

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04739

研究課題名(和文)高アスペクト比円柱状ナノ空間を用いた光駆動ガス改質フィルムの開発

研究課題名(英文)Development of light driven gas reforming films by using high aspect-ratio nano sized capillaries

研究代表者

山本 春也 (YAMAMOTO, Shunya)

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：方向の揃った円柱状ナノ空間構造内に金属ナノ粒子を高密度に担持できれば、触媒反応場や局在型表面プラズモン共鳴吸収による光発熱場として利用した機能性材料の開発につながる。本研究は、単一イオン照射と化学エッチングによりポリイミド膜に形成される円柱状ナノ空間内にAg、Auなどのナノ粒子を分散担持する手法の開発を進めた。その結果、円柱状ナノ空間構造を形成したポリイミド膜を金属イオン水溶液中で電子線照射し、金属イオンを還元して円柱状ナノ空間内壁に金属ナノ粒子を担持させることに成功した。本手法は、金属ナノ粒子の担持により機能性を付与した高分子膜材料への応用が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属ナノ粒子の局在型表面プラズモン共鳴吸収による光発熱効果は、太陽光エネルギー利用の観点から近年注目されている。本研究では、単一イオン照射と化学エッチングにより耐久性、耐熱性に優れたポリイミド膜にアスペクト比の高い円柱状ナノ空間内を形成し、電子線照射を利用してAu、Ag、Pt、Pdのナノ粒子をその円柱状ナノ空間内壁に担持する手法の開発に成功した。ナノ粒子を担持した円柱状ナノ空間内は化学反応場としての利用が期待でき、太陽光を利用して水から水素を生成する機能性フィルム材料などの開発へ展開が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Aligned capillaries containing nanoparticles of metals (e.g., Ag, Au) can be expected to be applied to plasmonic absorbers materials in visible light region. Plasmonic absorbers have the ability to convert light energy into heat energy. The ability to form highly dispersed precious metal nanoparticles into a narrow space is essential. we demonstrated the preparation of ion-track-etched capillaries containing precious metal nanoparticles in polyimide films. Precious metal nanoparticles were obtained by precipitating them from a solution using electron beam irradiation. The results suggested that a combination of ion and electron beam irradiation techniques can be applied to the production of high aspect-ratio capillaries containing metal nanoparticles in flexible polymer films.

研究分野：材料工学

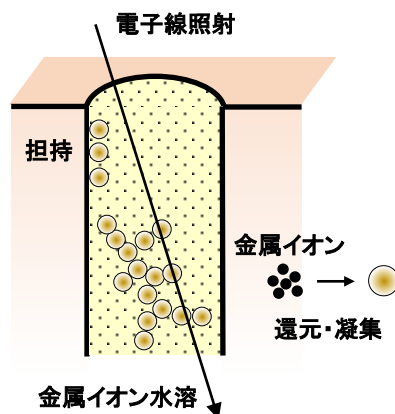
キーワード：触媒 金属ナノ粒子 電子線 イオンビーム

## 1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子の局在型表面プラズモン共鳴吸収による光発熱効果は、太陽光エネルギー利用の観点から近年注目されている。例えば、Au ナノ粒子を陽極酸化により形成した直径数百ナノメートルのアルミナ円柱状空間内壁やマイクロビーズ表面に高密度集積させることで、太陽光を利用して高効率に水蒸気を発生させる材料や発熱を利用した発電素子の開発が報告されている。さらに太陽光を用いた水素生成や二酸化炭素からのメタン生成への利用も検討されるなど太陽光を利用したクリーンエネルギーの生成技術の創出が期待されている。本研究では、プラズモンナノ粒子をナノ構造空間内に集積することで形成される光発熱反応場に注目し、とくにガスや液体が透過可能な円柱状ナノ空間内に光発熱を用いた触媒反応場を形成することができれば、太陽光を利用したガス改質材料などへの開発に繋がると考えた。しかし、高アスペクト比の円柱状ナノ構造の形成及びその構造内で均一なサイズの金属ナノ粒子を長さ数十  $\mu\text{m}$  にわたって高密度集積させることが課題となっていた。そこで本研究は、イオンビーム穿孔技術で形成できる高アスペクト比の円柱状ナノ空間内に光発熱性及び触媒性を有した金属ナノ粒子を高密度集積することで新規触媒反応場の形成する手法を提案した。

