

平成22年 6月 1日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20760600
 研究課題名 (和文) 高エネルギーイオンビームによる金属ナノ微粒子の表面改質と燃料電池用触媒への応用
 研究課題名 (英文) Surface modification of metal nanoparticles by high energy ion beam for applications to fuel-cell catalysts
 研究代表者
 八巻 徹也 (YAMAKI TETSUYA)
 独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹
 研究者番号：10354937

研究成果の概要 (和文)：電子線や γ 線、X線などの放射線にはないイオンビームによる高密度な電子励起効果を利用して、ナノ微粒子の表面を改質・制御し、固体高分子形燃料電池に応用可能な酸素還元触媒を作製することを試みた。電気化学的特性を評価した結果、よりイオンビームの照射により触媒活性の表面積が増大することが見出された。イオンビームによる励起と量子化されたナノ微粒子の表面電子系とが結合したことによる局所的な構造変化が原因と考えられる。

研究成果の概要 (英文)：Metal nanoparticles were prepared on a glassy carbon plate by a sputtering method and then irradiated with high energy ion beams at room temperature. The nanoparticles would be modified by 0.38 MeV proton (H^+) beam-induced electronic excitation so that they have a higher surface activity. The mechanism of this irradiation effect seems to be rather complicated, but it can be discussed in relation to a change in the interfacial crystal structure during the irradiation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：量子ビーム材料科学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：イオンビーム、電子励起効果、金属ナノ微粒子、酸素還元触媒、燃料電池、表面改質、サイクリックボルタモグラム、回転ディスク電極法

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、常温動作が可能で出力密度が高いことから、コージェネレーションシステムや電気自動車用の電源として活発に開発が進められている。

PEFCにおける重要な構成部材は、電気化学反応が起こる電極触媒(アノードとカソード)とその間のプロトン輸送を担う高分子電解質膜の2つである。

このうち電極触媒の開発においては、カ

ソードにおける酸素の還元反応($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$)が遅い(すなわち反応の過電圧が高い)ことが最大の問題となっている。また、現在のカソード触媒には白金(Pt)のナノ微粒子が主に使用されており、その量を減らすことがコストダウンのために不可欠である。このため、できる限りPtを使用しない高活性な酸素還元触媒の実現に向けて、微粒子分散・配置の最適化、Ptと他の遷移金属との合金化、非Pt系材料の探索などが行われてきた。それでも未だ解決に至っていないのは、この課題の克服が如何に困難かを表している。

このような従来の試みに対し、反応の起こる触媒微粒子の表面に着目した研究は、理論計算によるアプローチを除き例がなかった。ところがごく最近になって、最表面の原子配置や電子状態を制御する手法が報告され、触媒活性の向上に対するその有効性が実験的に確認され始めた。また、同様の効果は純Ptにとどまらず合金金属の微粒子にも見出されつつあり、表面制御による酸素還元触媒の開発は大きな可能性を秘めている。しかしながら、これらの研究はその端緒についたばかりの段階であり、新規改質法の提案、確立が強く求められている。

2. 研究の目的

1. の背景をもとに、触媒の高活性化に向けた新規な表面改質法の確立を発想した。すなわち、高エネルギーイオンビームによる電子励起効果を利用して、ナノサイズに粒径が制御された金属微粒子の表面を改質・制御し、PEFCに应用可能な酸素還元触媒を創製することを目的とする。具体的には以下のとおりである。

(1) 粒径を制御した純Ptや合金金属のナノ微粒子に対し、核種、エネルギーやフルエンス、及び照射温度を変化させてイオンビーム照射を行い、試料の触媒活性を示唆する電気化学特性(特に還元の開始電位・電流、反応過電圧や有効活性面積など)と照射の関係を明らかにする。

(2) 照射後の金属ナノ微粒子における他の特性(光学特性、表面濡れ性、表面化学状態、仕事関数、粒径・結晶性など)を調べることによって、イオンビーム照射効果の起源を解明する。

3. 研究の方法

(1) 金属ナノ微粒子の作製

Ptのナノ微粒子は、同金属のターゲットをマグネトロンスパッターすることによりグラッシーカーボン基板上に堆積した。基板は表面積を高く保つため未研磨とした。堆積速度が、1分当たり約3 nmになるように、スパッター出力、雰囲気ガス(Ar)の

圧力を調整した。本研究では、室温の条件下で、膜厚4 nmに相当する9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ のPtナノ微粒子を堆積した。

