

機関番号：37102

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560303

研究課題名（和文） パルスパワーによるナノマテリアル表面改質とその応用

研究課題名（英文） Surface modification of nanomaterial using pulsed power and its application

研究代表者

今坂 公宣（IMASAKA KIMINOBU）

九州産業大学・工学部・准教授

研究者番号：40264072

研究成果の概要（和文）：

パルスパワー技術によるカーボンナノチューブ（CNT）水溶化の処理効率の向上に関する研究を行った。CNT 水溶化処理効率は、CNT 懸濁水の pH や導電率に影響され、アルカリ性水溶液中で処理することにより極めて高い分散性が得られることを明らかにした。また、CNT には水中パルスパワー放電現象の増強効果があり、水溶化効率向上に有用である。さらに複合材料への応用研究も試みた。

研究成果の概要（英文）：

Efficiency of water-solubilization of carbon nanotubes (CNT) using pulsed power technology was investigated. The efficiency depended on the pH and conductivity of the suspension. The CNTs were highly solubilized by a streamer discharge in under the basic condition of suspension and those effectively enhanced the streamer discharge phenomenon. Application of the water-solubilized CNTs to composite material was also performed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：パルスパワー工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：パルスパワー、ストリーマ放電、水溶化、カーボンナノチューブ、ラジカル

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ（CNT）は、半導体性や導電性、電子放出などの電気的性質に優れているため、電子デバイスの電気材料として極めて有力な材料である。しかし、CNT などのナノマテリアルは一般に液体中では凝集体を形成しやすいため、応用上、本来の特徴を十分に発揮できないなどの解決すべき重要な問題がある。研究代表者らはこれまで、水中パルス放電を用いたカーボンナノ粒子並びに磁性酸化鉄ナノ粒子などの電子・電気材料に関連したナノマテリ

アルの創製に関する一連の研究を行い、ナノテクノロジー分野へのパルスパワー及び放電技術応用の可能性を探索してきた。さらにパルスパワーによる水中ストリーマ放電を用いてカーボンナノマテリアルを水溶化する技術を世界で初めて開発し、上記の問題を解決するブレークスルーとなり得る可能性を示した。

これまでの研究成果より、水中ストリーマ放電で生成した酸素(O)や水素(H)などのラジカルが CNT の表面改質及び水溶化と密接に関与していることが解明されつつある。

またラジカル生成量はパルスパワー出力に依存すると考えられるため、パルスパワーの高出力化などパルスパワー発生技術を踏まえた研究が同水溶化技術の向上において重要である。

## 2. 研究の目的

従来の成果をもとに本研究では、実用化に向けた CNT 水溶化処理効率の向上をパルスパワー技術の観点より検討する。また、パルスパワーを用いて CNT 以外にも適用可能な革新的ナノマテリアル改質技術として深化させることを目的とする。さらに独自に開発した集積技術を用いた水溶化 CNT のデバイス化を行い、応用研究を実施することにより電子・電気材料としての有意性を評価する。

## 3. 研究の方法

「CNT 水溶化処理の高効率化と CNT 水溶化メカニズム解明」の研究を行うとともに、デバイス化することで CNT 表面改質の効果を検討する。主な研究テーマと方法は以下の通りである。

### (1) CNT 水溶化処理の高効率化

パルスパワーを用いた水中ストリーマ放電現象およびストリーマ放電における水の導電率と pH に着目して、CNT 懸濁液の導電率と pH が CNT 水溶化に及ぼす影響を検討する。

### (2) CNT 水溶化処理の評価

複合材料応用により有意性を評価する。

## 4. 研究成果

### (1) CNT 水溶化処理の高効率化

① CNT は懸濁液が中性(pH=7)及びアルカリ性(pH>9)のときにストリーマ放電によって水溶化した。特に、アルカリ性のときに極めてよく分散し、中性場合の約 2 倍の CNT 水溶化率の向上に成功した。一方、酸性(pH<4)のときには、ほとんど分散せずに凝集・沈殿した (図 1)。また、 $O^*$ 及び  $H^*$ ラジカルの発光スペクトル強度は水の導電率に影響され、ラジカルを効率よく生成するためには適切な導電率 (数  $100\mu S/cm$ ) の条件下でマイクロプラズマを生成することが好ましい (図 2)。