## 2. 研究の目的

ナノ構造空間内に貴金属ナノ粒子の局在型表面プラズモン共鳴吸収による光発熱性に加えて触媒反応性を付与できれば太陽光のみで駆動する機能性材料の開発が期待できる。本研究では、イオンビーム照射と化学エッチング処理によりポリイミドフィルムに形成される円柱状ナノ空間内に局在型表面プラズモン共鳴吸収により発熱するプラズモンナノ粒子 (Au, Ag) や触媒金属ナノ粒子 (Pt, Pd) を高密度集積する手法の開発を目的に、(1) ポリイミドフィルムへの円柱状ナノ空間構造の形成と構造評価、(2) 電子線照射を用いた放射線還元法による円柱状ナノ空間構造内への Au, Ag, Pt, Pd ナノ粒子の担持、(3) ポリイミドフィルム表面への光発熱性付与の検討、について研究を実施した。



## 3. 研究の方法

### (1) ポリイミドフィルムへの円柱状ナノ空間構造の形成と構造評価

市販のポリイミドフィルム (厚さ  $25\ \mu\text{m}$ ) に対して、フィルムを貫通する  $350\ \text{MeV Xe}$  イオンビームの照射 ( $3 \times 10^7\ \text{ions/cm}^2$ ) を行い、その後、次亜塩素酸ナトリウム溶液で化学エッチングすることにより円柱状ナノ空間構造を形成した。イオンビーム照射は、量子科学技術研究開発機構 (QST)・高崎量子応用研究所のサイクロトロン加速器を用いて実施した。実験では、化学エッチング条件 (温度、エッチング時間) をパラメータに円柱構造の口径などを制御した。ポリイミドフィルムに形成した円柱状ナノ空間構造は、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて評価した。さらに熱処理により炭化した試料に Pt ナノ粒子を担持させて構造を評価した。

### (2) 円柱状ナノ空間構造内への Au, Ag, Pt, Pd ナノ粒子の担持

ポリイミドフィルムに形成した円柱状ナノ空間構造内に Au, Ag, Pt, Pd のナノ粒子を担持させるために電子線を利用した放射線還元法を用いた。放射線還元法では、水の放射線分解から生じる還元種が金属イオンを還元して、金属ナノ粒子を生成する。実験では、ポリイミドフィルムに形成した円柱状ナノ空間 (口径:  $500\ \text{nm}$ 、長さ:  $25\ \mu\text{m}$ ) 内に各貴金属の金属イオン水溶液 ( $\text{AuCl}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{PdCl}_2$ ) を浸透させ、加速電圧  $2\ \text{MV}$  の電子線を照射することにより円柱状ナノ空間内に金属ナノ粒子を生成し、内壁への担持を試みた。各金属イオン水溶液の濃度、電子線照射量などをパラメータに、生成される金属ナノ粒子のサイズ、形態を SEM、TEM を用いて評価した。TEM による金属ナノ粒子の観察では、断面試料の作製方法としてマイクロトームによる薄片化やアルゴンイオンビーム照射により薄片化するイオンスライサーの適用について検討した。

### (3) ポリイミドフィルム表面への光発熱性付与の検討

ポリイミドフィルムに形成した円柱状ナノ空間構造内のみならず、ポリイミドフィルム表面においても局在型表面プラズモン共鳴吸収による光発熱性を付与する目的で、スパッタリング法による窒化チタン (TiN) 膜の形成を実施した。さらに TiN への放射線還元法による貴金属ナノ粒子の担持についても検討した。

#### 4. 研究成果

(1) ポリイミドフィルムへの円柱状ナノ空間構造の形成と構造評価  
イオンビーム (350 MeV Xe) を照射 ( $3 \times 10^7$  ions/cm<sup>2</sup>) したポリイミドフィルム (厚さ 25  $\mu$ m) に円柱状ナノ空間構造を形成するための化学エッチング条件を調べた結果、形成される円柱状ナノ空間構造の口径は、60°C に保持した次亜塩素酸ナトリウム溶液に浸す時間に比例し、20 分間のエッチング処理で口径が約 500 nm に達することをフィルム表面の SEM 観察により確認した。さらに円柱状ナノ空間構造の深さ方向の形状を評価するために断面観察用試料を作製した。断面観察用の試料は、ポリイミドフィルムを熱処理 (窒素雰囲気中、530°C、3 時間) することにより炭化させて電気伝導性を確保し、その破断面を SEM 観察した。ポリイミドフィルムに形成された円柱状ナノ空間構造は、ポリイミドフィルムを貫通した単一イオンの飛跡に沿って形成され (図 1)、フィルムの表面から裏面まで同じ口径の貫通孔として形成されていることが確認できた。

