

翻訳論文 多孔質金の外部雰囲気における熱粗大化への影響

著者	桑野 聡子, 藤田 武志, 内澤 和輝, 梅津 大地, 加瀬 勇, 木幡 裕介, 千葉 捷彦, 徳永 智春, 荒井 重勇, 山本 悠太, 田中 信夫, 陳 明偉, 菊池 雅樹
雑誌名	東北学院大学工学部研究報告
巻	51
号	1
ページ	17-23
発行年	2017-02
URL	http://id.nii.ac.jp/1204/00024111/

翻訳論文

多孔質金の外部雰囲気における熱粗大化への影響

Environment-Sensitive Thermal Coarsening of Nanoporous Gold

菊池 雅樹* (和訳者)

Masaki KIKUCHI

桑野 聡子**	藤田 武志***	内澤 和暉**
Satoko KUWANO	Takeshi FUJITA	Kazuki UCHISAWA
梅津 大地**	加瀬 勇**	木幡 裕介**
Daichi UMETSU	Yu KASE	Yusuke KOWATA
千葉 捷彦**	徳永 智春****	荒井 重勇****
Katsuhiko CHIBA	Tomoharu TOKUNAGA	Shigeo ARAI
山本 悠太****	田中 信夫****	陳 明偉***
Yuta YAMAMOTO	Nobuo TANAKA	Mingwei CHEN

Abstract: In order to investigate environmental effects on the ligament/pore coarsening of nanoporous gold (NPG), we studied the thermal coarsening of NPG both in air and vacuum by *ex situ* observation, and found that it has high structural stability against heat treatment in vacuum. To clarify the nature of this phenomenon, we investigated the thermal coarsening of NPG by *in situ* environmental transmission electron microscopy. At an elevated temperature (400°C), the coarsening of ligaments/pores was triggered by introducing either pure N₂ or O₂ gas into the transmission electron microscopy (TEM) chamber (but not by Ar gas). We thus conclude with a discussion on the mechanism for thermal coarsening of NPG.

Keywords: nanoporous gold, environmental factors, thermal coarsening, catalytic materials, environmental transmission, electron microscopy

本論文の翻訳元

本論文は、

S. Kuwano-Nakatani, T. Fujita, K. Uchisawa, D. Umetsu, Y. Kase, Y. Kowata, K. Chiba, T. Tokunaga, S. Arai, Y. Yamamoto, N. Tanaka and M. Chen: "Environment Sensitive Thermal Coarsening of Nanoporous Gold": Materials Transaction, Vol. 56, No. 4 (2015) pp. 468-472

を翻訳したものであり、併せて参照頂きたい。

* 東北学院大学工学部電子工学科 平成28年度修了

** 東北学院大学工学部電子工学科

*** 東北大学原子分子材料科学高等研究機構

**** 名古屋大学エコトピア科学研究所

1 はじめに

光学的特性と触媒作用を実用化するにあたり、機能的特性を調整するためにナノ材料のサイズを制御することは非常に重要である。特に、金-銀合金を脱合金化して作られる多孔質金(NPG)は、多様な用途を有する光学性[1]と触媒作用の特性[2, 3]を持ち、幅広い応用方法があることから注目を集めている。NPGはリガメントと孔がある共連続構造をもち、そのサイズは脱合金の条件(脱合金時間と温度)とその後の加熱による孔の粗大化により5 nm~数十μmまで調整が可能である[4~6]。

金ナノ粒子や酸化物と同様に、多孔質金は室温において一酸化炭素の酸化反応に対して活発

な触媒となる[1]。幾何学的な曲線形状の表面はキックやステップのような表面欠陥で構成された豊富な活性サイトをもつ[7]。化学的な反応性に影響を与えるリガメントと孔のサイズはそのような表面欠陥の密度に影響する。それゆえに粗大化の過程に対して影響する要因を理解することは重要である。

