

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 26 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630291

研究課題名(和文) 格子欠陥転位を利用した量子細線の導電化と自己組織化

研究課題名(英文) Fabrication of ultrafine nanowires via metallic alloys and crystal defects.

研究代表者

着本 享 (Tsukimoto, Susumu)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教育研究支援者

研究者番号：50346087

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)：様々な手法を用いて金属やセラミックスの細線化(ナノワイヤー)形成技術の確立を目指した。ガラス転移を利用したガスアトマイズ法を用いて金属材料のナノワイヤー化を行い、非晶質合金のナノワイヤー合成にも成功した。ワイヤー内部から表面まで均一な非晶質構造化を解析により明らかにした。一方、酸化物ナノワイヤーの電気化学的合成を遂行した。チタンアルミニウム合金のアルカリ水溶液への浸漬腐食によって極微細チタン酸ナノワイヤーの集合体合成にも成功した。このナノワイヤーは超大比表面積を有し、多岐分野への応用に期待される材料である。

研究成果の概要(英文)： Fabrication of metallic and ceramic nanowire by various techniques was carried out in this study. First of all, metallic nanowires with glass transition phenomena at elevated temperatures were prepared by gas-atomization process. TEM analysis revealed that the nanowire was formed to have homogeneously amorphous structures after high temperature atomization and have a unique magnetic property. In addition to the atomization, electrochemical processes were applied to fabricate the inorganic nanowires such as titanates and oxides. The ultrafine nanowires of sodium titanates were successfully prepared by immersing the titanium-aluminum alloy into an alkali aqueous solution. The obtained nanowire demonstrated a layered crystal structure with a diameter of a few nanometers and exhibited remarkable Sr ion-exchange properties, and was expected to open up new possibilities in battery electrodes, and photocatalysts.

研究分野：材料工学

キーワード：ナノワイヤー 表界面 合金 格子欠陥

1. 研究開始当初の背景

量子ドットや量子細線(ナノワイヤー)などの低次元量子構造は、バルクとは完全に異なる物性を所有することから古くから注目されている。理論計算によると、有機化合物中に金属鎖を形成させると高温超伝導を示す系や、半導体や絶縁体内に1次元の金属伝導パスを形成させることで超伝導が出現する可能性が指摘されている。実験的には量子構造は基板表面上に合成される場合が多く、実際には各種応用面で量産化・汎用化などの様々な局面で困難が生じる。ナノワイヤー構造に関しては、固体内への閉じ込めが難しく、一般に単一ナノワイヤーの取り出しが困難であり、結果として凝集等により分散化やハンドリングが困難であるために応用に制限が生じてきた。ナノワイヤーは気相合成法や湿式合成法、ゾルゲル法など多種多様な手法で合成されてきた。これらは主にナノワイヤーの大量合成を主眼においている。本研究では、(1)単一ナノワイヤー化と(2)ナノワイヤー微細化に目標を大別して各種材料(金属材料や酸化化合物)のナノワイヤー作製及びその微細組織や構造の詳細な解析を行ってプロセス最適化等へのフィードバックを目指すことにある。

2. 研究の目的

これまでナノワイヤーは気相合成法(CVDやPVD)や湿式合成法(水熱合成や陽極酸化など)、ゾルゲル法など多種多様な手法で合成され、金属やセラミックス、有機物など多くの物質に適用されてきた。

本研究では下記に大別して遂行する。

- (1)ガスアトマイズ法による金属合金材料の単一ナノワイヤー合成
- (2)金属電気化学的手法による酸化化合物ナノワイヤー合成及び極微細化技術

これらの手法によりナノワイヤー合成を行い、そのプロセスの最適化や制御因子抽出のためにその微細組織や構造の詳細な解析を行うことを目論む。

3. 研究の方法

(1)ガスアトマイズ法によるアモルファス(非晶質)構造を有するFeCo系多元系合金のナノワイヤー化

本研究で使用するガスアトマイズ法の一般的な概略図を図1に示す。ワイヤー原料となる合金材料を石英るつぼに挿入し、高周波誘導コイルによって内部母材を加熱する。石英るつぼは先端を細く開口してある。加熱温度は装置外部よりパイロメーターによって計測し、誘導電流によって加熱温度(固相や液相状態)を制御する。母材を融点まで加熱し、その後不活性(アルゴン)ガスを数MPaから数十MPaを上部より印可することでるつぼ下部の開口部より溶液母材をジェット噴射してナノワイヤーを合成する。通常、金属材料はガスアトマイズによって粒状化・粉体化