次に炭化処理したポリイミドフィルム試料を塩化白金酸水溶液中 (濃度: 0.1~10 mmol/l) で加速電圧 2 MV の電子線の照射 (500 kGy) し、その円柱状ナノ空間構造内壁を SEM 観察した。その結果、その内壁には Pt ナノ粒子が一樣に担持され、塩化白金酸水溶液の増加とともに凝集した Pt ナノ粒子が担持される傾向にあることがわかった。さらに担持された Pt ナノ粒子の形態を調べるためにイオンスライサーにより断面観察用試料を作製して TEM 観察した結果、大きさ 5 nm の結晶性の Pt ナノ粒子がネットワーク構造を形成して担持されることが明らかとなった (図 2)。以上の結果からイオンビーム照射と化学エッチングによりポリイミドフィルムに円柱状ナノ空間構造の形成が可能であり、さらに電子線照射を用いた放射線還元法により円柱状ナノ空間構造内に Pt ナノ粒子が担持できることがわかった。

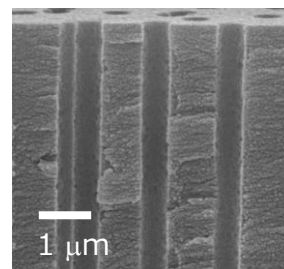


図 1 ポリイミドフィルムに形成した円柱状ナノ空間構造の SEM 観察像。

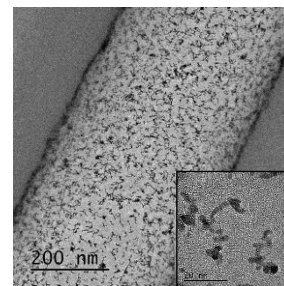


図 2 円柱状ナノ空間構造内に担持された Pt ナノ粒子の TEM 観察像。

#### (2) 円柱状ナノ空間構造内への Au、Ag、Pt、Pd ナノ粒子の担持

熱処理により炭化させた試料への Pt ナノ粒子の担持条件をもとに、炭化していないポリイミドフィルムに形成した円柱状ナノ空間構造内への Au、Ag、Pt、Pd ナノ粒子の担持方法について検討した。その結果、円柱状ナノ空間構造内への金属ナノ粒子の担持には、試料のアルゴンプラズマ暴露による親水化処理と金属イオン水溶液に浸す際の真空脱気処理の後に電子線照射することが有効であることがわかった。次に円柱状ナノ空間構造内に形成した金属ナノ粒子を TEM 観察するための断面試料の作製手法について検討した結果、担持した金属ナノ粒子の局所的な観察には、イオンスライサーによる断面試料加工、円柱状ナノ空間構造内の金属ナノ粒子の分散状態の評価

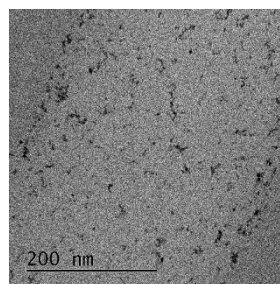


図 3 円柱状ナノ空間構造内に担持された Pt ナノ粒子の TEM 観察像。イオンスライサーにより断面観察試料を作製。

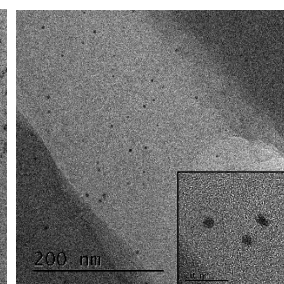


図 4 円柱状ナノ空間構造内に担持された Au ナノ粒子の TEM 観察像。マイクロトームにより断面観察試料を作製。

には、マイクロトームによる加工が有効であった。TEM による構造評価の結果、Pt ではナノ粒子がネットワーク構造を形成して円柱状ナノ空間構造内壁に担持 (図 3)、Au、Ag、Pd では、図 4 に示すような孤立したナノ粒子が担持されることがわかった。しかし、Au、Ag、Pd のナノ粒子の担持では、金属イオン水溶液の濃度、電子線照射の雰囲気などを変えたが、Pt のような高密度なナノ粒子の担持は達成できていない。このため更なるナノ粒子の担持条件の検討が必要である。

