

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25886002

研究課題名(和文)脱合金化によって形成される金ナノ粒子の多孔質構造の形成メカニズム

研究課題名(英文)Formation of nanoporous structure on gold nanoparticle by dealloying

研究代表者

伊藤 良一(Ito, Yoshikazu)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号：90700170

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：合金金属の腐食は合金金属の耐用年数や様々な環境下における合金性能を決める上で非常に重要な研究対象である。腐食の現象は数百年前から知られている現象にも関わらず、腐食の過程を原子レベルで完全に理解されていない。本研究は金銀合金の腐食が起こる過程を電子顕微鏡を用いて原子レベル観察し、それらの結果から腐食過程の物理的メカニズムの解明を目指した。合金は、13 nm以上の十分大きい領域でバルク合金と同様に溶け易い金属が選択的に溶出(選択的腐食)することがわかった。一方で、合金が原子レベルで小さい領域(10 nm以下)では、幾何学ポテンシャルエネルギーが大きくなるため、構造を保てず崩壊することがわかった。

研究成果の概要(英文)：Corrosion of alloy metal is a very important research target to determine their durable life and performance under various kinds of environment. The corrosion is very familiar to human being but the process of corrosion has not been understood in atomic dynamics very well. In this study, the corrosion process of gold-silver alloy metal was observed by transmission electron microscope and the mechanism of the corrosion process was partly understood. The larger alloy metal (over 13 nm) demonstrates same process with bulk alloy metals and the metal which is easy to dissolve was selectively dissolved. Conversely, the smaller alloy metal (0-10 nm) demonstrates no selective dissolution and both components were dissolved simultaneously. In this critical diameter of 10-13 nm, it is found that the balance of geometric potential of the alloy metal size and chemical potential difference between gold and silver control the dissolution mechanism.

研究分野：ナノマテリアル

キーワード：脱合金 ナノ多孔質 金銀合金 ナノ粒子 電子顕微鏡 幾何学ポテンシャル 化学ポテンシャル

1. 研究開始当初の背景

合金金属の腐食は合金金属の耐用年数や様々な環境下における合金性能を決める上で非常に重要な研究対象である。腐食の現象自体は数百年前から知られている現象にもかかわらず、腐食の過程を原子レベルで詳細に観察しそのメカニズムを完全に理解した研究は未だにない。代表的な腐食に標準電極電位の差を用いた選択的脱合金化がある。腐食、つまり、脱合金後、溶出した金属種があった場所は空孔となり、溶け残った金属種が構造を再構築し多孔質構造を形成する。この腐食による多孔質化は 1920 年代に経験的に発見され、2000 年代入り様々な合金を用いて多孔質構造を極限まで微小にしたナノ多孔質構造が作成され、その高い比表面積、良電気伝導特性と触媒活性が注目されている。現在、金銀合金薄膜に対して硝酸を使い易い銀を選択的に溶出させて薄膜状のナノ多孔質構造を持つナノ多孔質金の作成が盛んに行われている。この多孔質構造は金から成る 10~50 nm のひも状構造と空孔の両者を併せ持っていることが明らかにされ、その構造の詳細が調べられた。(T. Fujita et al, Nature Mater. 11, 775 (2012).) また、ナノ多孔質構造を持つ金はその高い化学活性によりリチウム空気バッテリーなどの電極材料として国内外で広く注目を集め始めている。(Z. Peng et al, Science 337, 563-566 (2012).) 一方で、20-50 nm の多孔質構造を持たせた金ナノ粒子が作成され、薄膜状の金のナノ多孔質構造よりも優れた触媒活性や光学特性を示したと報告されている。(J. Zhang et al, Chem. Soc. Rev. 41, 7016-7031 (2012).) これらの報告例のように多孔質構造を持つ薄膜状金や金粒子は通常の金より高い特性を発揮できる可能性を秘めた有望な材料である。特に、金はそのサイズが数 nm 程度にまで減少したとき触媒として高い機能するようになる。商業的工業的に見ても高比表面積を維持しながら貴金属の重量を減らすために 10 nm 以下のナノ多孔質構造を持たせることは非常に重要になってくる。しかしながら、簡便かつ大量に 10 nm 以下の多孔質構造を金薄膜、および、金ナノ粒子に持たせることは未だに出来ておらず、なぜ多孔質構造が出来ないのか多くの議論がなされている最中である。

