

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360305

研究課題名(和文) その場観察と計算科学を駆使したナノポーラス金属の孔径制御ダイナミクス解明

研究課題名(英文) Pore-size control dynamics of nanoporous metals based on in-situ observations and atomic simulation

研究代表者

馬淵 守 (Mamoru, MABUCHI)

京都大学・エネルギー科学研究科・教授

研究者番号：00358061

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円、(間接経費) 4,380,000円

研究成果の概要(和文)：ナノポーラス金の孔径粗大化の高温その場透過電子顕微鏡観察を行った結果、同一試料中でも孔径が粗大化する部分と最初の孔径を保ったままの部分が存在した。スパッタリングで作製されるような均一性の高いナノポーラス金試料内でも不均一性が見られることから、加熱時間に対する孔径の変化を定式化するのは容易でないことが見出された。

別途、孔径(表面積)を反映する指標として有機色素の分解に対するナノポーラス金の触媒特性を測定した結果、反応速度定数と表面積が必ずしも比例しなかった。第一原理計算により、ナノポーラス金特有の原子欠陥等が分解性能に影響していることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：In-situ transmission electron microscopic observations of nanoporous Au at high temperatures were conducted. Nonuniform coarsening occurred even in an identical sample which had been fabricated by sputtering of Au-Ag and subsequent dealloying. Therefore it is suggested that the estimation of coarsening behavior is difficult because of this nonuniformity.

As a probe for surface area of nanoporous metals, catalytic properties of nanoporous Au for decoloration of organic dyes were examined. The reaction kinetic constant for decomposition of methyl orange was not proportional to the surface area estimated by cyclic voltammetry. Therefore the atomic defects on ligament surface of nanoporous Au serve as specific points for the catalytic reaction. The role of surface atomic defects is also supported by the electronic structure by atomic defects on the Au (111) surface simulated by first-principles calculations.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：構造・機能材料

キーワード：金 ナノポーラス 脱合金化 高温その場観察 触媒

1. 研究開始当初の背景

各種触媒・電極材料の命となるパラメータはその表面積である。これは言うまでもなく固体触媒・電極の表面上で目的の反応が起こるからであり、これまでも自動車用三元触媒に代表されるようなナノ粒子触媒・電極が開発されている。これらナノ粒子触媒は、メソポーラスシリカなどの多孔質セラミックス担体に担持されて用いられる (Rioux et al., J. Phys. Chem. B **109** (2005) 2192)。

一方、これまでにナノポーラス金属 (ナノメートルオーダの超微細孔径を有する多孔質金属) の創製技術が種々開発されており、研究代表者らも取り組んできた (J. Alloy. Compd. **494** (2010) 309; J. Alloy. Compd. **485** (2009) 583; J. Alloy. Compd. **479** (2009) 326)。ナノポーラス金属は 5 nm の超微細孔オープンセル (開気孔) 構造と 60% 以上の高気孔率を有する。特に孔径は他の多孔質担体と比べてそんなに小さく微細であり表面積も充分に大きいため、触媒・電極材料として有望である。しかし金属のナノポーラス構造は高温で不安定化し、孔径が増大する。この粗大化は表面積を減少させ、実用化の弊害となる。

高温 (熱処理) におけるナノポーラス金属の孔径拡大機構は、表面積を小さくしようとする効果で説明されるにとどまっている。ナノポーラス金属は複雑な網状構造を有するため原子オーダの表面欠陥やひずみを有し、それらが原子の再配列や孔径拡大の起点となっていると考えられるが、詳細は不明である。

2. 研究の目的

透過電子顕微鏡 (TEM) を用いてナノポーラス金属の孔径粗大化過程の高温その場観察を行うとともに、計算科学 (第一原理計算) を相補的に組み合わせ、孔径粗大化や触媒特性制御の原理原則に迫ることを本研究の目的とした。

3. 研究の方法

3.1 高温その場観察

高温その場 TEM 観察のためには電子線を透過するのに十分な薄さ (~100 nm) で、かつ組織の均一なナノポーラス金属薄膜を作製する必要がある。このため、まず塩化ナトリウム (001) へき開面を基板とし、金銀合金をスパッタリング製膜した。この試料を蒸留水に浸漬することで基板の塩化ナトリウムを水溶させ、金銀合金薄膜を水面に浮かせた。このあと液を蒸留水に、次いで 70 質量% 硝酸に置換した。硝酸には合金薄膜から銀が溶解する一方、溶けずに残った金がナノポーラス構造を形成する (脱合金化)。所与時間のうち蒸留水に置換して洗浄し、薄膜を TEM 用金属メッシュですくい取り、TEM 試料とした。高温その場観察は専用の試料加熱ホルダを用い、773 K までの温度で行った。

