

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 8月23日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560714

研究課題名（和文） 内部酸化を利用したナノ構造体のマイクロリアクタへの展開

研究課題名（英文） Development of Microreactors with Nano Structures by Applying Internal Oxidation of Alloys

研究代表者 南口 誠 (NANKO MAKOTO)

長岡技術科学大学・工学部・准教授

研究者番号：90272666

研究成果の概要（和文）：

Ni(Al)合金の内部酸化を利用して作製したナノロッドアレイ構造体に大気CVD法によりTiO₂光触媒を付与した。そのナノロッドアレイは、同じ方法でTiO₂を付与した平坦Ni基板よりも高い光触媒能を示した。ナノロッド間の空間が流体の拡散と紫外線の受光に有利であるため、優れた光触媒能を示すものと考えられる。この技術を基に光触媒付与ナノロッドアレイを有するマイクロリアクタを試作し、その光触媒機能を確認した。

研究成果の概要（英文）：

New approach for fabricating microreactors with nano-structure on the channel wall is studied with a production technique of nano-rod array structure via internal oxidation of dilute Ni(Al) alloys. In order to optimize internal oxidation process for nano-rod array structure, a kinetic model is established by combining a traditional internal oxidation model of bulk alloys and Al profile in solid solution. Validity of the mathematical model was confirmed by comparing the model calculation and experimental results. Nano-rod array can be fabricated homogeneously on the wall of the channel by aluminizing and internally oxidizing. Size of nano-rods was ranged from 200-300 nm even at higher temperatures for internal oxidation process. Atmospheric CVD process of organometallic oxides was discussed for addition of photocatalyst on the nano-rod array structure. Photocatalytic TiO₂ can successfully deposited on the tips of nano-rods by the CVD process. Photocatalytic performance was evaluated by decolorization of methylene blue solution. Nano-rod array with photocatalytic TiO₂ has faster decolorization than Ni substrate coated with TiO₂ by the same CVD process. Space in nano-rod array is most likely effective for diffusion in the solution and absorption of UV light. Prototype microreactor was produced with nano-rod array on the channel wall. Photocatalytic reaction of the microreactor was confirmed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 ・ 材料加工・処理

キーワード：ナノプロセス

1. 研究開始当初の背景

バイオテクノロジーや電子工学への応用が期待されるナノ構造体の製造方法には主として半導体製造技術が利用されている。この方法は設備コストが高く、量産できない応用には展開が困難である。自己組織化を利用した、いわゆるボトムアップ型の製造方法でも高価な真空装置や有機金属化合物を使うものが多く、決して設備コストが低いとは言えない。

申請者は合金の内部酸化においてしばしばサブミクロンレベルの特異な形状の析出物が得られることを利用して、製造コストが低いシンプルなナノ構造体作製方法を開発した。この方法は類似する方法も全くないユニークなナノテクノロジーである。これにまでに Ni(Al)合金を利用して、 Al_2O_3 ないし $NiAl_2O_4$ からできたナノロッドアレイ、ナノプレートアレイ、ナノツリーアレイなどの開発に成功している。また、この方法では、加工しやすい純金属で成形した後に表面だけに Al を固溶させることにより、ナノ構造体を様々な形状の金属部品の表面に作製することも容易にできる。

一方、医薬品や化学薬品を利用者がその場で作ることができるマイクロリアクタの実用化が期待されている。触媒を使って反応させる場合、反応効率を高めるためには、マイクロリアクタ内の反応槽では表面積を大きくする必要がある。溝を設ける、多孔質化するなどの工夫が凝らされるが、流体透過と接触面積を考えれば、ナノ構造体がランダム配列していることが望ましいと言える。そこで、申請者が開発したナノ構造体をマイクロリアクタに利用することに行き着いた。内部酸化物の暴露は電解研磨で行うため、マイクロリアクタの回路作製と組み合わせることも容易である。

2. 研究の目的

本申請では、マイクロリアクタへの展開を考えてナノ構造体の形態制御、主としてナノツリー構造を制御するための酸化プロセスの検討、流体透過や吸着特性のために微細構造や光触媒を考慮して光学的特性を検討する。さらにマイクロリアクタを作製するために、触媒付与などを旨としたナノ構造体への表面装飾技術を検討する。その上で、マイクロリアクタの試作を行う。図3に本申請で目