#### (3) ポリイミドフィルム表面への光発熱性付与の検討

最近、可視光領域を利用した局在型表面プラズモン共鳴吸収による光発熱材料として Au、Ag などの貴金属ナノ粒子の代わりに、耐熱性、耐腐食性に優れた窒化チタン (TiN) の利用が注目されている。そこで窒素雰囲気下で Ti をターゲット材料を用いたスパッタリング法よりポリイミドフィルム表面に多結晶の TiN を成膜したが、TiN の局在型表面プラズモン共鳴吸収を発現させるまでには至らなかった。さらに電子線を用いた放射線還元法による TiN への貴金属ナノ粒子の担持を検討し、TiN 粒子表面に Au、Ag、Pt、Pd のナノ粒子が担持できることを確認できた (図 5)。今後、TiN の形態制御により局在型表面プラズモン共鳴吸収を発現できれば、Pd、Pt などの触媒粒子と組み合わせることで、新たな機能性材料開発への展開が示唆される。

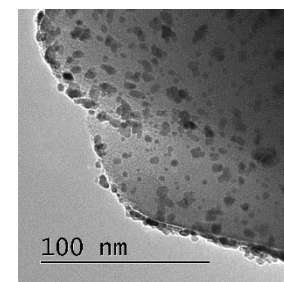


図 5 TiN 粒子に担持された Pt ナノ粒子の TEM 観察像。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 S. Yamamoto, H. Koshikawa, T. Taguchi, T. Yamaki	4. 巻 4
2. 論文標題 Precipitation of Pt Nanoparticles inside Ion-Track-Etched Capillaries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Quantum Beam Science	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/qubs4010008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 2件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 S. Yamamoto, H. Koshikawa, T. Taguchi, A. Idesaki, H. Okazaki, T. Yamaki
2. 発表標題 Synthesis of Precious Metal Nanoparticles inside Ion-Track-Etched Capillaries Formed in Polyimide Films
3. 学会等名 第30回 日本MRS年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本 春也, 田口 富嗣, 越川 博, 岡崎 宏之, 出崎 亮, 八巻 徹也
2. 発表標題 電子線還元法による円柱状ナノ空間内への貴金属ナノ粒子形成
3. 学会等名 電気化学会 2019年電気化学秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Yamamoto, T. Taguchi, A. Idesaki, H. Olazalki, H. Koshikawa, T. Yamaki, T. Mori
2. 発表標題 Electron-beam-induced formation of Pt nanoparticles on oxide films
3. 学会等名 20th International Union of Materials Research Societies International Conference in Asia (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Yamamoto, H. Koshikawa, T. Taguchi, A. Idesaki, H. Okazaki, T. Yamaki
2. 発表標題 Formation of Noble Metal Nanoparticles inside Ion-Track-Etched Capillaries
3. 学会等名 第29回 日本MRS年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本春也, 田口富嗣, 越川 博, 佐藤裕真, 出崎 亮, 八巻徹也
2. 発表標題 電子線還元法による円柱状ナノ空間内へのPtナノ粒子形成
3. 学会等名 電気化学会 2018年電気化学秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Yamamoto, T. Taguchi, A. Idesaki, H. Koshikawa, T. Yamaki
2. 発表標題 Electron Beam Induced Formation of Pt Nanoparticles on Oxide Films
3. 学会等名 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Yamamoto, T. Taguchi, A. Miyashita, A. Idesaki, H. Koshikawa, T. Yamaki, T. Mori
2. 発表標題 Electron-Beam-Induced Formation of Pt Nanoparticles on CeO <sub>2</sub> Films
3. 学会等名 第28回 日本MRS年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Yamamoto, H. Koshikawa, Y. Sato, T. Taguchi, A. Idesaki, T. Yamaki
2. 発表標題 Formation of Pt Nanoparticles inside Ion-Track-Etched Capillaries
3. 学会等名 第28回 日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本春也, 越川 博, 田口富嗣, 出崎 亮, 岡崎宏之, 前川康成, 八巻徹也
2. 発表標題 放射線還元法により作製したPt/CeO <sub>2</sub> 及びPt/SnO <sub>2</sub> の酸素還元活性
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	田口 富嗣  (TAGUCHI Tomitsugu)  (50354832)	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 東海量子ビーム応用研究センター・上席研究員   (82502)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------