

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06573

研究課題名(和文) 極表面層プラズマ反応場を駆使した大面積触媒ナノ粒子単層薄膜の生成に関する研究

研究課題名(英文) Study on the formation of single-layered nano-catalytic particle films with large area under extremely thin-layer surface plasma

研究代表者

箱田 照幸 (Hakoda, Teruyuki)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・量子ビーム科学研究部門・研究企画室長(定常)

研究者番号：70354933

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：水溶液の極表面層に高密度のプラズマをつくることのできる低エネルギー電子ビームを駆使した貴金属ナノ粒子から成る薄膜の生成を目的に、貴金属イオンを単成分あるいは複数成分含む種々の条件の水溶液に数十keVの電子ビームを照射し、水溶液の色相のその場分光分析結果や生成した薄膜のナノサイズレベルの構造解析・化学組成解析結果から薄膜の生成過程を解明した。また、生成した薄膜の触媒性能の結果と併せて、極表面層プラズマ反応場を用いた新たな触媒作製技術の可能性を拓いた。

研究成果の概要(英文)：For the purpose of the formation of single-layered nano-catalytic particle films with large area under extremely thin-layer surface plasma, aqueous solutions containing single or multiple components of noble metal ions in the presence of 0.5-20v% alcohol (2-propanol or ethanol) were irradiated with a few tens keV electron beams (EBs). Thin films with large area were produced on the surface of the irradiated solution at low concentrations of alcohol. The formation mechanism of nanoparticles and the films was clarified based on their structural and chemical analysis. Furthermore, the films were observed to be catalytic activity. These results opened up the possibility of the new catalytic production method using extremely thin-layer surface plasma.

研究分野：放射線化学

キーワード：触媒・化学プロセス 触媒調製化学 ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

近年、機能性材料の代表として位置付けられる触媒材料の開発において、反応速度の向上や使用金属量の低減の観点から、貴金属触媒粒子のナノサイズ化技術に関心が寄せられている。この技術の一つとして放射線を用いた貴金属イオンの還元析出法（放射線還元法）がある。この手法は、還元試薬や加熱操作を必要とせずに、放射線照射で水溶液中に生じた二次電子や水素原子等の還元成分により瞬時に貴金属イオンを還元・析出してナノ粒子を生成できる特徴を有する¹⁾。また、放射線で付与されるエネルギー密度を高くすることにより、貴金属粒子の微細化や、電気陰性度の異なる複数の貴金属イオンからの均一な組成の合金ナノ粒子の生成も報告されており²⁾、貴金属ナノ粒子の生成及びこれを用いた触媒作製法として大きな可能性を有している。

しかしながら、これまでに報告された放射線還元法に関する研究開発は、バルク水溶液を貫通する数 MeV の線や高エネルギーの電子線を用いて水溶液全体に均一に貴金属ナノ粒子を生成することが主目的で、還元試薬等を用いる一般的な還元析出法の代替として実施されるものが殆どであった。

我々は、これまでに加速エネルギーが数十 keV の低エネルギー電子加速器の開発・高度化、この加速器で発生する電子線によるダイオキシンなどの有害ガス成分の分解反応に関する研究を実施してきた。この低エネルギー電子線は、物質への侵入距離（飛程）が 10 μm 程度と短く構成原子との相互作用が大きいため、物質の極表面層にだけ選択的に作用してエネルギー付与することにより、高密度プラズマ反応場を形成できる。

実際に、このような低エネルギー電子線の特徴を考慮し、貴金属塩水溶液表面への低エネルギー電子線照射を行った結果、水溶液内に粒子径が 1~5 nm の貴金属の微粒子が分散・生成することを見出した³⁾。また、水溶液にアルコールが低濃度（0.5v%程度）共存するような特殊な条件において、面積は非常に小さいが（サブ数 mm²）、水溶液の気液界面で点在して存在する薄膜の生成を確認し、他の手法では作製不可能な触媒薄膜の作製が可能となることを見出した。さらに、得られた薄膜の触媒基板への転写・固定化により、真空・加熱操作を伴う従来の蒸着法などと異なる新たな触媒薄膜の固定化技術の開発が可能になるとの着想を得た。

2. 研究の目的

本研究では、上記の予備的に得られた知見をもとに、従来研究にはない粒子径の揃った貴金属ナノ粒子を比較的大きな面積で高密度に配列するユニークな触媒ナノ粒子薄膜の生成方法を確立することを目指し、水溶液の極表面層に高密度プラズマを形成できる数十 keV の低エネルギー電子線を駆使して、

