

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420744

研究課題名(和文)ガンマ線照射下における貴金属の酸化物形成に関する研究

研究課題名(英文)Oxidation of noble metals in gamma-ray radiation environment

研究代表者

山本 春也 (YAMAMOTO, SHUNYA)

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 量子ビーム応用研究センター・研究主幹

研究者番号：70354941

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：ガンマ線照射環境下で用いる水素ガスセンサーなどに触媒として使用できる貴金属に関する知見を得ることを目的に、7種類の貴金属元素に対して結晶配向した薄膜試料を作製し、空気中のガンマ線照射による影響を調べた。その結果、Pd、Ag膜では1 MGy以上の吸収線量で酸化物の形成が確認され、空気中に存在する窒素の放射線分解生成物と水分との反応で生じた硝酸が酸化物形成に關与することが示唆された。一方、Pt、Au、Rh、Ru、Irでは著しい酸化物の形成は確認されず、触媒として使用できることがわかった。

研究成果の概要(英文)：We investigated the influence of  $\gamma$ -ray radiation on noble metal films to obtain new knowledge about catalysis that can be used in a  $\gamma$ -ray radiation environment for hydrogen gas sensors. The epitaxial films of the noble metals (Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, and Au) were prepared by sputtering deposition. The thin films were irradiated with  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -ray ( $\sim 5$  MGy) in air. We found that oxidation of Pd and Ag epitaxial films occurred with  $\gamma$ -ray radiation more than 1 MGy. The results suggested that oxidation of Pd and Ag films was related to nitric acid in air produced by  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -ray radiation. In contrast, oxidation of Pt, Au, Rh, Ru, and Ir epitaxial films by  $\gamma$ -ray irradiation could not be confirmed. Thus, these noble metals are possible to use in catalysis in a  $\gamma$ -ray radiation environment.

研究分野：材料工学

キーワード：ガンマ線 貴金属 酸化物 薄膜 ガスセンサー 触媒

### 1. 研究開始当初の背景

原子炉等の廃炉作業、高レベル放射性廃棄物の貯蔵施設において、残留水分及び有機物の放射線分解によって発生する可燃性ガスの主成分である水素ガスの漏洩、滞留を長期に渡って監視する技術開発が課題となっている。我々は、これまでに実施した放射線環境下で動作するガスクロミック水素センサー材料の開発において、水素分子を水素原子に解離させる触媒としてパラジウム (Pd) を用いた水素センサー材料の水素検知性能が空気中のガンマ線照射により低下し、その原因が Pd 触媒の酸化物形成に関係することを見出した。この結果は通常の空気中に放置しても極表面を除けばほとんど酸化物を形成しない Pd、白金 (Pt) などの貴金属においても、ガンマ線照射下の空気中では酸化が進行すること、また、ナノサイズの Pt 粒子などを触媒として使用する水素・可燃性ガスセンサー素子などを放射線環境下で長期に使用すると、貴金属触媒の酸化物形成が促進され、センサー性能が失われる可能性があることが示唆する。これまでに放射線環境下で動作する水素センサーの開発に関する研究例は我々を含めて僅かであり、とくに放射線照射環境下における貴金属の酸化による触媒性能への影響に関する研究報告例はない。本研究では、これまでのガスクロミック水素センサー材料の開発に関する研究結果を踏まえ、温度、雰囲気制御して系統的にガンマ照射を行った貴金属薄膜の深さ方向の組成分布を比較することにより、ガンマ照射により誘発される酸化物形成過程について調べるとともに、ガンマ線照射環境下で触媒として使用可能な貴金属に関する知見を得ることにした。

