

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655197

研究課題名(和文)チタニアナノチューブ/ナノ酸化鉄ピーポッド配向薄膜の創製と光磁気デバイスへの展開

研究課題名(英文)Titania nanotube/Iron oxide nanoparticle aligned-peapod thin films for magneto-optical devices

研究代表者

鈴木 義和 (Suzuki, Yoshikazu)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：40357281

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の当初目標は、高密度・高温動作記録デバイス等への応用を目指し、形状を高度に制御した酸化チタンナノチューブ内部に、ナノ粒子を高密度に充填した「ナノチューブ/ナノ粒子複合材料」を新規に合成することであった。さらに、これを配向成膜することにより、上記複合材料が高密度に配向したハイブリッド薄膜を創製するとともに、その機能性評価を行うことであった。研究の進展に伴い、材料系については微修正を行ったものの、3年間の研究により当初目標に匹敵する非常にユニークな材料の合成に成功した。具体的には、陽極酸化アルミナ2次元ナノチューブアレイ中にTiO₂やBaTiO₃等の微粒子を充填し、当初目標に近い構造を実現した。

研究成果の概要(英文)：The initial targets of this project were (1) to prepare oxide-based nanotube/nanowire composites for high-density recording applications up to high temperatures, and (2) to obtain hybrid thin films with vertically aligned microstructure. After some modifications of the initial plan, we successfully obtained some new materials with the similar structure composed of anodic aluminum oxide (AAO) nanotube array with TiO₂ or BaTiO₃ fine particles.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：ナノチューブ ハイブリッド薄膜 陽極酸化アルミナ膜 酸化チタン チタン酸バリウム 配向膜 高密度・高温動作記録デバイス ナノマニピュレータ

1. 研究開始当初の背景

近年、カーボンナノチューブに C₆₀ フラーレン等を内包させた「ピーポッド」と呼ばれる材料群の研究が活発に進められている。酸化物系ナノチューブについてもピーポッドの合成や、量子ドット表面修飾が試みられているが、カーボン系材料に比べて研究例は少なく、デバイス化の報告例もいまだ少ない。これまで本提案者は、水溶液プロセスによる酸化チタン系（層状チタン酸水和物およびそれを熱処理して得られる酸化チタン）ナノチューブ、ナノワイヤー等の合成を高度に制御して行い、色素増感太陽電池や光触媒等のエネルギー変換デバイスに応用することに取り組んできた。2008 年度以降はこの研究をさらに発展させ、酸化チタン系ナノチューブ、ナノワイヤーの高速スプレー交互吸着法による薄膜化を進めている (Y. Suzuki et al., J. Ceram. Soc. Jpn., 117, 381 (2009).)。これら 1 次元ナノ材料に量子ドット（シングルナノサイズの超微粒子）を担持・内包させることにより新機能付与や高機能化を目指してきた。

2. 研究の目的

本研究は、水溶液プロセスによるナノ材料合成を得意とする研究代表者のグループと、配向制御を得意とする研究分担者のグループとの共同研究である。これまであまり詳細に検討されていなかった酸化物系 1 次元ナノ材料へのハイブリッド効果を、将来的なデバイス応用の観点から実証しようとするものである。

提案当初の目標は、サイズ・形状の揃った酸化物ナノチューブを水熱合成法等により作製し、ナノ酸化鉄を内包させて酸化物ピーポッドを作製すること、成膜は水溶液プロセスの一種である交互吸着法を強磁場下で行い、ガラス基板やフレキシブルプラスチック基板上に配向膜を作製すること、さらに、ナノマニピュレータ等をもちいて機能評価を行うことであった。

研究の進展および予算の充足率上の制約を考慮し、酸化物ナノチューブによる 2 次元アレイと微細粒子のハイブリッド材料の合成という大枠を維持しつつ、ナノチューブアレイには、陽極酸化アルミナ (AAO) 膜、また、充填粒子には、強磁性体よりもやや分散が容易な強誘電体（チタン酸バリウム等）を用いることとした。また、ナノマニピュレータを用いた微小領域での誘電率測定を実施することとした。

