

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760567

研究課題名(和文) 微量貴金属含有チタン銅アモルファス合金を用いる超微細ナノポーラス銅の開発

研究課題名(英文) FABRICATION OF ULTRAFINE NANOPOROUS COPPER STABILIZED BY NOBLE METALS WITH LOW SURFACE DIFFUSIVITY

研究代表者

淡 振華 (DAN, Zhenhua)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：60624129

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)：表面拡散係数低いAu族とPt族元素を1at%と2at%アモルファスTi-Cu前駆体合金に添加より脱合金処理過程中表面拡散速度3桁以上遅くなりCuの原子の拡散を抑制し、より小さい範囲でCuの自由拡散を押さえ、ナノポーラス銅のポアサイズは大幅に減少した。超微細ナノポーラス銅はAuあるいはPt層をメッキした触媒電極として使用できる。現在開発した超微細ナノポーラス銅触媒材料が従来の白金粒子触媒の代替品になることができる。

研究成果の概要(英文)：Ultrafine nanoporous copper (NPC) was fabricated from Ti-Cu-M (M:Ag, Au, Ni, Pd, Pt) amorphous precursor alloys by dealloying in HF solutions. NPCs stabilized by M had a pore size less than 10 nm, which is similar with that of NP Au, NP Pt. In comparison to NPCs fabricated from M-free Ti-Cu amorphous precursors, the pore size decreased about 1-2 orders. The introduction of M adatoms resulted in the suppression of the fast long-distance free diffusion of Cu adatoms during dealloying. The drastic decrease in the surface diffusivity caused by the slow diffusion of M adatoms indicated that the diffusion at the interface of alloy/solution controlled the formation of NPCs. The application of the present ultrafine NPCs has a potential to replace the conventional Pt nanoparticle catalysts, which can save the cost and on the other hand, the decrease of the consuming of rare Pt resources will help our society.

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：構造・機能材料

キーワード：ナノポーラス

1. 研究開始当初の背景

(1) 従来の触媒材料は主に白金、金、パラジウムなどのコスト高い金属ナノ粒子を使っている。近年来多孔質金属は新しい材料としてよく触媒、燃料電池電極などのとして運用が活発している。

(2) 結晶合金から脱合金化処理によって多孔質銅の作製の研究例が多数ある。従って、金属間化合物が存在するため結晶質の下地金属の微観構造が不均一であり、脱合金化処理途中で均一性低い多孔質形成する報告が多い。

(3) 孔径が数十ナノメートルから数百ナノメートル持つ多孔質銅の作製例は多数報告された。多孔質材料の力学性能、触媒性能、使用寿命などが孔径に依存することが分かっていた。大きい比表面積をもつ多孔質金属が従来の白金などの触媒の替代品として使える。白金触媒材料と相当程度の比表面積をもつ孔径 10nm 以下のナノポーラス銅を開発が必要である。Pt メッキ超微細ナノポーラス銅は Pt、Au などの貴金属の使用量は大幅に減らすことを期待されている。

2. 研究の目的

(1) 前駆体合金の最初の微細構造とナノポーラス材の最終構造の依存関係の調査は目的とした。アモルファス Ti-Cu 合金をこの研究の材料として試作と評価を行った。

(2) 表面拡散係数低い Au 族と Pt 族をアモルファス Ti-Cu を添加し、微細構造均一な非結晶質前駆体合金から得たナノポーラス構造は結晶質前駆体から作成したものとの比較と評価。孔径 10nm 以下の超微細ナノポーラス銅できるプロセスを提案することが目的とした。

(3) 超微細ナノポーラス銅を用いて H_2PtCl_6 あるいは $HAuCl_4$ 含有溶液中に Au あるいは Pt 層をメッキし触媒電極を作製した。 H_2SO_4 、KOH とメタノール、エタノールの溶液中に触媒特性を調査することが目的とした。

3. 研究の方法

(1) 高純度金属原料より $Ti_{100-x}Cu_x$ ($x=40, 50, 60, 70$ at%) リボン試料を高周波溶解し、メルトスパン法でアモルファス前駆体合金を作製した。微量貴金属 (G-I:Ag, Au; G-II:Ni, Pd, Pt) がアモルファス Ti-Cu 合金に添加し、 $Ti_{60}Cu_{40-x}M_x$ ($M: 0, 1, 2$ at%) のリボン試料を作製した。

