新進氯鐵

ナノポーラス金属の創製と特性評価

袴田昌高*

1. ポーラス材料とナノポーラス金属

ポーラス(多孔質)構造は木材・繊維・骨・粘土鉱物などの 自然界の材料に普遍的に存在する⁽¹⁾.ポーラス材料の内部に ある空間(気孔)は生命活動にまつわるさまざまな反応・現象 の場所としての機能や流体輸送の場を提供する.このことか ら,ポーラス構造は"自然界に選ばれた構造"といえよう. これらの自然界のポーラス材料のうち,小さな孔径・大きな 比表面積(体積当たりの表面積)を有する多孔質材料は古くか ら吸着材やろ過材として使われている.また,断熱性・衝撃 吸収特性など緻密材では実現できない特性があり,さらに軽 量であることも手伝って,建材・梱包材・保護材として広く 使用されている.

一方,自然界における金属元素の存在状態はほとんどが酸 化物などの化合物であり,金属(単体)状態で存在できる金属 元素は貴金属に限られる.人類は冶金技術を発展させ自然界 から金属元素を有用な材料として抽出し,今日まで発展して きた.すなわち金属材料は"人類に選ばれた材料"というこ とができる.

ポーラス金属の研究開発は、これら"自然界に選ばれた構造"と"人類に選ばれた材料"を組み合わせることでさらなる材料機能の発現がないだろうか? という観点からスタートしたとみることもできる。年々注目度を高め、学術誌における特集⁽²⁾⁻⁽⁶⁾や総説論文⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾の発表、CELLMAT や Met-Foam といった国際会議の開催も多く行われている。

筆者もこのポーラス金属の創製プロセスおよび特性評価開 発に関わってきた.本稿ではその中でもナノポーラス金属, すなわち孔径がナノメートルオーダにまで微細化されたポー ラス金属の開発に関する研究結果を紹介する.

2. 脱合金化による創製

(1) ナノポーラス金

脱合金化(脱成分腐食・選択エッチングとも称する)は、ナ

ノポーラス金属の最も簡単な作製法である⁽¹⁰⁾.まず出発材 料である2元系合金を調製する.次に2成分のうち電解液 (酸など)の中で片方の卑な成分Yのみを溶解除去する(厳密 にはこの溶解段階のみを脱合金化という).このYが溶解す る過程で残ったもう片方の貴な成分Xが開気孔ナノポーラ ス構造を自発的に形成する.このようにナノポーラス金属の 作製に必要な作業は,合金を作って酸などに浸漬するという だけの極めて単純なものである.

脱合金化における合金/電解液界面での原子挙動の模式図 を図1に示す.初期X-Y合金を電解液に浸し表面からY原 子が溶解除去されると,X原子は周囲の配位原子を失い孤 立原子となる.X原子は電解液には溶解できず,また孤立 原子の状態が不安定であることから他のX原子を"探し", 合金/電解液界面を拡散,他の孤立金原子と集積する.その 拡散・集積により界面から1層内側にあるY原子が電解液 に露出され,次のYの溶解が起こる.このY溶解・X集積 の繰り返しによってX原子によるナノポーラス構造が形成 される⁽¹⁰⁾.

ナノポーラス金属の中でも最も研究数の多いナノポーラス 金は、金-銀合金の脱合金化により容易に作製することがで きる.図2に著者等の実験で作製したナノポーラス金の電子 顕微鏡写真を示す.ナノメートルオーダの孔径の開気孔構造 を有していることがわかる.銀の溶解を促進するために電解 液中で正電位を加えると孔径が5~10 nm 程度まで微細にな る(図2(a))が⁽¹¹⁾、電位を印加しない自然腐食でも図2(b)の ような 50 nm 程度の孔径のナノポーラス金を作製できる.

脱合金化により得られたナノポーラス金を熱処理や酸処理 に供することにより,さらに孔径や気孔性状を制御できる (図3).例えばナノポーラス金の孔径は加熱によって粗大化 する⁽¹²⁾⁽¹³⁾(図3(a)).この際,ナノポーラス金属の特徴的な 開気孔構造が相似的に保たれたまま,孔径をミクロン領域に まで拡大できる.素材を同じくしてこれだけの広範囲で孔径 を制御できる例は少ない.また,酸処理でも金表面の原子拡 散を促すことができる⁽¹⁴⁾.著者らも酸処理の条件を変える ことで急激に金原子の界面拡散を誘起し,図3(b)のように

* 京都大学助教;大学院エネルギー科学研究科(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

Fabrication and Properties of Nanoporous Metals; Masataka Hakamada (Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Kyoto) Keywords: *porous metals, nanoporous metals, dealloying, coarsening, gold, palladium, nickel, copper, magnetism, hydrogen storage* 2011年1月28日受理



図1 脱合金化によるナノポーラス金属形成過程の模式図.