指す高表面積チャネルのマイクロリアクタ製造方法の模式図を示す。本申請では、環境汚染有機物やウイルスの除去、あるいは薬品の酸化合成を行うマイクロリアクタを想定し、光触媒機能を有する TiO_2 をナノ構造体に付与して試作することを目標とする。本申請は新しいマイクロリアクタの作製法として製造コストと性能を両立させることが可能である。また、多品種少量生産にも向いている。そして、電気炉と電解研磨用電源という少ない設備投資から、中小企業でも事業展開ができるという特徴を有している。地域性や多様な消費者ニーズに対応できるオンデマンドなマイクロリアクタ作製方法として期待できる。

3. 研究の方法

本申請は、金属基板にマイクロチャンネルを設け、その内壁に内部酸化法でナノロッドアレイを形成して触媒を付与させてマイクロアレイを作製する。ここでは評価しやすさから光触媒として TiO_2 を付与させるものとし、その光触媒特性評価にメチレンブルー水溶液の脱色反応を行った。

そこで、①アルミナイズした Ni の内部酸化における速度論的解析、②Ni 基板へのマイクロチャンネル作成法の検討とそのチャンネルへのナノロッド作製、③ナノロッドアレイへの光触媒付与、④ナノロッドアレイを有するマイクロリアクタの試作を行う。

Ni 基板をアルミナイズと内部酸化によりナノロッドアレイを設ける方法を図1に示す。

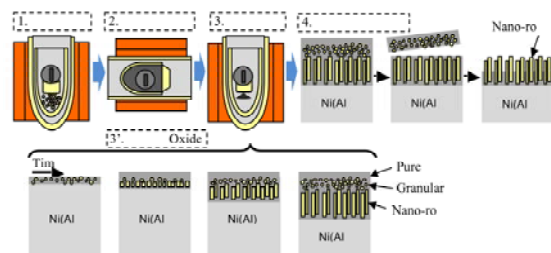


図1 アルミナイズと内部酸化の方法

図2に今回採用した光触媒付与法の模式図を示す。有機金属酸化物を用いた CVD 法である。

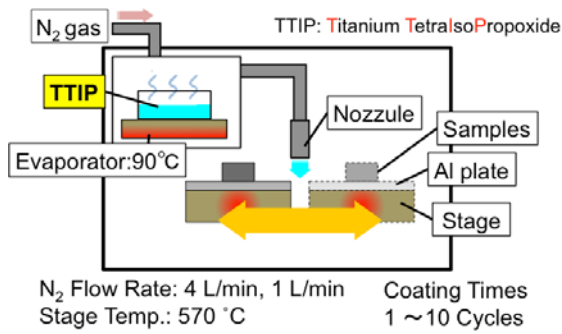


図2 有機金属酸化物大気 CVD 法の模式図

光触媒特性はメチレンブルー水溶液の脱色効果を用いて評価した。図3にその概略図を示す。分光器によりメチレンブルー水溶液の吸光率を測定し、吸光率の低下によりメチレンブルーの脱色反応を評価する。

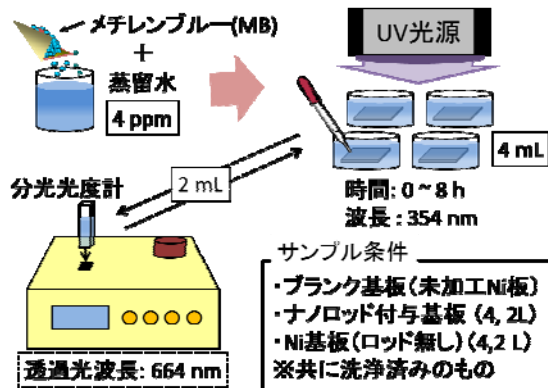


図3 光触媒特性評価の模式図

4. 研究成果

①アルミナイズした Ni の内部酸化における速度論的解析

アルミナイズした場合の Al プロファイルと内部酸化の速度論を組み合わせて速度論モデルを構築した。その速度式を以下に示す。

$$\frac{dX_{IOZ}}{dt} = \frac{1}{X_{IOZ}} \frac{D_O N_O^{(s)}}{\nu N_{Al}^{(o)} \operatorname{erfc}\left(\frac{X_{IOZ}}{2\sqrt{D_{Al}t}}\right)} \dots (1)$$

式(1)に基づいて内部酸化厚さと時間の関係をフィッティングした結果を図4に示す。内部酸化は 1000°C, Co/CoO バッファ中で行った。

図4中、実線はアルミナイズして表面 Al 濃度が 4mol%の試料の内部酸化結果、点線はバルクの Ni (5Al) 合金を示す。実線のプラトー部分 (6h 以降) はアルミナイズされた Al が全て酸化され、内部酸化層が成長しなくなったことを意味する。

