

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、化学的安定性、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をも目指す。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、種々の量子ビームを縦横に駆使し、望まれる構造体を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を得るとともに、応用研究として燃料電池用の空間制御機能材料の創製等を目的としている。具体的には、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。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、今年度は昨年度に続き先進的な燃料電池用電解質膜開発を目的とした機能材料の創製を行った。この際に、イオンビームを利用した材料創製において、特徴的な LET 効果も確認した、なお、温度応答性の医療用デバイス開発についても昨年を引き続き研究を継続しているが、知的財産に関わる項目の権利化等を実施した上で次年度以降報告したい。

2. 主な研究成果

本年度は、重粒子線の線種を複数使用した燃料電池用電解質膜を作製し、構造解析に基づく線種の違いによるナノ空間のエネルギー付与の違い、及び発電性能の変化を観察した。膜厚 25 μm のテトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA) を SRIM コードによる各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、中エネルギー照射室にてビームサイズ $\phi 25\text{mm} \times 22\text{mm}$ に制御された重粒子線(線種: C, Ar, Xe)を真空中で照射した。なお、本実験ではグラフト率を均一にするため、ラジカル生成量が同じになるようにフルエンスを調整した。⁽¹⁾ Fig.1 に各イオン種の線量深度分布、Table 1 に本実験でのフルエンスを示す。その後、各種のブラッグピークの影響が出ないよう Layer1 を利用し、スチレンモノマーとのグラフト重合、クロロ硫酸によるスルホン酸基導入により燃料電池用の電解質膜を合成した。

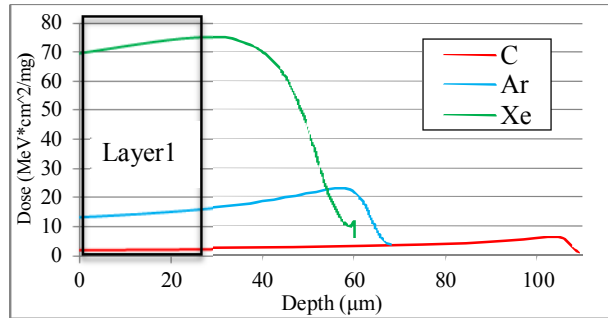


Fig.1 The Depth-Dose profile of the C, Ar and Xe ion beam simulated by SRIM-2013 code.

Table 1 The relationship between ion species and fluence

Ion species	Fluence (ions/cm ²)
C	2×10^{11}
Ar	4×10^{10}
Xe	1×10^{10}

今年度の研究成果と解析結果

まず諸物性として、各グラフト重合試料(GM)のグラフト率、及びスルホン化処理を施した各 PEM の膨潤率、含水率を測定、さらに理論 IEC を計算した。結果を Table 2 に示す。本実験ではラジカル生成量を一定にするためフルエンスを調整したが、グラフト率は C-GM が一番高い結果となった。これはイオン種が大きい場合、架橋反応が促進されたからではないかと考えられる。イオン種が大きくなるにつれスパーの間隔は小さくなる。そのため密にラジカルが形成され、ラジカル同士の再結合が起こりやすくなったのだと考えられる。

Table 2 Characteristics of tested samples

	Degree of Grafting (%)	Swelling Ratio (%)	Theory IEC (meq/g)	Water Uptake (%)
C-PEM	39.0±2.0	13.7	2.22	143
Ar-PEM	35.2±0.4	21.6	2.08	121
Xe-PEM	36.4±2.6	16.3	2.13	161

次に、PFA と各 GM に対し XRD 測定を行なった。Table 3 に結晶化度、結晶の格子定数 d を示す。GM はイオンビーム照射、グラフト重合反応により PFA よりも結晶化度が小さくなった。また、結晶の格子定数は PFA と C-GM では 5.0Å と 2.7Å 付近の 2 種類のみが検出されたのに対し、Ar-GM と Xe-GM では 2 種以外に新たに 2.0Å 付近の格子定数(d-3)が確認された。d-3 は PFA の結果では存在しないためグラフト重合によって発生した結晶構造であると考えられる。一方 C-GM では d-3 は検出されなかった。以上からスパー形成の違いにより、C と Ar・Xe ではグラフト鎖の状態が異なっており、質量の大きいイオンビームにより密にグラフト鎖が形成されることが示唆された。

Table3 The results of XRD measurement

	Crystallinity (%)	d-1(Å)	d-2(Å)	d-3(Å)
PFA	34.2	5.23	2.71	-
C-GM	13.8	5.13	2.68	-
Ar-GM	~11.2	4.99	2.69	2.02
Xe-GM	~17.7	5.19	2.68	2.03

そして各 PEM を、バインダーを付与した電極で挟み、ホットプレスにより圧着することで MEA を得た。発電条件を Table 4、各 PEM の発電性能一覧を Fig.2 に示す。

