

令和 6 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：2018～2023

課題番号：18K11936

研究課題名（和文）イオン穿孔技術を用いた光触媒ナノコーンアレイの開発

研究課題名（英文）Development of photocatalytic nanocone array using ion-track membranes

研究代表者

越川 博（Koshikawa, Hiroshi）

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・主幹技術員

研究者番号：00354936

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）：太陽光を利用した水分解水素製造は、表面が平板だと光の入射角度に依存する反射、散乱のために光吸収の損失がある。しかし表面にナノコーンアレイを形成させれば、吸光度が増大しエネルギー変換効率が向上することが知られているが、そのような構造体の作製例は報告がない。本研究では、イオン一つの軌跡に沿って作製されるナノ穿孔をテンプレートとして光触媒の開発を進めた。その結果、先端が先鋭で滑らかな形状のナノコーンアレイを表面に持つ二酸化チタンの作製に成功した。本手法は、光吸収率と反応効率の高い太陽光水分解水素製造膜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

クリーンなエネルギーを生み出す先端技術として、太陽光下で光触媒反応を促進する水分解水素発生材料の開発が期待されているが、表面が平板だと反射、散乱で光吸収に損失が出る。表面がナノコーンアレイならば、吸光度が増大することから高効率な水分解水素発生材料となることが期待される。本研究では、イオン一つの軌跡に沿って作製されるナノ穿孔をテンプレートとして光触媒の開発を進め、先端が先鋭で滑らかな形状、かつ均一でサイズの揃ったナノコーンアレイを表面に持つ二酸化チタンの作製に成功した。これにより、太陽光を利用した水分解水素発生材料開発への展開が期待できる。

研究成果の概要（英文）：When producing hydrogen through water splitting using sunlight, if the surface is flat, there is a loss in light absorption due to reflection and scattering that depends on the angle of incidence of light. However, it is known that forming nanocone arrays on a surface increases the absorbance and improves the energy conversion efficiency, but there have been no reports of the creation of such a structure. In this study, we developed the photocatalyst using nanopores created with the ion-tracked membranes as a template. As a result, we succeeded in producing titanium dioxide with nanocone arrays with sharp and smooth tips on the sheet surface. This method is expected to be applied to solar-powered water splitting and hydrogen production membranes with high light absorption and reaction efficiency.

研究分野：放射線化学

キーワード：イオン穿孔 ナノコーン 光触媒 二酸化チタン ポリカーボネート ポリイミド テンプレート 電気泳動電着

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

太陽光を利用した水分解水素製造は、酸素発生光触媒とそれに接する水素発生光触媒から成る基板を水中に置き、太陽光を当てることで、水を分解して酸素と水素を生成させる方法である。この方法により生成される水素は、二酸化炭素を排出しないクリーンなエネルギー源として期待されている。太陽光を利用する場合、表面が平板だと光の入射角度に依存する反射、散乱による光吸収の損失により 72%しか吸収されないが、ナノコーンアレイを形成することで吸光度が増大しエネルギー変換効率が向上することが J. Zhu らにより報告されている。一方、光触媒では、ナノコーンアレイが高い吸収効率を示すことは K. X. Wang らのシミュレーションにより予測されているが、そのような構造体の作製例は報告がない。いずれの方法もナノ制御が有効であると考えられており、光を完全吸収する構造体の作製が問題となっている。この根底には「光の吸収率は構造でどこまで高められるか？完全吸収は実現できるのか？」という問いがあり、この解決にはナノ構造制御に関する研究が不可欠である。本研究では、イオン一つの軌跡に沿って作製されるナノ穿孔の形成に関して高分子の溶解現象の観点から研究をすすめ、それをテンプレートとして光触媒を作製する。

2. 研究の目的

高分子膜に数百 MeV のイオンビームを照射すると、イオン一つひとつの軌跡に沿って高エネルギーを付与された損傷領域（以下、潜在飛跡と呼ぶ）が形成され、そのアルカリエッチングに伴う選択的溶出によりナノ～マイクロスケール孔からなる膜、いわゆるイオン穿孔膜が作製できる。照射するイオンビームを試料内で停止させ、その潜在飛跡をエッチングすることで円すい状穿孔が作製でき、それは先端がナノレベルで先鋭で、ホイヘンスの定理により全体がなめらかな円すいになるという特性を持つため、本研究ではこれを鋳型として金属ナノコーンが形成できることを報告していたが、今回は光触媒材料を用い、ナノコーンアレイの作製技術の確立を検討した。具体的には、(1)イオン照射-エッチング技術を用いてテンプレートの穿孔膜を作製し、(2)めっき技術等により酸化金属のナノコーン構造を形成させ評価する。

