

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K20959

研究課題名（和文）多層金属ナノ構造を利用した応力誘導原子拡散による極小単結晶ナノワイスカーの創製

研究課題名（英文）Single crystal nanowhiskers by stress-induced atomic diffusion using multi-layer metal nanostructures

研究代表者

徳 悠葵（TOKU, Yuhki）

名古屋大学・工学研究科・講師

研究者番号：60750180

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、CO₂分解に利用できる銅触媒が粒子状に限定されている現状を打破するため、単結晶ナノワイスカーの創成を試みた。独自のコアシェル型ナノチューブの作製手法を利用し、ナノワイスカー創成の基盤となる多層金属中空ナノ構造の大量作製に成功した。さらに、大面積・大量生成を実現するため、テンプレートと電着技術を併用した単結晶銅ナノワイスカー群の作製を実現した。ナノワイスカーは粒子状とは異なり、高アスペクト比かつ大きな単一結晶露出面積を持つ新たなCO₂分解触媒として期待できる。これにより、副反応を抑えたCO₂の分解触媒へと応用が期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

環境・エネルギー問題の解決のため、二酸化炭素（CO₂）の分解・利用は極めて重要である。分解には銅のナノ粒子が知られているが、分解時のエネルギー収支が悪く、実用化には至っていない。エネルギー収支の改善には、触媒作用に有効な結晶面を特定し、露出面積を増やすといった対策が有効と考えられる。そこで本研究では独自のコアシェル型ナノチューブ作製法およびテンプレート法の利用により、大量の単結晶ナノワイスカー群の作製を実施した。本成果により特定の結晶面を多く有するナノ触媒を大量生産でき、副反応の小さいCO₂分解触媒として期待ができることから、世界のグリーンエネルギー研究に貢献が期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we attempted to create a single crystal nanowhisker to overcome the current situation where the copper catalyst used for CO₂ decomposition is limited to particles. We have succeeded in the mass production of multi-walled metal hollow nanostructures, which is the basis for creating nanowhiskers, by using our original method for producing core-shell type nanotubes. Furthermore, to realize large area and mass production, we have realized the production of a single crystal copper nanowhisker using a template and electrodeposition technique. Nanowhiskers can be expected as a new CO₂ decomposition catalyst with a high aspect ratio and a large single crystal exposed area. It can be applied to CO₂ decomposition catalysts that suppress side reactions.

研究分野：材料力学

キーワード：ナノワイヤ 薄膜 ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

近年の環境・エネルギー問題を解決する手段として、人工光合成が注目されており、二酸化炭素 (CO₂) の分解触媒として銅のナノ粒子が研究されている。しかしながら現状では、分解時のエネルギー収支 (得られるエネルギーに対する分解促進に必要なエネルギーの割合) が悪く、実用的な人工光合成に至っていない。エネルギー収支の改善を行うためには、触媒作用に有効な結晶面を特定し、露出面積を増やすといった対策が有効と考えられる。しかし、ナノスケールの材料を自由な形状で創製・取り扱うことは容易でなく、多くの研究報告では最も単純な粒子状材料に限定されているのが現状である。

2. 研究の目的

そこで本研究では、独自のコアシェル型ナノチューブの作製手法を利用し、単結晶銅ナノワイスカーを創製する。ナノワイスカーは粒子状とは異なり、高アスペクト比かつ大きな結晶露出面積を持つ新たな CO₂ 分解触媒として期待できる。ワイスカーの創製メカニズムは、外皮金属により密閉した空間に加熱還元された金属が析出する際、線膨張係数の差により還元金属中に圧縮応力が生ずる。このとき還元金属の原子拡散が誘起され、外皮の格子欠陥・結晶粒界などを拡散した還元金属原子がワイスカー状に析出する。応力による原子拡散を利用したナノ材料創製では単結晶となることが多く、副反応 (所望の反応を元に戻してしまう反応) の少ない CO₂ の分解触媒へと応用を図る。また、将来的な大面積・大量生成を見据え、上記の応力誘導法だけでなく、テンプレートと電着技術を併用した単結晶銅ナノワイスカー群の作製も検討する。

