

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 6 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760508

研究課題名（和文） 中空 Al₂O₃ ナノ構造を利用した軽量・低熱伝導材料研究課題名（英文） Lightweight and low thermal conductive material with porous Al₂O₃ nano structure

研究代表者

松村 功德 (MATSUMURA KATSUNORI)

東京大学・先端科学技術研究センター・助教

研究者番号：20447329

研究成果の概要（和文）： Al ナノ粒子を原料として用い、高温加熱処理によって中空 Al₂O₃ ナノ粒子の作製を行った。中空 Al₂O₃ ナノ粒子の外径や内径、膜厚、結晶構造などの構造を制御する加熱条件を調べた。作製した中空 Al₂O₃ ナノ粒子の低熱伝導材料としてのポテンシャルを確認することができた。これらの結果を整理し、中空 Al₂O₃ ナノ粒子の低熱伝導材料および軽量材料としての可能性に関して考察を行った。

研究成果の概要（英文）： Hollow Al₂O₃ nanoparticles were fabricated from Al nanoparticles by heating processing. Fabrication conditions of heating were examined for controlling of outer diameter, inner diameter, layer thickness, and crystal structure of hollow Al₂O₃ nanoparticles. Potential of hollow Al₂O₃ nanoparticles as low thermal conductive material was confirmed. Based on the obtained results, possibility of hollow Al₂O₃ nanoparticles was discussed for low thermal conductive materials and lightweight materials.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 2010 年度 | 1,400,000 | 420,000 | 1,820,000 |
| 2011 年度 | 1,300,000 | 390,000 | 1,690,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 2,700,000 | 810,000 | 3,510,000 |

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：中空ナノ粒子、低熱伝導率、Al₂O₃

1. 研究開始当初の背景

中空構造を持つセラミックス粒子は現在、
テンプレート法やスプレー熱分解法などの

手法を用いた作製が行われており、粒子外径
が数 100nm～1 μm 程度の範囲において中空粒
子の作製することが可能となっている。一方、

これら従来のプロセス方法では、粒子外径が 100nm 以下の中空粒子を作製することは困難であった。

一方、酸素と金属原子の拡散係数の差による酸化物形成であるカーケンドール効果を利用して、近年、外径が 100nm 以下の中空セラミックス粒子の研究が報告されている。しかし、このカーケンドール効果を利用した方法は材料の拡散係数により決まる一定の中空構造の粒子しか作製できず、また、多くは複雑なプロセスを必要とすることから、作製プロセスの研究に留まっている。このため、中空セラミックス粒子の材料特性や、中空構造と材料特性との関係に関する報告はなされていない。

これまでに研究代表者は、Al ナノ粒子の表面に厚さ数 nm の酸化物層が存在することにより、金属粒子同士のパーコレーション効果が妨げられ、金属粒子の粉体が誘電体のように著しく低い誘電率を示す現象を見出した。この発見を基に、Al ナノ粒子表面の酸化物層の厚さを加熱酸化により変化させることにより、粒子の誘電特性を制御することを試みた。この過程で、Al ナノ粒子を適切な条件で加熱すれば、中空状の構造を持った中空 Al₂O₃ ナノ粒子を作製できる可能性があることを見出した。

カーケンドール効果を利用した中空 Al₂O₃ ナノ粒子の作製方法は、従来報告されている中空セラミックスナノ粒子の作製と異なり、従来作製が困難であった数 10~数 100nm の直径の粒子を作製できる可能性がある。また、この手法を用いることによって、中空粒子の中空構造を広い範囲で制御できる可能性がある。密度や熱伝導率、誘電率などの特性は、材料の空気体積率と空気相の構造に大きく影響されることが知られている。このことから、中空 Al₂O₃ ナノ粒子の膜厚を力学特性が

低下する極限まで薄くし、粒子中心部の空気相の内径を極限まで大きくすれば、軽量性や、断熱性、誘電率などの特性をバルク材料の特性とは大きく変化させた中空 Al₂O₃ ナノ粒子が実現できるのではないかとの考えに至った。

2. 研究の目的

Al ナノ粒子を高温加熱することで、中空 Al₂O₃ ナノ粒子構造の中空構造を数 10~数 100nm の範囲で制御するための条件を明らかにする。加熱条件を変化させ、中空 Al₂O₃ ナノ粒子を基本構造として持つ中空ナノ構造 Al₂O₃ 材料を作製する。中空ナノ構造 Al₂O₃ 材料の熱特性を測定し、中空ナノ構造 Al₂O₃ 材料が低熱伝導率性を持つことを検証する。

3. 研究の方法

(1) 中空 Al₂O₃ ナノ粒子の作製と評価

数 10nm~数 100nm で平均粒子径の異なる Al ナノ粒子を準備し、TEM 観察で粒径の分布を調べた。この Al 粒子粉体を ZrO₂ 製容器に入れ、電気炉を用いて大気中で加熱処理を行った。