### 2. 研究の目的

水分を含む空気中にガンマ線が照射されると OH ラジカル、過酸化水素など酸化力の強い活性種が生成されることが知られている。このため通常の空気中では酸化されない Pd、Pt などの貴金属においても酸化物の形成が起こると予測される。本研究では、空気中のガンマ線照射により誘発される Pd、Pt などの貴金属の酸化物の形成過程の解明及び放射線環境下で使用するガスセンサーなどに触媒として使用可能な貴金属に関する知見を得ることを目的に、Pd、Pt の他にルテニウム (Ru)、ロジウム (Ru)、銀 (Ag)、イリジウム (Ir)、金 (Au) を含めた 7 種の貴金属元素についてスパッタリング法などの成膜法によりサファイア単結晶基板上に結晶配向膜を形成し、空気中でガンマ線照射したときの表面状態、深さ方向の組成の変化を X 線光電子分光法、ラザフォード後方散乱法等の分析手法より評価するとともに酸化物形成過程について調べた。具体的には、(1) 貴金属薄膜試料の作製と構造評価、(2) ガンマ線照射による貴金属膜の影響、(3) ガンマ線照射による

Pd 膜の酸化物形成、について 3. 実験の方法、  
4. 研究成果にまとめた。

### 3. 研究の方法

#### (1) 貴金属薄膜試料の作製と構造評価

ガンマ線照射に用いる貴金属 (Ru、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt、Au) の薄膜試料は、スパッタリング法及び電子ビーム蒸着法により基板サイズ: 10×10 mm の石英、ガラス状炭素及びサファイア単結晶基板上に作製した。スパッタリング法による薄膜作製では、スパッタリングガスとして Ar を用い、各貴金属ターゲットをスパッタリングすることにより成膜速度 2.5 nm/min 程度で厚さ約 100 nm の薄膜試料を作製した。また、サファイア単結晶 ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)) 基板上に結晶配向膜を形成するために、既存のスパッタリング装置に蒸着用基板加熱ステージ (基板温度: 最大 800 ) を整備した。Ir 薄膜試料については、電子ビーム蒸着法により成膜中の基板温度 700 に保持したサファイア単結晶基板上に Ir 薄膜を作製した。作製した薄膜試料の表面形態、結晶構造、膜厚及び結晶性は、走査型電子顕微鏡 (SEM)、X 線回折 (XRD) 法、ラザフォード後方散乱 (RBS) 法を用いて評価した。RBS 実験では、3MV シングルエンド加速器 (高崎量子応用研究所・イオン照射設) に接続されているイオンビーム解析装置を用いて実施した。

#### (2) ガンマ線照射による貴金属膜の影響

貴金属 (Ru、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt、Au) 薄膜試料に対して、ガンマ線照射 (<sup>60</sup>Co 線源: 1.17、1.33 MeV、高崎量子応用研究所・ガンマ線照射施設) を行った。貴金属薄膜試料は、秤量瓶などのガラス容器内に大気中の空気を密閉した状態で保持して室温で照射を実施した。照射条件は、線量率: 10 kGy/h、積算線量: 最大 5 MGy とした。ガンマ線照射した貴金属薄膜試料の表面形態、表面近傍の組成及び化学結合状態は、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡、ラザフォード後方散乱、X 線光電子分光法により評価した。

#### (3) ガンマ線照射による Pd 膜の酸化物形成

空気中のガンマ線照射により酸化物の形成が確認された Pd 薄膜について、吸収線量の依存性、照射中の温度、雰囲気を変えてガンマ線照射を行い酸化物形成過程について調べた。サファイア ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)) 基板上に形成した結晶配向 Pd (111) 膜試料を用いて、ガラス製の平形秤量瓶 (容量: 35 mL) 内に密閉した状態で 50 kGy ~ 5 MGy の積算吸収線量でガンマ線照射を実施した。さらにステンレス制容器内に Pd 膜試料を真空状態にして密閉したガンマ線照射実験、秤量瓶内に空気とともに密閉した Pd 膜試料の温度を 120 に保持してガンマ線照射実験を実施し、照射雰囲気、試料温度の影響を調べた。ガンマ線照射した Pd 膜試料の表面形態、表面近傍の組成及び化学結合状態を走査型電子顕微鏡観察、ラザフォード後方散乱法、X 線光

