

平成 21 年 6 月 11 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007 ～ 2008

課題番号：19510115

研究課題名（和文） カーボンナノファイバー、チューブをドーピングした発光材の開発

研究課題名（英文） Synthesis of nano carbon doped luminescent materials

研究代表者 田中 伸明（TANAKA NOBUAKI）

信州大学・工学部・准教授

研究者番号：80280577

研究成果の概要：

近赤外パルスレーザー光照射下における多層カーボンナノチューブ（MWCNTs）分散液の挙動を調べ、以下の 3 つの成果を得た。(1) 特定の有機溶媒中で MWCNTs の分散性が向上すること、(2) プラズマ発光と思われる白色光を発すること、(3) MWCNTs は光増感反応により銀イオンを光還元し、表面に銀ナノ粒子を担持できること。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2008 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：光化学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：多層カーボンナノチューブ、レーザー、光還元、金属ナノ粒子、プラズマ発光、分散性

1. 研究開始当初の背景

(1) その機械的特性、電気的特性からカーボンナノチューブ（CNTs）を添加した様々な機能性複合材料の開発が行われている。複合材料の開発において直面する問題点として、CNTs のマトリックス材料中への分散性の悪さが指摘されている。分散性をよくするために超音波照射、硝酸などの酸処理、KOH などのアルカリ処理、オゾン処理、プラズマ処理などが行われている。硝酸を用いた多層カーボンナノチューブ表面処理では、処理により表面がアモルファス化し分散性が向上することから、レーザーアブレーションにより表

面を改質することが可能と考えられる。また、制御面、強酸を使用しないという安全面から優位と考えられる。

(2) 単層カーボンナノチューブの発光はカイラリティの違いによるバンド構造の変化に対応した波長に測定される。実験・理論とも多数の報告がある。一方、多層チューブに関しては 2003 年に最初の報告があるが少ない。

(3) MWCNTs の光化学に関する報告は少なく、電子移動に関する知見を得るため銀ナノ

粒子生成を利用した。銀ナノ粒子/カーボンナノチューブ複合体の作製は、電解めっき、無電解めっき、化学反応等を利用した方法が多数報告されている。近赤外レーザー光誘起を利用した報告はない。

2. 研究の目的

(1) 有機溶媒への多層カーボンナノチューブ (MWCNTs) の分散性の向上を目的にレーザー照射を行う。

(2) 分散液および PMMA 薄膜中の MWCNTs の発光を測定する。

(3) レーザー照射による MWCNTs からの電子移動を調べる。

3. 研究の方法

(1) ILJIN Nanotec 製の MWCNTs CM-95 を有機溶媒 (*N,N*-ジメチルホルムアミド、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、クロロホルム、*N*-メチルピロリドン、アセトニトリル、ヘキサン、トルエン) に分散し、超音波照射後 1064 nm レーザー照射した。一定時間照射後の分散液を遠心分離し、上澄みの紫外可視吸収スペクトルを測定し分散性を評価した。レーザー強度 (23.4 ~ 93.6 $\text{mJ cm}^{-2} \text{pulse}^{-1}$) および照射時間 (20 Hz で 5 ~ 60 分) を変化させた。レーザー照射による表面改質を調べるため、SEM 観察および Raman スペクトル測定を行った。

(2) 純水あるいは PMMA 中に MWCNTs VGCF-S を分散させ、1064 nm のパルスレーザーを集光し、紫外可視領域の発光スペクトルを測定した。

(3) アンモニア性硝酸銀溶液に Showa Denko 製の MWCNTs VGCF-S を分散し 1064 nm レーザー照射 ($17.7 \text{ mJ cm}^{-2} \text{pulse}^{-1}$) を行った。超音波照射による銀ナノ粒子の生成を防ぐため攪拌はマグネティックスターラーのみを用いた。照射後濾過した MWCNTs を水洗し、乾燥後 SEM 観測、XRD 測定を行った。初期銀イオン濃度 ($3.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$) およびレーザー照射時間を変化させた。VGCF-S 水分散液のレーザー光照射下の自然電位変化をポテンショスタットを用いて測定した。

4. 研究成果

(1) アセトニトリルを溶媒に用いた時の分散性の変化について、図 1 に照射強度依存性、図 2 に照射時間依存性 (500 nm の吸光度) を示す。照射強度の大きいほど、照射時間の長いほど分散性が向上した。照射強度が大きい場合 MWCNTs の構造変化、劣化の可能性が