(2) イオンビーム照射

日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所の保有するイオン照射施設のイオン注入器、サイクロトロン加速器において、グラッシーカーボン基板上に作製したPtナノ微粒子に、0.38 MeV $^1\text{H}^+$ 、450 MeV $^{129}\text{Xe}^{23+}$ 、10 MeV $^1\text{H}^+$ 、50 MeV $^4\text{He}^+$ などのビームを真空中で照射した。照射条件として、フルエンスを $10^8 \sim 10^{17}$ ions/ cm^2 の間で変化させた。

(3) 金属ナノ微粒子の評価

ナノ微粒子のサイズとその分布は、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)で観察することで調べた。電気化学測定は、通常の3電極型セルを用い、Ptコイルを対極、KCl飽和のAg/AgCl(0.20 V vs. NHE)を参照電極として行った。

4. 研究成果

グラッシーカーボン基板上に作製したPtナノ微粒子のFE-SEM像を図1に示す。未堆積の(a)と比較すると、(b)には白く光った細かな粒子が観察される。これがPtナノ微粒子であり、粒径は5 nm程度と見積もることができる。この結果は、類似のスパッター法により作製したPtナノ微粒子の粒径にほぼ一致する。粒子は疎らに存在しており、基板全体を覆う薄膜を形成しているというよりは、ナノ微粒子が凝集せずに単独で堆積していると考えられる。

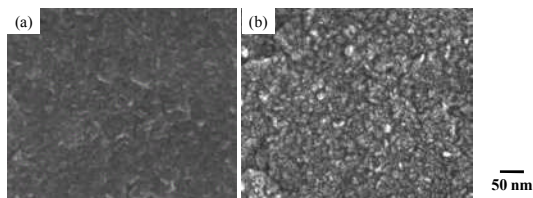


図1 Ptナノ微粒子のFE-SEM像((a)は未堆積の写真)

次に、TRIMと呼ばれる計算コードを用いることによって、イオンビームが試料に付与するエネルギーを計算した。その結果を0.38 MeV、10 MeVの $^1\text{H}^+$ に対して表1に示す。

Energy (MeV)	LET (eV/nm)	R_p (μm)	ΔR_p (μm)	Fluence (ions/ cm^2)	Absorbed dose (MGy)
0.38	196	4.41	0.136	$1 \times 10^{16}, 3 \times 10^{16}$	146, 439
10	38.6	852	14.4	3×10^{14}	0.864

ここで、吸収線量は線エネルギー付与(LET)とフルエンスの積で与えられる。飛程はミクロンオーダー以上であり、入射したビームは金属ナノ微粒子を完全に貫通し、グラッシーカーボン基板内で停止する。したがって、ナノ微粒子内に付与されるエネルギーは電子励起効果のみを与え、その深さ変化は無視できる。10 MeVの $^1\text{H}^+$ は、LET、フルエンスともに小さく、その結果として吸収線量も0.38 MeVに比べて非常に小さかった。

照射後のPtナノ微粒子に対し、回転ディスク電極を用いて硫酸水溶液中のサイクリックボルタムグラム(電流-電圧曲線)を取得した。その結果を図2に示す。 $-0.2\sim 0.1\text{ V}$ に見られる水素の吸脱着の信号は、0.38 MeV $^1\text{H}^+$ の照射に伴って増大した。それに対し、10 MeVの場合には照射による変化はほとんど確認されなかった。

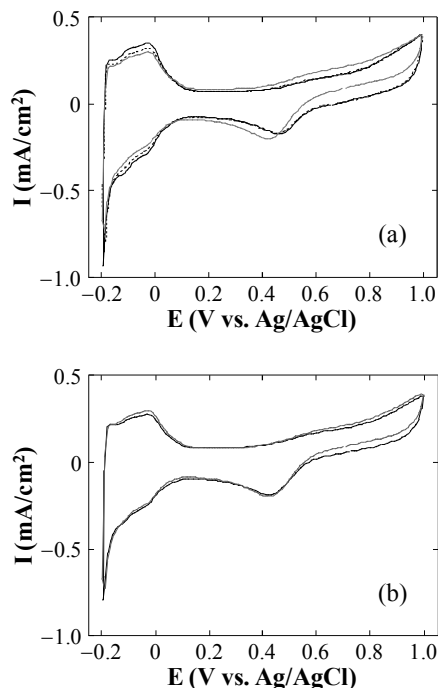


図2 照射に伴うサイクリックボルタムグラムの変化 (a) 0.38 MeV、(b) 10 MeVの H^+ 照射

そこで、水素波の積分値から触媒比表面積(電気化学活性表面積)を求めた。図3の結果から明らかなように、0.38 MeV $^1\text{H}^+$ の照射により約30%増大することが見出された。この結果に対しては、電子顕微鏡の観察から粒径変化による活性向上ではないことが明らかになり、イオンビーム励起と量子化されたナノ微粒子の表面電子系とが結合したことによる局所的な構造変化が