単成分あるいは複成分の貴金属ナノ粒子から成る薄膜の生成を試み、貴金属ナノ粒子を高密度で生成・配列した触媒薄膜の新たな合成法の確立を目的とした。

具体的には、貴金属塩の種類や成分、還元剤であるアルコールの種類・濃度などの水溶液組成や電子線照射条件等をパラメーターとし、ナノ粒子薄膜の構造・化学解析結果や水溶液の色相のその場観察結果などから水溶液中のナノ粒子や水溶液表面のナノ粒子薄膜の生成機構を明らかにすることにより、比較的大面積の貴金属ナノ粒子単層薄膜の合成法の開発を行う。また、この薄膜を様々な基材に転写・固定化した際の触媒活性評価から、触媒と基材との相互作用の解明に繋がる新たな手法の確立を試みる。

3. 研究の方法

本研究の着手にあたり、低エネルギー電子線発生器の電子発生管について、熱電子放出フィラメント、熱電子引出し電圧等の仕様を変更し、数十 cm² の電子線照射面積を有するような改良を実施した。

3.1. 単成分系

貴金属イオンとして、1 mmol/L の塩化パラジウム【Pd()Cl₂】（塩酸水溶液中では、Pd()Cl₄²⁻（以下、Pd イオン））、塩化白金酸【H₂[PtCl₆]】（水溶液中では、Pt()Cl₆²⁻（以下、Pt イオン））、塩化金酸【HAu()Cl₄】（水溶液中では、AuCl₄⁻（以下、Au イオン））と、放射線還元で還元剤として一般的に使用される 2-プロパノールやエタノールを 0.5~20v% の濃度で含む水溶液を調製した。図 1 に示すように、この水溶液の表面近傍に高純度窒素ガスを流通しながら、水溶液（10 mL）への線量が 2 kGy[=2 kJ/kg] となるように加速電圧 55 kV の電子線を照射した。この照射条件における水溶液中の電子の飛程（プラズマ形成領域）はモンテカルロ電子輸送コードから約 18 μm と見積った。

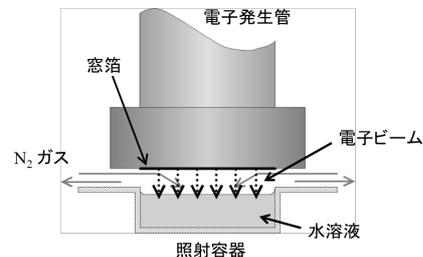


図 1 試料水溶液への電子線照射

また、水溶液表面で生成する薄膜の生成機構を調べるため、本研究で開発した“その場”分光分析システムを用いて、電子線照射下における試料水溶液中の色相変化を観察した。

電子線照射後、図 2 に示すように、水溶液表面に生成した薄膜の形態観察のため、透過型電子顕微鏡（TEM）観察用のコロディ

オンメッシュに転写し、乾燥後に TEM 分析を行った。また、表面研磨した 10 mm 角グラスカーボン (GC) 基板表面に転写後、水洗・乾燥後に AlK 線源による X 線光電子分光装置 (XPS) で分析し、膜中貴金属元素量、その成分の化学状態を調べた。

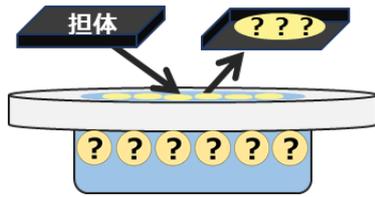


図 2 水溶液表面に生成した薄膜の転写

さらに、Pd 及び Pt イオンを含む水溶液については、水溶液表面に生成した薄膜の触媒性能を調べるために、水素原子との反応で青く着色する性質を有する結晶性の三酸化タングステン (WO_3) 膜表面に生成した薄膜を転写し、Pd/ WO_3 あるいは Pt/ WO_3 膜を作製した。Pd、Pt/ WO_3 膜を水洗・乾燥後、ガス流通が可能な光学セルに設置し、1v% 水素/窒素ガスと空気を交互に流通させながら、外部から 400-1000 nm の光を透過して透過光の強度変化を測定した。また、Au イオンを含む水溶液では、生成した薄膜をアナターゼ型 TiO_2 基板上に転写し、洗浄・乾燥後に基板温度 200 の条件下で 1000 ppmv の一酸化炭素 (CO) を含む空気ガスを流通させ、CO の酸化反応を赤外分光・拡散反射 (FTIR-DR) 法で分析し、この膜の触媒性能について調べた。