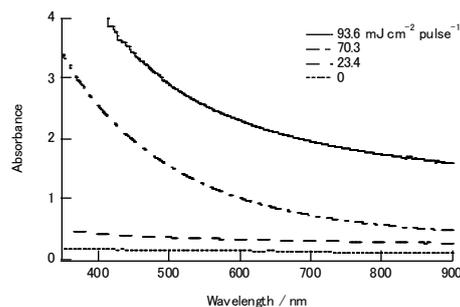


図 1. レーザー強度依存性

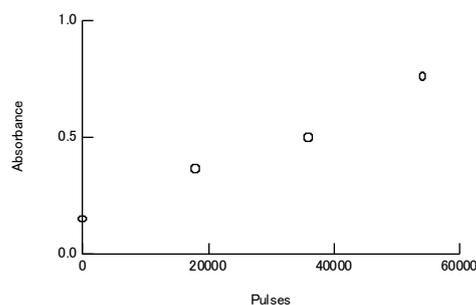


図 2. レーザー照射時間依存性

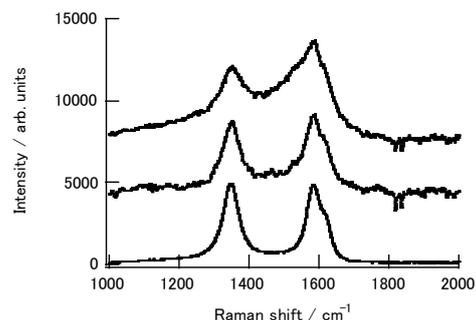


図 3. ラマンスペクトル

上 93.6、中 70.3、下 0 $\text{mJ cm}^{-2} \text{pulse}^{-1}$

あるため SEM 測定、Raman 測定を行った。SEM 測定からは顕著な変化は見られなかったが、図 3 の Raman 測定より $93.6 \text{ mJ cm}^{-2} \text{pulse}^{-1}$ では表面の劣化が示された。ヘキサンおよびトルエンでは照射前の分散性は悪く照射による変化もほとんどなかった。電子親和力の大きいクロロホルム、クロロベンゼン、ブロモベンゼンではレーザー照射により分散性が向上した。一方、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N*-メチルピロリドンなどレーザー照射前の分散性に優れる塩基溶媒では減少した。

適切な溶媒とレーザー強度を用いることにより MWCNTs の分散性を向上させることができた。

(2) 520 nm 付近にピークを持つ白色の発光を示した。発光強度は多光子依存性を示した。プラズマ発光と考えられる。現在ゾルゲル法を用いた MWCNTs ドープガラスの作製を試みており、発光測定、耐久性測定を計画している。

(3) MWCNTs を分散した $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 水溶液にレーザー光を 1~5 分 20 Hz で照射した。図 4 に初期濃度 $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ の分散液に 5 分光照射した後の SEM 写真を示す。平均粒子径 ~10 nm のナノ粒子がチューブ表面に成長しているのがわかる。XRD 測定より銀粒子と同定できた。初期濃度を変化することによりある程度平均粒子径を制御できた。光励起 MWCNTs からの電子移動による銀イオンの光還元により銀粒子が生成したと考えられる。濃度が大きくなるに従い表面以外での粒子の生成が確認でき、最も濃度の濃い条件では試験管内壁に銀鏡が生成した。そのため、同照射条件で MWCNTs 水分散液の自然電位変化を測定すると、図 5 に示すようにレーザー照射により分散液の電位は還元側に変化することが確認できた。

一般的な電子移動過程と考えられるので様々な金属ナノ粒子/MWCNTs 複合体の作製に適用できると考えられる。

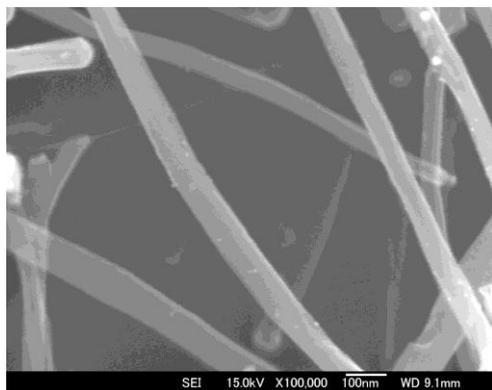


図 4. SEM 写真

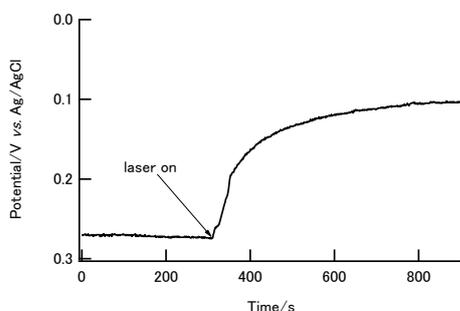


図 5. レーザー照射による自然電位変化

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Nobuaki Tanaka, Hiromasa Nishikiori, Satoshi Kubota, Morinobu Endo, Tsuneo Fujii, "Photochemical deposition of Ag nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes," Carbon in press. 2009 予定 査読有
- ② Nobuaki Tanaka, Hiromasa Nishikiori, Satoshi Kubota, Atsushi Iinuma, Morinobu Endo, Tsuneo Fujii, "Laser-enhanced Dispersion of Multiwalled Carbon Nanotubes in Acetonitrile," Chemistry Letters Vol.37 No.11, 2008, p:1112-1113. 査読有

[学会発表] (計 4 件)

- ① Nobuaki Tanaka, Hiromasa Nishikiori, Atsushi Iinuma, Morinobu Endo, Tsuneo Fujii, "Laser Enhanced Dispersion of Carbon Nanotubes in Acetonitrile," Carbon 2008, 2008/7/15, Nagano.
- ② 伊藤佑一、田中伸明、錦織広昌、藤井恒男
分光学的手法によるカーボンナノチューブへのベンズアルデヒド吸着の観測。表面技術協会ナノテク部会第 21 回研究会、2007/11/18、千曲市。
- ③ 別府曜、田中伸明、錦織広昌、藤井恒男
色素を吸着させたナノカーボンの光電流特性。2007 年光化学討論会、2007/9/28、松本市。
- ④ 伊藤佑一、田中伸明、錦織広昌、藤井恒男
真空低温におけるカーボンナノチューブ表面の光化学反応。2007 年光化学討論会、2007/9/27、松本市。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 伸明 (TANAKA NOBUAKI)

信州大学・工学部・准教授

研究者番号：80280577

(2) 研究分担者

藤井 恒男 (FUJII TSUNEO)

信州大学・工学部・教授

研究者番号：10092892

錦織 広昌 (NISHIKIORI HIROMASA)

信州大学・工学部・助授

研究者番号：00332677

(3) 連携研究者

藤井 恒男 (FUJII TSUNEO)

信州大学・工学部・教授

研究者番号：10092892

錦織 広昌 (NISHIKIORI HIROMASA)

信州大学・工学部・助授

研究者番号：00332677