合金成分の片方を脱合金化して作成されるナノ多孔質構造の形成過程は図1に示すように 2 つの過程の競合であると考えられる。一つ目は標準電極電位の差によって引き起こされる選択的な溶出過程である。例えば金と銀の合金である場合、金に比べ銀のほうが標準還元電位が低いために銀の選択的溶出が起こる。この過程は合金のサイズに寄らないのが特徴である。二つ目は金属種類によらず金属のサイズのみによる幾何学的構造ポテンシャルエネルギーによる溶出過程である。対象金属自身が持つポテンシャルエネルギー

一は半径の逆数に比例しているため、対象金属のサイズが小さくなればなるほど自身が持つ幾何学ポテンシャルエネルギーが増大する。その結果、ポテンシャルエネルギー的に不安定になり、構成金属が溶出する。この溶出過程は金属種類に寄らず、合金サイズのみによるのが特徴である。したがって、多孔質構造を持つ金属のサイズがナノサイズまで減少すると、あるサイズで標準電極電位の差による溶出と構造が持つ幾何学ポテンシャルエネルギーが高すぎるために引き起こされる不安定さによる溶出が拮抗すると期待される。

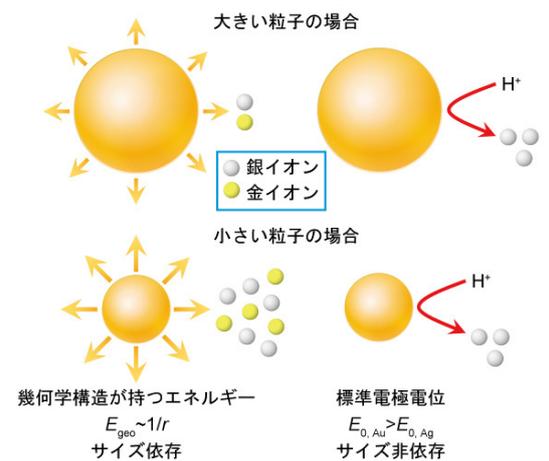


図 1 幾何学構造由来の溶出と標準電極電位差の溶出。

以上のようにナノサイズにおける腐食の本質と多孔質化のメカニズムを考える上で幾何学構造ポテンシャルエネルギーの影響も考慮しなければならない。特に、多孔質構造を持つ金ナノ粒子の形成は未だにわからないことが多く、簡便かつ大量に多孔質を持つ薄膜金、および、金ナノ粒子を作成するためにはナノ多孔質が形成される仕組みとその多孔質化の過程を原子レベルで観察・解明する必要がある。

2. 研究の目的

多孔質構造を持つ金属は金属表面積を最大限に利用できる有用な素材であるため、本研究は 10 nm 程度の金銀合金ナノ粒子から銀を選択的に脱合金化することで簡便かつ大量に多孔質構造を持つ金ナノ粒子を作成することを目的とする。脱合金は標準電極電位の高い銀の選択的溶出によりなしえるが、合金の大きさがナノサイズにまで減少すると高い幾何学構造ポテンシャルエネルギーを持つ微小金属は自己溶解を起こす。このため、多孔質構造が形成されるには合金の系のサイズがある一定上より大きい必要があると考えられている。

本研究では、多孔質構造を持つためには粒子のサイズと金銀の濃度比が重要な要素であると考え、

- ①粒子サイズに依存した幾何学構造由来と標準電極電位差由来の脱合金化の違い
 ②金と銀の合金濃度比の違いによる多孔質構造の変化
 を重点的に研究することで、腐食による多孔質が形成される本質の理解を行いたい。