電子分光法により評価した。一方、空気中に存在する窒素の放射線分解生成物と水分との反応により硝酸が生成されることが知られている。そこでガラス製メスシリンダーに大気中の空気と精製水を密閉してガンマ線照射を行い、本研究で実施したガンマ線照射条件における硝酸イオンの生成について調べた。

#### 4. 研究成果

##### (1) 貴金属薄膜試料の作製と構造評価

ガンマ線照射に用いる貴金属 (Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au) 薄膜試料は、スパッタリング法及び電子ビーム蒸着法により石英、ガラス状炭素及びサファイア単結晶基板上に作製した。特にサファイア単結晶基板上に形成した貴金属薄膜では、結晶配向膜を形成するためにサファイア基板の結晶面方位及び成膜中の基板温度をパラメータに作製を行った。作製した薄膜試料の結晶構造を X 線回折法により評価した結果、Ru, Rh, Pd, Ir, Pt では、基板温度 500 ~ 600 でサファイア (0001) 基板上に成膜することにより Ru (0001)、Rh(111)、Pd(111)、Pt(111) 結晶配向膜を作製することができた。Ag, Au では、サファイア (0001) 基板上に厚さ 1 nm の Pt 層を緩和層として基板温度 600 で形成し、さらに Ag 及び Au 膜を基板温度 200 ~ 300 で堆積することにより、Ag(111)、Au(111) 結晶配向膜を作製することができた。

さらに貴金属膜の深さ方向の結晶性をラザフォード後方散乱法により評価した。図 1 (a) は、基板温度 600 でサファイア (0001) 基板上に形成した Pt(111) 膜の後方散乱スペクトルを示している。(a) は Pt<111> 結晶軸に沿って  $^4\text{He}$  イオンビームを入射した場合 (結晶軸入射) (b) は結晶軸及び結晶面を外して  $^4\text{He}$  イオンビームを入射した場合 (ランダム入射) の後方散乱スペクトルに対応し、入射した  $^4\text{He}$  イオンビーム量で規格化した後方散乱収量で示している。結晶軸入射のときの後方散乱収量が極端に低いのは結晶構造に乱れが少ないことに対応し、膜表面から基板との界面まで高い結晶性の Pt 膜が形成されていることを示唆している。一方、サファイア (0001) 基板上に直接形成した Pd(111) 膜では、成膜中の基板温度を調整しても図 1 (a) に示す Pt(111) 膜に相当する結晶性を有す薄膜試料を作製することはできなかった。そこで、サファイア (0001) 基板上に厚さ 1 nm の Pt 層を緩和層として基板温度 600 で形成し、続けて Pd 膜を基板温度 500 で堆積することにより高い結晶性の Pd(111) 膜が作製することができた。図 1 (b) は、作製した Pd(111) 膜の後方散乱スペクトルを示している。結晶軸入射において Pd 膜に対応する後方散乱収量が図 1 (a) に示す Pt(111) 膜の後方散乱収量と同程度まで低下していることから、膜表面から基板との界面まで高い結晶性の Pd(111) 膜が形成されていることがわかる。

