SURE 静岡大学学術リポジトリ
Shizuoka University REpository

マグネタイトウィスカーの作製とその応用

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 静岡大学 公開日: 2013-01-08 キーワード (Ja): ナノ機能材料, マグネタイト, スピン偏極電子, CVD合成, カーボンナノチューブ キーワード (En): 作成者: 岡田, 守弘 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/6975

様式Ｃ－１９

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成２４年　５月３１日現在

機関番号：１３８０１
研究種目：基盤研究（C）
研究期間：2009～2011
課題番号：２１５１０１１３
研究課題名（和文）　マグネタイトウィスカーの作製とその応用

研究課題名（英文）　Fabrication of magnetite whiskers and their application

研究代表者
岡田　守弘（OKADA　MORIHIRO）
静岡大学・電子工学研究所・教授
研究者番号：70373785

研究成果の概要（和文）：マグネタイト(Fe304)の糸状単結晶体であるマグネタイトウィスカーを、燃焼炎を用いた熱CVD法により再現性良く作成する技術を確立した。さらに本ウィスカーをスピン偏極電子源に適用する研究を実施した。また本研究で培ったナノ材料のCVD成長技術を、紡糸可能なカーボンナノチューブ(CNT)の新規合成技術にも展開した。

研究成果の概要（英文）：<110>-oriented single crystal magnetite whiskers 30 to 200 nm in diameter were synthesized on a stainless steel plate by means of the combustion flame thermal oxidation process. The whiskers were applied to spin-polarized electron field emitters at room temperature. The growth technology developed in this project was also applied to the synthesis of spinnable carbon nanotubes.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合　計
２００９年度	1,000,000	300,000	1,300,000
２０１０年度	900,000	270,000	1,170,000
２０１１年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総　計	2,600,000	780,000	3,380,000

研究分野：複合新領域
科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学　　ナノ材料・ナノバイオサイエンス
キーワード：ナノ機能材料，マグネタイト，スピン偏極電子，CVD 合成，カーボンナノチューブ

１．研究開始当初の背景
2005 年に本研究代表者らによって初めて報告された新規な形状のマグネタイトウィスカーは、直径が 20nm から 200nm、長さが 100 μm 以上の単結晶で(図 1)、燃焼炎を用いて大気中で簡便に製造可能、鉄基板の酸化によって成長するために基板に強固に固定、耐熱・耐酸化性に優れる、強磁性体でかつ先端が単一磁区構造を有する、二酸化炭素を分解固定する、といった特長がある。しかしなが

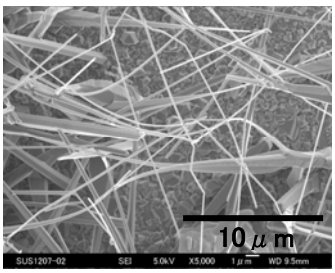

図１ ﾏｸﾞﾈﾀｲﾄｳｨｽｶｰ

らこのマグネタイトウィスカー自体の構造が明らかでなく、その構造と上記物性の発現との関係は明確でなかった。

２．研究の目的
鉄の表面熱酸化によって得られる本方法のマグネタイトウィスカーの構造と、発現物性との関係を明らかにし、二酸化炭素分解触媒および電界放出型スピン偏極電子源としての用途を検討することが当初の研究目的であった。

３．研究の方法
(1)マグネタイトウィスカーの作成
燃焼炎を熱源とした熱ＣＶＤ法により鉄基板上にマグネタイトウィスカーを成長させた。走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、電子線回折、ＥＤＸ元素分析により構造を解析した。

(2)二酸化炭素分解
マグネタイトウィスカーを鉄基板上に担持させた状態でこれを管に封止し、圧力４x１０^{5}Pa、温度３５０℃の水素で還元し酸素欠損マグネタイトとした。この基板を再び管に封止し二酸化炭素を室温大気圧で 100%充填した。これを密閉状態で３５０℃で１時間保持し室温に戻した。

