

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月17日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656442

研究課題名（和文） 自己組織化・高密度ナノポーラス金属の創製

研究課題名（英文） Fabrication of a highly-ordered and high-density nanoporous metal

研究代表者

菊地 竜也（KIKUCHI TATSUYA）

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：60374584

研究成果の概要（和文）：本研究においては、チタンのアノード酸化と無電解カルシウム還元を融合した新規なプロセスにより、高密度ナノポーラス金属の創製を試みた。チタン板を $\text{NH}_4\text{F} / \text{H}_2\text{O}$ エチレングリコール溶液中に浸漬してアノード酸化することにより、規則的なチタニアナノチューブ層が生成した。アノード酸化ののち、ナノチューブ層の機械的な剥離により、チタン表面に高密度ナノディンプル構造を形成できた。一方、無電解カルシウム還元を行うと、規則的なナノ構造が消失することがわかった。

研究成果の概要（英文）：A high-density nanoporous titanium structure was fabricated by titanium anodizing. A highly-ordered titania nanotube layer can be fabricated by titanium anodizing in a $\text{NH}_4\text{F} / \text{H}_2\text{O}$ ethylene glycol solution. After anodizing, a high-density nano-dimple structure was formed on the titanium substrate by mechanical removal of the nanotube layer. On the other hand, the nanotube structure fabricated by anodizing was lost by electroless calcium reduction with a calcium reductant in CaCl_2 molten salt due to the sintering of titanium.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・表面・界面制御

キーワード：ナノ材料、表面・界面制御、アノード酸化、ポーラス金属

1. 研究開始当初の背景

近年、多孔質構造を持つナノポーラス金属が注目を集めている。金属を多孔質構造とすることにより、超軽量、高衝撃吸収特性、超撥水性および高吸音性など、通常のパルク材料とは異なる機能を発現できることが明らかになりつつある。ナノポーラス金属を作製するための手法として、合金成分のアノード溶解を利用した脱合金化法や、フォトリソグ

ラフィーにより作製したレジストパターン上にめっきを行うボトムアップ法などが提案されているが、高い規則性を有するナノポーラス金属を簡便に作製することは現状困難である。

近年、ナノインプリントにより微細な凹構造を形成したバルブ金属（アルミニウムやチタンなど、酸化物が整流作用を示す金属の総称）をアノード酸化すると、極めて高い規則

性を有するポーラス型アノード酸化皮膜が得られることが明らかになり (H. Masuda et al., *Science*, **268**, 1466, 1995)、報告者は、ポーラス型アノード酸化皮膜の規則化とその応用に関する研究を行っている (H. Jha et al., *Nanotechnology*, **19**, 395603, 2008)。一方、熔融塩・イオン液体中においては、酸化アルミニウムや酸化チタンなど電気化学的に非な金属酸化物を金属に直接還元できることが広く知られている。ここで、高密度・高規則性を有するナノポーラス酸化物を熔融塩中で還元することにより、酸化物と同様の高密度・高規則性を持つナノポーラス金属が作製できるのでは無いかと考案するに至った。

2. 研究の目的

本研究においては、自己組織化アノード酸化法と熔融塩を用いた酸化物直接還元法を融合することにより、高密度に規則配列されたナノポーラス金属の創製を目的とする。自己組織化アノード酸化を用い、チタンなどのバルブ金属上に規則配列された 10~500 nm 程度のナノポーラス酸化物を形成する。酸化物を塩化カルシウム熔融塩中に浸漬したのち、高活性カルシウム金属を用いてナノポーラス酸化物をナノポーラス金属に直接還元することに挑戦する。

3. 研究の方法

(1) 高規則性チタニアナノ構造の作製

試料として純度 99.5% のチタン板 (厚さ 0.1 mm, ニラコ) を用いた。チタン試料を 20 × 20 mm² (枝付き) の大きさに切り出したのち、エタノール中で超音波洗浄を 10 min 行った。その後、一部の試料においては、1.0 M NaCl エチレングリコール溶液中 (293 K)、20 V-200 s および 10 V-600 s の定電圧電解研磨を行った。

