

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 15 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656431

研究課題名(和文) 貴金属添加ナノポーラス酸化物を用いる高性能水素ガスセンサの開発

研究課題名(英文) Development of high performance hydrogen sensors using noble metal added nanoporous oxides

研究代表者

原 信義 (HARA, NOBUYOSHI)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40111257

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：応答特性に優れた水素ガスセンサを開発するために、貴金属含有ナノポーラス酸化物の新規製法を考案した。貴金属(Au, Ag, Pd, Pt)を含む非晶質Ti-xCu(x=30-60at%)合金を出発材料に用い、フッ酸中で脱合金化処理すると、貴金属を含み、かつ共連続構造を持つナノポーラスCuができた。貴金属添加によりポア径およびリガメントサイズが数nmまで小さくなる効果が発現することも分かった。一方、塩酸-硝酸混合溶液中で脱合金化処理すると、表面がTi酸化物で覆われたTiリッチTi-Cu合金ナノポーラス体を形成できることが分かった。

研究成果の概要(英文)：In order to develop hydrogen gas sensors with superior response characteristics, a new fabrication technique of nanoporous oxides containing noble metal nanoparticles has been examined. Amorphous Ti-xCu (x=30-60at%) alloys containing a small amount of noble metals such as Au, Ag, Pd, Pt were used as a starting material and dealloying treatments were applied to form nanoporous Cu or Ti with bimodal structures consisting of ligaments and pores. The dealloying in HF solutions resulted in the formation of nanoporous Cu with bimodal structures enriched with noble metals. The addition of a few at% noble metals effectively reduced the size of pores to a few nm. The dealloying in HCl-HNO<sub>3</sub> mixtures led to the production of a Ti enriched nanoporous Ti-Cu alloy covered with Ti oxide films.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：表面・界面制御 化学センサ ナノポーラス材料 脱合金化 水素ガス 貴金属

1. 研究開始当初の背景

化石燃料の枯渇，地球温暖化など，資源・環境問題の解決のために，水素ガスをエネルギー源に用いることが検討されている。しかし，水素は空气中に4%以上存在すると爆発する危険があることから，エネルギー源として安全に使用するためには水素ガス漏れのモニタリング不可欠である。これまでに，水素ガス利用機器における水素ガス漏れの検出のために，酸化物半導体型および接触燃焼式の水素ガスセンサが開発され，実用化されている。しかし，感度が低い，検出濃度範囲が狭い，検知後の特性回復に酸素が必要などの欠点を持つセンサもあり，高性能のセンサが必要とされている。

申請者らは最近，貴金属添加 TiO<sub>2</sub> ナノチューブ薄膜の作製に成功し，これを用いた抵抗式水素センサを開発した。このセンサは，感度，応答速度，可逆性，N<sub>2</sub> 雰囲気回復性などに優れている。しかし，10ppm より低濃度側で応答速度が低下する，抵抗が大きいため動作温度が高いなどの問題がある。これらの問題は，貴金属含有量の増加および素子の厚膜化によって解決できると考えられる。

2. 研究の目的

貴金属添加多孔質酸化物を用いる水素センサのさらなる高性能化を図るために，組成や厚さに関する制約の少ない貴金属含有ナノポーラス酸化物作製法を開発することを目的とする。具体的には，貴金属を含む三元系非晶質合金を出発材料に用い，(1)水溶液中の脱合金化処理による貴金属含有ナノポーラス金属の作製，(2)熱酸化による貴金属含有ナノポーラス酸化物の作製，の2段階処理によって目的酸化物を合成する。本研究では Ti-Cu 系合金を用いて，(1)のプロセスでのナノポーラス Cu およびナノポーラス Ti の作製を中心に検討する。

3. 研究の方法

(1) 試料

試料としては，液体急冷法により作製した Ti<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> (x=40, 50, 60, 70at%)，Ti<sub>60</sub>Cu<sub>40-x</sub>NM<sub>x</sub> (x=1, 2at%，NM: Pt, Ag, Au, Pd) のリボン (幅 2mm、厚さ 20 μm) を用いた。

