

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24561047

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細線の形成と燃料電池触媒への展開

研究課題名(英文)Preparation of metal nanowires by high-energy-ion-beam technology and their applications to fuel-cell catalyst materials

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・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究主幹

研究者番号：10354937

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：高エネルギーイオンビーム飛跡に沿って形成される円柱状の微小空間(いわゆる潜在飛跡)を金属イオンの還元場として金属ナノ細線を形成させ、固体高分子形燃料電池用の酸素還元触媒への応用可能性を探索した。元素の化学状態分析と電子顕微鏡観察によって、潜在飛跡内では還元反応が効率的に進行すること、金属ナノ細線の形態は潜在飛跡の構造を反映していることがそれぞれ示唆された。

研究成果の概要(英文)：We prepared metal nanowires by a radiation-reduction reaction occurring very locally in cylindrical heavy-ion tracks and then pursued the possibility of their applications to the oxygen reduction reaction catalyst in polymer electrolyte membrane fuel cells. According to the analysis of elemental chemical states and microscopic observations, the reduction of metal ions efficiently took place in each track, probably leading to the formation of metal nanowires whose morphology depended on the track structures.

研究分野：量子ビーム材料科学

キーワード：イオンビーム 潜在飛跡 電子励起効果 放射線還元 金属ナノ細線 電極触媒 固体高分子形燃料電池

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、次世代エネルギー変換デバイスとして、近年注目を集めている。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、研究代表者らは、量子ビームの一つであるイオンビームを利用して、PEFC電極触媒の研究を進め、その「局所的な高エネルギー付与」という特異性が有効に働く事例を見出してきた。例えば、白金(Pt)ナノ微粒子上における表面状態をイオンビームの電子励起効果によって高活性化することができた。また、イオンビームで格子欠陥を導入した金属酸化物にPtナノ微粒子を析出させると、欠陥との相互作用に起因した担持効果が発現することを明らかにした。高価な貴金属の使用量を減らしPEFCのコストダウンを図るために重要な研究の潮流が、ナノ構造による高比表面積化と、このような表面機能化の試みなのである。

高エネルギーイオンビームによる材料創製技術の特色は何と言っても、単一イオンによる加工・改質能である。ラジカル開始のグラフト重合や切断高分子の選択的溶出に伴う孔形成に加えて、高分子の架橋反応によりゲル化(不溶化)させる試みも、この単一イオンの効果を利用した研究として有名である。すべてに共通しているのは、潜在飛跡の一つ一つで引き起こされる高分子の反応を利用してナノ構造体を形成させる点である。

これに対し本研究では、潜在飛跡という高エネルギー付与領域を金属ナノ細線の形成に利用する。放射線照射で水から生じた水と電子や水素原子などにより金属イオンを還元しナノ粒子を析出させる方法、いわゆる放射線還元法をここでは応用する。この方法は、一般的な化学的手法で使われる還元試薬や加熱処理が一切不要であり、付与エネルギーの密度を高くすることで粒子の微細化、電気陰性度の異なる金属イオンからの合金化が可能、などの利点を有している。しかしながら、水溶液を対象にナノ粒子分散液を作製する研究がほとんどであり、金属ナノ細線の作製に挑んだ例はこれまでになかった。

2. 研究の目的

1. の背景に基づき、PEFC電極触媒における貴金属の使用量低減のため、高比表面積化に向けた新規な金属ナノ細線作製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飛跡に沿って形成される円柱状の微小空間を金属イオンの還元場として、金属ナノ細線を形成させるとともに、PEFCに応用可能な電極触媒を創製することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 金属ナノ細線の形成

本研究では、金属塩の水溶液を含む固体試料を得て、それに対し大気圧の下で百MeV級の重イオンビームを照射することによって、金属ナノ細線の形成条件を検討した。

まず、Pt等の金属塩を溶解した水溶液にポリビニルアルコールからなる高分子膜(マトリックスとして働く)を浸漬した。ここで、高分子マトリックスに導入される金属イオンの濃度をできる限り高められるよう留意した。また、照射により水と電子や水素原子(還元種)を生成する水に加え、同時に生成する水酸化ラジカル(酸化種)を捕捉するためのイソプロピルアルコール(*i*PrOH)を薄膜内に含ませることによって、飛跡内の金属イオンをできる限り多く還元できる条件を探索した。

続いて、得られた固体薄膜に、(独)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において、~百MeVの重イオンビームを照射した。上記のように、試料は水、アルコールを含むため、真空中ではなく大気圧の下で照射しなければならない。したがって、予めTRIMコードによる理論計算を行い、その結果に基づきイオンビームの電子励起効果のみを利用できるように配慮した。また、試料の照射雰囲気を制御するため、専用の照射セルを設計、製作し、真空チャンバーの先に設置した。その外観を図1に示す。

