

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 24 日現在

機関番号：53601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26870058

研究課題名(和文)アモルファス合金ナノワイヤーを用いた3次元触媒開発

研究課題名(英文)Development of three-dimensional catalysts with metallic glass nanowires

研究代表者

柳沼 晋 (YAGINUMA, Shin)

長野工業高等専門学校・その他部局等・講師

研究者番号：80516518

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)：本研究では、ガスアトマイズ法を用いてアモルファス合金ナノワイヤーを長尺化、微細化、均一化するため、生成物であるワイヤーおよび粉体の形状や直径の分布に溶湯温度が及ぼす影響を調べた。線径と粒径は対数正規分布に従い、高温ではメディアン径が減少することを見出した。この対数正規分布は微細化の過程を反映しており、生成物のサイズ分布の評価基準とすることで、形成機構を明らかにすることが可能になった。さらに、これらの温度効果は、オーネソルゲ数と呼ばれる無次元数によって類別できることが分かり、ナノワイヤーが主要生成物となるための温度条件の最適化に成功した。

研究成果の概要(英文)：We have studied the formation mechanism of Pd-based metallic glass wires and droplets in the gas atomization process. The diameters can be reached to nanoscale and strongly related to the viscosity of molten alloys. We demonstrate that the numbers of droplets and wires can be distinguished by the Ohnesorge number (Oh), which is the proportion of the time scale of spinnability to that of capillary instability. The diameter distributions follow the log-normal distribution function that indicates cascade fragmentation. The median diameter is employed for evaluation criteria in the product diameter. For droplets, the number significantly increases at $Oh < 1$ but the diameter gradually decreases. For wires, the number greatly decreases at $Oh < 1$ while the diameter steadies below 400 nm. Further, the wire diameter is quadrupled at $Oh = 16$ due to the high viscosity which suppresses both capillary breakup and ligament elongation.

研究分野：表面物理 / ナノサイエンス

キーワード：アモルファス合金 ナノワイヤー ガスアトマイズ 触媒

1. 研究開始当初の背景

安全で持続可能なクリーンエネルギー源の確保は、人類が直面した共通の最優先課題であり、我が国だけではなく、世界的に研究が盛んに進められている。再生可能エネルギーの効率的な変換・蓄積にとって欠かせないのが、ナノ構造が発揮する触媒機能であり、蓄電池、太陽電池、燃料電池などに広く応用されている。現在、典型的な触媒には白金 (Pt) や Pt 合金のナノ粒子が使用されているが、Pt は高価で希少元素であるため、さらなる触媒活性の向上や代替元素の探索が強く望まれている。

触媒材料としての金属ガラス (アモルファス合金) に着目した先駆的な研究は、増本らによって 80 年代に開始されたが、当時はリボン材が用いられていた。近年、イェール大学の J. Schroers らの研究グループにより、アモルファス合金のナノ構造体に特有の新たな機能が次々と報告され、その重要性が再認識された。特に、ナノ化による比表面積の劇的な増大からの触媒機能が注目されているが、我が国ではアモルファス合金ナノ構造を触媒反応へ活用した例はほとんどない。

アモルファス合金ナノワイヤーは、非晶質由来の優れた機械的特性に加え、比表面積の増大による触媒活性や磁気センシングなどの特性を兼ね備えた機能材料である。Schroers らは、ナノインプリント技術を利用して、バルクのアモルファス合金表面上にナノ構造を転写しパターンニングした。ところが、モールドを用いるインプリント技術では、ナノ構造の長さはせいぜい数マイクロ程度であり、反応領域も 2 次元である。一方、大量のナノワイヤーで構成されるナノファイバーは 3 次元形状を構築できる。申請者の所属グループは、2008 年に世界に先駆けてアモルファス合金のナノワイヤーを発見した。我々はガスアトマイズ法を用いて、アモルファス合金ワイヤーの低コスト一括大量生産法を開発している。量産化が可能なアモルファス合金ナノワイヤーの実現により、ここ数年でようやく、実用化を視野に入れたナノ構造の構築が可能になったと言える。

