

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420716

研究課題名(和文) 気相中熱酸化プロセスによるハイブリッドナノ粒子の創生と形態制御

研究課題名(英文) Generation and morphological control of hybrid nanoparticles by the thermal oxidation process in gas phase

研究代表者

古賀 健司 (Koga, Kenji)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・主任研究員

研究者番号：30356969

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：卑金属と貴金属の合金のナノ粒子を気相中で急激に熱酸化させると、従来知られていなかった新しい酸化現象が起きることがわかった。Ni基やAl基の貴金属合金ナノ粒子の急激酸化から、貴金属とNiOがマッチ棒形態となって接合して出来たハイブリッドナノ粒子や、貴金属とワーム状のアルミナが接合したハイブリッドナノ粒子が得られたが、共に酸化物の異方成長によって形成されたことがわかった。本プロセスでの効果的な形態制御法を用いることで、異なる形態のNiOナノ粒子及び貴金属とのハイブリッドナノ粒子の堆積膜を電極基板上に作成し、これらの水素センシング応答を計測し、粒子形態と貴金属接合の効果を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We found a new oxidation mode of alloy nanoparticles (NPs) composed of a base metal and a noble metal has been induced when they were heated in gas phase and suddenly exposed to the hot oxygen gas. The rapid oxidation processes of Ni-base and Al-base noble metal alloy NPs enabled to produce noble metal-NiO matchstick-like hybrid NPs and noble metal-alumina worm-like hybrid NPs, both of which were structured via an anisotropic growth of oxide from the surfaces of the alloy NPs. Thanks to the present morphology controllable method, we prepared films constituted of NiO NPs or NiO-noble metal hybrid NPs with different morphologies, so as to bridge a gap between two electrodes on a glass plate. Their hydrogen gas sensing properties were measured to reveal effects on the morphologies of oxide NPs and the noble metal additions to them.

研究分野：ナノ構造科学

キーワード：ナノ粒子 複合化 気相 合金 熱酸化 形態制御 電子顕微鏡 ガスセンサ

## 1. 研究開始当初の背景

近年、コロイド法の高度化によって、2種類以上の異種材料（金属、酸化物など）で構成されたナノ粒子の液相合成が盛んに行われている。ナノスケールで異種材料を接合させることは、ナノ材料開発のコア技術の1つである。ダイオードやトランジスタの発明に代表される通り、異種材料間の接合は新規な界面物性を出現させるが、電子状態等の変化は界面付近に限られている。一方で、ナノサイズの粒子間の接合では、個々の粒子が非常に小さいために、界面形成による影響が粒子全体に渡っている可能性があるため、接合前の個々の粒子とは全く異なった性質（電子的、磁氣的、光学的、化学的など）が発現することが期待されている。それゆえに、このような粒子はハイブリッドナノ粒子と呼ばれている(R. Costi, et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Vol. 49*, 2010, pp. 4878-4897)。

コアシェル型は良く知られているとおり、材料Aが材料Bに囲まれている形態であるが、それと対照的に、材料AとBが並列に合体した形態も存在する。後者をコロイド法で合成するためには、種となる材料Aのナノ粒子表面において、材料Bを不均一核生成・成長を制御して行わせることが必要であり、一般に前者よりも高度な合成技術が要求される。液相合成法は、比較的安価な器具のみで実行可能な点がメリットであるが、並列接合型のハイブリッドナノ粒子の合成では、多段で複雑な工程が必要となる。また、液相合成では、原料としてカルボニル等の危険薬品を使用する場合もある。合成粒子を、触媒やガスセンサ等の表面反応が主の応用技術に用いる際には、残存イオンやコロイド保護有機分子等の洗浄・消失の後工程も必須となる。