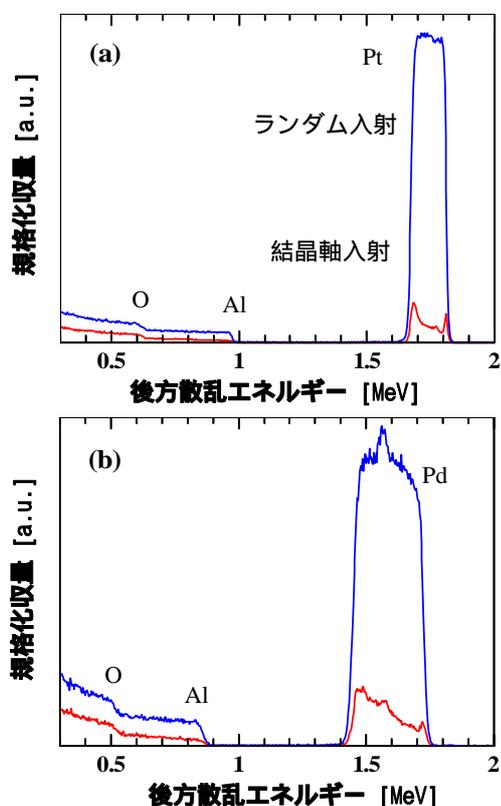


図 1 2 MeV の  $^4\text{He}^+$  を解析ビームに用いたラザフォード後方散乱スペクトル。(a) Pt(111)/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) 単結晶基板、(b) Pd(111)/Pt(111)/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) 単結晶基板、結晶軸入射 (赤線)、ランダム入射 (青線)。

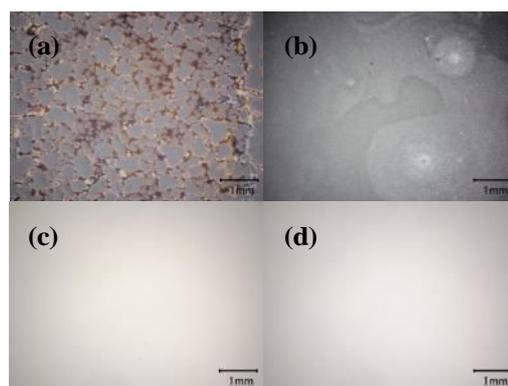


図 2 空气中でガンマ線照射した貴金属膜試料の光学顕微鏡像。(a) Pd(111) 膜、(b) Ag(111) 膜、(c) Pt(111) 膜、(d) Rh(111) 膜。

##### (2) ガンマ線照射による貴金属膜の影響

サファイア基板上に形成した貴金属 (Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au) の結晶配向膜試料に対して、空气中でガンマ線照射 (積算線量 5 MGy) を行った。その結果、図 2 の写真に示すように (a) Pd、(b) Ag 薄膜では金属光沢が無くなり膜全体に酸化物の形成が認められた。また、ガンマ線照射なしで同じ期間を空气中で保存していた Pd、Ag 膜では、金属光沢を保ち酸化物の形成は見られなかった。このことから図 2 に示す Pd、Ag 膜の酸化物の形成は、ガンマ線照射による影響であるこ

とがわかった。一方、図2(c)Pt、(d)Rhなどのその他の貴金属薄膜では、金属光沢を保ち自然酸化以上の著しい酸化物の形成は確認できなかった。

図3は、空气中でガンマ線照射（積算線量5 MGy）を行ったPd膜のX線光電子分光測定の結果を示している。Pd 3dにおける(a)照射試料のピーク位置が(b)未照射試料に対して高エネルギー側にシフトしていることから、Pd膜表面に酸化パラジウム(PdO)が形成されていることがされる。さらに、ガラス状炭素基板上に形成したPd膜に対してガンマ線照射を行いラザフォード後方散乱により組成分析を行った結果、酸化パラジウムの形成が確認できたことから、空气中のガンマ線照射下では、Pd膜の酸化物形成が促進されることが確認できた。以上のガンマ線照射実験の結果から空气中のガンマ線照射下では、Rh、Ru、Ir、Pt、Auが触媒として使用できる貴金属であることがわかった。