2. 研究の目的

本研究は、ガスアトマイズ法を用いた一括大量生産技術を基盤に、触媒能をもつ Pd 基および Pt 基アモルファス合金から長尺なナノワイヤーを作製し、表面のナノ結晶化・ナノポーラス (多孔質) 化を有機的に組み合わせ、この新規素材であるアモルファス合金ナノワイヤーの高い耐久性と機械的強度を活用した 3 次元構造・無担持電極を開発するための知見を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

実験は、独自に設計・開発した少量溶解型のガスアトマイズ装置を用い、ガラス形成能が高い Pd-Cu-Ni-P 母合金をアトマイズした

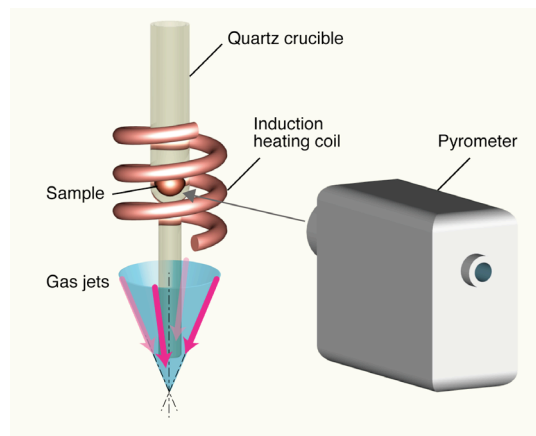


図 1 ガスアトマイズ法と温度測定の様式図。

(図 1)。Pd_{42.5}Cu₃₀Ni_{7.5}P₂₀ のガラス転移温度は 576 K、結晶化温度は 658 K、融点は 800 K である。今回は融点前後、1073 K から 773 K までの温度範囲でアトマイズ実験を行った。溶湯温度は、放射温度計によって測定した。融点前後の異なる温度で生成したワイヤーおよび粉体は、X 線回折 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) を用いて構造解析、組成分析を行った (図 2a, 2b)。熱的特性は、熱分析装置 (DSC) で測定した (図 2c)。次に、各温度条件での SEM 像からワイヤーと粉体の存在比率、線径と粒径の頻度分布を集計した。サイズ分布はそれぞれ、統計分布関数をフィッティングすることにより解析し、メディアン径などを算出した。

4. 研究成果

(1) 一般的なガスアトマイズ法では、溶湯の流れにガスジェットを吹き付けると、液柱から液糸を経て、液滴が分裂すること (非粘性液柱の Rayleigh-Plateau 不安定性) により、粉体が形成される。一方、ワイヤーが形成されるのは、溶湯が高い粘性を保持したまま、液糸から液滴へ分裂する前に固化するためだと考えられる。このような曳糸現象は自然界でも見られ、ペレーの毛 (Pele's hair) と呼ばれる火山噴出物は、高い粘性をもつマグマが噴気で引き伸ばされ、毛髪のように固まったものである。アモルファス合金の場合、粘性は温度に対して指数関数的に大きく増減するため、生成物の形状やサイズは溶湯温度に依存して、大きく変化することになる。