このとき、同図中に示されるように CNT 懸濁水の吸光度がラジカルの発光スペクトル強度に依存することがわかる。すなわち、ラジカルの発光スペクトル強度が大きいほど CNT の分散性が高くなることを示している。従って、マイクロプラズマによって生成されるラジカルは、CNT 水溶化に影響しており、これらのラジカルを増強することが CNT 水溶化に大きく貢献する。

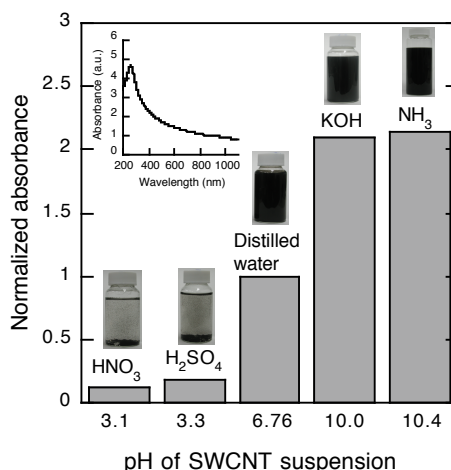


図 1 水中マイクロプラズマ処理後の CNT 懸濁水の吸光度と pH の関係

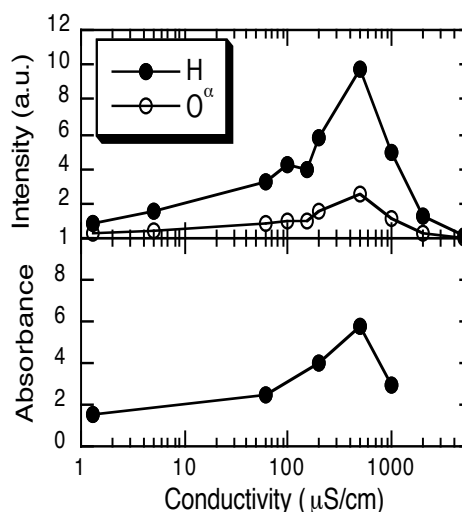


図 2 水素及び酸素ラジカル発光スペクトル強度及び吸光度の導電率依存性

②水中ストリーマ放電によって CNT 表面にカルボキシレートイオン(-COO-)が形成されることを明らかにした。さらに、CNT 水溶化のメカニズムとして、酸性の場合、-COO-のプロトン化のために CNT は凝集・沈殿するが、中性及びアルカリ性の場合にはプロトン化が抑制されるため、静電反発力によって分散することを提唱した (図 3)。

③CNT が水中に存在するとストリーマ放電現象が増強されることを明らかにした (図 4)。CNT によるストリーマ放電の増強効果として、ストリーマ放電の伸展速度が増加してストリーマ放電長が促進されることにより放電領域が増加することがわかった。特に、CNT 懸濁水中のストリーマ放電の伸展速度及び伸展長は、水中の場合よりも 2