この研究で我々は、大気と真空の両方における NPG の熱の粗大化について反応前後の比較観察により調査した。そして NPG は真空において加熱に対する安定性を持つことを発見した。この現象の本質を明らかにするために、我々は環境制御型透過電子顕微鏡 (ETEM) を用いた反応中のその場観察にて熱の粗大化について研究した。この実験において我々は加熱する環境として 4 つの異なるガス環境 (真空、窒素、酸素、アルゴン) を選んだ。この実験から我々は、NPG を真空中で温度を 400°C まで上昇させても構造的に高い安定性を持つが、TEM チャンバー内に純粋な窒素と酸素 (ただしアルゴンガスを加えず) を封入すると、リガメントと孔は粗大化を引き起こすことを見つけた。これは大気を主に構成している窒素や酸素が NPG の熱の粗大化における本質的な要因であり、このことは窒素と酸素分子が表面拡散による金表面上の吸着子として働き、表面拡散運動を促進させているからと考えられる。以上のように我々は多孔質金の表面拡散のメカニズムと分子ガスにおけるリガメント粗大化の影響について議論する。

2 実験手順

NPG 薄膜は $\text{Au}_{35}\text{Ag}_{65}$ 箔を 70 vol% の硝酸溶液 (和光純薬工業、大阪、日本) に 40°C で 5 分間化学脱合金化すると、 ~ 100 nm の厚さに作製できる。多孔質化直後の非加熱試料 (as 試料) は、残留した硝酸を取り除くために純水 (18.2 MW cm) で 1 回につき 15~20 分間、注意深く 3 回洗浄した。リガメントと孔の構造は走査型電子顕微鏡 (SEM) (JIB-4600F、JEOL、日本) で測定した。as 試料の平均孔サイズを先行研究に合わせ 20~30 nm 以内で作製した[4]。NPG 薄膜の組成は、SEM (S-3400N、日立、日本) に取り付けているエネルギー分散型 X 線分析 (EDX: 基本、EDAX Inc.、日本) によって特定した。NPG に残留している銀の量は 4 at% 以下であった。

ナノサイズの孔の平均孔サイズは SEM 画像を

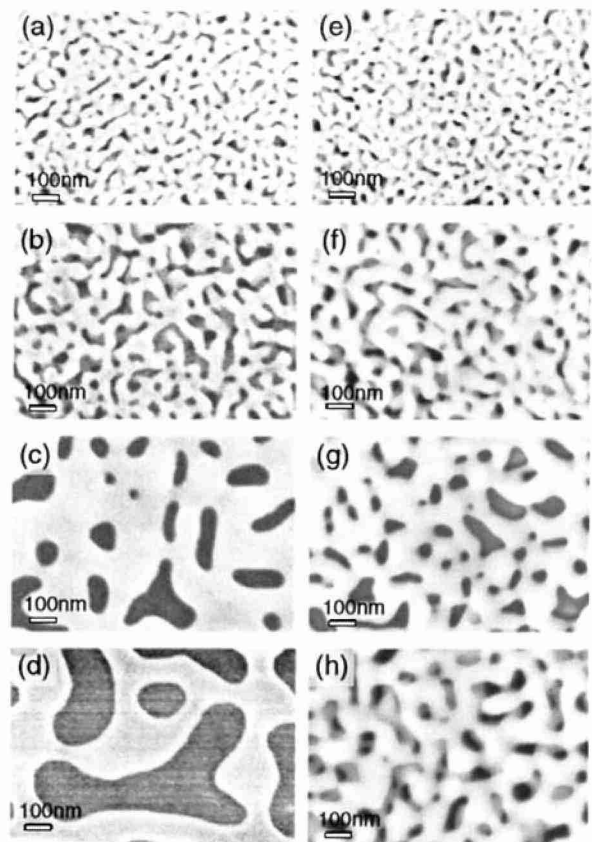


図 1 NPG を異なる 2 つの雰囲気中で様々な温度で 4 時間加熱したときの平面 SEM 像。大気における (a) 加熱前、(b) 200°C、(c) 300°C、(d) 400°C、真空における (e) 加熱前、(f) 200°C、(g) 300°C、(h) 400°C。

