

(様式第9 別紙2：公開版)

養成技術者の研究・研修成果等

1. 養成技術者氏名： 林 大和
2. 養成カリキュラム名：無公害で低コストなナノ粒子作製・ナノコーティング技術の研究開発
3. 養成カリキュラムの達成状況

1. ナノ粒子担持セラミックス触媒粉末の開発

本年度4～9月にセリアジルコニア／白金ナノ粒子担持材料サンプルの作製を行った。具体的には、反応場の条件制御（担体粉末の種類（固溶物質・粒子サイズ）・温度・溶媒・超音波照射時間のパラメーター）を行い、数十種類のサンプル作製し、これらサンプルの反応場制御の優位性を確認するために、電子顕微鏡による表面の付着状態の観察（粒径の制御・粒度分布の評価）を行い、共同研究企業によるサンプルの排気ガス浄化性能評価を行った。これらの結果から、溶媒の制御により反応時間の制御が出来、担持粉末における白金は数ナノメートルサイズのコントロールが可能であることが判明した。排ガス浄化性能も比較的低い温度で作動し、従来法（金属塩の加熱高温分解）よりもプロセス面で低環境負荷であり、性能面では同等もしくはそれ以上の材料の作製があることが判明した。10～12月は上期のデータを元にセリアジルコニア／白金ナノ粒子担持材料及びアルミナ／白金ナノ粒子担持材料において、より微細に均一に分散付着を行うための作製プロセス改善に取り組んだ。1～3月は前期のプロセス改善によって作製した貴金属ナノ粒子材料の排気ガス浄化特性や電子顕微鏡等による粉末の物性評価を行い、当初の計画通りに完了した。

2. 新しい物質のナノ粒子・ナノコーティング膜の開発

本年度4～6月に新材料創製による反応場の実現のために、新しい超音波装置の設計・開発を行い、強力超音波反応場を実現する装置の作製を行った。7～9月はこの装置を用いて、卑金属酸化物と溶液を調整し、強力超音波の卑金属酸化物にする効果、卑金属ナノ粒子への還元性の評価を走査型電子顕微鏡、EDX、XRDを使用し行った。10～12月は物質のエンタルピー計算を行い、卑金属酸化物の超音波還元反応の可能性について検討し、この計算を元に貴金属酸化物を除いて最も金属に分解・還元しやすいと考えられる酸化物を用い、金属ナノ粒子に反応するための条件（溶媒・超音波出力等）を検討し、反応が進みやすい溶媒や溶媒の組み合わせ方の傾向を調査した。1～3月はこれまでの基礎データを元により詳細に条件を検討し、超音波を用いた卑金属ナノ粒子作製・ナノコーティング技術の実現のために研究開発を行った。進捗状況であるが、新規なナノ粒子・反応経路を開発するための実験的基礎研究として当初の計画通りに完了した。

4. 成果

現在、盛んに行われているナノテクノロジー関連の研究は非常に高価な装置や高度な制御技術が必要とする。本研究開発業務ではこのような高価・高度というナノテクノロジーの概念を打破し、これからの産業に求められる低コストでまた低公害であるナノテク、新しい産業基盤のための材料創出技術とその技術による応用開発を行うことを目的としている。

特に本研究ではナノ材料領域において金属ナノ粒子に注目し研究開発を行ってきた。ナノ粒子における従来材料作製技術は、物理的な作製法においては加熱や高真空、大型のチャンバーが必要で多額の設備投資が必要である。一方、化学的な作製法では、原料に毒性物質（原料・還元剤）を使用する場合が多く、また酸性雨や地球温暖化の原因となる窒素酸化物や二酸化炭素を排出する。そのため、工業化する場合には公害対策のための多額の設備投資が必要である。ナノ材料作製プロセスとして本研究では超音波に着目し研究開発を行ってきた。超音波照射時に発生するキャビテーション（空洞現象）は生成圧壊時に高温・高圧のホットスポットと衝撃波を発生するナノ・マイクロリアクターとしての有効性が注目されている。しかし、この現象は未だ解明されてなく、また利用したプロセスで実用化材料にまで到達した例はない。そして超音波反応場を利用した従来プロセスも毒性物質であるカルボニル化合物や塩化物等を用いたプロセスであった。

申請者は原料に金属酸化物とアルコール、超音波を用い従来の考え方とは全く異なる新しい室温、常圧で合成が可能な低コストで地球環境に優しい金属ナノ粒子作製プロセス及びナノコーティングのプロセスの現象を発見した。この手法は、これからの産業に求められる技術として様々な特徴があり従来手法に変わる代替技術として非常に有望である。本研究開発ではこの低コスト・低公害ナノテクノロジープロセスである超音波ナノ粒子作製基礎技術及びナノ粒子コーティング作製基礎技術・応用技術の確立のためにカリキュラムの実施要項に従い、カリキュラムの最終年度である3年目は初年度及び二年度の研究データを元に4. ナノ粒子担持セラミックス触媒粉末の開発、5. 他のナノ粒子・ナノコーティング膜の開発に関する研究業務を行った。