加熱の条件として、最高保持温度を 500°C~1500°C の範囲で変化させ、また、高温での保持時間を 0h~10h で変化させた。加熱処理と同時に TG-DTA 試験を行い、高温加熱中における粒子の酸化挙動を調べた。

加熱後の粒子構造の観察を、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて行い、中空 Al₂O₃ ナノ粒子の粒径と内径の評価を行った。また、X線回折試験を行い、加熱後の粒子の結晶構造の評価を行った。また、観察した中空 Al₂O₃ ナノ粒子の膜厚および中空部の内径から材料

の密度の算出を行った。

(2) 中空構造形成メカニズムの検討

(1)で作製した中空 Al_2O_3 ナノ構造材料の観察結果を基に、中空構造の形成メカニズムを調べた。 Al 原子および O 原子の拡散係数の温度依存性を考慮し、カーケンドール効果を基に中空構造が形成されるモデルの検討を行った。

(3) 中空構造に及ぼす作製条件の決定

(1)で作製した試料に関して、中空構造の外径 (d_o)、内径 (d_i)、膜厚 ($t=d_o-d_i$) の分布を求めた。中空構造 (d_o , d_i , t) とプロセス条件 (加熱保持温度および加熱保持時間) の関係から、中空構造を制御するための条件を整理した。この結果から、中空ナノ構造を保ちつつ粒子同士が接合するための作製条件の因子をまとめた。

(4) 中空 Al_2O_3 ナノ粒子の熱伝導ポテンシャルの評価

中空 Al_2O_3 ナノ粒子の低熱伝導性のポテンシャルを調べるため、中空ナノ粒子をエポキシ樹脂と混合した試料を作製した。この試料の熱伝導率を、レーザーフラッシュ法を用いて測定を行った。比較のため、ほぼ同一の粒子直径を持つ Al_2O_3 ナノ粒子を用いて、同一の粒子体積率となるようエポキシ樹脂と混合した試料を作製し、同様に熱伝導率の測定を行った。

(5) 中空 Al_2O_3 ナノ粒子の材料学的指針の検討

得られた結果を整理し、中空ナノ構造材料が低密度、低熱伝導率を得るための条件を考察した。中空 Al_2O_3 ナノ粒子の低熱伝導材料、軽量材料としての可能性についての考察を

行った。

4. 研究成果

(1) Al ナノ粒子を原料とした大気中加熱により、中空 Al_2O_3 ナノ粒子を作製することが確認できた。また、最高加熱温度、加熱保持時間をパラメータとして変化させることによって、中空 Al_2O_3 ナノ粒子を作製できる加熱温度と加熱保持時間の条件を整理した。また、高温加熱による Al ナノ粒子から中空 Al_2O_3 ナノ粒子への変化は、カーケンドール効果を考慮した空孔形成のメカニズムによって説明できることを確認した。

(2) 中空 Al_2O_3 ナノ粒子の作製に関して、最高加熱温度および加熱保持時間をパラメータとして作製条件を変えることで、中空構造粒子の外径、内径、膜厚をコントロールできることが明らかとなった。また、TEM 観察及び X 線回折試験の結果から、粒子を加熱する条件に応じて中空 Al_2O_3 ナノ粒子の結晶構造が変化することが確認できた。結晶構造を制御するための加熱条件に関する知見に関して整理を行った。

(3) 中空 Al_2O_3 ナノ粒子の作製に関して、中空構造の膜部分が他の粒子の膜部分と接合し、粒子の一部が局所的に一体化する現象を確認した。中空 Al_2O_3 ナノ粒子をそれぞれ独立に作製するための加熱条件、および中空 Al_2O_3 ナノ粒子同士が接合する加熱条件に関して、実験結果を整理した。

(4) 中空 Al_2O_3 ナノ粒子とエポキシ樹脂を

混合した試料の熱伝導率を測定した実験から、 Al_2O_3 ナノ粒子と比較して中空 Al_2O_3 ナノ粒子自身が低熱伝導性を持つことが明らかになった。中空 Al_2O_3 ナノ粒子の低熱伝導材料としてのポテンシャルを確認することができた。

- (5) 実験結果を整理し、中空 Al_2O_3 ナノ粒子の密度および熱伝導率に関して整理した。中空 Al_2O_3 ナノ粒子の低熱伝導材料および軽量材料としての可能性に関して考察を行った。

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 0 件)

〔学会発表〕 (計 0 件)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日 :

国内外の別 :

○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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松村 功德 (MATSUMURA KATSUNORI)

東京大学・先端科学技術研究センター・

助教

研究者番号 : 20447329