

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：32692

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390018

研究課題名(和文) アノード酸化による金多孔質皮膜の作製

研究課題名(英文) Anodic formation of nanoporous gold film

研究代表者

西尾 和之 (NISHIO, Kazuyuki)

東京工科大学・工学部・教授

研究者番号：00315756

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：カルボン酸水溶液中で金のアノード酸化挙動を確認したところ、しゅう酸水溶液では金の多孔質皮膜が得られるのに対し、クエン酸水溶液中では金酸化物の多孔質皮膜が成長し、その細孔構造が非常に微細であることがわかった。また、酸化皮膜は不安定であり、大気中で自発的に金のナノスケール多孔質皮膜に還元されることがわかった。金多孔質皮膜の平均細孔径は約7nm、比表面積は約60gcm⁻²であった。一方、硫酸水溶液をはじめとした無機酸及び無機酸塩の水溶液中では、皮膜中に有機物を含まない金酸化物の多孔質皮膜が得られる事、アノード酸化後のカソード還元によって迅速に金多孔質皮膜が得られることが確認された。

研究成果の概要(英文)：Nanoporous anodic gold oxide film with carbonaceous matter as impurity was formed by anodization of gold in aqueous carboxylic acid such as citric acid. Structure of the gold oxide film was finer than that of nanoporous gold film obtained by anodization in oxalic acid. We also found that the gold oxide film was unstable thus the film was spontaneously reduced to nanoporous gold film. Mean diameter and specific surface area of the nanopores was approximately 7 nm and 60m²g⁻¹, respectively. In case of the anodization in inorganic acid such as sulfuric acid, nanoporous film with pure gold oxide was obtained. The gold oxide film was easily reduced to gold film by cathodic reduction.

研究分野：材料化学、電気化学

キーワード：アノード酸化 貴金属 多孔質構造 ナノマテリアル

1. 研究開始当初の背景

ナノスケールの金の微細構造は、その構造に応じた局在表面プラズモン特性を示すことから、微細構造と光学特性との関係を利用した研究が広く進められている。また、遷移金属酸化物に担持された金の微粒子が、CO の低温酸化などの特異的な触媒活性を発現することが春田らによって見出されて以降、金の新しい応用分野として注目を集めている。これらの研究で使用される金は、水溶液中での金イオンの還元によって得られる微粒子(コロイド)の形態が一般的である。しかし、微粒子は個々が分散した状態であることから、実用上の制約も多い。バルクの表面で金の微細構造が得られると取り扱い性が飛躍的に向上することから、機能性電極など、金微細構造の幅広い分野での応用が期待される。

バルクの表面に金のナノ構造を形成する手法として、脱合金による金多孔質構造の形成が知られている。脱合金手法は、金合金中の卑金属成分を選択的に溶出させる過程で、金がナノスケールの多孔質構造を自発的に形成するものである[J. Erlebacher et al, *Nature*, **410**, 450 (2001) ほか論文多数]。この技術は既に確立されているものであるが、近年は、金多孔質構造の触媒活性について活発に研究されている[A.Wittstock et al., *Science*, **327**,319 (2010) ほか論文多数]。しかし、脱合金では組成が厳密に制御された均質な合金の調整が必須であるほか、脱合金後に卑金属成分が不純物として残留するという本質的な課題を抱えている。また、作製の原理上、任意の厚さで多孔質皮膜を得ることが困難となっている。

研究代表者は、金合金のアノード酸化時の挙動を手掛かりとして、純金をしゅう酸、あるいはしゅう酸塩水溶液中でアノード酸化すると、ナノスケールの金の黒色多孔質皮膜が得られることを見出した(図 1)。その後の実験により、しゅう酸以外の酸を用いても多孔質皮膜の形成が可能であることがわかった。しかし、皮膜の特性は用いる電解液によって大きく異なり、それぞれの多孔質皮膜の具体的な物性は未解明のままである。その一方で、研究代表者らによる論文[*Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 1603 (2011)]が、既に海外の論文誌で引用されている[C. Fang et al., *J. Mater. Chem.*, **22**, 2952 (2012)]。これは、作製の容易さと得られる構造の微細さ等から金のアノード酸化が注目を集めていると同時に、他国の研究グループによる追従を既に受けていることを示している。

