

氏名	もと やま むね かず 本 山 宗 主
学位(専攻分野)	博 士 (エネルギー科学)
学位記番号	エネ博第 142 号
学位授与の日付	平成 18 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻
学位論文題目	ELECTROCHEMICAL PROCESSING OF NICKEL NANOWIRE/ NANOTUBE ARRAYS (ニッケルナノワイヤー及びナノチューブ配列の電気化学プロセッシング)
論文調査委員	(主査) 教授 尾形幸生 教授 萩原理加 教授 福中康博

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、トラックエッチ法で作製したナノ細孔を有するポリカーボネート膜内への金属電析挙動を解明し、同膜をテンプレートとしてナノサイズの微小構造体配列を作製する可能性を検討した研究の成果をまとめたもので、8章からなっている。

第1章は序論で、テンプレートを用いる微細加工の意義と、ポリカーボネートトラックエッチ膜のテンプレートへの応用、また、これらの微細加工における電気化学プロセッシングの優位性について論じ、微細構造体の応用について紹介している。特に、期待されるエネルギー変換デバイスへの応用例を取り上げている。さらに、本論文の構成を示している。

第2章では、ニッケル電析の基礎データ収集を目的としている。異なる pH の溶液で、各電位で現れる電析膜の分極曲線および電流効率を測定した。さらに、得られた電析薄膜の結晶優先配向を調べた。次に、 H^+ 、 OH^- 、及び pH 緩衝作用を持つ化学種の解離反応をそれぞれ考慮した物質収支式から陰極表面 pH の解析を行った。求めた陰極表面 pH と電極電位図の中に出現する結晶優先配向面のマッピングを行い、副反応である水素発生反応との関連を考察している。

第3章では、100および200nmの孔径を有するポリカーボネートトラックエッチ膜の孔内に、硫酸銅酸性水溶液中で定電位電解することによって、銅のナノワイヤ配列が実現することを示している。さらに、電極配置の違いによって異なる電流-時間曲線を観測し、重力場による自然対流が孔内における還元反応速度に影響を及ぼすことを明らかにしている。

第4章では、銅に加えて、鉄族遷移金属であるニッケルのナノワイヤ配列形成に取り組み、成功している。透過電子顕微鏡観察によって、特に100nm以下の径では得られたナノワイヤが紡錘型の形状をしていることが分かった。トラックエッチ膜の製造過程において、照射された重イオン粒子による膜内部での分子結合破壊が、表面近傍に比べ著しく誘起されたためであると考察した。さらに、トラックエッチ膜で可能な最低径である15nm細孔中においても、銅、ニッケルともに孔充填によるナノワイヤ配列形成が長さ6 μm にわたって可能であることを確認した。また、得られた15nm径ナノワイヤは、銅、ニッケルともに多結晶によって構成されていることが分かった。ワイヤの形態はテンプレート孔壁の忠実な複製となり、電析時の還元電流の値にも反映されることを見いだした。

第5章では、細孔内への初期電析過程を検討した。膜表面にスパッタした陰極である白金-パラジウム膜が孔を塞いでいないために、析出する結晶粒のサイズが細孔径に比べて微細であれば、孔の閉塞が起らずに、チューブ状に成長する。この状況が銅の場合では見られず、ニッケル系でのみ起こることを確認した。ニッケルの析出粒子径は30-50nmであるのに対して、析出銅の粒子径は200nmにも達するため、細孔が塞がれて、ナノワイヤ配列が形成する。何らかの方法で結晶粒子サイズを微細に保つことにより、金属の種類に関わらずにナノチューブ形成が可能になると提言している。

第6章においては、細孔内へのニッケル電析によって発現するワイヤとチューブのナノ構造遷移現象を実験的に把握している。またナノチューブのチューブ壁の厚さを電気化学的パラメータである pH と電位によって10-70nmの範囲で制御できることを確認している。さらに、形態発現への水素発生の影響を考察している。

第7章では、ニッケル析出におけるワイヤ形態からチューブへの遷移機構を考察している。元素発光分析により電流効率を測定し、100%に近い電析条件下では、ナノワイヤが得られ、電流効率が70%近くにまで低下する条件でチューブ構造が発現する結果を得た。この結果に基づいて、副反応として起こる水素発生により生成する気泡の存在が孔径方向への成長を物理的に妨げるためにチューブ構造が発現すると考察している。さらに、局所表面 pH を評価することによって、ワイヤ-チューブ形状遷移モデルの妥当性を確認している。また、ニッケルナノチューブ構造体を再生型燃料電池へ応用する可能性を論じている。

第8章は結言で、各章の内容を要約した後、本研究で検討した遷移金属ナノワイヤ・ナノチューブ配列の電気化学プロセスの意義と可能性を述べ、他の金属元素へのナノ構造制御の可能性や多方面にわたる応用の可能性を論じている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、トラックエッチ法で作製したナノ細孔を有するポリカーボネート膜内への金属電析挙動を解明し、同膜をテンプレートとしてナノサイズの微小構造体を作製する可能性を検討した研究の成果をまとめている。得られたおもな成果は次のとおりである。

1) Ni 電析における結晶優先配向挙動を詳細に検討、解析し、電位-表面pH 図中に出現する優先配向面のマッピングを行い、水素発生反応と表面 pH が電析機構に大きな影響を与えることを示した。さらに、この考え方が微小細孔内での電析過程においても有効であることを確認した。

2) ナノメートルサイズの細孔内に均一に Cu および Ni を析出でき、テンプレートを溶解することでナノワイヤ配列が得られることを示した。孔充填はトラックエッチ膜で可能な最低径である 15nm 細孔中においても可能であることを確認した。さらに、Cu 析出において、重力場による自然対流が孔内における反応速度に影響を及ぼすことを明らかにしている。

3) Cu と Ni ではナノワイヤの成長形態が大きく異なることを見いだしている。Cu については通常ワイヤが生成し、チューブ構造が現れない。一方、Ni は特定の試験条件下ではナノチューブを形成する。電析初期過程の観察により、析出する結晶粒のサイズが細孔径に比べて微細であれば、孔の閉塞が起これずに、チューブ状に成長する。この状況が Ni でのみ起こることを確認した。

4) ナノチューブ形成の機構解明を目的として、電析過程の電流効率を測定している。電流効率が100%に近い電析条件下では、ナノワイヤが得られ、電流効率が70%近くにまで低下する条件でチューブ構造が発現した。この結果に基づいて、副反応として起こる水素発生により生成する気泡の存在がチューブ構造発現に関与する成長モデルを提案した。

これらの研究は、遷移金属ナノ構造配列を電気化学的に作製する過程を詳細に検討したものであり、エネルギー材料として注目されているナノ構造体の製造法に多くの知見を与えるものであり、エネルギー科学分野に大きく貢献するものである。

よって、本論文は博士（エネルギー科学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成18年7月25日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。