高速フーリエ変換 (FFT) したときの一周期当たりの平均値として測定した[8]。この FFT 法により、SEM 画像に含まれている 200~300 個のリガメントと孔に相当する、黒い場所 (孔) と白い場所 (リガメント) の周期を分析した。すなわち、SEM 画像の凹凸を共連続ナノ構造の長さの情報を含む FFT スペクトルに変換したものである。FFT により特定した長さがナノ多孔質または金のリガメントの直径に相当すると定義し、孔サイズはその半分の長さとした。

NPG 薄膜を大気中で加熱炉にて 125~400°C で 10 時間まで加熱した後に粗大化したリガメントと孔の構造を観察した。比較のための追加試料をガラス管に封入して真空度 $0.4 \sim 1 \times 10^{-2}$ Pa で加熱した。そして拡散の過程の基本的なメカニズムを理解するために、我々は孔サイズに対する加熱時間の対数表示により NPG の粗大化による活性化エネルギーを測定した[4]。

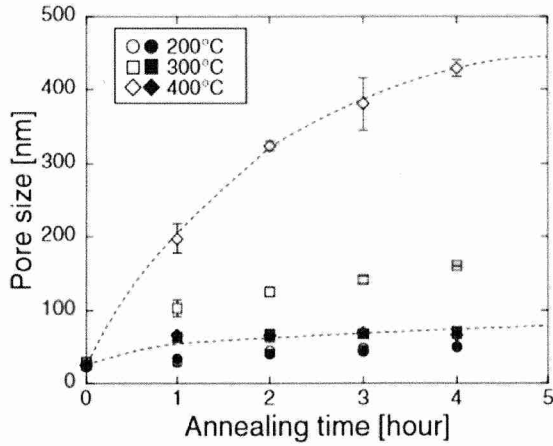


図 2 大気中(白丸)と真空中(黒丸)において NPG 試料を加熱したときの孔サイズの成長の様子。点線は試料を 400°C で加熱したときのもの。

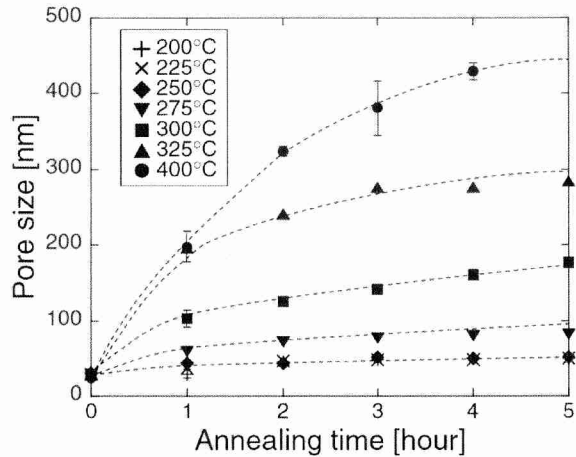


図 3 大気中において様々な温度で NPG 試料を加熱したときの孔サイズの成長の様子。

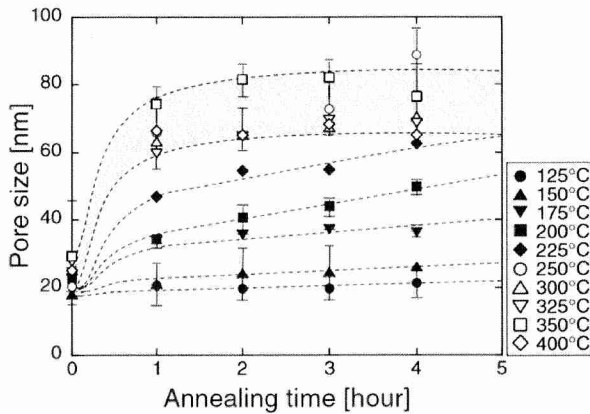


図 4 真空中において様々な温度で NPG 試料を加熱したときの孔サイズの成長の様子。