近年、研究代表者は、気相法によってハイブリッドナノ粒子の生成が可能であることを見出した。Cu-Au合金ナノ粒子を気相中に浮遊した状態で高温酸化させると、Cu成分のみが酸化されてCu<sub>2</sub>Oとなる。その結果、Auの組成が増加したAu-Cu合金とCu<sub>2</sub>Oが接合したハイブリッドナノ粒子が生成された。個々の粒子形態は、接合界面の結晶方位を含め、非常に精緻に整っていた(K. Koga and D. Zubia, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 112, 2008, pp. 2079-2085)。さらに、研究代表者らはNi-Au合金ナノ粒子を気相中で急激に熱酸化させることで、マッチ棒形態のAu-NiOハイブリッドナノ粒子の生成にも成功した(図1)。

この気相生成法は、液相合成での複雑な工程や粒子表面の清浄化は一切不要であることが大きなメリットである。本手法は、卑金属と貴金属の合金ナノ粒子中の卑金属成分を酸化させることで誘発される相分離プロセスが駆動力となっているが、その機構の詳細は不明な点が多かった。本手法が、他の様々な貴金属-酸化物ハイブリッドナノ粒子の生成にも広く適用できるかどうかを調べるためにも、いくつかの系について、酸化メ

カニズムに迫る実験的研究が必要であった。

## 2. 研究の目的

本研究では、卑金属と貴金属の合金ナノ粒子を気相中で熱酸化させることで生成される、貴金属-酸化物ハイブリッドナノ粒子の形態が、その酸化条件によってどのように変化し、それら形態の生成メカニズムを解明することを主目的とする。さらに、酸化条件を変化させることによって、酸化物単体、および、貴金属が接合された酸化物（ハイブリッド）について、異なる形態を作り分け、それらの堆積膜を電極上に作成することによって、水素センシング性能がどのように変化するのかを調べる。これによって、ナノスケールの物性（ガスセンサ特性）とナノ粒子形態との関連情報を究明することも目標とする。

## 3. 研究の方法

## (1) ハイブリッドナノ粒子の生成法

真空チャンバーの内部に設置された、貴金属と卑金属の合金ペレットへのレーザーアブレーションによって、減圧下のHe気流中に合金ナノ粒子を生成させる。一般的に生成直後の粒子は数nmと小さく凝集しているため、小型環状炉を使用してHe気流を高温に加熱することによって10~20nm程度のナノ粒子へ焼結させる。焼結後の合金ナノ粒子は、He気流とともに搬送される途中で混合される酸素に曝され、さらに加熱によって完全酸化され、貴金属と酸化物が接合したハイブリッドナノ粒子が生成される。ここで、合金ナノ粒子の熱酸化のプロセスとして、次の2通りの方法を選ぶことができる。1つは、粒子が加熱用の環状炉へ流入する前に、He気流へ酸素を導入し、粒子が酸素に暴露された状態で加熱と酸化を同時にさせるプロセスである。もう1つは、He気流に乗った粒子を加熱用の環状炉へ流入させて加熱状態にし、そこへ同温度に加熱された酸素を導入して、一気に酸化させるプロセスである。後者は、炉心管内部の中心付近まで酸素導入管を挿入することで実現できる。ここで、前者と後者のプロセスをそれぞれ、緩慢酸化(MO)プロセス、急激酸化(RO)プロセスと呼ぶ。MOとROで、酸化後の粒子の形態に変化が起こるのかについて調べる。また、酸化温度と酸素分圧によって、酸化の度合いがどのように変化するのかも調べ、各々のプロセスでの酸化および形態形成のメカニズムを明らかにする。

## (2) ガスセンサ特性の測定法

Ni単体およびNiと貴金属との合金ナノ粒子から、気相熱酸化によって夫々生成させた、異なる形態のNiOナノ粒子および貴金属-NiOハイブリッドナノ粒子について、電極基板上に堆積膜を作成し、その水素センシング特性を電気抵抗変化によって調べる。その結果から、膜を構成する粒子の形態および貴金属接合の効果を明らかにする。

