

氏 名	ZAW LIN		
授与した学位	博 士		
専攻分野の名称	工 学		
学位授与番号	博甲第 5 6 0 9 号		
学位授与の日付	平成 2 9 年 9 月 2 9 日		
学位授与の要件	自然科学研究科 産業創成工学専攻 (学位規則第 4 条第 1 項該当)		
学位論文の題目	Effective Water-Dispersed Surface Modified Carbon Nanomaterials by Ozone and Plasma Treatments (オゾンおよびプラズマ処理により表面改質したカーボンナノ材料の効果的な水分散)		
論文審査委員	教授 林 靖彦	教授 鶴田 健二	准教授 山下 善文
<b>学位論文内容の概要</b>			
<p>Carbon nanomaterials have attracted much attention due to their extraordinary properties that make them ideal candidates for various applications. Especially, carbon nanotubes (CNTs), carbon nanohorns (CNHs), and graphene have attracted enormous interest from the materials research community due to their combination of excellent electrical, optical and mechanical properties. However, there are practical issues concerning the utilization of the carbon nanomaterials due to their poor dispersibility in a variety of the matrixes and solvents including water medium. There is a crucial demand to develop an efficient and eco-friendly method to improve the dispersibility of carbon nanomaterials.</p> <p>In this thesis, surface modifications of multi-walled CNTs (MWCNTs), CNHs and multilayer graphene (MLG) for the effective dispersion in water without using any chemical reagents or surfactants were described. Innovative ozone and atmospheric pressure plasma treatments are conducted to improve the dispersion of the carbon nanomaterials. Dielectric barrier discharge system built with inverter type alpha neon M-5 transformer and quartz tube was used for the generation of ozone and helium plasma.</p> <p>Effective dispersion of several micrometers long MWCNTs in water was achieved by ozone treatment. The ozone generation setup proved to be simple and flexible. It can perform ozone treatment in liquid or gas phase for various sizes of sample containers. According to the characterization results, it was found that the oxygen-containing functional groups were introduced to the surface of MWCNTs after ozone treatment, which is responsible for the improvement in dispersion. Likewise, well-dispersed CNHs were successfully obtained by ozone treatment in water medium. The dispersion was stable even after a few months without any significant agglomeration. In contrast, though helium plasma treatment introduced hydroxyl group to the surface of CNHs, agglomeration was observed in a few minutes after treatment. In an effort to achieve well-dispersed MLG, the ozone-assisted sonication was used as a new technique in the world of graphene synthesis. It was found that, the dispersibility of MLG was greatly depended on the number of ozone treatment. The intermittent ozone treatment method, 6 times of 10 min, was achieved better dispersion than 1 h continuous ozone treatment in the same sonication time. The efforts in this thesis have achieved well-dispersed carbon nanomaterials in water through efficient and eco-friendly methods. Eliminating the use of chemical reagents or surfactants is significant of the work.</p>			

## 論文審査結果の要旨

カーボンナノチューブ (CNTs) , カーボンナノホーン (CNHs) , グラフェンなどのナノカーบอนは、バルク材料にない特異な物性 (軽量, 高強度, 高導電率など) により新規で高度の機能を発現することが期待され、低炭素社会を実現する物質として注目されている。ナノカーบอนの産業応用を阻んでいる課題として、異種材料との複合化のため、分散剤などを使うことなく水中に均一分散する技術が確立されていないことが挙げられる。本論文はこれらの課題を解決するため、誘電体バリア放電 (DBD) により発生させたオゾンや大気圧ヘリウムプラズマ、そして超音波処理を複合化して長期安定な均一分散を可能とする技術について研究を行ったものである。

大気中と水中で長尺多層CNTs (MWCNTs) にオゾン処理をする場合、水中のみでオゾン処理をする場合の両方法とも、長尺MWCNTsに酸素および水素含有基を導入することで界面活性剤など分散剤を用いることなく長期間安定して均一分散することを明らかにした。MWCNTsが長尺になればなるほど水への分散が困難であるが、透過電子顕微鏡像 (TEM) の解析から、10 $\mu$ m以上の極めて長尺のMWCNTsも水中での安定分散が可能となった。

DBDで発生させたオゾンを直接水中照射し、CNHsに構造欠陥を導入することなく酸素および水素含有基を導入することで、水中で凝集状態にある20 $\mu$ m程度の球状CNHsを分散させる手法を実現した。動的光散乱を用いたCNHsの粒子径を評価した結果、分散状態および粒子径の均一性はオゾン処理時間に影響されることを見出した。また、オゾンに代わり大気圧ヘリウムプラズマを照射した場合には、水素含有基のみが導入され、大気圧ヘリウムプラズマ照射直後に分散が起こり、その後照射時間とともに再凝集が発生し、オゾン処理とは異なる挙動であることを明らかにした。

オゾン処理と超音波処理を併用し、グラファイト微粒子からの多層グラフェンの効果的水分散を実現した。結晶構造および化学結合状態評価から、低残留酸素でかつ高品質の大面积多層グラフェンが分散していることを明らかにし、微粒子から多層グラフェンへの剥離、そして水中で安定分散するメカニズムを提案した。これまで、極めて長時間の超音波処理による多層グラフェンの水分散が報告されているが、オゾン処理を併用することで処理時間を大幅に低減できることを見出した。

以上のように、オゾン処理および大気圧ガスプラズマ処理により様々な構造のナノカーบอนを水中に安定分散することに成功し、産業化を阻む課題を解決する新しい知見を与えた。本論文の成果は査読付き学術論文誌に筆頭著者として3編発表しており、審査員全員が学位論文として十分に価値あると認め、博士 (工学) の学位を授与できると判断した。