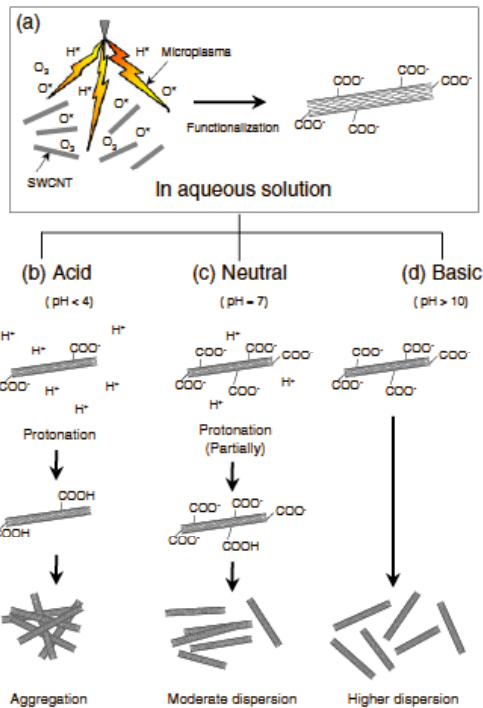


図3 水中ストリーマ放電による CNT 水溶化のメカニズム

倍程度増加する (図5)。

④ストリーマ放電領域の増加により CNT 水溶化にとって重要なラジカル生成量が増加することを明らかにした (図6)。

⑤ストリーマ放電の増強効果は、懸濁する材料のサイズが影響する。CNT よりもサイズが大きいグラファイト粉体での増強効果は、CNT の場合よりも低減する (図7)。さらに CNT によるストリーマ放電の増強効果は、CNT のサイズ及び形状が大きく影響することを電界計算により明らかにした (図8)。

(2)CNT 水溶化処理の評価

①水溶化した CNT を用いて複合フィルムの作製を行った。複合材料の樹脂として水溶性のポリビニルアルコール(PVA)を用いた。水中ストリーマ放電で処理された CNT は水溶性を示すため、PVA 中で極めてよく分散することがわかった。この複合材料を用いて CNT/PVA フィルムを作製した。その表面抵抗率は、 $10^9 \Omega / \square$ 程度であった。

②静電操作を利用した PVA 樹脂中での CNT の配向制御を試みた。電界計算に基づく理論的解析により、電界により PVA 樹脂中で CNT の動きを制御できることを示した。ま

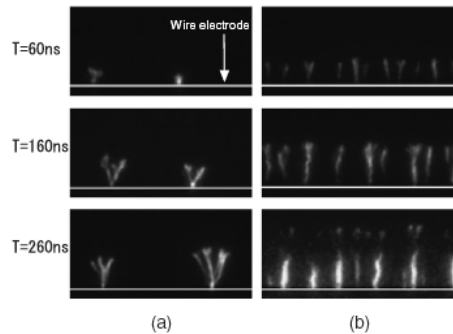
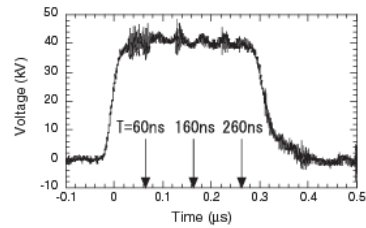


図4 CNT による水中ストリーマ放電現象の増強 (a)CNT なし、(b)CNT あり

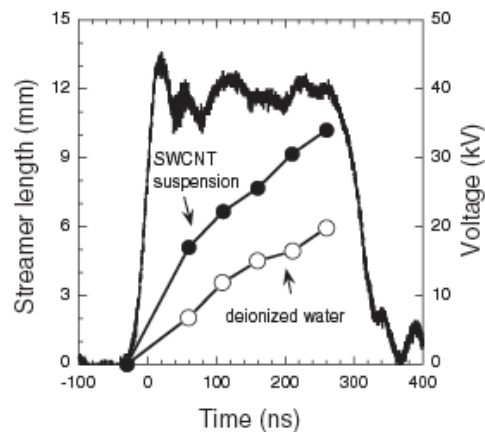


図5 水中ストリーマ放電の進展長

た、実験により PVA 樹脂中での CNT の制御が可能であることを実証した。

以上の成果は、水中ストリーマ放電を用いた CNT 水溶化の高効率化及びその応用における重要な結果である。

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3件)

① K. Imasaka, W. Sun, H. Tomita, Y. Kato, U. Khaled, J. Suehiro : Enhancement and stabilization of pulsed streamer discharge in water by adding carbon nanotubes, Jpn. J. Appl. Phys. 査読有り、Vol. 49, 086203-1-086203-7, 2010