3. 2. 複数成分系

貴金属イオンとして、Pd イオンと Pt イオンを 3:1、1:1、1:3 の濃度比で合計 1 mmol/L で、かつ 2-プロパノールやエタノールを 0.5v% の濃度で含む水溶液をそれぞれ調製し、単成分系と同様の実験を実施した。

4. 研究成果

4. 1. 単成分系

各貴金属イオン水溶液の表面で生成した薄膜を GC 表面に転写した試料について、XPS の wide scan スペクトル測定した結果を基に炭素、酸素、貴金属成分の組成比を調べた。その結果、Pd イオンについては、図 3 に示すようにどちらのアルコールでも 0.5v% の濃度で貴金属成分の生成比が最大となることを見出した。この結果は、低濃度アルコール条件下で貴金属成分を有する薄膜が生成しやすいことを示唆している。

また、貴金属イオンを含む水溶液の色相の“その場”観察結果から、いずれの水溶液でも、低濃度 (0.5~1v%) のアルコール条件下において 20 秒間の電子ビーム照射中に色相が変化しないが、高濃度 (5v% 以上) 条件下では照射開始直後から水溶液の色相が変化することが明らかとなった。

この色相変化は、貴金属イオンの還元により生成した貴金属原子が、凝集して粒子を形成することにより、水溶液中で黒く着することに起因しており、高濃度アルコール条件下では生成した貴金属粒子が水溶液全体に均一分散すること示している。一方、低濃度アルコール濃度条件下では、生成粒子が水溶液中に分散せずに水溶液表面にとどまり、貴金属成分を有する薄膜が生成しやすくなったと考えられる。

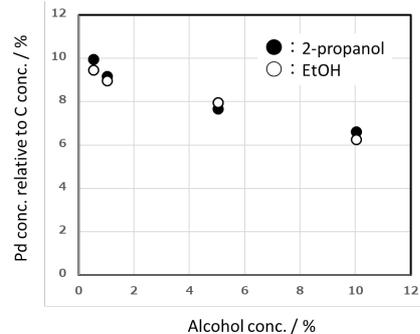


図 3 異なる濃度のアルコール共存下における 1 mmol/L の Pd イオン含有水溶液で生成した薄膜中の Pd 成分の (基板の C に対する) 相対濃度

次に、貴金属薄膜の生成が促進する低濃度アルコール共存下において、それぞれ生成した薄膜の TEM 観察を行った。2-プロパノール共存下の Pd イオン水溶液で生成した薄膜は、図 4 に示すように、数 nm の粒子が一次粒子として生成し、それらがさらに凝集して網目状の粒子膜を形成していることが分かった。このような網目状の傾向はエタノール共存下でも観察された。また、Pt イオン水溶液の場合でも、生成した薄膜において Pd と同様の形態が観察された。

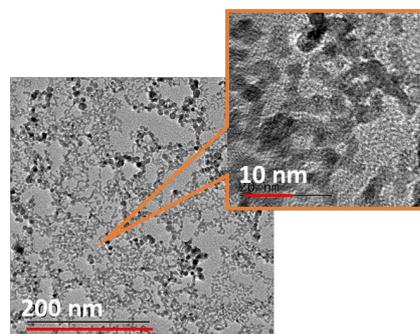


図 4 Pd イオン (1 mol/L) 2-プロパノール (0.5v%) 共存水溶液表面で生成した薄膜の TEM 画像

一方、Au イオン水溶液の場合では、図 5 に示すように、エタノールの場合では 5 nm 程度の粒子が一次粒子として生成し、それらがさらに凝集して最大 100 nm 程度の塊まで粗大化するが、2-プロパノールの場合では数 nm の粒子の一部が凝集し粗大化するものの、約

5~20 nm の粒子が高濃度に分散して存在することにより薄膜を形成していることが分かった。このことから、高密度でかつ均一な粒径の粒子からなる膜を形成するためには、同一濃度条件下では 2-プロパノールが適していることが明らかとなった。