次に反応中のその場観察のために、NPG 薄膜は炭素薄膜の支持はせずに銅製の TEM 用試料台の上に移動し、マイクロ構造の特徴を確認した。ETEM は名古屋大学に設置された環境セルが設置できるように設計された 1000 kV の反応化学超高压走査透過電子顕微鏡 JEM-1000K RS TEM (JEOL、日本)を用いた[9]。TEM の解像度は 0.15 nm で、真空度は 1×10^{-5} Pa であった。我々は NPG 試料を 400°C で加熱しながら、全圧 (1~30 Pa) およびより幅広い範囲の純粋な窒素 (5 N)、酸素 (6 N)、アルゴン (5 N) の雰囲気中において調べた。電子ビームの流量はファラデー計を使って測定 ($0.14 \sim 0.23$ A/cm²) し、JEM-1000k RS (Gatan、USA) 用に設計された一軸傾斜型加熱試料台を用いた。

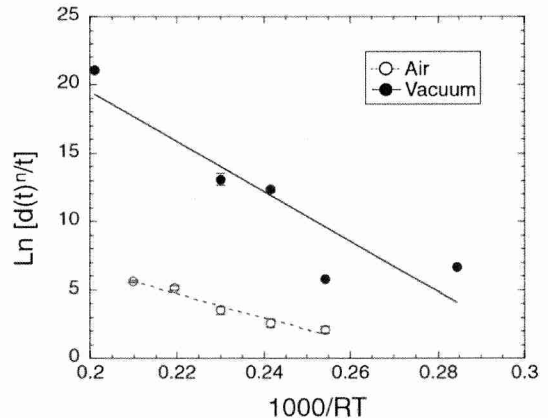


図 5 NPG を大気中と真空中で加熱したときの活性化エネルギーの概算。

3 実験

作製した NPG 試料を大気または真空 ($0.4 \sim 1 \times 10^{-2}$ Pa) において 200~400°C にて加熱した。図 1(a)~(d) の NPG 薄膜の SEM 画像は試料を 200、300、400°C にて 4 時間大気中で加熱したものを示している。図 1(e)~(h) は真空中において同じ加熱温度と時間で加熱した NPG 薄膜の孔の構造を示す。大気で加熱した場合、孔サイズは加熱温度が上昇するに従い大きくなる傾向を示した。しかしながら、真空中で加熱した場合の孔サイズは著しく増大しなかった。

図 2 は様々な加熱時間と温度において測定した孔サイズをまとめたものである。温度を上昇させると大気と真空の 2 つの環境において孔の粗大化の様相が異なることが明らかになった。図 3 は大気に

