

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 24 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360042

研究課題名(和文)カーボン膜の還元作用による中空ナノ構造体の創製と逆テンプレート技術

研究課題名(英文)Hollow nanostructures fabricated from deoxidization using carbon film and the utilization as a template for producing the inversely-shaped nanostructures

研究代表者

村岡 幹夫(Muraoka, Mikio)

秋田大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50190872

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：ナノチューブなどの中空ナノ構造体の作製法として、材料選択の自由度が高く、また簡便な固相還元法を提案し、種々の中空ナノ構造体の創製および機械的性質等の評価を行い、さらに当該構造体の応用を図った。鋳型として酸化銅ナノワイヤ、酸化亜鉛ナノワイヤアレイ等を用い、還元剤としてカーボン被膜等を利用することにより、白金ナノチューブ、白金ナノ多孔質膜、白金/銀2層ナノチューブ、二酸化珪素ナノチューブの作製に成功した。さらに、二酸化珪素ナノチューブを2次鋳型(逆テンプレート)として用い、これに銅の無電解メッキを適用した銅ナノファイバの作製法を提案した。

研究成果の概要(英文)：This study proposed a solid-phase deoxidization method using a reducing agent of carbon for fabricating hollow nanostructures. The simple principle provides the advantages of a high degree of freedom of material selection. With the demonstration of fabricating various hollow nanostructures, the mechanical properties were evaluated, and the application of the nanostructures was discussed. The use as initial templates of CuO nanowire, ZnO nanowire array, and polymer nanofiber, in combination with the coating of carbon film, successfully produced various structures of Pt nanotube, Pt nano-porous film, Pt/Ag double-layered nanotube, and silica nanotube. Carbon atoms in the film easily diffused in the template to reduce the oxide during heat treatments. The silica nanotube was found to be useful for the second template to yield Cu nanofiber, where Cu was deposited inside the nanotube by means of electroless plating.

研究分野：機械工学、機械材料・材料力学

キーワード：ナノ材料 中空構造 固相還元 炭素 逆テンプレート

1. 研究開始当初の背景

ナノチューブなどの中空ナノ構造体は、巨大な比表面積を有するため、高効率の触媒、高感度の環境センサなど様々な応用が期待されている。従来の中空ナノ構造体の作製手法は化学反応による自己組織化的方法を使用するものがほとんどであり、利用できるナノ空間の形状や母材の元素種類には制約がある。また偶発的な要素のある化学反応によって製作されるため、ナノ空間の形状を制御することが困難な場合が多い。

以上のような状況を鑑み、本研究代表者は、還元消失が容易な金属酸化物を鋳型として用いた斬新な金属「マイクロ」チューブ作製法を発明した。この手法では、酸化銅マイクロワイヤを鋳型として用い、還元剤のカーボン被膜を介して、さらに金属を堆積被覆し、最後に加熱によって当該鋳型を還元により気化放させせる。これにより種々の元素・内外径比の金属マイクロチューブを作製することができる。

これまでの研究成果を踏まえ、還元消失鋳型を利用した中空微細構造体研究の次の段階として、金属「ナノ」チューブ等の中空ナノ構造体の創製を設定した。

2. 研究の目的

本研究は、還元容易な金属酸化物ナノ材料を鋳型として用い、これに還元剤として作用するカーボン膜を被覆し、さらに金属あるいは安定な難還元酸化物により被覆あるいは周辺空間の充填を行った後、不活性環境中での加熱還元によって、鋳型と同形のナノ空間を形成するという革新的な中空ナノ構造体の創製技術を開拓する。これにより金属や難還元酸化物からなるナノチューブ、高秩序ナノ多孔質体を創製する。これらの中空ナノ構造体の機械的電気的性質等の評価および新たな金属ナノ材料形成に役立つ2次鋳型(逆テンプレート)への応用を図ることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究計画は5項目に大別される。(1)カーボン被膜還元作用の特性把握では、金属外皮/カーボン膜/金属酸化物ナノワイヤの同軸多層構造および金属外皮なしの構造を対象として、理論的および実験的にカーボン膜厚や還元処理温度・時間に関する最適条件を把握する。これに基づき(2)金属中空ナノ構造体として金属ナノチューブおよび異種金属二層ナノチューブ、高秩序の金属ナノ多孔質体を創製する。さらに外皮金属を安定酸化物に置き換え、(3)安定酸化物中空ナノ構造体の創製を実現する。また、本手法で得られた(4)中空ナノ構造体の特性評価を行い、機械的電気的性質を明らかにする。最後に(5)中空ナノ構造体の応用として逆テンプレート技術を提案する。

