

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600007

研究課題名(和文) 触媒反応場を目指したナノフラクタル微粒子構造の創製

研究課題名(英文) Development of nano-fractal porous structure aiming at catalyst reaction field

## 研究代表者

諸貫 信行 (Moronuki, Nobuyuki)

首都大学東京・システムデザイン研究科・教授

研究者番号：90166463

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：触媒を保持するための多孔質構造作製を目指し、多段階の微粒子自己整列を用いた方法を検討した。例えば直径1および10ミクロンポリスチレン微粒子を分散させた懸濁液の乾燥時にできる自己整列構造をもとに、その周囲に直径200nmのシリカ微粒子を同様に自己整列させ、その後焼成などの方法で最初の微粒子を除去することで多孔質構造を得た。後に除去する微粒子の直径を複数組み合わせることでフラクタル(自己相似)的な構造を得るための手法も検討した。粒径や材質の異なる微粒子を整列させる際に作用する力学因子を調べて技術の汎用化を検討するとともに、実用化を踏まえた機械的強度確認、およびガスセンサ機能の確認までを行った。

研究成果の概要(英文)：Drying an aqueous suspension in which particles are dispersed, regular assembly of particles can be obtained. Repeating this process while changing the particle size from larger (e.g. 10 micron) to smaller (e.g. 200 nm), complex assembly can be obtained. Dissolving the larger particles selectively, fractal-like porous structure can be obtained which is suitable for catalyst reaction field. The problem is that it is difficult to make regular structure with high repeatability when various particle materials and sizes are taken into account. This study made clear a model for such repeated self-assembly by formularizing the interaction between various particles. In addition, mechanical strength of the structure was examined because such structure is often put in micro-fluidic systems. Finally, gas sensing function was verified showing the effect of the porous structure.

研究分野：微細加工と表面機能

キーワード：微粒子 自己整列 空孔 フラクタル 反応場 触媒

### 1. 研究開始当初の背景

燃料電池などの分野において触媒と助触媒を接合するのに、水を界面接着に用いることで触媒能力が向上することが報告されている(文献)。申請者は、微粒子を分散させた懸濁液から基板を引上げる方法で微粒子の自己整列構造製作法を研究しており、マイクロ粒子からなる最密構造の製作を進めてきた。直径の異なる粒子を用いた複合構造の作製時、小さな微粒子は大きな微粒子の間に入り込んで固定化することを確認した。

これを発展させ、複数の粒径を組合せてフラクタルのような多段階構造にすること(図1)で触媒を効率化するだけでなく、小さい粒子が大きな粒子の固定化に寄与するため構造の強度向上が期待できる。強度が増せば、単層あるいは多層の多孔質構造をメンブレンフィルタのようにフィルム状自立構造とすることも可能となると考えた。しかし、マイクロ粒子構造上へのナノ粒子整列には、溶液の表面張力、微粒子と基板/微粒子どうしの静電相互作用、など様々な因子が影響するため、多様な微粒子材料について自由な組み合わせを行うことはできていない。

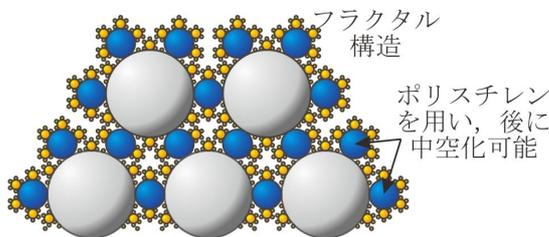


図1 異粒径微粒子によるフラクタル的構造

### 2. 研究の目的

本研究ではマイクロ粒子構造にナノ粒子を整列させた複合構造による新規反応場の開発に資するため、以下のような基礎研究を行う。

- 1) 単層/多層マイクロ粒子構造上へのナノ粒子整列メカニズムのモデル化
- 2) ナノ粒子構造が複合構造の強度に及ぼす影響の明確化と自立構造の検討
- 3) 触媒活性の原理検証

### 3. 研究の方法

明細化した研究目的の1)から3)について、それぞれ下記のような研究を進める。

- 1) 単層/多層マイクロ粒子構造上へのナノ粒子整列メカニズムのモデル化

申請者らのこれまでの研究成果を踏まえて担体粒子を単層/多層に整列させ、ここに粒径の異なるナノ粒子を段階的に整列させるときの各条件と結果の関係を精査してナノ粒子フラクタル整列モデルの構築を行い、所望の結果を得るための条件設定を容易にできるようにする。平面基板状における微粒子整列時の影響因子の解析から、三次元構造体への整列についても拡張する。

