

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 3 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286024

研究課題名(和文) 垂直配向ナノチューブ電極を用いた微小気泡発生源の創成と機能開拓

研究課題名(英文) Fabrication of micro/nanobubble generator by using vertically aligned carbon nanotubes

研究代表者

平原 佳織 (Hirahara, Kaori)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40422795

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：配向カーボンナノチューブ(CNT)を電気分解電極に活用し、液中で $\mu\text{m}\sim\text{nm}$ サイズの微小気泡を選択的位置かつサイズ制御しながら発生・保持させられる機構の創成に取り組んだ。作製したCNT-樹脂複合シートを用いたナノバブルのサイズ制御法が確立され、気泡1個レベルのピンニング現象観測など基礎特性解明に繋がる成果を得た。パターニングCNTを電極に用いた結果、 $10\sim 200\mu\text{m}$ の厳密にサイズ制御したマイクロバブルを発生・配列させ、従来の10倍以上長時間保持できることを実証した。また、CNTの濡れ性について実験により詳細に解明した他、微小気泡発生機構の応用としてヤマリテープの水中利用の可能性を拓く成果を得た。

研究成果の概要(英文)：A new device to electrochemically generate micro/nanobubbles has been developed with utilizing vertical aligned carbon nanotubes (CNTs) as the electrode. CNT-resin composite film electrode with unique surface, where CNT tips slightly protruded from the resin, was fabricated. This electrode revealed the controlled generation of isolated nanobubbles at specific address by water electrolysis, which will be an invaluable tool for investigating detailed fundamental information regarding the size-derived characteristics of nanobubbles. Actually, growth and shrinking of single nanobubble was investigated by atomic force microscopy, which enabled to visualize realtime pinning-depinning process of contact line and obtain experimental values of size-dependent pinning force. In addition, patterning of CNTs by photolithography technique was used for controlled generation of microbubbles. Cavity-patterned CNTs successfully generated and trap uniform-sized microbubbles in individual cavities.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：マイクロバブル ナノバブル カーボンナノチューブ サイズ制御 マイクロ・ナノデバイス

### 1. 研究開始当初の背景

一般に炭酸水にみられるような水中の気泡は、水中を漂いながら溶解したり水面に浮上して消失する。しかしながら、マイクロメートルレベルまで微小化すると(マイクロバブル)自己圧壊という現象が生じたり、直径100nm以下になると(ナノバブル)逆に安定に水中で存在できるようになる。自己圧壊によるラジカル生成や、電気二重層形成による帯電効果など、サイズに由来した独特の性質を示すことから、微小気泡はここ10年来特に着目されている“材料”であり、超音波造影剤として利用されたり、半導体や食品の洗浄、消毒および殺菌への用途開発が進められている。既に実用化された応用の多くは、多数の気泡が分散した懸濁液の状態、すなわち“バルク材料”として用いられているが、マイクロ・ナノバブル応用のさらなる展開には、微細気泡一個レベルの、もしくは厳密にサイズを制御した気泡を用いた基礎物性研究による、サイズと性質の関係のより詳細な理解が求められている。個々の気泡の発生・固定・動きを1個レベルで自在に制御する手法・デバイスを確立できれば、新しい科学的発見や技術開発、学術分野開拓へ繋がる可能性がある。

近年のマイクロバブル・ナノバブル大量合成に一般的に採用されているのは、気液二相流体の繰り返し剪断などトップダウン式手法である。このなかの微小気泡を一個ずつ捕捉したり1個レベルの特性計測をするのは、できなくはないだろうがあまり現実的でない。一方、電気化学的に気泡を発生させるボトムアップ式手法もある。本研究では、この手法を発展させ、ナノメートルオーダーの直径を有するカーボンナノチューブ(CNT)を微小気泡発生源として活用することを提案した。実現すれば、微小気泡1個レベルの基礎物性計測や、個々の気泡を自在に操作することによる新たな応用展開が期待できる。

