

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：15K06677

研究課題名(和文) 高エネルギーイオン飛跡を微小電極に利用した金属ナノドットアレイの創製

研究課題名(英文) Creation of metal nanodot arrays using latent tracks of high-energy heavy ions as microelectrode

研究代表者

八巻 徹也 (YAMAKI, Tetsuya)

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(定常)

研究者番号：10354937

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)：ダイヤモンドライクカーボンなど電気絶縁性の炭素材料に高エネルギー重イオンビームを照射し、飛跡に沿って形成される電気伝導性の円柱状領域を微小電極として利用することで、金属ナノドットアレイを電解析出させた。6 MeV C60や1.2 GeV 197Auイオンによる飛跡は、直径数十nm程度の円柱形状で、電極として十分な電気伝導性と電気化学安定性を示した。電解析出したPtナノドットアレイは電極触媒活性を有し、ドット間の物質輸送が制御された固体高分子形燃料電池向けのモデル触媒など、新たな応用性を探索することができた。

研究成果の概要(英文)：We electrodeposited metal nanodot arrays using latent tracks of high-energy heavy ions as microelectrode. Each latent track of 6 MeV C60 or 1.2 GeV 197Au in diamond-like carbon became a conductive and electrochemically-stable electrode with a diameter of a few tens of nanometers. The resulting Pt nanodot arrays exhibited electrocatalytic activity, which enabled us to pursue their applicability for a model electrode catalyst with controlled material transport in proton exchange membrane fuel cells.

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 ナノドットアレイ 電極触媒 固体高分子形燃料電池

1. 研究開始当初の背景

固体中に入射した高エネルギーイオンは、高密度にエネルギー付与された円柱状の潜在飛跡を形成し、照射する材料系の選択によっては、この微小空間を反応場として利用することができる。高分子材料における代表的な例として、(i)ラジカル開始のグラフト重合や(ii)切断高分子の選択的溶出に伴う孔形成に加えて、(iii)高分子の架橋反応によりゲル化(不溶化)させる試みが知られている。これらに共通しているのは、単一のイオン飛跡で引き起こされる反応を利用してナノ構造体を形成させる点である。

これまで研究代表者らは、線・電子線にイオンビームを加えた3種の量子ビームを駆使して、固体高分子形燃料電池(PEFC)の重要な構成部材である高分子電解質膜と電極触媒の研究を行ってきた。特に、単一のイオン飛跡による電解質膜の開発では、前段で示した(i)や(ii)の技術によって、高温下の実作動に対しても十分に安定であるプロトン伝導膜の開発に成功した。一方のPEFC触媒、特にカソードの酸素還元反応(ORR)触媒についても、Ptナノ微粒子の表面改質、担体に導入した格子欠陥による活性制御、さらには局所還元反応による金属ナノ細線の形成など、高分子以外の材料でもイオン飛跡の特異性が有効に働く事例を見出している。

これに対し本研究では、電気絶縁性の炭素材料におけるイオン飛跡を金属ナノドットアレイの形成に利用する。ダイヤモンドライクカーボン(DLC)、ダイヤモンド、フラーレン(C₆₀)などのイオン飛跡では、炭素のsp³結合がsp²結合に変わるため、周囲の未照射部に比べて4~8桁程度高い電気伝導性を示す。直径が数~20 nmの円柱状領域であることが特徴で、これを利用した冷陰極電子放出源や単電子デバイスの開発が検討されている。しかしながら、炭素材料に特有である広い電位窓にも着目し、電気化学プロセスによる金属ナノドットアレイ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、ナノメートルスケールで制御された電気伝導性の単一イオン飛跡をごく微小な炭素電極として利用し、その各々の表面に金属微粒子を電解析出させナノドットアレイを創製するという、本研究の着想に至った。言い換えれば、DLCなど電気絶縁性の炭素材料に高エネルギーイオンを照射し、軌道に沿って形成された電気伝導性の潜在飛跡の一つひとつをごく微小な電極として利用することで、その各々の表面に金属微粒子を電解析出させ、ナノドットアレイを創製することを目的とする。ナノドットアレイの形成条件と構造、電気化学特性との関係を明らかにした後、イオン飛跡の構造変化による制御やPEFCにおけるモデル電極触媒としての利用を検討することで、この新規作