微粒子整列に及ぼす影響因子として、基板の表面エネルギーや表面電位が大きく影響を及ぼすことがこれまでに分かっており、それらは担体微粒子表面に修飾技術を用いて官能基を導入することでも検討する。

上記と同様に、これまでの研究でナノ粒子を分散させる溶液の粘度、表面電位、表面張力等が整列に影響を与えることが分かっており、溶液(例えば、リン酸緩衝液)の濃度、界面活性剤(例えば、SDS)の濃度で調整することができる。そのため、ナノ粒子(Pt, Ag等)を含んだ懸濁液の粘度、表面電位、および表面張力をそれぞれ測定し、整列結果との相関を調べることでナノ粒子を含む懸濁液の物性が整列に及ぼす影響を明らかにする。

微粒子整列には、乾燥速度および微粒子供給量が整列に与えることも理論的にわかっており、ナノ粒子の濃度、および基板の引き上げ速度等を調整することで乾燥速度を調整することができる。整列時の観察と整列結果を併せて検証する。

### 2) ナノ粒子構造が複合構造の強度に及ぼす影響の明確化と自立構造の検討

ナノ粒子構造を付加することで担体構造の強度がどの程度向上するか、簡便な曲げ試験を行うことで明らかにする。単層整列構造ではあまり大きな効果は期待できないものの、多層化構造では顕著になると期待され、メンブレンフィルタのような自立構造としての応用可能性を検討する。各種機器類の微小化の要求に応えるため、できるだけ層数が少なく薄い自立構造の実現を目指す。仮の担体としてポリスチレン微粒子を用い、構造製作後にこれらを加熱・蒸発させて製作する逆オパール構造(空洞が規則正しく配置したもの)についても、その強度評価を行う。

### 3) 触媒活性の検証

簡単なモデルによるガスセンサとしての機能確認と触媒機能の確認を行う。

### 4. 研究成果

- 1) 単層/多層マイクロ粒子構造上へのナノ粒子整列メカニズムのモデル化

本研究で想定している整列機構とメカニズムを図2に示す。微粒子を水に分散させた懸濁液に基板を浸した後に一定速度でこれを引上げると、懸濁液は親水部のみに濡れ広がる。その先端では水の蒸発が進み、それに伴って懸濁液は次々に流れ込む。先端部では微粒子が露出するとともに微粒子の間に水が架橋する。これが微粒子どうしを強く引き付けあうため、微粒子は最密構造を取りながら、理想的には単層で整列する。

マイクロ粒子を整列させた後、ナノ粒子が分散した懸濁液から引き上げるにより、マイクロ粒子の隙間をナノ粒子が埋めた構造ができる。マイクロ粒子の材質を蒸発あるいは溶解しやすいものにしておくと、構造を

製作した後にこれを無くすことで空洞を設けることができる。

理想的にはこのような構造を得られると考えられるものの、微粒子が自己整列の際には図3に示すような多様な力が作用し、条件によっては微粒子同士に作用する引力が斥力に変ることもあり、結果として粒径や材質が変わった時に再現性が得にくくなるため、力学因子の明確化とメカニズムのモデル化を行った。主たるポイントは、微粒子間に作用する静電力が強く影響するため、粒子のゼータ電位を測定し、適宜、緩衝液を用いて分散液のイオン強度を調整する必要があることであり、これで再現性を向上することができた。

図4には直径2 μmのシリカ微粒子を10 μm程度の幅で整列させた後、金、あるいは銀のナノ粒子をシリカ粒子の間に整列させ、さらにその後、シリカを溶融除去した時の結果を示す。2 μm間隔の周期構造ができており、その中心部には空孔構造ができていくことがわかる。周期性が高ければフォトニック結晶を始めとする光学素子としての応用も期待できる。