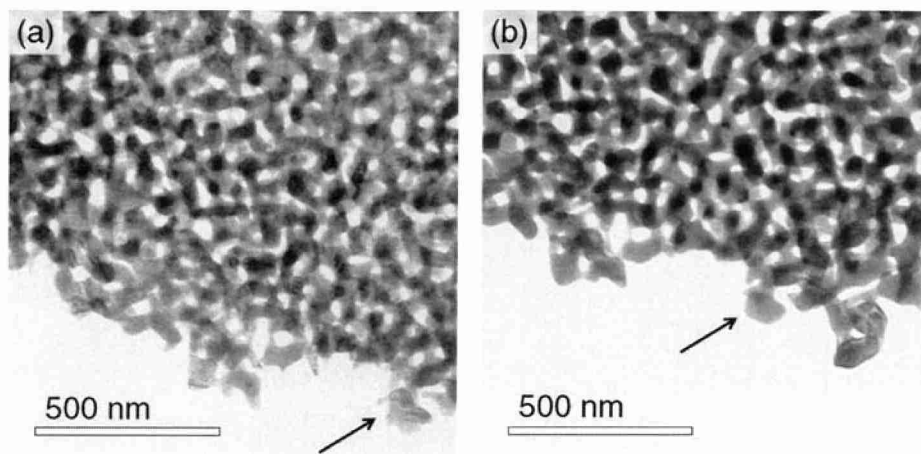


図6 真空中(10^{-5} Pa)で 400°C に加熱したときのTEM像。(a)加熱する前、(b)5分間加熱した後。矢印はNPGの特定の場所を示している。

において加熱時間を変えて様々な温度で加熱したときのNPGの孔サイズの成長の様子を示している。 250°C を超えると孔サイズは急激に増大している。一方、図4は真空中における孔サイズの成長の詳細について示している。 225°C 以下では加熱によって孔サイズは増大し続け、4時間まで成長し続けた。しかし、NPGを 250°C 以上に熱したとき、1時間加熱すると孔サイズは増大しなくなり、平均孔サイズは $60\sim 90\text{ nm}$ 以下に抑制され、長時間加熱をしても加熱による影響は受けず一定であった。

多孔質の粗大化率は、多結晶物質の等温時における粒子成長率と似ている[4]。粗大化の力学については孔サイズに対するエッチング時間の対数表示、すなわち、

$$d(t)^n = \kappa_0 t \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

で概算した。 d はエッチング時間 t における孔サイズ、 κ_0 は定数、 n は粗大化定数、 R は気体定数、 T は我々の研究においては加熱時間、 E は多孔質状態と粗大化に対する活性化エネルギーである。粗大化定数 n は $\ln[d(t)]$ に対する $\ln t$ をプロットしたものから測定することが出来る。そのとき、 $\ln[d(t)^n/t]$ と $(RT)^{-1}$ の線形性をもとに多孔質金の粗大化に対する活性化エネルギーが導かれる。

我々は加熱している間の粗大化に対する活性化エネルギーを様々な方法で計算した。図2~4の孔サイズの変化の結果より、多孔質金の粗大化定数である n の値は、大気では 4.8 ± 1.9 、真空では 5.7 ± 1.4 と測定した。測定した n と力学変数の4と一致するのは、金属の粗大化の過程を反映し

ているからである[10]。図5に示す孔サイズに対する加熱時間の対数線形グラフより、我々は粗大化に対する力学的活性化エネルギーを計算した。それらの結果より、NPGの熱粗大化の活性化エネルギーは大気では 85.6 kJ/mol 、真空では 182.2 kJ/mol と測定された。この真空加熱による活性化エネルギーは、金の格子拡散(174.6 kJ/mol)とほぼ同じであった[11, 12]。それらの結果を元に我々は、この大気と真空中で生じた違いについて以下のように考えた。

大気中では、NPGの表面の金原子の表面拡散運動が表面に吸着したガス分子により促進され、それが大気(すなわちガス)中における熱粗大化の有力なメカニズムである。一方、真空中で加熱すると、ガス分子は金原子の表面拡散運動へ影響をほとんど及ぼさない。それゆえにNPGを真空加熱するときは格子拡散(表面拡散ではない)により粗大化することが主要となると考えられる。

次に我々は特定の種類のガスの影響を識別するために、ETEMを用いてNPGの熱粗大化について調査した。試料をTEMチャンバーの中で真空、純粋な窒素、酸素、アルゴンガス雰囲気中で 400°C に加熱した。図6は試料を真空中(10^{-5} Pa)で加熱したマイクロ構造を示しており、図中の矢印は指示した特定の場所の加熱前後の比較を示している。興味深いことに、試料を真空中で加熱したときは、大きく粗大化する様子は見られず、この結果は反応前後の比較観察による我々の結論と一致した。次に、別の試料を真空中で 400°C に加熱し、最小サイズの構造が変化するか確かめるために、TEMチャンバーに窒素を 30 Pa まで流入した。図7(a)は、窒素を流入する前の試料形状を示し

