

# ナノポーラス金属の創製および変形・機能特性

袴田 昌高\*, 馬淵 守

## 1. はじめに

金属素材にナノメートルオーダーの代表寸法の薄膜・粒子・細線などの形状を持たせると、緻密（バルク）体になり性能を発揮させることができる。例えば金属薄膜は緻密金属に比べて強度（降伏応力など）が高い<sup>1)~3)</sup>。また、緻密状態では磁性を有しない金属の粉末粒径をナノメートルオーダーにまで微細化すると、磁性が発現する<sup>4)~6)</sup>。詳細な議論は別にして、これら微細形状金属において特異な性質が現れる原因は、大まかには比表面積（体積あるいは物質質量に対する表面積の比）が大きいことである。これらの素材では、これまで知られていなかった金属表面の特異性が、大きな表面積により顕在化しているといつてよい。

これらの薄膜などとはまた一味違う微細形状として、筆者らはナノメートルオーダーの孔径のポーラス構造を有する「ナノポーラス金属」について研究している。図1にナノポーラス金の走査電子顕微鏡（SEM）写真を示す。ナノメートルオーダーの孔とリガメント（梁）が3次元的な開気孔ネットワークを形成している。薄膜やナノ粒子などと同じく大きな比表面積を有しており、かつ開気孔構造を有していることから、ナノポーラス金属においても金属表面の特異性が顕在化するものと期待される。実際に、触媒特性<sup>7),8)</sup>や光学特性<sup>9)</sup>など、緻密金属のそれとは著しく異なる特性が報告されている。

一方、孔径がナノメートルオーダーではないポーラス金属においても衝突エネルギー吸収・吸音・断熱・熱交換特性など、緻密金属では考えられない種々の性質が報告されつつある<sup>10)~12)</sup>。ポーラス金属は塑性加工分野や金属分野だけでなく、機械・物理・化学などの幅広い分野での応用も期待され、さかんに研究がなされている。日本塑性加工学会においても「ポーラス材料研究委員会」が2011年から発足し、活動を行っている<sup>13)</sup>。

ナノポーラス金属は、微細寸法の効果とポーラス構造の特徴を併せ持つ興味深い素材であり、緻密金属と異なる性質を開拓する価値が十二分にあると筆者らは考えている。

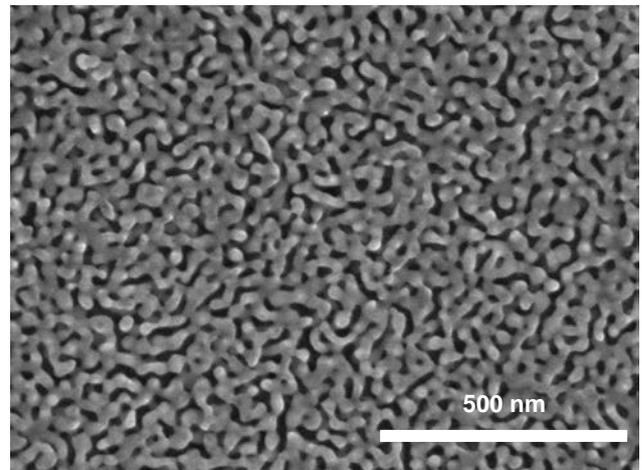


図1 ナノポーラス金のSEM写真

本稿ではこのナノポーラス金属の簡便な製法である脱合金化法を紹介したのちに、ナノポーラス金属の変形特性について述べる。

## 2. 脱合金化法によるナノポーラス金属の創製

ナノポーラス金属の作製手法である脱合金化の模式図を図2に示す。「脱合金化」(dealloying)の名前の通り、ある合金 $A_xB_{1-x}$ から片方の成分Bを何らかの手法で取り除き合金でなくすることで、残った成分Aがナノポーラス構造を形成する、という手法である。Bを取り除く手法として通常は適切な酸による溶解が用いられる。最もよく知られている例がナノポーラス金の作製手法であり、この場合は金-銀合金あるいは金-銅合金を硝酸などに浸すことで銀や銅を溶解除去すると、残った金がナノポーラス構造を形成する<sup>14),15)</sup>。このほか、ニッケル-アルミニウム合金や銅-アルミニウム合金を水酸化カリウム水溶液などのアルカリ溶液に浸すと、両性元素であるアルミニウムはアルカリに溶解し、残ったニッケルや銅がナノポーラス化する。これらのアルミニウムとの合金から調製されるナノポーラスニッケル・ナノポーラス銅はラネー型触媒として古くから使用されてきた<sup>16)</sup>。