(3) 電界放出型スピン偏極電子源
収束イオンビーム加工装置によって、熱ＣＶＤ法で作成したマグネタイトウィスカーを鉄基板から１本採取し、タングステン針電極先端に搭載した。この試料の先端から真空中に引き出される電子のスピン偏極度を Mott 散乱型スピン偏極測定装置で計測した。

(4)紡糸可能なカーボンナノチューブの作成
マグネタイトウィスカーの熱酸化成長で得た知見を、塩化鉄触媒を用いた熱ＣＶＤ法によるカーボンナノチューブ合成に適用した。

４．研究成果
(1)マグネタイトウィスカーの作成
電顕解析の結果、本マグネタイトウィスカーは＜110＞方向に成長した単結晶であり、内部に亜粒界もしくは結晶欠陥を有していることがわかった。さらに、基板近くの根元ほど鉄の含有量が高く、先端ほど酸素濃度が高い。ウィスカー中心に螺旋転移軸は観察されないことから、成長機構は、螺旋成長ではなく、かつ根元成長ではないかと推測される。

(2)二酸化炭素分解
酸素欠損マグネタイトウィスカーを用いて３５０℃で二酸化炭素 100%を密閉したところ１２．５％の二酸化炭素が炭素と酸素に分解された。この分解実験後、当該マグネタイトウィスカーを４００℃で水素で封したところ、捕獲した炭素原子と水素との反応でメタンガスが発生することを確認した。

(3) 電界放出型スピン偏極電子源
＜110＞配向マグネタイトウィスカー先端から室温で、最大１５％のスピン偏極率の電子が引き出されること、３時間連続引き出しにおいても偏極率・電子電流共に安定であることを確認した。

(4)紡糸可能なカーボンナノチューブの作成
従来１０cm 長程度しか、カーボンナノチューブが連なった紐を紡ぐことしかできなかったのに対して、ＣＮＴの成長密度と絡まり具合を触媒によって調整することで、基板からＣＮＴが供給され続ける限り、無制限の長さにＣＮＴ膜および紐を引き出すことを可能とした

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８件）

① S. Nagai, K. Hata, M. Okada, H. Mimura, “Observation of Rotation of Spin-Polarization with the Verwey Transition at a Surfaceof a <110>-Oriented Magnetite Whisker by Field-Emitted Electron Polarimetry”, E-J. Surf. Sci. Nanotech、査読有、Vol.9, 2011, 322-325
② H. Sakakibara, S. Nagai, K. Hata, M. Okada, H. Mimura, “High-resolution energy measurement of field-emitted electrons from a single crystalline magnetite whisker”, Ultramicroscopy、査読有、Vol.111, 2011, 404-408
③ Y. Inoue, M. Okada, A. Ghemes,S. Sakakibara, H. Mimura, ” Anisotropic carbon nanotube papers fabricated from multiwalled carbon nanotube webs”, Carbon、査読有、Vol.49, 2011, 2437-2443
④ Shigekazu Nagai, Koichi Hata, Morihiro Okada and Hidenori Mimura, “Temperature and Emission Current Dependence on Spin Polarization of Field-Emitted Electrons from ⟨110⟩-Oriented Magnetite Whisker”, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology、査読有、Vol.8, 2010, 321-324
⑤ Shigekazu Nagai, Koichi Hata, Morihiro Okada and Hidenori Mimura, “Verwey transition in field-emitted electrons from single <110>-oriented magnetite whisker”, Journal of Vacuum Science & Technology B、

査読有、Vol. 28, 2010, C2A24-C2A27

⑥ Morihiro Okada, Yoichiro Neo, Hidenori Mimura, Shigekazu Nagai and Koichi Hata, “Fabrication of spin-polarized electron emitter with single <110>-oriented magnetite whisker”, Journal of Vacuum Science & Technology B、査読有、Vol.28, 2010, C2C26-C2C30

⑦ Shigekazu Nagai, Koichi Hata, Morihiro Okada and Hidenori Mimura, “Verwey Transition in Spin Polarization of Field -Emitted Electrons from <110>-Oriented Single Crystal Magnetite Whisker”, Applied Surface Science、査読有、Vol.256, 2009, 1058-1060