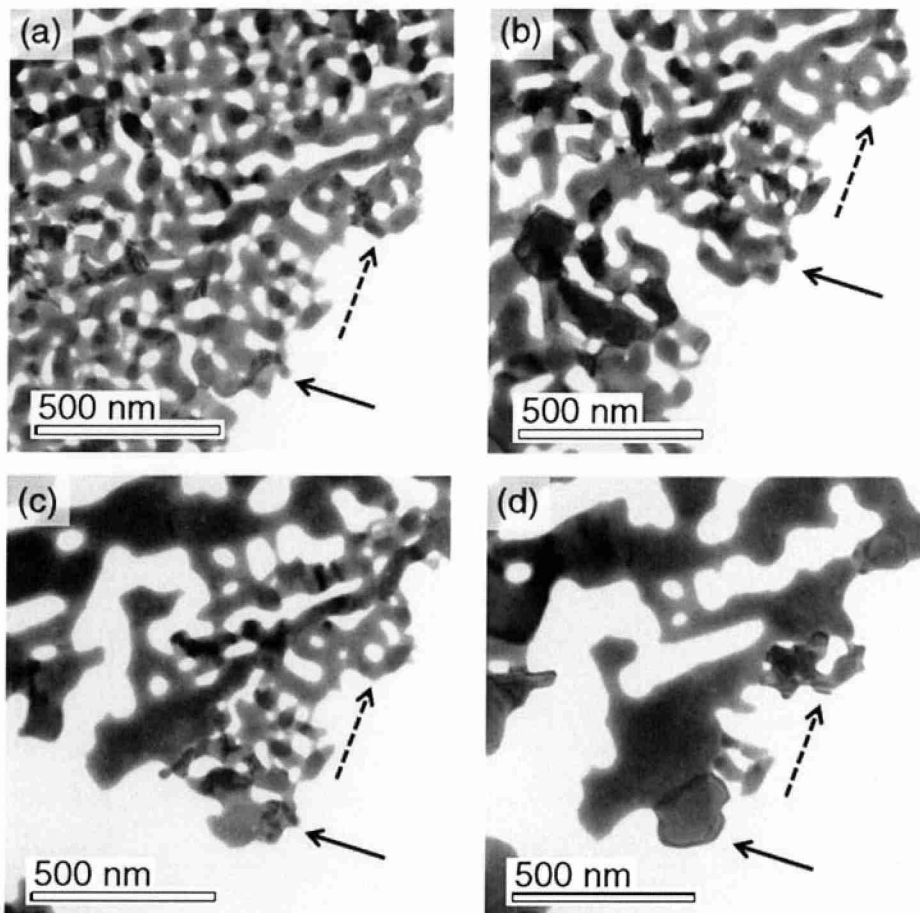


図 7 NPG を 400°C に加熱したときの TEM 像。(a)真空、窒素(30 Pa)を流入させた直後、(b)7 分後、(c)10 分後、(d)15 分後のもの。