チタン試料を a) 0.135 M NH₄F / 1.0 M (NH₄)₂SO₄ 水溶液 (303 K)、b) 0.135 M NH₄F 水溶液 (303 K)、c) 3.0 M HCl 水溶液 (293 K)、および d) 0.1 M NH₄F / 0.3 M H₂O エチレングリコール溶液 (293 K) 中に浸漬したのち、V_a = 15~50 V の定電圧アノード酸化および i_a = 3~10 mA cm⁻² の定電流アノード酸化を 8 h まで行った。アノード酸化においては、対極として白金板を用い、マグネチックスターラーを用いて溶液を攪拌した。アノード酸化ののち、試料をマッフル炉中 (空気雰囲気) に保持し、723 K の熱処理を 1 h 行った。

それぞれの過程における試料の表面および断面を電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, JSM-6500F, JEOL) および原子間力顕微鏡 (AFM, Nanocute, Hitachi) により観察した。SEM 観

察においては、マグネトロンスパッタリング装置 (JFC-1600, JEOL) を用いて試料表面に白金蒸着を行った。

(2) 酸化チタン微粒子のカルシウム還元挙動

試料として純度 99.9% の酸化チタン微粒子 (フルウチ化学) を用いた。酸化チタン試料および熔融塩である塩化カルシウム (純度 99.0%、高純度化学) を真空恒温乾燥機中 (473 K) に保持して乾燥させた。その後、酸化チタン試料 (2 g)、塩化カルシウム (100 g) および還元剤である金属カルシウム (純度 99.0% 以上、日立アロイ) をチタン製のつばに投入したのち、SUS316L 製の反応容器中に保持した。反応容器の温度を 873 K まで 30 min かけてゆっくりと増大したのち、10 min の脱水真空処理を施した。脱水処理ののち、容器温度を 1173 K まで 10 分以内に上昇したのち、酸化カルシウムのカルシウム無電解還元を 20 h まで行った。無電解還元ののち、反応容器を冷却して取り出したチタン製のつばを冷却水により洗浄し、還元試料を回収した。その後、試料を酢酸、エタノールおよびアセトン中で洗浄した。図 1 に、上述のカルシウム無電解還元装置を模式的に示した。

還元試料の表面を SEM により観察するとともに、還元を X 線回折 (XRD, XpertPro, Philips) により測定した。また、試料中に含まれる不純物酸素濃度を不活性ガス融解-赤外線吸収法 (TC600, LECO) により測定した。

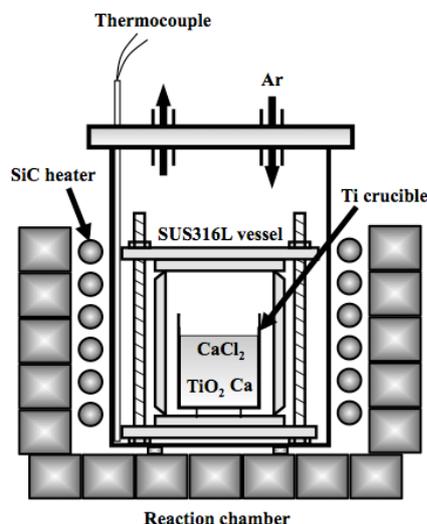


図 1 カルシウム無電解還元装置の模式図

(3) アノード酸化チタン試料の無電解カルシウム還元

(1) および (2) の研究結果を考慮し、チタン上に高密度・高規則性チタニアナノチューブ層を形成したのち、カルシウム無電解

還元し、酸化物の還元を試みた。

4. 研究成果

(1) チタニアナノ構造の成長挙動

チタン板を 0.135 M NH_4F / 1.0 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液 (303 K) により定電圧アノード酸化すると、 $V = 20$ V の条件において、直径 50 ~ 100 nm のチタニアナノチューブの生成が観察された (図 2)。しかしながら、ナノチューブ層に規則性はあまり見られず、ナノチューブ層が生成していない領域も観察された。一方、電圧を 15 V および 25 V とすると、チタニアナノチューブ層の形状はさらに不均一化し、表面の凹凸も大きくなることがわかった。