合金から片方の成分のみが選択的に水溶していることか

原稿受付 平成 年 月 日

\*京都大学大学院エネルギー科学研究科 助教

〒606-8501 京都市左京区吉田本町

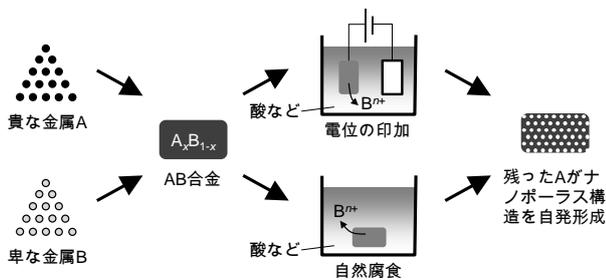


図2 脱合金化によるナノポーラス金属の創製

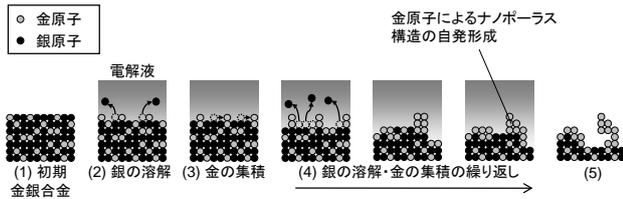


図3 脱合金化中の合金／電解液界面における原子の挙動とナノポーラス構造の形成

らわかるように、脱合金化は金属の腐食で起こる基本的な反応のひとつでもあり、脱成分腐食、あるいは選択的溶解 (selective dissolution) ・選択エッチング (selective etching) などとも呼ばれる。なお、金 - 銀合金の脱合金化においては初期合金中の銀の組成がおよそ 55 原子%以上必要であるといわれており<sup>17)</sup>、また多くの場合、脱合金化の後も少量 (数原子%) の銀がポーラス構造内に残る。

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3に示す。図3では金 - 銀合金からのナノポーラス金の作製を例に示している。初期の金銀合金は固溶体 (原子レベルで金と銀の原子が均一・不規則に混ざっている) である。この合金を硝酸などの電解液に浸すと、その表面から銀原子が溶解し除去される。この際に金原子は周囲の配位原子を失い孤立原子となる。金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金原子を“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層分内側にある銀原子が電解液に露出され、次の銀原子溶解が起こる。この銀の溶解 - 金の集積の繰り返しによって金原子によるナノポーラス構造が自発的に形成される<sup>14)</sup>。

なお、現在ナノポーラス金属の研究 (論文) 数は金に関わるものが圧倒的に多い。これはナノポーラス金の作製条件がよく知られているからであるが<sup>14)</sup>、ほかにも白金<sup>18)</sup>・パラジウム<sup>19)</sup>・銅<sup>20)</sup>・ニッケル<sup>16),21)</sup>・ルテニウム<sup>22)</sup>など様々な金属を脱合金化によりナノポーラス化することができる (図4)。容易に想像できるように、ある金属 A を合金  $A_xB_{1-x}$  の脱合金化でナノポーラス化しようと考えるとき、ナノポーラス構造形成の必要条件は、A が電解液に溶けず、合金化のペア元素である B が容易に溶けることである。ただし、そのような組み合わせで必ず脱合金化が可能であるとは限らない<sup>23)</sup>。