3. 研究の方法

(1) 粒子サイズに依存した幾何学構造由来と標準電極電位差由来の脱合金化の違い

金銀合金(バルク)における標準電極電位差による溶出はサイズによらず銀が優勢である。これに対して合金サイズが小さくなればなるほど、幾何学構造由来の溶出が支配的になり、銀と同時に金も溶出すると考えられる。したがって、ある直径以上の粒子は銀が選択的に溶出し、ある直径以下の粒子は金と銀が共に溶出して球を保ったまま小さくなっていくと予想される。この予想からあるサイズで幾何学構造由来と標準電極電位差由来の溶出が逆転する直径があるかどうか調べる必要性が生じた。そこで、本研究は金銀合金ナノ粒子の直径サイズを5 nm から15 nm に変化させ、硝酸を用いて銀の脱合金化を行うことで直径サイズと溶出の関係性を明らかにする方針を立てた。

5-15 nm の $Au_{30}Ag_{70}$ 合金ナノ粒子は金酢酸と硝酸銀を有機溶媒に溶かしこみ、180 度に過熱した長鎖アルコール溶媒に投入し還元を行うことで作成される。作成した $Au_{30}Ag_{70}$ 合金ナノ粒子を硝酸水溶液(7 M)に少しずつ加えていく。硝酸水溶液には予め粒子が凝集しないように安定剤(ポリビニルピロリドン、PVP)を加えておく。30分攪拌したのち、遠心分離機を用いてナノ粒子を分離し電子顕微鏡で脱合金かできているかどうか測定し、粒子サイズによる脱合金化の違いをその場エネルギー分散型 X 線分析(EDS)と組み合わせで詳細に観察を行った。

(2) 金と銀の合金濃度比の違いによる多孔質構造の変化

金銀合金の銀の脱合金化は銀の含有量によって溶け出し方が大きく変化することが考えられる。金が多く含まれている合金の場合、少量の銀が脱合金化したところで構造に大きな影響はない。一方で、銀が多く含まれている合金の場合、大量の銀が脱合金化し粒子それ自体が溶けきってしまうと考えられる。したがって、適量の配分が必要となってくる。バルクの系では金 20~30% 銀 80~70% の間が構造を維持しつつ、脱合金化による多孔質形成が進むといわれている。しかしながら、合金ナノ粒子の脱合金化は幾何学構造由来の溶出が効いてくるためにバルクと同じ合金比率が最適かどうか不明である。また、合金種の濃度比によっては溶出が少ないことに起因する空洞タイプや溶出が多いことに起因する複数個の穴が同時に開く多孔質タイプなど濃度比を変えることによって異なる脱合金化が促進される可能性がある。

合金の濃度比を制御した 5-15 nm の AuAg 合金ナノ粒子は前駆体の金錯体と銀錯体の仕込み比を変えることにより同様に作成される。作成した AuAg 合金ナノ粒子を硝酸を用いて脱合金化し、その様子を電子顕微鏡で観測し、その場元素分析と合わせて解析を行った。

4. 研究成果

作製した金銀合金ナノ粒子及び硝酸を用いて脱合金化した金銀合金ナノ粒子の像を図2に示す。脱合金化する前の金銀合金ナノ粒子は球形を保ち、粒径分布が4~20 nm に分散していることが明らかとなった。この粒子に対して硝酸を加えて脱合金化処理を施した後、電子顕微鏡を用いて同様に観察したところ、穴の開いた粒子の存在が確認できた。穴の開いている粒子の粒径を調べたところ、8~16 nm に分布を持っていることが確認できた。