3. 研究の方法

(1)高分子膜への円すい孔作製

ポリカーボネートによる穿孔作製

ポリカーボネート(PC)膜(帝人製パンライト、膜厚 50 μm)の上にポリイミド膜(東レ・デュポン製カプトン、膜厚 12 μm)を重ねたターゲットに、150 MeV ^{40}Ar イオンを 3.0×10^7 ions/cm² のフルエンスで照射した。照射イオンが途中で停止した片面照射 PC 膜を 60°C の 4 mol/L 水酸化ナトリウム(NaOH)溶液でエッチングした。

ポリイミドによる穿孔作製

ポリイミド膜(東レ・デュポン製カプトン、膜厚 25 μm) を 2 枚重ねたターゲットに、127 MeV ^{40}Ar イオンを 3.0×10^7 ions/cm² のフルエンスで照射した。照射イオンが途中で停止した 2 枚目の膜を 60 の次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)溶液でエッチングした。

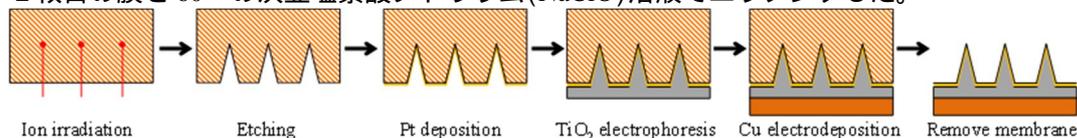


Fig. 1 酸化金属ナノコーンの作製手順。

(2)穿孔膜への酸化金属の充填と構造評価

電気泳動電着法によるナノコーン作製

穿孔の開口部から内部全体に白金をスパッタ蒸着した。オルトチタン酸テトライソプロピル、イソプロパノール、精製水、硝酸から成る酸化チタン懸濁液を電解液として 5 V の電気泳動電着法により酸化チタンを積層させた。PC テンプレートを NaOH 溶液で溶解し、酸化チタン-白金膜をむき出しにした。走査型電子顕微鏡(SEM)により形状観察した。

堆積法によるナノコーン作製と焼成

の条件で作製した酸化チタン懸濁液を膜に滴下し真空乾燥によって穿孔の開口部から内部に酸化チタンを堆積させ、400 で 3 時間焼成した。その後、NaClO 溶液で再度エッチン

げし、穿孔膜を除去した。SEMによりTiO₂ナノコーンを、透過型電子顕微鏡(TEM)により穿孔膜-TiO₂複合体の断面を形状観察した。

4. 研究成果

(1)高分子膜への穿孔作製

ポリカーボネート穿孔膜

SEM観察により、15-90minのアルカリエッチングで表面孔径が1.4μmまでの穿孔が得られた。Fig. 1に得られた孔径190nm-1.4μmの穿孔膜の表面とエッチング時間60minの膜の断面を示す。深さが3.0μmの円すい型の形状が観察され、ナノスケールの孔径制御が可能であることを確認した。