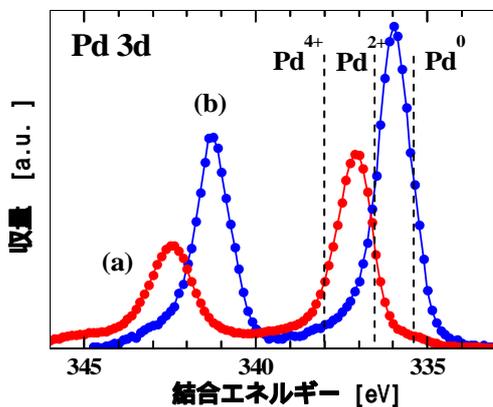


図3 Pd 3d XPS スペクトル。(a)ガンマ線照射したPd膜、(b)未照射Pd膜。

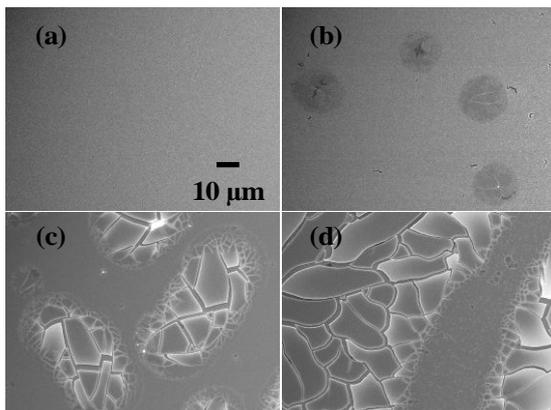


図4 空气中でガンマ線照射したPd膜のSEM像。(a)未照射、(b)1 MGy、(c)2 MGy、(d)3 MGyの吸収線量でガンマ線照

(3)ガンマ線照射によるPd膜の酸化物形成  
 サファイア(0001)基板上に形成したPd(111)結晶配向膜を用いて、空气中のガンマ線照射における酸化物形成と吸収線量との関係を調べた。図4は、(a)未照射、(b)1 MGy、(c)2 MGy、(d)3 MGyの吸収線量でガンマ線照

射したPd膜表面のSEM像を示している。1 MGyの吸収線量でPd膜表面に直径10 μm程度の酸化物が島状に形成され、吸収線量の増加とともに膜表面で亀裂の発生を伴いながら膜全体に酸化物の形成が進む。この膜表面の亀裂は、Pdの酸化にともなう体積膨張が原因であると考えられる。図5は、図4で示した(a)未照射、(b)1 MGyのPd膜試料のラザフォード後方散乱測定の結果を示している。結晶軸入射条件で得られたPd膜からの後方散乱収量が、未照射試料に比べてガンマ線照射したPd膜で増加していることからPd膜の結晶性の低下が起こり、とくに表面から数十nmの深さ領域の結晶構造に乱れが生じていることがわかる。このことからガンマ線照射によるPd膜の酸化物形成は、表面近傍で生じていることが確認できる。

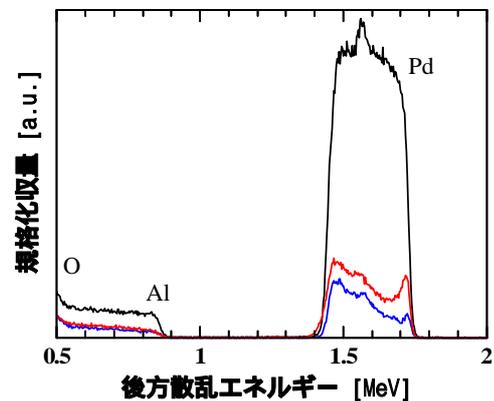


図5 Pd膜のラザフォード後方散乱スペクトル。未照射Pd膜の結晶軸入射(青線)、ガンマ線照射(1 MGy)したPd膜の結晶軸入射(赤線)、未照射Pd膜のランダム入射(黒線)。

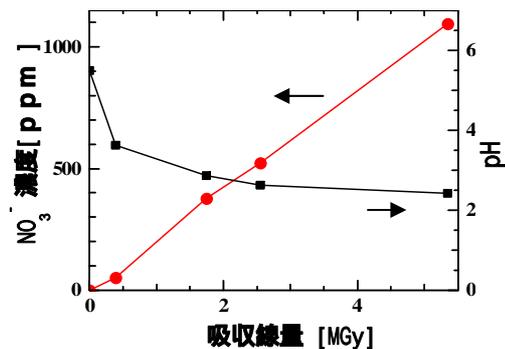


図6 空气中のガンマ線照射による硝酸イオンの生成。

次にガンマ線照射中の雰囲気及び試料温度の影響を調べるために、真空中におけるガンマ線照射及び空气中で試料温度を120に保持してガンマ線照射を行いPd膜表面の組成変化を調べた。その結果、Pd膜表面には有意な酸化物の形成が確認できなかった。このことからガンマ線照射下におけるPd膜の酸化物形成には、空气中の酸素、窒素及び水分

