

## 革新的金属ナノ中空球および金属ナノチューブの創製と機能性解明

## Fabrication of Novel Nano-hollow Sphere Metals and Metallic Nano-tube and Elucidation of Physical Properties

中嶋 英雄 (Nakajima Hideo)

大阪大学・産業科学研究所・教授



## 研究の概要

本研究では、固相における相互拡散のカーケンドール効果を利用してナノポア（空孔の集合体）を生成させた金属ナノ中空球および金属ナノチューブを創製し、その中空化機構の解明を行っている。これまでに、金属ナノ粒子の酸化を利用した中空化現象を透過型電子顕微鏡(TEM)によって調べ、そのメカニズムを明らかにした。

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造機能材料

キーワード：ナノ粒子・ナノチューブ・ポーラス材料

## 1. 研究開始当初の背景・動機

最近、ポーラス金属、セル構造体、発泡金属などの多孔質金属の研究が基礎から応用開発に至るまで幅広く行われて来ている。特に、本研究代表者らが開発したロータス型ポーラス金属は気孔が一方向に直線的に成長したもので、多孔質でありながら強度を保持したユニークな材料として国内外から注目を浴びている。これらのポーラス金属の気孔はミクロンからミリメートルサイズで、マクロポーラス金属とも呼ばれている。このようなマクロポアの有用性をナノスケールにもたらしたならば、さらに革新的な機能性を発揮する新材料を開発できることが大いに期待される。

## 2. 研究の目的

本研究では、固相における相互拡散のカーケンドール効果を利用してナノポア（空孔の集合体）を生成させた金属ナノ中空球および金属ナノチューブを創製し、その中空化機構を解明することを第1の目的としている。さらに、創製された金属ナノ中空球やナノチューブは超巨大な比表面積を有するため、新規な物性が期待される。本研究の第2の目的は新規な物性を探索し、発現機構を解明すると共に新機能性材料としての用途の展開を図ることである。

## 3. 研究の方法

主に大阪大学超高压電子顕微鏡センターの設備を利用し、ナノ構造の評価・解析を行っている。また、本研究資金で購入した電子ビーム蒸着装置を用い、様々な金属ナノ粒子を作製している。酸化や相互拡散な

どの熱処理プロセスを利用し、ナノ中空球の作製およびその形成機構の解明を行っている。

## 4. これまでの成果

金属ナノ粒子の酸化を利用した中空化現象を透過電顕(TEM)によって調べた。数種の金属ナノ粒子の酸化による中空化現象を系統的に調べ、その生成機構を解明した。

**(1)酸化反応を利用した金属ナノ粒子の中空化** Cu, Zn, Al, および Ni ナノ粒子を室温～400℃で酸化させ、酸化後の形態変化をTEMによって観察した。いずれの金属ナノ粒子においても、酸化によって中空状酸化物が形成されることがわかった(図)。

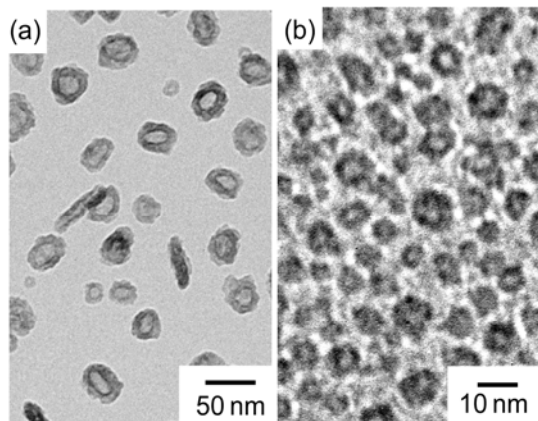


図. 酸化によって形成した中空状酸化物粒子を示すTEM像。(a)Cuを373 Kで60min、(b)(d)Alを295 Kで数分間、酸化させた後の粒子。酸化後の生成物は、それぞれ(a)Cu<sub>2</sub>O、(b)アモルファスAl-Oと同定された。

この現象は、金属/酸化物/酸素という反応系における原子移動に伴うものと結論づけられる。これらの金属の酸化過程では、内部の金属原子が表面酸化物を通じて外向きに移動する拡散が、酸化物表面から内部へ侵入していく酸素イオンの拡散よりも圧倒的に速い。その結果として過剰空孔が内部に流入し、酸化物粒子の内部の金属部に原子空孔の集合体としてのナノ孔が形成されたものと考えられる。

#### (2)Cu ナノ粒子の酸化挙動と中空化機構

ナノ粒子の中空化過程では、界面付近にポイドが形成され、金属と酸化物界面の接触面積を減少させる。ポイドが、酸化および中空化挙動に及ぼす影響を明らかにするため、様々な粒径をもつ Cu ナノ粒子表面における酸化層の成長挙動を調べた。粒径が小さいほど急激に酸化速度が低下する傾向が得られた。これは、多量のポイドによって金属原子が外方へ拡散する経路が遮断されたことに起因するものである。すなわち、ポイドは金属ナノ粒子の酸化速度を低下させることが明らかとなった。