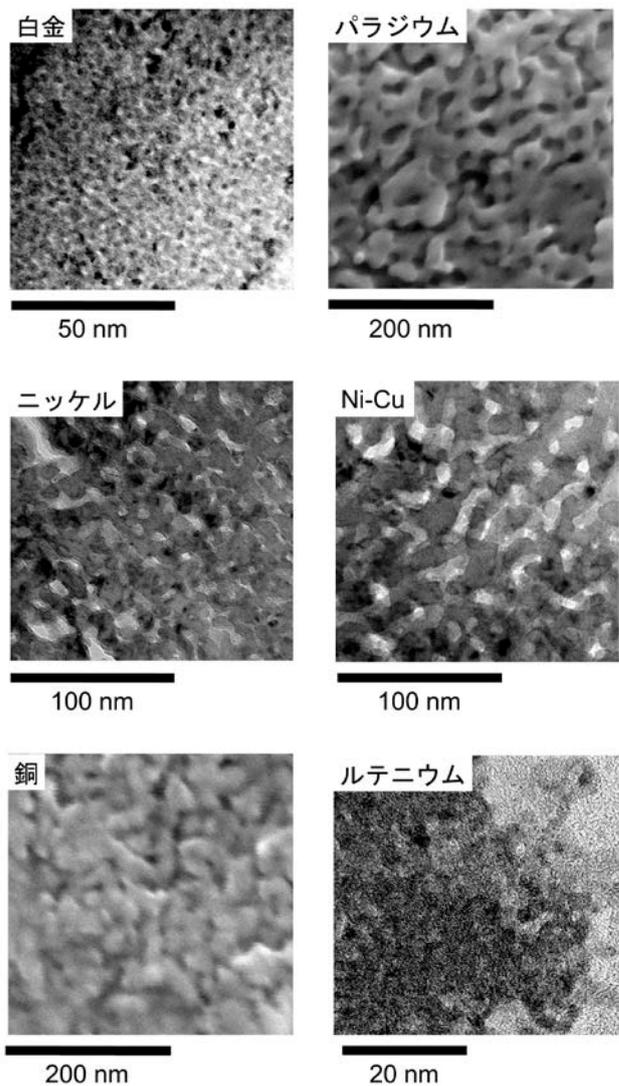


図4 脱合金化により形成される種々のナノポーラス金属の電子顕微鏡写真 (パラジウムと銅は SEM 写真、ほかは透過電子顕微鏡 (TEM) 写真)

### 3. ナノポーラス金属の変形特性

#### 3.1 ナノインデンテーション試験

リガメントの3次元的なネットワークで構成される開気孔ポーラス金属の降伏強度あるいはプラトー応力  $\sigma^*$  は、相対密度  $\rho^*/\rho_s$  と以下の関係がある<sup>24)</sup>。

$$\sigma^* = C\sigma_{ys}(\rho^*/\rho_s)^{3/2} \quad (1)$$

ここで  $C$  は定数 ( $= 0.3$ )、 $\sigma_{ys}$  は母材の降伏強度である。式(1)はノード (リガメント同士が結合している接点) において塑性ヒンジが発生する条件をもとに、連続体力学の観点からある種の次元解析を経て導かれたものである。式(1)の導出過程を見る限り、ポーラス金属の機械特性は、気孔形状が同一 (相似) であれば、孔径あるいはリガメント寸法には依存しない。しかし、孔径やリガメント寸法が転位との相互作用を無視できないような微小な大きさ、すなわちサブミクロン～ナノメートルオーダーになると、強度に対するサイズ効果が生じることが期待される。

脱合金化法により作製されたナノポーラス金を熱処理に供し、孔径の異なるナノポーラス金を調製した (図5)。こ

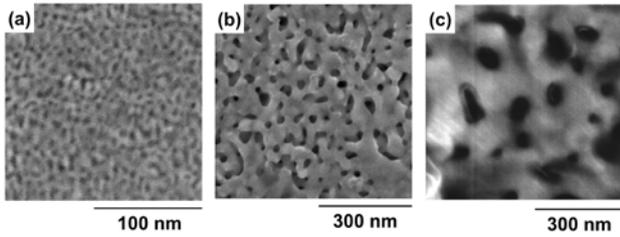
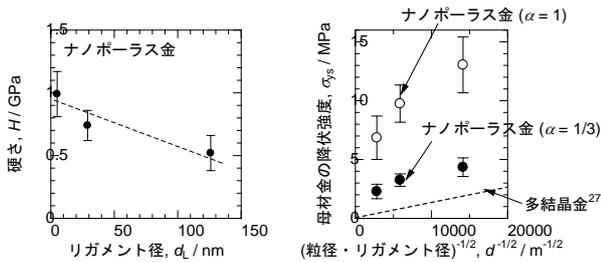