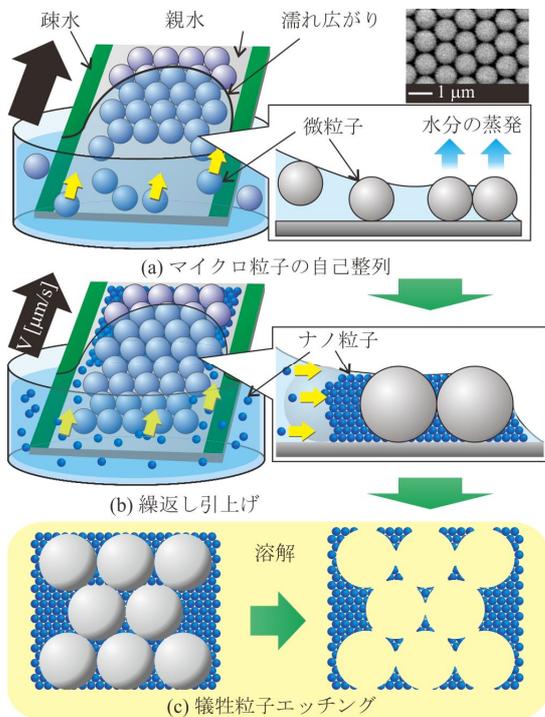


図2 微粒子を分散させた懸濁液からの親水/疎水パターンを設けた基板を繰り返し引き上げることで得られる構造

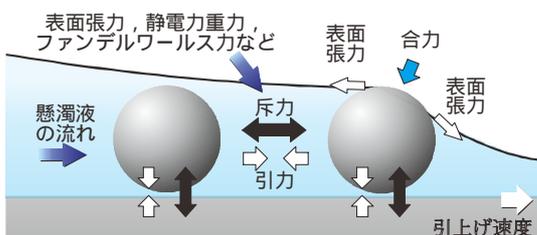


図3 微粒子自己整列時に作用する多様な力

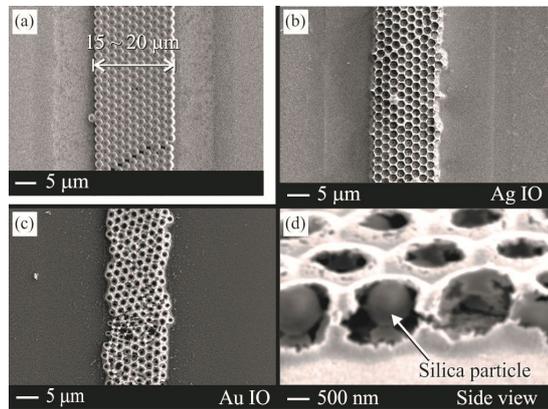


図4 微粒子自己整列例と空洞構造の様子

## 2) ナノ粒子構造が複合構造の強度に及ぼす影響の明確化および自立構造の検討

基板上的親水/疎水パターン等を設けることで所望の場所に微粒子の単層整列構造を製作することは容易であるが、例えばピンセットで操作ができる大きさにする方が扱いやすい。そこで、図5に示す寸法を当面の目標として微粒子構造の製作を進めた。この仕様は微小化学分析(μ-TAS)に比べ、例えば流路幅がmmオーダの幅と大きな仕様になっているが、フィルタ機能を含めて広い応用が考えられる仕様である。後に除去する犠牲微粒子には直径10 μmのPMMA(アクリル)を用い、間を埋める粒子には直径200 nmのシリカ微粒子を選択し、構造を製作した。

製作した構造の全体寸法は300 μm角、厚みは100 μmであった。製作に際しては基板上に整列後、樹脂を介して反転転写するという手法を用い、整列基板とは別の基板上に固定化した。PMMA粒子の除去は加熱・蒸発によって行ったため、熱膨張・収縮に伴う亀裂発生が起こったため、寸法の制約が生じたプロセスを改善すればさらに大規模な構造製作も可能になると考えられる。

図6には製作した構造の方端を固定し、他端にプローブを接触させて力をかけた状態を示す。多孔質構造が先端部で0.5 mm程もたわませても壊れることはなかった。基本的には脆性材料からなる多孔質構造であるにも拘わらず、十分な柔軟性と強度を有することがわかった。

多様な寸法の試料を作製して系統的な実験を行うべきところが未完ではあるが、強度的に問題のない自立構造ができることがわかった。

図7には単層整列した微粒子を基に作製した逆オパール構造の観察写真を示す。同図左側はカメラで撮影したものであり、幅10 mmの構造全体を示す。一様な構造ができているのは一部に限られるものの、大きな基板を準備すればそのままスケールアップができるのが本手法の特徴である。同図右側は走査電子顕微鏡で拡大観察した結果であり、規則性をもって整列した微粒子が存在した部分が空洞になり、隣接する空洞部との間に孔が観