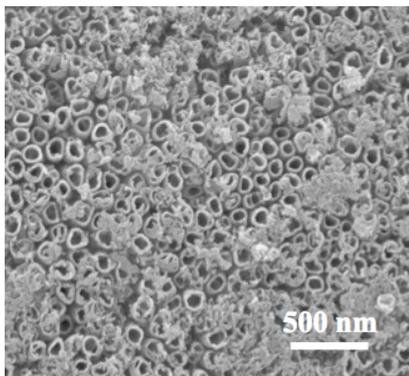


図 2 0.135 M NH_4F / 1.0 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液を用いたチタニアナノチューブの SEM 写真

次に、チタン板を 0.135 M NH_4F 水溶液 (303 K) によりアノード酸化すると、いずれの条件においても、試料表面に不規則なポーラス状の酸化物の生成が認められ、規則性は全く無かった。これは、酸化物の生成に伴って生成したプロトンおよびフッ化物イオンが、生成したナノポーラス層の壁を化学的に溶解するためであると考えられる。一方、水溶液に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ が含まれる場合には、この緩衝作用によって水溶液の pH が中性から弱酸性に保たれるため、上述のような化学溶解が生じず、チタニアナノチューブが生成するものと考えられる。

チタン板を 3.0 M HCl 水溶液 (293 K) に浸漬して $3 \sim 10 \text{ mA cm}^{-2}$ の定電流アノード酸化を行うと、いずれの条件においても、チタン表面には無数の白い花びら状構造体の生成が観察されるとともに、一部のチタン素地金属の溶解が認められた。この白い花びら状構造体を FE-SEM により高倍率観察すると、およそ 20 nm の直径を有する極微細なチタニアナノチューブ層が無数に生成していることが明らかになった (図 3)。すなわち、白い花びら状構造体は、上述のナノチューブが複数の束となって隆起したものであると考えられる。

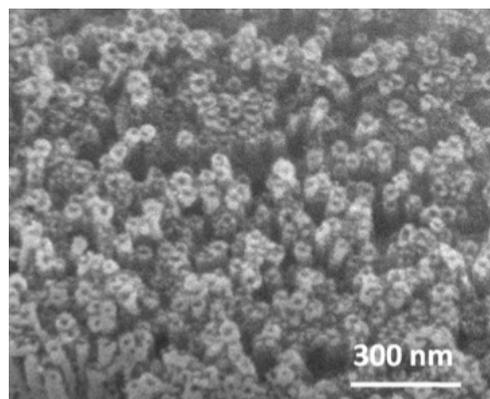


図 3 3.0 M HCl 水溶液を用いたチタニアナノチューブの SEM 写真

一方、チタン板を 1.0 M NaCl エチレングリコール溶液中で電解研磨したのち、0.1 M NH_4F / 0.3 M H_2O エチレングリコール溶液を用いて $V = 50$ V の定電圧アノード酸化を行うと、直径 25 nm 程度の無数の細孔を持つ酸化チタン層が生成したが、規則性は認められなかった。この試料の破断面を SEM により観察すると、酸化皮膜の最表面は無秩序な細孔が生成しているが、内層は直径 100 nm 程度の極めて規則的なナノチューブ構造が形成されていることがわかった (図 4)。これは、アノード酸化の進行により、チタニアナノポーラス層の自己組織化が進行したためであると考えられる。