### 2. 研究の目的

液中でマイクロメートル～ナノメートルサイズの微小な気泡(マイクロバブル・ナノバブル)を自在に発生・操作・固定・配列させられるデバイスを創成することを本研究の目的とした。CNTの新たな用途開拓としての意義もある。このデバイスでは、個々のCNTを炭素電極に用いた電気分解を基本原理とする。高密度に配向したCNT凝集体をそのままの形状で、もしくは配向CNTを樹脂に複合化して電極として用いることにより、電極表面上の選択的位置へ厳密にサイズを制御した微小気泡を生成・捕捉をねらう。3年間で、

- ・ 垂直配向CNTからなる電気分解電極の最適な構造を明らかにし、作製法を確立する。
- ・ 電気分解による微小気泡発生を実証し、気泡発生・気泡径制御等の電流・電圧条件を明らかにする。

- ・ 気泡を担持した表面の機能開拓や、気泡発生技術の活用法探索を行う。

の3項目に取り組むことにより、基礎特性評価と機能開拓の両面から、垂直配向CNTを用いた微小気泡発生源の実現に資する学術的基盤を確立することを目指した。

### 3. 研究の方法

初年度(H26年度)は、CNTを樹脂に複合化した電極シートの作製方法を検討し、実際に微小気泡発生の確認を行った。この電極シートは、CNTがわずかな長さで突出した表面構造を有する。Si基板上に垂直配向成長させたCNTをそのままの形で電極に用いると、気泡が発生時に連結・成長することによりサイズ制御が難しいのに対し、作製したCNT電極シートに水中でCNTに電圧を印加すると個々のCNTの先端に発生させた微小気泡を孤立した状態で担持できることから、電流量のみで厳密なサイズ制御が可能となる(図1)。また、また、電気分解時に基板からCNTが剥離する問題も解消している。微小気泡が発生する印加電圧閾値を探索するとともに、発生した気泡がある程度の径を保ったまま個々のCNT先端に保持できるような方法の検討を行った。得た結果をフィードバックさせてH27年度にはシート形状の改良を重ね、最終的なシート作製条件および電気分解条件を決定した。

また、フォトリソグラフィ技術によりCNT成長に用いる触媒を成長基板上にパターンニング蒸着すると、CNTの配向成長形状を制御できる。このパターンニングCNTを電極に用いて、気泡配列パターンを自在にデザインする方法を探索し、パターンニングを利用した微細気泡のサイズ制御を試みた。加えて、この系ではナノチューブを樹脂に埋め込まず発生させた気泡をCNT側面に保持させるが、個々のCNTの濡れ性を詳細に理解する必要があるにも関わらず、その基礎知見が不足していた状態であった。そこでwilhelmy法に基づくナノチューブ1本レベルの力計測を行い直径がナノメートルレベルと極めて大きな曲率を有するナノチューブの構造表面における濡れ性と曲率との関係を解明した。

さらに、実際に電極シート上に発生させた微小気泡の活用法も検討された。そのなかで、サイズの決定された気泡1個レベルの特性解析を行った。また、CNT電極シート上に発生させた微小気泡のクリーンな水中接着機

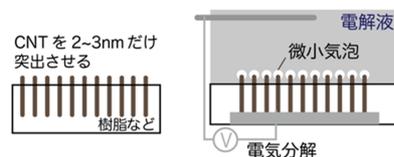


図1. 垂直配向CNTの高配向性およびCNT1本レベルの性質を活かした、微小気泡を発生・捕捉できる表面構造を有する電極シートの模式図(左)と電気分解による微細気泡発生のイメージ(右)。

構への応用展開の可能性を検討するため、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて水中での接着力計測も行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 高配向 CNT-樹脂複合材電極を用いたナノバブル発生源の開発と基礎特性評価

