

垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の超撥水性

Super water repellency of vertically aligned single-walled carbon nanotube films

伝正 *渡辺 誠 (東大工) 伝正 村上 陽一 (東大工)
門脇 政幸 (東大工学) エリック エイナルソン (東大工学)
伝正 丸山 茂夫 (東大工)

Makoto WATANABE, Yoichi MURAKAMI, Masayuki KADOWAKI, Erik EINARSSON, Shigeo MARUYAMA
Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

The research activities of our group have focused thus far on the growth process and optical anisotropy of vertically aligned single-walled carbon nanotube (VA-SWNT) films synthesized on quartz substrates by the alcohol catalytic CVD method. Recent results showing the super-hydrophobic nature of VA-SWNT films are reported here. Based on room temperature measurements, the contact angle was estimated to be about $145^\circ \pm 5^\circ$. This high contact angle is attributed to nanoscale features on the film surface.

Key Words : Water repellency, Contact angle, Single-walled carbon nanotubes, Vertical alignment

1. 緒言

近年、単層カーボンナノチューブ(SWNT)がナノテクノロジーの基盤材料として、或いは一次元系の物性探索の理想的な材料として、基礎・応用の両面から注目を集めている。SWNTは炭素原子が sp^2 結合したグラフェンを、円筒状に丸めた構造を有しており、その構造に起因して様々な特異な物性を有することが知られている⁽¹⁾。具体的には、SWNTの螺旋度によって半導体・金属の区別が生じ、半導体の場合にはおおよそ直径によりバンドギャップ幅が決定されることから、これらのバンドギャップ(近赤外～可視に対応)を利用した様々な光学応用が現在活発に提案・研究されている。

このような背景の下、我々のグループは以前、炭素源としてアルコールを用いることで、高純度SWNTのバルク合成が可能となることを見出した^(2,3)。これとCo/Mo混合酢酸塩溶液を用いたディップコート触媒担持法とを組み合わせることで、シリコンや合成石英などの平滑基板上へのSWNT直接生成法が開発された^(4,5)。さらに、CVD中の触媒活性を高めることにより、基板表面に垂直配向したSWNT膜(VA-SWNT膜)が成長可能であることを見出された^(6,7)。この垂直配向試料ではSWNTがほぼ一方方向に並んでいるため、様々な応用を考える上での利点に加え、SWNTの偏光依存光学特性の検証に有利であることが示されている^(8,9)。

本報では最近、このVA-SWNT膜が非常に高い撥水性を示すことを見出したので報告する。本試料での接触角 θ は、試料によって非常に広い範囲に分布(典型的には $115^\circ \leq \theta \leq 150^\circ$ 、およびそれ以上の超撥水性)することを見出した。本報ではまず観測された高い撥水性に関して述べ、さらに撥水性の原因を探索する予備的実験を行い、VA-SWNT膜が有する高撥水性の原因解明に向けて議論を行う。

2. 実験試料及び撥水性計測

具体的な試料作成方法は文献^(6,7,10)に詳しく記述されている。本方法で作成するVA-SWNT膜は、現状で500 nm～20 μ mの膜厚範囲で成長可能である。膜断面の典型的な電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)による像をFig. 1に示す。図中の各繊維は、SWNTがファンデルワールス力により束状に集合したバンドルに対応している。膜上面近傍の拡大図をFig. 1(b)に示す。これよりバンドル同士の間隔が50 nm程度であること、及び膜上面にはランダムかつ細かいバンドルが薄

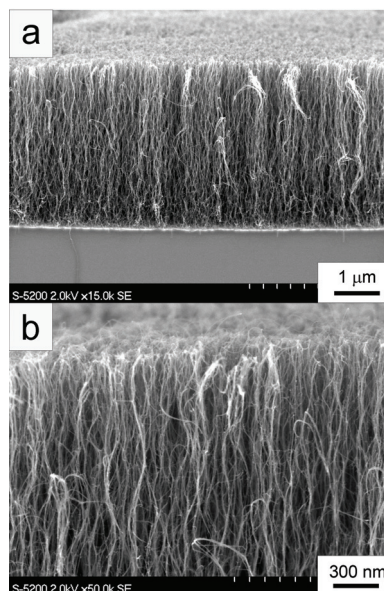


Fig. 1. Typical FE-SEM images of the VA-SWNT film grown on a fused quartz substrate. (a) Whole image of the film cross-section and (b) its magnification including the top surface.