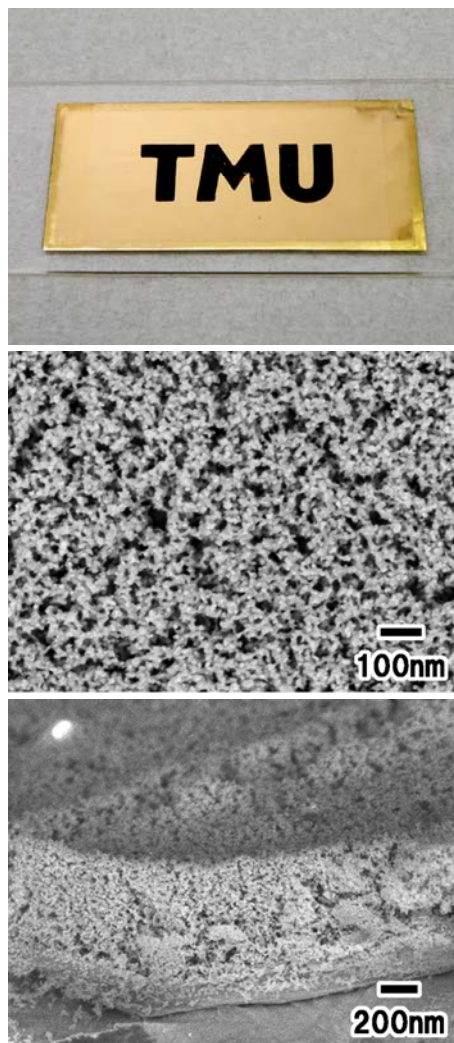


図 1 しゅう酸水溶液中での金のアノード酸化により得られた黒色多孔質皮膜。

上:全体像(英文字部分がアノード酸化領域), 中央:皮膜の表面 SEM 像, 下:破断面 SEM 像

2. 研究の目的

本研究では、下記の3項目を主要な目的とし、金のアノード酸化皮膜の形成と機能化について研究を進める。

(1) 多孔質皮膜が形成されるアノード酸化条件の探索

これまでに得られた結果は断片的であることから、多孔質皮膜の形成が可能なアノード酸化条件の範囲を把握する。金のアノード酸化は、研究代表者が世界に先駆けて進めている技術であるものの、極めて簡便なプロセスであることから、海外の研究者が追従することは容易である。本研究は金のアノード酸化に関する研究であるが、未検討の金以外の貴金属(非バルブ金属)への適用の可能性も探っていく。

(2) アノード酸化皮膜の特性の評価と類型化、反応メカニズムの解明

オキシ酸およびオキシ酸塩、溶媒種、電解条件と得られる多孔質皮膜の細孔構造、経時変化な

どの特性の評価を行い、アノード酸化皮膜の特性を分類する。これらの解析結果にもとづき、微細孔の発生・成長のメカニズムを解明する。

(3) アノード酸化皮膜の幾何学構造の制御と機能性材料の創製

細孔の発生と成長機構を理解した上で、多孔質構造を応用する上で重要となる細孔サイズ、細孔配列の制御手法について検討を行うほか、金酸化物の多孔質皮膜の電気化学的還元を試みる。更に、実用化の際に必須となる、安価で安定性の高い基板(チタン、ステンレス、アルミニウムなど)の表面での多孔質皮膜の形成手法を検討する。