(2) 脱合金化処理は試験片を 0.03 - 0.65M

フッ酸中に浸漬し、各処理時間、処理溶液に置いた試験片を取り出して、脱合金化処理前後の比較は走査型電子顕微鏡と透過電子顕微鏡での観察を行った。 $Ti_{60}Cu_{40-x}M_x$ ($M: 1, 2$ at%) の脱合金化処理は以上と同じ方法で行った。貴金属未添加の試験片と比べて孔径と韧带の特征サイズなどの変化、残留金属相の組成、結晶状態、形態などを確認の上に微細化メカニズムとフッ酸中での脱合金モードを構築する。

(3) 孔径 10 ナノメートル以下の超微細多孔質を作製する。貴金属未添加の Ti-Cu 合金から脱合金処理した試験片ではさらに H_2PtCl_6 あるいは $HAuCl_4$ 含有溶液中に Au あるいは Pt 層をメッキし、その後 0.5M KOH と 0.5M KOH+1M CH_3OH 溶液中での CV (Cyclic Voltammetry) 曲線を測る。貴金属添加 Ti-Cu-NM 合金脱合金化処理後直接同じ溶液中 CV 直線を得る。その上に CV 測定から得た各パラメーターを抽出して、貴金属添加有無の触媒性能変化をまとめる。触媒性能が孔径サイズへの依存性を明らかにする。

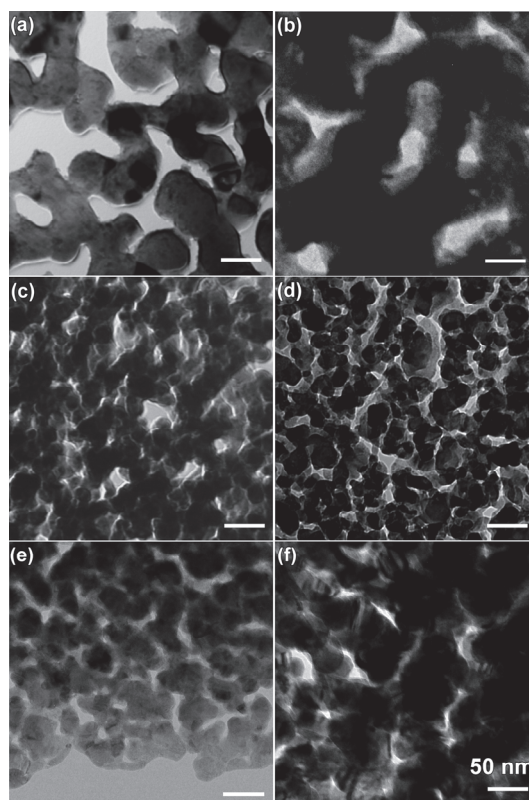


Fig. 1 Bright field TEM micrographs of $Ti_{60}Cu_{40}$ (a), $Ti_{60}Cu_{39}Ag_1$ (b), $Ti_{60}Cu_{39}Au_1$ (c), $Ti_{60}Cu_{39}Ni_1$ (d), $Ti_{60}Cu_{39}Pd_1$ (e) and $Ti_{60}Cu_{39}Pt_1$ (f) alloys after dealloying in 0.03 M HF solution for 43.2 ks.

4. 研究成果

(1) Ti-Cu 合金の前駆体の微細構造の影響の調査を行った。熱処理より Ti_2Cu_3 、 Ti_2Cu 、 $TiCu$ の金属間化合物が形成し、金属間化合物は脱合金処理過程に脱合金の順位をかわり、最終ナノポーラス構造が最初の前駆体の微細構造を決めることが分かった。微細構造均一な非結晶質前駆体合金から得たナノポーラス構造は結晶質前駆体から作成したものより構造（偏析、孔径など）が高い均一性をもった。

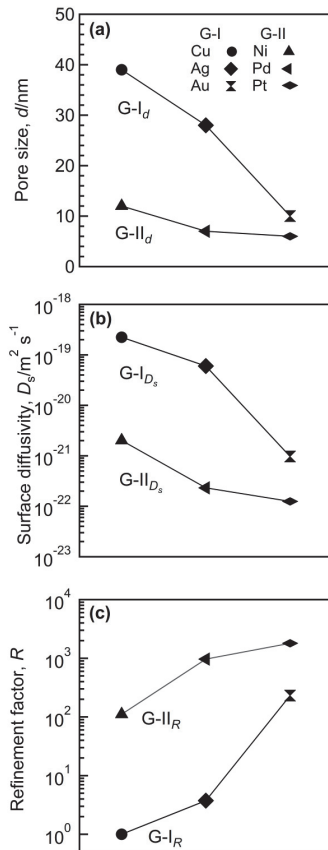


Fig. 2 The mean pore size (a), Surface diffusivity (b) and Refining factor (c) and of dealloyed $Ti_{60}Cu_{39}Ni_1$, $Ti_{60}Cu_{39}Ag_1$, $Ti_{60}Cu_{39}Au_1$, $Ti_{60}Cu_{39}Pd_1$ and $Ti_{60}Cu_{39}Pt_1$ ribbons.