4. 研究成果

(1)カーボン被膜還元作用の特性把握

ナノチューブを作製する際の鋳型となる金属酸化物ナノワイヤとして酸化銅(CuO)ナノワイヤを取上げ、カーボン被膜によって当該ナノワイヤが還元消失する条件を実験的に検討した。大気圧および真空(10 Pa)下、アルゴン(Ar)ガス気流中においてカーボン被覆ナノワイヤが還元消失するために必要な時間を、種々の加熱温度によって調べ、還元消失条件マップを作成した。また、理論的考察を行い、その結果、当該還元消失条件は、定性的にはエリンガム図により説明できることがわかった。なお、エリンガム図から、還元材としてカーボンだけではなく、酸化し易い金属たとえば亜鉛(Zn)などの利用も示唆された。しかしながら、試行実験の結果、原子サイズが大きいために拡散が制限され、還元反応が途中で停止してしまうという欠点が明らかとなった。すなわち原子直径の小さいカーボンが固相還元には適切であるということが確認できた。

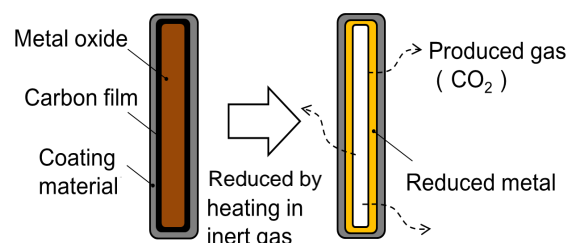


図1 固相還元法の原理の概要

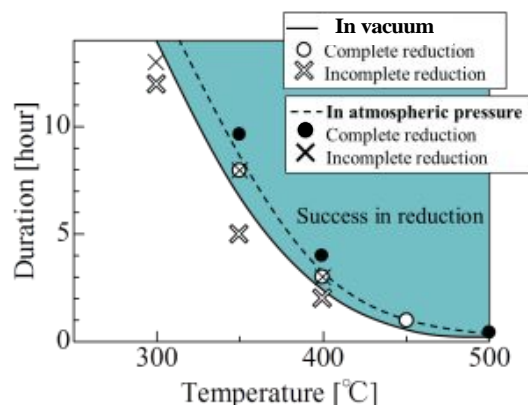


図2 固相還元法における還元消失条件マップ(直径100nmのCuOナノワイヤの場合)

(2)金属中空ナノ構造体の創製

(2-1)金属ナノチューブ

CuOナノワイヤに化学量論的に算出した膜厚を有するカーボン膜をスパッタにより被覆し、次にカーボン膜を覆うように白金(Pt)膜を被覆した。その後アルゴンガス中300~500の温度で還元処理した結果、鋳型であるCuOナノワイヤが消失して空洞を形成し、Ptナノチューブ(外径約100nm)が得られることを確認した。また、還元処理の際に、事前に切断して鋳型部断面を露出させた場

合と切断しない場合（鋳型部が密閉されている場合）の両者について比較した結果、前者では還元消失に要する時間は（1）項で調べた条件とほぼ同様であり、還元銅の残留は少ないことがわかった。後者では、前者に比べ還元消失が容易（低温、短時間での還元が可能）であるが、ナノチューブの内壁に還元銅が残留することがわかった。

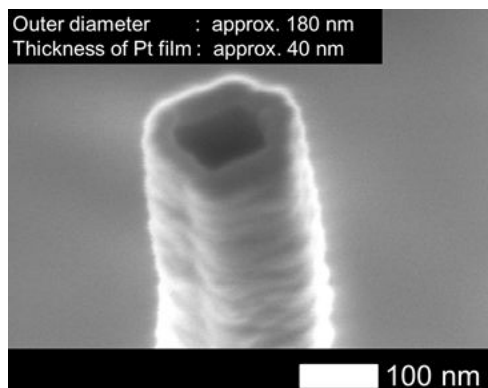


図3 Pt ナノチューブの作製例

(2-2) 金属二層ナノチューブ

(2-1) 項の手法を発展させ、白金/銀 (Pt/Ag) 二層ナノチューブを創製した。外層(Pt)と内層(Ag)のスペーサーとしてカーボン膜が有効であることを確認した。熱処理後カーボン膜は拡散消失し隙間が形成されていた。