3. 研究の方法

本研究では目的達成のために、2年計画にて次の目標を設定し、研究を推進した。

I. コアシェル型ナノチューブの膜厚検討

ナノワイスカーを成長させるため、基板に相当する部分としてコアシェル型ナノチューブを作製した。カーボンの膜厚・外皮の膜厚・鋳型材料である酸化銅ナノワイヤの直径など、各種パラメータの選定により、ナノワイスカー成長の再現性について調査した。また、当初予定していた計画に加えて、基板上に分散させた CuO ナノワイヤに対し、還元剤、金属膜を積層させ、加熱還元により大量のナノチューブを合成し、ワイスカーの大量生成に関する実験を行った。

II. 最適還元条件の確立

カーボン膜を利用した加熱還元過程に対し周囲環境の及ぼす影響を調査する。具体的には真空中加熱・大気中加熱・不活性ガス中加熱などの条件にて加熱還元を行った。これは、主に周囲環境が還元時に必要な熱エネルギーに与える変化について調査するものであり、還元金属の析出速度を制御するため実験的に検討した。

III. ナノワイスカーの作製および結晶制御

外皮金属の膜厚の選定および還元条件により、ナノワイスカーの作製・結晶制御を行った。周方向不均一な外皮の製膜を行う場合、薄膜には不整合ひずみなどにより微小な欠陥が生じていると考えられる。一方、析出するナノワイスカーはその成長位置の格子欠陥の大きさなどに依存した形状、寸法により成長するものと考えられる。また、結晶面の表面エネルギーに依存した優先成長結晶面が存在すると考えられる。以上の点を踏まえ、ナノワイスカーの成長・結晶制御について調査した。

また、当該方法に加えて、ポリカーボネートテンプレートと電着技術を併用するテンプレート法により単結晶銅ナノワイスカー群を作製し、大量生成に関する検討も実施した。ここでは種々電着条件を変化させることにより、作製されるワイスカー群の結晶を制御した。テンプレート法によるナノワイヤの作製手順は、Cu 基板上にポリカーボネートテンプレートを固定し、電解液中に浸漬させ、対向電極との間に電流を印加しポリカーボネートテンプレートの細孔内に Cu を電着する。その後、CH₂Cl₂ によってテンプレートをエッチングし、ナノワイスカー群を得る。電着に使用した電解溶液は、0.4 mol/l の CuSO₄ · 5H₂O を pH が 2.5 になるよう 10 % 硫酸により調整したものをを用いた。ここで、成長するナノワイスカーの結晶は電着時の電流密度・電解液の温度調整によって制御を図った。

4. 研究成果

本研究では、独自の固相還元法により、基板上に分散した金属被覆ナノ材料の中空化に成功し、多数の多層金属中空ナノ構造体の作製に成功した。図 1 に各条件により作製した中空ナノ構造体を示す。外皮金属膜 (Cr)、および還元材料膜 (C) の最適化により、切断面に空洞を有している