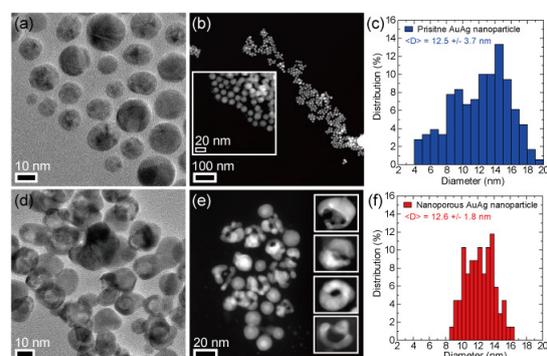


図2 (a-c) 作製した合金ナノ粒子の透過型電子顕微鏡像、及び、粒径分布。(d-f) 脱合金化処理を施した合金ナノ粒子の透過型電子顕微鏡像、及び、粒径分布。

図3は15-20 nm の金銀合金ナノ粒子に対し硝酸を用いて脱合金化する前とした後の電子顕微鏡像である。脱合金化する前は球形を保ち、元素マッピングより金と銀が原子レベルでほぼ一様に分散していることを確認した。その後、異なる脱合金化時間でそれぞれ脱合金を行い、脱合金化の過程の断片的な観測を行った。まず、脱合金の初期過程では図3中段のように窪みが発生し、窪みの周りの金濃度が上昇していることが明らかとなった。図3下段では、さらに脱合金が進んで窪みが貫通し穴が形成された。元素マッピングの結果から窪みの周辺部の金濃度がより濃く上昇していることがわかった。また、 $Au_{50}Ag_{50}$ 及び $Au_{70}Ag_{30}$ の合金ナノ粒子についても作製を行った。同様な実験を行ったところ、金の原子濃度が多い金銀合金ナノ粒子では多孔質化が観察されなかった。これは金の原子濃度の上昇に伴って金銀合金としての標準電極電位が金に近づいたため溶けにくくなったと説明することができる。このことから合金ナノ粒子においてもバルク同様に一定以上の銀の濃度が必要であることが明ら

かとなった。

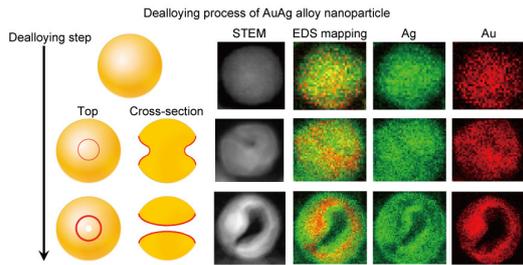


図3 金銀合金ナノ粒子の脱合金化ステップの電子顕微鏡像 (STEM) とその元素マッピング。

以上から、金銀合金の脱合金化は標準電極電位の差により銀が選択的に溶出していく、金が表面拡散して窪みの周りに追いやられたのではないかと考えられる。しかしながら、7-20 nm の全ての金銀合金粒子が脱合金化して穴を形成することは無かった。穴が開く粒子と穴が開かない粒子の差を調べるために、穴が形成されていない粒子の粒径とその合金比率を詳細に調べた。

図4は脱合金化条件で反応させたにも関わらず脱合金化されなかった金銀合金ナノ粒子の粒径とその合金比率をプロットしたものである。まず、粒径が大きい場合は銀の原子濃度が金の原子濃度に対して70%から30%まで落ち込んでいる。これは粒径が大きい場合、幾何学構造由来の構造ポテンシャルエネルギーによる金と銀の同時溶出（自己溶解）よりも、標準電極電位差による銀の選択的溶出が起こっていることを意味している。粒径サイズが減少していくにつれ、ある一定の粒径サイズを下回ると粒子が持つ銀の原子濃度比が徐々に上昇していくことがわかる。これはある粒径サイズにおいて銀の標準電極電位が持つ化学ポテンシャルエネルギーと幾何学構造由来の構造ポテンシャルエネルギーが拮抗したからだと考えられる。そしてその粒径サイズより粒径が小さくなると、幾何学構造由来の構造ポテンシャルエネルギーが銀の標準電極電位が持つ化学ポテンシャルエネルギーを上回り、その結果、金と銀の同時溶出が優位に起こり原子濃度比が脱合金前の合金比である金30%銀70%に近づいていくと解釈することが出来る。この粒径サイズを脱合金化限界サイズとみなすことが出来る。つまり、脱合金化限界サイズ10~13 nm の前後で銀の原子濃度の比率が変化し始めることから、10 nm 付近で金と銀の同時溶出が起こり始めていると考えられる。これにより金も溶出してしまうために金骨格が成長せず穴（多孔質）が形成されないといえる。一方で、13 nm 以上の粒径が大きいものにも関わらず、穴が開かない粒子が少なからず存在しておりその明確な理由が得られていない。一つの可能性として、10 nm 以下の金銀合金ナノ粒子から流失してきた金イオンが粒径の大きい粒子の表面にある銀と