3. 研究の方法

(1) 多孔質皮膜が形成されるアノード酸化条件の探索

有機系、無機系のオキシ酸およびそれらのオキシ酸塩水溶液中での金のアノード分極時の挙動について調査する。それぞれの電解液中で自然電位から電位をアノード掃引し、多孔質皮膜の形成の可否を確認していく。基本的には濃度と温度を固定して実施し、電解液の pH と電導度も計測しておく。多孔質皮膜の形成の確認は、高い分解能を有する電解放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)を用いた破断面観察によって簡略的に行う。

(2) アノード酸化皮膜の特性評価と類型化、メカニズムの解明

酸化皮膜の形成が確認された電解液を用いて、均質に反応が進行する条件で定電位電解及び定電流電解を行い、電気量の計測を含めて電解液ごとに詳細に挙動を確認する。

これらの検討で形成された多孔質膜の物性を評価していく。はじめに表面構造、断面構造、膜厚を高分解能 FE-SEM で観察し、多孔質構造の概要を把握する。SEM による観察では不明瞭な程微細な構造を有する皮膜の場合は、ウルトラミクロトーム(現有装置)を用いて多孔質膜の超薄切片試料を作製し、TEM(現有装置)での観察により細孔構造を詳細に評価する。また、多孔質皮膜の表面積について、サイクリックボルタメトリ測定での酸素の吸脱着電気量あるいはガス吸着式表面積測定装置により正確に評価する。金の酸化状態および皮膜の組成はX線光電子分光装置を用いて評価する。カルボン酸水溶液中で形成された多孔質皮膜は有機物を多く含むことから、これらの有機成分はその変性過程を含めて調べていく。

(3) アノード酸化皮膜の幾何学構造の制御と機能性材料の創製

金酸化物の多孔質皮膜は室温で徐々に還元されて金の多孔質皮膜となるが、その期間が数10日と長いので、より早く還元させる手法を確立する。低温での加熱、温水・熱水処理、光照射に加え、アノード酸化後の電気化学的還元処理について検討を進める。

アノード酸化により得られる金多孔質皮膜の実用性を高めるため、Ti, Al, ステンレスなどの汎用性の高い金属表面での金多孔質皮膜の形

成も試みる。皮膜が基板に強固に密着し、実用に耐えられるアノード酸化条件を検討し、マイクロチャンネル壁面への形成とその特性評価などの応用をはかる。DNA の電気泳動分離を予定している。

4. 研究成果

(1) カルボン酸水溶液中での金のアノード酸化

はじめに、金をカルボン酸水溶液中でアノード掃引した際の電気化学的挙動を確認した。しゅう酸水溶液中では、水銀/硫酸水銀参照極に対して0.4V からアノード電流が立ち上がり、1.2V あたりから急減した後に直線的に増加していく。しかし、クエン酸をはじめとする、しゅう酸以外のカルボン酸11種の水溶液では1.4V あたりからアノード電流が立ち上がり、その後は減少する事なく直線的に増加していった。このときの電流密度は、カルボン酸水溶液の電導度に依存した。また、しゅう酸水溶液中で得られる皮膜は黒色であるが、しゅう酸以外のカルボン酸水溶液では、金酸化物に特有のオレンジ色となった。これらの皮膜は不安定であり、アノード酸化後のオレンジ色の皮膜が数日で黒色となり、その後退色が始まり、約1ヶ月後には灰色がかった金色となった(図2)。



Fresh film



After a week



After a month

図2 クエン酸水溶液中で形成した金アノード酸化皮膜(TMUの文字部分)の色調変化

クエン酸水溶液中で形成したアノード酸化皮膜の構造をSEM観察により確認したところ、非常に微細な多孔質構造であり(図3)、また、変色の過程で微細構造の変化が見られなかった。しかし、TEM