製法の応用性を探索する。

3. 研究の方法

(1) DLC膜の作製とイオンビーム照射

まず、炭素材料として、高い電気絶縁性、成膜の容易さなどの特徴を有するDLCに着目し、そのイオン飛跡における構造変化が水素の含有量に影響されることから、プラズマCVD法を利用してできる限り含有水素の少ない薄膜試料を得た。ここで、電気化学プロセスを利用するため、高ドーピングSi基板、金属Ni基板、グラッシーカーボン(GC)基板によってDLC薄膜と電氣的導通をとった。堆積厚さは、予めTRIMコードによる理論計算の結果に基づき決定した。

次に、作製したDLC薄膜に対して、MeV-GeV重イオンを核種、エネルギーやフルエンスを変化させて照射した。具体的には、MeV級のクラスターイオンを量子科学技術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(TIARA)のタンデム加速器、GeV級の重イオンとして1.2 GeV ¹⁹⁷Auイオンをドイツ重イオン研究ヘルムホルツセンター(GSI)の線形加速器UNILACにて照射した。クラスターイオンの照射では、TIARAで供給可能なクラスター種、エネルギーの中から、DLC薄膜の膜厚に対して飛程が十分に長い16 MeV C₆₀を選択した。照射フルエンスは5×10⁹~2×10¹⁰ ions/cm²の範囲で変化させた。波長532 nmのレーザー光を用いた顕微ラマン分光装置を用いて、作製したDLC薄膜とその飛跡内における微細構造を解析した。

(2) ナノドットアレイの作製と評価

電氣的導通を十分に取ったDLC薄膜に対し、イオン照射を行い、金属微粒子を電解析出するための作用極としてサイクリックボルタモグラム(CV曲線)を評価した。対極としてPt線、参照極としてAg/AgCl電極(-0.045 V vs. 飽和カロメル電極(SCE)換算)を用いた。CV曲線における電位窓とバックグランド電流から、金属の電解析出に必要な微小電極としての特性を見出し、DLC薄膜に最適な基板を選定した。

PEFCモデル電極触媒としての利用を検討するため、高いORR活性を有するPtを電解析出させた。実験は、導電性ダイヤモンドやGC、高配向性熱分解グラファイト(HOPG)上のPt微粒子に関する最近の研究例を参考にして、塩化白金酸(H₂PtCl₆)やその金属塩(K₂PtCl₆など)を種々の濃度で溶解した酸性水溶液を用い、電位サイクル法により行った。

また、形態については、表面の電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)観察により、Pt微粒子のサイズと形状を調べた。触媒性能を示唆する電気化学特性として、酸化還元開始電位や有効活性面積を評価するためのCV曲線を得た。水素原子の脱吸着反応に起因する信号を観測し、電気化学的活性表面の形成を評価することにより、PEFCモデル電極触媒とし

での利用を検討した。

4. 研究成果

(1) 主な成果

DLCの密度を 2.0 g/cm^3 として、 $1.2 \text{ GeV } ^{197}\text{Au}$ 、 $6 \text{ MeV } \text{C}_{60}$ (一核子当たりのエネルギーが同じである $100 \text{ keV } ^{12}\text{C}$ で代用) に対する注入分布 (投影飛程) を計算したところ、それぞれ $64.2 \pm 1.0 \mu\text{m}$ 、 $232 \pm 42 \text{ nm}$ の深さまで注入されることがわかった。本研究では、原理上イオン飛跡がDLC膜を貫通することが必須なので、堆積厚さはこの結果に基づき $100 \sim 150 \text{ nm}$ の範囲とした。

$6 \text{ MeV } \text{C}_{60}$ イオンを $2 \times 10^{10} \text{ ions/cm}^2$ のフルエンスで照射したDLC薄膜の顕微ラマンスペクトルを図1に示す。一般に、DLCは sp^3 構造を多く含む炭素から構成され、グラファイト結晶構造中の歪みに相当するラマン活性Dバンド (1360 cm^{-1} 付近) と規則的かつ単一結晶の sp^2 炭素 (完全なグラファイト) に起因するGバンド (1580 cm^{-1} 付近) を生じる。図1のGバンドは 1530 cm^{-1} 辺りまで低波数シフトしているが、両バンドの強度比D/Gを算出すると、 $6 \text{ MeV } \text{C}_{60}$ イオンの照射により増大することがわかった。Dバンド相対強度の増加は電気抵抗の低下と強く関連していることが知られており、この結果からイオン飛跡の貫通により堆積DLC膜へ sp^2 炭素 π 電子が導入、伝導性が付与されたと考えてよい。また、イオン照射DLC薄膜を作用極としてCV曲線を得たところ、電位窓が広くバックグラウンド電流が低い電極にはGC基板が最適であることがわかった。従って、金属の電解析出に用いる微小電極として、GC基板上に堆積したDLC薄膜のイオン飛跡を利用した。