察されることがわかる．厚みを持たせるために多層整列構造にすると整列がやや乱れるものの，隣接する空洞部どうしは流体が行き来できるようになっていると考えられる．

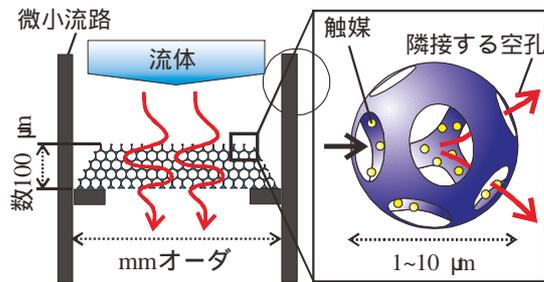


図5 自立構造を目指した構造の仕様

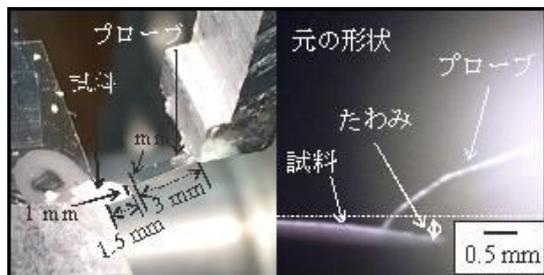


図6 構造に外力を加えた場合の様子

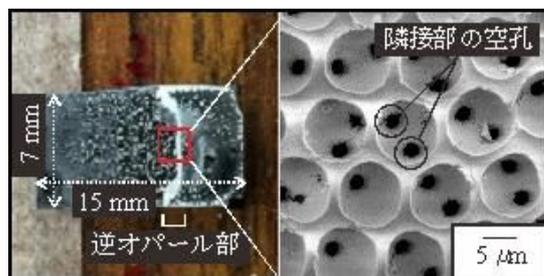


図7 単層の場合の構造

### 3) 触媒・助触媒粒子による触媒活性の検証

触媒機能を確認するために図8のような構造を製作して比較実験を行った．酸化錫微粒子からなる構造の電気抵抗は周辺のエタノール分子の濃度に応じて変化する．同図左は平面基板表面に酸化錫微粒子を配置しただけの構造であるのに対し，同図右側は逆オパール構造にして分子の拡散を自由にさせたものである．ここで，大きな粒径のポリスチレン (PS) 微粒子の周囲に小さい粒径の PS 微粒子を置き，さらにその後に酸化錫のナノ粒子を配置させたため，逆オパール構造がフラクタル (自己相似) 的な構造をなすようになっている．

酸化錫微粒子の接触部に白金を配置することで感度がさらに向上するとの報告もあり，これも試している．興味深いのは，懸濁液が最後に乾燥して微粒子が固定化する部分は微粒子どうしの接触部であり，液架橋の後の乾燥時に白金触媒が自律的に接触部に収まることである．

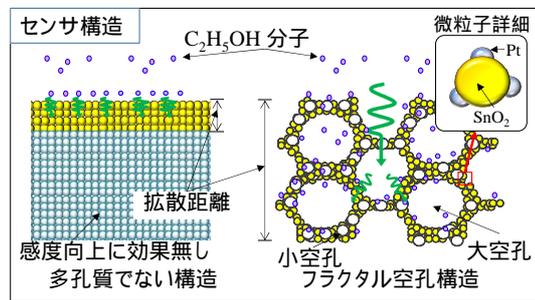


図8 感度向上を目指したガスセンサの構造

図9は最終的なセンサ構造の電子顕微鏡観察結果を示す．これまでの微粒子構造はすべて移流集積法と呼ばれる方法をとった．すなわち，微粒子を分散させた懸濁液から基板を一定速度で引き上げる方法で微粒子構造を製作した．しかし，この構造についてはシリコン基板に設けたスリットの中に懸濁液を流入・乾燥させることで製作した構造である．懸濁液には直径が  $1\ \mu\text{m}$  と  $100\ \text{nm}$  と異なるポリスチレン微粒子に加え， $30\ \text{nm}$  の酸化錫を混入している．懸濁液の充填・乾燥後に  $600$  度でベーキングすることでポリスチレンを蒸発させて空洞部分ができた．

図中の黒い部分は空洞を示し，白い部分は酸化錫からなる構造部である．得られた構造には大きな空洞の周囲に小さな空洞が観察され，フラクタル的な逆オパール構造が製作できたことがわかる．

この懸濁液にヘキサクロリド白金酸を混入することにより，白金を析出させると触媒効果を発現することができる．元素分析を行った結果，白金元素が構造内に含まれることは確認できた．懸濁液乾燥時の液架橋により，酸化錫微粒子の間に白金ナノ粒子が位置することが理想であるが，これを確認することは容易ではなかった．

図10にはセンサ性能を確認した結果を示す．エタノールガスの濃度変化に対応して電気抵抗が変化していることがわかり，センサとしての基本的な特性は確認できた．空孔を持たない構造に比べ，フラクタル的な多孔質構造にすることでグラフの傾き (検出感度) が高くなったことが良くわかり，本研究での提案が妥当であったことが検証できた．

しかし，複数の試作を行った結果，構造にクラックが入ってしまう場合もあり，その場合には電気的な導通が取りにくくなることから感度が下がってしまった．構造的な強度を増すか，あるいは構造の柔軟性を増すことが今後必要と考えられる．センサの動作時にはヒータによる加熱を行うため，温度変化に起因するひずみも許容できなければならない．