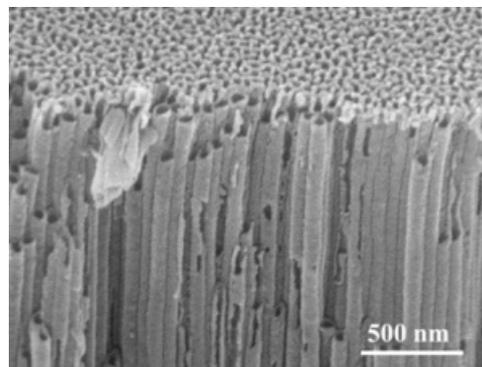


図 4 0.1 M NH_4F / 0.3 M H_2O エチレングリコール溶液を用いたチタニアナノチューブの破断面 SEM 写真

図 4 のチタニアナノチューブ層をチタン素地金属表面から機械的に剥離したのち、チタン表面を AFM により観察すると、平均直径 100 nm、深さ 10 nm のナノディンプルアレイが規則的に生成していることがわかった (図 5)。すなわち、アノード酸化および皮膜剥離の極めて簡単な 2 段階プロセスにより、チタン表面上に高密度・高規則性のナノディンプル構造を形成できることが明らかになった。このナノディンプル形成試料を用いて再

びアノード酸化を行うと（2段階アノード酸化）、ディンプル内部で細孔の生成が誘起され、比較的規則的なナノポーラス構造の生成が観察された。しかしながら、各ディンプルの内部には、3～4個程度の小さな細孔が生成しており、アノード酸化の成長に伴ってこれらの細孔は結合または消失し、ディンプル構造に対応したナノチューブ層が生成することがわかった。これは、ナノチューブの直径がアノード酸化時間とともに増大することに対応していた。

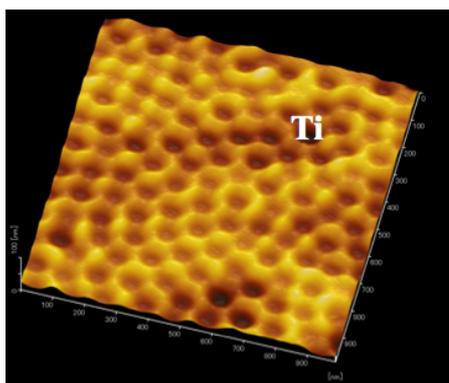
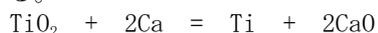


図5 チタン素地金属上に生成した高規則性ナノディンプル構造のAFM像

以上の実験結果より、0.1 M NH₄F / 0.3 M H₂O エチレングリコール溶液を用いたチタンのアノード酸化により、極めて規則的なナノ構造を有する酸化チタン層を形成することが可能になった。

(2) 酸化チタンの無電解カルシウム還元挙動

酸化チタン微粒子、塩化カルシウムおよび金属カルシウムをチタンるつぼ中に投入したのち、1173 Kの熱処理を1 h行うことにより、酸化チタンを無電解還元し、金属チタン層の形成を試みた。金属カルシウム量を酸化チタンの還元に必要な理論化学当量（e = 100%）として上述の無電解還元を行うと、酸化チタンが還元されてチタンの低級酸化物 Ti₂O₃ の生成が認められたが、完全なチタン層を得るには至らなかった（図6）。一方、金属カルシウム量を e = 150% とすると、金属チタン層のみの生成が観察された。酸化チタンを金属カルシウムで無電解還元すると、以下の電気化学反応式により金属チタンが生成する。



e = 100%において低級酸化物が生成し、金属チタン層が得られなかった理由は、無電解還元において金属チタンの一部が蒸発・飛散したためと考えられる。すなわち、e = 150%の過剰な金属カルシウム量により、酸化カル

シウムを完全に還元できる。一方、e の値を200%として同様の実験を行うと、金属チタン層とともに低級酸化チタン TiO の生成が認められた。また、この試料の洗浄のさい、金属カルシウムの溶解に伴うガス発生が観察された。このような TiO の生成は、過剰な金属カルシウムが塩化カルシウムおよび生成チタン中に残存し、その後の水洗によって金属カルシウムが溶解することにより、水溶液が強アルカリ性となり、生成した金属チタンの最表面が再酸化したものと予想される。以上より、金属カルシウム量は、e = 150%程度が最適であると結論された。