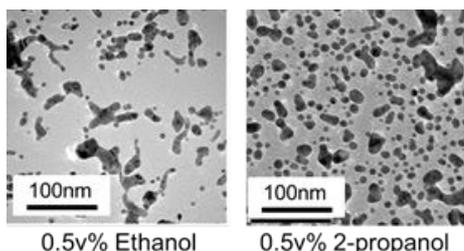


図5 Au イオン (1 mmol/L) アルコール共存下水溶液表面で生成した薄膜の TEM 画像

さらに、図 4 で示した薄膜について、XPS narrow scan スペクトルを分析した結果、図 6 に示すようなスペクトルが得られた。このピークを分離した結果、生成した薄膜中の金属状 Pd の割合は 73~77% であり、それ以外の成分は PdO や PdO₂ であることが分かった。また、0.5v% アルコール共存下における Pt イオン水溶液では、生成した薄膜中の金属状 Pt の割合は 70% 程度であった。さらに、Au イオン水溶液では、0.5v% の 2-プロパノール共存下では金属状 Au の割合が約 85% であるのに対して、同濃度のエタノール共存下では、膜中金属状 Au 割合は約 65% であった。このことから、Au イオン水溶液では、2-プロパノール共存下で薄膜内において Au イオンの還元が促進されることが分かった。

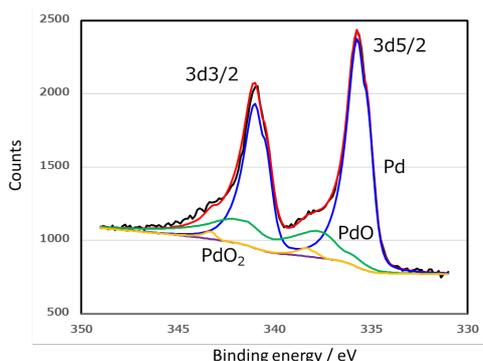


図6 Pd イオン (1 mmol/L) 2-プロパノール (0.5v%) 共存下水溶液の表面で生成した薄膜の Pd 3d XPS narrow スペクトル

Pd イオン水溶液表面で生成した薄膜を、厚さ数百 nm の WO₃ 基板に転写した試料について、水洗・乾燥後に 1%v 水素/窒素ガスに曝露した結果、温度 130 以上で 540-1000 nm の透過光の強度が減少し、その後、空気曝露することにより透過強度が水素ガス曝露前まで回復する傾向が見られた。このような水素ガスによる着色、空気曝露による脱色は、水素曝露時に WO₃ 膜が還元され青色の HxWO₃ 膜

に、また空気曝露時に HxWO₃ 膜が酸化され WO₃ 膜となることに起因する。以上の結果から、この薄膜は 130 以上において水素解離触媒能を有することを見出した。また、Pt イオン水溶液で生成した薄膜は、室温で水素解離触媒能を有することを見出した。さらに、Au イオン水溶液で生成した薄膜をアナターゼ型 TiO₂ 基板に転写し、その後洗浄・乾燥した試料の表面を拡散反射法で赤外分光できるシステムに設置し、加熱温度 200 で 1000 ppm の CO/空気を流通した。その結果、CO₂ に相当する赤外吸収ピークが観察された。一方、薄膜を転写しない TiO₂ 基板のみでは、この CO₂ 吸収ピークが観察されないことから、この薄膜は CO を酸化できる触媒性能を有することが明らかとなった。

以上の結果から、貴金属イオンを単成分で含む水溶液について、水溶液中のアルコール種やその濃度により薄膜の形態等を制御できることを明らかにした。

4. 2. 複数成分系

単成分系と同様に、貴金属イオンとして、Pd イオンと Pt イオンを 3:1、1:1、1:3 の濃度比で合計 1 mmol/L で含み、かつ 2-プロパノールやエタノールを 0.5v% の濃度でそれぞれ含む水溶液について、薄膜の生成を試みた。

薄膜の TEM 観察を行った結果、図 7 に示すように Pt イオン濃度比が小さい場合には、単成分系と同様に網目構造が観察されたが、Pd:Pt=1:3 の条件では、生成粒子同士が凝結して数十 nm の大きさまで粗大化し、それらがさらに結合することにより粗大な二次元構造を有することが分かった。

また、Pd:Pt=3:1 の条件において、一次粒子として生成した数 nm の粒子の TEM-エネルギー分散型 X 線分光器 (EDS) 分析を実施した結果、粒子の内部に Pd、Pt 成分が均一に分布していることが示された。