する傾向にある。本研究ではアモルファス合金特有の比較的低温(融点以下)で軟化(ガラス転移)を利用することでアトマイズ中に水飴状の状態をつくり出すことにある。結果として粘性が高い粒状組織ではなく、低粘性状態を微小開口部より高速噴射することで図示のようなナノワイヤー化を可能にした。このガスアトマイズ法によって作製したFeCo系ナノワイヤーに対してTEMやSEMを用いて詳細な解析を行った。

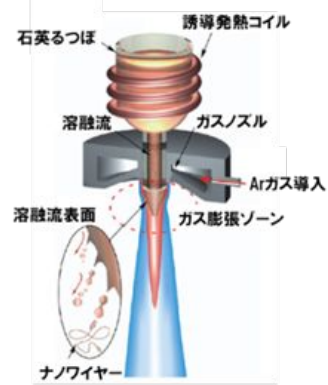


図1 ガスアトマイズ法によるナノワイヤー化

(2)金属電気化学的手法(チタン合金アルカリ腐食)による極微細チタン酸化化合物ナノワイヤーの合成及び構造解析

本研究では金属電気化学的手法「金属チタンのアルカリ腐食」を利用してチタン酸化化合物のナノワイヤー集合体の作製である。図2に本手法の概略を示す。まず、メルトスピニング法を用いてチタンにアルミニウムを多量添加したりボン状合金(組成: Ti_6Al_{10})を合成する(図2a)。ここで合金リボンはTEM及びXRDにより純アルミニウム母相中に $TiAl_3$ 金属間化合物の微細粒が均一分散した組織を形成していることを明らかにした。これはメルトスピニング法により熔融状態から急冷凝固によってリボン形成されたことに起因する。その後、リボン状合金は水酸化ナトリウム水溶液(濃度 5M)中に浸漬されることで両性のアルミニウムをアルカリ溶解させ、チタンのみを腐食酸化させることによって、チタン酸化化合物ナノワイヤーを形成させる。その後、TEM等を用いて微細構造解析を行った。

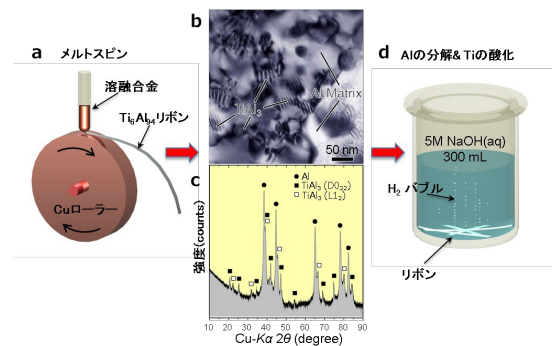


図2 チタン酸化化合物ナノワイヤーの作製法

4. 研究成果

(1) ガスアトマイズ法によるアモルファス FeCoBSiNb 合金のナノワイヤー化

本研究で作製したアモルファスナノワイヤーの合金組成は $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19}\text{Si}_5\text{Nb}_4$ であり、室温において軟磁性を示し、ガスアトマイズ法によるナノワイヤー化で最も重要な低いえん糸性(Spinnability)の特徴を有する。この合金インゴットを熔融させ、約 7.2MPa のアルゴンによってアトマイズを行った。図 3(a) はアトマイズ後に取り出したサンプルをカーボン膜で覆った銅製グリッド上に付着させて観察した走査電子顕微鏡(SEM)像である。粒径の異なる球状粒子が分散している一方で、糸状のナノワイヤー形成がグリッド上に確認できる。ナノワイヤーの太さは同一ワイヤーにおいてはほぼ均一であることもわかる。このナノワイヤーの断面組織について透過電子顕微鏡(TEM)を用いて解析を行った。TEM 観察用試料は FIB(収束イオンビーム)加工を用いて薄片化作製した。図 3(b) はワイヤー断面部からの制限視野電子線回折図形であり、同心円状のハローパターンが確認できることから非晶質(アモルファス)構造であることが明瞭である。この合金は熔融を経たアトマイズ後でもこの構造が熱力学的にも安定であることを示唆している。図 3(c) 及び 3(d) は図 3(b) と同一箇所のそれぞれ明視野及び暗視野断面 TEM 像である。ナノワイヤー部の周囲は FIB 加工時のダメージの影響を考慮してカーボン膜で保護している。ワイヤーの TEM 像コントラストがほぼ均一であることから局所的な再結晶形成も無くすべてアモルファス構造であることが明瞭である。アトマイズ法はアモルファス合金のナノワイヤー化に有利な手法であり、その他合金の有用性や用途拡大を図る必要がある。今後はワイヤーの微細化やワイヤー径の均一化・分級技術によって工業的応用も可能であり、本手法の更なる発展が期待される。