⑧ Morihiro Okada, Yoichiro Neo, Shigekazu Nagai, Koichi Hata, and Hidenori Mimura, “Fabrication of a Spin-Polarized Electron Source with a Single”, Japanese Journal of Applied Physics、査読有、Vol.48, 2009, 06FE07-1－06FE07-5

〔学会発表〕（計１９件）

① M. Enomoto, A. Ghemes, M. Okada, H. Mimura, Y. Inoue, “Electrical Properties of Spun MWCNT Fibers”, 2011 Materials Research Society’s Fall Meeting, ２０１１年１１月３０日, Hynes Convention Center ボストン（米国）

② Y. Inagaki, M. Okada, H. Mimura, Y. Inoue, “Pulsed Thermionic Electron Emission from CNT Fiber”, 2011 Materials Research Society’s Fall Meeting, ２０１１年１１月３０日, Hynes Convention Center ボストン（米国）

③ Y. Minami, M. Okada, H. Mimura, Y. Inoue, ” Strong Multi-Walled CNT Fibers Improved by Post Spin Processes”, 2011 Materials Research Society’s Fall Meeting, ２０１１年１１月２９日, Hynes Convention Center ボストン（米国）

④ Y. Suzuki, M. Okada, H. Mimura, Y. Inoue, “Growth of Spinnable Carbon Nanotube Array by Chloride Madiated CVD Mathod”, 2011 Materials Research Society’s Fall Meeting, ２０１１年１１月２８日, Hynes Convention Center ボストン（米国）

⑤ 永井滋一, 畑浩一, 岡田守弘, 三村秀典 “17Ap-2 マグネタイトウィスカーからの電界放出電子のスピン偏極度”, 第 52 回 真空に関する連合講演会、２０１１年１１月１７日．学習院大学（東京）

⑥ 永井 滋一, 岩田 達夫, 畑 浩一, 岡田 守弘, 三村 秀典, 30a-ZM-5 電界放出電子スピン分光法による単結晶マグネタイトウィスカー表面での Verwey 転移観測、第７２回応用物理学会学術講演会, ２０１１年８月３０日, 山形大学（山形）

⑦ S. Nagai, K. Hata, M. Okada, H. Mimura, “Rotation of spin-polarization due to the Verwey transition at a surface of a <110>-oriented magnetite whisker observed by field-emitted electrons polarimetry”, 24th International Vacuum Nanoelectronics Conference, ２０１１年７月２２日, Bergische Universitat ブッペルタル（ドイツ）

⑧ K. Hata, H. Sakakibara, S. Nagai, T. Iwata, M.Okada, H. Mimura, “Energy distributions of field-emitted electrons from <110>-oriented magnetite whisker”, 24th International Vacuum Nanoelectronics Conference, ２０１１年７月２１日, Bergische Universitat ブッペルタル（ドイツ）

⑨ H. Sakakibara, S. Nagai, K. Hata, T. Iwata, M. Okada, H. Mimura, “High-resolution Energy Measurement of Field-emitted Electrons from a Single Crystalline Magnetite Whisker”, 8th Atomic Level Characterizations for New Materials and devices, ２０１１年５月２４日, Olympic Parktel ソウル（大韓民国）

⑩ S. Nagai, K. Hata, M. Okada, H. Mimura, “Observations of Rotation of Spin-polarization with the Verwey Transition at a Surface of a ⟨110⟩-oriented Magnetite Whisker with Field-emitted Electrons Polarimetry”, 8th Atomic Level Characterizations for New Materials and devices, ２０１１年５月２３日, Olympic Parktel ソウル（大韓民国）

⑪ 榊原 大雄, 永井 滋一, 畑 浩一, 岩田 達夫, 岡田 守弘, 三村 秀典, “14a-ZW-5 マグネタイトウィスカーからの電界放出電子の高分解能エネルギー分析”, 第７１回応用物理学会学術講演会, ２０１０年９月１４日, 長崎大学（長崎）