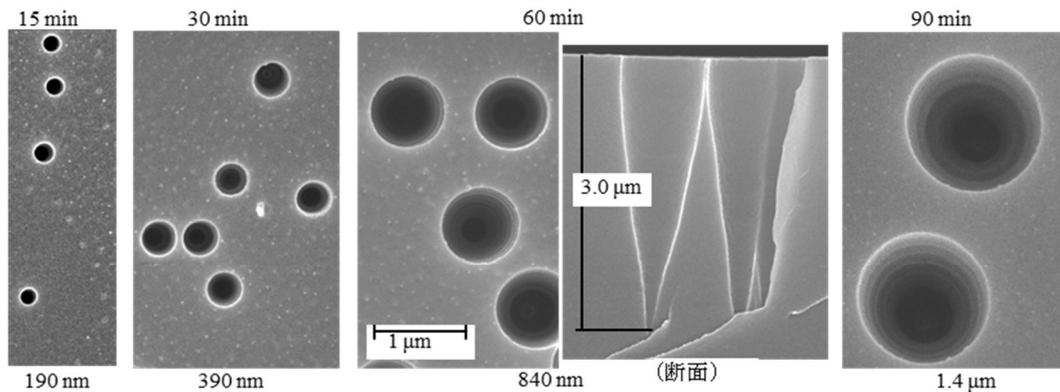


Fig. 2 PCイオン穿孔膜。15~90minのエッチング時間で190~1.4μmの円すい状の穿孔を制御できることを確認した。

②ポリイミド穿孔膜

PIも同様に、15~60minのエッチングにより表面孔径560nmまでの穿孔が作製できた。断面を観察するために、得られた穿孔膜を窒素中600℃で1時間熱処理して炭化させたのち、膜を割りSEM観察を行った。PIナノ穿孔断面をFig. 2に示す。NaClOのエッチングにより孔径150nm、深さ800nmの円すい孔が確認できる。

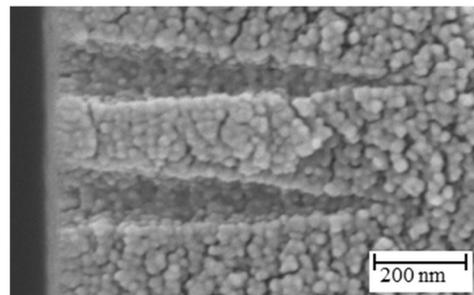


Fig. 3 PIイオン穿孔膜の断面。

(2)穿孔膜への酸化金属の充填と構造評価

酸化チタン懸濁液の粒径

懸濁液の微粒子が直径数百ナノメートルのイオン穿孔内に入るかどうかを検証した。マイクログリッドに懸濁液を100倍希釈したものを滴下し、乾燥させた。TEMにより粒子の粒径を50個測定し、ヒストグラムにまとめたものをFig. 4に示す。4.5nmの位置に最も多

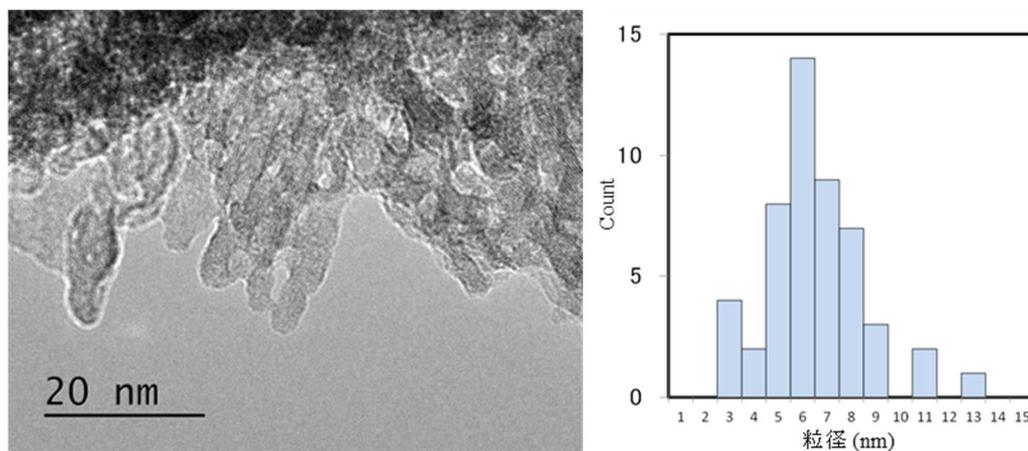


Fig. 4 酸化チタン微粒子のTEM像とヒストグラムによる粒径計算。平均粒径4.8nm±0.7nm。

く、また面積平均から 4.8、標準偏差が 0.7nm で、数百ナノメートルの穿孔内で析出する大きさであると確認できた。

Pt-TiO₂ 複合ナノコーンアレイ

3の(1) で作製した PC 穿孔に白金スパッタ蒸着及び電気泳動電着により酸化チタンを積層し、PC 膜を除去した試料の SEM 像を Fig. 3 に示す。表面形態が平滑で穿孔形状が一致した底面直径 2.1 μm、高さ 5.8 μm のナノコーン構造が作製できることが確認できた。