(2) 脱合金化処理

溶液として，種々の濃度 (0.03M, 0.13M, 0.65M) の HF 溶液と濃度と混合比を種々変えた HCl-HNO<sub>3</sub> 混合溶液を用いた。

(3) 構造解析

試料の結晶構造は X 線回折 (Bruker AXS, D8 Advance および Rigaku, RINT 4200) により，微細構造は TEM (JEOL, HC2100 & ARM200) により解析した。ナノポーラス構造の観察には SEM (JEOL, JIB-4610F) を用いた。

4. 研究成果

(1) 非晶質 Ti-Cu 二元合金からのナノポーラス Cu の形成

図 1 に，液体急冷法で作製した Ti<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> 合金 (x=40, 50, 60, 70at%) の X 線回折パターンを示す。x=40, 50, 60at% の合金は 2θ=41° にただ一つのブロードなピークを示し，非晶質であることが分かる。TEM-SAD 解析によっても非晶質単相であることが確かめられた。一方，x=70at% の合金は Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> に由来する回折ピークを示し，一部結晶化していることが分かる。

図 2 に，非晶質 Ti<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> 合金を種々の濃度の HF 溶液中に，種々の時間浸漬した後の表面の SEM 写真を示す。HF 濃度と浸漬時間に依存して，ポアの形状と寸法が変化するが，浸漬時間が 30min 以上になると，リガメントとポアが共に連続した，典型的な共連続構造のナノポーラス体が得られることが分かる。そして，HF 濃度と浸漬時間が増すほど，ポアの径，リガメントの大きさ共に増加する傾向が認められる。

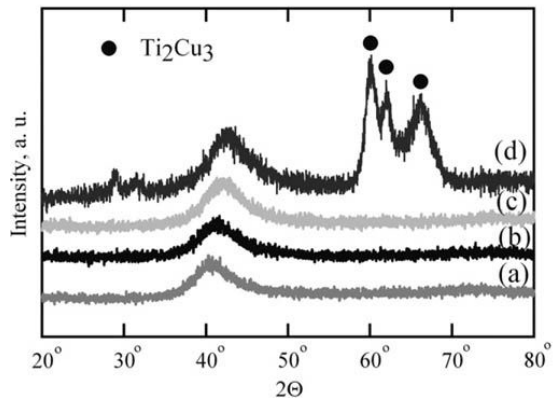


図1 液体急冷法で作製した Ti<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> 合金 (x=40, 50, 60, 70at%) の X 線回折パターン

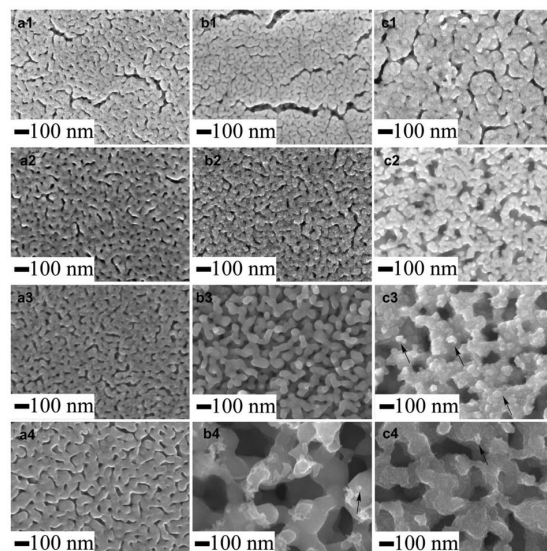


図2 Ti<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> 合金を 0.027M HF (a1-a4)，0.133M HF (b1-b4)，0.651M HF (c1-c4) に種々の時間浸漬した後の表面 SEM 写真。1: 10min, 2: 30min, 3: 60min, 4: 180min。