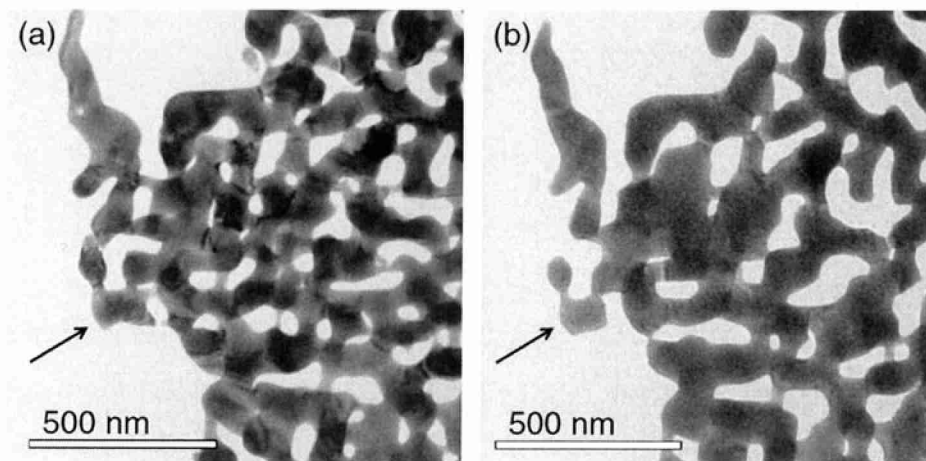


図 8 NPG を 400°C に加熱したときの TEM 像。(a)真空、(b)酸素(6 Pa)を流入させて 5 分後。

ており、他の画像は窒素を (b) 7 分、(c) 10 分、(d) 15 分間流入した時の同じ場所での粗大化の過程を示している。この場合ではリガメントの形状は大きく変化した。

酸素の下で加熱し、同じ手順を繰り返すと、窒素の場合と同じ傾向が観察された。図 8 は 400°C で酸素 (6 Pa) の下、形状が変化している様子を

示している。ほとんどのリガメントは加熱している間は、集積作用があることを示している。また我々はガスを流入したときガスの様々な効果を試すために [13]、アルゴンガス (30 Pa) を 400°C で流入させて最小構造の変化も観察した。(図 9)

要約すると、温度を上昇したときの孔の粗大化は、窒素と酸素中では観察されたがアルゴン中で

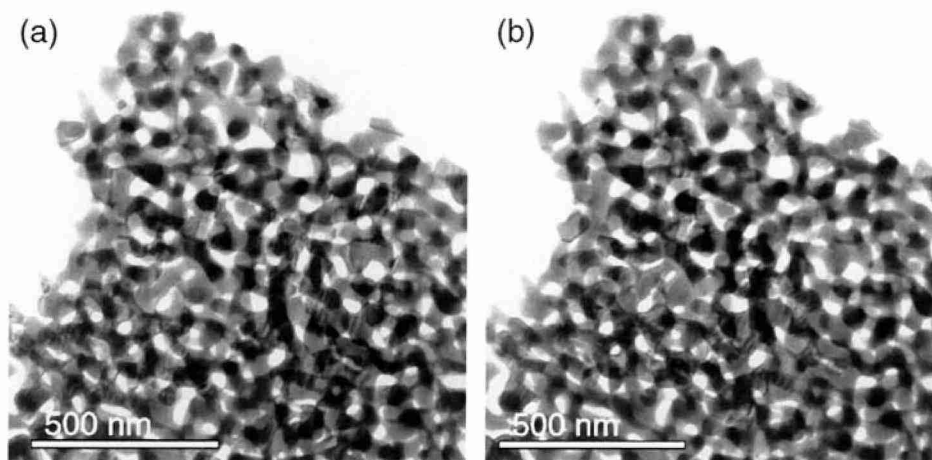


図9 NPGを400°Cに加熱したときのTEM像。(a)真空、(b)アルゴン(30 Pa)を流入させて5分後。

は観察されなかった。このことは不活性ガスではないガス種に対して熱による粗大化は効果的であることを示している。とりわけ、純粋な窒素流の下で粗大化が特殊であるのは一般的に窒素が金に対して化学的に不活発であるからである。我々は窒素の三本の結合がNPGの上では部分的に結合が切れ、活発的になることを提案することで疑問を解き明かそうとした。すなわち、不活性な単原子分子(たとえばアルゴン)と化学的に活性な二原子分子(たとえば窒素、酸素)の吸着の過程が異なるからである。不活性なアルゴン分子は、NPG表面上で物理的に吸着(物理吸着)をすることが可能だが、化学的に活性な窒素と酸素分子は、化学吸着が可能である。窒素と酸素分子は高い電気陰性度を持っているため、窒素と酸素はNPG表面上の電子密度を引き付ける。吸着ガス分子と最表面金原子との間のこのような極性は最表面金原子とその下層の金原子との間の結合エネルギーを減少させる原因となる。したがって、最表面の金原子は、ステップエッジに存在するかもしくは吸着原子としてNPG表面を拡散している傾向を持っていると考えられる。藤田らの報告には室温で一酸化炭素の酸化反応は発熱反応であり、それに伴い孔サイズが増加する様子を観察した例が示されている[14]。反対に一酸化炭素を解離するような吸熱反応は孔サイズに影響を及ぼさなかった。このこともふまえ、吸着物の化学活性および化学反応と、発熱または外部熱源のどちらかの熱エネルギーもしくは両方がNPGのリガメントと孔の粗大化の駆動力に効果があると言える。