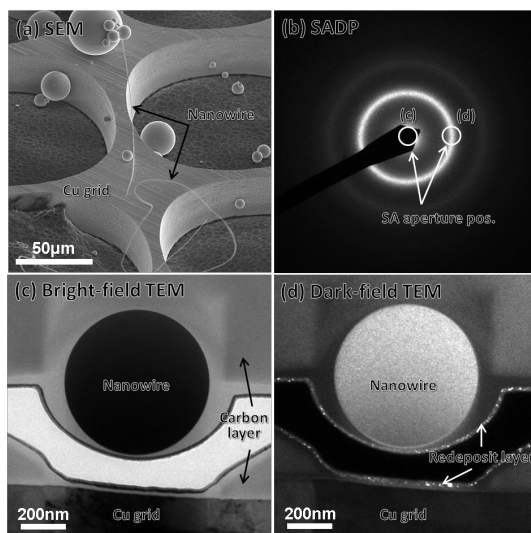


図 3 非晶質合金ナノワイヤーの微細組織

(2) チタン合金アルカリ腐食による極微細チタン酸化合物ナノワイヤーの合成と応用

本研究では従来にない画期的な金属電気化学法(選択的アルカリ腐食)によってチタン酸化合物ナノワイヤー合成を提案実施した。一般に金属チタンは「化学的に安定(腐食耐性が高い)」特徴を有するが「腐食速度が他に比べて遅い」ためである。金属チタンをアルカリ水溶液で腐食した場合、表面にチタン酸化物(チタン酸塩)層が形成しその後の腐食を抑制する。本研究ではアルカリ腐食初期に形成する僅かなチタン酸塩がナノワイヤー化に起因することを見出した画期的成果と言える。具体的には、電気化学的に安定で腐食速度が遅い金属チタンを短時間にチタン酸塩化するには「微細化」が重要であり、メルトスピン法により図 4 に示すようにアルカリ水溶液に完全溶解する両性アルミニウム母相中にチタンを均一分散させたりボン合金の作製に成功した。また、チタンにアルミニウムを固溶(金属間化合物化)させて TiAl_3 相を形成させることで純チタンよりも腐食速度を高めることに成功した。結果として、チタン-アルミニウム合金(Al 母相- TiAl_3 粒子複合組織)によって短時間でのアルカリ腐食及びチタン酸塩ナノワイヤー合成を可能にした。図 4 の TEM 写真に示すように TiAl_3 粒子はアルカリ腐食後にマリモ状の集合体に変遷したことがわかる。