置換反応 (Galvanic replacement: $Au^+ + Ag \rightarrow Au + Ag^+$) を起こし、表面が金によって覆われ脱合金化の進行を阻害（不動態化）していると予想される。

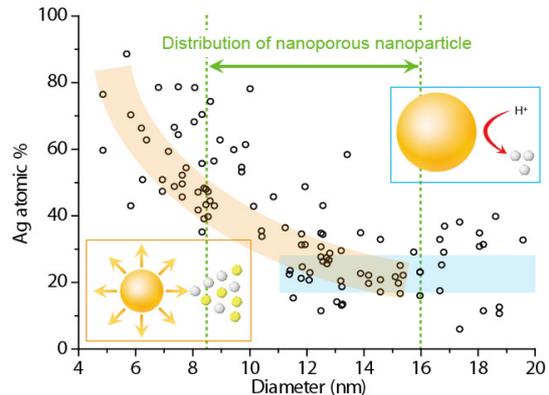


図4 金銀合金ナノ粒子の粒径分散とその合金比率。白球が銀イオン、黄球（灰色）が金イオン。

以上の実験結果を裏付けるために、化学ポテンシャルの式であるネルンストの式に着目し、実際に幾何学ポテンシャルエネルギーと化学ポテンシャルエネルギーがどのくらいの粒径のときに拮抗するのか計算を行った。図5は両者のエネルギー値の計算値である。粒径が8 nm 付近で両者が拮抗していることがわかる。これはつまり、8 nm 以上では化学ポテンシャルエネルギーのほうが支配的であり、8 nm 以下では徐々に幾何学ポテンシャルエネルギーの支配が強くなっていることを示す。図4において10 nm 以下で徐々に銀原子濃度が上昇していることを考慮すると、計算で算出した拮抗している幾何学ポテンシャルエネルギーと化学ポテンシャルエネルギーの粒径はほぼ一致していると考えられる。この粒径の一致を鑑みて金銀合金における脱合金化による多孔質化の「限界粒径」と名づけることが出来る。これらの成果は投稿準備が出来次第、公表する予定である。

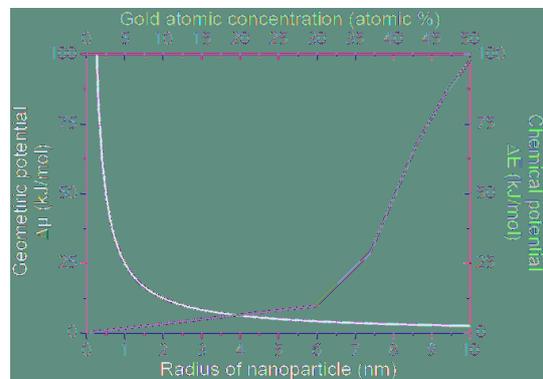


図5 金銀合金ナノ粒子における幾何学ポテンシャルエネルギーと化学ポテンシャルエネルギーの粒径及び金濃度依存性。横軸はそれぞれ粒径と金濃度を示す。

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 2件)

①伊藤良一, 刘攀, 平田秋彦, 藤田武志, 陳明偉, “金銀合金ナノ粒子の脱合金化その場観察”, 日本化学会第94春季年会(2014), 名古屋, 2014年3月27日~30日(口頭).

②伊藤良一, 藤田武志, 平田秋彦, 陳明偉, “金銀合金ナノ粒子の脱合金化の粒径依存性”, 分子科学討論会, 京都, 2013年9月24日~27日(口頭).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 良一 (ITO YOSHIKAZU)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号 : 90700170