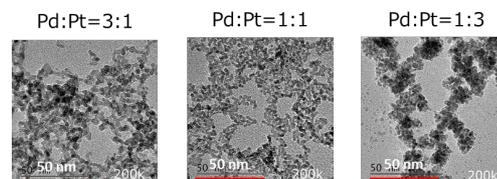


図7 異なる濃度比で Pd イオンと Pt イオンを含む水溶液表面で生成した TEM 観察結果

各条件で生成した薄膜の XPS 分析結果から、薄膜における Pd や Pt 成分量を調べた結果、水溶液中の Pd イオンや Pt イオンの割合に比例して、生成する薄膜中の Pd や Pt それぞれの金属成分の割合 (濃度) が増加する傾向が得られた。このことから、複数の貴金属イオンが共存する水溶液では、水溶液中の貴金属イオンの濃度比により、薄膜中の貴金属成分の濃度が制御できることが明らかになった。

また、生成した薄膜中の金属状 Pd や Pt 成

分の割合は50~60%であり、Pd、Ptイオン単成分系の値よりもわずかに低い値であった。この理由は不明であるが、複数成分系の場合ではゼロ価まで還元しにくいことが示唆された。

次に、複数成分系で生成した薄膜をWO₃薄膜に転写した試料の1v% H_2/N_2 ガスや空気の曝露結果から、Pd:Pt=1:3 (Pdイオンの割合:0.25)の条件で生成した薄膜は室温でわずかに水素解離能を有するが、Ptイオン単成分系で生成する薄膜が有する水素解離能に比べて無視できるレベルであった。一方、薄膜を130 以上に加熱することにより、いずれの複数成分系でも着色、脱色が観察され、水素解離触媒能を有することが分かった。この結果と、上述した粒子の内部にPd、Pt成分が均一に分布している事実から、複数成分で生成した薄膜中のナノ粒子はPdとPt成分の合金であることが示唆された。

以上の結果から、貴金属イオンを複数成分で含む水溶液について、水溶液中の貴金属イオンの濃度比に応じて、薄膜中の貴金属成分の濃度を制御でき、かつ合金化された薄膜が生成できることが明らかとなった。これらの結果と単成分系の結果を合わせて、本研究結果から、低エネルギー電子線で誘起される極表面プラズマ反応場を用いた新たな触媒作製技術の可能性を拓いた。

引用文献

- 1) 例えば、J. Belloni, M. Mostafavi 他、New J. Chem. 22 1239-1255 (1998)
- 2) 例えば、X. Zhang, Y. Ye 他、Radiat. Phys. Chem. 79 1058-1062 (2010)
- 3) 五十住、箱田他、RADIOISOTOPES 61 289-296 (2012)

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4件)

毒島梨那、廣瀬尚之、箱田照幸、山本春也、有谷博文、水溶液表面でのナノ粒子薄膜の生成、日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会、2017年12月7日、群馬大学桐生キャンパス(群馬県桐生市)【**ポスター受賞**】

S. Yamamoto, M. Sugimoto, H. Koshikawa, T. Hakoda, T. Yamaki, Orientation control of CeO₂ films on sapphire substrates grown by magnetron sputtering, 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy(国際学会)2016年8月7-12日、名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)

山本春也、島田明彦、宮下敦巳、箱田照幸、線照射したPt及びPdエピタキシャル

膜のRBS/channeling解析、第25回日本MRS年次大会、2015年12月8-10、産業貿易センタービル(神奈川県横浜市)
箱田照幸、高橋絢香、島田明彦、山本春也、有谷博文、八巻徹也、電子線誘起極表面プラズマ反応場を利用した金ナノ粒子膜の生成、第39回静電気学会全国大会、2015年9月24-25日、首都大学東京南大沢キャンパス(東京都八王子)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

箱田 照幸(HAKODA, Teruyuki)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・量子ビーム科学研究部門・研究企画室・室長

研究者番号：70354933

(2)研究分担者

山本 春也(YAMAMOTO, Syunya)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所・先端機能材料研究部・上席研究員

研究者番号：70354941

(3)連携研究者

下山 巖(SHIMOYAMA, Iwao)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・原子力科学研究部門・物質科学研究センター・研究主幹

研究者番号：10425572

(4)連携研究者

有谷 博文(ARITANI, Hirofumi)

埼玉工業大学・工学部・准教授

研究者番号：40303929