シリコン基板上に成長した垂直配向 CNT へその形状を保つように PDMS 樹脂を流し込み、硬化させた後に基板を剥離することによって、シート状電極を作製した。このシートの剥離面には CNT 先端が無数に突出している。ただし、PDMS の硬化の際に収縮が生じることによって、CNT 先端が存在する部分は高さ 4~200nm の突起状の形態を有していた。実際に CNT が露出している部分はその突起先端の数 nm の部分であると考えられる。実際に 5%水酸化ナトリウム水溶液を用いて電気分解を行うと、この突起近傍に気泡が選択的に発生することが確認できた。また、気泡成長制御に最適な電圧値は 2.5~3.3V の範囲であることが分かり、垂直配向 CNT をそのまま電極に用いる場合(5~18V)よりも低電圧で安定に気泡成長を制御できることが示された。3.17V で電気分解を行いながら、2 秒ごとに電極表面を原子間力顕微鏡(AFM)観察した結果、CNT 先端が存在する特定の位置において、高さ 20~120nm 程度の気泡(ナノバブル)が繰り返し発生・消滅することが確認できた(図 2)。一方、1 個の気泡をいったん高さ 100nm 程度まで成長させてからそのまま静置すると徐々にサイズが減少し、約 10 時間後には半分以下の高さになることも明らかにした(図 3)。このことは、本研究で作製したデバイスを用いれば特定の 1 個の気泡を連続的に観測可能であることを示している。この気泡のサイズ減少は水中に浮遊するマイクロ・ナノバブルについて報告されて

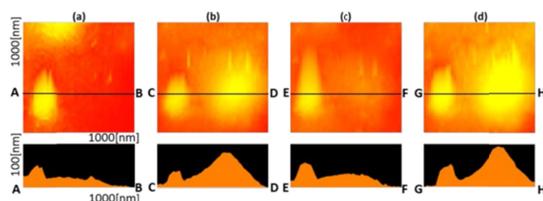


図 2. (a)-(d)それぞれ 0, 2, 4, 8 秒電圧印加したときの CNT 電極シート上におけるナノバブル発生・消滅を示す AFM 像と同一箇所から得た断面プロファイル。

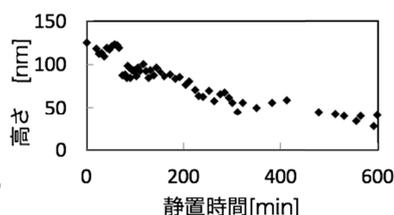


図 3. 気泡 1 個を静置したときの、静置時間と高さの関係。

いる自己加圧や溶解が生じていると考えられ、その速度は約 0.1nm/min と見積もられた。一方、気泡成長時には 2~3V で約 8 秒間の電圧印加によって高さは約 100nm 程度となった。これらの結果を元にすれば、まず 10 秒以内の電圧印加により狙ったサイズまで気泡を成長させた後、10 分おきに数十 ms 電圧印加することにより、狙ったサイズに調整したナノバブルを 1nm レベルの精度でそのままのサイズを保ちながら持続的に保持できる。

なお、実際に発生させた気泡は数 nm 以上に成長すると樹脂表面に接触して保持されるため、実際の保持特性にはその濡れ性も検討する必要があった。PDMS 電極シートでは発生した気泡の保持される位置が周辺の凹凸形状に影響を受けることが示されたため、PDMS に代わりエポキシ樹脂等を用いる方法も検討された。結果として 10nm 以下のラフネスを有する平坦な電極表面構造が得られたが、それらの樹脂の濡れ性により、気泡が短時間で脱離してしまう結果となった。電極シートの表面形状制御や表面修飾などによる濡れ性制御にはまだ改良の余地がある。

##### (2) パターニング CNT 電極を用いたマイクロバブル発生源の開発と基礎特性評価

CNT-樹脂複合電極シートではナノメートルレベルの気泡(ナノバブル)のボトムアップ生成・孤立させた状態での保持に適している。これに対し、よりサイズの大きいマイクロバブル制御や、気泡の自在な形状デザインを目的としたアプローチとして、パターニングした CNT を電極として用いる方法を検討した。その中で、パターニングデザインや電流条件の制御によって、10 $\mu$ m~200 $\mu$ m の範囲で様にサイズの揃った気泡を成長させることも明らかにした。図 4 に、配向 CNT 中に均一なサイズの空洞部を形成して電極に用いた例を示す。発生した気泡は配向 CNT 中に設けた空洞内へ選択的かつ高確率で成長し、空洞のサイズに応じて厳密に径を制御した気泡を配列・保持させられることが示された。

