

量子ビームが可能にする高分子ナノ構造体の創製

研究代表者 鷲尾 方一
(先進理工学部 応用物理学科 教授)

1. 研究課題

高分子材料は、その軽量性、耐薬品性、絶縁性、生体分子適合性等多くの特性を備えている。本研究ではこれらの特性を持つ種々の高分子材料に対し、イオンビームや電子線等のいわゆる量子ビームを利用し、マイクロメートルスケールからナノメートルスケールの3次元構造体の創製技術を開発するとともに、その応用開発を行い、本研究によりもたらされる新しい機能性材料の実用化も目指す。高分子のマイクロおよびナノ構造体は種々のメンブレンフィルター、反射防止膜、MEMS（マイクロマシン）、創エネデバイス作製技術等への応用が期待されているが、現在、ナノ構造体を効率良く作製する実用的な技術は非常に限られており、本研究開発では、汎用性の高い種々の量子ビームを縦横に駆使し、望まれる構造体を安価かつ大量に創製する技術の開を目指すものである。

本研究では、高分子を材料として、放射線照射による化学反応に対する基礎的知見の取得と、応用研究として燃料電池用の空間制御機能材料の創製を目的としている。すなわち、高分子に対する電子線やイオンビーム誘起の放射線化学に関して、基礎から応用に至る非常に多岐に渡る先端科学分野に貢献する基礎的研究を行っている。具体的には、量子ビームからの固体材料へのエネルギー付与や放射線場で使用される材料の健全性、材料への機能付与や加工等に関する研究を行う。空間制御機能材料に関しては、電子ビームやイオンビームによって、マイクロ・ナノ空間でのエネルギー付与量を制御し、空間的な分布を持ったラジカルを誘起する。この材料をグラフト反応させることで、機能性材料を創製することができる。このような技術を縦横に駆使し、今年度は先進的な燃料電池用電解質膜開発を目的とした空間制御機能材料の創製を行った。なお、温度応答性の医療用デバイス開発についても研究を継続しているが、それについては次年度以降まとめて報告する。

2. 主な研究成果

本年度は、主に燃料電池用電解質膜の親水／疎水部機能制御技術を応用し、付与領域を微細制御された固体高分子型燃料電池用電解質膜の作製を試みた。フッ素系高分子の共重合体(PFA)に対して、中エネルギー照射室にてビームサイズ $\phi 23 \pm 2$ mmに制御した各種イオン(ここではNeとArイオン照射の結果について説明する)を室温真空中(5×10^{-4} Pa以下)で照射した。照射試料は、厚さ50 μ m及び25 μ mのPFAフィルムをSRIMコードによるそれぞれの種イオンの飛程分の膜厚になるように重ねあわせて、スタック構造としNiメッシュ(200mesh, 開口幅:72 μ m, 線幅:50 μ m)を上被せて照射したものとNiメッシュをかぶせない通常の照射試料を作成した。本研究では、25 μ mのPFAについては、傾斜が大きいLayer2をサンプルとして用いた。この照射により、試料内にラジカルを誘起し、後グラフト反応を利用して、空間的に機能制御された燃料電池用電解質膜を合成した。(図1にそれぞれの厚さの膜に対するエネルギー付与の様子を示した)

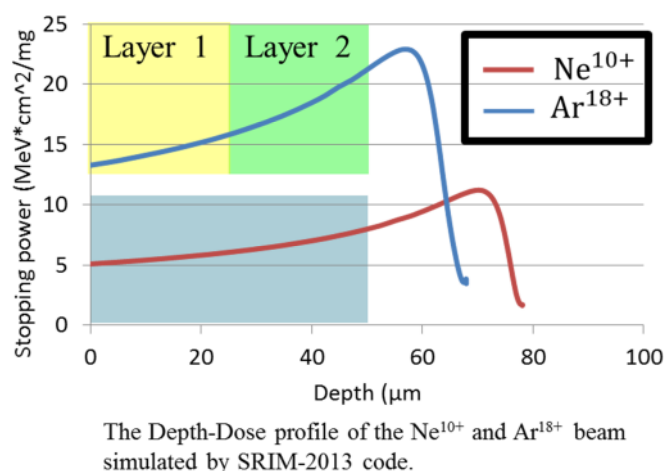


図1 PFA に対する Ne 及び Ar 照射時のエネルギー付与分布 (Nw 照射については 50 μm 、Ar 照射については 25 μm の PFA2 層のうち第 2 層目 (Layer2)を用いた)

