

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560278

研究課題名(和文)超音波照射による気泡振動を利用したナノ駆動体に関する研究

研究課題名(英文)The nano driver using the bubbles vibration by ultrasonic irradiation

研究代表者

砥綿 篤哉(TOWATA, Atsuya)

独立行政法人産業技術総合研究所・先進製造プロセス研究部門・主任研究員

研究者番号：80357590

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,600,000円、(間接経費) 480,000円

研究成果の概要(和文)：超音波を使用した粒子合成を行い、原料粒子の表面でキャビテーション作用を生じ、その溶解を助長して合成粒子の生成速度を速めることや、合成粒子が微細化することを確認した。粒子表面にコポリマーを被覆するなど溶液条件を制御することにより、粒子形状が平板状の粒子やロッド状の粒子を合成することができることがわかった。また、合成したロッド状の粒子を用いて、溶液中で超音波を照射することにより、粒子が不規則な動きを示すことを確認した。

研究成果の概要(英文)：In the case of the sonochemical assisted synthesis of the metal particles, producing a cavitation on the surface of materials particles, promoting the dissolution, and increasing the generation speed of synthetic particles, the size of the particles became small. By controlling a solution condition, such as copolymer on the particle surface, the plate-like and rod-like particles were able to be synthesized. Moreover, the rod-like particles showed the irregular motion under ultrasonic irradiation.

研究分野：機械工学

科研費の分科・細目：機械力学・制御

キーワード：超音波 液相粒子合成 粒子形状 粒子駆動

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 超音波を溶液に照射することによるキャビテーション現象から生じるソノケミカル反応と呼ばれる特異な反応場や巨大な揺動効果により、これまでに超音波エマルジョンを利用した多孔体及び機能性ナノ粒子の合成法を確立し、超音波照射により粒径分布の狭域化した銀粒子の合成を実証した(特願 2006-290971, A. Towata, Ultrasonics Sonochemistry, 14 (2007) 705)。

ナノマシンやナノ工場に用いるナノモーターは様々な分野において応用が考えられており、将来の生活を変える可能性がある。ナノ、マイクロ領域での機械的運動やその動力は通常の機械のような燃焼、バッテリーによる駆動が難しいため、生物の活動を模倣した化学エネルギー交換を利用したり、外場によって外から駆動することが行われている。しかし、駆動媒体が小さい分、その移動距離や移動速度が小さい点が今後の課題である。一方、微小気泡と超音波を結びつけた生体への応用は超音波診断が医療現場に広く進展していることもあり、なじみやすい環境となっている。当グループでも超音波照射で形成される気泡の観察(Y. Iida, et al, "Bubble motions confined in a microspace observed with stroboscopic technique", Ultrasonics Sonochemistry, 14 (2007) 621)等を行った。

## 2. 研究の目的

気泡の挙動に関して、キャビテーション気泡が、圧壊するときには、気泡中心に向かう液体の流れは、気泡の収縮の限界に達すると行き場を失い突然停止し、その反動として気泡の周囲に向かって衝撃波が発生する。また、気泡のそばに壁が存在する場合には、マイクロジェットが壁に向かって発生する。(W. Lauterborn et al., "Cavitation bubble dynamics studied by high speed photography and holography: part one.", Ultrasonics, 23, 6, (1985) 260) 壁面近傍のキャビテーション気泡崩壊時には微小噴流が壁に向かって発生すると言われている。(藤川ら、日本機械学会論文集(B編), 50巻, 450号(1984) 293.) 加えて、振動する気泡の周りにはマイクロストリーミングと呼ばれる流れが発生する。この現象は圧壊を必要としないので、比較的弱い超音波においても発生し、超音波のエネルギーが気泡により集中されて周りの液体を活発に動かす。本提案では、超音波を利用した微粒子合成プロセスを深掘りすると共に、液相合成した駆動体から気泡を発生させ、超音波気泡特有の流れを駆動体近傍で起こせば、駆動媒体の推進力として活用できると考えた。気泡に対して超音波振動を加えることにより、収縮圧壊によるマイクロジェット又はマイクロストリーミングなどの流れをつくり、これを利用して駆動体を動かそうというのである。