が関係し、また、Pd 及び Ag 膜においてのみ酸化物形成が確認されていることから、放射線分解生成物として知られている硝酸が酸化物形成に関与していると考えられた。そこで、メスシリンダーに大気中の空気と精製水を密閉してガンマ線照射を行い、精製水中の硝酸イオン濃度を測定した。図 6 に示すようにガンマ線の吸収線量の増加とともに硝酸イオン濃度が増加し、同時に pH 値は酸性を示す傾向にあることから、ガンマ線照射により硝酸が生成されることが確認できた。以上の実験結果からガンマ線照射による Pd 膜の酸化物形成は、空气中に存在する窒素の放射線分解生成物と水分との反応で生じた硝酸が図 4 (b)-(d) の SEM 像が示しように Pd 膜表面に部分的に付着し、吸収線量の増加とともに膜全体に進行すると考えられる。

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

S. Yamamoto, T. Hakoda, A. Miyashita and M. Yoshikawa, Gasochromic properties of WO<sub>3</sub> films prepared by reactive sputtering deposition, 査読無, JAEA-Review 2015-022, 2016, p117.

S. Yamamoto, T. Hakoda, A. Miyashita, M. Yoshikawa, Structural and gasochromic properties of WO<sub>3</sub> films prepared by reactive sputtering deposition, Mater., 査読有, Res. Express, 2, 2015, 026401. DOI:10.1088/2053-1591/2/2/026401

S. Yamamoto, T. Hakoda, M. Yoshikawa, Characterization of Pt and Pd epitaxial films on sapphire substrates by RBS/channeling, 査読無, JAEA-Review 2014-050, 2015, p129.

〔学会発表〕(計 5 件)

山本春也, 宮下敦巳, 島田明彦, 箱田照幸, 空气中の線照射下における貴金属の酸化物形成, 2016年日本金属学会春期大会, 2016年3月24日, 東京理科大学葛飾キャンパス(東京都葛飾区)

S. Yamamoto, A. Shimada, A. Miyashita, and T. Hakoda, RBS/channeling analysis of epitaxial Pt and Pd films irradiated with <sup>60</sup>Co -ray, 第25回日本MRS年次大会, 2015年12月9日, 横浜市開港記念会館(神奈川県横浜市)

山本春也, 杉本雅樹, 宮下敦巳, 箱田照幸, 八巻徹也, 森 利之, 電子線及びガンマ線を利用してセリア薄膜上に析出させた白金ナノ粒子, 第25回日本MRS年次大会, 2015年12月8日, 横浜市開港記念会館(神奈川県横浜市)

山本春也, 箱田照幸, 宮下敦巳, 吉川正人, スパッタリング法で作製した三酸化タングステン膜のガスクロミック特性, 第10回高崎量子応用研究シンポジウム, 2015年10月8日, 高崎量子応用研究所(群馬県高崎市)

山本春也, 箱田照幸, 宮下敦巳, 吉川 正人, サファイア基板上に形成した白金及びパラジウムのエピタキシャル膜のRBS/チャネリングによる評価, 第9回高崎量子応用研究シンポジウム, 2014年10月10日, 高崎シティギャラリー(群馬県高崎市)

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

山本 春也 (YAMAMOTO SHUNYA)  
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・量子ビーム応用研究センター・研究主幹  
研究者番号：70354941

### (2)研究分担者

箱田 照幸 (HAKODA TERUYUKI)  
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・量子ビーム応用研究センター・研究主幹  
研究者番号：70354933

### (3)連携研究者

島田明彦 (SHIMADA AKIHIKO)  
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・量子ビーム応用研究センター・技術員  
研究者番号：50354931