イオン照射DLC薄膜上に金属微粒子を電解析出する条件を検討した。初めに、析出金属であるPtの模擬としてCuに着目し、その塩である硫酸銅 (CuSO_4) を含む水溶液を用いた。電気伝導性炭素、すなわちグラファイトの基板における既報の析出条件をもとに、水溶液組成を $0.05 \text{ mol/L } \text{CuSO}_4$ と 0.1 mol/L 硫酸 (H_2SO_4) の混合水溶液中でCV曲線を測定

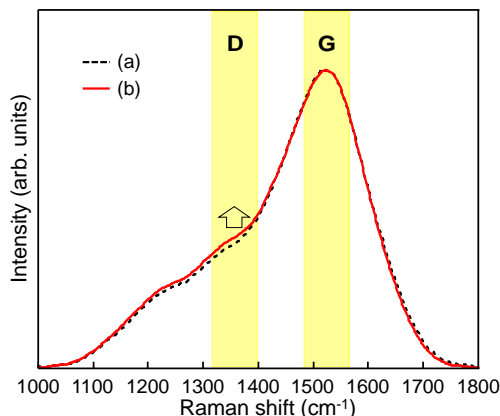


図1 DLC薄膜の顕微ラマンスペクトル。 $6 \text{ MeV } \text{C}_{60}$ イオン照射の(a)前と(b)後で比較。照射フルエンスは $2 \times 10^{10} \text{ ion/cm}^2$ 。

し、その結果から電解析出の電位を -0.345 V vs. SCE ($-0.3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) と決定できた。

同様の方法論によりPtの電解析出条件を検討するため、CV曲線を得た。図2は、 $1 \text{ mmol/L } \text{H}_2\text{PtCl}_6$ 、 0.1 mol/L 塩酸(HCl)混合水溶液の下でGC基板を作用極としたときの結果 (電位走査速度: 20 mV/s) である。一定電流の現れる電位 $0 \sim -0.2 \text{ V}$ (プラトー領域A) ではPt(IV) Pt(II)、あるいはPt(II) Pt(0)の還元反応が起こっていると考えられる。また、それより低電位 (領域B) における還元電流の増大は、プラトー領域Aで形成されたPtを触媒とした水素発生に対応している。 -0.3 V から電位を反転させると、 $-0.25 \sim -0.1 \text{ V}$ の範囲において作用極付近に残留した発生水素による酸化電流が観測される。以上の結果から、電位 -0.1 V vs. SCE ($-0.145 \text{ V vs. Ag/AgCl}$)、温度 25 が最適であることを見出した。

GC基板上に堆積したDLC薄膜に、 $6 \text{ MeV } \text{C}_{60}$ イオンを $5 \times 10^9 \text{ ions/cm}^2$ のフルエンスで照射し、それを作用極として上段の条件でPtを10秒間だけ電解析出させた。得られた試料のFE-SEM像が図3である。ランダムに観察される直径数十nm大の白い粒子状物質は、フルエンスとほぼ同じ面密度であったことから、Ptナノドットであると確認できた。

電解析出したPtナノドットを微小電極に用い、 0.1 mol/L 過塩素酸 (HClO_4) 水溶液 ($\text{pH} = 1.0$) 中でCV曲線を測定した。ここでは、Ptによる信号が非常に弱かったため、Pt電解析出

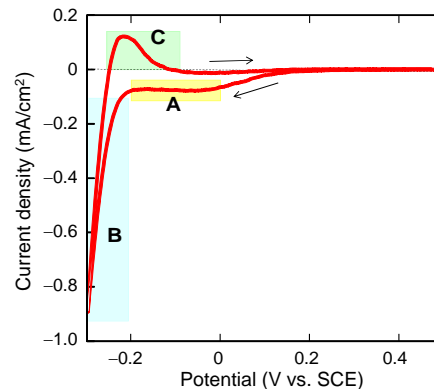


図2 水溶液組成 $1 \text{ mmol/L } \text{H}_2\text{PtCl}_6 + 0.1 \text{ mol/L HCl}$ の下でGC基板を作用極としたときのCV曲線 (電位走査速度: 20 mV/s)。