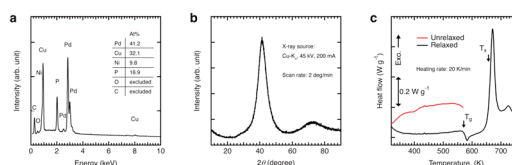


図 2 Pd 基アモルファス合金ワイヤーの EDX, XRD, DSC の結果。

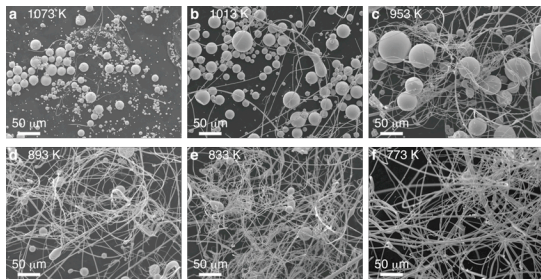


図 3 異なる温度でのガスアトマイズにより生成した Pd 基アモルファス合金ワイヤーと粉体の SEM 像。

(2) 図 3 に、溶湯温度 1073 K (a), 1013 K (b), 953 K (c), 893 K (d), 833 K (e), 773 K (f) でのガスアトマイズによる生成物の SEM 像を示す。なお、温度以外のアトマイズ条件は同一である。いずれの温度でも、ワイヤーと粉体が共存している。異なる温度での Pd 基アモルファス合金のワイヤーと粉体の割合を比較すると、融点より十分に高い温度では粉体が主要生成物であり、温度が低くなるにつれて粉体に対するワイヤーの割合が増加し、融点以下では主にワイヤーが形成されることが分かった。図 4 には、ワイヤーと粉体の割合の温度変化をプロットしてみた (青い四角がワイヤー、赤丸が粉体のデータ)。温度が低くなるにつれて、ワイヤーの数は激増し、両者の比率が逆転する様子が見取れる。図 5 は、各温度に対する生成物の直径分布を比較している。ワイヤーの線径分布は、1073 K から温度が下がって 773 K になると、太くなる傾向が見られた。粉体の粒径分布についても同様に、低温の方が大きくなった。また、線径と粒径は対数正規分布に従うことを見出した。グラフの中の黒い曲線は、対数正規分布をフィッティングした結果である。

(3) 対数正規分布の特徴として、小さなサイズが多いため左側に偏っており、右側の大きなサイズに向かって裾の長い分布が見られる。これらの特徴は、左右対称な正規分布とは異なる。対数正規分布は乗算過程 (カスケード分裂など) に起因したもので、自然界や人間社会の様々な系で観測される。分布関数としては、対数正規分布に従う可能性が指摘されています。対数正規分布は左右非対称で、最頻値、中央値、平均値は一致しない。よって、この対数正規分布は微細化の過程を反映しており、ワイヤーのサイズ分布の評価基準とすることで、形成機構を明らかにすることが可能になる。統計関数を利用することで、直径分布の温度変化をより詳しく議論できる。例えば、累積分布の中央点として定義されるメディアン径 $D_{0.5}$ を、実験値として決定することができる。対数正規分布をフィッティングした結果、ワイヤーの $D_{0.5}$ は、773 K で 1.53 μm 、953 K で 0.38 μm と求まり、粉体

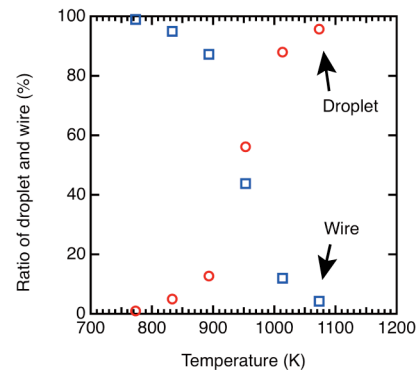


図 4 異なる温度で生成した Pd 基アモルファス合金ワイヤーと粉体の比率。

の $D_{0.5}$ は、953 K で 4.47 μm 、1073 K で 3.03 μm と求められた (表 1)。いずれも高温の方がメディアン径は減少する傾向が見られた。

(4) なぜ温度によってワイヤーが形成されたり粉体が形成されたりするのか? ワイヤー構造の形成過程を理解するため、二つの緩和時間を導入した。一つは液糸になる緩和時間 t_{vis} で、前述したように、曳糸現象が起きる場合である。高い粘性の液柱は、緩和時間 t_{vis} で不安定になる前に固化するため、液糸が形成され得ると考えられる。もう一つは、液滴になる緩和時間 t_{cap} で、これはキャピラリー (capillary) 不安定性またはレイリー・プラトー (Rayleigh-Plateau) 不安定性として知られている。粘性の低い液柱は表面張力によって不安定になり、緩和時間 t_{cap} で液滴に分裂するというものである。ワイヤーが形成される条件は、液糸の緩和時間 t_{vis} の方が液滴の緩和時間 t_{cap} よりも長いときである。そこで、この液糸/液滴の緩和時間の比をとると、 $t_{\text{vis}}/t_{\text{cap}} = Oh$ という関係式から、オーネズルゲ数 (Ohnesorge 数: Oh) または安定数と呼ばれる無次元数が導かれる。オーネズルゲ数は、物質が糸状になる曳糸性とレイリー・プラトー不安定性とを関連づける。次に、高温におけるメディアン径のサイズダウンなどの温