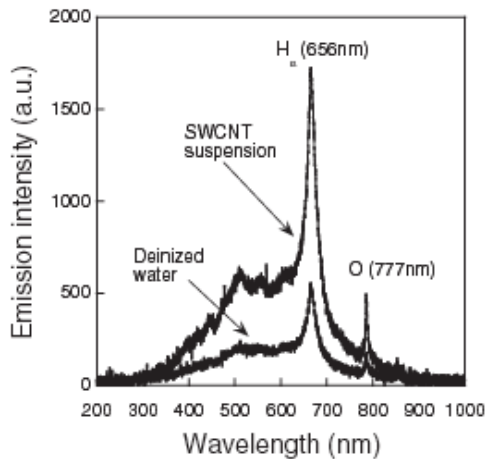


図6 水中ストリーマ放電のラジカル発光スペクトル強度

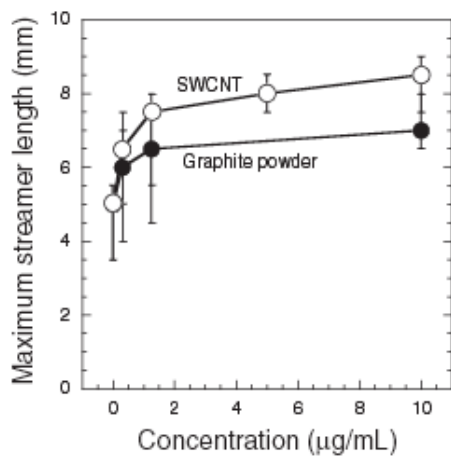


図7 ストリーマ放電進展長に対するグラファイト粉体及びCNTの増強効果

② K. Imasaka, Y. Kato, U. Khaled and J. Suehiro : Effects of pH on water-solubilization of carbon nanotube using microplasma in aqueous solution, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 48, No. 6, 065004-1 - 065004-7, 2009

③ K. Imasaka, Y. Kato and J. Suehiro : Effects of gas bubbling on water-solubilization of carbon nanotube using microplasma generated in water, Surface & Coatings Technology, Vol. 202, Issues 22-23, 5271-5274, 2008

[学会発表] (計 10 件)

① K. Imasaka : pH dependence of water-solubilization of single-walled carbon nanotubes treated by microplasma in aqueous solution, Int. Sympo. on Plasma Chemistry. 2009 年 7 月 21 日、ドイツ

② K. Imasaka : Influence of pH on Solubility of Single-walled Carbon Nanotubes Treated by Microplasma in Aqueous Solution, The 2nd IEEE

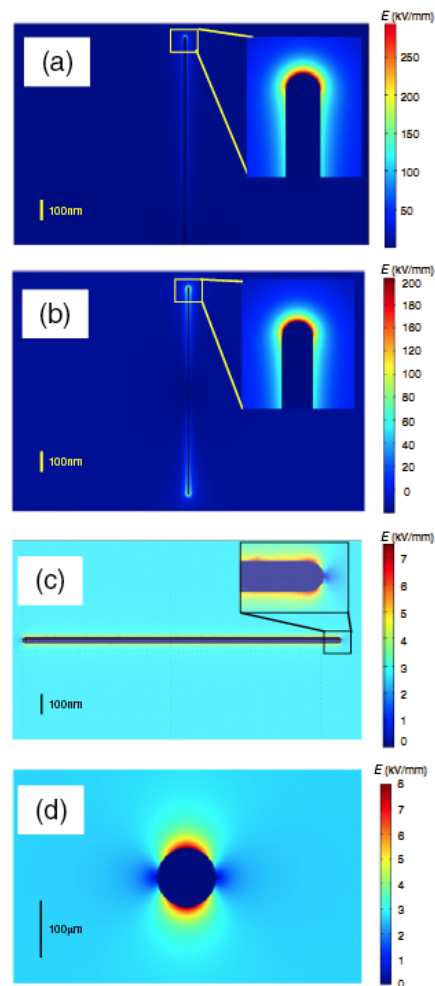


図8 CNTによる電界増強効果の理論的解析

Nanotechnology Materials and Devices conf., 2008 年 10 月 20 日、京都

③ 今坂公宣 : 水中ストリーマ放電を利用したカーボンナノチューブ水溶化の懸濁液 pH 依存性、第 61 回電気関係学会九州支部連合大会、2008 年 9 月 25 日、大分

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

今坂 公宣 (IMASAKA KIMINOBU)  
九州産業大学・工学部・准教授  
研究者番号 : 40264072

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

末廣 純也 (SUEHIRO JUNYA)  
九州大学・大学院システム情報科学研究  
院・教授  
研究者番号 : 70206382