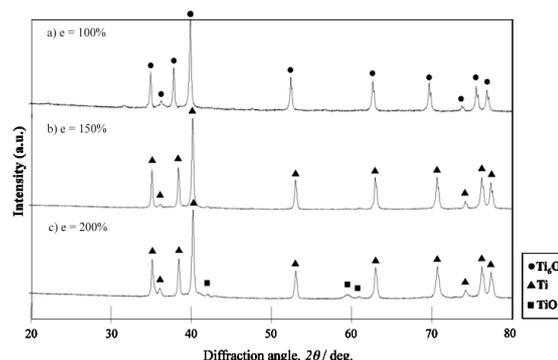


図6 酸化チタン試料を無電解カルシウム還元したさいの、試料のXRDパターン

得られた酸化チタンの形状は、直径 1 μm 程度の粒子が結合したネットワーク構造、すなわちポーラス状の構造を示した。これは、熔融塩の温度が 1173 K と高温であるために、還元された金属チタン粒子が焼結したためと考えられる。

(3) チタニアナノチューブの無電解カルシウム還元

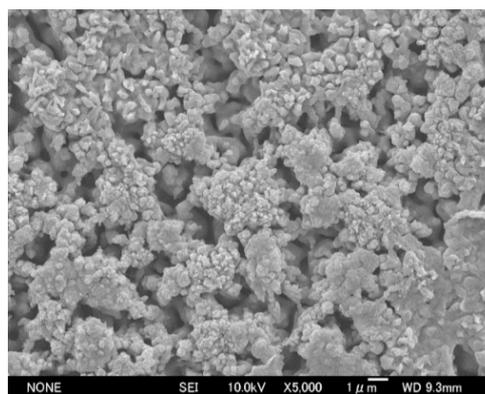


図7 チタニアナノチューブ形成試料を無電解カルシウム還元したさいの表面SEM写真

(1) および (2) の研究成果を考慮し、アノード酸化によってチタン表面に高密

度・高規則性のナノチューブチタニア層を形成したのち、金属カルシウムを用いた無電解カルシウム還元を行った。還元試料の表面をSEMにより観察すると(図7)、直径数100nmのチタン微粒子が焼結した表面構造が観察され、規則的なナノ構造は消失することがわかった。これは、無電解カルシウム還元によってチタニアナノチューブ層がチタンに還元されたのち、高温の熔融塩中でチタン同士が焼結したためと考えられる。上述の研究結果より、高規則性を有する高密度ナノポーラス金属を作製するためには、無電解還元を用いた手法によらず、アノード酸化と酸化皮膜剥離の単純な2段階プロセスを用いた手法が適当であると結論された。

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0件)

[学会発表] (計7件)

(1) 佐渡惇貴、二段階アノード酸化による高規則性チタニアナノ構造の構築、表面技術協会第127回講演大会、2013年3月19日、日本工業大学(埼玉県宮代町)

(2) 吉田雅純、マイクロポーラス構造を持つTi-Zr合金の作製、化学系学協会北海道支部2013年冬季研究発表会、2013年1月29日、北海道大学(札幌市)

(3) 佐渡惇貴、フッ化物および塩化物を用いたチタニアナノチューブの作製、表面技術協会第126回講演大会、2012年9月27日、室蘭工業大学(北海道室蘭市)

(4) 吉田雅純、無電解カルシウム還元によるTi-Zr合金粉末の作製、日本金属学会・日本鉄鋼協会北海道支部合同夏季サマーセッション、2012年7月24日、北海道大学(札幌市)

(5) 佐渡惇貴、ハロゲン化物を用いたチタニアナノチューブ層の形成、日本金属学会・日本鉄鋼協会北海道支部合同夏季サマーセッション、2012年7月24日、北海道大学(札幌市)

(6) 菊地童也、アノード酸化皮膜のパターニングとその成長挙動、表面技術協会第124回講演大会、2011年9月21日、名古屋大学(名古屋市)

(7) 小林直登、熔融CaCl₂-CaO電解におけるCaTiO₃の還元、日本金属学会第149回講演大会、2011年11月7日、沖縄コンベンションセンター(沖縄県宜野湾市)

[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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菊地 童也 (KIKUCHI TATSUYA)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：60374584

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：