(2) 金属ナノ細線の評価

イオンビーム照射後の試料に対し、X線光電子分光法(XPS)による化学状態の解析から、金属イオンから金属単体への還元反応の進行を評価した。マトリックス内に析出した金属ナノ構造の形態は、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)で直接観察することで調べた。PEFC電極触媒としての性能を示唆する電気化学特性は、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を参照電極として測定した。室温に保持した0.1 mol/dm³過塩素酸(HClO₄)水溶液を電解液に使用した。

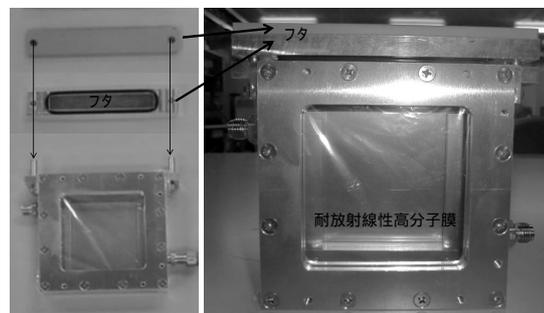


図1 試料の照射雰囲気を制御するために使用した照射セルの外観。ビーム入射面を高分子膜で覆い、セル内部に保持した試料に照射。

4. 研究成果

(1) 主な成果

Pt、ルテニウム(Ru)、パラジウム(Pd)、及び金(Au)等貴金属の模擬元素として銅(Cu)に着目し、その塩である硫酸銅(CuSO_4)を含む水溶液を調製した。ここで、還元剤として体積濃度 20%の *i*PrOH を添加した。一方、高分子マトリックスとしてポリビニルアルコール(PVA)の架橋ゲルを線照射により作製した。試料の扱いやすさに必要な機械的強度と金属イオンを高い濃度で導入するための膨潤度とのバランスを考慮して、線量 40 kGy の照射による PVA ゲルが最適であることがわかった。また、高分子マトリックスは CuSO_4 水溶液に室温で 6 時間以上浸漬すると青色を呈したことから、銅イオンが吸収されていることを確認できた。

イオンビーム照射実験においては、TRIM コードによる理論計算の結果に基づき、照射施設で供給可能なイオンビームの中から 520 MeV $^{40}\text{Ar}^{14+}$ を選択した。散乱体と多重極電磁石とを用いて形成した均一ビームを大気中に取り出し、取出し窓から 5 cm の距離で試料に照射したとき、試料への入射エネルギーは約 330 MeV と計算された。ここで、照射は Ar ガス雰囲気で行い、フルエンスは 1 cm^2 あたり 10^{10} から 10^{11} 個に設定した。

照射後の試料は Cu^{2+} イオンの青色から赤褐色に変化し、その程度が照射フルエンスの高いほど大きかった。試料の Cu 2p XPS スペクトルを CuSO_4 粉末と比較して図 2 に示す。 CuSO_4 粉末に見られた結合エネルギー 934.5 eV のピークは $2p_{3/2}$ 軌道電子による寄与であり、 Cu^{2+} の存在を示している。一方、照射後の試料では、932.6 eV に鋭いピークが現れ Cu 金属相の存在が示唆された。これらの結果から、 $^{40}\text{Ar}^{14+}$ ビームの潜在飛跡内では還元反応が効率的に誘起され、これによって、Cu 金属が析出していることが確認できた。

照射による析出後、時間の経過とともに Cu 金属による着色はなくなり、マトリックスか

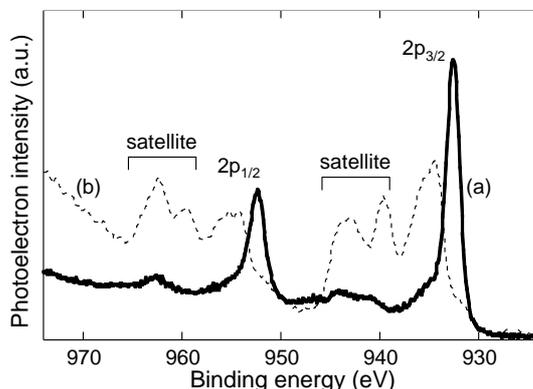


図2 Cu 2p XPS スペクトル。(a)イオンビーム照射後の試料と(b)市販試薬 CuSO_4 との比較。照射フルエンスは 3.0×10^{11} ion/cm^2 。

ら Cu 脱離が起こることが判明した。この結果を受けて、照射後すぐに PVA 架橋ゲルの減圧乾燥を試みたところ、析出した Cu 金属を固定化することができ、詳細な分析、評価に向けた金属ナノ細線の作製手法を最適化するに至った。