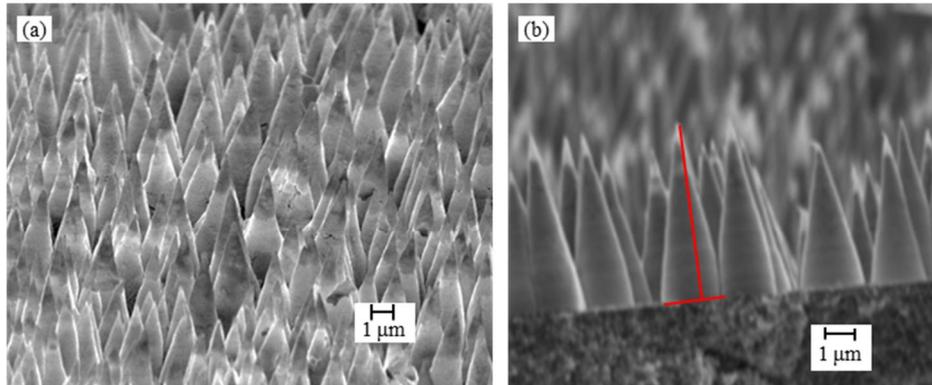


Fig. 5 PCイオン穿孔膜を除去したPt-TiO₂ナノコーンアレイのSEM像。(a)膜面から60°、(b)膜面から90°の角度で撮影。ナノコーンの底面直径は2.1 μm、高さ5.8 μm。

この複合ナノコーンアレイを Ar イオンスパッタリングにより 120sec 表面層を除去したナノコーンの XPS 測定結果を Fig. 6 に示す。スパッタリングでは表面が Pt に覆われているのが分かる。

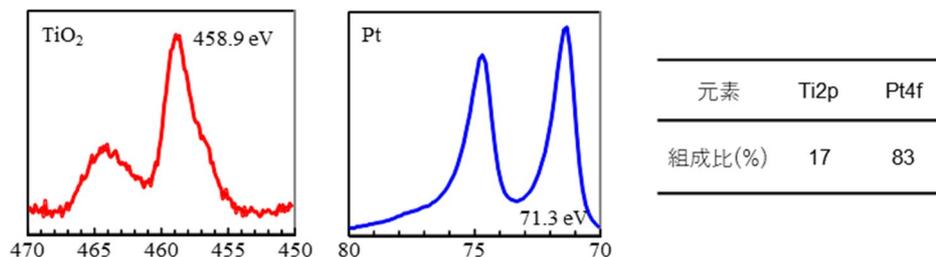


Fig. 6 Arイオンスパッタリングにより120sec表面層を除去したナノコーンのXPS

TiO₂ ナノコーンアレイ

複合ナノコーンでは Pt の割合を制御しにくい点から、電気泳動電着と異なる方法を検討した。3の(2) で合成した酸化チタン懸濁液を(1) で作製した PI 穿孔膜に滴下し真空乾燥によって穿孔の開口部から内部に酸化チタンを堆積させ、窒素雰囲気下 400°Cで焼成した。PI 穿孔膜-TiO₂ 複合体の断面を TEM により観察したものを Fig. 7 に示す。コーンの中に Ti と O が存在しているのが確認でき、穿孔の先端まで TiO₂ ナノコーンが充填されているのが確認できた。

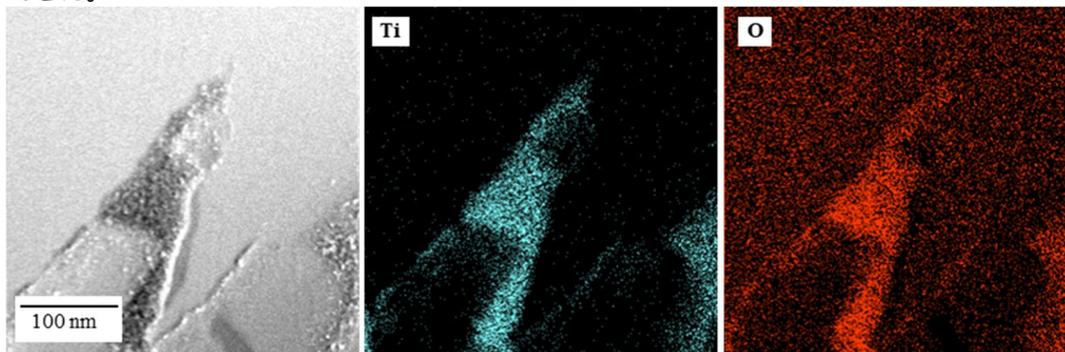


Fig. 7 PIイオン穿孔膜-TiO₂ナノコーンアレイのTEM像及びTi及びOのEDX像

まとめ

高分子膜に数百 MeV のイオンビームを照射し、エッチングすると、先端がナノレベルで先鋭でなめらかな円すいになるという特性を持つことから、これを鋳型として光触媒材料を用い、光吸収率の高いナノコーンアレイの作製を検討した。ポリカーボネート、ポリイミド膜を用いてイオン穿孔膜を作製し、任意の孔径及び深さのイオン穿孔を構築させた。酸化チタン懸濁液を電解液として電気泳動電着法により酸化チタンを積層させた。めっき技術等により酸化金属のナノコーン構造を形成させることで、先端が先鋭で滑らかな形状、かつ均一でサイズの揃ったナノコーンアレイを表面に持つ二酸化チタンの作製に成功した。これにより、太陽光を利用した水分解水素発生材料開発への展開が期待できる。