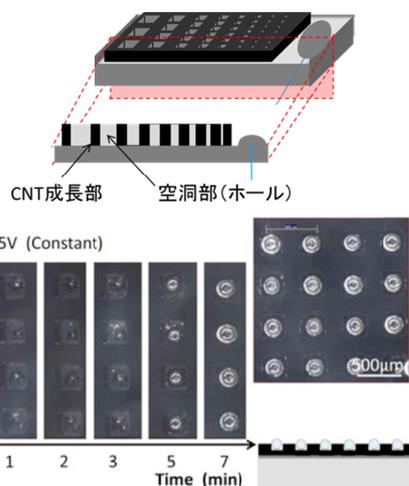


図 4. ホールパターニング CNT 電極を用いたマイクロバブル成長制御。



たが、本研究で観察された結果は、このピンニング力が有限であることを実証するものである。すなわち、ピン留めされたまま気泡がサイズ減少、すなわち高さを減ずるにつれて気液界面張力（表面張力）の電極表面に平行な成分が増大していき、あるところでピンニング力の大きさを越えたところでピンニングが外れることを示している。この一連の過程において計測した接触角変化をもとにピンニングに要する力を見積もることができ、その結果は本来一定の値を示すとされていたピンニング力がサイズに依存することを示した。この一連の観察で得られた知見はピンニング現象のメカニズムや表面ナノバブルの長寿命化に関するより詳細な理解に繋がると考えられる。

#### (5) CNT ヤモリテープの水中接着機構への気泡の影響

ヤモリなどの足裏に見られるような、高密度(5000本/mm<sup>2</sup>)に生えた個々の繊維が被着面の凹凸に良く追従しながらファンデルワールス力が働く接着機構を模倣した人工粘着テープ(ヤモリテープ)は、高分子粘着剤を使用しないために温度や湿度の影響を受けにくく、クリーンなテープとして着目されている。特に配向CNTからなるヤモリテープは、実際のヤモリ並みの高せん断接着力(36-100N/cm<sup>2</sup>)を実現しているとともに、CNT本来の性質による耐熱性や熱伝導性等の機能も付与できることから、従来の粘着テープには適用できなかった分野での活躍が期待される。しかしながら、粘着テープとしての基本動作、すなわち押しつけによる接着と引きはがしという一連の行程に関する基礎的な特性は調べられているものの、まだ解明すべき点も多い。本研究ではCNTヤモリテープのさらなる用途開拓・高性能化の試みとして、CNTに保持した気泡を活用することにより、

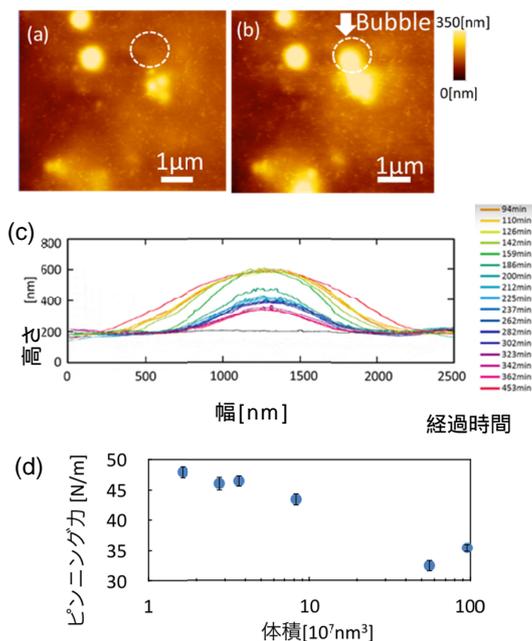


図6. (a)(b) PDMS-CNT樹脂電極上で確認された気泡発生。(c)気泡1個の収縮過程における断面形状変化。(d)断面プロファイルから計測した接触角から見積もられたピンニング力の気泡体積依存性。