そこで次に、確立した金属ナノ細線の作製手法を用いて、Pt ナノ細線の作製を試みた。 $0.1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ のヘキサクロリド白金(IV)酸($\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$)水溶液に、上と同じ体積濃度で *i*PrOH を添加した。マトリックスである PVA 架橋ゲルを $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 水溶液に室温で 6 時間以上浸漬した後、溶液を含んだ膨潤状態で $^{40}\text{Ar}^{14+}$ ビームを照射した。

照射後の試料は Pt^{4+} イオンの黄色から黒色に変化したことから、 $^{40}\text{Ar}^{14+}$ ビームの潜在飛跡内で誘起された還元反応によって、Pt 金属が析出していることが示唆された。減圧乾燥させた試料の Pt 4f XPS スペクトルでは、結合エネルギー 71.0 eV 付近のピークが観測され、Pt 金属の固定化を確認できた。

Pt 金属ナノ構造の FE-SEM 写真が図 3 (a)、(b)である。表面を観察すると、直径数百 nm 以下の比較的均一な点状構造が確認された。飛跡内における線量の半径依存性を理論的に計算し、還元による Pt 析出に必要な最低線量を 0.5 kGy と仮定すると、330 MeV $^{40}\text{Ar}^{14+}$ の飛跡直径は確認された点とほぼ同程度であった。したがって、写真(a)はマトリックス内に形成されたナノ細線を上部から観察した像と解釈できる。一方の写真(b)では、細線状の構造が確認されたが、その直径は(a)と一致せず、両者は同じ細線からの像ではない。

また、同試料を用いて、酸化還元開始電位、反応過電圧や有効活性面積、電荷移動速度など、触媒性能を示唆する電気化学特性の評価を試みたものの、Pt に特徴的な水素吸脱着や酸素還元に伴う信号が全く観測されなかった。照射イオンの飛程では、作製した Pt ナノ細線は高分子マトリックスを貫通させることができず、試料裏面との導通がとれていな

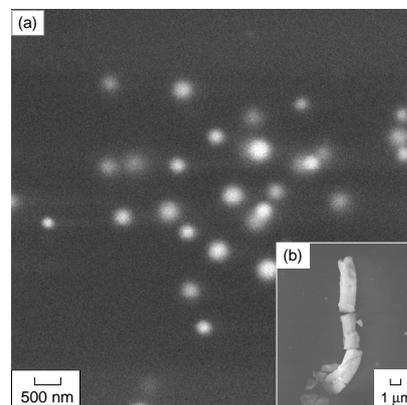


図3 Pt ナノ構造の FE-SEM 写真。細線を(a)上、または(b)横から観察。

いことが原因と考えられる。

以上のように、高エネルギーイオンビームによる円柱状の潜在飛跡を金属イオンの還元場として利用することで、Cu だけでなく PEFC 用電極触媒として高活性な Pt のナノ細線を初めて作製できた。このような本手法の設計自由度を探索した上で研究全体を総括した。

(2)国内外における位置づけとインパクト

本研究では、PEFC のコストダウンにつながる電極触媒の高比表面積化という課題を克服するため、他の放射線(電子線や X 線)にはない高エネルギーイオンビームの照射効果を金属イオンの還元によるナノ細線の形成に利用した。この方法は、実験原理上、ナノ細線の種類(例えば組成、粒径)を選ばず適用可能であるとともに、イオンビーム照射条件(核種、エネルギーやフルエンスと温度)及び高分子薄膜の種類、作製条件など、多様な制御因子を有している。その意味で、従来の電界紡糸法によるナノ細線作製とは対照的と言うべき、このような設計自由度の高さが大きな特色である。

従来から、PEFC 用触媒の開発に関わるイオンビーム技術として、イオンビームスパッターやイオン注入による微粒子の作製法が知られている。これらの例で用いられているのは、主として原子核との弾性衝突を伴う keV 級ビームである。これに対し本研究は、MeV 領域で大きくなる非弾性衝突、すなわち電子系励起の効果を当該分野に利用した稀有な試みである。言い換えれば、イオンビーム潜在飛跡における空間線量率の増大効果によってナノ細線の微細化に初めて挑んだ研究であり、イオンビーム工学研究の新機軸を提示することができた。

(3)今後の展望

作製した金属ナノ細線を単離する、あるいは高分子マトリックスの裏面まで貫通させることによって、電気化学特性の評価を可能にする。これにより、本金属ナノ細線が有する PEFC 電極触媒としての優位性を実証することが重要である。炭素(電極)と組み合わせた半電池の評価、金属合金化や連結・複合化の検討により、PEFC に限定されない多様な応用可能性が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 12 件)