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 0件）

1. 著者名 Sato Yuma, Koshikawa Hiroshi, Yamamoto Shunya, Sugimoto Masaki, Sawada Shinichi, Yamaki Tetsuya	4. 巻 5
2. 論文標題 Fabrication of Size- and Shape-Controlled Platinum Cones by Ion-Track Etching and Electrodeposition Techniques for Electrocatalytic Applications	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Quantum Beam Science	6. 最初と最後の頁 21 ~ 21
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/qubs5030021	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 越川 博, 澤田 真一, 八巻 徹也
2. 発表標題 イオンビーム照射による ポリスチレン多孔膜の作製
3. 学会等名 日本膜学会第44年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 越川 博, 山本 春也, 杉本 雅樹, 澤田 真一, 八巻 徹也
2. 発表標題 イオン穿孔膜をテンプレートとした金属酸化物コーンの形成
3. 学会等名 QST高崎サイエンスフェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroshi Koshikawa, Shunya Yamamoto, Masaki Sugimoto, Shinichi Sawada, Tetsuya Yamaki
2. 発表標題 Fabrication of Metal Oxide Nanocones Using Ion-Tracks of Polymer Membranes
3. 学会等名 MRM2021 Materials Research Meeting（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Taishi Miyashita, Mikihiro Nomura, Shinichi Sawada, Hiroshi Koshikawa, Tetsuya Yamaki
2. 発表標題 Development of Cation Exchange Membranes for Electrodialysis by Ion Beam Technology
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, 越川博, 田口富嗣, 出崎亮, 岡崎宏之, 八巻徹也
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 越川 博, 山本 春也, 杉本 雅樹, 澤田 真一, 八巻 徹也
2. 発表標題 イオン穿孔膜を用いた金属酸化物ナノコーンの形成
3. 学会等名 2019年電気化学秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroshi Koshikawa, Shunya Yamamoto, Masaki Sugimoto, Shin-ichi Sawada, and Tetsuya Yamaki
2. 発表標題 Fabrication of TiO ₂ Nanocones Using Ion-Tracks of Polymer Membranes
3. 学会等名 10th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE10) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 越川 博, 山本 春也, 杉本 雅樹, 澤田 真一, 八巻 徹也
2. 発表標題 イオン穿孔膜を用いた酸化チタンナノコーンの形成
3. 学会等名 QST高崎サイエンスフェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Koshikawa, S. Yamamoto, M. Sugimoto, S. Sawada and T. Yamaki
2. 発表標題 Preparation of Platinum Nanocones Electrode Using Ion Track-Etched Membranes as Templates
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 越川 博, 佐藤 裕真, 山本 春也, 杉本 雅樹, 澤田 真一, 八巻 徹也, 前川 康成
2. 発表標題 Preparation of Metal Oxide Nanocones Using Ion Track-Etched Membranes as Templates
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 越川 博, 佐藤 裕真, 山本 春也, 杉本 雅樹, 澤田 真一, 八巻 徹也
2. 発表標題 イオン穿孔膜をテンプレートとした酸化チタンナノコーンの作製
3. 学会等名 第17回放射線プロセスシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤 裕真, 越川 博, 山本 春也, 杉本 雅樹, 澤田 真一, 八巻 徹也
2. 発表標題 Preparation of ion-track nanopores with different profile: precise control of depth-energy deposition distribution
3. 学会等名 31st International Microprocesses and Nanotechnology Conference(MNC 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤 裕真, 越川 博, 山本 春也, 杉本 雅樹, 澤田 真一, 八巻 徹也
2. 発表標題 LET制御による多彩な形状のイオン穿孔
3. 学会等名 第17回放射線プロセスシンポジウム,
4. 発表年 2018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	臼井 博明 (Usui Hiroaki) (60176667)	東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・特任教授 (12605)	

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
---------	---------