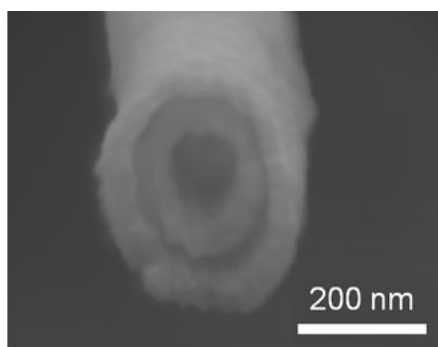


図4 Pt/Ag 二層ナノチューブ

(2-3) 高秩序の金属ナノ多孔質体

サファイア基板に熱昇華法によって酸化亜鉛 (ZnO) ナノワイヤ配列を生成し、その上にスパッタによりカーボンを被覆した。さらに Pt 膜をスパッタにより被覆した。その後、Ar ガス中にて加熱し、カーボン膜の還元作用によって内部の ZnO ナノワイヤを消失させた。還元処理後も表面は Pt 膜で覆われていたため、Pt のナノワイヤ状突起をスクラッチすることにより取り除いた。その結果、ZnO ナノワイヤの断面形状と同様の孔を有する Pt 製の多孔質膜が形成されていることを確認した。

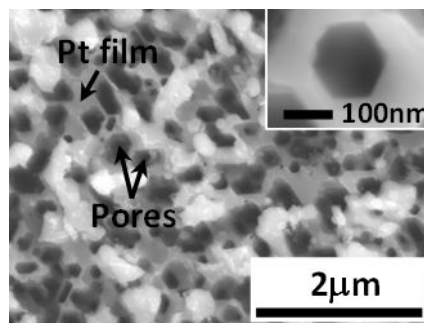


図5 Pt ナノ多孔質膜

(3) 安定酸化物中空ナノ構造体の創製

CuO ナノワイヤにカーボンを被覆し、さらに RF スパッタにより二酸化珪素 (SiO₂, シリカ) 膜を被覆した後、熱処理により CuO を還元し SiO₂ ナノチューブの作製に成功した。

鋳型材の量産を目的に、酸化金属ナノワイヤの代替として、電界紡糸より得られる高分子ナノファイバに注目した。高分子溶液はポリビニルアルコール (PVA) と酢酸銅 (CuAc) の混合水溶液である。PVA は、還元剤であるカーボンを豊富に含む。また、酢酸銅は酸化銅を酢酸に溶かしたものである。CuAc 含有 PVA ナノファイバに SiO₂ をスパッタ被覆し、Ar ガス流中 (170 Pa) での 300 の加熱により PVA の熱分解と共に酢酸銅を還元し、SiO₂ ナノチューブの作製に成功した。また、その内壁には還元した Cu がナノ粒子状で堆積していることを確認した。

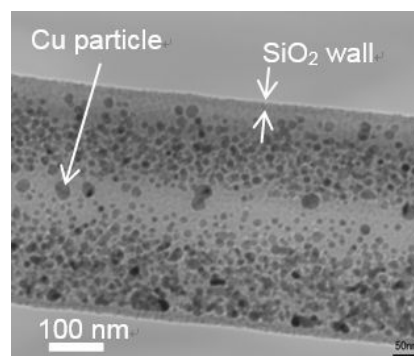


図6 二酸化珪素ナノチューブの透過型電子顕微鏡像

(4) 中空ナノ構造体の特性評価

金属ナノチューブの曲げ試験を行い、機械的性質を調べた。Pt ナノチューブのヤング率 (180 GPa) はバルク材と同程度であった。一方、破壊形態は、バルク材と異なり脆性的であり、破壊強度 (曲げ強度 640 MPa) は、バルク材の降伏強度に比べ 10 倍程度大きかった。Pt/Ag 二層ナノチューブの曲げ試験も行ったが、Pt ナノチューブと同様の結果が得られた。また、電気抵抗計測を行った結果、ナノチューブの Pt 層の電気抵抗率 (2.13 × 10⁻⁷ m) はバルク材の 2 倍程度大きい値を示した。これは層厚が電子の平均自由行程より