4. ナノ粒子担持セラミックス触媒粉末の開発

セラミックスと貴金属ナノ粒子の組み合わせは、その担体の性能とナノ粒子の触媒活性を利用し幅広く産業分野で使用されており、アルミナやコーディエライト等の構造的セラミックスやチタニアやセリアジルコニア等の機能性セラミックスと貴金属ナノ粒子との組み合わせ等、環境浄化材料において不可欠なナノコンポジットである。この種の複合材料の作製には含浸法を用いて、金属塩や前駆体から担体表面に加熱や還元剤を用いて、金属ナノ粒子に還元させ固定化する。そのために製造過程において、毒性物質の使用や残留イオンの発生、熱エネルギーが必然となる。ここに環境低負荷にあるためのはずの環境材料のジレンマが存在する。これを解決するには出発原料の見直しに始まる新しいプロセスの構築が必要である。そこで本カリキュラムでは非常に単純なプロセスでありながら、高度なシングルナノレベルの組織制御を従来相反していた低コストと低環境負荷で同時に実現する申請者が提案した超音波プロセスを用い、ナノ粒子担持セラミックス触媒粉末の開発を行った。本プロセスは次のような特徴がある。①超音波を使用（汎用装置・低コスト化）②原料が酸化物とアルコール（低コスト・低公害原料）③室温で還元（省エネルギー）④残留イオンが存在しない（低公害）つまり、環境材料における「ジレンマ」が解決可能な手法である。

本年度は自動車排気ガス浄化用のセリアジルコニア／白金ナノ粒子担持材料及びアルミナ／白金ナノ粒子担持材料のサンプルの作製を行った。具体的には、反応場の条件制御パラメーター（担体粉末の種類・温度・溶媒・超音波照射時間を行い、百種類程度のサンプル作製し、これらサンプルの反応場制御の優位性を確認するために、電子顕微鏡による表面の付着状態の観察を行い、サンプルの排気ガス浄化性能評価を行った。これらの結果から、溶媒の制御により反応時間の制御が出来、担持粉末における白金サイズのコントロールが可能であることが判明した。白金粒子が非常に微細に付着していることから排ガス浄化性能も比較的低い温度で作動し、従来法（金属塩の加熱高温分解）よりもプロセス面で低環境負荷であり、またトータルで錯体を用いた手法よりも低コストであ

り、性能面では同等もしくはそれ以上の材料の作製があることが判明した。排気ガス浄化触媒に代表されるような環境浄化材料は、上記の「環境材料のジレンマ」が問題であった。本研究ではこれを解決すべく新しい貴金属触媒調整法を確立した。これらの触媒は貴金属を用いているために、一般に原料コストが高い。この原料コストを低くするためには、触媒自体の高性能化で貴金属使用量を減らすことが必要である。本研究開発では高性能貴金属ナノ粒子触媒プロセスの開発に成功し、プロセス及び原料の両面での低コスト・低環境負荷を実現した。現在、製造業において低コスト・低環境負荷は大きな課題である。本プロセスはこれらの課題に対して非常に有益なプロセスであると考えられる。

5. 他のナノ粒子・ナノコーティング膜の開発に関する研究

現在、環境材料に限らず、製造業において低公害技術は重要になってきている。特に卑金属材料においては、物質の毒性という観点から今後使用制限が拡大するものと思われる。中でもめっきにおいては、シアン化物を使用するという事で溶液の毒性や管理の問題、めっき後の部品の洗浄における汚水の処理など様々な問題を抱えており、現在これら手法の代替技術が大きく求められている。そこで本研究では超音波を用いた新しい卑金属ナノ粒子作製手法を確立し、この卑金属ナノ粒子を用いためっきに変わるような低コスト・低環境負荷であるコーティング技術の開発を目的として基礎的研究を行った。

卑金属酸化物は貴金属酸化物と比較して解離エンタルピーが大きい。まず卑金属酸化物の解離エンタルピーの計算を行い、卑金属酸化物の元素の違いによる還元の容易さを調査した。この調査結果を基に物質の選定を行い、実験を行った。卑金属酸化物は貴金属酸化物と比較して解離エネルギーが非常に大きいため、反応に用いる超音波反応器もハイパワーで長時間照射が可能のように冷却器ユニットを装着する等、改良を行い対応させた。この装置を用いて、解離エンタルピーが低い数種の卑金属酸化物と溶液を調整し、強力超音波キャビテーションの卑金属酸化物にする効果、卑金属ナノ粒子への還元性の評価を走査型電子顕微鏡、EDX、XRD を使用し予備実験を行い、金属ナノ粒子に反応するための条件（溶媒・超音波出力等）を検討し、反応が進みやすい溶媒や溶媒の組み合わせ方の傾向を調査した。数種の酸化物に関しては、溶媒調整と超音波照射時間の制御によって還元し、膜の作製が可能であることが判明した。従来超音波で還元が不可能だと思われていた卑金属酸化物が若干でも還元することを発見し、新規なナノ粒子・反応経路を開発するための実験的基礎研究として、カリキュラムを完了した。

