

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月12日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656472

研究課題名（和文）液中グロー放電法による世界最小ステンレス合金ナノボールの創製

研究課題名（英文）Generation of the smallest stainless nanoballs by submerged glow discharge method

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）：

ステンレス合金のナノボール（ナノメートルサイズの球状粒子）に関して、申請者らが開発した液中グロー放電法を利用して極小化ナノボールを作製するための基礎技術を確認し、最小のステンレス合金ナノボールを得た。また、このステンレス合金ナノボールがデバイス化への応用面の期待ができる光触媒効果を有することを見出した。

研究成果の概要（英文）：

With respect to nanoballs (spherical particles of nanometer size) of stainless steel alloy, the basic technology for making nanoballs by using the liquid glow discharge method, which had been developed by applicants, was upgraded. In particular, we enabled to handle the particle size distribution of nanoballs, by changing applied voltage, magnetic field strength and electrolytic solution. Thus, it became possible to obtain a stainless steel alloy nanoball with the world's smallest diameter of 2 ~ 3nm. Furthermore, we found this stainless steel alloy nanoball has a photocatalytic effect expected for practical applications to a wide variety of devices.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|-------|-----------|---------|-----------|
| 交付決定額 | 2,900,000 | 870,000 | 3,770,000 |

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料工学、金属生産工学

キーワード：金属ナノボール、表面・界面物性、液中放電

1. 研究開始当初の背景

(1) 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10nm以下のシングルナノ粒子は、融点の低下や高い触媒作用など素のバルク材料の物性とは異なる特異物性を有すること従来から知られてきた。また、単体金属から成るナノ粒子が一般的な状況で、シングルナノの粒径を有し製造後の性状安定性に優れた合金の球状ナノ粒子を安定的に製造、分級回収する技術を確認することが求められていた。

(2) 本研究では、申請代表者らがすでに独自開発を行った液中プラズマ放電の手法（「導体微粒子を製造する方法」、出願人北海道大学特願2007-034698、PCT Int. Appl. (2008) (WO 2008099618 A1 20080821)）を基礎に極微小で高品質なステンレス合金ナノボールを量産するための基礎技術開発を行なった。

2. 研究の目的

ステンレス合金のナノボール（ナノメートルサイズの球状粒子）を申請者らが開発した液中グロー放電法を利用して極めて小さな

ナノボール作製するための基礎技術を確立すると共に、ナノボールを効率よく作り出すメカニズムを解明し、ナノボール合金設計・機能評価を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 各種ステンレス鋼（316, 316L, 304）を陰極材に用い、液中放電条件を変えつつ、ステンレス合金ナノボールを作製し、得られたナノボールのサイズ等の評価を行った。

①従来の制御パラメタ（印加電圧、電解質種、電解質濃度）に磁場を加えた条件範囲でのステンレス合金ナノボール作製

各種ステンレス鋼材料を出発原料として準備し、陰極となる棒状試料（0.5-3mm 径）に加工したのち、K₂CO₃ を添加した水溶液中でグロー放電を行いナノボールの作製を行った。現在のプロトタイプ作製装置を改良して電磁コイル装置を導入してグロー放電のプラズマ制御をおこない、より緻密で均質なプラズマ生成によりナノボールサイズ分布をコントロールする技術を開発した。図1にステンレス合金ナノボール作製に用いた実験セルの模式図を示す。実験では印加する電圧および磁場の大きさを変えながら、最適条件を調査した。

②作製ステンレス合金ナノボールの評価

電子顕微鏡（TEM、SEM）による観察と共に液中粒子分散測定、電顕画像からの画像処理技法によるサイズ分布度測定を行い、粒径と存在頻度を調べた。電顕観察では、先ずFE-SEMによる表面形状評価、同時にEDS装置による元素組成濃度分析評価を行い、10nm以下のナノボールに関しては更に高分解能透過型電子顕微鏡（FEG-TEM）により原子レベルでの組織、組成評価を実施した。また、液中粒子分散測定を行い、粒度分布の評価を行った。

4. 研究成果

(1) 磁場印加によるステンレスナノボール作製

各種ステンレス鋼材料を出発原料とし、棒状試料加工・表面研磨して陰極材としたのち、炭酸カリウムを電解質とする水溶液中でグロー放電を行いナノボールの作製を行った。これまでの研究で把握済みであった、印加電圧および電解質濃度と作製されるナノ粒子の粒径との関係の知見に基づくと共に、新たに磁場印加環境の付与を試み、極微小で結晶性の高いステンレスナノボールの作製を目指した。

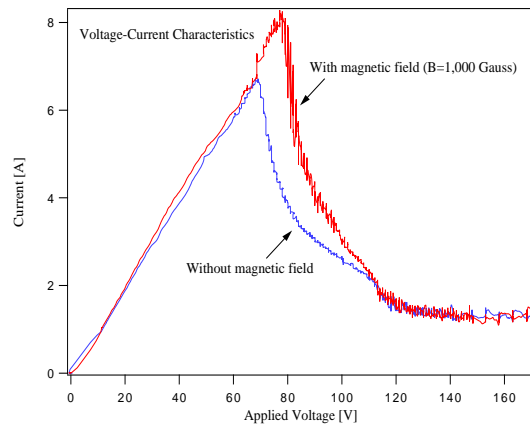


図1 印加磁場の有(赤)無(青)による電圧-電流特性の変化

図1は液中陰極グロー放電の電圧-電流変化に及ぼす磁場効果を調べたグラフであり、電圧増加につれて電流が減少し、ガス化が促進され電離が起こり陰極近傍にグロープラズマが形成される過程では、磁場無しと磁場有りの場合を較べて、同じ電圧であっても後者の方がより多い電流が流れ得ることを示している。グロープラズマ形成後のナノボール作製相では電圧が高いほど平均粒径の小さいナノボールが得られることは既知であったが、ネットの電流が小さくなりナノボール収量の低下を招くことが考えられた。図3の結果はこの対策として磁場印加が有効なことを示唆している。

