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。人類は冶金技術を進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”といえることができる。

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によって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ー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ー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

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。

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

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-銅-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-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-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(図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説明が待たれる。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説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

図5 (a)純コバルト・純ニッケル・パラジウム-コバルト合金・パラジウム-ニッケル合金の分極曲線, (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、水素化合物(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、馬淵守教授(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

- (1) 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. Weissmüller: 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.

袴田昌高

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2007年 京都大学大学院エネルギー科学研究科博士後期課程 修了
 2007年 独立行政法人産業技術総合研究所 研究員
 2010年4月- 現職
 専門分野: ポーラス材料
 ◎多種のポーラス金属の創製および特性評価の研究に従事。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★