研究発表は昨年度までの研究成果を中心に行った。6 件の講演依頼があり、これらの招待講演から 4 社の企業とシーズとニーズが繋がった。近畿経済産業局主催の平成 15 年第一回近畿産学官連携技術シーズ発表会から 1 社、健康科学環境フロンティアから 2 社また、光電子ナノ材料研究会から 1 社、共同研究の依頼がありそれぞれ現在進行中である。また光電子ナノ材料研究会では、本研究内容だけではなくナノ材料における産学連携・技術移転に関して依頼され、モデルケースを示し発表を行った。これら以外にも前年から引き続き、本研究技術を利用した触媒材料開発において 2 社と共同研究を行った。これらの共同研究から、本年度 1 件の特許出願を行い、2 件が特許出願準備中である。これ以外にも国際特許の出願を 1 件行った。

日本粉末冶金工業会 PM 研究促進展では本研究のコンセプト（低コスト・低環境負荷ナノファブリケーション技術）が認められ、奨励賞が授与された。また工業材料誌（日刊工業新聞社）から、2004 年 1 月号の記事執筆依頼があり、本研究の低コスト・低環境負荷ナノファブリケーション技術を中心に解説した。

これらの招待講演依頼や共同研究の数からも理解できるように、本研究の注目度や産業界へのインパクトは非常に大きいものであり、金属ナノ粒子作製・コーティングの低コスト・低環境負荷ナノファブリケーション技術の先駆けとして産業において正価のある研究開発であった。

5. 成果の対外的発表等

(1) 論文発表 (論文掲載済、または査読済を対象。)

- ① "Fabrication of Various Nano Noble Metal Composite Materials by Ecological Sono-Process",
Yamato HAYASHI, Tohru Sekino, Koichi NIIHARA,
Materials Science Forum, Vol.439 (2003) pp233-237

(2) 口頭発表 (発表済を対象。)

招待講演 (6 件)

- ① 平成 15 年度第 2 回ナノ及びナノコンポジット研究会
2003 年 10 月 17 日 大阪大学産業科学研究所
"平易で安価な化学プロセスによる金属系ナノ粒子の合成と産業応用"
② シーズとニーズ・2003 年度特別例会「第 8 回 WORK SHOP 成膜」
2003 年 9 月 12 日 愛知県勤労会館 (NPO シーズとニーズの会)
"超音波と酸化物を用いた金属ナノ粒子薄膜の析出"
③ 光電子ナノ材料研究会 第 1 回講演会
2003 年 8 月 22 日 京都大学宇治キャンパス
"ナノ材料研究開発における技術移転と産学連携"
④ 健康環境科学フロンティア
2003 年 6 月 25 日 千里ライフサイエンスセンタービル
"低コスト・低環境負荷型超音波ナノファブリケーションの医療用材料への応用"
⑤ 平成 15 年第一回近畿産学官連携技術シーズ発表会
2003 年 5 月 23 日 東大阪商工会議所 (近畿経済産業局)
"超音波キャビテーションを利用した低コスト・低環境負荷な貴金属ナノ粒子作製技術"
他一件

一般講演 (3 件)

- ⑦ The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies,
October 2, 2003, Nagoya, Japan
"Decomposition behavior of noble metal oxides by ultrasonic cavitation and its applications"
Yamato HAYASHI, Tohru SEKINO, Koichi NIIHARA
⑧ 大阪大学総合学術博物館 第2回企画展 大阪歴史博物館・NHK大阪放送会館アナトリウム
最先端ナノテクノロジー材料-機能が調和した材料と人間との共生-12-3
(((超音波)))ナノファブリケーション新現象による低コスト・低環境負荷ナノ材料作製技術
⑨ PM研究促進展 (平成15年度粉末冶金協会秋季大会)
2003年11月6日大阪大学コンベンションセンター
"(((超音波)))を用いた低コスト・低環境負荷型金属ナノ粒子作製手法とその応用"

(3) 特許等の出願件数

- ・国内特許 1 件
- ・国際特許 1 件 計 2 件

解説記事 (2 件)

- ① 技術革新をリードする工業材料キーワード 30 「セラミックス系ナノコンポジット」
・ナノコンポジットの構造と分類 ・低コスト・低環境負荷ナノファブリケーション技術
林 大和、新原皓一
工業材料、2004 年 1 月号 50-51 ページ
他一件