以上の基礎実験結果を基に、極小ステンレス合金のナノボール作製に関して、印加する電圧と磁場および電解溶液を変えることにより、作られるナノボールの粒径分布を制御することを可能にした。これにより粒径2~3nmの世界最小のステンレス合金ナノボールを得ることができた。

(2) 図2は得られた粒径3nmのステンレスナノボールの透過型超高压電子顕微鏡像である。ほぼ真球に近いナノ粒子が捉えられており、像中の一連の等間隔斜線列はナノ粒子内部の結晶性に由来するものと考えられる。図3は同粒子の電子線回折像であり、ハローパターンと共に回折点が現れており、これも極微小ナノ粒子内部の結晶性を示すものとみなし得る。

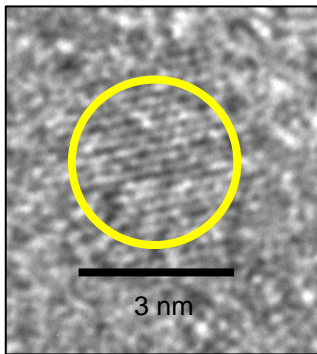


図2 作製された粒径 3nm のステンレスナノボール

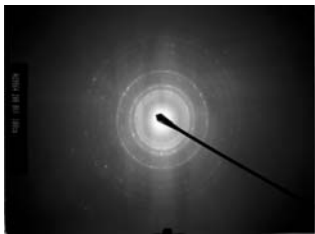


図3 粒径 3nm ステンレスナノボールの電子線回折像

極小ステンレスナノボールの作製と同時に見出された同ナノボールの高い表面活性を示唆するTEM観察結果が得られている。作製後数時間経過後の鉄ナノボールは、表面に酸化物と看做される層が形成されているのが明らかに認められたのに対し、同条件で撮像したステンレスナノボールには酸化物と看做される層は確認できなかった。ステンレスナノボールは、母材のもつ耐酸化性の性質を受け継ぐ一方で、独自のナノスケール効果を発現させている可能性がある。鉄とステンレス、両ナノボールにおける表面形態の違いの確認は、本研究における光触媒効果の新発見に導く成果となった。

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) S. Yatsu, H. Takahashi, H. Sasaki, N. Sakaguchi, K. Ohkubo, T. Muramoto, S. Watanabe: Fabrication of nanoparticles by electric discharge plasma in liquid, Archives of Metallurgy and Materials -Engineering, Industry, Transportation-Versita, 査読有, to be published (2013)

(2) N. Sakaguchi, Y. Ohguchi, T. Shibayama, S. Watanabe, H. Kinoshita: Surface

cracking on $\Sigma 3$, $\Sigma 9$ CSL and random grain boundaries in helium implanted 316L austenitic stainless steel, Journal of Nuclear Materials, 査読有, 432(1-3), 2012, pp. 23-27

(3) Xuan Meng, Tamaki Shibayama, Ruixuan Yu, Shinya Takayanagi and Seiichi Watanabe, Microstructure analysis of ion beam-induced surface nanostructuring of thin Au film deposited on SiO₂ glass, Journal of Materials Science, 査読有, 2012, DOI: 10.1007/s10853-012-6816-1

(4) 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, 査読無, Vol. 4, No. 4(2011)26

〔学会発表〕(計4件)

① 榎田崇文, 谷津茂男, 富岡 智, 柴山環樹, 渡辺精一: 液中プラズマ放電様の時空間ノイズ解析: 第30回日本原子力学会北海道支部研究発表会, 札幌市, 北海道大学, 2012年12月25日

② 榎田崇文, 谷津茂男, 富岡 智, 渡辺精一: 高時間分解能解析による液中プラズマ放電のメカニズム解明, プラズマ・核融合学会第29回年会 27D07P, 福岡県春日市クローバープラザ, 2012年11月27日-30日

③ Shigeo Yatsu, Dikdik Dwiparandi, Arif Iskandar Bin Abd Azis, Muhammad Rafiq Mirza bin Julaihi, Takafumi Kushida, Tamaki Shibayama, Seiichi Watanabe: Magnetic-field effect on submerged cathode glow-discharge for nano-particle production, 11th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology and 25th Symposium on Plasma Science for Materials: 25th APCPST and 11th SPSM, Kyoto University ROHM Plaza, Kyoto Japan, October 2-5 2012

④ Muhammad Rafiq Mirza bin Julaihi, Shigeo Yatsu and Seiichi Watanabe: Synthesis of metallic nanoballs and characterization of their photocatalytic ability, 11th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology and 25th Symposium on Plasma Science for Materials: 25th APCPST and 11th SPSM, Kyoto University ROHM Plaza, Kyoto Japan, October 2-5 2012

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

○取得状況（計0件）

〔その他〕

ホームページ等

http://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/ryoshi_carem/

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

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