

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3月31日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560304

研究課題名（和文）キャビテーション放電を用いた CNT 固定化ナノ粒子複合体の作製

研究課題名（英文）Production of nano-particle for CNT using cavitation discharge

研究代表者

猪原 哲（IHARA SATOSHI）

佐賀大学・工学系研究科・准教授

研究者番号：90260728

研究成果の概要（和文）：

本研究では、水中の微小気泡を利用した放電処理装置（キャビテーション放電装置）を用いて、CNT 同士を接合するナノ粒子の生成を目的としている。ナノ複合体の基盤になるシリカ粒子と CNT に対してキャビテーション放電処理を施し、ゼータ電位の変化を観測し、電子顕微鏡を用いて粒子の状態を観測した。その結果、キャビテーション放電処理によって、CNT とシリカ粒子のゼータ電位が変化することが分かり、また、溶媒中に分散させることができたことが分かった。

研究成果の概要（英文）：

The purpose of this research is to generate nano-particle which has CNT and silica particles using cavitation discharge treatment. In this research, zeta potentials of CNT and silica particle were measured, and photos of particles were taken by electron microscope. From the experimental results, it was found that the zeta potential was changed by the treatment, and that the CNT and silica particle were distributed in the medium by the treatment.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2010 年度	300,000	90,000	390,000
2011 年度	600,000	180,000	780,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学，電力工学，電力変換，電気機器

キーワード：キャビテーション，放電，ナノ複合体，カーボンナノチューブ

1. 研究開始当初の背景

近年、エレクトロニクス分野では、透明性の高い機能性高分子フィルムが求められている。本研究の目的は、単層カーボンナノチ

ューブ（SWNTs）を用いた透明性の高い機能性高分子フィルム（ポストITO膜）を作製することを目指して、ナノ粒子複合体作製技術を開発することである。本研究では、佐賀大

学・安川電機で共同開発した、水中キャビテーション放電技術をコア技術とし、放電生成ラジカルと衝撃波を使った粒子微細化およびSWNTsの固定化を含めたナノ粒子複合体作製を目指す。

本研究で掲げる機能性高分子フィルムのターゲットパラメータは以下である。

- ・ 表面抵抗値： $10^2 \Omega/\text{sq}$ 以下
- ・ 導電層の密着力：剥離無し
- ・ 透過率：80%以上（500 nm付近）

上記パラメータを達成するためには、CNT間の接触抵抗を下げ、且つ導電層の結合を強固にする必要がある。通常、CNTは凝集しやすいため、CNT結合間に不完全部分ができ、これがフィルムの接触抵抗の増加、導電層の劣化の原因となっている。この解決策として、ナノ粒子を微小化し、さらにその粒子表面にSWNTsを固定化（ナノ粒子複合体）することによって、不完全部分をクリアするという手法を提案した。ナノ粒子の微小化とSWNTsの固定化は、水中キャビテーション放電技術を用いることにより安価且つ簡便に行うことができる。

2. 研究の目的

以下の課題をクリアすることが本研究の目標とした。

- (1) ナノ粒子の微小化・複合体生成に適用可能な小型放電リアクタの設計
- (2) 粒径が数nm～数十nm（試料微粒子の $1/2 \sim 1/10$ ）のナノ粒子径の粒径制御。

3. 研究の方法

3. 1 キャビテーションリアクタの製作

キャビテーション放電処理において、処理リアクタは装置の心臓部に相当し最も重要である。先行研究で用いたリアクタは総試料水量およそ 20L を想定して設計されているため、本研究でのナノ複合体作製の実証実験処理には適さない。そこで、リアクタの小型化を目的として、リアクタのパラメータを変化させて、キャビテーション気泡がもっと生成する条件を明らかにし、試作されたリアクタで放電実験を行った。

図1は、試作リアクタの各部の名称、寸法を示している。リアクタは、ノズルセクションとテストセクションに分かれている。各セクションを流路に沿ってつなぎ合わせることでリアクタを構成した。各セクションの材質はポリプロピレンであり、市販のピペットチップを用いた（図2）。ノズルセクションとテストセクションは、ガラス管（ガラス製のピペットを流用）に挿入された。ガ