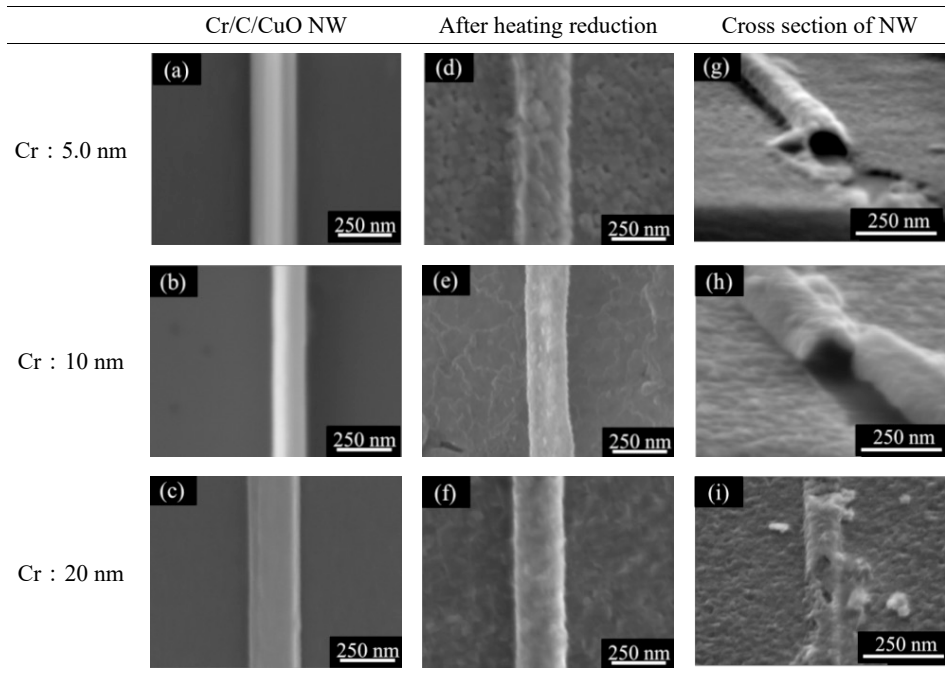


Fig. 1 Nanotube manufacturing process under each film formation condition. The thickness (C) of the reducing film is fixed at 10 nm.

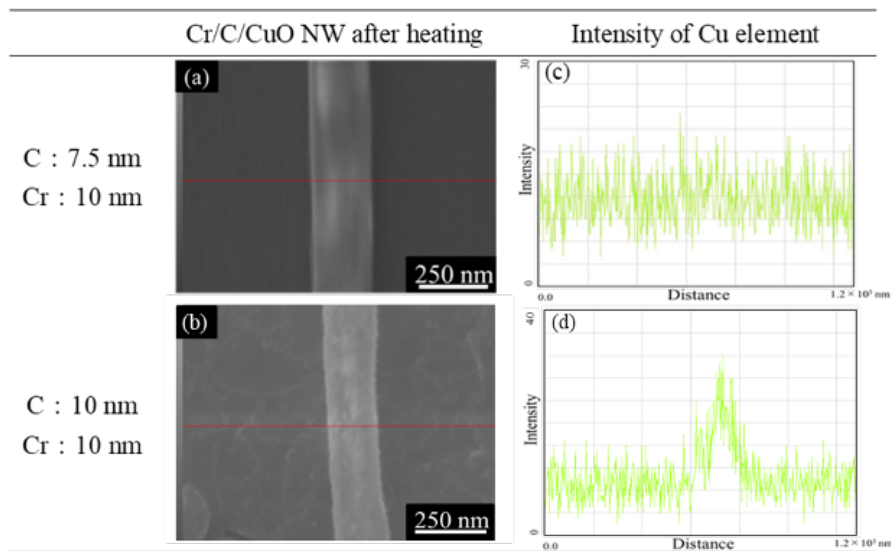


Fig. 2 Energy dispersive spectroscopy analysis of reduced metals at each reducing film thickness

ことが確認できる。また、元素分析を行ったところ、適切な還元材料膜厚の選定によって中空構造内壁部に還元金属を析出させることに成功した (図 2)。これにより、Cr/Cu の 2 層から成る中空ナノ構造体の生成および大量生産に成功した。一方、当初予想していたナノウィスカーの成長が中空ナノ構造体表面に確認できず、これは還元時に生じるガス (CO₂) による中空ナノ構造体内部の圧力変化が予想よりも小さかったため還元金属 (Cu) に十分な圧縮応力が加えられなかったことが原因と考えられる。具体的には外皮金属の酸化による脆化が考えられるため、還元加熱時の環境を高真空状態にするなどの対策が必要と考えられる。

次に、ポリカーボネートテンプレートと電着技術を併用した単結晶ナノウィスカー群の作製結果について図 3 に示す。図より、高密度のナノウィスカー群が成長していることを確認できる (図 3 (a))。また、テンプレートの空隙と同型の垂直配向を有していることが確認できる。単位面積当たりのナノウィスカーの密度 (本数) はおよそ $10^8/\text{cm}^2$ であった。さらに、単一のナノウィスカーを分離し、透過型電子顕微鏡により観察・分析した (図 3 (b), (c))。通常電着条件では、析出する金属は多結晶と成るが、本研究では電流密度および電解溶液の温度制御により、単結晶のナノウィスカー群の生成に成功した (図 3 (c))。以上より、特定の結晶面を側面に有するナノウィスカー群の生成に成功し、粒子形状と比べて特定の触媒反応に特化した機能性材料として応用が期待できる。