観察によってより微細な構造を確認したところ、アノード酸化後の色調の変化の際にナノ粒子状の金が成長することがわかった(図 4)。

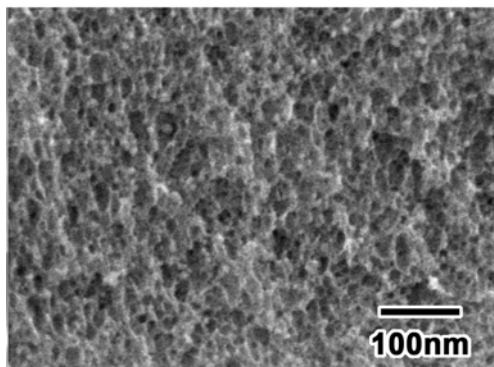


図 3 クエン酸水溶液中で形成した金アノード酸化皮膜の破断面 SEM 像

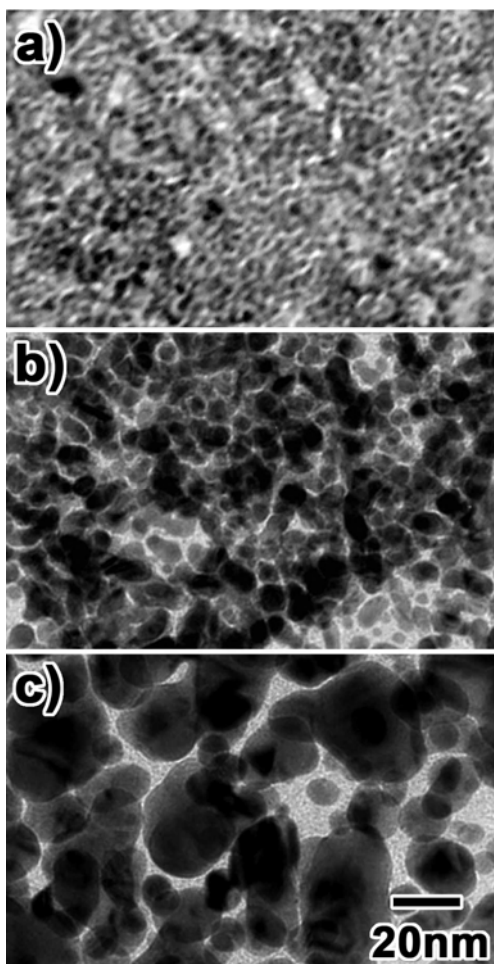


図 4 クエン酸水溶液中で形成した金アノード酸化薄膜の TEM 像。

a):アノード酸化直後, b)10 日後, c) 30 日後。

アノード酸化後数日以内に進行する黒色化は、皮膜中に高密度で分布した微細な金による入射光の散乱と吸収によるものと推測される。退色は、より大き

く成長した金の微粒子がバルクの金に類似した反射特性を示しているものと考えられる。退色後の皮膜には 20at.%程度の炭素系成分が残存するために金本来の色調に戻らず、灰色がかかった色を呈しているものと思われる。皮膜の変色過程を XPS 測定により化学的に追跡したところ、アノード酸化直後の皮膜中の金は 3 価の酸化状態であるが、その後金酸化物の還元反応が進行し、退色皮膜では金酸化物が消滅し、金のナノスケール多孔質皮膜となることが確認された。クエン酸水溶液中で金をアノード酸化し、その後十分な時間をかけて自然に還元させた試料について、窒素の吸着等温線と BET 法により多孔体としての評価を行ったところ、試料は平均細孔径約 7nm のメソ細孔を有し、比表面積は約 60m²/g であった。