ラス管は適切な長さに加工して用いた（図3）。

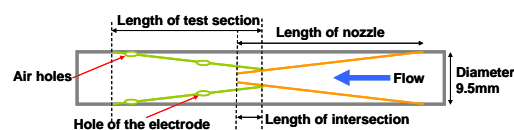


図1 試作リアクタ各部の名称



図2 各セクションの形状



図3 キャビテーション発生部の拡大写真

ノズルセクションとテストセクションの長さを変化させた場合のキャビテーション発生状況を表1に示す。ノズルセクションの長さが 65mm の場合においてキャビテーションの発生が目視で確認された。これは、ノズル径はノズルセクション長で決まるため、65mm の時のノズル径がもっと最適であることを意味している。また、テストセクション長が短くなるとキャビテーションが発生しにくくなる傾向がある。これは、テストセクション長が短くなるとノズル先端部の圧力差が小さくなるためであると考えられる。

図4は、試作リアクタを用いた場合の放電形成の様子を示している。水流は写真右側から左側に流れている。この写真から、ノズル先端部でキャビテーション気泡が発生し、その発生場で放電が形成されていることが分

かる。

図5は先行研究に用いたリアクタ（旧リアクタ）と試作リアクタの比較である。今回の試作リアクタは旧リアクタに比べ、長さが約1/2、太さが約1/4に圧縮されており、小型化が図れたことが分かる。

表 1 各セクションの条件

ノズル長 [mm]	テストセクション長 [mm]	交差部分長 [mm]	キャビテーション
70	67.5	3	測定不可
66	65	3	測定不可
65	65	3	有
	64	3	有
	63	3	有
	62	4	有
	61	5	有
	59	6	有
	58	7	有
	57	9	有
64	55	10	無
	60	3	無
	59	3	無
	57	4	無
	56	5	無

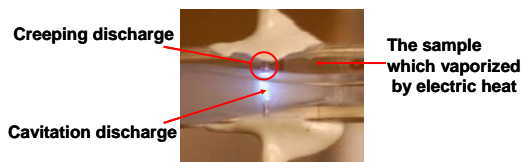


図4 放電形成の様子

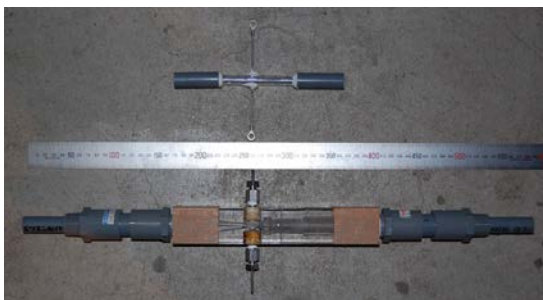


図5 旧リアクタと試作リアクタの比較

3. 2 キャビテーション放電処理

図6にキャビテーション放電処理装置を示す。タンクから汲み上げた試料を、ポンプで圧力をかけてリアクタ内部のノ

ズルに流し込み、ノズル先端から生じるキャビテーション微小気泡部分に高電圧を印加して放電を発生させた。ノズル径は1[mm]とした。

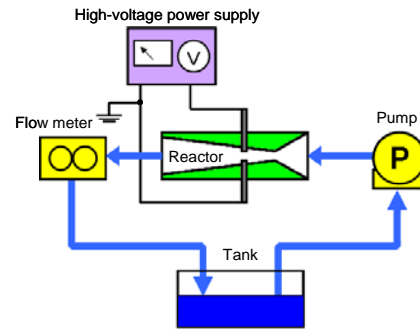


図6 キャビテーション放電処理装置の概要

単層 CNT 10[mg]を混酸処理により精製水 500[m]に分散させたものを、流量 3.0[l/min]で循環させ、放電電圧 3.5[kV]、周波数 10[kHz]、電極間隔 2[mm]でキャビテーション放電処理に 15[min]かけ、処理後の試料をラマン分光測定した。また、平均粒径 5[nm]のシリカ粒子溶液をエタノールで希釈したものと、単層 CNT・多層 CNT を精製水に分散させたものを同様の実験条件にてキャビテーション放電処理にかけ、処理前後の試料についてゼータ電位を測定した。

4. 研究成果

図7にラマン分光測定結果を、図8にゼータ電位測定結果を示す。図7から G バンドが観測されたことから、キャビテーション放電処理による CNT の構造変化はないことが分かった。一方、CNT のゼータ電位には大きな変化が見られた。これは CNT の水溶化処理で表面に付着したカルボキシル基が OH ラジカルにより何らかの変化を生じたものと考えられる。単層 CNT と多層 CNT との間に差は見られない。また、シリカ粒子溶液ではエタノール濃度の濃い方が高電位であるが、これは粒子周辺に形成される水和圏が影響している。処理前後で粒子のゼータ電位が変化しなかったのは、水和圏により放電の効果が阻害されたものと考えられる。

