

機関番号:10101

研究種目:基盤研究(A)

研究期間:2008 ~ 2010

課題番号:20246094

研究課題名(和文) 液中プラズマ放電による合金ナノボールの創製と機能性発現のための物性測定

研究課題名(英文) Synthesis and functional characterization of nanoballs via submerged glow-discharge plasma

研究代表者

渡辺 精一(WATANABE SEIICHI)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号:60241353

研究成果の概要(和文):

本研究は、申請代表者らが開発したグロー放電による液中プラズマ利用の新規金属ナノボールの製法を活用し、各種金属と合金材料を出発原料としたナノボール創製研究と機能物性発現の物性解析評価、および作製したナノ粒子を利用した新規機能デバイス材料の開発基礎のための材料設計を行なった。

研究成果の概要(英文):

Submerged glow-discharge plasma has been researched as a method of nanoparticles (nanoballs) synthesis method. We discovered the formation of metallic nanoballs during plasma electrolysis in 2007. The product that was obtained from the electrolyte plasma electrolysis was found to be uniformly-shaped spherical nanoballs. In this research, we investigate possible applications of the method to functional device fabrication.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	20,800,000	6,240,000	27,040,000
2009年度	12,300,000	3,690,000	15,990,000
2010年度	3,300,000	990,000	4,290,000
年度			
年度			
総計	36,400,000	10,920,000	47,320,000

研究分野:工学

科研費の分科・細目:材料工学・金属物性

キーワード:ナノボール、プラズマ放電、強非平衡系科学、ナノ粒子、液中プラズマ、グリーンナノテクノロジー

1. 研究開始当初の背景

近年、工業製品においてエネルギーの効率化やより高度な機能を追求する動きが高まっており、新しい機能性材料の開発が望まれている。その中でもナノ粒子は、融点の低下や高い触媒作用など特異物性を有すること従来から知られており、素のバルク材料の物性とは異なる性質を持つためにその可能性に注目

が集まっている。特に波及効果を期待されている用途は、環境触媒、燃料電池用高機能触媒、DDS(ドラッグデリバリーシステム)まで含めた医創薬品の環境・生命・エネルギー関係への応用である。ナノテクノロジーへの社会的要請のもと諸外国におけるナノ粒子の実用化開発の進展は目覚ましく、電子部品開発を中心として研究競争は激化している。

金属ナノ粒子の世界市場はサンプル出荷がメインであり、市場は本格的には立ち上がっていないが、量産化技術の確立が切望されている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、グロー放電による液中プラズマ利用の新規金属ナノボールの製法【Y. Toriyabe et. al” Controlled formation of metallic nano-balls during plasma electrolysis”, Applied Physics letters, 2007: 渡辺精一ら, 特願2007-034698「導体微粒子を製造する方法」】を活用し、各種金属と合金材料を出発原料としたナノボール創製研究と機能物性発現の物性解析評価、および作製したナノ粒子を利用した新規機能材料の開発基礎のための材料設計を行うことである。

3. 研究の方法

・ナノボール作製・評価チーム：

金属ナノボールを出発原料とした新規焼結合金の開発を行うため単体金属についても作製した。昨年度発見した新たなナノ表面改質化に向けたグロー放電制御のための基礎研究を行った。

・理論解析チーム：

ナノボールの物性、プラズマ制御、生成機構解明、相安定性の調査を行うために実験チームとの連携をとりながらナノボールに関する理論解析を行った。

・ナノボール物性測定チーム、電子顕微鏡その場実験チーム：

電子顕微鏡を用いてナノボールの組織観察とその場物性実験による機能物性発現評価を行った。

・ナノボール利用機能材料開発チーム：

合金および半導体を含むナノボールを出発原料とした新規材料設計を行った。また、レーザーを利用したナノボールのパターン配列と光特性の評価を行った。新規機能表面の創製を行い知財権取得、論文化を行っている。