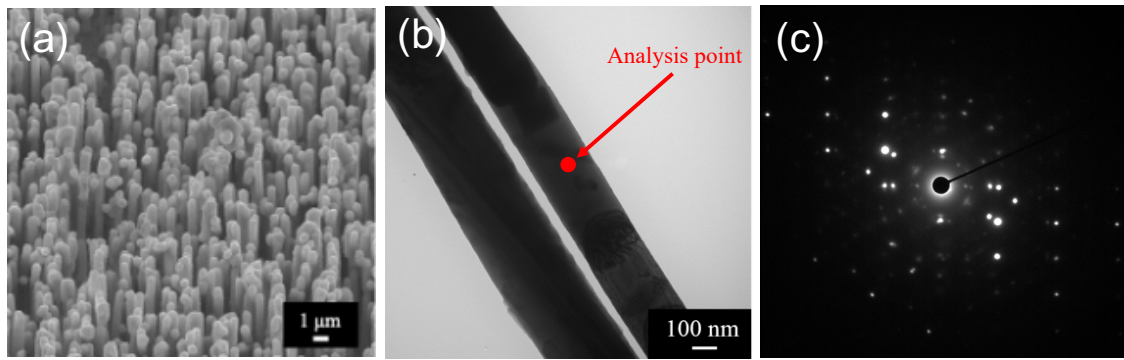


Fig. 3 (a) Single crystal nanowhiskers array produced by the template method. (b) Transmission electron microscope image of a single nanowhisker. (c) Diffraction pattern of red marker part in (b).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 11件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoon Sungmin, Cui Yi, Kimura Yasuhiro, Gu Shaojie, Toku Yuhki, Ju Yang	4. 巻 156
2. 論文標題 Improvement of low-cycle fatigue life of austenitic stainless steel by multiple high-density pulsed electric currents	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of Fatigue	6. 最初と最後の頁 106639 ~ 106639
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijfatigue.2021.106639	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Gu Shaojie, Cui Yi, Yoon Sungmin, Wang Zizheng, Kimura Yasuhiro, Toku Yuhki, Ju Yang	4. 巻 197
2. 論文標題 Rapid anisotropy recovery in deformed FCC metals by high-density pulsed electric current treatment	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Vacuum	6. 最初と最後の頁 110855 ~ 110855
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.vacuum.2021.110855	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Zhao Minji, Tong Bo, Kimura Yasuhiro, Toku Yuhki, Morita Yasuyuki, Ju Yang	4. 巻 118
2. 論文標題 Quantitative evaluation of local permittivity of semiconductor nanomaterials using microwave atomic force microscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 193103 ~ 193103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0049619	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 YOON Sungmin, KIMURA Yasuhiro, TOKU Yuhki, JU Yang, PARK Soojeong, KIM Yunhae	4. 巻 8
2. 論文標題 Assessment of creep behavior using a damage-coupled model for martensitic stainless steel	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Mechanical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 21
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1299/mej.21-00178	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoon Sungmin, Kimura Yasuhiro, Cui Yi, Toku Yuhki, Ju Yang	4. 巻 62
2. 論文標題 Evaluation of Electric Current-Induced Improvement of Fracture Characteristics in SUS316	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 748 ~ 755
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2020333	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Cui Yi, Toku Yuhki, Ju Yang	4. 巻 32
2. 論文標題 Nanotwinning and tensile behavior in cold-welded high-entropy-alloy nanowires	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 315716 ~ 315716
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6528/abf7eb	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Toku Yuhki, Togawa Yosuke, Morita Yasuyuki, Ju Yang	4. 巻 285
2. 論文標題 Preferential growth of specific crystal planes based on the dimension control of single crystal SnO ₂ nanobelts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 129121 ~ 129121
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2020.129121	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Cui Yi, Toku Yuhki, Kimura Yasuhiro, Ju Yang	4. 巻 187
2. 論文標題 True origin of the size effect in cold-welded metallic nanocrystals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Mechanical Sciences	6. 最初と最後の頁 106102 ~ 106102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijmecsci.2020.106102	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Cui Yi、Toku Yuhki、Kimura Yasuhiro、Ju Yang	4. 巻 188