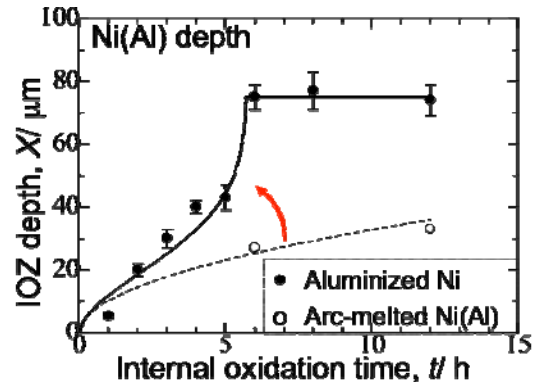


図4 内部酸化層厚さの時間依存性

式(1)がアルミナイズした Ni (Al) 合金の内部酸化層成長をよく表現できていることがわかる。式(1)でフィッティングして求めた D_{Al} をもとにバルク Ni (Al) 合金の内部酸化層成長をプロットすると、図4中の点線になった。実際の実験結果と良く一致していることがわかる。

このモデル式による内部酸化層厚さを事前に予測できるので、試行錯誤を最小限にして内部酸化条件を求めることができる。

②Ni 基板へのマイクロチャネル作成法の検討とそのチャネルへのナノロッド作製

マイクロリアクタの作製を目指し、マイクロチャネルの作製方法としてエンドミルによる機械加工と放電加工を検討した。ここでは、放電加工によりチャネルを作成したほうが表面粗さを小さくすることができた。さらに放電加工した表面性状を向上するために電解研磨を施したところ、良好なチャネルを作製できるようになった。

そのチャネルにアルミナイズ処理と内部酸化処理を行った後、電解研磨を施すことでナノロッドアレイがチャネル内壁に得られた。図5にチャネル内壁に得られたナノロッドアレイを示す。内部酸化温度は 1200°Cである。ここで a) がチャネル底面のナノロッドアレイ、b) チャネル左面、c) 全体の外観を示す。チャネルの側面、底面に限らず、ナノロッドアレイが得られていることがわかる。

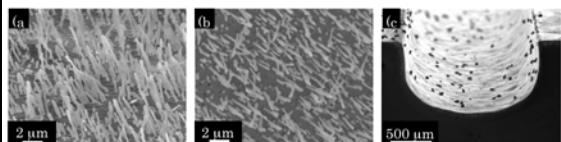


図5 チャネル内壁に設けたナノロッドアレイの電子顕微鏡写真

③ナノロッドアレイへの光触媒付与

Ni 基板に対してナノロッドアレイを設けて光触媒を付与し、その光触媒特性を評価し

た. 比較用に平坦な Ni 基板に TiO_2 を付与したのもも試験した.

図 6 は種々の条件で TiO_2 を付与させた Ni 基板上的のナノロッドアレイの電子顕微鏡像を示す.

CVD 処理のサイクル数やキャリアガス流量を増やすほど, ナノロッドアレイ上に形成する TiO_2 量は多くなる. また, TiO_2 はナノロッドに均一にコーティングされる訳ではなく, ナノロッド先端に形成し, いわば“綿棒”のような形状になることがわかった.

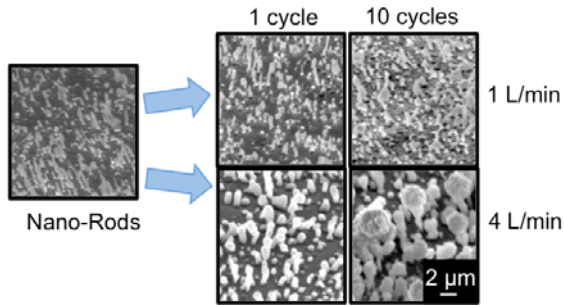


図 6 Ni 基板上的のナノロッドアレイの電子顕微鏡像

この TiO_2 を付与したナノロッドアレイの光触媒特性を図 7 に示す. 縦軸に相対吸光率, 横軸に照射時間を示す. 時間の経過に伴い, 吸光率が低下し, メチレンブルー水溶液の脱色が進行していることがわかる. ナノロッドアレイに光触媒を付与したほうが, Ni 平板に付与するよりも光触媒特性が高いことがわかる.

