

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06422

研究課題名(和文) 脱合金・陽極酸化Ti-Ni-Siアモルファス合金のナノポーラス構造と電子物性

研究課題名(英文) Nano-porous structure and electronic property in dealloyed anodized Ti-Ni-Si amorphous alloy

研究代表者

藤間 信久 (Fujima, Nobuhisa)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：30219042

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：ナノポーラス構造をもつ脱合金・陽極酸化Ti-Ni-Siアモルファス合金は、新たな蓄電デバイス材料として応用が期待されている。本研究では、新たな合金蓄電材料開発への知見を与えることを目的として、第一原理分子動力学計算によって、同合金の局所構造と電子物性について研究を行い、以下の2項目について明らかにした。(1) Si母体中のTi-Ni/TiNi原子間相互作用エネルギーを求めることにより、Si中のTi-Ti/Ti-Ni等の局所構造の発現機構を明らかにした。(2) Ti-Ni-Si先駆合金からNi原子を取り除きポーラス状となった脱合金Ti-Si合金の局所構造について明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Ti-Ni-Si amorphous alloys that have nano-porous structures generated by dealloying and anodizing are expected to be a new material for capacitors or electricity storage devices. To clarify local structures and electronic properties in the nano-porous Ti-Ni-Si amorphous alloys, local structures around Ti-Ti/Ti-Ni/Ni-Ni atoms in Si host and interactions between them are investigated by using the first principles calculation. The structures of nano-porous Ti-Si alloys obtained by removing Ni atoms from a precursor Ti-Ni-Si alloy are also investigated as a simulation of the dealloying process.

研究分野：物性理論

キーワード：アモルファス合金 脱合金 第一原理計算 相互作用エネルギー 局所構造

1. 研究開始当初の背景

電気二重層キャパシタやセンサー等の複合素材として、表面積が飛躍的に増大するポーラス構造をもつ種々の金属や酸化物材料の研究が進められている。これらの研究の中で、福原(連携研究者)らは、水素添加 Ni-Nb-Zr アモルファス合金によるキャパシタ材料を提案し(引用文献)，さらにこの経験をもとに、Ti15%-Ni15%-Si アモルファス合金を脱合金・陽極酸化したナノポーラス酸化チタンを分極性電極とする、イオン溶液等を用いない新たな合金キャパシタ材料を提唱し、8.7 F/m³ の直流電気容量密度を実現している(図1、引用文献)。

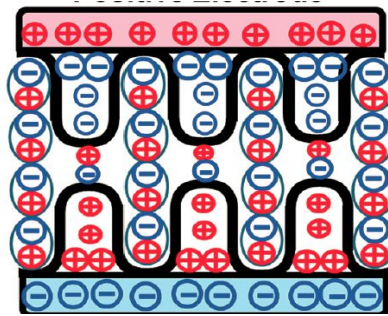


図1:TiO_{2-x}-Si アモルファス合金による電気二重層構造

提唱された Ti-Ni-Si アモルファス合金の蓄電デバイスとしての性能を明らかにするためには、電気容量(密度)等の巨視的な物理量ばかりでなく、前駆 Ti-Ni-Si アモルファス合金を含め、その構造や電子物性を明らかにすることが不可欠である。連携研究者らは原子間力顕微鏡やエネルギー分散分光を用いてこれらの解明を急いでいるが、原子レベルの局所構造・電子物性等を明らかにするためには、第一原理計算を用いた理論的な裏付けや予想が必要となる。

2. 研究の目的

(1) Ti-Ni-Si アモルファス合金の局所構造と発現メカニズム

単ロール急冷法で生成される Ti15%-Ni15%-Si アモルファス合金について、X線吸収微細構造(XAFS)解析データ等を基に局所構造モデルとしての Ti-Ni-Si クラスターを構築する。これを組み合わせた数百原子の程度の系について第一原理分子動力学計算を用いて、典型的な局所構造にふさわしい最適構造を求める。また、得られた構造と Si 母体中の Ti-Ni 原子間相互作用エネルギー等から構造の発現メカニズムを明らかにする。

(2) 脱合金化 Ti-Si アモルファス合金のナノポーラス構造

Ti-Ni-Si アモルファス合金から脱合金化によって Ni 元素を溶出させた系について、Ni 原子空孔周辺の構造変化と安定性について明らかにする。これまでの X 線回折のプロファイルの結果等からは、Ni 原子の溶出後も Si 骨格には大きな構造変化はないことが

期待されるが、Ti 原子サイトの変化等を構造最適化により明らかにする。

(3) 陽極酸化 TiO_{2-x}-Si アモルファス合金の構造と TiO_{2-x} 表面の電子物性

(2)で得られた Ti-Si ナノポーラス合金を陽極酸化によって表面を酸化チタン(TiO_{2-x})化した系の表面構造について、原子間力顕微鏡像やケルビンプローブフォース顕微鏡のデータおよび、酸化チタンナノチューブ等の関連物質の構造を基にして構造モデルを構築し、第一原理分子動力学計算により、局所構造を得る。

3. 研究の方法

(1) Si 中の Ti-Ti/T-Ni/Ni-Ni の相互作用エネルギーと局所構造

Ti-Ni-Si アモルファス合金の局所構造を決定するために、第一原理計算を用いて Si 母体中の Ti、Ni 単体原子および Ti-Ti/Ti-Ni/Ni-Ni 原子対まわりの局所構造について明らかにする。Si 母体としては、ダイヤモンド構造ではなく、配位数や密度が合金中の環境に近い -Sn 構造を用いる。Si432 原子(6x3x6=108 ユニットセル)をスーパーセルとして構造の最適化を行う。

はじめに、Ti および Ni 単体原子を Si 原子と置換した系で Ti/Ni 原子まわりの Si 母体格子の構造の最適化を行い、特徴的な構造を明らかにする。つぎに、スーパーセルの長軸(a 軸)方向へ Ti-Ti/Ti-Ni/Ni-Ni 原子対を置換配置し、-Sn 型 Si 格子の第 1 近接から第 12 近接(~6Å)原子間距離における原子間相互作用エネルギーと局所構造を算出する。なお、Ti-Ni-Si アモルファス合金の構成要素という意味の他に、Ti 原子は 3d 遷移金属原子のうち、V、Cr 等の前半元素の代表として、Ni 原子は、Fe、Co 等の後半元素の代表としての意味をもつ。

これらの結果から Ti-Ni-Si アモルファス合金中の典型的な局所構造とその発現メカニズムについて議論する。

(2) 脱合金化 Ni 元素除去 Ti-Si アモルファス合金の構造

Ti-Ni-Si アモルファス合金局所構造から Ni 原子を取り除き空孔とした系(塩酸による脱合金化系に相当)について、第一原理分子動力学計算(構造最適化)を行う。計算系としては、Li バッテリーの陽極に用いられている(引用文献) Ti₄Ni₄Si₇(tI60)を採り上げ、これを Ti₅₂Ni₃₂Si₁₀₀ クラスターとして構造の最適化を行う。また、Ni 原子を取り除いた脱合金化 Ti₅₂Si₁₀₀ クラスターについても最適化を行い、構造変化と安定性について議論する。

上記の計算には VASP5.3 を用いる(引用文献)。交換相関ポテンシャルとしては一般化密度勾配近似(PBE)、内殻電子(Ti, Ni 1s-3s, Si 1s-2p)のポテンシャルとしては PAW を用いる。構造の最適化には擬ニュートン法を用い、計算ステップ間の全エネルギー差が 10⁻³eV になるまで計算を繰り返す。

4. 研究成果

(1) Si 中の Ti-Ti/Ti-Ni/Ni-Ni 原子間の相互作用と局所構造

(1-1) Ti, Ni 単原子まわりの Si 格子の構造

図 2 は、第一原理計算により構造最適化を行った、(a) Ti および (b) Ni 原子まわりの -Sn 型 Si 格子の局所構造を示す。Si 原子に付した数字 ($n=1-5$) は Ti/Ni 原子から第 n 近接にある原子を表す。

図 (a) の Ti 原子の場合、Ti 原子および第 2 近接 Si 原子が c 軸方向に大きく変位し、第 1、第 3 近接 Si 原子とともに、Ti 原子を中心とする 6 角形を形成する。この構造は、TiSi₂(C54;oF24)、VSi₂(hP9)CrSi₂(hP9)といった前半の 3d 遷移金属元素のシリサイドに典型的にみられる構造である。

一方、図 2(b) の Ni 原子の場合、原子サイズの違いによる小さな収縮以外は、もとの -Sn 型格子からの大きな変化はみられない。

このように単体の遷移金属まわりにおいて、母体の Si 格子の構造に大きな違いが生じることが明らかとなった。

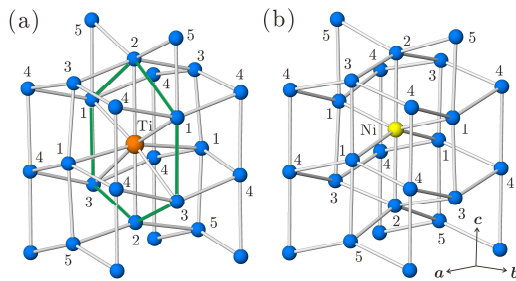


図 2 -Sn 中の (a) Ti, (b) Ni 原子まわりの局所構造

(1-2) Ti-Ti/Ti-Ni 原子間の相互作用と局所構造

図 3 は、-Sn 型 Si 母体中の (a) Ti-Ti および (b) Ti-Ni 原子間の相互作用エネルギーの距離依存性を示す。○印は構造最適化後の、小さな印は構造最適化を行わない -Sn 型 Si 格子のままの 2 体原子間相互作用エネルギーである。相互作用エネルギーが負となると、その配置での Ti-Ti/Ti-Ni が安定に存在しうることを示す。各図の下端の垂直線分付の記号は関連する遷移金属シリサイド中の Ti-Ti/Ti-Ni の原子間距離を表す。垂直破線は -Sn 型の Si 格子間距離である。

構造を最適化していない場合、図 4(a) (b) とも、相互作用エネルギーは正值もしくは小さな負値であり、遷移金属 2 体間の構造を表す大きな特徴は現れていない。一方、構造を最適化した場合は、Ti-Ti では図中 4a、4c、Ti-Ni では、5a、5c と示した位置で -0.5 ~ -1.0 eV 程度の低い相互作用エネルギーを示す。これは、これらの配置において遷移金属対が安定に存在しうることを表す。これらの配置における原子間距離と関連する遷移金属シリサイドにおける Ti-Ti/Ti-Ni 原子間距離とが一致することは興味深い。

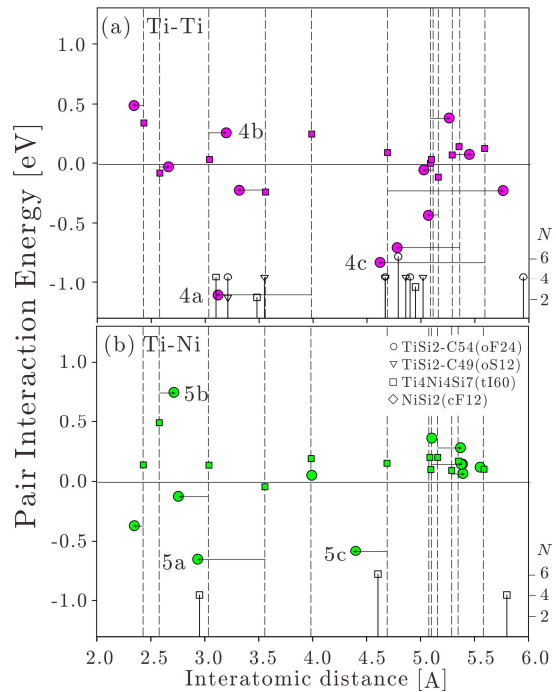


図 3 -Sn 中の (a) Ti-Ti, (b) Ti-Ni 相互作用エネルギー

図 4(a) に、図 3(a) 中 4a と示した安定配置における Ti-Ti まわりの局所構造を示す。同様に、図 5(a) に図 3(b) 中 5a と示した安定配置における Ti-Ni まわりの局所構造を示す。図 4(a)、5(a) とも Ti 原子周辺の Si 原子が 6 角形を形成していることがわかる。また、ここでは示さないが、図 3 中の 4c、5c での安定配置における Ti まわりの Si 原子の構造も 6 角形となる。これらは Ti 単体まわりの Si 原子の構造の特徴 (図 3(a)) と一致し、安定構造の特徴を示すものである。

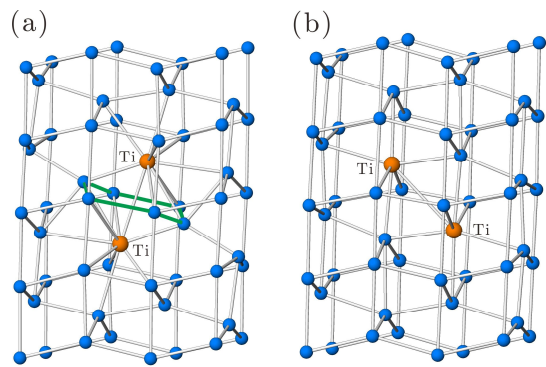


図 4 -Sn 中の Ti-Ti まわりの局所構造 (図 3 中 4a, 4b)

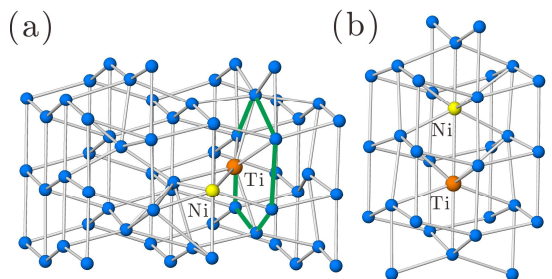


図 5 -Sn 中の Ti-Ni まわりの局所構造 (図 3 中 5a, 5b)

図 3 においては安定配置の 4a、5a とほぼ等しい原子間距離にも関わらず、エネルギー的に高い(不安定な)配置 4b、5b が存在する。これらの配置における Ti-Ti/Ti-Ni まわりの局所構造が図 4(b)、図 5(b)に示されている。これらは同図(a)の 6 角形の構造とは異なり、-Sn 構造が保たれていることがわかる。

(1-3) Ni-Ni 原子間の相互作用と局所構造

図 6(a)に -Sn 型 Si 中の Ni-Ni 原子間相互作用エネルギーの距離依存性を示す。Ti-Ti/Ti-Ni の場合(図 3)とは異なり、すべての配置において相互作用エネルギーが正となり安定構造は見出されない。すなわち、-Sn 型 Si 格子では Ni-Ni 対の構造の議論はできないことになる。そこで、ダイヤモンド型 Si における Ni-Ni 原子間相互作用エネルギーの距離依存性を図 6(b)に示す。

ダイヤモンド構造における Si 格子間距離とほぼ一致する距離において Ni-Ni 原子間相互作用エネルギーが負になり安定配置をとることがわかる、さらには、関連する Ni シリサイドにおいても Ni-Ni 原子間距離は、ダイヤモンド格子の格子間距離と一致することがわかる。このように Ni 原子はダイヤモンド構造のような Si-sp³ 軌道の環境下において安定な配置をとることが予想される。

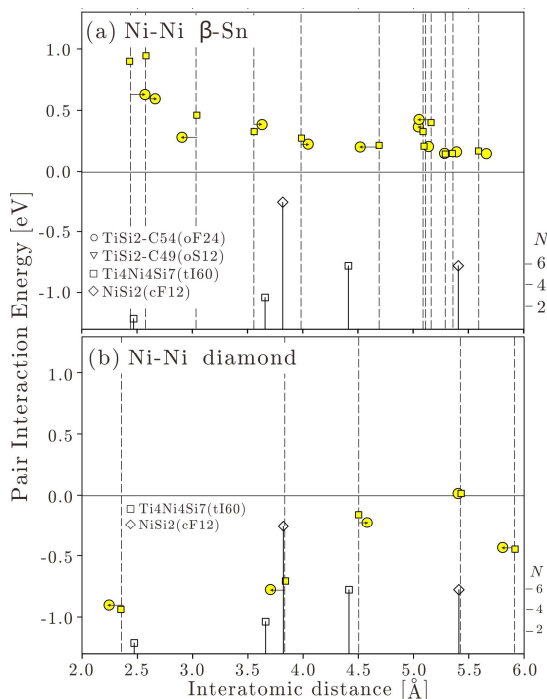


図 6 Si 中の Ni-Ni 相互作用エネルギー
(a) -Sn 構造、(b) ダイヤモンド構造

(2) Ti-Ni-Si 合金における脱合金化シミュレーション

図 7 に(a)Ti₅₂Ni₃₂Si₁₀₀ クラスタと、Ni 原子を取り除いた(b) Ti₅₂Si₁₀₀ クラスタの構造最適化後の構造を示す。Ti₅₂Ni₃₂Si₁₀₀ クラスタは、バルク結晶に比べ、体積が 3.5%程度減少するものの、全体の構造はバルク結晶の構造から大きく変化しない。

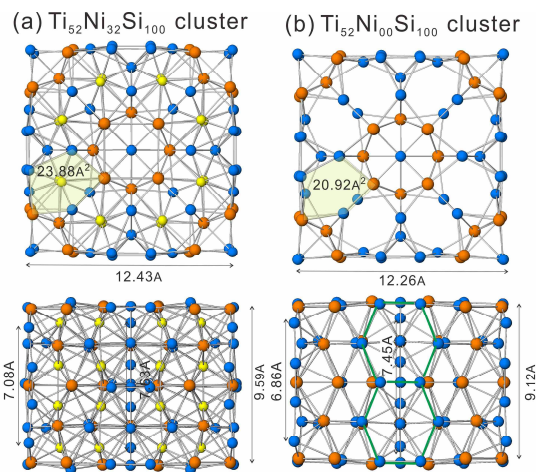


図 7 (a) Ti₅₂Ni₃₂Si₁₀₀ クラスタと(b) Ni 除去 Ti₅₂Si₁₀₀ クラスタの最適化構造

また、Ti₅₂Si₁₀₀ クラスタでは、Ni 除去前に比べて体積が 6%程度減少する。Ni 原子を取り除いた空孔部の断面積が除去前に比べて 12%程度減少するものの、空孔部形状はよく保たれていて、脱合金化後のポーラス構造が形成されることを示唆している。これは空孔まわりの Si 原子のネットワークが空孔維持に大きく寄与していると思われる。

<引用文献>

M. Fukuhara, H. Yoshida, K. Koyama, A. Inoue, Y. Miura, Electronic transport behaviors of Ni-Nb-Zr-H glassy alloys, *J. Appl. Phys.*, 107, 033703(1-5) (2010)

M. Fukuhara, K. Sugawara, Electric charging/discharging characteristics of super capacitor, using de-alloying and anodic oxidized Ti-Ni-Si amorphous alloy ribbons, *Nanoscale Research Letters*, 9, 253(1-6) (2014)

T. A. Yersak, S. B. Son, J. S. Cho, S. S. Suh, Y. U. Kim, J. T. Moon, K. H. Oh, S. H. Lee, An all-solid-State Li-ion battery with a pre-lithiated Si-Ti-Ni alloy anode, *J. Electrochem. Soc.* 160, A1497-A1501(2013)

G. Kresse, J. Furthmuller, Efficient iterative schemes for ab initio total energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B* 54 11169 (1996)

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)

Nobuhisa Fujima, Taku Murakami, Toshiharu Hoshino, Mikio Fukuhara, Pair interaction energies and local structures of titanium and nickel atom-pairs in -Sn type silicon, *Intermetallics*, 査読有, 97, Pages 71-76 (2018),

DOI:10.1016/j.intermet.2018.03.009

Chang Liu, Mitsuhiro Asato, Nobuhisa Fujima, Toshiharu Hoshino, Ying Chen, Tetsuo Mohri, Ab-Initio Calculations for Solvus Temperatures of Pd-Rich PdRu Alloys: Real-Space Cluster Expansion and Cluster Variation Method, Mater. Trans., 査読有, 59, 338-347 (2018), DOI:10.2320/matertrans.M2017292

Mitsuhiro Asato, Chang Liu, Nobuhisa Fujima, Toshiharu Hoshino, Ying Chen, Tetsuo Mohri, Temperature Dependent Interaction Energies among X (=Ru, Rh) Impurities in Pd-Rich PdX Alloys, Intern' l J. Materials and Metallurgical Engineering, 査読有, 12, 119-123 (2018) scholar.waset.org/1307-6892/10008666

Chang Liu, Mitsuhiro Asato, Nobuhisa Fujima, Toshiharu Hoshino, Ying Chen, Tetsuo Mohri, Interaction Energies Among Rh Impurities in Pd and Solvus Temperatures of Pd-Rich PdRh Alloys, Mater. Trans., 査読有, 印刷中 (2018), DOI:10.2320/matertrans.M2017409

〔学会発表〕(計 12 件)

Mitsuhiro Asato, Chang. Liu, Nobuhisa Fujima, Toshiharu Hoshino, Ying Chen, Tetsuo Mohri Temperature Dependent Interaction Energies among X (=Ru, Rh) Impurities in Pd-Rich PdX Alloys 20th International Conference on Materials and Properties, 2018

村上拓, 藤間信久, 星野敏春, 武田光博, 今野一弥. 「LPSO 型 Mg 合金における L12 クラスターの空孔構造と積層多型の安定性」, 日本金属学会 2018 年春季講演大会, 2018

仲澤稜, 酒井克彦, 静弘生, 藤間信久, 村上拓. 「鉛レス黄銅の切削加工における工具材種変化による切削力および溶着低減効果」, 2018 年度精密工学会春季大会, 2018

村上拓, 藤間信久, 星野敏春, 武田光博, 今野一弥. 「10H 型 Mg-Al-Y 合金の長周期積層構造における L12 クラスターの層間相互作用」, 日本金属学会 2017 年秋季講演大会, 2017

Nobuhisa Fujima, Taku Murakami, Toshiharu Hoshino, Mikio Fukuhara, Pair Interaction Energy and Local Structure of Transition-Metal Pairs in Si, 24th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, 2017

Nobuhisa Fujima, Toshiharu Hoshino, Mikio Fukuhara, Nanoporus structure in titanium silicide cluster by dealloying titanium nickel silicide cluster, 18th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, 2016

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://phys.eng.shizuoka.ac.jp/~fujima>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤間 信久 (FUJIMA, Nobuhisa)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：30219042

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

福原 幹夫 (FUKUHARA, Mikio)

東北大学・未来科学技術共同センター・
准教授

研究者番号：30400401

(4) 研究協力者

星野 敏春 (HOSHINO, Toshiharu)

静岡大学・工学部・名誉教授

研究者番号：70157014