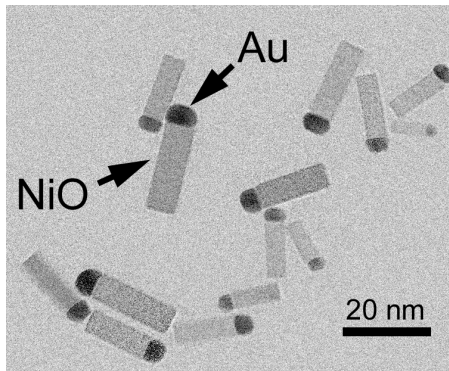


図 1. Au-NiO ナノマッチ棒の TEM 写真

#### 4. 研究成果

(1) 貴金属-NiO ハイブリッドナノ粒子の生成とメカニズムの解明

##### ① Au-NiO および Pt-NiO ナノマッチ棒

Ni-20at.%Au 合金ナノ粒子を He 中で 900°C に加熱した状態で同温度の酸素に曝し、急激に酸化させること (R0 プロセス) によって、マッチ棒形態の Au-NiO ハイブリッドナノ粒子が生成することを本研究開始前に掴んでいた。図 1 にその透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を示す。この特異な形態の生成メカニズムを解明するために、900°C の酸化温度で、酸素分圧を 1.6~16 Pa の間で制限させ、段階的に不完全な酸化状態の粒子を得ることで、酸化の進行途中の構造と形態を TEM を使用して調べた。その結果、図 2 に示す通り、合金ナノ粒子表面の一部に NiO の島が出現し、それが隆起して NiO ナノロッドとなり、その端部に Au が濃縮することによって、マッチ棒形態が形成されることが明らかとなった。このような特異な NiO の異方成長が起こるのは、500°C 以上であることも明らかとなった。

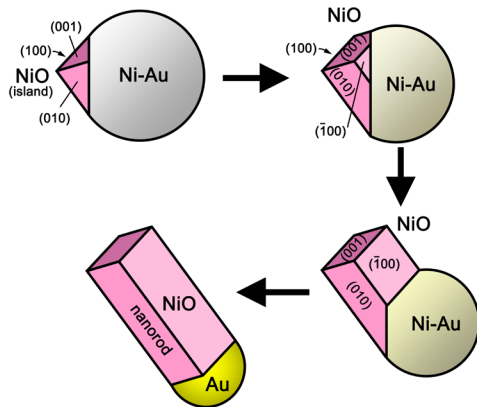


図 2. Au-NiO ナノマッチ棒の成長機構

Au の組成が 20 at.% 以外の 5, 10, 40, 80 at.% の組成を持つ Ni-Au 合金ナノ粒子について R0 プロセスを施した結果、すべて Au-NiO ナノマッチ棒が得られ、Au と NiO の相対サイズ比の段階的な変化が可能であることがわかった。また、Ni-Pt 合金の急激酸化によって、マッチ棒形態の Pt-NiO ナノマッチ棒の

生成も確認できたが、Au-NiO と比較すると、接合界面の構造が異なっていた。Au は半球状の形状を持ち、NiO との界面は原子レベルでフラットであった一方、Pt は球形を保ち、その半分を NiO へ埋没させて接合していた。

##### ② Au-NiO コアシェル粒子

Ni-20at.%Au 合金ナノ粒子の M0 プロセスでは、合金ナノ粒子表面に NiO の酸化膜が生成し、酸化温度とともに膜厚を増す結果となった。これは従来から多数報告されてきた、典型的な粒子の表面酸化プロセスである。酸化温度が 600°C では内部はほぼ Au となり、Au-NiO コアシェル粒子形成された。さらに酸化温度を上げると、900°C 以上では酸化膜が破れることがわかった。

(2) 貴金属-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ハイブリッドナノ粒子の生成とメカニズムの解明

Ni と貴金属の合金ナノ粒子の R0 プロセスによって、NiO ナノロッドが異方的に成長することで、貴金属がその端部に接合されたハイブリッドナノ粒子が生成したが、この現象が他の卑金属の合金ナノ粒子でも起こるかどうかを確認するため、Al と貴金属との合金のナノ粒子について同様に実験を行った。