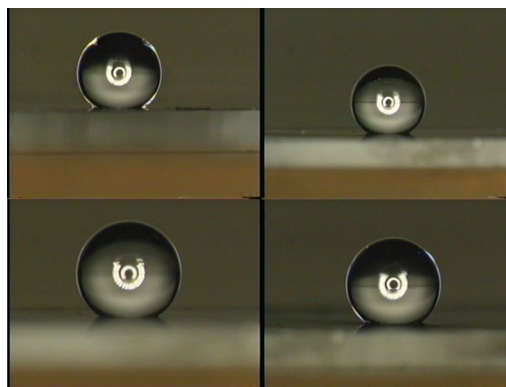


Fig. 2. Several pictures of water droplets placed on the VA-SWNT film "sample A".

い層(100~200 nm)として存在していることが判る. Fig. 1(b)から, 膜が比較的低密度であることが視認できるが, 膜の重量と厚さから見積もった膜重量密度が約 3.5×10^{-2} [g/cm³]である⁽¹¹⁾ことから, 実際にも低い膜密度を有していることが判っている. なお, 高解像度透過型電子顕微鏡(HR-TEM)による観測から, 本 VA-SWNT は直径 0.8~3.0 nm の分布 (平均直径 ~2.0 nm) を有することが判っている⁽¹⁰⁾.

Fig. 2 に, 典型的な試料 (sample A) で計測した水滴 (体積: 0.5~1.0 μ l) の拡大望遠鏡写真を数例示す. 当試料では, 30 回の接触角 θ の計測から平均 $\theta = 143^\circ$ (標準偏差 $\approx 4^\circ$) と求められた. しかしながら, 試料によって θ は大きな差異を示し, 低い試料では $\theta = 115 \sim 130^\circ$ である一方, 超撥水性を示す試料 (150 $^\circ$ 以上) においては水滴配置そのものが大変困難となる. このような超撥水性を示す試料の接触角計測は, 現状では十分な回数行えておらず, 今後我々の水滴配置方法の改良が必要である.

3. 膜上面燃焼の影響

VA-SWNT 膜が Fig. 2 に示すような高い撥水性を示すことについて幾つか原因が推測されるが, 1) およそ 50 nm 間隔で疎に存在する SWNT バンドル, に加えて, 2) 膜上面に存在する細くランダムな SWNT バンドルの層, が超撥水性に寄与している可能性が考えられる. この点を検証するため, 以下のような実験を行った.

まず用いる試料 (sample B) を我々の CVD チャンバー内部, 具体的には $\phi 26$ の石英円筒管の中央⁽¹¹⁾にセットし真空引き後, 乾燥空気を 100 sccm \cdot 200 Pa で流しながら, 管状電気炉を 10 $^\circ$ C/min の速度で昇温した. 電気炉には貫通穴が開けてあり, レーザー光(488 nm)をこの穴から, 試料基板を法線方向に貫通するように入射し, 透過光強度の増加をリアルタイムで計測することで膜燃焼量を見積もった. 我々の VA-SWNT 試料についての膜厚と吸光度の関係^(7,11)を用いることで, 測定された吸光度は膜厚に換算可能である.

Fig. 3(a)に, 電気炉温度に対する透過率 (左軸) 及び推定膜厚 (右軸) の変化を示す. なお, この条件下での酸素分子の平均自由行程はおよそ 200 μ m と見積もられ, これはバンドル同士の間隔に比べ十分大きいので, 昇温中の燃焼は主に膜上面で起こると推測される. 燃焼はほぼ 600 $^\circ$ C を境に急速に進むが, これは我々の過去の熱重量測定結果⁽³⁾とよく一致しており, このような高い燃焼温度は試料 SWNT の高い純度と欠陥の少なさを示すものと考えられる. 本実験では, 燃焼により膜厚が 8.4 \rightarrow 7.6 μ m と減少したと考えられる.

Fig. 3(b)に, sample B の燃焼前後の濡れ角分布の変化を示す. 赤点 (菱点) は平均値, エラーバーは標準偏差 σ を示している. 燃焼後では有意に撥水性が低下することが判った. この結果からは, 1) 膜上面に薄く存在するランダムな SWNT 層が撥水に寄与している, と解釈可能な一方, 2) 燃焼過程により SWNT 表面 (或いはキャップが破壊されてきた開口端) に CO や COOH 等の化学基が吸着し濡れ性の低下を引き起こした, という解釈も存在し, 以上の実験だけでは, このどちらが支配的なのか, 或いはその他のメカニズムが存在しないのか, に関して結論することは出来ない. 今後, この点を解明する為, 例えばフーリエ変換赤外分光 (FT-IR)による膜上面の化学吸着種分析等が必要と思われる.