図2 脱合金化により作製したナノポーラス金の走査 電子顕微鏡写真.(a)電解腐食,(b)自然腐食

筒状構造の中に粗大化したポーラス構造を有するマイクロ集 合体を自発形成させた⁽¹⁵⁾.これらの孔径粗大化過程でも表 面における金原子拡散の寄与が大きく,表面拡散を制御する ことでさらにバラエティに富んだ形状のナノポーラス金を作 製できる可能性がある.

ところで加熱により孔径が粗大化することは、単なる孔径 制御の観点からは望ましいが、微細なナノポーラス構造が高 温では不安定であることをも意味する。金ナノ粒子における 融点降下⁽¹⁶⁾と比較しても、はるかに低い温度で粗大化が起 こることがわかる⁽¹³⁾.この熱的不安定性は実用上の課題で あり、表面修飾により金原子の拡散を抑え、孔径の粗大化を 抑制する手法⁽¹⁷⁾などが考案されている.

(2) 他種のナノポーラス金属

金以外の他種のナノポーラス金属も基本的には図1に示 した脱合金化の原理で作製することができる.著者らが適切 な初期合金や脱合金化条件をつきとめ⁽¹⁸⁾⁻⁽²¹⁾,作製に成功 した金以外のナノポーラス金属の電子顕微鏡写真を図4に示



図3 (a)熱処理,(b)酸処理により孔径を粗大化させ たナノポーラス金の走査電子顕微鏡写真.

す.

比較的卑な(標準電極電位の低い)金属であるニッケルに関 しても、それよりさらに卑なマンガンとの合金を脱合金化す ることでナノポーラス化することができる(図 4(a))⁽²⁰⁾. ま た、銅-マンガンの脱合金化によってナノポーラス銅を作製 でき(22), さらにはニッケルー銅ーマンガンの3成分系合金か ら脱合金化によりマンガンのみを除去し、ニッケル-銅を成 分とするナノポーラス合金も作製可能である(図4(b))⁽²⁰⁾. マンガンは標準電極電位が著しく低く、電解液に溶解しやす いため、これらのナノポーラスニッケル・ナノポーラス銅・ ナノポーラスニッケル-銅合金は、硫酸アンモニウム水溶液 などの中性に近い電解液を用いても作製できる.なお、同じ 電解条件で作製した場合はナノポーラス銅の孔径が最も大き くなり、成分にニッケルが加わるにつれて微細化する. ニッ ケルの添加により合金/電解液界面での原子拡散が抑えられ るためである⁽²⁰⁾.見方を変えれば、脱合金化によるナノポ ーラス銅の作製の際に少量のニッケルを出発合金に加えるこ とで孔径を微細化できる、ともいえる. このように出発合金



図4 種々のナノポーラス金属の走査電子顕微鏡写真.

を多成分化し固体/電解液界面での拡散を抑制あるいは促進 することによって,孔径を制御することも可能である.

また,パラジウム-コバルト合金を硫酸などで脱合金化することにより,孔径 10~20 nm のナノポーラスパラジウム (図 4(c))を作製できる⁽¹⁸⁾.自然腐食で作製できるナノポーラス金の場合と異なり,この場合は電位の印加が必須である.

このように種々の金属をナノポーラス化できることが明ら かになりつつあるが、初期合金は貴な金属と卑な金属の組み 合わせであれば何でもいいというわけではない. 例えばナノ ポーラスパラジウムの作製において, ニッケルはコバルトと ほぼ同じ標準電極電位を有しているにもかかわらず、パラジ ウムーニッケル合金に電解液中で電位を印加してもナノポー ラス構造が全く形成されない(18). 硫酸中での分極測定の結 果(図5(a)),パラジウム-コバルト合金では電圧の増加とと もに電流が単調増加しコバルトが有意に溶解することが示さ れたのに対し、パラジウム-ニッケル合金では正の電位を印 加してもほとんど電流が流れず、ニッケルの溶解が進まない ことがわかった.エネルギー分散型X線分光分析(EDXS) および X 線光電子分光分析(XPS)の結果からは、パラジウ ムーニッケル合金でもごく表面近傍のニッケル原子は電解に より溶液中に溶出・消失しているが、ニッケル原子が溶出し た後も表面のパラジウム原子が安定して孤立存在でき拡散・ 集積しないため、下地のニッケルが溶液にさらされることな くニッケルの溶解が表面数原子層分で終わってしまい、パラ ジウムによるナノポーラス構造の形成がないと考えられる $(\boxtimes 5(b))^{(21)}$.

