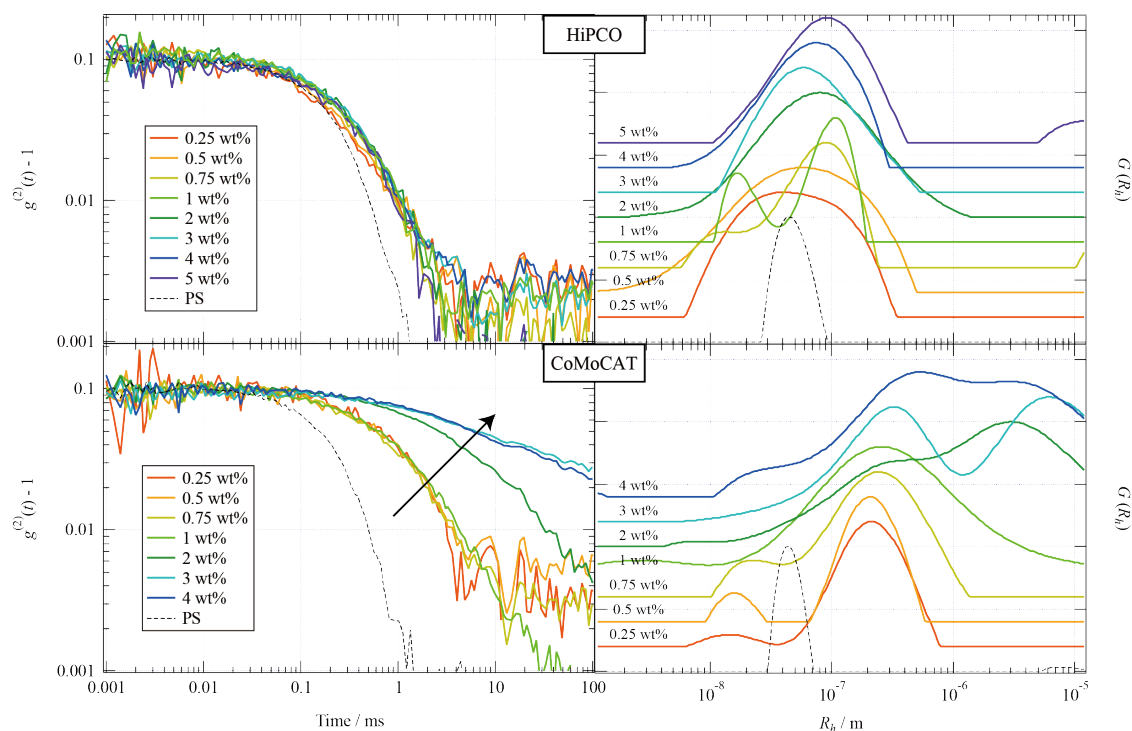


図 1. 代表的な CNT の時間相関関数・粒径分布関数の濃度依存性の測定結果

【実験】

代表的な CNT (Nanocyl, HiPCO, CoMoCAT, VGCF-X, SG)について、遠心分離により分散していない凝集体を取り除いた分散液を様々な濃度で用意し、顕微動的散乱装置で測定した。DLS で得られる物理量は散乱光強度の時間相関関数であり、粒径が小さいほどその緩和が早くなる。これを逆ラプラス変換することで、粒径分布関数を得る。

また、非常に高いアスペクト比（分散前は約 300）で知られる SG (super-growth CNT) については、VV 散乱と VH 散乱とを区別して測定し、時間相関関数に表れる変化を観測した。

【結果・考察】

図 1 に、代表的な CNT 分散液の時間相関関数の濃度依存性を示した。HiPCO は濃度に依らず粒径分布がほぼ一定であるのに対し、CoMoCAT では 1 wt%を境に粒径が大きく成長していることが分かる。この違いは、CNT の長さ由来していると考えられ、長い CNT でのみ高濃度での粒径の肥大が観測された。

図 2 には、時間相関関数の偏光依存性を示した。等方的なポリスチレンビーズでは濃度に依らず VV・VH で同じ時間での緩和が観測されたが、異方的な SG では低濃度でのみ VV と VH とでの緩和時間の差が観測された。この差は CNT の回転運動によることが知られており[3]、今回の実験結果は高濃度領域の CNT で回転運動が制限されていることを示唆している。

これらの実験結果を踏まえて、CNT 分散液の分散状態の濃度依存性についてまとめる。低濃度では CNT が自由に回転・並進運動を行えるが、濃度が上がるにつれて回転運動が拘束され、さらに濃度が上がると CNT 同士が凝集して肥大化する(図 3)。

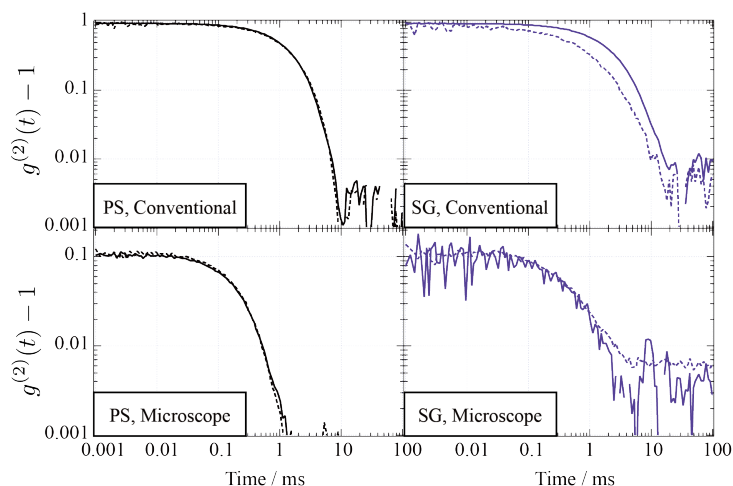


図 2. 得られる時間相関関数の偏光依存性
上図：0.001 wt%溶液を通常の DLS 装置で測定
下図：0.1 wt%溶液を顕微 DLS 装置で測定
左がポリスチレンビーズ(PS)・右が CNT(SG)
実線が VV 散乱・点線が VH 散乱

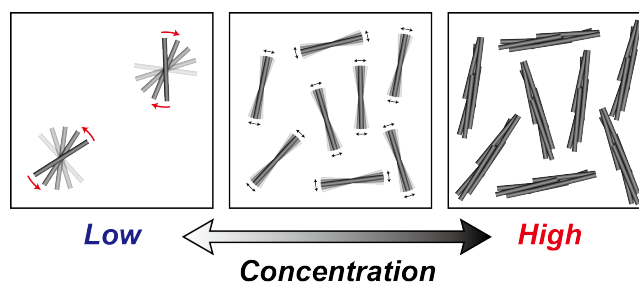


図 3. CNT 分散液の分散状態の濃度依存性

[1] T. Hiroi and M. Shibayama, *Opt. Express*, 21, 20260 (2013).

[2] T. Hiroi *et al.*, *Submitted*.

[3] A. M. Shetty *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 113, 7129 (2009).