⑫ 伊藤尭, 皆川明広, 久保村健二, “鉄系ナノワイヤーの成長条件と形態”, 第７１回応用物理学会学術講演会, ２０１０年９月１４日, 長崎大学（長崎）

⑬ 皆川明広, 伊藤尭, 久保村健二, “マグネタイトナノワイヤーによる CO_2 分解メカニズムの検討”, 第７１回応用物理学会学術講演会, ２０１０年９月１４日, 長崎大学（長崎）

⑭ S. Nagai, H. Sakakibara, K. Hata, M.Okada, H. Mimura, “Measurement of z-direction component of electron spins field-emitted from a single-crystal magnetite whisker”, 52nd International Field Emission Symposium, 2010 年 ７月８日, Crowne Plaza Coogee Beach シドニー(オーストラリア)

⑮ 伊藤尭, “触媒 304 マグネタイトナノワイヤ

ー生成条件と形態”，第５３回日本学術会議材料工学連合講演会，２００９年１０月１９日,京大会館（京都）

⑯ 皆川明広，“触媒 305 マグネタイトナノワイヤーによる CO2 分解メカニズムの検討”，第５３回日本学術会議材料工学連合講演会，２００９年１０月１９日,京大会館（京都）

⑰ Morihiro Okada, Yoichiro Neo, Hidenori Mimura, Shigekazu Nagai and Koichi Hata, “Fabrication of a Spin-Polarized Electron Emitter with <110>-Oriented Magnetite Whisker”, The 36th International Symposium on Compound Semiconductors, 2009 年　8 月 30 日, UCSB Santa Barbara (米国)

⑱ Morihiro Okada, Yoichiro Neo, Hidenori Mimura, Shigekazu Nagai and Koichi Hata. “Fabrication and Emission Characteristics for a Single Magnetite Whisker”, 22nd International Vacuum Nanoelectronics Conference, 2009 年　7 月 22 日, アクトシティ―浜松（静岡）

⑲ Shigekazu Nagai, Koichi Hata, Morihiro Okada and Hidenori Mimura, “Verwey Transition in Field-Emitted Electrons from <110>-Oriented Magnetite Whisker”, 22nd International Vacuum Nanoelectronics Conference, 2009 年　7 月 23 日, アクトシティ―浜松（静岡）

〔図書〕（計０件）

〔産業財産権〕
○出願状況（計２件）

名称：電子光学機器
発明者：畑浩一、永井滋一、津野勝重
権利者：国立大学法人三重大学
種類：特許
番号：特願 2010-041949
出願年月日：２２年２月２６日
国内外の別：国内

名称：Process and Apparatus for Producing Carbon Nanotube, Carbon Nanotube Fiber, and the Like.
発明者：Yoku Inoue, Morihiro Okada
権利者：National University Corporation Shizuoka University
種類：Patent Application
番号：US 2011/0008240 A1
出願年月日：Pub. Date: Jan. 13, 2011
国内外の別：海外　米国

○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

http://www.rie.shizuoka.ac.jp/

http://www.nvrc.rie.shizuoka.ac.jp/vision-i/

http://cnt.eng.shizuoka.ac.jp/index-j.html

http://www2.chem.umd.edu/groups/wang/

６．研究組織
(1)研究代表者
岡田　守弘（OKADA　MORIHIRO）
静岡大学・電子工学研究所・教授
研究者番号：70373785

(2)研究分担者
根尾　陽一郎（NEO YOICHIRO）
静岡大学・電子工学研究所・准教授
研究者番号：50312674

(3)研究協力者
三村　秀則（MIMURA HIDENORI）
静岡大学・電子工学研究所・教授
研究者番号：90144055

井上　翼（INOUE YOKU）
静岡大学・工学部・准教授
研究者番号：90324334

畑　浩一　（HATA KOICH）
三重大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：30228465

永井　滋一　（NAGAI SHIGEKAZU）
三重大学・大学院工学研究科・助授
研究者番号：40577970

久保村　健二　（KUBOMURA KENJI）
金沢工業大学・工学部・教授
研究者番号：70308576