

研究種目：若手研究（スタートアップ）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19810004
 研究課題名（和文） 泳動電着法を用いたカーボンナノチューブマトリックス複合めっき膜の合成
 研究課題名（英文） Preparation of Carbon Nanotube Composite Thin Films Using Electrophoretic Deposition Technique

研究代表者

荻原 仁志 (OGIHARA HITOSHI)
 東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
 研究者番号：60452009

研究成果の概要：

カーボンナノチューブ（CNT）は様々な機能を有するナノ炭素材料であるため、物質の表面をCNT薄膜でコーティングすることで物質表面の高機能化が期待される。本研究では泳動電着法を用いてCNT薄膜の作製を試みた。その結果、適切な泳動電着条件を選定することで超撥水性（水に対する接触角が 150° 以上）のCNT薄膜を作製できることが明らかとなった。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2007年度 | 1,360,000 | 0 | 1,360,000 |
| 2008年度 | 1,350,000 | 405,000 | 1,755,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 2,710,000 | 405,000 | 3,115,000 |

研究分野：工学

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：ナノ材料，複合材料・物性，ナノチューブ・フラーレン

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ（CNT）は既存の材料とは異なる特異な化学的・物理的・電気的・機械的特性を有しているため様々な応用が期待されている。本研究では物質表面の改質を目的として、基板上へのCNTの薄膜化を試みた。CNTで被覆された基板は特異な表面性質を示す可能性がある。

2. 研究の目的

本研究課題では電気泳動法によりCNTを薄膜化した。泳動電着法では、電荷付与剤・

電圧・溶媒などを変えることで生成する薄膜の性質が変化する。そこで種々の泳動条件でCNT薄膜を作製し、泳動条件と諸性質の関係を検討したところ、成膜条件によっては、CNT薄膜が超撥水性を発現することが明らかになった。

固体表面の水滴の接触角 θ が 150° 以上を示す場合、その表面は超撥水と呼ばれる。超撥水薄膜の研究は表面科学分野における学術的な興味のみならず、建築資材、繊維材料などの実用的な関心も高く、近年広く研究が

進められている。薄膜が超撥水性を示すには、薄膜構成物質が疎水的であること (= 表面自由エネルギーが低いこと) だけでは十分でない。薄膜上の水滴がより多くの空気に触れるような表面の微細な凹凸構造が必須である。これは、空気が非常に疎水的な物質 ($\theta = 180^\circ$) であることに起因する。これまでにナノサイズ、マクロサイズで薄膜構造を設計することにより、さまざまな超撥水薄膜が作製されているが、いずれの手法においても煩雑な作製プロセスを要する。本研究ではきわめて簡便な手法である泳動電着法を用いて、CNT 超撥水薄膜が作製できたので、その詳細を検討した。

3. 研究の方法

3. 1. CNT

本研究で使用した CNT は昭和電工株式会社製の多層カーボンナノチューブ VGCF である。

3. 2. 泳動電着

本研究では泳動電着法により、CNT を基板上に成膜した。泳動電着法とは溶媒中に懸濁した粒子に電荷を付与し、基板と対極の間に電圧を印加することで帯電した粒子を基板上に集積させ、成膜する手法である。溶媒にエタノール (50 ml)、電荷付与剤に $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 mg)、基板に Fe 板、対極にカーボン板を用いた。エタノールと $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を含む溶液中に CNT (60 mg) を加え、これを超音波洗浄器で 10 分間処理することで CNT はエタノール中に分散し、かつ CNT 上に Mg^{2+} が吸着して粒子が正に帯電する。このようにして得た泳動電着浴に、基板と対極を 1 cm 離して平行に差し込み、30 V の電圧を 30 分間印加して、CNT を基板上に堆積させた。

3. 3. 分析

得られた CNT 薄膜は SEM (Keyence VE-8800) による表面・断面形態分析、および接触角計 (協和界面化学) による接触角の測定を行った。接触角は薄膜表面に 30 μl の水滴を滴下して測定した。断面観察用の試料は次のように作製した。CNT 薄膜コーティングした基板を常温硬化ポリエステル樹脂 (Technovit 4000; Hetaeus Kulzer) 中で硬化し、研磨紙とアルミナパウダーを用いて研

磨機 (リファインテック株式会社) で鏡面になるまで機械的に研磨して断面観察用試料を得た。

4. 研究成果

泳動電着法により CNT の薄膜化を試みたところ、基板上に良好な薄膜を与えた。さらにこれら薄膜の接触角を測定したところ、泳動電着の回数、泳動浴の組成等を適切に選定することで、CNT 薄膜が超撥水性を示すことが明らかとなった。CNT 薄膜の撥水性能は泳動電着の回数に特に強く依存した。一枚目の薄膜作製後、泳動浴を交換せずに基板のみを新しくして、繰り返し、薄膜作製を行ったところ、一回目の泳動よりも数回目の泳動から得た薄膜のほうが、高い撥水性を示す傾向が見られた。CNT 薄膜は、泳動電着 1 回目: 112° 、泳動電着 2 回目: 148° 、泳動電着 3 回目: 156° 、泳動電着 4 回目: 158° の接触角を示した。現時点では詳細は不明であるが、泳動電着を重ねることで泳動浴の組成 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ あるいは CNT の濃度) が変化し、超撥水薄膜を得るために最適な条件になったと推察される。

図 1 には作製した CNT 薄膜の外観写真を示している。図 2(a)に CNT 薄膜の表面 SEM 像を示した。薄膜はナノサイズの繊維状物質で構成されていることがわかる。また表面に微細な凹凸構造を有しており、多くの空隙が存在することが確認された。超撥水性の発現にはこのような微細凹凸構造の存在が必須であることが知られているので、CNT の異方構造に由来する微細凹凸構造が CNT 薄膜の超撥水性の発現に寄与したと考えられる。超撥水 CNT 薄膜上の水滴はほぼ球状であり、この薄膜が水を著しく弾く様子を観察することができた(図 2(b)および(c))。



図 1 CNT 薄膜の外観図.