4. 研究成果

以上を総括するに、ナノボール作製に関する基本的なノウハウの確立を終え、その後のデバイス化に着手できた。レーザーによるナノボール配列化やグロー放電による表面ドットなど当初計画した以上の成果が得られた。これらに関する、成果発表や知財権の取得についても現在かなり進んでおり、新たな学理創出としての展開が実施できている。具体的研究成果としては、論文、知財権申請のほかプレスリリースを行っている。

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9件)

- 1) K. Ohsasa, K. Matsuura, K. Kurokawa and S. Watanabe, “Numerical Simulation of Solidified Structure Formation of Al-Si alloy Casting Using Cellular Automaton Method”, Materials Science Forum Vols. **575-578**, (2008), 154-163.
- 2) G. Saito, S. Hosokai, T. Akiyama, S. Yoshida, S. Yatsu, and S. Watanabe, “Size-Controlled Ni Nanoparticles Formation by Solution Glow Discharge”, Journal of the Physical Society of Japan, **79**, (2010), 083501-1- 083501-3.
- 3) S. Watanabe, Y. Yoshida, S. Kayashima, S. Yatsu, M. Kawai, and T. Kato, “*In situ* observation of self-organizing nanodot formation under ns-pulsed laser irradiation on Si surface”, Journal of Applied Physics, **108** (2010), 103510-1-103510-5
SELECTED IN Virtual Journal of Ultrafast Science December, 2010 Volume 9, Issue 12.
- 4) Y. Yoshida, S. Watanabe, S. Yatsu, M. Kawai, and T. Kato, “Fabrication of Dot-like Nano-protrusions on Silicon Surfaces by Nanosecond Pulse Nd: YAG Laser Irradiation”, Transactions of The Japan Institute of Electronics Packaging **3**, 57-61 (2010).
- 5) C. Zhu, N. Sakaguchi, S. Hosokai, S. Watanabe and T. Akiyama
In situ transmission electron microscopy observation of the decomposition of MgH₂ nanofiber, International Journal of Hydrogen Energy, **36** (2011), 3600-3605
- 6) Y. Yoshida, N. Sakaguchi, S. Watanabe, and T. Kato, “Self-Organized Two-Dimensional *Vidro-Nanodot* Array on Laser-Irradiated Si Surface”, Applied Physics Express **4** (2011) 055202-1-3.
- 7) Yutaka Yoshida, Seiichi Watanabe, Yoshiaki Nishijima, Kosei Ueno, Hiroaki Misawa, and Takahiko Kato, “Fabrication of Au/Si nanocomposite structure using nanosecond pulsed laser irradiation”, Nanotechnology **22** (2011) 375607-1-7.
- 8) 佐々木仁, 谷津茂男, 村本太平, 渡辺精一, 高橋平七郎, 液中陰極グロー放電プラズマによる導体ナノボール、コンバーテック、第38巻、第7号、pp. 91-95 (2010)
- 9) H. Sasaki, S. Watanabe, S. Yatsu, Y. Matsuo, H. Takahashi, Fabrication and

evaluation of metal and alloy nanoballs using submerged discharge plasma, Nanotech Japan Bulletin Vol. 4, No. 2, F23-26 (2011).

〔学会発表〕(計5件)

- 1) Rafiq Mirza, S. Yoshida, S. Yatsu, S. Watanabe, Synthesis and Characterization of Photocatalytic Nanoballs via a Submerged Plasma Glow-discharge, 日本金属学会2011年 秋期講演大会、2011年11月7日
- 2) Rafiq Mirza, S. Watanabe, S. Yatsu, S. Yoshida, Synthesis and characterization of photocatalytic nanoballs via submerged plasma glow-discharge, International Symposium on Surface Science (ISSS-6), 2011年12月12日
- 3) S. Yatsu, T. Koiwa, Rafiq Mirza, T. Shibayama S. Watanabe, Femto-second Pulsed Laser Irradiation onto Nanoparticles in Liquid Symposium on Surface Science (ISSS-6), 2011年12月13日
- 4) 渡辺精一, 日本金属学会「エネルギービーム照射による半導体表面ナノドットの自己組織化配列」, 2010年3月29日 (招待講演: 基調講演)
- 5) 渡辺精一 日本金属学会 2009 年秋期講演大会「レーザー誘起表面ナノ配列化の Laser-HVEM によるその場実験と2次元パターン制御」平成21年9月16日 (招待講演: 基調講演)