(2) 無機酸水溶液中での金のアノード酸化

硫酸水溶液中での金のアノード分極に関する研究は古くから行われており、酸素の単層吸脱着に基づく金の表面積計測も確立されている。しかし本研究により、アノード分極を維持し、酸化反応を持続させると金酸化物のナノスケール多孔質皮膜が得られることを、試料の電子顕微鏡観察により明らかにした。また、XPS 測定から、金酸化物がアノード酸化後に自発的に還元され、アノード酸化から 1 ヶ月ほど経過すると金のナノスケール多孔質皮膜になる事がわかった。多孔質皮膜中の不純物の存在について XPS の元素分析により確認したところ、硫酸イオン中の元素である S の存在が確認されなかったことから、得られた金酸化物はアニオン成分を含んでいないか、含んでいても 0.1 at.%以下の低濃度であることがわかった。硫酸以外の無機系電解質について検討を拡げたところ、リン酸、過塩素酸、炭酸およびそれらのナトリウム塩を電解質とした水溶液中でも、硫酸あるいは硫酸ナトリウム水溶液と同様の結果が得られる事がわかった。カルボン酸水溶液中で形成される金酸化物の多孔質皮膜は有機物成分を多量に含んでいるが、無機系の電解質では純度の高い金酸化物が得られた。その特徴を活かし、金のアノード酸化直後に適切な電位でカソード反応を進めることにより、迅速に金酸化物の還元を実施することができた。

本研究により、ナノスケールの微細な細孔構造を有する金の酸化物を得る事ができた。今後は、金酸化物の還元特性とその利用について展開をはかっていく予定である。

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 2 件)

①西尾和之, 益田秀樹, 「カルボン酸水溶液中での金のアノード酸化によるナノスケール多孔質皮膜の形成」, 表面技術, 査読無し, 65, 24-29 (2014).

② Kazuyuki Nishio and Hideki Masuda, "Formation of nanoporous anodic gold oxide films in carboxylic acids and spontaneous reduction to nanoporous gold", Bull. Chem. Soc. Jpn., 査読有り, 86, 1144-1150 (2013).

[学会発表] (計 8 件)

- ① 西尾和之, 「銀のアノード酸化による多孔質皮膜の形成」, 電気化学会第 83 回大会, 2016 年 3 月 29 日, 大阪大学(大阪府吹田市)
- ② 西尾和之, 「電気化学的合金・脱合金によるナノスケール多孔質構造の形成」, 第 32 回 ARS コンファレンス(招待講演), 2015 年 11 月 5 日, ニューサンピア姫路ゆめさき(兵庫県姫路市)
- ③ 西尾和之, 「塩基性水溶液中での金のアノード酸化」, 電気化学会 2015 年秋季大会, 2015 年 9 月 12 日, 埼玉工業大学(埼玉県深谷市)
- ④ 西尾和之, 山本ひとみ, 益田秀樹, 「Au のアノード酸化にもとづくナノポーラス構造の形成」, 電気化学会 2014 年秋季大会, 2014 年 9 月 28 日, 北海道大学(北海道札幌市)
- ⑤ K. Nishio and H. Masuda, "Fabrication of Nanoporous Anodic Gold Oxide Films and Reduction to Nanoporous Gold Films", 2nd international symposium on Anodizing Science and Technology (AST2014) (Invited), 2014 年 6 月 5 日, シャトラーゼガトーキングダム札幌(北海道札幌市)
- ⑥ 西尾和之, 山本ひとみ, 益田秀樹, 「金のアノード酸化による多孔質皮膜の形成条件の検討」, 電気化学会 2013 年秋季大会, 2013 年 9 月 28 日, 東京工業大学(東京都目黒区)
- ⑦ 西尾和之, 山本ひとみ, 益田秀樹, 「金のアノード酸化多孔質皮膜の形成と還元挙動」, 電気化学会第 81 回大会, 2014 年 3 月 18 日, 関西大学(大阪府吹田市)
- ⑧ 西尾和之, 「金のアノード酸化によるナノスケール多孔質皮膜の形成」(招待講演), 表面技術協会第 129 回講演大会, 2014 年 3 月 13 日, 東京理科大学(千葉県野田市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西尾 和之 (NISHIO, Kazuyuki)

東京工科大学・工学部・教授

研究者番号 : 00315756