## 3. 研究の方法

当初は粒子合成の比重が少なかったが、超音波を用いた合成に特徴が多く見られたため、それらの検証に多くを費やした。そのため、駆動する媒体の合成に関して超音波を利用した方法を主にを行い、その優位性を検証した。さらに製造した駆動媒体を用いて、超音波照射下でその駆動媒体を観察した。

## 4. 研究成果

まず、駆動体粒子として考えられる銅粒子の合成をポリオール法によって行った結果に関して示す。ポリオール法はポリオール(多価アルコール)の還元力により、金属イオンを還元し、ナノサイズの金属粒子を析出させる方法である。この実験ではポリオールとしてエチレングリコールおよびトリエタノールアミン、さらに還元剤・分散剤としてラフィノースを添加した。これらを加熱し、銅粒子を合成した。銅粒子の新規な形態制御プロセス開発を目指して、反応中に超音波プロセスを行い、粒子特性を評価した。その結果、電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)より粒子径はほぼ同じに見えるが、X線回折より(どちらも銅金属)結晶子径を比較すると、超音波無照射の場合には、結晶子径が61nmに対し、超音波照射の場合には25nmであった。また、透過電子顕微鏡(TEM)観察よりどちらも表面は数nmの細かい粒子で構成されていたが、主体となる粒子は超音波無照射の場合には一つの粒子に見えるのに対し(図1)超音波照射の場合には(図2)明らかに一つの粒子の中に粒界が観察された。また、超音波照射の場合には電子線回折は、結晶を示していた。これらのことから、反応中に超音波照射を行うことにより、結晶サイズに影響を及ぼし、微細なものができたことがわかった。

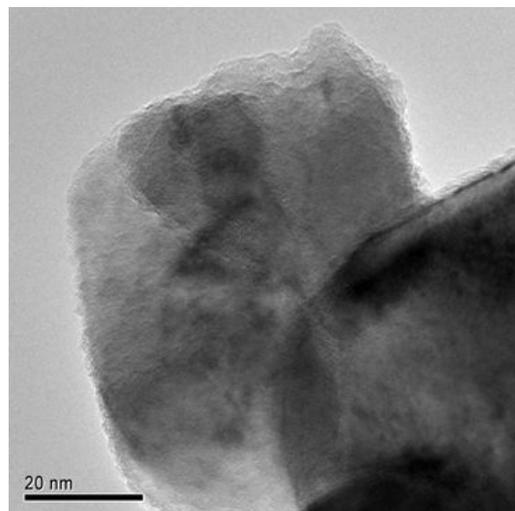


図1 超音波無照射で合成した銅粒子

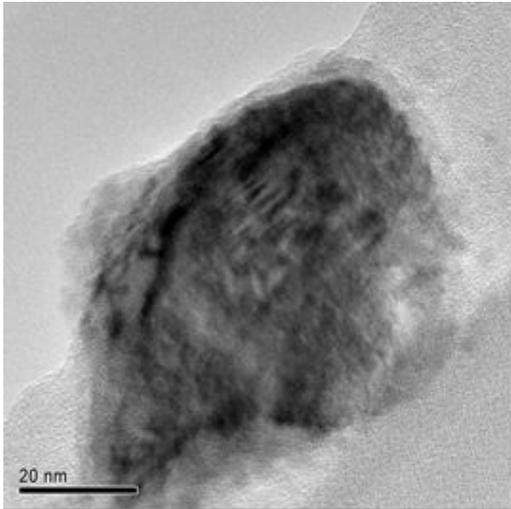


図2 超音波照射で合成した銅粒子

次に銀粒子の合成に関して、超音波照射によって発生する衝撃波などの物理的作用による原料粒子の微細化（表面積増大）を伴う反応促進やキャピテーションで生じるジェット流による金属イオンと添加剤の攪拌・移動の促進や結晶化潜熱の移動で核生成・粒成長等が影響すると考えている。そこで可視分光装置を用いて、銀粒子の生成過程の経時変化を調べた（図3）。