#### (3)中空状酸化物粒子の構造安定性

中空粒子のナノ孔は温度の上昇によって消滅することが理論計算によって予測されている。しかしながら、これまでに中空構造の構造安定性について実験的に研究された例はない。そこで、Cu および Ni ナノ粒子を酸化させて得られる Cu<sub>2</sub>O および NiO ナノ中空粒子を TEM 中の高真空下 ( $5 \times 10^{-5}$  Pa) で加熱し、形態変化をその場観察したところ、酸化物から金属への還元反応が起こる温度で、粒子の収縮が始まった。還元反応の進行に伴い酸化物中空粒子の収縮は進行し、還元反応が完了するとナノ孔は消滅し元の緻密な金属ナノ粒子へ戻ることが明らかとなった。一方、Cu<sub>2</sub>O および NiO ナノ中空粒子を酸化雰囲気中で加熱したところ、粒子の収縮が観察された。この場合、酸化物の構造を保ったまま粒子内部の孔は消滅する。中空構造の高温における安定性を実験的に明らかにした初めての結果であり、学術的に意義深く重要である。

#### (4)蒸発による Zn ナノ粒子の中空化

TEM(真空度： $5 \times 10^{-5}$  Pa)中にてアモルファスカーボン基板上に Zn ナノ粒子を蒸着させ、その後、大気に曝し表面に~5 nm 程度の酸化層を形成させた。再度 TEM に戻し、300°Cまで加熱したときの Zn 粒子の変化をその場観察した。250°C付近にて、瞬時に粒子が中空化する様子が観察された。電子線回折パターンの解析結果から、(1)大気酸化における Zn を覆う ZnO 初期酸化層の生成、(2)真空焼鈍による内部 Zn の蒸発、というメカニズムにより数 nm の厚さを有する ZnO 中空粒子が形成することが明らかとな

った。これは Zn の表面酸化および高い蒸気圧に起因する現象であり、(1)で示したメカニズムとは異なる。

#### 5. これまでの進捗状況と今後の計画

酸化反応による金属ナノ粒子の中空化については、系統的な調査が計画通りに行われた。その結果、中空粒子の形成メカニズムはほぼ解明されたと言ってよい。さらに、中空粒子の構造安定性に関する研究に着手し、新たな研究を展開している。今後は、中空状合金ナノ粒子およびナノチューブや酸化物ナノチューブの作製手法の提案および形成原理の解明に取り組む。

#### 6. これまでの発表論文等

(研究代表者は太字、研究分担者には下線)

- (1)“Hollow Oxide Formation by Oxidation of Al and Cu Nanoparticles”, R. Nakamura, J.-G. Lee, D. Tokozakura, H. Mori and H. Nakajima, *Journal of Applied Physics*, 101(2007) 074303(7pages).
- (2)“Formation of Hollow ZnO through Low Temperature Oxidation of Zn Nanoparticles”, R. Nakamura, J.-G. Lee, D. Tokozakura, H. Mori and H. Nakajima, *Materials Letters*, 61(2007) 1060-1063.
- (3) “Hollow Oxide Formation via Oxidation of Al Nanoparticles at Low Temperatures”, R. Nakamura, J.-G. Lee, D. Tokozakura, H. Mori and H. Nakajima, *Materials Science Forum*, 544-545(2007) 347-350.
- (4) “TEM observation of oxide layer growth on Cu nanoparticles and formation process of hollow oxide particles”, D. Tokozakura, R. Nakamura, H. Nakajima, J.-G. Lee, and H. Mori, *Journal of Materials Research*, 22 (2007) 2930-2935.
- (5)“酸化による金属ナノ粒子の中空化”、仲村 龍介、李 正九、森 博太郎、中嶋 英雄、*触媒*、49 (2007) 344-349.
- (6) “Formation of Hollow Zinc Oxides by Oxidation and Subsequent Thermal Treatment”, J.-G. Lee, R. Nakamura, D. Tokozakura, H. Nakajima, H. Mori and J.-H. Lee, *Solid State Phenomena*, 135(2008) 11-14.
- (7)“Oxidation behaviour of Ni nanoparticles and formation process of hollow NiO”, R. Nakamura, J.-G. Lee, H. Mori, and H. Nakajima *Philosophical Magazine*, 88 (2008) 257-264.

#### [受賞]

- (1)中嶋英雄、科学技術賞(平成19年度科学技術分野の文部科学大臣表彰)平成19年4月17日。
- (2)中嶋英雄、第14回日本金属学会増本量賞、平成20年3月26日。

ホームページ等

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/mmp/>