レーザーアブレーション法によって、Al-5at.%Au 合金ペレットから、ほぼ同組成のナノ粒子を作成し、R0 プロセスで酸化を行った結果、575°C 以上の温度で、Au- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ハイブリッドナノ粒子が生成することがわかった。一方、M0 プロセスでは、~1000°C 以上の温度で同様のハイブリッドナノ粒子が生成した。酸素に曝すタイミングの違いで大きな差が出た理由は、室温で生成した薄い非晶質の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜が ~1000°C 程度の高温まで壊れず、内部の Al を酸化から守ったからに因る。酸化膜が破れることで一気に酸素が内部の Al と激しく反応し、急激酸化 (燃焼) が起こったと考えられる。なお、酸化前の合金ナノ粒子は、Al と Al<sub>2</sub>Au 金属間化合物の分離構造であった。

Au- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ハイブリッドナノ粒子の成長機構を探るために、900°C の酸化温度で、酸素分圧を 1.6~160 Pa の間で変化させて粒子生成を行い、TEM を使用して形態の変化を調べた。その結果、図 3 に示す通り、酸素分圧が 16 Pa で細長いワーム状の  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の端部に Au ナノ粒子が接合したハイブリッドナノ粒子が得られ、5.3 Pa で得られた粒子では、合金ナノ粒子から  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が異方的に隆起成長する途中過程の形態を示していた。このようなワーム形態は酸素分圧の上昇とともに、そのアスペクト比が小さくなることも明らかとなった。その原因は、酸素分圧が高くなるほど、初期にできる  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の島のサイズが大きくなることに因ると考えられる。Al-5at.%Pt 合金ナノ粒子についても同様に実験を行った結果、似た形態の Pt- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ハイブリッドナノ粒子が得られた。

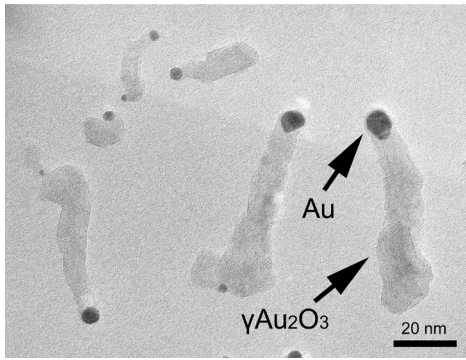


図 3. Au- $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノワームの TEM 写真

### (3) 金属ナノ粒子の急激酸化の特異性

以上の実験結果のとおり、加熱状態にされた合金 (Ni-貴金属および Al-貴金属) のナノ粒子を急激に酸素に曝すことで、その表面の一部に酸化物の核が生成して島が出来るが、それが隆起成長することで、未酸化の合金部分では貴金属が濃縮され、最終的に伸びた形状の酸化物粒子の端部に貴金属が接合した形態が形成されることが明らかとなった。この特異な酸化物の異方成長モードは、貴金属を含有しない、Ni および Al 単体でも起こることを確認しており、Au や Pt による触媒効果などに因るものでは無いことがわかった。酸化物の異方成長を進行させるためには、未酸化の金属と酸化物との界面において酸化が選択的に起らなければならない (界面酸化)。それには、解離吸着酸素の界面への拡散が必要である。金属粒子は高温であるため、吸着酸素は金属粒子表面上を高速に拡散しており、最初に生成した酸化物島のペリメータ部に速やかに取り込まれることで、界面内部へと拡散し、その島をさらに成長させるモデルが考えられる。金属粒子表面上で多核生成・成長が起きなかったのは、新たに別の酸化物の島々を核生成させる隙を与えないまま、酸化が完了してしまうことが考えられる。金属ナノ粒子の酸化に関して、従来から多くの実験、理論研究が存在しているが、本研究で明らかとなった異方成長モードについては、これまで報告がほとんど無かった。

### (4) NiO ナノ粒子および貴金属-NiO ハイブリッドナノ粒子堆積膜の水素センシング

#### ①実験手順の詳細

予備実験の結果より、NiO ナノ粒子堆積膜の電気抵抗は、大気中の水分の吸着によって影響することが明らかとなったため、堆積膜の作成から水素センシング測定まで、試料を大気に曝さずに行う必要があった。この要求のため、次に示す水素センシング測定用の装置を作成した。ガラス製のクロス真空配管を用い、その内部に小型セラミックヒーターを設置し、その上に金電極ガラス板を固定した。電極からの銅線とヒーター面上に固定した熱電対線を真空フランジから外部に導出し、真空を保持できるようにした。電極面の直上