4 終わりに

この研究では、環境要因がNPGのリガメントと孔サイズの粗大化に与える影響を調べるために、NPG試料を真空と大気の場合と同様に窒素、酸素、アルゴン中において加熱した。私たちは、大気と化学的に活性な二原子分子ガス(窒素と酸素)において孔が大きく粗大化することを観測したが、真空と不活性単原子分子ガス(アルゴン)では粗大化は顕著ではなかったことを観察した。すなわち我々はNPGのリガメントと孔の粗大化に必要な環境条件は吸着物の化学活性と熱エネルギーの両方であることを確認した。

5 謝辞

この研究では、主にKAKENHI 25708036および東北大学金属材料研究所附属新素材共同研究開発センター(申請 No11K0072, 12K0100, 13G0031, 14G0031)の支援にておこなった。我々を支えてくれた名古屋大学超高压電子顕微鏡施設の最先端ナノテクノロジープラットホームと東北学院大学ハイテクリサーチセンターに感謝申し上げます。加えて技術支援をくださった淡野照義教授にも感謝申し上げます。

参考文献

- [1] Y. Ding and M. W. Chen: MRS Bull. 34 (2009) 569-576.
- [2] A. Wittstock, V. Zielasek, J. Biener, C. M. Friend and M. Baumer: Science 327 (2010) 319-322.
- [3] J. Biener, A. Wittstock, L. A. Zepeda-Ruiz, M. M. Biener, V. Zielasek, D. Kramer, R. N. Viswanath, J. Weissmuller, M. Baumer and

- A. V. Hanza: *Nature Mater.* 8 (2009) 47-51.
- [4] L. H. Qian and M. W. Chen: *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 083105.
- [5] F. Kertis, J. Snyder, L. Govada, S. Khurshid, N. Chayen and J. Erlebacher: *JOM* 62 (2010) 50-56.
- [6] Y. Sun, S. A. Burger and T. J. Balk: *Philos. Mag.* 94 (2014) 1001-1011.
- [7] T. Fujita, P. Guan, K. McKenna, X. Lang, A. Hirata, L. Zhang, T. Tokunaga, S. Arai, Y. Yamamoto, N. Tanaka, Y. Ishikawa, N. Asao, Y. Yamamoto, J. Erlebacher and M. W. Chen: *Nature Mater.* 11 (2012) 775-780.
- [8] T. Fujita and M. W. Chen: *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (2008) 1161-1163.
- [9] N. Tanaka, J. Usukura, M. Kusunoki, Y. Saito, K. Sasaki, T. Tanji, S. Muto and S. Arai: *Microscopy* 62 (2013) 205-215.
- [10] J. M. Dona and J. Gonzalez-Velasco: *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 47144719.
- [11] S. M. Makin, A. H. Rowe and A. D. LeClaire: *Proc. Phys. Soc. B* 70 (1957) 545-552.
- [12] W. C. Mallard, A. B. Gardner, R. F. Bass and L. M. Slifkin: *Phys. Rev.* 129 (1963) 617-625.
- [13] D. L. Olson, H. R. Patil and J. M. Blakely: *Scr. Metall.* 6 (1972) 229240.
- [14] T. Fujita, T. Tokunaga, L. Zhang, D. Li, L. Y. Chen, S. Arai, Y. Yamamoto, A. Hirata, N. Tanaka, Y. Ding and M. W. Chen: *Nano Lett.* 14 (2014) 1172-1177.