図5 脱合金化と熱処理により形成された孔径の異なるナノポーラス金のSEM写真<sup>25)</sup> (a) 熱処理なし, (b) 473 K および (c) 573 K で加熱



(a) ナノポーラス金の硬さ (b) 多結晶金との比較

図6 ナノポーラス金のナノインデンテーション試験の結果

これらの試料に対しナノインデンテーション試験を行うことで機械特性を評価した。その結果, 図6(a) に示すように, セル柱径が小さくなるほどナノポーラス金の硬さが著しく向上した<sup>25)</sup>。

一般的に, 開気孔ポーラス金属のインデンテーション試験で得られた硬さを  $H$  とすると, ポーラス金属の降伏強度  $\sigma^*$  との間には以下の関係が成り立つとされる<sup>24)</sup>。

$$\sigma^* = H \quad (2)$$

一方, 緻密な金属素材では, 降伏強度  $\sigma_y$  と硬さ  $H$  の関係は一般的に

$$\sigma_y = H/3 \quad (3)$$

である。ナノポーラス金属では必ずしも一般のポーラス金属ほど気孔率が高くないことから, 以下のように係数  $\alpha$  を導入し, 式(2)と式(3)の中間的な関係を仮定する。

$$\sigma^* = \alpha H \quad (1/3 \leq \alpha \leq 1) \quad (4)$$

式(1)と(4)より, ナノポーラス金の母材降伏強度  $\sigma_{ys}$  を見積もることができる。図6(b) にその結果を記す。ナノポーラス金の母材降伏強度  $\sigma_{ys}$  (縦軸) は 2 GPa 以上と推算され, 金のナノ接点の強度 (= 10–20 GPa)<sup>26)</sup> や金の理想強度 (= 2–20 GPa) 近くまで高くなる。

図6(b) では多結晶緻密金属の結晶粒微細化強化 (ホール・ペッチ則) と比較するために, 横軸にはリガメント径の $-1/2$  乗を表示し, 多結晶金の場合の結晶粒径と降伏強度の関係<sup>27)</sup> を破線で示した。ナノポーラス金の母材降伏強度  $\sigma_{ys}$  は, 式(4)の  $\alpha$  の値が  $1/3 \leq \alpha \leq 1$  の範囲のどのような値でも, 同じような大きさの結晶粒を有する多結晶金の降伏強度よりも高いことがわかる。また  $\sigma_{ys}$  はリガメント径の $-1/2$  乗と必ずしも線形関係ではない。これらのことから, ナノポーラス金における強化機構は, 多結晶緻密金属の結晶粒微細化強化とは根本的に異なることが推測される。

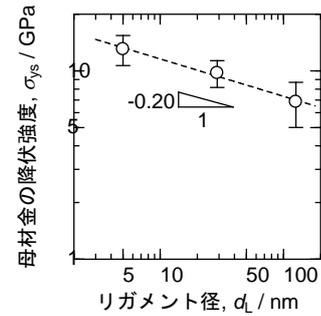


図7 ナノポーラス金の母材降伏強度とリガメント径の関係<sup>26)</sup>

表1 金ナノワイヤやナノピラーの降伏応力の線径依存性指数 (式(5)の指数  $m$ )

素材	指数 $m$	線径, $d$ / nm	文献番号
金ナノワイヤ	0.35	38–252	28
金ナノピラー	0.61	180–8000	29
ナノポーラス金	0.20	5–126	25 (本研究)

図7には式(4)の  $\alpha$  を 1 とした場合のナノポーラス金の母材降伏強度  $\sigma_{ys}$  とリガメント径  $d_L$  の関係を両対数プロットで示している。ここで, 両変数の関係を以下で仮定する。