これらの結果から,ナノポーラス構造の形成のためには, 犠牲元素(上記の場合はコバルトおよびニッケル)が溶解しや すいことだけではなく,残存元素(上記の場合はパラジウム) 原子が固体/電解液界面で容易に拡散・集積し,絶えず犠牲 元素が電解液に露出されることも同じように必要であること が示唆される.なお,上記2つの出発合金表面においてパ ラジウム原子の孤立安定性が異なる理由については今後の解 明が待たれる.他にも電極電位の序列と逆転して,本来溶け やすいほうの成分が溶けずにナノポーラス構造を形成すると いう報告もあり⁽²³⁾⁽²⁴⁾,図1で述べた脱合金化の機構にも解 明すべき点はまだまだ多いといえる.

3. 特性

脱合金化で作製できるナノポーラス金属は,ナノ粒子と同じく大きな比表面積を有する.その一方で表面の曲率が正負等量程度存在する⁽²⁵⁾など,ナノ粒子と異なる表面特性をも有し,独自の特性が発現する.ここでは著者らが作製したナノポーラスニッケル・ナノポーラスパラジウムの特性調査結



ルト合金・ハラシリム-ニックル合金の分極曲 線, (b)パラジウム-ニッケルからナノポーラス パラジウムが形成されない理由.

果を紹介する.

ニッケルは強磁性体であるが、これをナノ粒子化すると超 常磁性を示すことが知られており⁽²⁶⁾、ドラッグデリバリー システム(DDS)などへの応用が期待されている⁽²⁷⁾.ナノポ ーラスニッケルでも同様の効果が得られると考え、その磁気 特性を測定し、特にリガメント長への依存性を調べた結 果⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾、保磁力 H_c ・飽和磁化 M_s ともに、リガメント長約 50 nm 以下の領域ではリガメント長が短いほど小さくなった (図 6).このリガメント長依存性の変化する臨界値約 50 nm はナノ粒子の場合に比べて大きい.また H_c に関しては、リ ガメント長 50 nm 以下の領域ではリガメント長Lの1.2乗に 比例しており、ニッケルのナノ粒子で知られている 6 乗 則⁽²⁶⁾とは異なる.これはナノポーラス構造独特の網目状構 造に由来するためと考えられる.

また、パラジウムは単体で水素を吸蔵-放出する金属である.水素圧力-組成等温(PCT)曲線測定によりナノポーラス パラジウムの水素吸蔵特性を調べた結果を図7に示す⁽³⁰⁾. 一定の水素圧で水素吸蔵量が大きく変化するプラトー領域に 至るまでは、水素圧を増やしても水素吸蔵量はほとんど変わ らない.この領域は金属パラジウム(α 相)に水素が固溶して いる領域である.一方、プラトー領域より水素吸蔵量が多い 領域は、水素化物(β 相)を形成して大量の水素を吸蔵する領 域である.過去の研究では、バルクのパラジウムではプラト ー領域が明瞭に見られるが、パラジウムのナノ粒子において は α 相における水素固溶量が増え、また低い水素吸蔵量で β 相が形成することになり、結果としてプラトー領域が不明瞭 になる⁽³¹⁾.ナノポーラスパラジウムの場合、 α 相の水素固 溶挙動はバルクパラジウムのそれに、また β 相の挙動はパ ラジウムナノ粒子のそれに近い.パラジウムの水素吸蔵特性



図6 ナノポーラスニッケルのリガメント寸法と保磁 力および飽和磁化の関係.



図7 ナノポーラスパラジウムの水素吸蔵-放出曲線.

は結晶格子の乱れに影響され、例えばパラジウムのナノ粒子 では表面の結晶格子が乱れている部分において水素固溶量が 増えると考えられている.ナノポーラスパラジウムにおいて も同様に表面の結晶格子が乱れているものの、独特の網目状 構造から乱れ方がナノ粒子と異なり、これが PCT 曲線の違 いの原因であることが、電子顕微鏡観察および第一原理計算 結果から推測された⁽³⁰⁾.

4. おわりに

シリカ系材料・高分子材料などナノポーラス構造を有する 他種の材料に比べ,ナノポーラス金属は萌芽的な新素材であ る.今後も作製プロセスから特性評価までの総合的・多面的 な取り組みによりこの新素材の可能性を追求していきたい.