(2) 図1と2に示すのはAg、Au（金族元素）とNi、Pd、Pt（白金族元素）の添加効果は各元素の表面拡散係数を依存していることが分かった。白金族元素は金族元素の真空中の拡散係数より一桁か二桁小さいのでTi-Cu前駆体合金中に1at%と2at%の第三元素を添加する場合には表面拡散速度3桁以上遅いPdとPtがCuの原子の拡散を抑制し、より小さい範囲でCuの自由拡散を押さえ、ナノポーアのサイズは同等条件下の未添加第三元素のTi-Cu前駆体から作成したナノ

ポーラス銅より一桁か二桁大幅に減少した。作成した超微細ナノポーラス銅のメタノールの酸化反応の触媒特性も従来のナノポーラス銅を比べるとよくなった。今の研究成果において貴重な白金、金等の使用量を減らすことはできるとおもう。

(3) Ptメッキした超微細ナノポーラス銅のうえにおけるエタノールの酸化反応を約8倍促進したことが分かった。

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14件）

- ① Zhenhua Dan, Fengxiang Qin, Yu Sugawara, Izumi Muto and Nobuyoshi Hara, “Uniform evolution of nanoporosity on amorphous Ti-Cu alloys”, *J. Nanosci. Nanotech.* 14 (2014) 7879-7883. DOI: 10.1166/jnn.2014.9444.
- ② Zhenhua Dan, Fengxiang Qin and Nobuyoshi Hara, “Polyvinylpyrrolidone macromolecules function as a diffusion barrier during dealloying”, *Mater. Chem. Phys.*, 146 (2014) 277-282. DOI:10.1016/j.matchemphys.2014.03.022
- ③ Zhenhua Dan, Fengxiang Qin and Nobuyoshi Hara, “Refinement of Nanoporous Copper: A Summary of Micro-alloying of Au-Group and Pt-Group Elements”, *Mater. Trans.*, 55 (2014) 796-800. DOI:10.2320/matertrans.M2013445
- ④ 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”, *J. Alloy Compd.*, 586 (2014) S134-138. DOI:10.1016/j.jallcom.2013.01.087
- ⑤ Zhenhua Dan, Fengxiang Qin, Yu Sugawara, Izumi Muto and Nobuyoshi Hara., “Dependency of the formation of Au-stabilized nanoporous copper on the dealloying temperature”, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 186 (2014) 181-186. DOI:10.1016/j.micromeso.2013.12.003
- ⑥ Zhenhua Dan, Fengxiang Qin, Shin-ichi Yamaura, Guoqiang Xie,