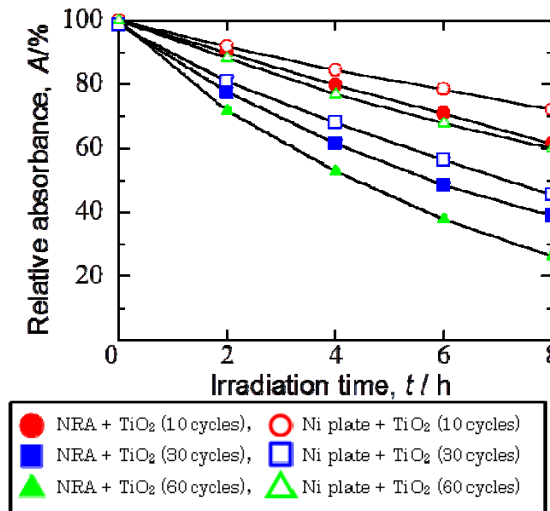


図 7 TiO_2 を付与したナノロッドアレイの光触媒特性

④ ナノロッドアレイを有するマイクロリアクタ

図 8 に示すようなマイクロリアクタを試

作した. マイクロチャンネルは幅 1mm, 深さ 1mm とし, チャンネル長は 82.5mm である. このマイクロリアクタに 20ml のメチレンブルー水溶液を循環式ポンプによりマイクロチャンネルに循環供給し, その水溶液の吸光率を測定した.

その結果, 2h 後に吸光率は 93% に低下しており, 光触媒効果を有していることが確認できた.

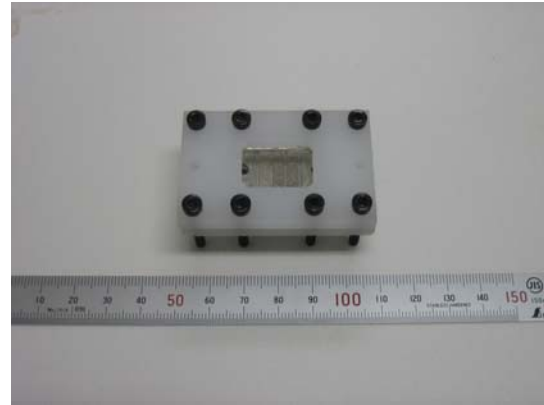


図 8 試作したマイクロリアクタ

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 4 件)

- (1) M. Nanko, D. T. M. Do and T. Ishizaki, A Fabrication Method for Vertical Oxide Nano-Rod Array by Internal Oxidation of Alloys at High-Temperatures, *Current Appl. Phys.*, 12, S184-S187 (2012).
- (2) T. Ishizaki, D. T. M. Do and M. Nanko, Fabrication of nano-rod array structure by using aluminizing and internal oxidation of Ni with microchannels, *Mater. Sci. Forum.*, 761, 131-134 (2013).
- (3) D. T. M Do and M. Nanko, FeAl_2O_4 nano-rod array structures on $\text{Fe}(\text{Al})$ solid solution fabricated by internal oxidation process, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 20, (2011).
- (4) M. Nanko and D. T. M Do, Oxide nano-rod array structure via a simple metallurgical process, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 20, (2011).

[学会発表] (計 5 件)

- (1) M. Nanko, Internal Oxidation of Alloys as Materials Processing to Fabricate Nano-Rod Arrays, *Gordon Research Conference: High Temperature Corrosion*, 2-13.07.13-26, New Hampshire, USA (予定)

- (2) M. Nanko and D. T. Do, Fabrication of Vertically Aligned Nano-Oxide Arrays via Internal Oxidation of Dilute Alloys, PRiME2012, 2012.10.07-12, Honolulu USA.
- (3) D.T.M. Do, T. Ishizaki, M. Nanko, Fabrication of Oxide Nano-Rod Arrays Structure on Ni Components, The 1st Intl. GIGAKU Conference in Nagaoka, 2012.02.04, 長岡市.
- (4) M. Nanko, Fabrication of Oxide Nano-Rod Array Structure via Internal Oxidation of Alloys, ISHOC-10 2010 年 11 月 8 日 湘南国際村.
- (5) M. Nanko, D. T. M. Do and T. Ishizaki, A Fabrication Method for Vertical Oxide Nano-Rod Array by Internal Oxidation of Alloys at High-Temperatures, HyMap2011, 2011.10.27, 韓国プサン.

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

- (1) 研究代表者 南口 誠 (NANKO MAKOTO)
長岡技術科学大学・工学部・准教授
研究者番号：90272666