従来の粘着テープでは適用できない水中での接着を検討した。ヤモリテープの接着機構はファンデルワールス力が支配的であり、その寄与が劇的に低減する水中での接着は、本来は難しい。しかしながら、本研究で実証されたようにCNTには気泡を発生・保持させることができる。このことが水中でのCNTヤモリテープの接着特性に与える影響を、AFMを用いて水中で配向CNT表面のフォースカーブ計測を行った(図7)。なお、実際に被着面へ接着するのは配向CNTの先端数μmであるため、水中でその部分が空気膜で覆われていれば、ハムシの水中接着のように局所的に大気中と同様な接着機構を示すようにも考えられたが、得られた結果からは、粘着テープ特性の重要な要素である最大接着力と接着距離の双方の値が低減し、テープとしては機能しない。個々のCNTが空気-水界面のなすメニスカスにより拘束され、本来の柔軟な挙動が抑制されたことによると推察される。これに対し、本研究で確立した方法で気泡を発生・保持させた状態では、水中でも大気中と同等の接着特性を示すことが示された(図7iii)。ファンデルワールス力に代替する力として、CNT表面に保持されたナノメートルレベルの微細な気泡がCNT-被着物間に無数に架橋することにより凝着力が生じ、この水中接着に寄与していることが示唆された。すなわち、本研究で開発された気泡発生法を適用すれば、液中でもクリーンに使える粘着テープが実現可能である。今後は個々の気泡が示す凝着力計測等を行い、より詳細に検討していく予定である。

#### 5. 主な発表論文等

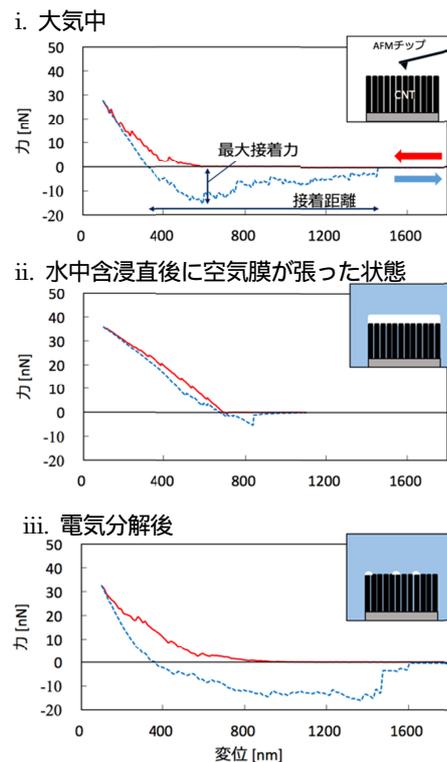


図7. 水中におけるCNTヤモリテープのフォースカーブ計測。赤実線、青点線はそれぞれアプローチ(接着)および引き離し過程。

(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 3 件)

1. K. Imadate, K. Hirahara, In Situ Observation of Wetting Ionic Liquid on a Carbon Nanotube, *Langmuir*, 査読あり, vol. 32, 2016, pp. 2675–2678.  
doi: 10.1021/acs.langmuir.5b04720.
2. K. Hirahara, In-situ electron microscopy on nanomechanics of nanocarbon and related materials, *Microscopy (Proceedings of EAMC2)*, 査読なし, vol. 64 (suppl 1), 2015, i39.  
doi: 10.1093/jmicro/dfv130.
3. 平原佳織, カーボンナノ材料の機械科学, アトミックデザイン研究センターアニュアルレポート  
平成 26 年度, pp. 20–21,  
[http://www.camt.eng.osaka-u.ac.jp/pdf/camtar\\_2014.pdf](http://www.camt.eng.osaka-u.ac.jp/pdf/camtar_2014.pdf)  
平成 27 年度, pp. 6–7,  
[http://www.camt.eng.osaka-u.ac.jp/pdf/camtar\\_2015.pdf](http://www.camt.eng.osaka-u.ac.jp/pdf/camtar_2015.pdf)  
平成 28 年度, pp. 6–7,  
[http://www.camt.eng.osaka-u.ac.jp/pdf/camtar\\_2016.pdf](http://www.camt.eng.osaka-u.ac.jp/pdf/camtar_2016.pdf)