- Akihiro Makino and Nobuyoshi Hara, "Refinement of nanoporous copper by dealloying MgCuY amorphous alloys in sulfuric acids containing polyvinylpyrrolidone", *J. Electrochem. Soc.*, 161 (2014), C120-125.
DOI:10.1149/2.076403jes
- ⑦ Zhenhua Dan, Fengxiang Qin, Takeshi Wada, Shin-ichi Yamaura, Guoqiang Xie, Yu Sugawara, Izumi Muto, Akihiro Makino and Nobuyoshi Hara, "Nanoporous palladium fabricated from an amorphous Pd_{42.5}Cu₃₀Ni_{7.5}P₂₀ precursor and its ethanol electro-oxidation performance", *Electrochim. Acta*, 108 (2013) 512-519.
DOI:10.1016/j.electacta.2013.07.047
- ⑧ Zhenhua Dan, Fengxiang Qin, Yu Sugawara, Izumi Muto and Nobuyoshi Hara, "Elaboration of nanoporous Copper by modifying surface diffusivity by the minor addition of gold", *Micropor. Mesopor. Mat.*, 165 (2013) 257-264.
DOI:10.1016/j.micromeso.2012.08.026
- ⑨ Zhenhua Dan, Fengxiang Qin, Yu Sugawara, Izumi Muto and Nobuyoshi Hara, "Effects of the initial microstructure of Ti-Cu alloys on final nanoporous copper via dealloying", *J. Alloy Compd.*, 557 (2013) 166-171.
DOI:10.1016/j.jallcom.2013.01.010
- ⑩ Zhenhua Dan, Fengxiang Qin, Yu Sugawara, Izumi Muto, Akihiro Makino and Nobuyoshi Hara, "Nickel-stabilized nanoporous copper fabricated from ternary TiCuNi amorphous alloys", *Mater. Lett.*, 94 (2013) 128-131.
DOI:10.1016/j.matlet.2012.12.028
- ⑪ Zhenhua Dan, Fengxiang Qin, Shin-ichi Yamaura, Yu Sugawara, Izumi Muto and Nobuyoshi Hara, "Dealloying behavior of amorphous binary Ti-Cu alloys in hydrofluoric acid solutions at various temperatures", *J. Alloy Compd.*, 581 (2013) 567-572.
DOI:10.1016/j.jallcom.2013.07.144
- ⑫ Zhenhua Dan, Fengxiang Qin, Yu Sugawara, Izumi Muto and Nobuyoshi Hara, "Dealloying behaviours of an equiatomic TiCu alloy", *Mater. Trans.*, 54 (2013) 1120-1125.
DOI:10.2320/matertrans.M2013033
- ⑬ Zhenhua Dan, Fengxiang Qin, Yu Sugawara, Izumi Muto and Nobuyoshi Hara, "Nanoporous copper dealloyed from a nanocrystallized TiCu alloy", *Mater. Sci. Forum*, 750 (2013) 72-75.
DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.750.72
- ⑭ Zhenhua Dan, Fengxiang Qin, Yu Sugawara, Izumi Muto and Nobuyoshi Hara, "Fabrication of ultrafine nanoporous copper by the minor addition of gold", *Mater. Trans.*, 53 (2012) 1765-1769.
DOI:10.2320/matertrans.MAW201204

[学会発表] (計 6 件)

1. Z.H. Dan, F.X. Qin, N. Hara, The refinement of the nanoporous copper by adding third elements, THERMEC2013, Dec. 1-6, 2013, Las Vegas, United State.
2. Z.H. Dan, F.X. Qin, G.Q. Xie, S. Yamaura, A. Makino, N. Hara, Refinement of Nanoporous Copper By Dealloying MgCuY Amorphous Alloys in Organic and Sulfuric Acids, 224th ECS meeting, October 27-Nov. 1, 2013, San Franciscan, United State.
3. Z.H. Dan, F.X. Qin, Y. Sugawara, I. Muto and N. Hara: Facile Fabrication of Nano-Structured Copper from Ternary Amorphous Alloys, 16th Asian Pacific Corrosion Control Conference (APCCC), Oct. 21 – 24, 2012 / Kaohsiung, Taiwan.
4. Z.H. Dan, F.X. Qin, Y. Sugawara, I. Muto and N. Hara: Evolution of Nanoporosity on Amorphous Ti-Cu Alloys, International Union of Materials Research Societies -International Conference in Asia 2012 IUMRS-ICA 2012, August 26 – 31, 2012 / BEXCO, Busan, Korea.
5. Z.H. Dan, F.X. Qin, Y. Sugawara, I. Muto and N. Hara: Nanoporous Copper Dealloyed from Nanocrystallized TiCu Alloys, The 8th International Forum on Advanced Materials Science and

Technology(IFAMST-8), August1-4, 2012,Fukuoka, Japan

6. Z.H. Dan, F.X. Qin, A. Makino, Y. Sugawara, I. Muto and N. Hara: “Fabrication of nanoporous copper by dealloying of amorphous Ti-Cu-Ag alloys”, 19th International Symposium on Metastable Amorphous and Nanostructured Materials-ISMAM2012, June 18-22, 2012, Moscow, Russia.

研究者番号 :

(3)連携研究者 ()

研究者番号 :

[図書] (計 1 件)

- ① Zhenhua Dan, Izumi Muto and Nobuyoshi Hara, *Developments in Corrosion Protection*, ISBN978-953-51-1223-5, INTECH, Chapter 5, pp. 81-101.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称:酸性脱合金溶液に PVP 添加よりナノポラス構造の微細化処理プロセス

発明者:淡振華、秦風香、山浦真一、原信義

権利者:東北大学

種類:特許

番号:特願 2014-017601

出願年月日:2014/1/31

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 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

淡 振華 (DAN, Zhenhua)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号: 60624129

(2)研究分担者

()