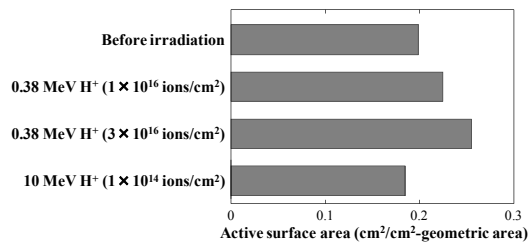


図3 電気化学活性表面積の比較

因と考えられる。

以上のように、イオンビーム照射で表面状態の制御された金属ナノ微粒子の固体高分子形燃料電池用触媒への応用性を探索し、研究全体を総括した。

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6件)

- ① T. Yamaki, S. Yamamoto, T. Hakoda, and H. Koshikawa, Ion Beam Modification of Pt Electrocatalyst Nanoparticles for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1217, Y08-26 (2010). (査読有)
- ② T. Yamaki, Quantum Beam Technology: A Versatile Tool for Developing Polymer Electrolyte Fuel-Cell Membranes, *J. Power Sources*, 195, 5848-5855 (2010). (査読有)
- ③ T. Yamaki, S. Sawada, M. Asano, Y. Maekawa, M. Yoshida, L. Gubler, S. Alkan-Gürsel, and G.G. Scherer, Fuel-Cell Performance of Multiply-Crosslinked Polymer Electrolyte Membranes Prepared by Two-Step Radiation Process, *ECS Transactions*, 25, 1439-1450 (2009). (査読有)
- ④ R. Rosiah, T. Yamaki, H. Koshikawa, S. Takahashi, S. Hasegawa, M. Asano, Y. Maekawa, K.-O. Voss, C. Trautmann, and R. Neumann, Enhancement of Etch Rate for Preparation of Nano-Sized Ion-Track Membranes of Poly(vinylidene fluoride): Effect of Pretreatment and High-LET Beam Irradiation, *Nucl. Instrum. Meth. B*, 267, 554-557 (2009) (査読有)
- ⑤ H. Ben yousef, L. Gubler, T. Yamaki, S. Sawada, S. Alkan-Gürsel, A. Wokaun, and G.G. Scherer, Cross-Linker Effect in ETFE-Based Radiation-Grafted Proton-Conducting Membranes, *J. Electrochem. Soc.*, 156, B532-B539 (2009).

(査読有)

- ⑥ T. Yamaki, M. Asano, H. Koshikawa, Y. Maekawa, R. Neumann, C. Trautmann, and K.-O. Voss, Preparation of Anisotropically Proton-Conductive Materials Based on Poly(vinylidene fluoride) ion track membranes, *GSI Scientific Report*, 341 (2008). (査読有)

[学会発表] (計 2 件)

- ① T. Yamaki, Quantum Beam Technology: A Versatile Tool for Developing Polymer Electrolyte Fuel-Cell Membranes, 4th International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells (PBFC2009), August 5, 2009, Yokohama Symposia (Yokohama, Japan). (招待講演)
- ② 八巻徹也、浅野雅春、小林美咲、野村久美子、高木繁治、前川康成、吉田 勝、高エネルギー重イオンビームによる燃料電池用ナノ構造制御電解質膜の開発、第 10 回応用加速器・関連技術研究シンポジウム、2008 年 6 月 12 日、東京工業大学百年記念館 (東京)

[図書] (計 1 件)

- ① T. Yamaki, M. Asano, and M. Yoshida, Research Signpost, Current Developments of Radiation-Induced Graft in Membranes, 2008, pp. 1-49.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 燃料電池用電解質膜及びその製造方法
発明者: 小林美咲、八巻徹也、浅野雅春、吉田勝、前川康成
権利者: 同上
種類: 特許
番号: PCT/JP2008/072396
出願年月日: 2008 年 12 月 10 日
国内外の別: 外国

○取得状況 (計 1 件)

名称: 多孔質酸化チタン薄膜とその製造方法
発明者: 八巻徹也、伊藤久義、篠原竜児、浅井圭介、阿部弘亨、土方泰斗、矢口裕之
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 第 4104899
取得年月日: 2008 年 6 月 18 日
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

八巻 徹也 (YAMAKI TETSUYA)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹

研究者番号: 1 0 3 5 4 9 3 7

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: