

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：31302

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04183

研究課題名（和文）外場によるイオンマイグレーションの能動制御と機能性複合材料の革新的創製

研究課題名（英文）Effect of external field on ionic migration and fabrication of functional nanocomposites

研究代表者

李 淵 (LI, Yuan)

東北学院大学・工学部・准教授

研究者番号：50625001

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は絶縁劣化を招くイオンマイグレーション（Ionic Migration, IM）の活用を取り扱い、意図的に外場（温度場と磁場）を導入し、IMにもたらす影響を解明するとともに、IMの能動制御を実現し、金属微細材料の創製促進に成功した。また創製した圧電ナノコンポジットにおける圧電特性の向上指針を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では金属イオンの移動における異なる駆動力の相乗効果を着眼点として外場を導入することは、力学・電磁気学・電気化学といった分野間での知的交差に挑む革新的な手法であり、イオンマイグレーションの有効活用において学術的な特色がある。また創製した圧電ナノコンポジットにおける特性向上策の提案は圧電ひずみセンサの新規開発にも寄与できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, external fields including temperature field and magnetic field were employed during voltage stressing experiments to clarify their effects on ionic migration. On this basis, the fabrication of metal micro/nanomaterials was efficiently improved with controlled ionic migration. Moreover, a prototype of piezoelectric polymer-based nanocomposites were demonstrated, which provides the guidelines for the potential performance enhancement of piezoelectric nanocomposites.

研究分野：機械材料・材料力学

キーワード：イオンマイグレーション ナノコンポジット

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

金属微細材料の多様な形態（粒子、ワイヤ、チューブ、コイル等）を利用し、従来にはない新規機能の創出に関する研究が活発に行われている。その中で、高い比表面積を有する三次元的微細構造体は化学センサをはじめとした表面反応の利用分野に活用される機能性複合材料の添加相として注目されている。従来の創製手法は化学反応を利用するものがほとんどであり、所望の材料を得るために、大量の廃液が生成され、環境負荷が大きい。

そこで研究代表者らは電子機器の絶縁劣化要因として知られるイオンマイグレーション (Ionic Migration, IM) なる、イオンの拡散現象を活用して化学薬品を一切使用せずに金属微細材料を創製する斬新的な手法を先駆けて提案した。絶縁基板に隔てられた金属電極間に電解液の役割を果たす純水を満たしてから直流電圧印加実験を行うことにより、意図的にIMを誘起させ、これまでに、絶縁基板表面もしくは金属電極表面にデンドライト状、綿状等といった様々な形態を持つ金属微細材料の創製を実現してきた。しかしながら、IMの進展に伴う金属微細材料の成長は自発的な要素があり、能動的な制御技術は未だに確立されていない。さらに創製の実現は電圧に大きく依存するため、創製効率は低いという課題もある。

そこで、本研究では金属微細材料の効率的な創製と機能性複合材料への応用展開を図るために、IMの能動制御に着目した。

2. 研究の目的

本研究はIMの能動制御による金属微細材料の創製促進を図るために、意図的に外場（温度場と磁場）を導入し、IMにもたらす影響を解明した。また金属微細材料からなる圧電ナノコンポジットを創製し、圧電ひずみセンサへの応用展開を試みた。

3. 研究の方法

本研究では目的を達成するために、(1) 外場がIMに及ぼす影響の解明、(2) 絶縁基板表面における金属微細材料の創製促進、(3) 圧電ナノコンポジットの創製と特性評価、なる三項目の研究を実施して推進した。

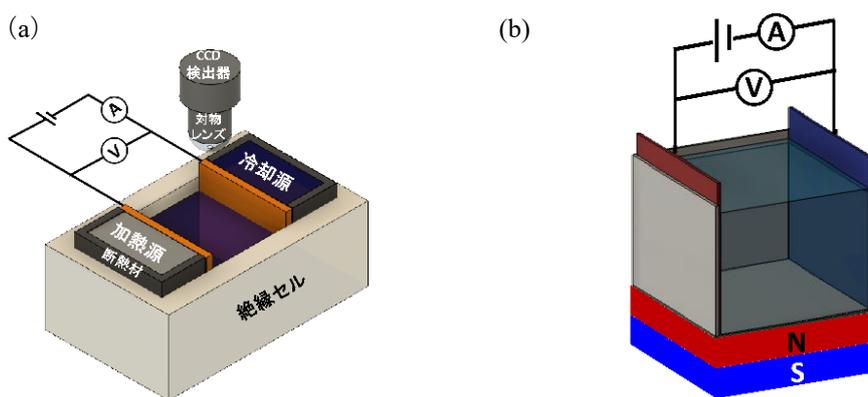


図1 IM実験系の模式図
(a) 温度場の付与、(b) 磁場の付与

具体的にはまず図1に示すように独自の実験系を構築し、外場（温度場と磁場）をそれぞれに導入したうえで、絶縁セルに一定距離で隔てられた金属（Cu）電極間に純水を満たして直流電圧印加実験を行い、光学顕微鏡（OM）を用いて両極間における溶液の変化をモニタリングすることによりIMの進展プロセスと金属微細材料の成長過程をその場で観察しながら、デジタルマル

チメーターを用いて電流の経時変化を測定した。陰極の表面と絶縁基板の表面、ならびに溶液中にある析出物を走査型電子顕微鏡 (SEM) で形態観察を行った。従来の外場が存在しない場合における実験結果と比較し、外場が IM に及ぼす影響を解明した。

次に絶縁基板表面に金属微細材料の創製促進を実現するために、陰極内側に絶縁基板を挿入することにより金属イオンの移動を遮蔽する革新的な方法を提案した。ここでは、印加時間を変更しながら、直流電圧印加実験を行い、絶縁基板における表面変化を観察し、IM の進展プロセスと金属微細材料の成長過程を調査した。

最後に上記で得られた知見に基づき、IM の活用により作製した AgND (銀ナノデンドライト) つきの圧電高分子薄膜 PVDF (高分子ポリフッ化ビニリデン) を用いて、圧電ナノコンポジット (AgND/PVDF) を創製し、フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) を用いて結晶構造を解析し、d33 メータを用いて圧電定数を測定し、圧電特性を評価した。

4. 研究成果

(1) 外場が IM に及ぼす影響の解明

① 温度場における IM の挙動

一定時間下において異なる温度勾配における直流電圧印加実験を行った結果を下記にまとめて示す。両極間の温度勾配がゼロである (両極の温度は室温とする) 場合に、電圧印加してしばらくすると、陰極の端部から黒い析出物 ($\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$) の発生が見られた。析出物が時間の経過とともに、陽極に向かって成長していくことがわかった。また陰極表面にも同様な黒色の析出物が観察された。これに対して、両極間の温度勾配が正である (陽極温度が陰極温度より高い) 場合に、同様の傾向が見られたが、析出開始が早まることがわかった。また陰極表面の析出物を比較した結果、正の温度勾配を設けた場合に析出物の量が比較的多い。さらに温度勾配が大きくなると、この傾向が顕著になる。その原因は下記の二つにあると考えられる。一つ目は陽極側の高温が金属イオンの溶出を促進させるためである。二つ目は温度勾配の方向と電場の方向が一致し、駆動力が大きくなり、両極間における金属イオンの移動が加速されるためである。以上より、適切に温度場を付与することは IM ならびに金属微細材料の創製を促進できると考えられる。

② 磁場における IM の挙動

一定時間下において異なる磁場における直流電圧印加実験を行った結果を下記に示す。磁場がない場合に、陰極側から薄い黒色の析出物が均一に析出するのに対して、鉛直上向きの磁場の中に、手前方向の析出が早まることがわかった。なお、磁場が弱い場合、顕著な変化が見られなかった。一方、磁場の方向を逆にすると、反対側にある奥側方向の析出が早くなった。これは図 2 に示すように、金属イオンが両極間に移動する際に、磁場によるローレンツ力の影響を受けたためと考えられる。

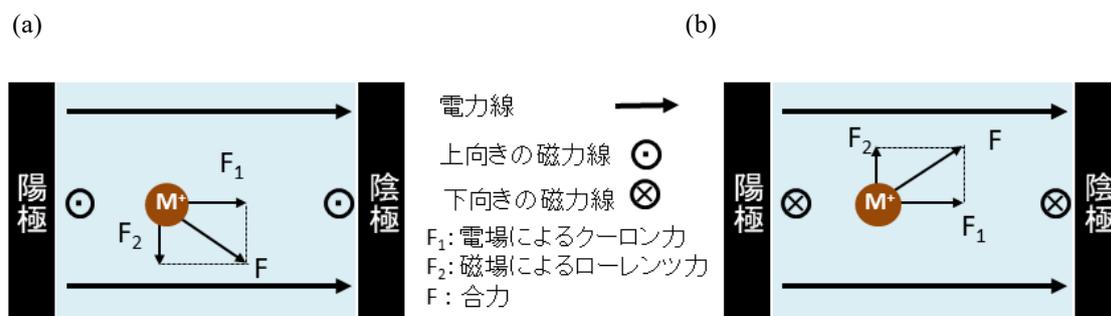


図 2 磁場下における金属イオンの挙動

(a) 上向きの磁場、(b) 下向きの磁場

(2) 絶縁基板表面における金属微細材料の創製促進

異なる印加時間におけるガラス基板の表面比較を図 3 に示す。これにより印加時間が長くなるにつれて、絶縁基板表面の金属微細材料が上向きに成長することがわかった。また従来のワイヤ状の絡まりからなるスポンジ構造に対して、これらの微細材料はナノ粒子からの集まりからなるデンドライト状である (図 4)。詳細のメカニズムは図 5 に示す。陰極の内側に絶縁基板を挿入することで、陽極側から移動してきた金属イオンがブロックされ、絶縁基板の表面に析出されるため、両極間の短絡を遅らせ、IM の進展が伸び、金属微細材料の創製促進を実現できた。この手法は任意の絶縁基板 (PET、PVDF、シリコンウェーハ、不織布等) に適用することが可能である。

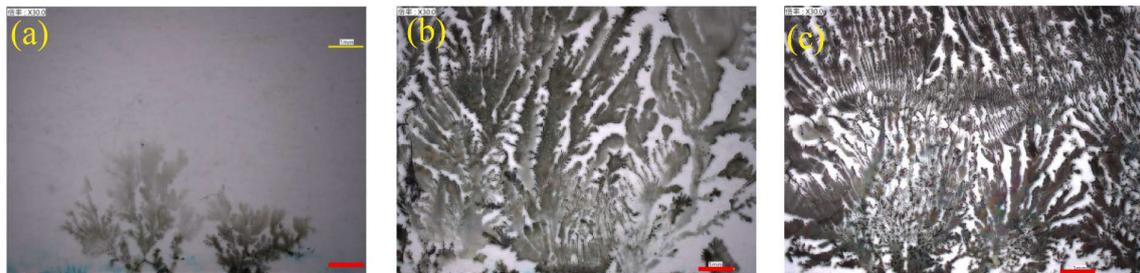


図 3 異なる印加時間におけるガラス基板表面の OM 写真 (スケールバー : 1mm)
(a) 20 分、(b)30 分、(c) 60 分

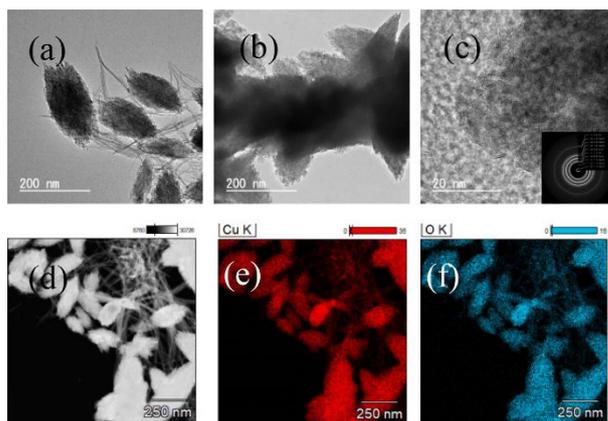


図 4 金属微細材料の TEM 写真

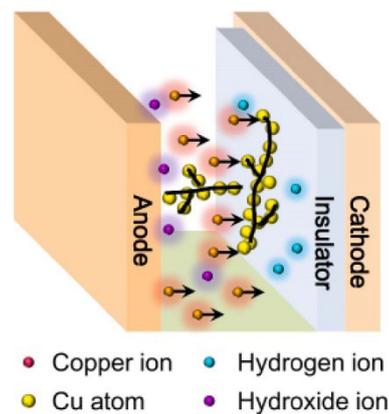


図 5 IM のメカニズム

(3) 圧電ナノコンポジットの創製と特性評価

銀ナノデンドライトと PVDF の複合により創製した圧電ナノコンポジット (AgND/PVDF) を取扱い、FTIR で構造解析を行った結果から、銀ナノデンドライトが極性の β 相の形成促進を実現できることがわかった。一方、 d_{33} の測定結果から、ばらつきが大きいことが判明された。そのような問題は高分子母材に銀ナノデンドライトの分散性が欠けていること、ならびに銀ナノデンドライトにおける形態の特異性 (図 6) によるものと推測される。以上より、今後は金属ナノデンドライトの成長方向が PVDF の配向分極に与える影響を解明することで、圧電特性のさらなる向上を実現できる可能性を示した。

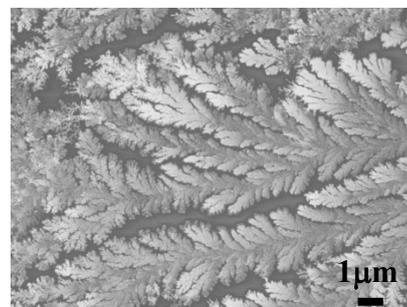


図 6 高分子薄膜表面における AgND の SEM 写真

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Sugawara Takahisa, Kimura Yasuhiro, Li Yuan	4. 巻 324
2. 論文標題 Dendrite-like Cu-based micro/nanomaterials fabricated on insulators by shielding ion transportation during electrochemical migration	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 132737 ~ 132737
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.matlet.2022.132737	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 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 菅原 隆寿, 李 淵
2. 発表標題 イオンマイグレーションを活用した金属微細材料からなる薄膜の低抵抗化に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会東北支部 第57期秋季講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤 凌, 李 淵
2. 発表標題 イオンマイグレーション挙動に及ぼす電極間温度勾配の影響
3. 学会等名 日本機械学会東北学生会 第52回卒業研究発表講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅原 隆寿, 李 淵
2. 発表標題 金属微細材料からなる透明導電膜の開発に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会東北支部 第57期総会・講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅原 隆寿, 李 淵
2. 発表標題 イオンマイグレーションによる金属微細材料の位置制御に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会東北支部 第56期総会・講演会
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
---------	---------