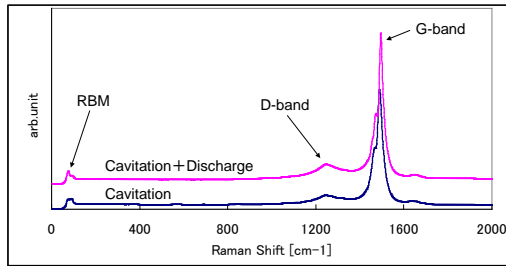


図7 ラマン分光結果

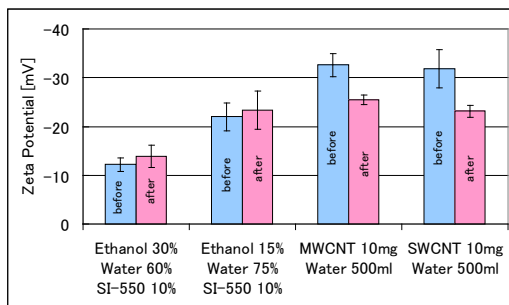


図8 ゼータ電位測定結果

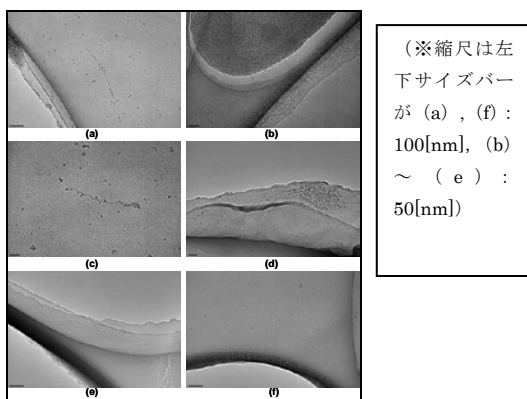


図9 試料TEM画像

図9より、シリカ粒子の凝集体と、その隙間から伸びたCNTを確認できる。CNTはシリカ粒子の凝集に巻き込まれ、凝集体中に取り込まれており、支持膜の無い部分もCNTが凝集体同士を繋いで支えあっている。また、凝集体から突き出したCNTにはシリカ粒子が多量に付着しているが、これは乾燥の過程で凝集したものなのか、キャビテーション放電処理によって電気的な結合を有しているのかはTEM画像だけでは判別できなかった。試料を比較すると、キャビテーション処理後の試料は、CNTも独立したものが多く見られた。全てのCNTが完全に独立しているわけではなくシリカ凝集体の隙間にも見られ、処理前の試料と同じく、凝集体同士がCNTによりつながっていた。エタノールなしの試料に比べエタ

ノールありの試料は、全体的にシリカ粒子とCNTが分散しており、キャビテーション処理前から独立したCNTを多く確認できた。さらにCNTとシリカの分散が全体的に進み、網状になった凝集体が確認できた。支持膜部分は殆ど凝集体に覆われている。図10にCNT・シリカ混合液のマイクログリッド上における凝集予想プロセスを示す。

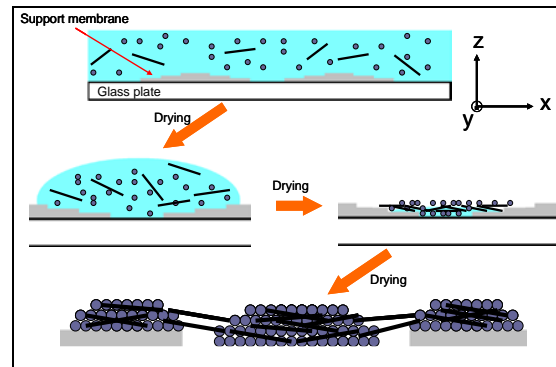


図10 凝集予想プロセス

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計1件)

原亮介, 猪原哲: 「キャビテーション・放電併用処理による透明導電膜用ナノ複合体の生成」, 平成23年度電気学会全国大会, 2012年3月21日, 広島大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

猪原 哲 (IHARA SATOSHI)
佐賀大学・工学系研究科・准教授
研究者番号: 90260728

(2) 研究分担者

山部 長兵衛 (YAMABE CHOBEI)
佐賀大学・工学系研究科・客員研究員
研究者番号: 30093082