〔図書〕(計1件)

佐々木 仁, 渡辺精一, 谷津茂男, 松尾保孝, 高橋平七郎, 液中プラズマ放電による金属・合金ナノボールの製造とその評価, 文部科学省ナノ・ネット事業成果事例クローズアップ *Nanotech Japan Bulletin* 「フォーカス26」企画特集、pp.134 - 141 (2012).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計6件)

- 1) 名称: 機能性ステンレスナノボール及びステンレスナノボール触媒
発明者: 渡辺精一、谷津茂男、坂口紀史、高橋正志、佐々木仁
権利者: 北海道大学, 合同会社札幌 NBT
種類: 特許
番号: 特願2009-094442
出願年月日: 平成21年4月8日
国内外の別: 国内

- 2) 名称: レーザー誘起表面ナノ配列構造の作

製方法及びそれを用いて作製したデバイス構造

発明者: 加藤隆彦 渡辺精一 谷津茂男 萱島 知 西口規彦 三澤弘明 朝倉清高
権利者: 株式会社 日立製作所, 国立大学法人 北海道大学

種類: 特許

番号: 出願番号: 特願 2009-125233/**特開 2010-269435** 米 国

P13/322156, PCT/JP2010/003491)

出願年月日: 平成21年5月25日

国内外の別: 国内・外国 (米国)

- 3) 名称: レーザー誘起表面層を有する3次元構造体及びその製造方法

発明者: 加藤隆彦 渡辺精一 吉田 裕

権利者: 日立製作所, 国立大学法人 北海道大学

種類: 特許

番号: 特願 2010-190345/ PCT/JP2011/068552

出願年月日: 平成22年8月27日

国内外の別: 国内・外国

- 4) 名称: 表面改質された導電性材料の製造方法

発明者: 名越正泰 佐藤 馨 渡辺精一 吉田壮貴

権利者: J F E スチール株式会社

種類: 特許

番号: 特願 2010-1889962

出願年月日: 平成22年8月31日

国内外の別: 国内

- 5) 名称: 表面処理金属材料の製造方法

発明者: 名越正泰 佐藤 馨 渡辺精一 吉田壮貴

権利者: J F E スチール株式会社

種類: 特許

番号: 特願 2010-262208

出願年月日: 平成22年11月15日

国内外の別: 国内

- 6) 名称: 3次元表面構造を有する炭素材料

発明者: 加藤隆彦 渡辺精一 足立 修一郎 吉田 誠人 住谷 圭二

権利者: 株式会社 日立製作所、日立化成工業(株)

種類: 特許

番号: 特願 2012-022269

出願年月日: 平成23年2月3日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ナノボール量産化成功に関する記事：
日本経済新聞 2010. 4. 9、日本経済新聞
2010. 6. 15、建設新聞 2010. 6. 23、北海道通
信 2010. 6. 24

ホームページ

http://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/ryoshi_carem/?page_id=23

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡辺 精一 (WATANABE SEIICHI)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：60241353

(2) 研究分担者

保田 英洋 (YASUDA HIDEHIRO)
大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・教授
研究者番号：60210259

庭瀬 敬右 (NIWASE KEISUKE)
兵庫教育大学・学校教育研究科・教授
研究者番号：50198545

西口 規彦 (NISIGUCHI NORIHIKO)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：40175518

大笹 憲一 (OHSASA KENICHI)
秋田大学・大学院工学資源学研究科・教授
研究者番号：90111153

三浦 誠司 (MIURA SEIJI)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：50199949

坂口 紀史 (SAKAGUCHI NORIHITO)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：70344489

谷津 茂男 (YATSU SHIGEO)
北海道大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：40111158

(3) 連携研究者

黒川 一哉 (KUROKAWA KAZUYA)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：00161779

秋山 友宏 (AKIYAMA TOMOHIRO)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：50175808