3. 研究の方法

以下では、AAO 膜をテンプレートとして作製したチタン酸バリウムナノワイヤーアレイの研究を中心に述べる。Ba 源として酢酸バリウム (Ba(CH₃COO)₂) を、Ti 源としてオルトチタン酸テトライソプロピル (C₁₂H₂₈O₄Ti: TTIP) を、希釈液として酢酸 (CH₃COOH) を、キ

レート剤としてアセチルアセトン (C₅H₈O₂) をそれぞれ用いた。まず Ba 源である酢酸バリウムをピーカーに入れ、続いて希釈液として酢酸を加えた。マグネットスターラーで 90 分間試料を攪拌し、酢酸バリウムを酢酸に溶解させた。その後 Ti 源である TTIP と、TTIP の加水分解速度を遅らせるためにキレート剤であるアセチルアセトンを加えた。このとき TTIP がキレート化し、溶液が黄色に変化した。さらに溶液を 30 分間攪拌した。ここで溶液の混合モル比は、酢酸バリウム : TTIP : アセチルアセトン = 1 : 1 : 1、また、酢酸バリウム + TTIP : 酢酸 + アセチルアセトンの混合体積比は 1 : 4 とした。

陽極酸化アルミナテンプレートには Whatman 製の Anodisc13 を用いた。これは、直径 200 nm の 1 次元貫通孔が配列した構造を有するものである。AAO は表面の水分を飛ばすために、前もって 100°C で 1 h 乾燥させた。このテンプレートの前駆体溶液を導入するために、吸引滴下法を用いた。吸引滴下法とは、吸引瓶に蓋をするように AAO テンプレートを吸引瓶上に乗せて、空気を引きながらテンプレート上から溶液を滴下させて 1 分間 AAO の孔に溶液を吸引させる方法である。

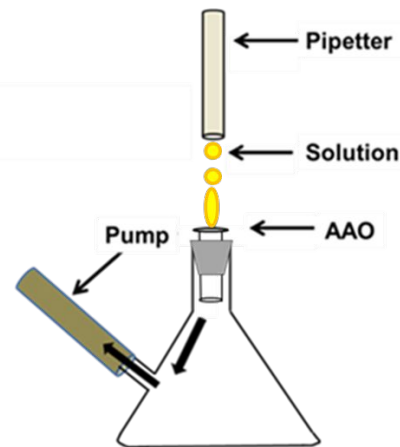


図 1 . 本研究で用いた吸引滴下法

本実験では滴下、30 秒吸引を 3 回繰り返した。孔内に溶液を導入した後、試料を 30 分間大気中に放置し乾燥させた。その後、試料を 600-900°C で 2 時間焼成した。焼成後、試料を遠沈管に入れ、そこに 1 M の水酸化ナトリウム水溶液を加え、試料を浸漬させ、40°C で 72 時間その状態で放置した。AAO 除去後、遠心分離機を用いて、10000 rpm で回転させ、遠沈管内の液相と固相を分離し、残った固相物を脱イオン水、エタノールで洗浄した後、回収し評価を行った。得られた生成物について、X 線回折測定、走査型電子顕微鏡による微細構造観察および組成分析、ナノマニピュレータを用いたマイクロキャパシタ評価を行った。

4. 研究成果

図2は600-900°Cの各温度で焼成した、NaOH処理後の試料のSEM画像である。900°Cで焼成した試料以外では、比較的配向したナノワイヤーが確認できた。ナノワイヤーの径は約200nmでテンプレートの孔径と一致していた。溶液はAAOテンプレートの孔に、貫通して導入できているものの、各試料で途切れている箇所が観察された。溶液がAAOの孔側面に途切れて付着したためであると考えられる。また、AAOが除去され、孔内のナノワイヤーがそのまま現れたためナノワイヤーは凝集したかたちで得られた。900°Cで焼成した試料ではAAOが結晶化したため、水酸化ナトリウム水溶液による除去ができずAAOテンプレートがほぼそのまま残存しており、BTナノワイヤーが確認できなかった。