K. Yoshimura, T. Yamaki, et al. (3 番目 / 全 8 名), Imidazolium Cation Based Anion-Conducting Electrolyte Membranes Prepared by Radiation-Induced Grafting

for Direct Hydrazine Hydrate Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 161, F889-F893 (2014). (査読有)

DOI: 10.1149/2.0511409jes

K. Kato, T. Yamaki, S. Yamamoto, T. Hakoda et al. (2 番目 / 全 8 名), Preparation of Tungsten Nanoparticles by Ion Implantation and Electrochemical Etching, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 314, 149-152 (2013). (査読有)

DOI: 10.1016/j.nimb.2013.05.052

T. Yamaki, T. Hakoda et al. (1 番目 / 全 12 名), Ion-Track Membranes of Fluoropolymers: Toward Controlling the Pore Size and Shape, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 314, 77-81 (2013). (査読有)

DOI: 10.1016/j.nimb.2013.05.028

H. Koshikawa, T. Yamaki et al. (4 番目 / 全 9 名), Counter Anion Effect on the Properties of Anion-Conducting Polymer Electrolyte Membranes Prepared by Radiation-Induced Graft Polymerization, *Macromol. Chem. Phys.*, 214, 1756-1762 (2013). (査読有)

DOI: 10.1002/macp.201300225

N. Nuryanthi, T. Yamaki et al. (2 番目 / 全 8 名), Applied-Voltage Dependence on Conductometric Track Etching of Poly(vinylidene fluoride) Films, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 314, 95-98 (2013). (査読有)

DOI: 10.1016/j.nimb.2013.05.035

A. Kitamura (Ogawa), T. Yamaki, Y. Yuri et al. (2 番目 / 全 5 名), Microscopic Evaluation of the Absolute Fluence Distribution of a Large-Area Uniform Ion Beam Using the Track-Etching Technique, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 314, 47-50 (2013). (査読有)

DOI: 10.1016/j.nimb.2013.05.027

〔学会発表〕(計 19 件)

T. Yamaki et al., Quantum Beam Technology: Catalytic Materials Prepared by Ion Beam Irradiation for Electrochemical Device Applications, The 10th Workshop on Reactive Metal Processing (RMW10), 2015年3月20~21日, Cambridge (USA).

T. Yamaki, Fluoropolymer-Based Nanostructures Created by Swift-Heavy-Ion Irradiation, 6th Asian Forum for Accelerators and Detectors (AFAD 2015), 2015年1月26~27日, Hsinchu

(Taiwan). (招待講演)

T. Yamaki, Creation of Fluoropolymer-Based Nanostructures by Swift-Heavy-Ion Irradiation, International Conference on Swift Heavy Ions in Materials Engineering and Characterization (SHIMEC 2014), 2014年10月14~17日, New Delhi (India). (招待講演)

T. Yamaki, Nanostructured Proton-Conductive Membranes Prepared by Swift Heavy Ion Irradiation for Fuel Cell Applications, The 15th IUMRS International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), 2014年8月24~30日, 福岡大学 (福岡県・福岡市). (招待講演)

[産業財産権]

出願状況 (計7件)

名称: 微量白金担持セリアナノワイヤ及びその製造方法

発明者: 森利之、鈴木彰、小林知洋、山本春也、箱田照幸、八巻徹也

権利者: 物質・材料研究機構、理化学研究所、日本原子力研究開発機構

種類: 特許

番号: 特許願 2015-009968 号

出願年月日: 平成27年1月22日

国内外の別: 国内

名称: 多孔性高分子フィルムの製造方法および多孔性高分子フィルム

発明者: 村木勇三、越川博、八巻徹也、前川康成、百合庸介、湯山貴裕、石坂和久、石堀郁夫、吉田健一

権利者: 日東電工株式会社、日本原子力研究開発機構

種類: 特許

番号: 特許願 2014-194358 号

出願年月日: 平成26年9月24日

国内外の別: 国内

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・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究主幹

研究者番号: 10354937

(2) 連携研究者

山本 春也 (YAMAMOTO, Shunya)

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 量子ビーム応用研究センター・研究主幹

研究者番号: 70354941

箱田 照幸 (HAKODA, Teruyuki)

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 量子ビーム応用研究センター・研究主幹

研究者番号: 70354933

百合 庸介 (YURI, Yosuke)

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 高崎量子応用研究所 放射線高度利用施設部・研究副主幹

研究者番号: 90414565

(3) 研究協力者

寺井 隆幸 (TERAI, Takayuki)

東京大学・工学系研究科・教授