

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 27 日現在

機関番号：33934

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23510117

研究課題名(和文) 金属微粒子の3次元自己配列を利用した高活性表面の創製および環境触媒への応用

研究課題名(英文) Creation of a high active surface using three-dimensional self-assembly of metallic particles and its application to environmental catalyst

研究代表者

松浦 寛 (MATSUURA, Hiroshi)

愛知工科大学・工学部・准教授

研究者番号：50561411

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,600,000円、(間接経費) 1,380,000円

研究成果の概要(和文)：研究代表者らは以下の3項目を目標に掲げ本プロジェクトに精力的に取り組んできた。(1)統計的再現性の高い金属ナノ粒子の3次元自己配列を実現する。(2)上記の3次元金属ナノ粒子群を用いた環境浄化リアクターを試作する。(3)上記のリアクターを反応部とした環境浄化システムを構築し、外部信号による金属粒子の活性化により、既存の触媒反応の効率化および新しい反応プロセスを構築する。

現時点において研究代表者らは以下の2項目を達成した。(1)マイクロガラス球を利用した金属微粒子の3次元分布の実現(2)環境浄化リアクターをはじめとする、専用の超音波発振器・誘導加熱装置・TEAレーザー等の実験機器の試作

研究成果の概要(英文)：Dealing with a group of nano- and microscale particles is one of the difficult technologies due to the influences of static electricity and the surface tension of the particles. However, the nano- and microscale array technology is an important theme since the technology has a wide variety and latent applications all over the world.

The research representatives achieved the following two items at present. (1)We achieved three dimensional distribution of metallic particle using the array of a group of micro scale glass particles. (2)We fabricated experimental machines such as environmental clean-up reactor, ultrasonic oscillator, induction heater and TEA lasers for this project.

研究分野：総合理工

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造化学

キーワード：3次元自己配列 装置開発 ナノ・マイクロ加工 表面活性 触媒 化学プロセス

## 1. 研究開始当初の背景

ナノスケールやマイクロスケールの微粒子を自在に配列する事は、静電気や表面張力の影響により技術的に非常に困難である。しかし、微粒子の配列技術は多くの分野で多岐にわたるアプリケーションがある為、国内のみならず海外の研究機関においても精力的に研究されている重要なテーマである。このテーマに関し、研究代表者らは、マイクロ流体の性質を利用し、カーボンナノチューブ(CNT)や、マイクロガラス球を配列させる事により、材料表面の活性化や機能化に取り組んできた。(図1 a および b)

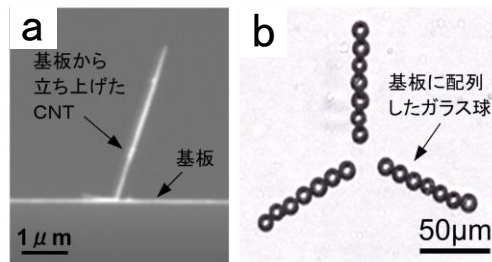


図1. (a)CNT 倒立および(b)ガラス球配列

これらの研究において、液体を利用しナノ・マイクロスケールの微粒子を操作する事は、液体のもつ表面張力や電荷開放作用により、大気中や真空中における操作に比べて大きなメリットがある事を実証してきた。しかし、ナノおよびマイクロ粒子を再現性よく配列させる事、特に3次元に自己配列させる事は、液体を利用したとしても非常に難しい技術である。

上記、高い再現性をもつナノ・マイクロスケールの微粒子配列、特に3次元配列の難しさは、現行の触媒活性における問題点と共通しており、触媒分野においても再現性よく金属微粒子を3次元配列させる技術は切望されている。もしこの技術を開発できれば、高効率の環境浄化システムが構築でき、既存の触媒反応の効率化ならびに新しい反応プロセスを開拓できる大きな可能性を秘めている。しかし、この目標は日本だけでなく世界各国で実現が困難な、自然現象に深く根付いた難しい技術の一つである。

## 2. 研究の目的

研究代表者らは上記の背景のもと、スケール効果(特に重力と比較した表面張力の影響)が顕著になるナノ・マイクロ領域において、金属ナノ粒子を3次元配列し、外部信号により粒子を活性化させ、環境浄化リアクターへ適用するという一連の難題に対し、以下に示す目的を掲げ可能な限りのアプローチを試みた。

- (1) 統計的再現性の高い、金属ナノ粒子の3次元自己配列を実現する。

- (2) 上記(1)の3次元配列した金属ナノ粒子群を用いた環境浄化リアクターを試作する。
- (3) 上記(2)のリアクターを反応部とした環境浄化システムを構築し、外部信号による金属微粒子の活性化により、既存の触媒反応の効率化および新しい反応プロセスを構築する。