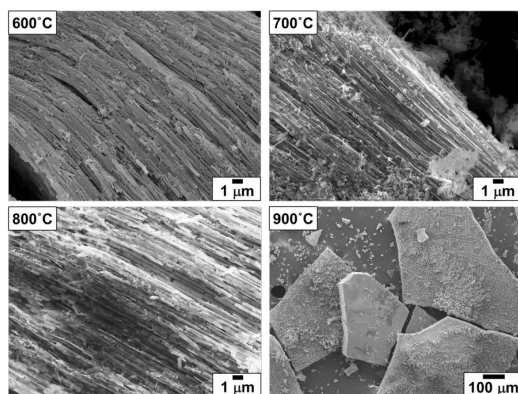


図2 600 から 900 の各温度で焼成した NaOH 処理後の試料の SEM 画像

図3は600-800°Cの各温度で焼成した、NaOH処理後の試料のEDS定性分析結果である。X線の結果と同様600, 800°Cで焼成した試料からはAlのピークが検出された。しかし700°Cで焼成した試料においては、Alのピークが検出されずBTナノワイヤーであることが確認できた。

800°C焼成試料については、微小領域での誘電率および誘電損失測定を行うことができた。図4にそれらの結果を示す。今回合成されたBaTiO₃ナノワイヤーは、市販の高誘電率BaTiO₃微粒子には及ばなかったものの、良好な周波数特性および高誘電率を有しており、ワイヤー集積体状の形状を活かした誘電体メモリや圧電アクチュエータへの応用等が期待できる結果となった。

本研究課題の一環として開発した吸引滴下法は2次元ナノチューブアレイに1次元ナノ材料を充填・配向させる有力な方法のひとつであると考えられ、現在、提案当初の目的材料である強磁性体分散材料への応用についても検討を進めているところである。