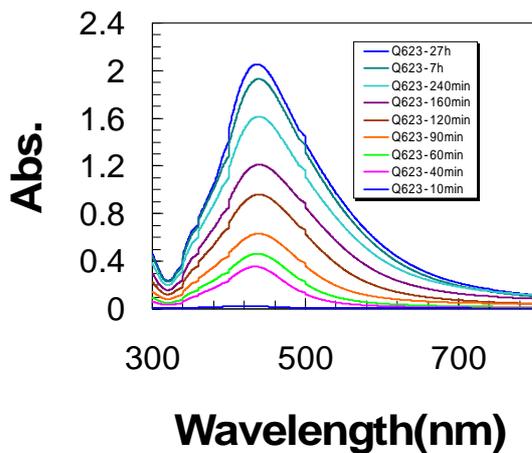


図3 超音波を照射した場合の銀粒子による吸収スペクトルの時間変化

数  $\mu\text{m}$  の酸化銀粒子、ラフィノース、トリエタノールアミン、蒸留水を容器に入れ、25 に設定した恒温槽中で攪拌し、サンプル容器下部より種々の超音波周波数で照射した。超音波を照射した場合には、10 分後にはスペクトルのピークが見え始め、40 分後には波長 430nm にピークが観察され、時間の経過とともに強度は大きくなった。また、開始より 90 分までスペクトルのピークは 420nm から 430nm へ高波長側にシフトしていたが、それ

以後ピークは 430nm であった。光強度は、7 時間後には 27 時間かけた反応終了と同じ濃度近くまで達していた。それに対して、超音波を照射しない場合には、4 時間たってもスペクトルは見られなかった。また、27 時間後でも半分の反応量しか至っていなかった。これらの結果から超音波照射により、キャピテーション現象による酸化銀粒子表面での激しい衝撃波が発生し酸化銀を削り取り、酸化銀の表面を増やすとともに接触する溶液を増加させ、生成する銀粒子の数も増えたと考えられる。

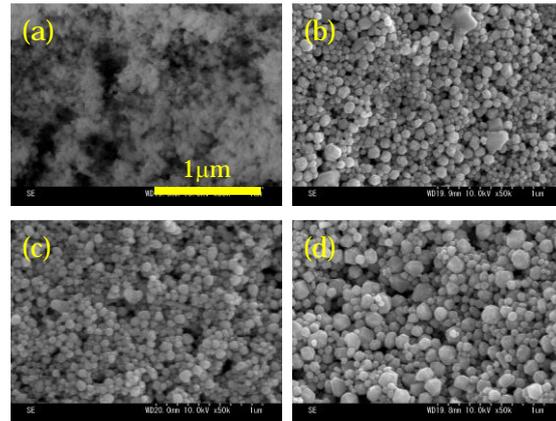


図4 各種周波数で超音波を照射して合成した銀粒子 (a):20kHz, (b):300kHz, (c):400kHz, (d):2MHz

図4 に周波数を変化させた場合の FE-SEM 写真を示す。20kHz の場合には、一次粒子は 20nm から 40nm と細かいが粒度分布のピークは 125nm に有り、300、400kHz では粒度分布のピークは 95nm 付近であった。また、2 MHz の場合には、粒度分布のピークは 120nm であり、これらの周波数の影響は高感度カメラより測定したソノルミネッセンス量と対応していることから、最もその量が多くキャピテーションが活発な状態である 300、400kHz では粒子が小さくなると結論づけた。