## 3. 研究の方法

研究代表者らは、前記“2. 研究の目的”に掲げた3項目の実現に向け、以下の4プロセスに重点を置き研究を進めた。特に、研究全体を通して、できる限り専用装置を製作し新しいアプローチを試みた。

- (1) 金属ナノ粒子の作製および粒子作製に必要な装置開発
- (2) 金属ナノ粒子の3次元配列および配列に必要な装置開発
- (3) 環境浄化リアクターの試作および反応誘起用機器の開発
- (4) 環境浄化システムの構築およびガス分析の実施

研究全体の流れは、金属ナノ粒子を作製し基板上へ3次元配列させ、基板を環境浄化リアクター内において外部信号により活性化させ、活性状態を環境浄化システムによるガス分析により、定性的および定量的に計測する方向で進めた。

## 4. 研究成果

本プロジェクトで取り組んだ、“ナノ・マイクロ粒子の3次元自己配列”は、技術的に非常に難しい反面、多岐にわたるアプリケーションがある為、研究代表者らは、プロジェクト終了後も継続してこのテーマに取り組む予定である。この為、本プロジェクト期間中は、重要な基礎技術の構築および専用装置の試作に多くの時間を費やした。以下に現時点における研究成果の概要を記す(現在処理中の論文および継続中の実験等の関係から、詳細を割愛し概要を記載する)。

現時点における、本プロジェクトに関する研究成果の概略は以下の通りである。

- マイクロガラス球を利用し、金属微粒子を3次元配列させる事に成功した。
- 環境浄化リアクターを試作し、3次元配列した金属微粒子を外部信号により活性化が可能な状態に到達した。
- 環境浄化システムを構築し、上記リアクターにおける反応を分析できる状態まで到達した。
- 環境浄化リアクターに加え、超音波発振器・誘導加熱装置・TEA レーザー・高速スピンコーターなど、本プロジェクトを遂行する為に必要な装置の試作を行

った。

以下に、本プロジェクトで実施した研究内容および成果の概要を分類して記載する。

### (1) 金属ナノ粒子の作製に関する研究内容および成果

本プロジェクトは研究期間が限られている為、当初は市販の金属ナノ粒子を利用する予定であったが、粒子特性は触媒の活性化において重要な鍵を握る為、以下に示す各種装置製作と平行して微粒子製作にも取り組んだ。

#### ① 微粒子製作用に試作した装置

- (a) 金属ナノ粒子の粒径を揃えるため、あるいは溶液中の金属ナノ粒子を遠心分離する為の動力源として図2に示す高速スピナーを製作した。現在、14000回転での運転が可能であり、必要に応じてPWM制御により回転数を制御すると共に、以下に示す誘導加熱装置と併用し、回転中にも温度調整が可能な構造とした。

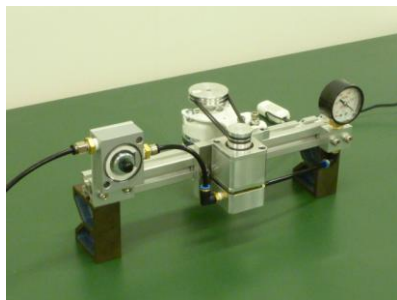


図2. 高速スピナー

- (b) 金属微粒子の析出過程を制御し、容器内における微粒子の分布をコントロールする為、専用の超音波発振器を製作した。この発振器は、出力 300W / 周波数 100MHz まで可変とし、現在 500 W へ変更中である。
- (c) 上記(b)と同様、金属微粒子の析出過程を制御し、容器内における微粒子の状態をコントロールする為に必要な熱源として、専用の誘導加熱装置を製作した。本装置は現在 500℃まで昇温可能であり、年内に 800℃まで、そして近い将来、局部的に 3000℃程度までの昇温を目標に改良を加えている。
- (d) 溶液中において、光の透過率を利用し、金属ナノ粒子が析出し始めるタイミングを検出する為、あるいは溶液中の金属ナノ粒子の粒径を計測する為に図3に示す TEA レーザーを試作した。この試作機により予定した計測が可能かどうかは現時点で不明であるが、紫外線領域のレーザーは様々な分析へ役立つ事から、今後の展開を想定して試作を行った。