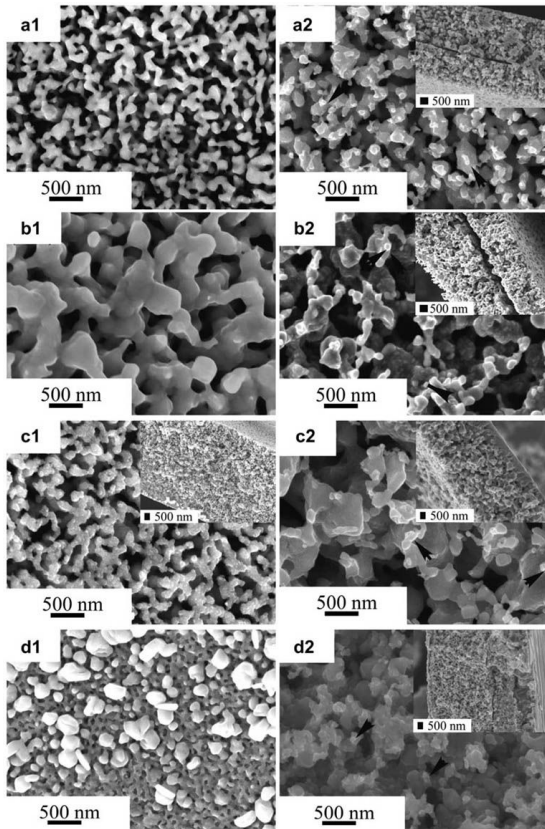


図3  $Ti_{60}Cu_{40}$ 合金(a1, a2),  $Ti_{50}Cu_{50}$ 合金(b1, b2),  $Ti_{40}Cu_{60}$ 合金(c1, c2),  $Ti_{30}Cu_{70}$ 合金(d1, d2)を0.027M HF溶液(a1~d1), 0.133M HF溶液(a2~d2)に12h浸漬した後の表面SEM写真。

図3に、 $Ti_{100-x}Cu_x$  ( $x=40, 50, 60, 70at\%$ )合金を0.027Mおよび0.133M HF溶液に12h浸漬した後の表面のSEM写真を示す。ナノポーラス構造のポア径は合金のCu含有量を増すほど小さくなる傾向がある。挿入した断面のSEM像から明らかなように、ポア径はHF濃度が高いほど大きくなる。0.027M HF溶液中の $Ti_{30}Cu_{70}$ 合金(図3 d1)ではナノポーラス構造は得られなかった。これより、TiCu合金からナノポーラスCuを作製するための上限のCu含有量は60at%付近にあることが分かった。

(2)非晶質Ti-Cu-NM三元合金(NM: Au, Ag, Pt, Pd)からのナノポーラスCuの形成

ナノポーラス構造形成に及ぼす微量第三元素NM添加の影響を検討した。図4に、 $Ti_{60}Cu_{40}$ 合金にAuを1および2at%添加した合金のXRDパターンを示す。Auを添加しても非晶質構造は保たれることが分かる。図示することは省略したが、Ag, Pd, Ptを1~2at%添加した場合にも、Au添加の場合と同様に、非晶質のままであることが確認された。

図5に、 $Ti_{60}Cu_{39}Au_1$ および $Ti_{60}Cu_{38}Au_2$ 合金を0.03Mおよび0.13M HF溶液に12h浸漬した後の表面のSEM像を示す。同一条件で処理した $Ti_{60}Cu_{40}$ 合金(図3a1およびa2)と比べ

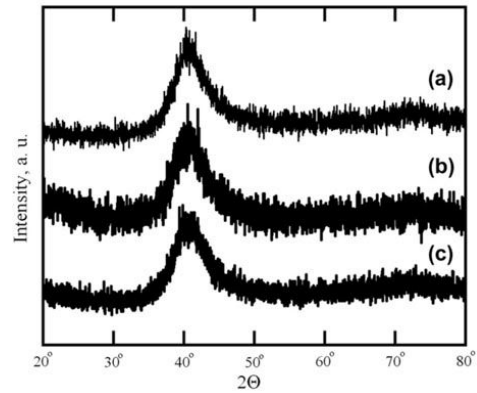


図4  $Ti_{60}Cu_{40}$ 合金(a),  $Ti_{60}Cu_{39}Au_1$ 合金(b)および $Ti_{60}Cu_{38}Au_2$ 合金(c)のXRDパターン。