2. 論文標題 The deformation mechanism in cold-welded gold nanowires due to dislocation emission	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Computational Materials Science	6. 最初と最後の頁 110214 ~ 110214
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.commatsci.2020.110214	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Cui Yi、Toku Yuhki、Kimura Yasuhiro、Ju Yang	4. 巻 185
2. 論文標題 High-strain-rate void growth in high entropy alloys: Suppressed dislocation emission?=?suppressed void growth	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 12 ~ 18
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2020.03.056	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Gu Shaojie、Cui Yi、Kimura Yasuhiro、Toku Yuhki、Ju Yang	4. 巻 56
2. 論文標題 Relief of strain hardening in deformed Inconel 718 by high-density pulsed electric current	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science	6. 最初と最後の頁 16686 ~ 16696
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10853-021-06344-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tong Bo、Hirabayashi Takahiro、Toku Yuhki、Morita Yasuyuki、Ju Yang	4. 巻 14
2. 論文標題 Non-contact local conductivity measurement of metallic nanowires based on semi-near-field reflection of microwave atomic force microscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 066501 ~ 066501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/abf444	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 山田秀幸, 巨陽, 徳悠葵, 木村康裕
2. 発表標題 薄膜の結晶方位および下地材料が応力誘導ナノワイヤ成長に及ぼす影響
3. 学会等名 日本機械学会M & M2021, 材料力学カンファレンス
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 角田浩基, 巨陽, 徳悠葵, 木村康裕
2. 発表標題 コアシェル型DDS キャリアの薬剤担持量向上に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会M & M2021, 材料力学カンファレンス
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 丸本裕貴, 巨陽, 徳悠葵, 木村康裕
2. 発表標題 高密度パルス電流による純チタン結晶組織への影響
3. 学会等名 日本機械学会M & M2021, 材料力学カンファレンス
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 彭彦鴻, 巨陽, 徳悠葵, 木村康裕
2. 発表標題 高周波電流による薄膜密着強度の向上に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会M & M2021, 材料力学カンファレンス
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安田和弘, 巨陽, 徳悠葵, 木村康裕
2. 発表標題 高周波電流を利用した金属薄膜内原子配列の高秩序化に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会M & M2021, 材料力学カンファレンス
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉浦圭, 巨陽, 徳悠葵, 木村康裕
2. 発表標題 銅ナノワイヤ面ファスナー接合強度の向上
3. 学会等名 日本機械学会M & M2021, 材料力学カンファレンス
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shaojie Gu, 巨陽, 徳悠葵, 木村康裕
2. 発表標題 高密度パルス電流による予ひずみを有するインコネル 718 の加工硬化の緩和
3. 学会等名 日本機械学会M & M2021, 材料力学カンファレンス
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Sungmin YOON, 巨陽, 徳悠葵, 木村康裕
2. 発表標題 Fatigue damage recovery of austenitic stainless steel by high-density pulsed electric current
3. 学会等名 日本金属学会, 2021年秋期 (第169回) 講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuta Ito, Yasuhiro Kimura, Yuhki Toku, Yang Ju
2. 発表標題 On Selective Fabrication of Metallic Micro/Nanomaterials in Electromigration-Based Injection System
3. 学会等名 ICNB2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安田和弘, 木村康裕, 徳悠葵, 巨陽
2. 発表標題 高周波高密度電流が銅薄膜の密着強度に及ぼす影響
3. 学会等名 2020年度日本機械学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊藤佑太, 木村康裕, 徳悠葵, 巨陽
2. 発表標題 エレクトロマイグレーションによる金属マイクロ・ナノワイヤ創製のための機構開発
3. 学会等名 2020年度日本機械学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yuta Ito, Yasuhiro Kimura, Yuhki Toku, and Yang Ju
2. 発表標題 A System for the Fabrication of Metallic Micro/Nanowire Based on Electromigration
3. 学会等名 33rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	木村 康裕 (KIMURA Yasuhiro) (70803740)	名古屋大学・工学研究科・助教 (13901)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------