

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
(理工学研究所 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発を目指すものである。本年度は、イオンビームと電子ビームのエネルギー付与性の違いを利用し、空間内でナノ～マイクロ領域のイオン交換基の濃度を制御した新規ナノ構造体を創製し、固体高分子形燃料電池（PEFC/DMFC）への応用するために、イオンと電子ビームを組み合わせたハイブリッドグラフト重合法による電解質膜合成において、表面層の機能化領域の最適化を検討するため、超低エネルギー電子ビームの加速エネルギーを変えて照射し、その後、イオンビーム照射実験を行ったので、それらの結果について報告する。

2. 主な研究成果

2-1 イオン／電子ビームハイブリッドグラフト重合法によるナノ空間制御機能性材料の創製

大阪大学産業科学研究所のクリーンルーム内に設置されている浜松ホトニクス社製超低エネルギー電子ビーム加速器からの電子ビームを真空中室温で、フッ素系高分子試料の両面から加速電圧を40 kV ～ 80 kV にそれぞれ変えて照射した。

照射後、ラジカルが失活しないように直ちに真空保持したのち、直ちに空輸し、C, N, Ne, Si, Ar, Fe, Kr, Xe の各種イオン（6MeV/u）を放射線医学総合研究所重粒子医科学センターの HIMAC 施設内の中エネルギー照射室(MEXP)にて室温・真空中(2×10^{-4} Pa 以下)照射した。試料内部に立体的な微細形状を有する空間機能制御材料の創製を行うため、イオンビームの空間的なエネルギー付与性ならびその直進性を利用して、ステンシルマスク(72 μm)を通してイオン照射を行った。イオンビームサイズは典型的な場合で ϕ 25 mm 程度である。

照射試料は、厚さ 25 μm ならびに 100 μm のヘキサフルオロプロピレン・テトラフルオロエチレン共重合体(FEP, Flon Industry)フィルムであり、フィルムを 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、スタック構造として照射した。なお、電子ビームの照射から、イオン照射までの経過時間は、約 6 時間から 24 時間程度であり、これまでの ESR 実験からラジカルは失活せずに残っている状態である。

イオン照射後、大気中に取り出すことで、安定な過酸化ラジカルに転換し、早稲田大学にて後グラフト反応を利用して、スチレンモノマーをグラフトさせ、スルホン化処理を行うことで、空間的に機能制御された燃料電池用の電解質膜を合成した。

イオンと電子ビームを組み合わせたハイブリッドグラフト重合法による電解質膜合成において、表面層の機能化領域の最適化を検討するため、超低エネルギー電子ビームの加速エネルギーを変えて照射し、その後、 C^{6+} イオンビーム照射(6 MeV/u)実験を行った。イオンビームのみでは、これまでに報告しているように、面方向でマスク形状に合わせた微細的に機能化された電解質膜が合成できるが、親水部の隆起により表面に生じる凹凸が観察された。

Fig.1 は、100 μm の FEP フィルムを基材として、イオンと電子ビームのハイブリッドグラフト

重合により得られた微細構造型電解質膜 (MF-PEM) のレーザー顕微鏡像である。凹凸の高低差が、50 kV で電子ビーム照射を行った電解質膜 (UL50) は 8 μm 程度であったのに対し、80kV の電子ビームで照射 (UL80) では 1 μm 程度まで減少しており、電子線の加速電圧が高いほど凹凸が小さく平滑化されることが観察された。発電時における界面の抵抗は、この表面平滑性に起因するため、平滑性の向上は、発電性能に直結すると考えられる。また、SEM-EDX による断面観察により UL50 は表面から 30 μm 程度親水部を有するのに対し、UL80 は 60 μm 程度であった。各 MF-PEM に対する 30 $^{\circ}C$ での燃料透過試験を行った結果、UL50 は UL80 と比較して燃料透過性が 7 割程度に抑制され、高濃度になるにつれて透過量の差が顕著になっていた。これは、電子線照射時の加速電圧が低いほど、メタノールバリア性に優れる疎水部の領域が保持されることに起因していると考えられる。