C-PEM を利用した際、最大の発電性能を示した。これは PEM 内部の構造の違いによりプロトン伝導性に差が生まれたからではないかと考えられる。プロトン伝導にはオキソニウムイオンを形成し移動していくビークル機構、 H^+ が水分子間を跳躍移動していくグロッタス機構の 2 種類が存在する。そのため発電時はオキソニウムイオンおよび水分子が PEM 内部を移動し、効率よく移動させることで発電性能の向上に繋がると推測できる。XRD 測定の結果より Ar-PEM と Xe-PEM には約 2.0\AA のグラフト重合由来の結晶構造が形成されたことがわかっている。オキソニウムイオンおよび水分子は直径約 3\AA であるため⁽²⁾、これがプロトン伝導を阻害しているのではないかと考えられる。一方、C-PEM では Ar, Xe のような結晶構造は存在しないため、Ar-PEM, Xe-PEM よりも効率よくプロトン伝導ができ、発電性能が高くなったのではないかと考えられる。

Table 4 The FC operating condition

	Anode	Cathode
Gas	H_2	O_2
Temperature ($^{\circ}C$)	60	60
Flow Rate (mL/min)	50	50
Relative Humidity (%)	16	0
Back Pressure (MPa)	0.2	0.2

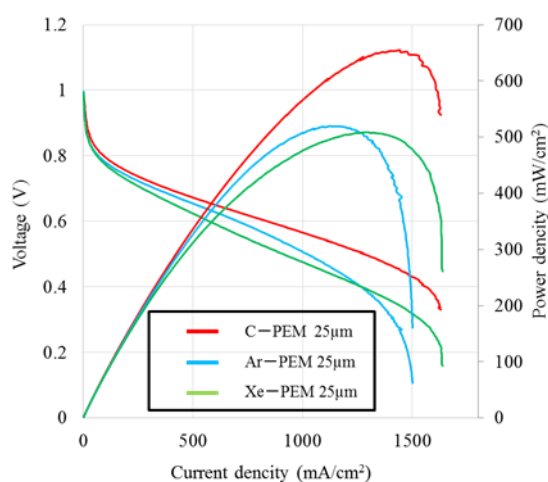


Fig.2 FC performance of each PEM

まとめと今後の展開予定

本年度の実験によって、PEM 作製に利用するイオン種の違いによって発電性能に変化が現れることがわかった。XRD 測定と発電性能を比較することにより、質量の大きいイオン種においてグラフト重合により 2.0Å 付近の結晶構造が形成され、それによりプロトン伝導が阻害されることを示唆した。

今後は中性子小角散乱測定の実行やアレニウスプロットの獲得によりイオン種の違いによるプロトン伝導機構についてさらに考察していく。また今年度の結果をもとに、昨年度までに確認されている ULEB による表面改質と微細加工による親水/疎水部の機能制御を導入することでさらなる性能向上を図る。

Reference

(1)T.Yoshikawa, Radiation Physics and Chemistry, 81, 2012

(2)大滝仁志, Japan Analyst, 18, 1969

3. 共同研究者

有光晃二 (理工総研・客員上級研究員)

小林慶規 (理工総研・客員上級研究員)

岡 壽崇 (理工総研・招聘研究員)

坂上 和之 (高等研・助教、現東京大学)

伊藤 政幸 (理工総研・招聘研究員)

三浦 喬晴 (理工総研・招聘研究員)

佐々木 隆 (理工総研・招聘研究員)

保坂 勇志 (理工総研・翔平研究員)

大山 智子 (理工総研・招聘研究員)

長澤 尚胤 (理工総研・招聘研究員)

4. 研究業績

4.1 学術論文

Fabrication of thermo-responsive PNIPAAm-g-ETFE for cell culture dishes by pre-irradiation grafting, Yumi Yamaharaa, Naotsugu Nagasawa, Mitsumasa Taguchi, Akihiro Oshima, Masakazu Washio, Radiation Physics and Chemistry, ,142 (2018) pp.88-93
<http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.02.045>

4.2 総説・著書

4.3 招待講演

M. Washio, A. Tsukamoto, A. Oshima, K. Sakaue, N. Nagasawa, T. Oka, R. Shimura, T. Nishidome, T. Takura and T. Murakami, Fabrication of Functional Polymer Materials using High-Energy Heavy Ion Irradiation, APPSRC2018, Nov. 4-7, 2018, Shanghai

4.4 受賞・表彰

志村亮哉、第 55 回アイソトープ・放射線研究発表会、若手優秀講演賞
「電子線グラフト重合法による温度応答性細胞培養膜の作製」

H. Yamamoto et al., APPSRC2018, Nov. 4-7, 2018, Shanghai, Poster Award

“Performance evaluation of Proton Exchange Membrane for Direct Glucose Fuel Cell by the Electron Beam Grafting 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。2019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。