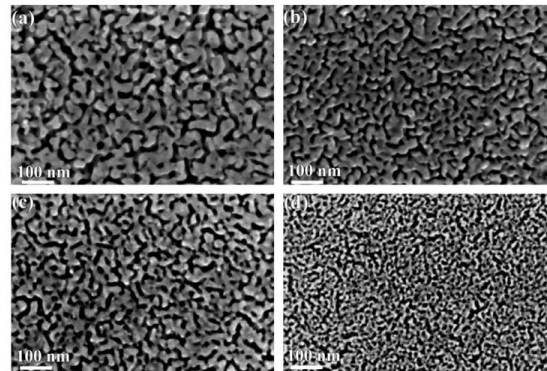


図5  $Ti_{60}Cu_{39}Au_1$ 合金(a, c)および $Ti_{60}Cu_{38}Au_2$ 合金(b, d)を0.03M HF溶液(a, b)および0.13M HF溶液(c, d)に12h浸漬した後の表面SEM写真。

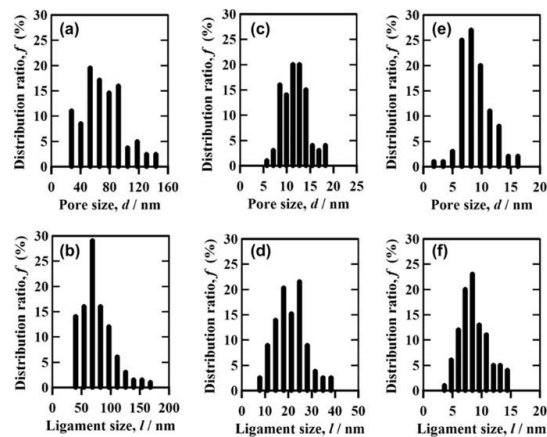


図6 ナノポーラスCuのポア径(a, c, e)とリガメント寸法(b, d, f)の分布に及ぼす合金へのAu添加の影響。(a) (b):  $Ti_{60}Cu_{40}$ 合金/0.03M HF溶液, (c) (d):  $Ti_{60}Cu_{38}Au_2$ 合金/0.03M HF溶液, (e) (f):  $Ti_{60}Cu_{38}Au_2$ 合金/0.13M HF溶液。

ると、ポーラス構造が著しく微細化されていることが分かる。

SEM像を画像処理することにより求めた、ポアおよびリガメントの寸法の分布を図6に

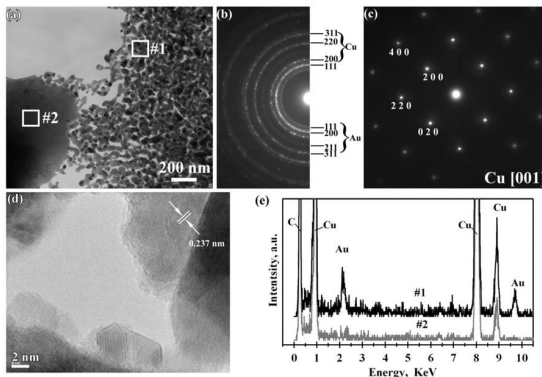


図7 Ti<sub>60</sub>Cu<sub>38</sub>Au<sub>2</sub>合金を0.13M HF溶液に12h浸漬した後の明視野TEM像(a), 制限視野回折像(b,c), 高分解能TEM像(d)およびEDSスペクトル(e)。

示す。2at% Au の添加により、ポア径は 60nm から 8nm まで減少し、またリガメント寸法は 70nm から 8nm まで減少しており、微量 Au 添加がナノポーラス化に極めて有効であることが分かる。

図7に、Ti<sub>60</sub>Cu<sub>38</sub>Au<sub>2</sub>合金を0.13M HF溶液に12h浸漬した後のTEM解析結果を示す。明視野TEM像(a)から、ナノポーラス構造(サイト#1)と数百nmのナノ粒子(サイト#2)ができていことが分かる。制限視野回折像(b)から、ナノポーラス構造(サイト#1)は結晶質のCu, AuおよびCu<sub>2</sub>Oから成ることが分かる。高分解能TEM像(d)からは、リガメント上にAu結晶とCu-Au合金固溶体が生成していることが分かる。ナノ粒子(サイト#2)の制限視野回折像(c)は粒子がCuであることを示している。EDSスペクトル(e)からも、ナノポーラス構造(サイト#1)はCu-Au合金固溶体であり、ナノ粒子(サイト#2)は純Cuであることを示している。