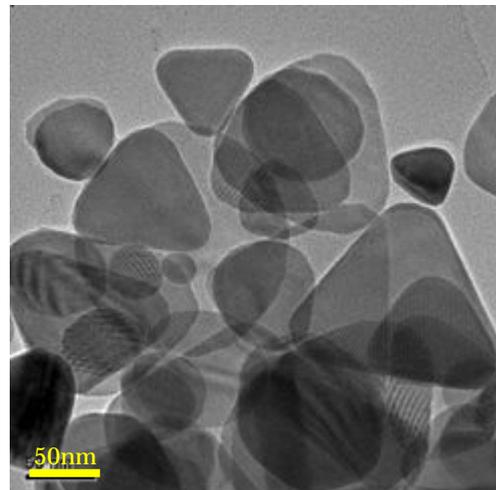


図5 超音波無照射で合成した銀粒子

駆動媒体粒子の形状制御手法の検討を行うため、銀粒子をコポリマーの存在下で合成した。その結果、板状の粒子を合成できることを確認し(図5)、その板状の度合いを溶液のpH(図6)、温度(図7)及び界面活性剤の量(図8)を調整することにより、変化させることができ、それに伴い、色々な吸収スペクトルを実現できた。まず温度を制御することにより、620nmをピークに持つスペクトルが得られた。また塩酸を添加することにより平板で大きな粒子が合成され、水酸化カリウムを添加することにより丸い粒子が合成された。さらに界面活性剤の量を0.25gとすると、ピークが700nmとなる吸収スペクトルが得られた。

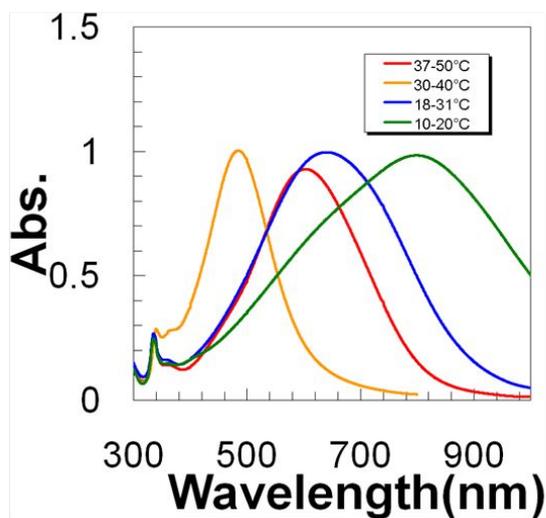


図6 各溶液温度の銀粒子による吸収スペクトル

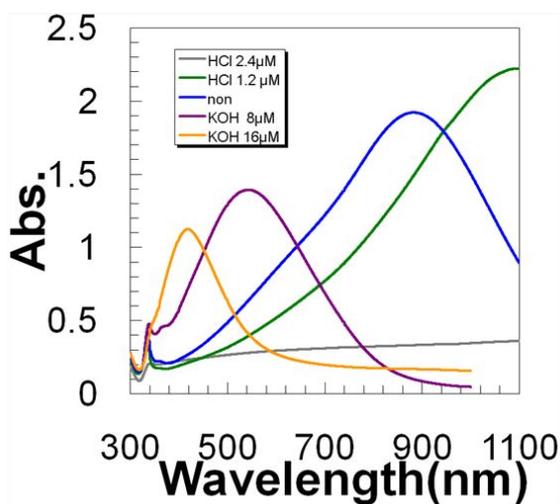


図7 溶液のpHを変化させた場合の銀粒子吸収スペクトル

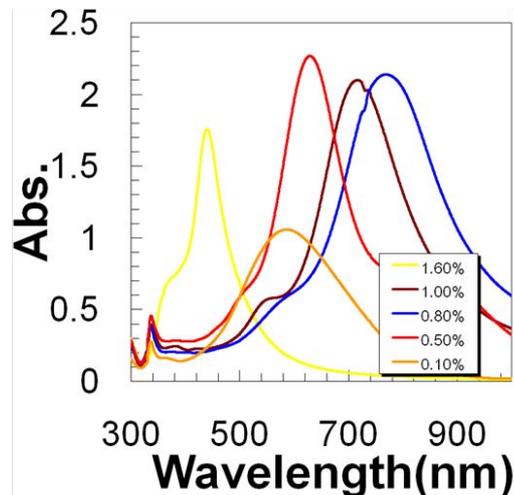


図8 界面活性剤量を変化させた場合の銀粒子吸収スペクトル

他の元素に関しても駆動媒体粒子の形状制御手法の検討を行うため、鉄粒子に関してプロセス検討を行った。そのプロセスはあらかじめロッド状の酸化鉄粒子を水熱合成によって合成し、その後気相中で還元する方法である。水熱合成において、粒子の形状を制御するために、微量のストロンチウムイオンを添加して酸化鉄の結晶を歪ませた状態で粒子を生成することで一方向の成長を調整することを試みた。その結果、長径3-5ミクロン、短径100-500nmのロッド状のフェライト粒子を合成することができた(図9)。