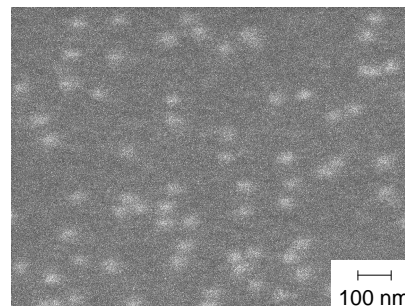


図3 電解析出させたPtナノドットアレイのFE-SEM像。

前における6 MeV C_{60} イオン照射DLC薄膜の結果との差分をとったところ、低電位側に水素原子の脱吸着反応 ($H_{ad} \rightleftharpoons H^+ + e^-$) に起因する信号が観測された。この結果はPtナノドットのアレイからなる表面が電気化学的活性を有することを示唆している。フルエンス 5×10^9 ions/cm²の場合、アレイ中のナノドット間距離は平均で約70 nmと計算される。ナノスケールの間隔で物質輸送が制御されるため反応機構が単純化でき、PEFCモデル電極触媒としての利用が可能と考えられる。

以上のように、DLCなど電気絶縁性の炭素材料において、イオン飛跡に沿って形成される電気伝導性の円柱状領域をごく微小な電極として利用し、電解析出法によりPtナノドットアレイを作製できた。PEFCモデル電極触媒など、本手法に対する応用性の新規探索により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

本研究における金属ナノドットアレイの作製法は、実験原理上、金属の種類を選ばず適用可能であるとともに、イオン照射と電解析出の条件に多様な制御因子を有している。このような設計自由度の高さは、これまでに報告されている金属ナノドットアレイの作製法とは対照的と言える。

従来から、金属によるナノ構造や触媒材料の開発には、イオンビームスパッター法やイオン注入法に代表されるように、keV以下の単原子イオンが用いられてきた。これに対し本研究は、MeV-GeV領域で大きくなる非弾性衝突(すなわち電子系励起)の効果や、究極の重イオンであるクラスターイオンを当該分野に利用する稀有な試みで、その成果によりまったく新たな分野が開拓できた。炭素材料におけるイオン飛跡は、照射イオンの線エネルギー付与(LET)によって構造変化することが知られており、それを微小電極に用いた電気化学プロセスとの組み合わせは最強なナノスケール制御技術となりうる。

通常、イオン飛跡に電気伝導性を付与するには、一定のLET閾値を超えるMeV-GeV重イオンの照射が必要であり、最大質量数の²³⁸Uイオンまでを利用することによって円柱状領域の直径を10 nm以下の範囲で制御することができる。これに加え本研究では、²³⁸Uを超える重粒子である6 MeV C_{60} イオンの照射を行ったことで、数十nmに達するイオン飛跡を実現できた。このように、最新のビーム形成技術を積極的に採用し、それらの利用可能性の拡大を図ったという意味でもインパクトは大きい。

(3) 今後の展望

本研究の金属ナノドットアレイに期待される重要な特徴は、電解析出する金属微粒子の直径と位置を照射条件により任意かつ精密に制御できる点である。この特徴のさらなる実証と応用性探索のため、PEFCモデル電極触媒

を用いたORR機構の基礎検討への利用を試みる。また、金属微粒子の一つひとつと基板との電氣的導通がとれていることから、化学センサーやバイオチップなどさまざまな応用展開が期待できる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計15件)

A. Horio, T. Yamaki, A. Chiba et al. (7番目 / 全10名), Remarkable Effect of Halogenation of Aromatic Compounds on Efficiency of Nanowire Formation through Polymerization/Crosslinking by High-Energy Single Particle Irradiation, Radiat. Phys. Chem., 142 100-106 (2018). (査読有)

DOI:10.1016/j.radphyschem.2017.02.052
S. Yamamoto, T. Yamaki et al. (5番目 / 全5名), Orientational Control of CeO₂ Films on Sapphire Substrates Grown by Magnetron Sputtering, J. Cryst. Growth, 468, 262-267 (2017). (査読有)

DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2016.12.038
K. Kakitani, T. Yamaki, S. Yamamoto et al. (3番目 / 全10名), How Does Ion-Beam-Irradiated Carbon Support Improve the Activity of Platinum Nanoparticle Catalysts?, QST Takasaki Annual Report 2016, QST-M-8, 36 (2017). (査読有)

T. Kimata, T. Yamaki, S. Yamamoto et al. (3番目 / 全6名), Platinum Nanoparticles on the Glassy Carbon Surface Irradiated with Argon Ions, Surf. Coat. Technol., 306, 123-126 (2016). (査読有)

DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.05.042
A. Horio, T. Yamaki et al. (6番目 / 全7名), Formation of Nanowires via Single Particle Triggered Linear Polymerization of Solid-State Aromatic Molecules, Nanoscale, 8, 14925-14931 (2016). (査読有)

DOI: 10.1039/C6NR03297D
K. Kakitani, T. Yamaki, S. Yamamoto et al. (3番目 / 全8名), Catalytic Activity of Pt Nanoparticles on a Glassy Carbon Substrate Pre-Irradiated with Ar Ions QST Takasaki Annual Report 2015, QST-M-2, 42 (2016). (査読有)

T. Kimata, S. Kato, T. Yamaki, S. Yamamoto et al. (3番目 / 全8名), Electronic Properties of Pt Nanoparticles on the Glassy Carbon Substrate Pre-irradiated with Energetic Ar Ions, JAEA-Review, 2015-022, 41 (2016). (査読有)

[学会発表](計15件)

八巻 徹也、局在量子構造を利用した革新

的触媒の開発、第2回量子生命科学集
会、2018年5月10日、東京大学(東京都・
文京区)。(招待講演)

八巻 徹也、荷電粒子ビームを利用した燃
料電池電極触媒の開発 - 高活性・高耐久
化に向けた X 線吸収分光への期待 -、
JAEA-QST 放射光科学シンポジウム 2018、
2018年3月12~14日、SPRING-8(兵庫県・
佐用郡)。(招待講演)

T. Yamaki, Metal Nanocatalysts Prepared
by Ion Beam Irradiation for Hydrogen
Energy Devices, International
Conference on Accelerators in Material
& Medical Sciences (ICAMMS '17), 2017
年10月5~7日、Dubai (United Arab
Emirates)。(招待講演)

八巻 徹也、山本 春也ら (1番目/全4名)、
電離放射線による液相還元を利用した金
属ナノ微粒子の形成、日本化学会新領域研
究グループ「液相高エネルギー化学の新展
開」研究会(電気学会 電子材料研究会と
共催) - 物質生成・材料合成を目指した高
エネルギープロセス -、2017年9月19~
20日、甲南大学ネットワークキャンパス
東京(東京都・千代田区)。(招待講演)

T. Yamaki, Fluoropolymer-Based Nano-
structured Membranes Created by
Swift-Heavy-Ion Irradiation and their
Energy and Environmental Applications,
The 19th International Conference on
Radiation Effects in Insulators
(REI-19), 2017年7月2~7日、
Versailles (France)。(招待講演)

T. Yamaki, Quantum Beam Technology:
Metallic Nanostructures Prepared by Ion
Beam Irradiation for Electrochemical
Devices, The 12th Workshop on Reactive
Metal Processing, 2017年3月3~4日、
Cambridge, Massachusetts (USA)。(招待
講演)

T. Yamaki, S. Yamamoto et al. (1番目
/全8名), Quantum Beam Technology:
Nanomaterials Prepared by Ion-Beam
Irradiation for Fuel Cell Applications,
Energy Materials Nanotechnology
Meeting on Fuel Cells, 2016年5月23
~27日、Jeju (Korea)。(招待講演)

[産業財産権]

出願状況(計2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、並びにその用途

発明者:森 利之、シャウハン シブラ、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、日本原子力開発機構

種類:特許

番号:特許願 2016-004627号

出願年月日:平成28年1月13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)
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:10354937

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

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

千葉 敦也(CHIBA, Atsuya)

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 放射線高度利用施
設部・主幹研究員
研究者番号:40370431

喜多村 茜(KITAMURA, Akane)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機
構・原子力科学研究部門 原子力基礎工学研
究センター・研究員
研究者番号:50611183

(4) 研究協力者

なし