も小さいために電子散乱が顕著になったためであると考えられる。

なお、以上のような曲げ試験を実施できる専用装置やナノチューブ等の把持・配置のための専用マニピュレータや位置決め装置の開発も行った。

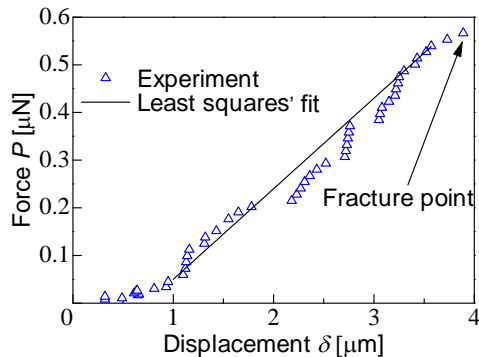


図7 Pt ナノチューブの曲げ試験結果

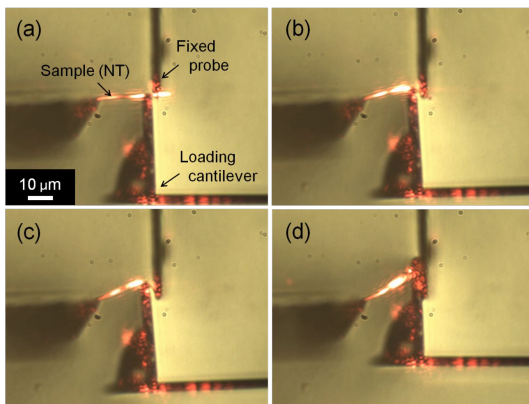


図8 ナノチューブ(NT)の曲げ試験

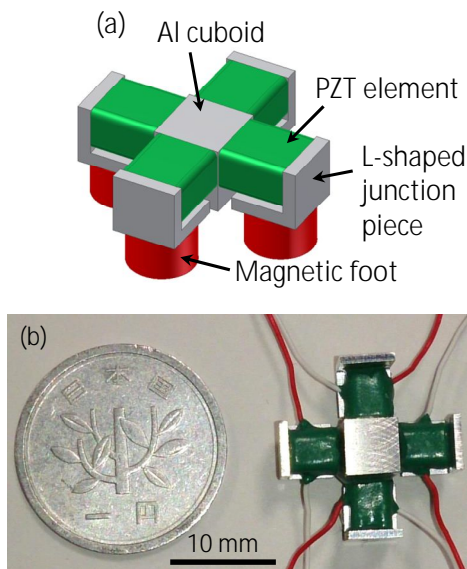


図9 摩擦力の不均衡を利用した自走式小型2軸位置決め装置

(5) 中空ナノ構造体の応用

(3) 項で得られた SiO_2 ナノチューブを逆

テンプレートすなわち 2 次鋳型として用い、Cu ナノファイバを作製する逆テンプレート技術について検討した。前述のように SiO_2 ナノチューブの内壁には、還元した Cu ナノ粒子が堆積している。このナノ粒子は無電解メッキにおける触媒として機能することに着目し、無電界メッキを実施した結果、中九部に Cu を堆積充填できることを確認した。最終的に得られる Cu ナノファイバは二酸化珪素で被覆されているため、酸化防止が必要な透明電極シートの導電性分散材としての応用が期待できる。

なお、 SiO_2 ナノチューブ作製技術を発展させ、Pt ナノチューブ状コイルを作製した。これにより通電によるコイルピッチの変化を観察し、アクチュエータへの応用を検討した。さらに、応用に際し重要課題として高電流密度による Pt や Cu のマイグレーション損傷対策が必要であることが明らかとなった。

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. Y. Toku, M. Muraoka, Electromagnetic properties of microcoils fabricated from self-bending coated nanowires via viscous flow of core material, *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 査読有, Vol.6, 2014, 561-564.
2. X. Zhao, M. Saka, M. Muraoka, M. Yamashita, H. Hokazono, Electromigration behaviors and effects of addition elements on the formation of a Bi-rich layer in Sn58Bi-based solders, *Journal of Electronic Materials*, 査読有, Vol.43, 2014, 4179-4185.
3. Y. Yue, M. Chen, Y. Ju, S. Wang, Large-scale growth of copper oxide nanowires on various copper substrates, *Journal of Materials Science & Technology*, 査読有, Vol.29, 2013, 1156-1160.
4. Y. Toku, K. Kobayashi, M. Muraoka, Repositioning technique in nanowire manipulation by oscillating gripper, *Micro & Nano Letters*, 査読有, Vol.8, 2013, 63-65.