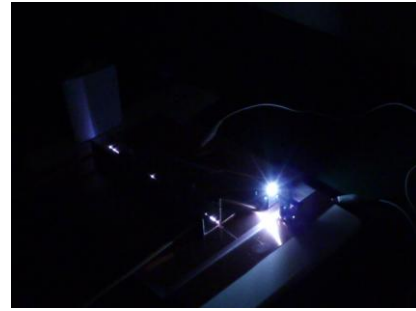


図3. TEA レーザー

### (2) 金属ナノ粒子の3次元配列に関する研究内容および成果

本プロジェクトにおいて、当初は金属ナノ粒子を直接基板上へ3次元配列させる予定であったが、様々な困難の為、このアプローチは現在保留中である。

今回は代替策として、図4に示す様に、金属ナノ粒子をマイクロガラス球上へ分布させ、このガラス球(群)を電磁相互作用により3次元配列する事により、間接的に金属ナノ粒子を3次元的に分布させた。このアプローチにおいて、ガラス球の量を制御する事により、一定の統計的再現性のもとで、金属微粒子を3次元配列させる事に成功した。しかし、この方法では広い領域に対し、同時に金属微粒子を3次元配列させる事は困難であるという欠点がある。

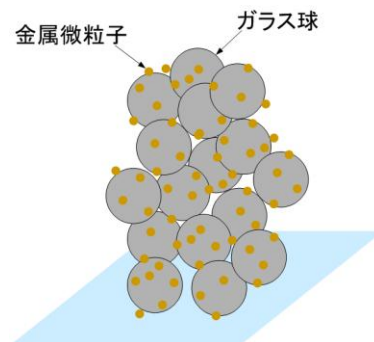


図4. 3次元微粒子配列

#### ① 微粒子の3次元配列用に試作した装置

- (a) 溶液中に分布した金属微粒子付きのマイクロガラス球を、電磁相互作用により3次元配列させる為、専用の高圧低電流電源を製作した。この電源は、現在 5kV の電圧まで可変とし、部品の交換により直流・交流・パルス波形への変更が可能な仕様とした。
- (b) 溶液中における金属微粒子の分布状態を制御する為、専用の超音波発振器を製作した。この発振器は、微粒子製作用に試作した装置を併用するが、振動が適切

にマイクロガラス球に作用するよう発振周波数は kHz オーダーの可変式とした。

- (c) 金属微粒子を分布させたガラス球（群）を3次元配列させた状態で溶着する為、誘導加熱装置を製作した。本装置は微粒子作製用に試作したものを基に、誘導コイルの形状およびコンデンサー容量等を変更し500℃まで昇温可能な専用機とした。

### (3) 環境浄化リアクターの試作に関する研究内容および成果

本プロジェクトで提案する環境浄化リアクターは、3次元配列した金属ナノ粒子を外部からの信号により活性化させ、既存の触媒反応の活性化、ならびに新しい反応プロセスの開拓を目指す最も重要な機器である。本リアクターの特徴を以下に示す。

- 環境浄化リアクターは、本プロジェクトで製作した、マイクロガラス球を利用し3次元配列させた金属微粒子を内包する構成とした。
- リアクター内の金属微粒子を活性化させるため、外部信号を導入できる構造とした。
- 図5に示す様に、プラズマ発生装置としても使用可能とし、対向する両電極の形状・構造・距離等を自由に変えられる構成とした。現時点では、電極間には3kV程度の電場の縦成分（静電場）を印加する事に加え、電場の横成分（電磁波）を照射できる構造とした。

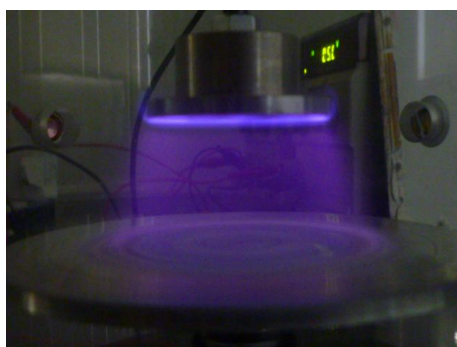


図5. 環境浄化リアクター

- リアクター側壁に12個の接続コネクタを設け、真空環境を実現するだけでなく、複数のガスを同時に導入できる構造とした。

本リアクターを試作する際考慮した事は、金属ナノ粒子を担持したマイクロガラス球の3次元配列を、このリアクター内でも実現可能な構造にした事である。この方式により、マイクロガラス球を3次元配列する際に使用した溶液をプラズマ処理する事で、クリー