本研究の基本的なコンセプトは、燃料電池の動作時に膜の膨潤による電極との大きな応力発生が、長期にわたるオンオフを含む運転に際して界面の剥離などの大きな問題を生じることを防ぐため、電解質膜の平面方向の寸法安定性を重イオンビームによる微細構造を導入することで確保するものである。また以前の研究において、膜の深さ方向に電解質の濃度を適度に制御することで、運転中のフラiddiingによる出力低下を防ぐことが可能であることがわかっており、これらの技術を複合的に導入し、実用性の高い微細構造電解質膜を創製することを目指した。

具体的には前述のように Ne イオン及び Ar イオン照射時に図2のように Ni メッシュを高分子の照射に際し表面にセットした微細加工膜と、メッシュを置かない通常膜を準備し、これらに対してイオン交換基を導入してそれぞれを燃料電池用の電解質膜として、MEA (微細加工膜 (M-PEM)、通常膜 (N-PEM)) を作成しそれぞれについて発電性能を確認した。

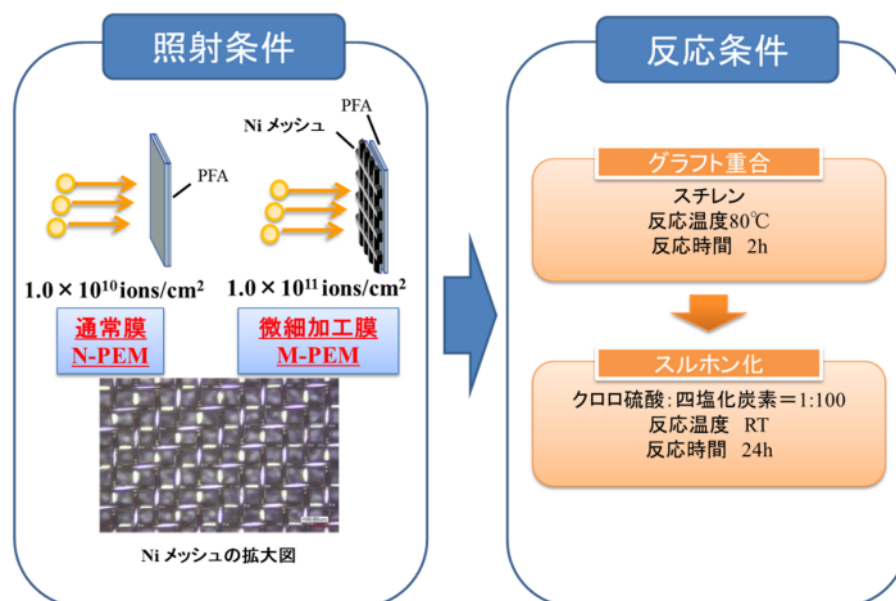


図2 HIMAC における PFA の照射イメージと反応条件

その結果、図 3 に示すように微細加工膜において発電性能の低下がみられた。

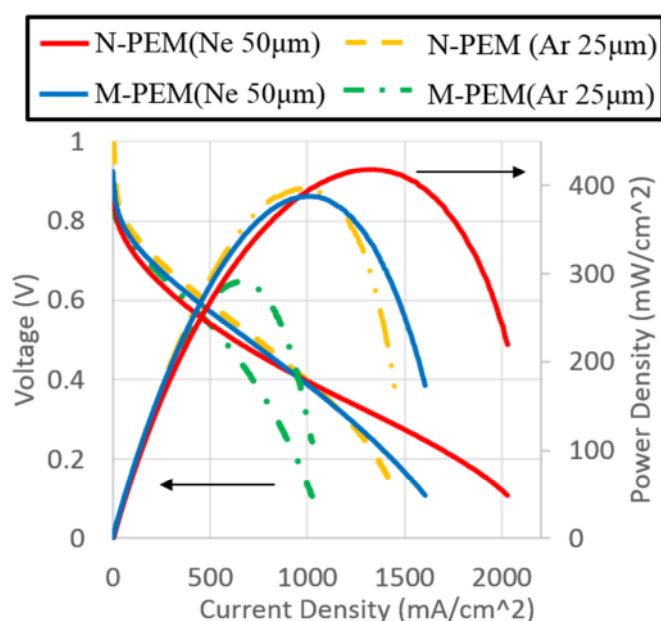


図 3 製作した電解質膜を用いた発電試験結果

これは電解質部分の相対的な量が通常膜に比べて少なく、しかも表面に凹凸ができてしまっていることによる界面の抵抗値の上昇による影響であると推論される。そこで少なくとも凹凸についての対策を別途施した。具体的にはM-PEM(Ne50 μm)の表面にあらかじめ低エネルギー電子線(UL-EB)を50kV 及び60kV の条件で照射し、凹凸を除去した微細加工膜を新たに作成した。その結果を図 4 に示す。

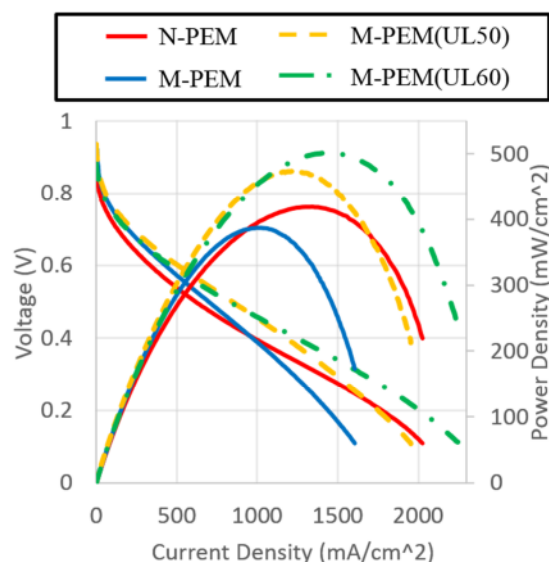


図 4 表面平滑化 M-PEM の発電性能の結果

この結果、あらかじめ 60kV の低エネルギー電子線を照射し表面処理を行った微細加工膜において、大きな性能向上を確認した。これらから微細加工を施した膜において、まず潜在的に非常に長期のオンオフを含む運転に対して性能劣化が少ないと思われる膜について、機能傾斜と表面処理によって、従来を凌駕する性能の確保が可能であることを見出した。