に垂直にノズルを配置し、粒子生成用の真空チャンバーシステムと配管で接続し、電極間に粒子を堆積できるようにした。実験では、電極間に粒子が十分に堆積された後、ガラス製のクロス真空配管のバルブを閉めてから配管を外し、内部 (試料) を真空に保った状態で、ガス導入用の配管に接続し直した。内部へ乾燥空気を大気圧まで導入し、その後片方のバルブを開けることで、ガラス製のクロス真空配管内部に乾燥空気が一定流速 (200 sccm) で流れる状態にした。

水素センシングの測定では、試料温度を 185°C にし、乾燥空気、および、希薄水素を含有した乾燥空気を一定時間で交互に切り替えたときの抵抗変化を計測した。試験した水素濃度は、0.02, 0.1, 1, 10, 100, 1000 ppm の 6 種類である。

#### ②水素センシングの実験結果

測定対象粒子の生成は以下の通り行った。Ni ナノ粒子の MO 及び RO プロセスによって、球形に近い外形の中空 NiO 粒子と NiO ナノロッドを作り分けた。さらに、Ni-5at.%M (M = Au, Pt, Pd) の合金ナノ粒子の MO 及び RO プロセスによって、ヨークシェル型及びマッチ棒型の M-NiO (M = Au, Pt, Pd) ハイブリッドナノ粒子を作り分けた。以上から、NiO の形態の違い、及び、貴金属の接合が水素センシングに与える影響を調べた。ここで、ヨークシェル型とは、中空形態の中空部分の一部に貴金属が存在している形態である。

実験の結果、NiO ナノロッドが 10~1000 ppm において最も高い応答を示し、次は NiO 中空粒子であった。これらに貴金属 (Au, Pt, Pd) ナノ粒子を接合させた 6 種類では、すべてについて応答が低下した。ヨークシェル型では貴金属が NiO の内部に存在するため、ガス (水素と酸素) は貴金属へ直接アクセスできないが、マッチ棒型では貴金属表面と NiO との接合部分へガスが直接アクセスできる。しかし、水素センシング応答では、これらの違いが現れなかったため、貴金属粒子表面や接合周辺部での水素分子の解離促進等の触媒作用は発現していないことを示している。

今回の結果から、貴金属の接合は NiO の水素センシングにとっては減感作用となることが明らかとなった。貴金属の接合様式とハイブリッドナノ粒子の形態に依存しなかったことに着目すると、その原因として電子的機構が考えられる。p 型半導体である NiO は、酸素の化学吸着によって、NiO から電子を奪い粒子表面付近のホール濃度が増加した状態になっているが、水素分子と酸素分子との反応によって、水分子が生成する際に、電子を NiO へ返すことでホール濃度が低下し、抵抗値の上昇が起こる。このプロセスでは、フェルミレベルの変化を伴う。一方、貴金属が接合された NiO では、フェルミレベルの貴金属へのピン留めが起こり、NiO 全体としてホール濃度の変化が抑制されてしまい、水素セ

ンシングにおいて、表面付近のホール濃度の変化が乏しくなってしまうことが、応答低下の原因であると考えられる。今後、この仮説の検証するための実験を行う予定である。

(5) 新しい気相熱酸化法によるハイブリッドナノ粒子の製造法の位置付けとインパクト

卑金属と貴金属の合金ナノ粒子の急激酸化によって、図1に示すような、貴金属と酸化物が並列接合したハイブリッドナノ粒子が気相法でインスタントに連続生成できることを実証したことは、国内外に大きなインパクトを与えるものである。一般に、ハイブリッドナノ粒子の液相合成では、材料毎に合成レシピが全く異なるために、様々な酸化物と貴金属との組み合わせの粒子を同じレシピで合成することはできない。合成の難易とは別に、錯体原料等が高価、高純度のものが手に入りにくい場合や、毒性が高いものも存在する。貴金属についても、その錯体原料の貴金属成分のコストは、貴金属自体のコストよりも遥かに高価になってしまう。