ンな状態の金属ナノ粒子の3次元分布が、リアクター内で一連のプロセスとして実現可能になった。

現在、この環境浄化リアクターを用いて、外部信号によりリアクター内の3次元微細構造を活性化させ、複数のガスによる反応を計測すると共に改良を進めている状況である。

#### ① 環境浄化リアクターの試作

- (a) リアクター内において金属ナノ粒子を担持したマイクロガラス球の3次元配列を実現する為、超音波発振器を取り付け可能とした。この発振器は、振動が適切にマイクロガラス球へ作用するよう発振周波数は kHz オーダーの可変式とした。
- (b) リアクター内の温度制御を可能にする為、誘導加熱装置を取り付け可能とした。加熱装置は現在500℃まで昇温可能であり、今後必要に応じて改良を加える予定である。
- (c) 外部信号とリアクター内に3次元分布させた金属微粒子との電磁共鳴を誘起する為、専用のRF発振器を取り付け可能とした。現在、この発振器は周波数800MHz、出力1kWを目標に改良中である。

#### (4) 環境浄化システムの構築に関する研究内容および成果

本プロジェクトで提案する環境浄化システムは、上記(3)で製作したリアクターを中心機器とし、外部信号により誘起された反応生成物の分析を行う一連のシステムである。本リアクターの特徴を以下に示す。

#### ① 装置製作

- (a) 環境浄化システムの排気口には、ガスクロマトグラフィーやFTIRを接続可能とし、リアクターの活性化により生じる各種反応生成ガスを分析可能な構成とした。
- (b) 現時点では完了していないが、リアクター内の反応生成物をリアルタイムで検出する為、レーザーの適用を考えている。本プロジェクトでは、安い費用で製作が可能なTEAレーザーを試作した。安定して紫外線レーザーの発振が可能となれば、多くの有機物やタンパク質などのバイオ分子の分析も可能になるはずである。
- (c) 本プロジェクトの継続を想定し、今後の利用が予想される元素分析装置ならびにICP装置の試作にも取り組んでいる。ICPに関しては年内にプラズマを点灯予定であり、その後センサーを装着し、金属ナノ粒子や反応生成物の組成分析へ適用する予定である。

## (5) 研究成果の総括

本プロジェクトの直接的な成果は以下の3つである。

- ① ガラス球を利用する事により、一定の統計的再現性のもとで、金属微粒子を3次元配列させる事が可能になった。
- ② 環境浄化リアクターをはじめとする、超音波発振器・誘導加熱装置・TEA レーザーなどの実験機器を製作した。
- ③ 環境浄化リアクターを用いて、外部信号によりリアクター内の3次元微細構造を活性化させ、ガス反応を計測できる状態まで到達した。

上記①は、金属ナノ粒子だけで3次元配列を実現する事が非常に難しかった為の代替策である。上記②の製作機器は、本プロジェクトの終了如何に関わらず、今後も継続してこのテーマに取り組むという意思を注ぎ込んだ結晶である。

一方、上記③は本プロジェクトの最終ゴールであったが、研究期間内で完結には至らず、現在も継続中である。

本来ならば、上記③の成果に加え論文発表や学会発表としての成果が十分あれば、見栄えは良い事は十分承知していた。しかし、国民の血税を使わせていただく以上、研究期間中には、目先の論文に多くの時間やエネルギーを費やすよりも、将来を見据えた各種実験機の試作に精力的に取り組む方が価値は高いと判断した。今後は、本プロジェクトに関する論文発表や学会発表をしっかりと済ませた上で、次の公募へ応募する予定である。

また、上記に加え本プロジェクトを遂行する機会をいただく間に、“次なる課題が見つかった事”も、表に出る研究成果に劣らない、将来につながる貴重な成果としてここに報告させていただく。

## 5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 2 件)

- ① 松浦 寛  
谷川 民生  
橋本 秀紀  
電磁ミニスカス現象を利用したマイクロガラス球の3次元配列  
第73回応用物理学会学術講演会 C11-4,  
Sep. 11, 2012.  
2012年(平成24年)秋季  
愛媛大学

- ② 松浦 寛  
谷川 民生  
橋本 秀紀  
周期的不均一電場における液面運動の解析と適用  
第72回応用物理学会学術講演会  
31a-S-12, Aug. 31, 2011.  
2011年(平成23年)秋季  
山形大学

## 6. 研究組織

- (1) 研究代表者  
松浦 寛 (MATSUURA, Hiroshi)  
愛知工科大学・工学部・機械システム工学科  
准教授  
研究者番号：50561411
- (2) 研究分担者  
渡部 吉規 (WATANABE, Yoshinori)  
愛知工科大学・工学部・機械システム工学科  
講師  
研究者番号：00387903
- (3) 連携研究者  
谷川 民生 (TANIKAWA, Tamio)  
産業技術総合研究所 知能システム研究部門  
主任研究員  
研究者番号：30357470