3. 共同研究者

篠原 邦夫（理工学研究所・招聘研究員）	坂上 和之（高等研・助教）
伊藤 政幸（理工学研究所・招聘研究員）	三浦 喬晴（理工学研究所・招聘研究員）
佐々木 隆（理工学研究所・招聘研究員）	保坂 勇志（理工学研究所・招聘研究員）
大山 智子（理工学研究所・招聘研究員）	長澤 尚胤（理工学研究所・招聘研究員）

4. 研究業績

4.1 学術論文

4.2 総説・著書

横田龍輝「放射線グラフト重合法を利用した高分子アクチュエータの開発」 放射線と産業第142号 P26、2017年7月

4.3 招待講演

Masakazu Washio,

“Fabrication of Functional Polymer Materials using Radiation-induced Grafting Technology” ACRR2017 Aug.2017, Astana, Kazakhstan

4.4 受賞・表彰

三上翔平 「DDS 構築へ向けた電子線グラフト重合による pH 応答膜の作成」
第 54 回アイソトープ放射線研究発表会、若手優秀講演賞

西留武宏, JSRC Young Scientist Grant Award for ACRR2017

“Development of Organic/Inorganic Hybrid Micro-functional low-humidity Proton Exchange Membranes for PEFCs fabricate by using Ion Beam irradiation and sol-gel method”

4.5 学会および社会的活動

日本放射線化学会や日本アイソトープ協会、日本加速器学会等の活動を通じ、本プロジェクトの成果を種々の場で発信するとともに、実用に際する共同研究も視野に入れた活動を強化する。

5. 研究活動の課題と展望

イオンビームや、種々のエネルギーの電子線、更には良く制御された（空間的、時間的に）X線などを用い、微細な構造を持つ、種々の先端デバイスの創製について、一層の期待がもたれている。また実用化を目指すため、電子線を用いた微細加工についてもさらに検討を加える。2018年度は、これら量子ビームを組み合わせた実用的なナノデバイス創製に向けた研究を継続する。