$$\sigma_{ys} = K d_L^{-m} \quad (5)$$

なお  $K$  および  $m$  は定数であり, 特に指数  $m$  は母材降伏強度のリガメント径への依存性を示す (この値は式(4)の  $\alpha$  に依らない)。図7のプロットの傾きからこの値を求めると  $m = 0.20$  である。表1<sup>25),28),29)</sup> に示すように, 式(5)の指数  $m$  は金のナノワイヤやナノピラーのそれらよりも小さい。このことから, ナノポーラス金では, 金ナノワイヤや金ナノピラーで提唱されている強化機構, すなわち格子欠陥の減少とそれに伴う転位の放出や再吸収の抑制<sup>28)</sup>・自由表面での転位生成<sup>30)</sup>などと異なる強化機構が働いている可能性がある。ナノポーラス金で対象としている線径が, 金ナノワイヤや金ナノピラーよりさらに小さいことが影響しているとも考えられる (この傾向は多結晶金属において粒径が 10–100 nm の領域まで微細化されるとホール・ペッチ則による強化が鈍化することと類似している<sup>31)</sup>)。

なおナノポーラス金属は脱合金化の過程でクラックが入ることが多く<sup>32)</sup>, 圧縮試験や引張試験に供せられる試料を作ることが難しいが, 脱合金化条件を精緻に制御することで圧縮試験を行った例も報告されている<sup>33)</sup>。

### 3.2 電解アクチュエーション

白金黒 (白金のナノ粒子の凝集体) に電解液中で電位を印加すると試料が巨視的に変形 (膨張・収縮) するという現象が 2003 年に Weissmüller らによって報告され<sup>34)</sup>, その後ナノポーラス金<sup>35)</sup> やナノポーラス金-白金<sup>36)</sup> といったナノポーラス金属でも報告されるようになった。この変形 (電解アクチュエーション) は金属表面の応力状態が表面電荷密度に依存することによるものであると解釈されている<sup>37)</sup>。また, 酸素原子の吸着が大きく影響しているという報告もある<sup>36),38)</sup>。

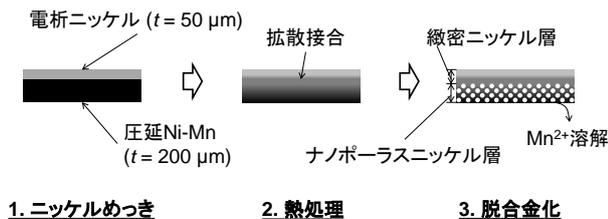


図8 ナノポーラス/緻密複層ニッケル薄板の作製手法<sup>41)</sup>

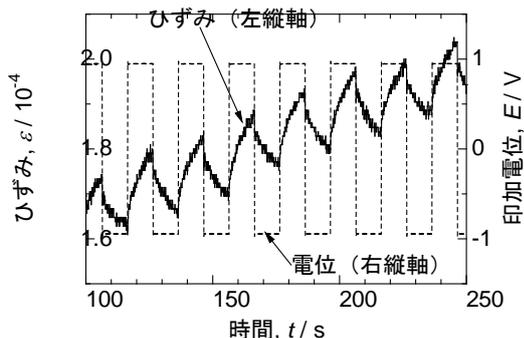


図9 ナノポーラス/緻密複層ニッケル薄板の電解液中での電位変化に伴うひずみの変化<sup>41)</sup>

一方、ニッケル-マンガン合金の脱合金化によってナノポーラスニッケルを作製できる<sup>21)</sup>。ニッケル-マンガン合金は面心立方構造を有しているため塑性加工性に富み、圧延などで長尺の試料を作ることが可能である。金や白金といった高価・希少な金属に頼らずに電解アクチュエーションを実現するために、ナノポーラスニッケルに電位印加した際の巨視的変形挙動を調査した<sup>39)</sup>。

3.1の最終段落で述べたように、ナノポーラス金属は脱合金化に伴いクラックを生じやすいため、変形の検出には工夫が必要である。冷間圧延で作製したニッケル-マンガン合金の片面にまずニッケル薄膜をめっきし、熱処理により拡散接合を行った。このうち脱合金化でマンガンを除去することにより、緻密層とナノポーラス層が接合されたナノポーラス/緻密複層ニッケル薄板を作製した(図8)。このように、もろいナノポーラス層を緻密層と複層化することで実験上の取り扱いが容易になる<sup>35)</sup>。ナノポーラス層のリガメント径は約10 nmであった。

このナノポーラス/緻密複層ニッケル薄板を作用極、白金線を対極として用い、水酸化ナトリウム水溶液(1 mol/L)中で電極間に-1~+1 Vの電位を交互に印加した。電位のスイッチングに伴い、作用極先端が0.5 mmほど動くのが肉眼でも確認された。