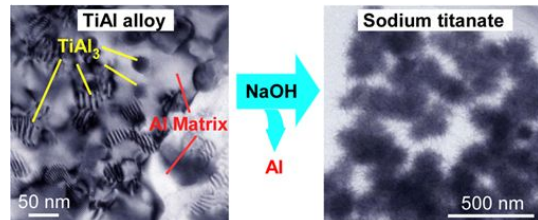


図 4 アルカリ腐食によるチタン酸ナノワイヤー化

このマリモ状集合体のサイズはアルミニウムが全てアルカリ溶解したにも関わらず TiAl_3 粒子の粒径に比べて桁違いに大きいことが明白である。これはチタン原子が全てアルカリ腐食酸化し、チタン酸塩化したことに起因し、さらにナノワイヤー化によって体積が膨張した結果である。マリモ状集合体を拡大した TEM 像を図 5(a) に示す。上述のようにマリモ状集合体はナノワイヤー(~5nm 径)が三次元に絡み合った組織で構成されていることがわかる。また、ナノワイヤーは一部分岐して非常に複雑化している。図 5(b) はナノワイヤーの高分解能 TEM 像であり、結晶に起因した格子縞が観察される。また、ワイヤーの長軸方向や断面方向が特定の結晶方位によって構成されており、このナノワイヤーが特定の結晶方位関係を有することを示唆している。これまで他の結晶材料のワイヤーやウイスキーにおいて特定の結晶方位が確認されており、ワイヤー形成機構に起因したものと推察された。上記高分解能 TEM 像及び

ナノビーム電子線回折法やX線回折法による結晶方位解析の結果、図6に示すようにナノワイヤーを構成するチタン酸化合物の結晶構造が明らかとなった。このチタン酸化合物(チタン酸ナトリウム)は層状構造を有しており、チタンと酸素で構成される TiO_6 ブロック層の層間にアルカリ金属(ナトリウム)イオンがインターカレーションする構造となっている。層間の結合力はイオン種によって変化し、イオン交換性が強い特性を有することも明らかとなった。具体的には、作製したマリモ状チタン酸ナトリウムナノワイヤーをストロンチウム水溶液に浸漬した結果、短時間に全てのナトリウムイオンがストロンチウムイオンによってイオン交換されることがわかった。これはマリモ状の大きな比表面積組織、且つ、層状な結晶構造に起因して高いイオン吸着及び交換速度を示したと結論付けられる。この成果は、イオン吸着交換材料のみならず、大きな反応・接触面積を必要とされる触媒材料や電極材料などへの応用にも期待される。

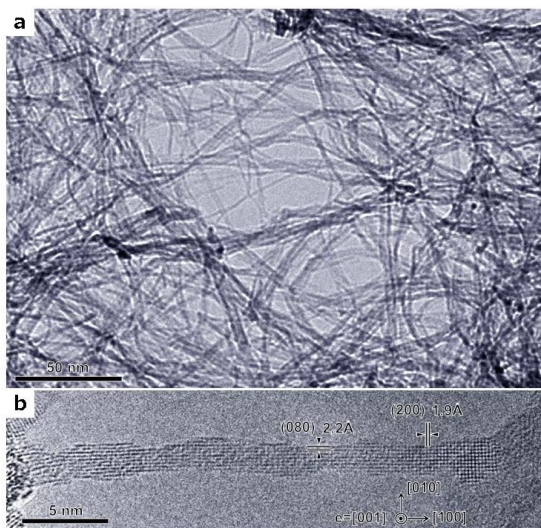


図5 チタン酸化合物ナノワイヤーのTEM像

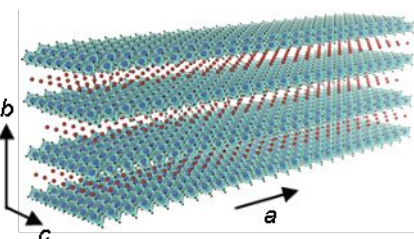


図6 チタン酸ナノワイヤーの結晶構造模式図

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2件)

KS. Nakayama, T. Chiba, S. Tsukimoto, Y. Yokoyama, T. Shima, and S. Yabukami, Ferromagnetic resonance in soft-magnetic metallic glass nanowire, Applied Physics Letters, 査読有, 105巻, 2014, 202403, DOI: 10.1063/1.4902147

Y. Ishikawa, S. Tsukimoto, KS. Nakayama, and N. Asao, Ultrafine sodium titanate nanowires with extraordinary Sr ion-exchange properties., Nano Letters, 査読有, 15巻, 2015, 2980-2984, DOI: 10.1021/nl504820c

〔学会発表〕(計1件)

着本享(他3名)、アモルファス合金ナノワイヤー作製のためのアトマイズ条件最適化、2013年日本金属学会秋期大会、2013年9月18日、金沢大学

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

着本 享 (TSUKIMOTO SUSUMU)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教育研究支援者
研究者番号: 50346087