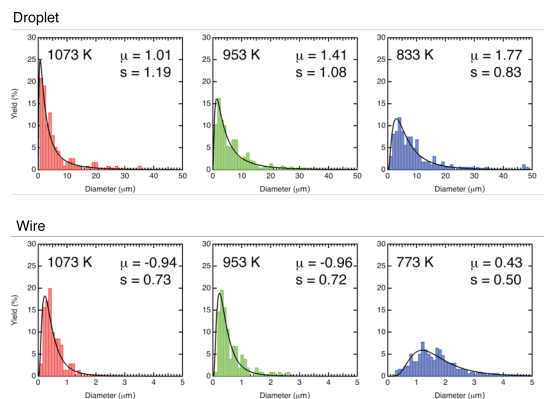


図 5 異なる温度で生成した粉体とワイヤーの直径分布。

表 1 異なる温度で生成した粉体とワイヤーのメディアン径 $D_{0.5}$ (μm)。

Temperature (K)	773	833	893	953	1013	1073
Droplet	—	6.52	3.81	4.47	3.20	3.03
Wire	1.53	0.40	0.56	0.38	0.39	0.39

度効果を、この O_h によって類別した。図 6 に示すように、粘性の温度依存性から O_h の値を見積ること、直径と温度の関数として O_h の曲線を描くことができる。図 6 の曲線はそれぞれ、 $O_h = 0.33$ 、1、2、16 の場合に相当する。オーネズルゲ数が 1 よりも小さい領域で粉体が形成され、1 よりも大きい領域ではワイヤーが形成される。よって、温度が低くて粘性が高い程、そしてサイズが小さい程、ワイヤーの方が安定だということが示唆される。オーネズルゲ数の温度・直径依存性のグラフに重ねて、表 1 の各温度について、対数正規分布で近似したメディアン径を、粉体とワイヤーの比率を縦軸としてプロットしてみた。赤色のバーが粉体、青色のバーがワイヤーの存在比率を示す。 $O_h = 1$ の右側では粉体形成が主、左側ではワイヤー形成が主となるはずである。実験データからも実際、右側の高温領域で主に粉体が生成しており、左側の低温領域ではワイヤーが主要生成物となる。両者の境界付近の温度では、ワイヤーと粉体が共に形成されている。直径分布に関しても、温度が高いとワイヤーが細くなり、粉体は小さくなるという傾向が説明できる。以上のように、ナノワイヤーが主要生成物となるための温度条件を最適化することができた。本研究で得られた知見は、アモルファス合金ナノワイヤーの長尺化、微細化、均一化に繋がることを期待される。

(5) 表面近傍でのナノ結晶化・ナノポーラス（多孔質）化技術を確立するまでは至らなかったが、このナノワイヤーは触媒機能が活性な Pd から構成されるアモルファス合金であることから、燃料電池や水素生成ための高耐久性触媒材料の開発に繋がるという意義がある。

(6) ガスアトマイズ法により作製したアモルファス合金ワイヤーについて、当初予想していなかった再生医療の分野への研究展開があったので、波及効果として報告する。細胞培養の足場となる親水性ゲルシートに、サブミクロンの Pd 基アモルファス合金ワイヤーを組み合わせたところ、導電性や機械強度が増大することが観測された。従って、ナノスケールの分散性ワイヤーを活用すれば、アレイ化による配向制御が可能となって、導電性や強度がさらに高まり、再生医療の発展に資するハイブリッド材料の実現が期待できる。