Ag, Pt および Pd を添加した場合にも Au と同様のポーラス構造の微細化効果が発現した。図8に、Ti<sub>60</sub>Cu<sub>39</sub>Ag<sub>1</sub>合金を0.03M および0.13M HF溶液に12h浸漬した後のSEM像を示す。2つの溶液での平均ポアサイズは41および48nm、リガメントサイズは71nmおよび130nmであり、Ti<sub>60</sub>Cu<sub>40</sub>合金(図3a1およびa2, 図6(a)および(b))と比較して、ポア径が大きく減少している。Pt および Pd を微量添加すると、ポア、リガメントともにさらに小さくなった。図9に、Ti<sub>60</sub>Cu<sub>39</sub>Pd<sub>1</sub>およびTi<sub>60</sub>Cu<sub>39</sub>Pt<sub>1</sub>合金を0.03M HF溶液に12h浸漬してできたナノポーラスCuの明視野TEM像と制限視野電子回折パターン(a,b)および高分解能TEM像(c,d)を示す。ポアサイズはTi<sub>60</sub>Cu<sub>39</sub>Pd<sub>1</sub>では7nm、Ti<sub>60</sub>Cu<sub>39</sub>Pt<sub>1</sub>では6nmと、著しく小さくなっている。また、リガメントサイズもTi<sub>60</sub>Cu<sub>39</sub>Pd<sub>1</sub>では23nm、Ti<sub>60</sub>Cu<sub>39</sub>Pt<sub>1</sub>では30nmまで減少した。

以上の結果から、非晶質Ti-Cu合金への貴金属の添加はナノポーラス構造の微細化効果を有しており、その効果の程度はPt > Pd > Au > Agであり、Ptが最も有効であること

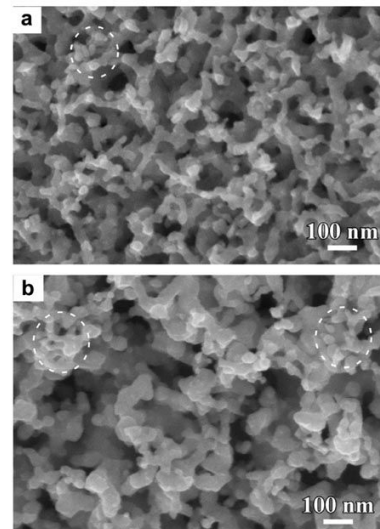


図8 Ti<sub>60</sub>Cu<sub>39</sub>Ag<sub>1</sub>合金を0.03M HF溶液(a)および0.13M HF溶液(b)に12h浸漬した後のSEM像。

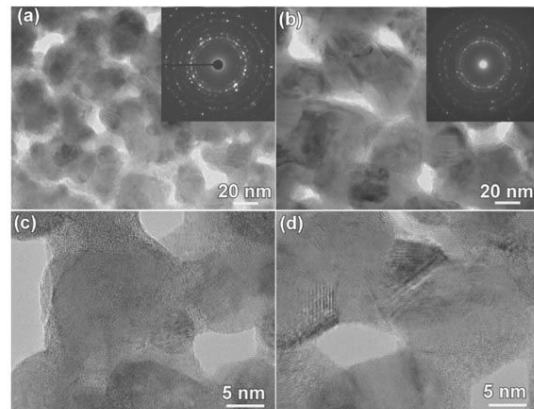


図9 Ti<sub>60</sub>Cu<sub>39</sub>Au<sub>2</sub>合金を0.13M HF溶液に12h浸漬した後の明視野TEM像(a), 制限視野回折像(b,c), 高分解能TEM像(d)およびEDSスペクトル(e)。

が分かった。Cu原子の表面拡散係数の変化を評価した結果、貴金属原子がCu原子の表面拡散を抑制し、それによってリガメントの粗大化が妨げられ、ポア径も小さくなることが推察された。