以上，幾つかの課題は残しつつも設定した目的のそれぞれに対して成果を得ることができた．

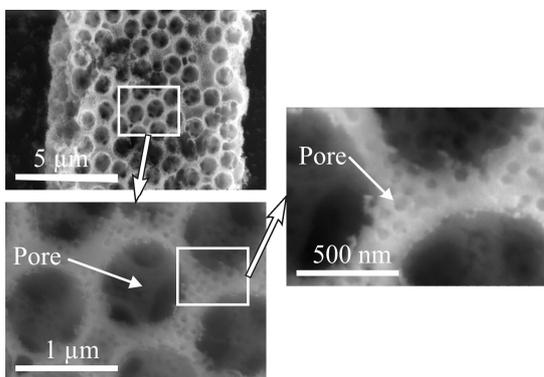


図9 ガスセンサを意図したナノフラクタル構造多孔質構造

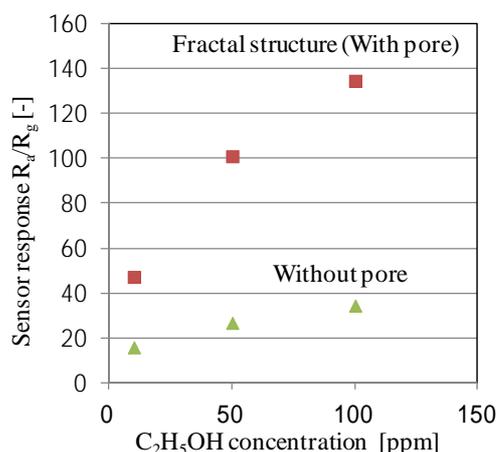


図10 ガスセンサの性能評価例

<文献>

A. Tomita, et al., Catalysis Comm. 2012.

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)

諸貫信行, テクスチャリングによる表面機能の発現, トライボロジスト, 査読無, 第60巻, 第3号, 2015, 165-170.

M. Nishio, N. Moronuki, and M. Abasaki, Fabrication of Patterned Ag and Au Inverse Opal Structures Through Repeated Self-Assembly of Fine Particles, IJAT, 査読有, 8, 5, 2014, 755-760.

西尾学, 諸貫信行, 微粒子整列技術の三次元曲面上への拡張, 日本機械学会論文集, 査読有, Vol.80, No.810, 2014, DOI: 10.1299/transjsme.2014mn0031.

西尾学, 諸貫信行, 金子新: 親水・疎水パターンを設けた溝構造への選択的微粒子整列と微粒子整列開始条件のモデル化, 精密工学会誌, 査読有, Vol.80, No. 2, 2014, 172-176.

[学会発表](計7件)

西尾学, 諸貫信行, 繰返し微粒子自己整列によるフラクタル逆オパール構造の作製, 日本機械学会年次大会, 2014-9-8, 東京

Shoto MORITA and Nobuyuki MORONUKI, Fabrication of freestanding assembly of fine particles intended for catalyst carrier, ICPE, 2014-7-24, Kanazawa.

佐藤勇人, 諸貫信行, 西尾学, 自己整列微粒子を用いた逆オパール構造の作製とその光学特性評価, 精密工学会春季大会講論集, 2014-3-18, 東京.

Nobuyuki Moronuki, Hirokazu Tachi and Yashio Suzuki: Hydrophilic/Hydrophobic Surface Pattern Design for Oil Repellent Function in Water, ASPEN, Taipei (台湾), 2013-11-13.

西尾学, 諸貫信行, 犠牲微粒子エッチングによる逆オパール構造の空孔率制御, 日本機械学会第21回機械材料・材料加工技術講演会, 2013-11-9, 東京, CD-ROM

M. Nishio And N. Moronuki, Patterned self-assembly of fine particles on three-dimensional structures, Proc. 7th International Conference on Leading Edge Manufacturing in 21st Century, 2013-11-7, Sendai, 499-502.

諸貫信行, マイクロ/ナノテクスチャリングと機能性, トライボロジ会議, 2013-10-25, 福岡(基調講演)

M. Nishio, N. Moronuki, M. Abasaki, Repeated self-assembly process to produce three-dimensional inverse opal structure for catalysts, euspen, 2013-5-29, Berlin(独), 319-322.

[その他]

<http://www.comp.tmu.ac.jp/prost/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

諸貫 信行 (MORONUKI, Nobuyuki)

首都大学東京・システムデザイン研究科・教授

研究者番号: 90166463