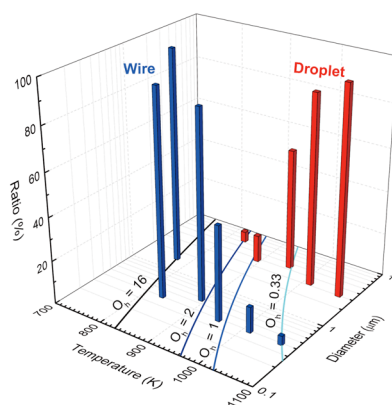


図 6 オーネズルゲ (Ohnesorge) 曲線によるワイヤーと粉体の比率の類別。

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 3 件)

- ① S. Ahadian, R. B. Sadeghian, S. Yaginuma, J. Ramón-Azcón, Y. Nashimoto, X. Liang, H. Bae, K. Nakajima, H. Shiku, T. Matsue, K. S. Nakayama, and A. Khademhosseini, “Hydrogels containing metallic glass sub-micron wires for regulating skeletal muscle cell behaviour,” *Biomater. Sci.* **3**, 1449 (2015). (査読有)
DOI: 10.1039/c5bm00215j
Highlighted as the inside front cover picture of *Biomater. Sci.* **3**(11), (2015).
- ② S. Yaginuma, C. Nakajima, N. Kaneko, Y. Yokoyama, and K. S. Nakayama, “Log-normal diameter distribution of Pd-based metallic glass droplet and wire,” *Sci. Rep.* **5**, 10711 (2015). (査読有)
DOI: 10.1038/srep10711
- ③ R. B. Sadeghian, S. Ahadian, S. Yaginuma, J. Ramón-Azcón, X. Liang, K. Nakajima, H. Shiku, T. Matsue, K. S. Nakayama, and A. Khademhosseini, “Metallic Glass Nanofibers in Future Hydrogel-based Scaffolds,” *Proc. 36th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society (EMBC)*, pp. 5276–5279 (2014). (査読有)
<http://emb.citengine.com/event/embc-2014/paper-details?pdID=1897>

[学会発表] (計 6 件)

- ① S. Yaginuma, C. Nakajima, and K. S. Nakayama, “Log-normal Diameter Distribution of Pd-based Metallic Glass Fiber,” 4th International Nanofiber Symposium

(Nanofibers 2015), Tokyo Institute of Technology, Ookayama Campus, Tokyo, Japan, October 15-16, 2015 (Poster presentation).

- ② 柳沼 晋, 中山幸仁,
“アモルファス合金ナノワイヤーの開発”
第76回応用物理学会秋季学術講演会,
名古屋国際会議場, 2015年9月。
- ③ 柳沼 晋, 中島千尋, 中山幸仁,
“アモルファス合金ファイバーに発現する対数正規分布則の解明”
ナノファイバー学会第6回年次大会, 東京大学本郷キャンパス, 2015年7月。
- ④ S. Yaginuma, C. Nakajima, Y. Yokoyama, and K. S. Nakayama,
“Log-normal diameter distribution of Pd-based metallic glass droplet and wire,”
AIMR International Symposium 2015 (AMIS 2015), Sendai International Center, Sendai, Japan, February 17-19, 2015 (Poster presentation).
- ⑤ S. Yaginuma, Y. Yokoyama, and K. S. Nakayama,
“Temperature Dependence on the Droplet and Wire Formation of Pd-based Metallic Glass,”
The 2nd International Symposium on the Functionality of Organized Nanostructures 2014 (FON '14), National Museum of Emerging Science and Innovation (Miraikan), Tokyo, Japan, November 26-28, 2014 (Poster presentation).
- ⑥ 柳沼 晋, 横山嘉彦, 中山幸仁,
“アモルファス合金ワイヤーと粉体の直径分布解析”
日本金属学会2014年秋期講演大会, 名古屋大学東山キャンパス, 2014年9月。

〔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
アモルファス合金ワイヤーに発現する対数正規分布則の解明－材料科学と数学とのコラボ

① http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/news/press/2015/20150602_000565.html

② <https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2015/06/press20150528-02.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柳沼 晋 (YAGINUMA, Shin)
長野工業高等専門学校・その他部局等・講師
研究者番号：80516518

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：