### (3)非晶質 Ti-Cu 二元合金からのナノポーラスTiの形成

Ti-Cu合金からのCu選択溶解処理は、電気化学的に貴な金属を溶かして、卑な金属を残すという、通常の電気化学的原理に反する操作であるため、その条件について系統的な検討を行った結果、次の2条件を満たすことが重要であることが判明した。

フッ酸を用いて自然酸化皮膜を除去し(活性化処理)、直ちに脱合金処理を行うこと。

脱合金処理液には局部溶解を促進するためのCl<sup>-</sup>イオンと、Cuの選択溶解を促進し、かつ溶出Cu<sup>2+</sup>イオンからのCu金属の再析出を抑制するための酸化剤が必要であること。

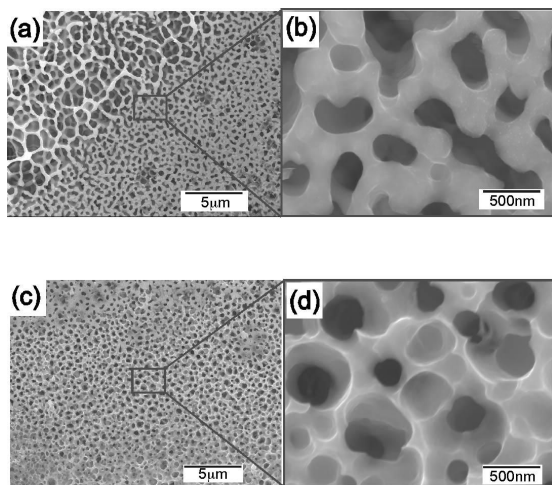


図10 HF 溶液で活性化処理した  $Ti_{60}Cu_{40}$  合金を  $1.6M HCl + 4.5M HNO_3$  溶液中に浸漬した後の表面の SEM 写真。

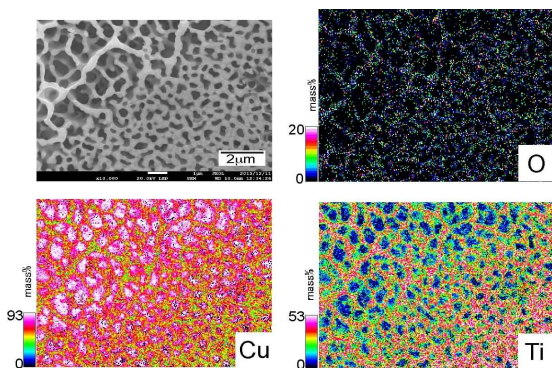


図11  $Ti_{60}Cu_{40}$  合金を  $1.6M HCl + 4.5M HNO_3$  溶液中に浸漬することで生成したナノポーラス体の SEM-EDS 解析結果。

このような条件を満足するよう、まず非晶質  $Ti_{40}Cu_{60}$  合金を  $0.1M HF$  溶液で活性化処理した後、直ちに  $1.6M HCl + 4.5M HNO_3$  溶液中で脱合金化処理を行った。この処理後の試料表面の SEM 写真を図 10 に示す。リガメントとポアから成る典型的なナノポーラス構造の部分 (a) および (b) と円形のポアを有するハニカム構造の部分 (c) および (d) がある。いずれの場合も、ポア径は数十～数百 nm であった。

図 10(a)(b) のナノポーラス構造について EDS 分析を行った結果を図 11 に示す。リガメントは Ti リッチの Ti-Cu 合金であり、その表面には厚い酸化物層が生成していることが分かる。孔食型の溶解によって Cu と一部 Ti が溶出し、残った合金相は Ti 濃縮すると共に、その表面が不働態化してリガメント型のナノポーラス構造もしくはハニカム構造を形成するものと推察される。

## 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 10 件)

Zhenhua Dan, Fengxiang Qin, Akihiro Makino, Yu Sugawara, Izumi Muto, and Nobuyoshi Hara, Fabrication of nanoporous copper by dealloying of amorphous Ti-Cu-Ag alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 査読有, Vol. 586, Supl.1, 2014, S134-S138.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.0087>