3.2 第一原理計算

金 (111) 表面を対象として、格子定数を変化させたモデル、表面原子を削除して原子欠陥を導入したモデル等を作成し、緩和計算により構造安定化を行った。別途、状態密度等を計算した。

3.3 触媒特性評価

ナノポーラス金属の触媒としての性能はナノポーラス金属の表面積 (孔径) の指標になり得ると考え、触媒特性の評価を行った。金銀合金圧延板の脱合金化により作製した種々の孔径を有するナノポーラス金を所与の濃度のメチルオレンジ水溶液に室温かつ暗室条件で浸漬し、所与時間後のメチルオレンジ濃度を分光光度計により計測した。比較のため、ポーラス構造を有しない金および金銀合金板試料についても同じ条件で浸漬した。

ナノポーラス金の表面積を別途サイクリックボルタンメトリ (CV) により評価した。また、浸漬後の溶液を高速液体クロマトグラフィに供し、メチルオレンジ分解後の生成物の構造を調査した。

4. 研究成果

4.1 高温その場 TEM 観察

塩化ナトリウムを基板としたスパッタリングにより金銀合金薄膜を形成し、その後硝酸で脱合金化した試料の TEM 写真を図 1 に記す。孔径約 40 nm のナノポーラス構造が形成されていることがわかる。スパッタリングを利用し、TEM 観察に供するのに十分な薄さを有するナノポーラス金薄膜を作製できることがわかった。

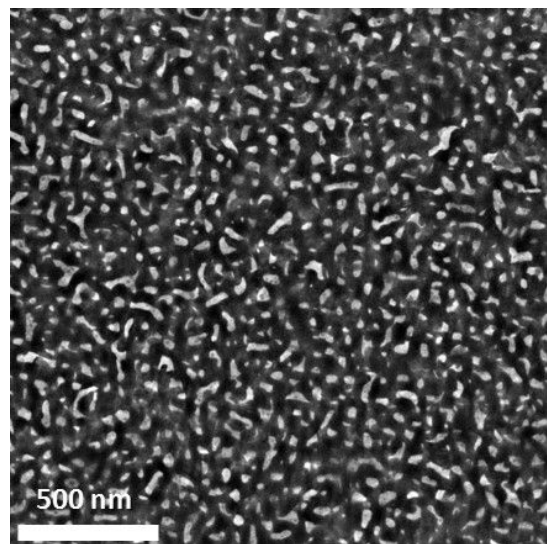


図 1 ナノポーラス Au の TEM 明視野像

ついで、このナノポーラス金を高温その場 TEM 観察した結果の例を図 2 に示す。図 2 に示したように、同一試料であっても観察場所によりポーラス構造の形状や孔径が著しく異なっていることがわかった。図 2 (a) の

ように均一に粗大化している部分もあれば、図 2 (b) のように粗大化していない部分、また図 2 (c) のように周囲のリガメントをポーラス構造ごとと吸収して粒状になっている部分も観察された。

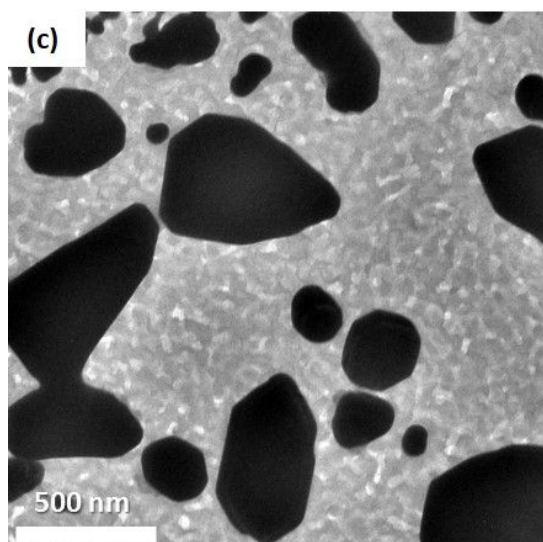
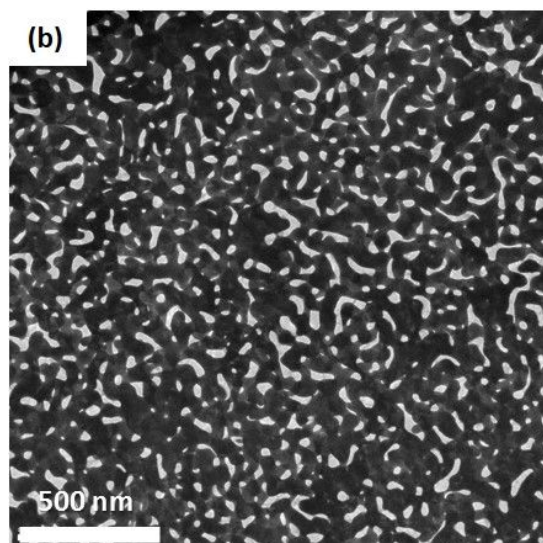
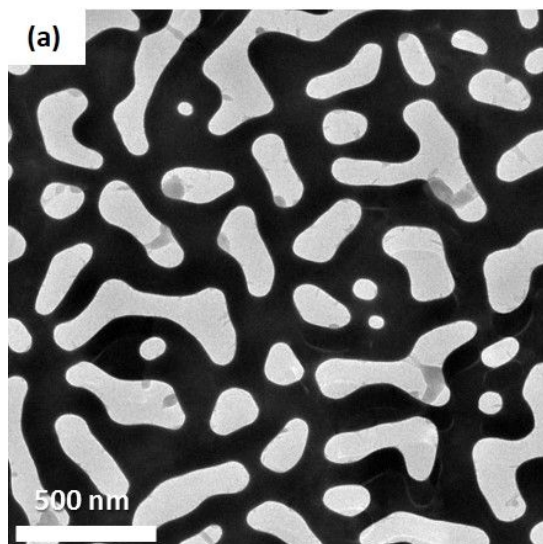