2-2 燃料電池用高分子電解質膜への応用

2.1 項の研究で得られた MF-PEM をホットプレスを用いて白金触媒付きカーボン電極シートと一体化することで膜/電極接合体 (MEA) を得た。MEA をメタノール型燃料電池に組み込み、5wt%メタノール使用時における各電解質膜の発電試験結果を Fig.2 に示す。UL70 は、他の PEM と比較して、高い発電出力特性を示していることがわかる。これは微細構造形状による膜自身のガスバリア性の改善、ならびに超

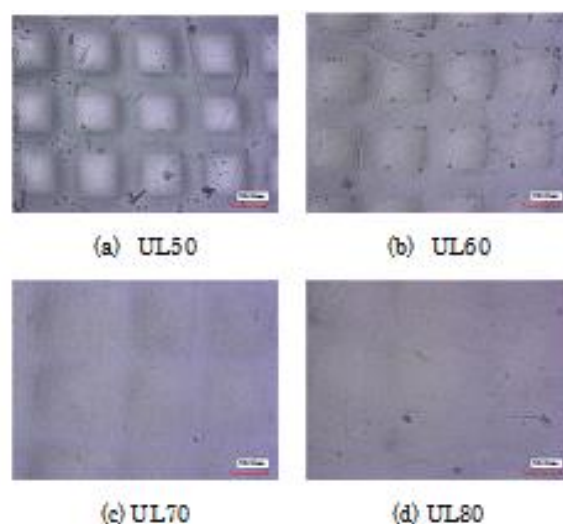


Fig.1 Laser microscope image of obtained micro functional PEMs using ion / EB hybrid beams grafting technique (a) UL50 (50 kV), (b) UL60 (60 kV), (c) UL70 (70 kV), (d) UL80 (80 kV)

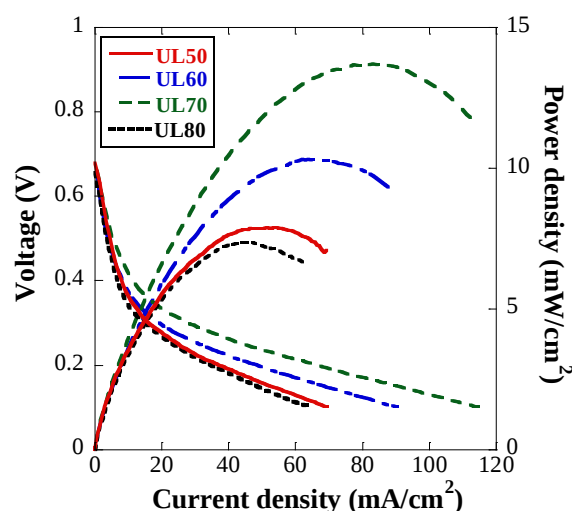


Fig.2 DMFC performance test. 5wt% methanol (flow 3 ml/min), O_2 50 ml/min (0.2 MPa) 30 $^{\circ}C$ operation.

低エネルギー電子ビームによる表面改質による表面相の平滑性がバランスよく併せ持つことができたためであると考えられる。つまり、親水／疎水領域の機能制御による燃料バリア性の向上、ならびに表面平滑性の改善により電極触媒との三相界面形成がスムーズに行えたことにより、高い発電性能を示したものと考えられる。

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（理工学研究所・次席研究員）

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）

大島 明博（理工学研究所・客員准教授）

4. 研究業績

4.1 学術論文

Optimization of X-ray microplanar beam radiation therapy for deep-seated tumors by a simulation study, Kunio Shinohara, Takeshi Kondoh, Nobuteru Nariyama, Hajime Fujita, Masakazu Washio and Yukimasa Aoki, Journal of X-Ray Science and Technology, 22 (2014) 395–406, DOI10.3233/XST-140434

5. 研究活動の課題と展望

今後、ステンシルマスクの格子間隔のマイクロオーダーからナノオーダーへの縮小や、本新規材料の産業利用を行うために、イオンビームに変えて電子ビームのみによるナノ空間機能性材料の作製方法を検討する予定である。