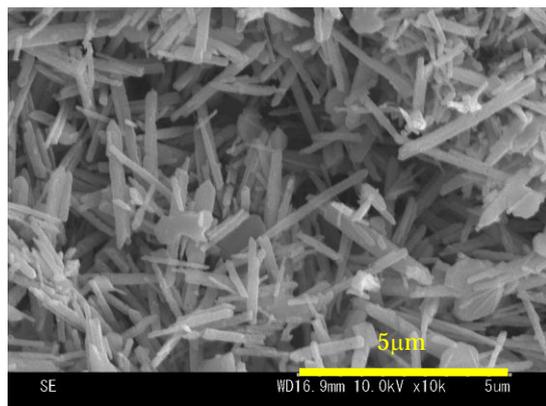


図9 ロッド状のフェライト粒子

さらにこれを5%水素含有アルゴンガス中にて、500-4時間で還元処理を行ったところ、酸素が除去されて表面に凹凸が生じてはいるが、ロッド状は維持していることをSEMにより確認した。また、X線回折より鉄であることを確認した。さらに、ロッド状の銀粒子の大量合成のためにポリビニルピロリドンを1,3-ブタンジオールに溶解した溶液中に硝酸銀を添加して、温度を150まで上げて銀イオンを徐々に還元させることにより、長

径数ミクロン、短径 100~200nm のナノロッド銀粒子を合成することができた。また、この反応の前後に金や白金溶液を加えることにより、バイメタルのロッド状粒子が合成できた。次に、光学顕微鏡下で、超音波を照射するシステムをつくり、その場に水に分散させた白金複合化銀ナノロッド粒子スラリーを添加し、さらに過酸化水素水溶液を加えて、上下をガラス板で覆った。また、観察口に高速ビデオカメラを取り付けることにより粒子の動きを録画した(図10)。その結果、超音波周波数 50kHz にて照射したところ、粒子は進行波による一定方向に移動するものも見られるが、数十ミクロンの半径で円状に移動する粒子や数十  $\mu\text{m}/\text{秒}$  の速さで直線的に進行する粒子が見られた。

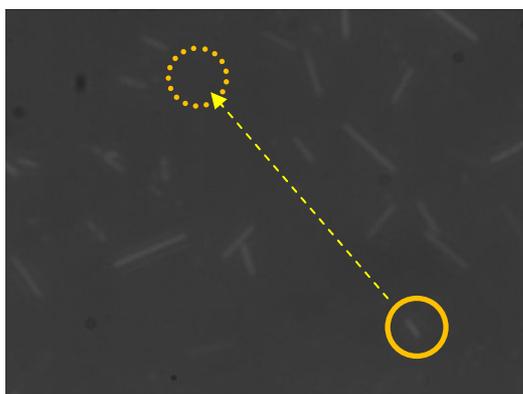


図10 超音波照射下で駆動する白金複合化銀ナノロッド粒子

#### 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 0 件)

〔学会発表〕(計 5 件)

1. 砥綿篤哉ら、銀粒子の形態制御を目指した種粒子の導入、日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム、2011/9/8
2. 砥綿篤哉、種々の液相法による銅および銅酸化物粒子の合成、日本セラミックス協会 2012 年年会、2012/3/19
3. 砥綿篤哉ら、超音波を利用した銀粒子の液相合成における超音波周波数と一次、二次粒子径との関係、日本セラミックス協会 2013 年年会、2013/3/17
4. 砥綿篤哉ら、液相法によるフェライト粒子の合成、日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム、2013/9/5
5. 砥綿篤哉ら、液相法によるシリカ-マグネタイト複合粒子の合成、日本セラミックス協会 2014 年年会、2014/3/17

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：  
 発明者：  
 権利者：  
 種類：  
 番号：  
 出願年月日：  
 国内外の別：

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〕  
 ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

砥綿篤哉 (TOWATA Atsuya)

産業技術総合研究所先進製造プロセス研究  
 部門主任研究員

研究者番号：80357590

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：