図 2 ナノポーラス金の高温 TEM 観察結果

スパッタリングでは均一な組織の金銀合金が形成されると考えられ、また熱伝導のよい金属メッシュでナノポーラス金薄膜を直接つくっている（試料とメッシュの間に保持用の有機膜等はない）ことから、観察視野内の温度分布が大きいとは考えにくい。このような状況であっても同一試料内で気孔形状の著しい違いがあるということを示した。

なお、当初は孔径・リガメント径の経時変化を追跡し、結晶粒成長の累乗則に倣って加熱時間 t に対する孔径・リガメント径の依存性を示す指数 n を求めることを予定していたが、TEM 観察の視野範囲内でも組織の変化に著しい不均一が見られるため、指数 n を今回のその場観察結果から求めるのは合理的でないと判断した。

4.2 触媒特性評価

図 3 (a) にナノポーラス金およびポーラス構造を有しない金および金銀合金板を浸漬したのちのメチルオレンジ濃度の経時変化を示す。ポーラス構造を有しない試料を浸漬してもメチルオレンジの濃度は有意に変化しなかったが、ナノポーラス金を浸漬した場合にはメチルオレンジの濃度が減少し、図 3 (b) に示すように水溶液はほぼ無色透明にまで脱色された。

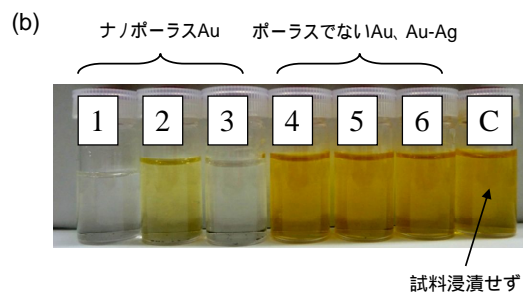
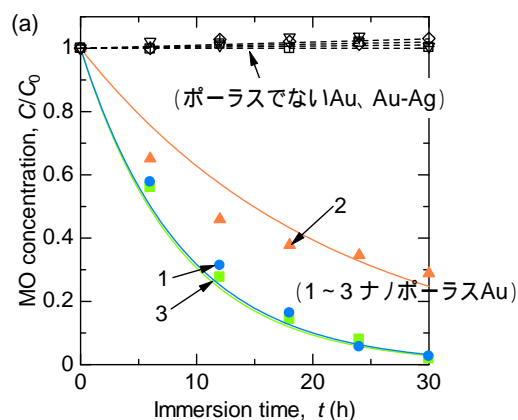


図 3 (a) メチルオレンジ濃度と試料浸漬時間の関係 (b) 試料浸漬後の溶液の写真

ナノポーラス金を長時間浸漬した水溶液の紫外可視分光分光スペクトルを図 4 (a) に、高速液体クロマトグラフィの結果を図 4 (b) に示す。これらの結果は、ナノポーラス金が