[学会発表](計12件)

1. 後飯塚卓也, 村岡幹夫, 膜ひずみによる金属ナノコイル網の作製, 日本機械学会東北支部第50期総会・講演会, 2015年3月13日, 東北大学(仙台市).
2. 徳悠葵, 村岡幹夫, 金属被覆により生じるナノワイヤの曲げ変形に関する理論的解析, 日本機械学会 M&M2014 材料力学カンファレンス, 2014年7月21日, 福島大学(福島市).
3. 趙旭, 佐藤一貴, 村岡幹夫, 原子拡散による酸化銅ナノ構造体の形成に影響する諸因子の検討, 日本機械学会 M&M2014 材

- 料力学カンファレンス, 2014 年 7 月 21 日, 福島大学 (福島市).
4. 村岡幹夫, 金属ナノコイルの創製技術と周辺技術, 日本材料学会東北支部「材料フォーラム」講演会 (招待講演), 2014 年 3 月 17 日, カレッジプラザ (秋田市).
 5. 茂木祐典, 村岡幹夫, 摩擦力の不均衡を利用した自走式小型アクチュエータの提案, 精密工学会東北支部学術講演会, 2013 年 12 月 7 日, たざわこ芸術村 (仙北市).
 6. 趙旭, 村岡幹夫, ファラノール, 固相還元法を用いたナノ多孔質膜の作製, 日本機械学会 2013 年度年次大会, 2013 年 9 月 10 日, 岡山大学 (岡山市).
 7. 小島直樹, 巨陽, ストレスマイグレーションによるアルミナワイヤの作製及び電気特性の評価に関する研究, 日本機械学会 2013 年度年次大会, 2013 年 9 月 10 日, 岡山大学 (岡山市).
 8. 中島隆博, 細井厚志, 巨陽, マイクロ波原子間力顕微鏡を用いた金属ナノワイヤの導電率の定量評価に関する研究, 日本機械学会 2013 年度年次大会, 2013 年 9 月 10 日, 岡山大学 (岡山市).
 9. 高木健次, 村岡幹夫, 固相還元法による金属ナノチューブ作製における還元条件, 日本機械学会第 20 回機械材料・材料加工技術講演会, 2012 年 12 月 2 日, 大阪工業大学 (大阪市).
 10. 高木健次, 村岡幹夫, 羽金拓也, 固相還元法により作製した金属ナノチューブの機械的性質の評価, 日本機械学会第 20 回機械材料・材料加工技術講演会, 2012 年 12 月 2 日, 大阪工業大学 (大阪市).
 11. 村岡幹夫, 高木健次, 固相還元法による中空ナノ構造体の作製, 日本機械学会東北支部第 48 期秋季講演会, 2012 年 9 月 22 日, 八戸工業高等専門学校 (八戸市).
 12. K. Takagi, M. Muraoka, Condition of heating reduction in fabrication of nanotubes from metal-oxide nanowires coated with a reducing agent, The 3rd Asian Symposium on Materials & Processing (ASMP 2012), 2012 年 8 月 31 日, Indian Institute of Technology Madras (Chennai, India).

〔図書〕(計 1 件)

1. M. Muraoka, Springer, Acoustic Scanning Probe Microscopy, Eds. D. Passeri, F. Marinello and E. Savo, (Chapter 7, Enhanced sensitivity of AFAM and UAFM by concentrated-mass cantilevers を執筆), 2013, 189-226.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 金属製ナノコイルの製造方法
 発明者: 村岡幹夫, 神原信幸, 石川直元, 高柳俊幸, 堀苑英毅, 林宏明, 吉田統, 辻幸太

郎

権利者: 三菱重工業株式会社, 国立大学法人秋田大学, 株式会社榎屋

種類: 特許

番号: 特願 2015-023099

出願年月日: 2015 年 2 月 9 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mech.akita-u.ac.jp/~muraoka/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村岡幹夫 (MURAOKA MIKIO)

秋田大学・大学院工学資源学研究所・教授

研究者番号: 50190872

(2) 研究分担者

巨陽 (JU YAN)

名古屋大学・大学院工学研究所・教授

研究者番号: 60312609

奥山栄樹 (OKUYAMA EIKI)

秋田大学・大学院工学資源学研究所・准教授

研究者番号: 80177188