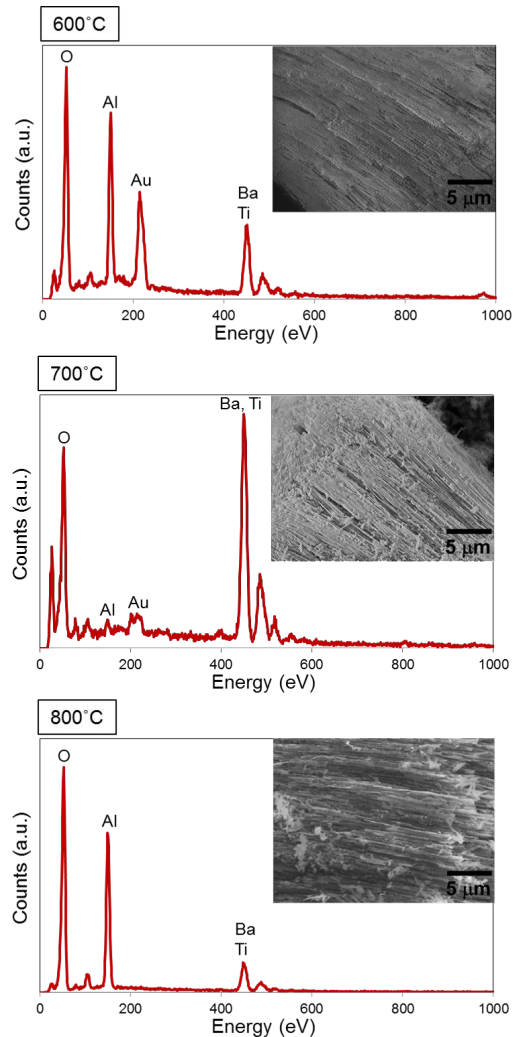


図3 600 から 800 の各温度で焼成した NaOH 処理後の試料の EDS 分析結果

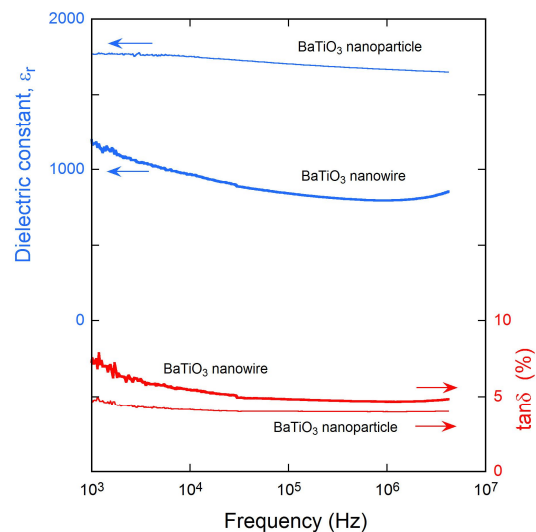


図4 800°C焼成で得られたBaTiO₃ナノワイヤー（一部AAOを含む）の誘電率および誘電損失

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)

K. Aisu, M. Osada and Y. Suzuki, "Synthesis of BaTiO₃ Nanowires via Anodic Aluminum Oxide Template Method Assisted by Vacuum-and-Drop Loading," J. Mater. Sci. Nanotech., in press. (査読有)

K. Aisu, T. S. Suzuki, E. Nakamura, H. Abe and Y. Suzuki, "AAO-Template Assisted Synthesis and Size Control of One-Dimensional TiO₂ Nanomaterials," J. Ceram. Soc. Jpn., **121** [10] 915-918 (2013). doi:10.2109/jcersj2.121.915 (査読有)

T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, "Texture development in anatase and rutile prepared by slip casting in a strong magnetic field," J. Ceram. Soc. Jpn. **119**, 334-337 (2011).

doi:10.2109/jcersj2.119.334(査読有)

[学会発表](計6件)

愛須一史, 鈴木義和, "吸引滴下法によるチタン酸バリウムナノワイヤーの合成と評価," 日本セラミックス協会 2014 年年会, 2014 年 3 月 17 日, 慶応義塾大学日吉キャンパス, 横浜市

K. Aisu, T. S. Suzuki, E. Nakamura, H. Abe and Y. Suzuki, "AAO-Template Assisted Synthesis and Evaluation of One-Dimensional TiO₂ Nanomaterials," Nanosmat2013, 2013 年 9 月 21 日-23 日, Palacio de Exposiciones y Congresos, グラナダ, スペイン

愛須一史, 鈴木達, 鈴木義和, "陽極酸化アルミナをテンプレートとする酸化チタンナノ材料の合成と評価" 日本セラミックス協会 2013 年年会, 2013 年 3 月 17 日-19 日, 東京工業大学

愛須一史, 小澤隆弘, 鈴木達, 鈴木義和, "陽極酸化アルミナをテンプレートとする酸化チタンナノチューブの合成と評価" 日本セラミックス協会 2012 年秋季シンポジウム, 2012 年 9 月 18 日-20 日, 名古屋大学

K. Aisu, T. Kozawa, Y. Suzuki, "Synthesis and Microstructure of One-Dimensional TiO₂-Based Nanomaterials," Junior Euromat 2012, 2012 年 7 月 23 日-27 日, Lausanne, Switzerland

鈴木義和, "構造制御したチタニア関連ナノ材料の光電変換と太陽電池への応用," (依頼講演), 日本化学会 2012 年年会, 2012 年 3 月 25 日, 慶応義塾大学 日吉キャンパス, 神奈川県

[図書](計1件)

鈴木義和, 技術シーズを活用した研究開発テーマの発掘, 技術情報協会, 2013 年, 全 854 ページ (うち 413-418 ページ)

[その他]

ホームページ等

www.ims.tsukuba.ac.jp/~suzuki_lab/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 義和 (SUZUKI Yoshikazu)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号: 4 0 3 5 7 2 8 1

(2) 研究分担者

鈴木 達 (SUZUKI Tohru S.)

物質・材料研究機構・先端的共通技術部門・
主席研究員

研究者番号: 5 0 2 6 7 4 0 7

(3) 研究協力者

愛須 一史 (AISU Kazufumi)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・博士
前期課程学生