メチルオレンジの分子構造中のアゾ結合（窒素原子間の二重結合）を分断していることを示唆する。

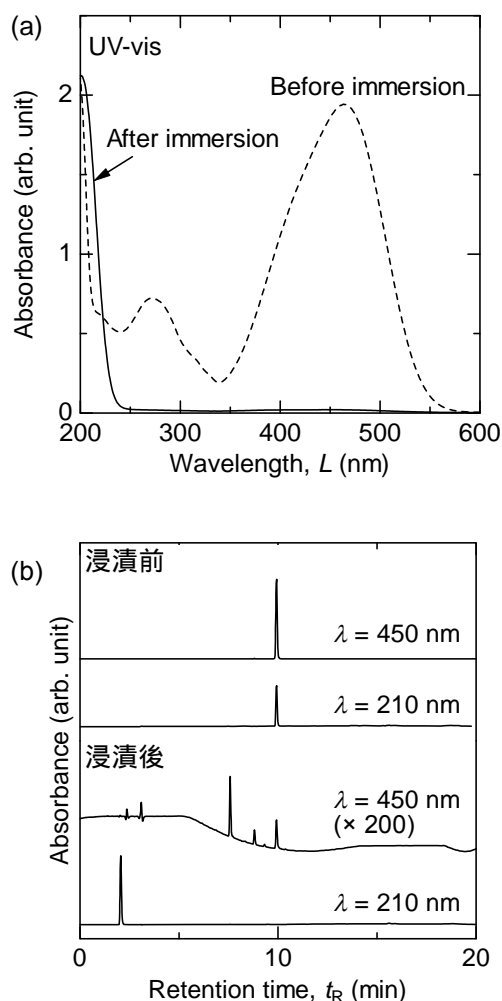


図4 ナノポーラス Au 浸漬前後のメチルオレンジ水溶液の (a) 紫外可視分光スペクトル (b) 高速液体クロマトグラフィ結果

脱色が暗室条件化で起こったことから、二酸化チタンなどで知られる光触媒作用で脱色されたのではないことがわかる。また図4の結果からは、多孔質構造の表面に単にメチルオレンジが吸着して脱色したのではなく、メチルオレンジの分子構造に変化を与えていることを示している。これらのことは、ナノポーラス金がメチルオレンジの分解に対し触媒として機能したことを示す。

CV 測定から表面積増加率 (Roughness factor, RF) と反応速度定数の関係をまとめると、反応速度定数が必ずしも表面積に比例していなかった。つまり、ナノポーラス金の表面積が単に大きいからだけでなく、リガメント表面の局所的な格子ひずみや原子欠陥などの特異点がナノポーラス金の触媒特性に影響を与えていることが推測される。

4.3 第一原理計算

上記のようにナノポーラス金ではリガメ

ント表面の原子オーダの欠陥が原因で触媒特性が発現する可能性がある。これを受けて金 (111) 表面に原子欠陥を入れた原子モデルを第一原理計算に供した結果、原子欠陥の導入によりフェルミ準位近傍の電子状態 (DoS) が大きく変化していることが推測された。この変化がメチルオレンジの安定性 (分解性) に影響していると推測された。

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3件)

- (1) M. Hakamada, M. Yuasa, T. Yoshida, F. Hirashima, M. Mabuchi, Visible-light photocatalysis of ZnO deposited on nanoporous Au, *Applied Physics A*, 査読有, 114 (4), 1061–1066, 2014
DOI: 10.1007/s00339-014-8299-1
- (2) M. Hakamada, M. Mabuchi, Fabrication, microstructure and properties of nanoporous Pd, Ni and their alloys by dealloying, *Critical Reviews in Solid State and Materials Science*, 査読有, **38** (4), 262–285, 2013
DOI: 10.1080/10408436.2012.674985
- (3) M. Hakamada, F. Hirashima, M. Mabuchi, Catalytic decoloration of methyl orange solution by nanoporous metals, *Catalysis Science and Technology*, 査読有, **2**, 1814–1817, 2012.
DOI: 10.1039/c2cy20218b

[学会発表] (計8件)

- (1) M. Hakamada, J. Motomura, T. Yamamoto, F. Hirashima, M. Takahashi, M. Mabuchi, Electrochemical synthesis, properties and application of nanoporous metals, *International Symposium on Materials Science and Innovation for Sustainable Society Eco-Materials and Eco-Innovation for Global Sustainability (ECO-MATES 2011)*, Osaka, 2011/11/29.
- (2) M. Hakamada, M. Mabuchi, Properties and application of porous metals with micrometer-sized and nanometer-sized fine pores, *International Union of Materials Research Societies—Busan International Conference in Asia 2012 (IUMRS-ICA 2012)*, Busan, 2012/08/27.

[図書] (計1件)

- (1) 袴田昌高・馬淵守、シーエムシー出版、マクロおよびナノポーラス金属の開発最前線 (第4章2節 脱合金化によるナノポーラス金属の創製)、225–232, 2011/07/25

6. 研究組織

- (1) 研究代表者

馬淵 守 (MABUCHI, Mamoru)

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・
教授

研究者番号：00358061

(2)研究分担者

中野 裕美 (NAKANO, Hiromi)

豊橋技術科学大学・研究基盤センター・教
授

研究者番号：00319500

(3)連携研究者

袴田 昌高 (HAKAMADA, Masataka)

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・
准教授

研究者番号：30462849