[学会発表](計 21 件)

1. 平原佳織, ナノメートル領域の濡れ現象のその場電子顕微鏡観察, 東京理科大学総合研究院ナノカーボン研究部門ワークショップ 2016 2017 年 3 月 13 日, 東京理科大, 東京.
2. 辻田康平, 平原佳織, カーボンナノチューブ・ヤモリテープの水中接着における気泡の影響, 日本機械学会 関西学生会平成 28 年度学生員卒業研究発表講演会, 2017 年 3 月 11 日, 大阪大学, 吹田市.
3. 福田大悟, 平原佳織, CNT 複合樹脂電極を用いた表面ナノバブルの形成と AFM 計測, 日本マイクロナノバブル学会第五回学術総会 2016 年 12 月 17–18 日, 明治大学, 東京.
4. K. Imadate, K. Hirahara, Diameter-dependent Wettability of Carbon Nanotube as Studied by Atomic Force Microscopy, 17th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials (NT16), 2016 年 8 月 7–13 日, Vienna, Austria.
5. 平原佳織, 力計測によるカーボンナノチューブ 1 本レベルの濡れ性評価, 東京理科大学ナノカーボン研究部門ワークショップ, 2016 年 1 月 13 日, 東京理科大, 東京.
6. K. Hirahara, In-situ electron microscopy on nanomechanics of nanocarbon and related materials, 2nd East-Asia Microscopy Conference (EAMC2), 2015 年 11 月 24–27 日, Himeji, Japan.

7. 今立呼南, 平原佳織, 力計測によるカーボンナノチューブ 1 本レベルの濡れ性の評価 -直径の依存性-, 第 7 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 2015 年 10 月 28–30 日, 朱鷺メッセ, 新潟.
8. 福田大悟, 平原佳織, カーボンナノチューブ複合樹脂電極における微細気泡成長過程の評価, 日本機械学会 2015 年度年次大会, 2015 年 9 月 13–16 日, 北海道大, 札幌市.
9. D. Fukuda, K. Hirahara, Application of vertically aligned carbon nanotubes-based composite electrodes as a fine bubble generator, The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT15), 2015 年 6 月 28 日, Nagoya, Japan.
10. 福田大悟, 平原佳織, 微細気泡発生源としてのカーボンナノチューブ複合樹脂電極の評価, 日本機械学会関西学生会平成 26 年度学生員卒業研究発表講演会, 2015 年 3 月 14 日, 京都大, 京都市.
11. H. Nishimura, K. Hirahara, Generating and trapping device for size-controlled microbubbles using patterned carbon nanotubes, MRS 2014 Fall Meeting, 2014 年 11 月 30 日–12 月 5 日, Boston, USA.
12. E. O. Bactiar, H. Nishimura, K. Hirahara, Generating of micro/nano bubbles by water electrolysis using carbon nanotubes/resin composite film as the electrode, MRS 2014 Fall Meeting, 2014 年 11 月 30 日–12 月 5 日, Boston, USA.
13. K. Imadate, K. Hirahara, Wetting behavior of ionic liquid on a carbon nanotube, International microscopy congress, 2014 年 9 月 7–12 日, Prague, Czech Republic.
14. 西村大志, 平原佳織, カーボンナノチューブ電極を用いた電気分解による微小気泡の生成, 第 2 回マイクロナノバブル学会学術総会, 2013 年 12 月 15 日, 明治大学, 東京.
15. 西村大志, 平原佳織, カーボンナノチューブ電極を用いた微小気泡の生成とその粒径制御, 日本機械学会マイクロナノ工学シンポジウム, 2013 年 11 月 5 日, 仙台国際センター, 仙台市.
16. 平原佳織, カーボン材料のナノ機械科学へのアプローチ, 日本顕微鏡学会平成 25 年度関西支部特別講演会, 2013 年 9 月 7 日, 兵庫県立大学, 姫路市.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

平原 佳織 (HIRAHARA, Kaori)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 40422795