4. まとめ

本研究では, VA-SWNT 膜が非常に高い撥水性を示すことを見出した. しかしながら, 試料によって接触角に大きな差異が観測され ($115^\circ \leq \theta \leq 150^\circ$, 或いはそれ以上), その差異を与える原因の解明は今後取り組むべき課題である. 予備的実験では, 高温・減圧下で乾燥空気を流し, 試料の上面を燃焼させた前後の接触角の変化を検証し, 接触角は若干低下す

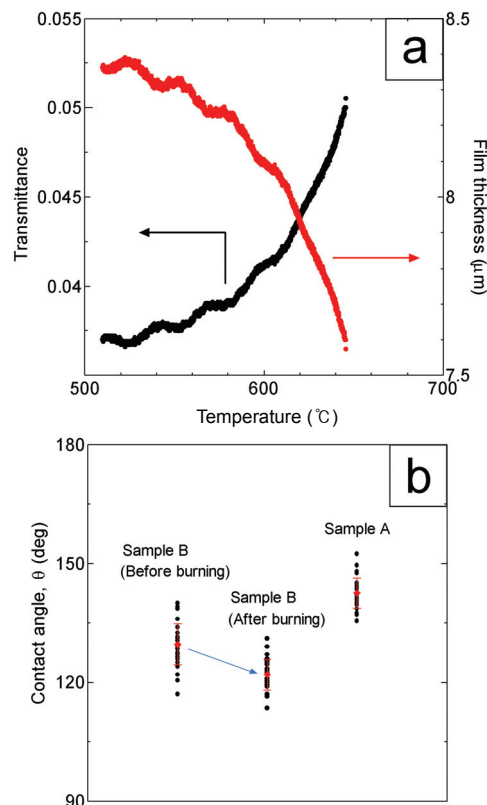


Fig. 3. (a) Measured transmittance of the incident light (left ordinate) and estimated corresponding film thickness (right ordinate) during heating from 500 to 645 $^\circ$ C.

(b) Distribution of contact angles measured for “sample B” both before and after the burning process, along with measurements for “sample A”.

るとい結果が得られた. この結果は, 本試料の高い撥水性の原因として, 膜上面に存在するランダムな SWNT バンドルの存在を一つの可能性として示唆しているが, しかし燃焼過程において SWNT 表面に何らかの化学基が吸着した可能性もあり, 現時点では膜上面のランダム SWNT 層が高撥水性の原因とは断定できない.

SWNT 膜の撥水性は, 様々な応用を考える上で重要であり, 従って濡れ性を決める要因の解明は重要である. 例えば, 最近我々のグループにおいて, 温水を用いて VA-SWNT 膜を簡便に基板から剥離する方法が見出された⁽¹²⁾が, この手法では, 用いる VA-SWNT 膜が高い撥水性を有することが必要条件となっている. さらに, 今後ナノスケールの形状が撥水性に及ぼす影響の解明を進めることは, 基礎的視点からも重要な課題であると考えられる.

参考文献

- (1) R. Saito et al., Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press, London, (1998).
- (2) S. Maruyama et. al., Chem. Phys. Lett. **360** (2002) 229.
- (3) Y. Murakami et. al., Chem. Phys. Lett. **374** (2003) 53.
- (4) Y. Murakami et. al., Chem. Phys. Lett. **377** (2003) 49.
- (5) Y. Murakami et. al., Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) 1221.
- (6) Y. Murakami et. al., Chem. Phys. Lett. **385** (2004) 298.
- (7) S. Maruyama et. al., Chem. Phys. Lett. **403** (2005) 320.
- (8) Y. Murakami et. al., Phys. Rev. B **71** (2005) 085403.
- (9) Y. Murakami et. al., Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 087402.
- (10) Y. Murakami et. al., Carbon **43** (2005) 2664.
- (11) Y. Murakami, Doctoral Thesis, The Univ. of Tokyo, (2004).
- (12) Y. Murakami and S. Maruyama, Chem. Phys. Lett., in press.