本研究を遂行するにあたり,馬渕守教授(京都大学大学院 エネルギー科学研究科)には貴重なご指導・ご助言を継続的 にいただくとともに,同教授の研究室の学生・院生からも全 面的なご協力をいただいた.また,著者の前所属である独立 行政法人産業技術総合研究所サステナブルマテリアル研究部 門の諸先輩方に温かいご助力をいただいたことも研究の大き な支えであった.この場をお借りし御礼申し上げる.

文 献

- L. J. Gibson and M. F. Ashby: Cellular Solids Structure and Properties (2nd Ed.), Cambridge University Press, Cambridge, (1997), 15–25.
- (2) 中嶋英雄:金属, 80(2010), 723.
- (3) 中嶋英雄:金属, 80(2010), 815.
- (4) J. Erlebacher and R. Seshadri: MRS Bulletin, **34**(2009), 561– 566.
- (5) L. P. Lefebvre, J. Banhart and D. C. Dunand: Adv. Eng. Mater., 10(2008), 775–787.
- (6) H. Nakajima: Scr. Mater., 54(2006), 501.
- (7) C. Tekoglu, L. J. Gibson, T. Pardoen and P. R. Onck: Prog. Mater. Sci., 56(2011), 109–138.
- (8) H. Nakajima: Prog. Mater. Sci., **52**(2007), 1091–1173.
- (9) J. Banhart: Prog. Mater. Sci., 46(2001), 559–632.
- (10) J. Erlebacher, M. J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov and K. Sieradzki: Nature, 410(2001), 450–453.
- (11) S. Parida, D. Kramer, C. A. Volkert, H. Rösner, J. Erlebacher and J. Weissmöller: Phys. Rev. Lett., 97 (2006), 035504.
- (12) R. Li and K. Sieradzki: Phys. Rev. Lett., 68(1992), 1168–1171.
- (13) M. Hakamada and M. Mabuchi: J. Mater. Res., 24(2009), 301–304.
- (14) Y. Ding, Y.-J. Kim and J. Erlebacher: Adv. Mater., 16(2004), 1897–1900.
- (15) M. Hakamada and M. Mabuchi: Nano Lett., 6(2006), 882-885.
- (16) K. K. Nanda, S. N. Sahu and S. N. Behera: Phys. Rev. A, 66 (2002), 013208.
- (17) A. Kudo, T. Fujita, X. Lang, L. Chen and M. Chen: Mater. Trans., **51**(2010), 1566–1569.
- (18) M. Hakamada and M. Mabuchi: Mater. Trans., 50(2009), 431–435.
- (19) M. Hakamada and M. Mabuchi: J. Alloy. Compd., **479**(2009), 326–329.
- (20) M. Hakamada and M. Mabuchi: J. Alloy. Compd., **485**(2009), 583–587.
- (21) M. Hakamada, K. Tajima, K. Yoshimura, Y. Chino and M. Mabuchi: J. Alloy. Compd., 494 (2010), 309–314.
- (22) J. R. Hayes, A. M. Hodge, J. Biener, A. V. Hamza and K. Sieradzki: J. Mater. Res., 21 (2006), 2611–2616.
- (23) L. Sun, C.-L. Chien and P. C. Searson: Chem. Mater., 16 (2004), 3125–3129.
- (24) J.-K. Chang, S.-H. Hsu, I.-W. Sun and W.-T. Tsai: J. Phys. Chem. C, 112(2008), 1371.
- (25) T. Fujita, L. H. Qian, K. Inoke, J. Erlebacher and M. W. Chen: Appl. Phys. Lett., **92**(2008), 251902.
- (26) E. Kita, N. Tsukuhara, H. Sato, K. Ota, H. Yanagihara, H. Tanimoto and N. Ikeda: Appl. Phys. Lett., 88(2006), 152501.
- (27) A. Amirfazli: Nat. Nanotechnol., 2(2007), 467–468.
- (28) M. Hakamada, M. Takahashi, T. Furukawa and M. Mabuchi: Appl. Phys. Lett., **94**(2009), 153105.
- (29) M. Hakamada, M. Takahashi, T. Furukawa and M. Mabuchi: Philos. Mag., 90(2010), 1915–1924.
- (30) M. Hakamada, H. Nakano, T. Furukawa, M. Takahashi and M. Mabuchi: J. Phys. Chem. C, 114(2010), 868–873.
- (31) M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa and M. Takata: J. Phys. Chem. C, 112(2008), 3294–3299.