緻密層側にひずみゲージを貼り付け、電位の交互印加の際の変形をモニタリングした結果を図9に示す。ひずみ(実線、左縦軸)が電位のスイッチングに良好に応答していることがわかる。3極式の電解セルを用いた電位走査(サイクリックボルタンメトリ)では、金や白金で報告されているような酸素原子の吸着/離脱に伴うピークは検出されなかった(図10)。このことから、この条件では原子の吸着

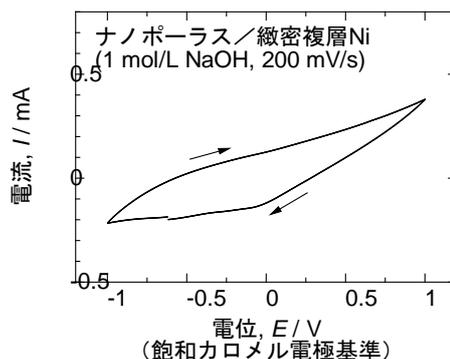


図10 ナノポーラス/緻密複層ニッケル薄板を作用極として行ったサイクリックボルタンメトリの結果<sup>41)</sup>

や離脱に伴って巨視的な変形が起きたのではなく、ナノポーラスニッケル表面の空間電荷層の電荷密度が変化して金属表面の応力状態が変わった結果であることが推測される。ここで述べたような表面での現象に依存するナノポーラス金属の巨視的変形は、電解液中での電位走査のほかにも気相中の気体あるいは水の吸着/離脱<sup>40),41)</sup>によっても引き起こされることが知られており、センサなどへの応用が期待されている。

#### 4. おわりに

ナノポーラス金属の代表的な作製手法である脱合金化について簡単に述べたのち、孔径微細化による機械強度上昇ならびに電解アクチュエーションについて紹介した。これらは孔径がナノ化することで初めて表れる現象であり、ナノポーラス金属の特異性を端的に示す。

ナノポーラス金属は作製から特性評価に至るまで、これまでの金属学のみならず加工・機械・物理・化学などの広範な学問分野が関わっている。これらの分野のクロスポイント・マテリアルとしての発展を期待したい。

#### 参考文献

- 1) Nix, W. D.: Metall. Trans., **20A**-11 (1989), 2217-2245.
- 2) Freund, L. B.: J. Appl. Mech., **54**-3 (1987), 553-557.
- 3) Arzt, E.: Acta Mater., **46**-16 (1998), 5611-5626.
- 4) Jeon, Y. T. & Lee, G. H.: J. Appl. Phys., **103**-9 (2008), 094313.
- 5) Hori, H., Yamamoto, Y., Iwamoto, T., Miura, T., Teranishi, T. & Miyake, M.: Phys. Rev. B, **69**-17 (2004), 174411.
- 6) Oba, Y., Sato, T. & Shinohara, T.: Phys. Rev. B, **78**-22 (2008), 224417.
- 7) Kameoka, S. & Tsai, A. P.: Catal. Lett., **121**-3-4 (2008), 337-341.
- 8) Hakamada, M., Hirashima, F. & Mabuchi, M.: Catal. Sci. Technol., **2**-9 (2012), 1814-1817.
- 9) Kucheyev, S. O., Hayes, J. R., Biener, J., Huser, T., Talley, C. T. & Hamza, A. V.: Appl. Phys. Lett., **89**-5 (2006), 053102.

- 10) Evans, A. G., Hutchinson, J. W. & Ashby, M. F.: *Prog. Mater. Sci.*, **43-3** (1998), 171-221.
- 11) Banhart, J.: *Prog. Mater. Sci.*, **46-6** (2001), 559-632.
- 12) Nakajima, H.: *Prog. Mater. Sci.*, **52-7** (2007), 1091-1173.
- 13) ポーラス材料研究委員会: 塑性と加工, **53-619** (2012), 743-747.
- 14) Erlebacher, J., Aziz, M. J., Karma, A., Dimitrov, N. & Sieradzki, K.: *Nature*, **410-6827** (2001), 450-453.
- 15) Fritz, J. D. & Pickering, H. W.: *J. Electrochem. Soc.*, **138-11** (1991), 3209-3218.
- 16) Raney, M.: 米国特許, 1628190.
- 17) Artymowicz, D. M., Erlebacher, J. & Newman, R. C.: *Philos. Mag.*, **89-21** (2009), 1663-1693.
- 18) Pugh, D. V., Dursun, A. & Corcoran, S. G.: *J. Mater. Res.*, **18-1** (2003), 216-221.
- 19) Hakamada, M. & Mabuchi, M.: *Mater. Trans.*, **50-3** (2009), 431-435.
- 20) Min, U. S. & Li, J. C. M.: *J. Mater. Res.*, **9-11** (1994), 2878-2883.
- 21) Hakamada, M. & Mabuchi, M.: *J. Alloy. Compd.*, **485-1-2** (2009), 583-587.
- 22) Hakamada, M., Motomura, J., Hirashima, F. & Mabuchi, M.: *Mater. Trans.*, **53-3** (2012), 524-530.
- 23) Hakamada, M., Tajima, K., Yoshimura, K., Chino, Y. & Mabuchi, M.: *J. Alloy. Compd.*, **494-1-2** (2010), 309-314.
- 24) Gibson, L. J. & Ashby, M. F.: *Cellular Solids Structure and Properties* (2nd Ed.), 203-209, Cambridge University Press, 1997.
- 25) Hakamada, M. & Mabuchi, M.: *Scr. Mater.*, **56-11** (2007), 1003-1006.
- 26) Stalder, A. & Dürig, U.: *Appl. Phys. Lett.*, **68-5** (1996), 637-639.
- 27) Conrad, H. & Jung, K.: *Mater. Sci. Eng. A*, **406-1-2** (2005), 78-85.
- 28) Wu, B., Heidelberg, A. & Boland, J. J.: *Nat. Mater.*, **4-7** (2005), 525-529.
- 29) Volkert, C. A. & Lilleodden, E. T.: *Philos. Mag.*, **86-33-35** (2006), 5567-5579.
- 30) Horstemeyer, M. F., Baskes, M. I. & Plimpton, S. J.: *Acta Mater.*, **49-20** (2001), 4363-4374.
- 31) Kumar, K. S., Van Swygenhoven, H. V. & Suresh, S.: *Acta Mater.*, **51-19** (2003), 5743-5774.
- 32) Parida, S., Kramer, D., Volkert, C. A., Rösner, H., Erlebacher, J. & Weissmüller, J.: *Phys. Rev. Lett.*, **97-3** (2006), 035504.
- 33) Jin, H.-J., Kurmanaeva, L., Schmauch, J., Rösner, H., Ivanisenko, Y. & Weissmüller, J.: *Acta Mater.*, **57-9** (2009), 2665-2672.
- 34) Weissmüller, J., Viswanath, R. N., Kramer, D., Zimmer, P., Wurschum, R. & Gleiter, H.: *Science*, **300-5617** (2003), 312-315.
- 35) Kramer, D., Viswanath, R. N. & Weissmüller, J.: *Nano Lett.*, **4-5** (2004), 793-796.
- 36) Jin, H.-J., Wang, X. L., Parida, S., Wang, K., Seo, M. & Weissmüller, J.: *Nano Lett.*, **10-1** (2010), 187-194.
- 37) Kramer, D. & Weissmüller, J.: *Surf. Sci.*, **601-14** (2007), 3042-3051.
- 38) Jin, H.-J. & Weissmüller, J.: *Science*, **332-6034** (2011), 1179-1182.
- 39) Hakamada, M. & Mabuchi, M.: *Mater. Lett.*, **70** (2012), 132-134.
- 40) Biener, J., Wittstock, A., Zepeda-Ruiz, L. A., Biener, M. M., Zielasek, V., Kramer, D., Viswanath, R. N., Weissmüller, J., Bäumer, M. & Hamza, A. V.: *Nat. Mater.*, **8-1** (2009), 47-51.
- 41) Detsi, E., Chen, Z. G., Vellinga, W. P., Onck, P. R. & De Hosson, J. T. M.: *Appl. Phys. Lett.*, **99-8** (2011), 083104.