ハイブリッドナノ粒子の歴史はまだ浅く、新しい機能発掘のためにも、色々な組み合わせの粒子を簡単に生成できるプロセスの開拓が望まれる。近年は、工業プロセスにおける環境浄化および安全性についての意識が世界的に高まっており、廃液処理を極力排すことや、危険薬品の使用や保管の削減が望まれている。以上を鑑みたとき、本研究の気相プロセスは、液相プロセスには無い数々の利点を持つ。1つは、プロセス自体が簡単であることである。気相中で合金ナノ粒子を発生可能な手法は、レーザーアブレーション法以外にも、熱プラズマ法などがあり、粒子を高温で急激に酸化させるシステムは環状炉の使用のみであり、容易にスケールアップ可能である。2つ目としては、高純度、クリーンなプロセスであることが挙げられる。粒子自体の純度は原料の合金ペレットの純度に関係するが、液相合成での錯体原料の精製よりも容易に高純度化が可能である。生成粒子表面には化学物質の吸着が無いため、触媒やガスセンサなどの表面反応が主な応用には、後処理無くすぐに用いることができる。

## 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4件)

- ① 古賀健司、平澤誠一、Gas-phase fabrication of noble metal- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Janus nanoparticles and nanoworms、Journal of Materials Science、査読有、Vol. 51、2016、pp. 3250–3256、DOI:10.1007/s10853-015-9636-2
- ② 古賀健司、平澤誠一、Evidence for the anisotropic oxidation of gas-phase Al

nanoparticles、Journal of Nanoparticle Research、査読有、Vol. 17 巻、2015、pp. 290-1–290-9、DOI:10.1007/s11051-015-3095-1

- ③ 古賀健司、平澤誠一、ナノサイズ貴金属一酸化物接合体の気相生成法の開発、工業材料、査読無、63巻、2015、p. 5
- ④ 古賀健司、平澤誠一、Gas-phase generation of noble metal-tipped NiO nanorods by rapid thermal oxidation、Materials Research Express、査読有、Vol. 1、2014、pp. 45021-1–45021-23、DOI:10.1088/2053-1591/1/4/045021

[学会発表] (計6件)

- ① 古賀健司、形態制御されたNiOナノ粒子で構成された膜の水素センシング応答、ナノ学会第15回大会、2017年5月10日、北海道立道民活動センター(北海道札幌市)
- ② 古賀健司、金属ナノ粒子の急激熱酸化によるナノ酸化物の異方成長、ナノ学会第14回大会、2016年6月14日、北九州国際会議場(福岡県北九州市)
- ③ 古賀健司、Al-貴金属合金ナノ粒子の気相中酸化による相分離形態、日本物理学会、2016年3月19日、東北学院大学泉キャンパス(宮城県仙台市)
- ④ 古賀健司、Alナノ粒子の気相酸化プロセス、日本物理学会、2015年9月18日、関西大学千里山キャンパス(大阪府吹田市)
- ⑤ 古賀健司、合金ナノ粒子の気相中急激酸化による貴金属接合NiOナノロッドの生成、日本物理学会、2015年3月22日、早稲田大学(東京都新宿区)
- ⑥ 平澤誠一、貴金属-NiOナノロッド複合ナノ粒子の気相中作成プロセス、化学工学会、2015年3月20日、芝浦工業大学(東京都江東区)

[その他]

ホームページ等

[http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2014/pr20141111/pr20141111.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2014/pr20141111/pr20141111.html)

[http://www.aist.go.jp/aist\\_e/list/latest\\_research/2015/20150114/20150114.html](http://www.aist.go.jp/aist_e/list/latest_research/2015/20150114/20150114.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

古賀 健司 (KOGA Kenji)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・主任研究員

研究者番号：30356969

### (2) 研究分担者

平澤 誠一 (HIRASAWA Makoto)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・製造技術研究部門・主任研究員

研究者番号：30321805