Z.H. Dan, F.X. Qin, A. Makino, Y. Sugawara, I. Muto, N. Hara, Dependency of The Formation of Au-stabilized Nanoporous Copper on The Dealloying Temperature, *Microporous & Mesoporous Materials*, 査読有, Vol. 186, No. 1, 2014, 181-186.

doi:10.2320/matertrans.M2013033Zenhua

Zhenhua Dan, Fengxiang Qin, Shin-ichi Yamaura, Yu Sugawara, Izumi Muto, Nobuyoshi Hara, Dealloying Behavior of Amorphous Binary Ti-Cu Alloys in Hydrofluoric Acid Solutions at Various Temperatures, *Journal of Alloys and Compounds*, 査読有, Vol. 581, 2013, 567-572.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.144>

Zhenhua Dan, Fengxiang Qin, Yu Sugawara, Izumi Muto and Nobuyoshi Hara, Dealloying Behaviours of an Equiatomic TiCu Alloy, *Materials Transactions*, 査読有, Vol. 54, No. 7, 2013, 1120-1125.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.144>

Z.H. Dan, F.X. Qin, Y. Sugawara, I. Muto, N. Hara, Nanoporous Copper Dealloyed from A Nanocrystallized TiCu Alloy, *Materials Science Forum*, 査読有, Vol. 750, 2013, 72-75.

doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.750.72

Z.H. Dan, F.X. Qin, Y. Sugawara, I. Muto, N. Hara, Effects of the initial microstructure of Ti-Cu alloys on final nanoporous copper via dealloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 査読有, Vol. 557, No. 1, 2013, 166-171.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.010>

Z.H. Dan, F.X. Qin, Y. Sugawara, I. Muto, A. Makino, N. Hara, Nickel-stabilized nanoporous copper fabricated from ternary TiCuNi amorphous alloys, *Materials Letters*, 査読有, Vol. 94, 2013, 128-131.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.12.028>

Z.H. Dan, F.X. Qin, Y. Sugawara, I. Muto, N. Hara, Elaboration of nanoporous

Copper by modifying surface diffusivity by the minor addition of gold, Microporous and Mesoporous Materials, 査読有, Vol. 165, 2013, 257-264.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.08.026>

Dan, Fengxiang Qin, Yu Sugawara, Izumi Muto, Nobuyoshi Hara, Fabrication of ultrafine nanoporous copper by the minor addition of gold, Material Transactions, 査読有, Vol. 50, No. 10, 2012, 1765-1769.

doi:10.2320/matertrans.MAW201204

Z.H. Dan, F.X. Qin, Y. Sugawara, I. Muto, N. Hara, Fabrication of nanoporous copper by dealloying amorphous binary Ti-Cu alloys in hydrofluoric acid solutions, Intermetallics, 査読有, Vol. 49, 2012, 14-20.

doi:10.1016/j.intermet.2012.04.016

〔学会発表〕(計 5 件)

Z.H. Dan: "Au-stabilized Ultrafine Nanoporous Copper", Material Science Week 2012, 2012年11月25日～12月01日, 仙台

Z.H. Dan: "Facile Fabrication of Nano-structured Copper from Ternary Amorphous Alloys", 16th Asian Pacific Corrosion Control Conference, 2012年10月21日～10月24日, Kaohsiung

Z.H. Dan: "Evolution of Nanoporosity on Amorphous Ti-Cu Alloys", International Union of Materials Research Societies - International Conference in Asia 2012, 2012年8月26日～8月31日, Busan

Z.H. Dan: "Nanoporous Copper Dealloyed from Nanocrystallized TiCu Alloys", The 8th International Forum on Advanced Materials Science and Technology, 2012年8月1日～8月4日, 福岡

Z.H. Dan: "Fabrication of nanoporous copper by dealloying of amorphous Ti-Cu-Ag alloys", 19th International Symposium on Metastable Amorphous and Nanostructured Materials, 2012年6月19日～6月22日, Moscow

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

原 信義 (HARA, Nobuyoshi)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 40111257

(2)研究分担者

武藤 泉 (MUTO, Izumi)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 20400278

菅原 優 (SUGAWARA, Yu)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 40599057