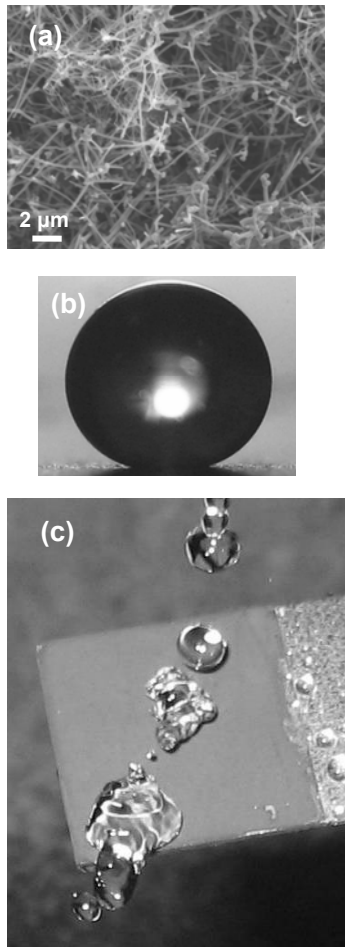


図2 (a) CNT 薄膜の SEM 像, (b) CNT 薄膜上の水滴, および(c) 超撥水 CNT 薄膜が水を弾く様子.

本研究では CNT 超撥水薄膜の作製法として泳動電着法を用いた。泳動電着法は、①膜の組成を泳動電着に適用する粒子の段階で決定できる、②成膜速度が速く、また厚膜の作製が可能である、③膜厚を印加電圧、泳動時間で容易に制御できる、④任意の形状の基板上に成膜が可能である、⑤工程数が少なく、装置が簡便である、⑥非水系分散媒（有機溶媒）を用いれば、数 100 V といった高電圧を印加する場合でも、電流値が極めて小さく、省電力性に優れている、⑦水系分散媒を使用することで、環境低付加型製造プロセスを確立できる、などの利点がある。これらの利点は工業プロセスを想定する場合に、きわめて有利であり、泳動電着法は大規模な超撥水薄膜作製に有望なプロセスになり得ると考えられる。

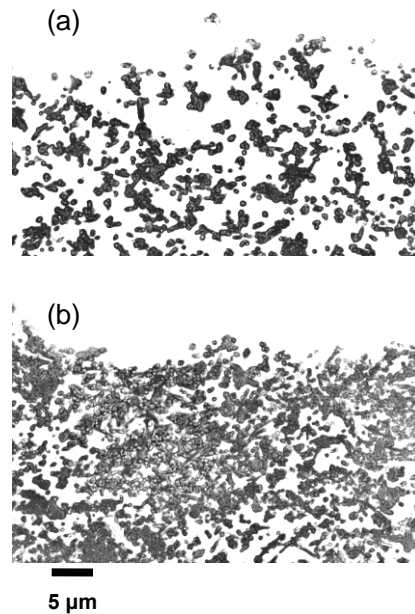


図3 CNT 薄膜の断面 SEM 像
(a) 泳動電着法, (b) 圧延法)

次に、薄膜の作製法が撥水性能に与える影響を検討する目的で、CNT を基板上にプレスして、物理的に薄膜を作製した（圧延法）。得られた薄膜は基板との密着性が低く、さらにいずれの薄膜においても水に対する接触角は 150° 以下であり、超撥水薄膜を作製することができなかった。図3に、泳動電着法および圧延法で作製したカーボンナノファイバー薄膜の断面 SEM 像を示した。断面図における白い箇所は包埋に用いた樹脂の存在箇所に対応している。すなわち、白い箇所は薄膜中の空気存在箇所に等しい。断面図から明らかなように、圧延法で作製した薄膜は非常に密であり、薄膜中に含まれる空気の量が少ないのに対して、泳動電着法で作製した膜は多孔質であり多くの間隙を持つ。このような構造の違いが CNT 薄膜の撥水性能の違いを生んだと考えられる。以上の結果より、CNT 超撥水薄膜の作製には泳動電着法が有効であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(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 1 件)

① A Facile Fabrication of Superhydrophobic Films by Electrophoretic Deposition of Hydrophobic Particles
H. Ogihara, J. Okagaki and T. Saji, *Chemistry Letters*, 38, 132-133 (2009). 査読有

[学会発表] (計 4 件)

① Fabrication of Superhydrophobic Films Using Electrophoretic Deposition, 荻原仁志, 岡垣淳, 佐治哲夫, *The IUMRS International Conference in Asia 2008*, 2008 年 12 月 11 日. 愛知県名古屋市.

② 超撥水性を有する色素薄膜の作製, 荻原仁志, 岡垣淳, 佐治哲夫, *2008 年度 色材研究発表会*, 2008 年 9 月 11-12 日. 名古屋市工業研究所.

③ 電気泳動法による超撥水薄膜の作製, 岡垣淳, 荻原仁志, 佐治哲夫, *表面技術協会第 118 回講演大会*, 2008 年 9 月 1-2 日. 近畿大学.

④ 泳動電着法を用いた超撥水薄膜の作成, 荻原仁志, 岡垣淳, 佐治哲夫, *電気化学会第 75 回大会*, 2008 年 3 月 29-31 日. 山梨大学.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

荻原 仁志 (OGIHARA HITOSHI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：60452009

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし