

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発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、イオンビームによって、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。その具体的な応用先として、燃料電池用電解質膜に着目し、イオン交換膜（PEM：Proton Exchange Membrane）の創製である。本課題では、各種高分子(i) 含フッ素系高分子（PTFE, FEP）、(ii)ポリイミド（PI）等の耐熱高分子、(iii)バイオプラスチックを主な試料とし、イオンを真空中照射し、分光分析、構造解析等を行い、照射による化学反応の微小空間における局所性に関して基礎的知見を取得するとともに、ナノ空間でのエネルギー付与量を制御することで燃料電池用の空間制御機能材料の創製を行った。

2. 主な研究成果

これまでに、各種高分子に、中エネルギー照射室で各種イオンを $10^9 \text{ n/cm}^2 \sim 10^{13} \text{ n/cm}^2$ のフルエンスまで、真空中室温下で照射した。照射後、顕微 FT-IR、UV-vis 測定、 ^{19}F -NMR、ESR、DSC などにより、イオンの飛跡方向での局所的な化学構造ならびにモルフォロジー変化を評価してきた。また、各種イオン照射を行った際に生成捕捉されるラジカルを ESR にて評価し、その収量とイオンの透過した距離の関係は、SRIM-2013 によって得られるブラッグカーブに概ね対応することを明らかにしている。ブラッグピークにおいては、ラジカルの再結合により、ラジカルの収量が小さくなることも明らかにした。

また、イオン照射後、生成したラジカルを利用したグラフト反応が可能であることを示し、次世代エネルギーデバイスの燃料電池への応用を検討してきた。イオンビームによる面方向での親水／疎水部の機能制御を行った場合、膜表面を含めた全体の空間的な機能化を行うことで高性能電解質

膜が得られることがわかった。

本年度は、イオンビーム照射によって誘起されるラジカルをナノ空間制御したフッ素系の機能性電解質膜の合成と、耐熱高分子への放射線照射効果の測定を試みた。各材料に対して、各種イオンを中エネルギー照射室にて室温真空中(2×10^{-4} Pa 以下)照射した。ビームサイズは典型的な場合で $\phi 25$ mm 程度である。照射試料は、厚さ $25 \mu\text{m}$ のフィルムをスタック構造とした。

空間的に機能制御された燃料電池用の電解質膜を合成のために、フッ素系高分子(FEP)に対して、エネルギー付与をデザインした。このデザインに基づいてイオンビームを照射し、試料内に空間制御された分布を持ったラジカルを誘起し、後グラフト反応を利用して、電解質膜を作製した。

耐熱高分子の放射線照射効果測定では、ポリイミド中における、イオンビームによるエネルギー付与の局所性の評価、並びに、ULEB と各種イオンビームによる LET 効果の解明を試みた。量子ビーム照射後、各層の化学構造解析を行うことで、空間的な化学構造の変化を評価した。

2.1. ナノ空間制御燃料電池膜の創製

まず、エネルギー付与デザインを行った Fig.1 に示されるように SRIM コードを用いて山型のエネルギー付与 (M-PEM- Ne^{10+}) をデザインした。比較用の材料として、egs5 コードを用いて谷型(V-PEM1, V-PEM2) と通常型(N-PEM)のエネルギー付与デザインも行った。エネルギー付与のデザインに基づいて、 Ne^{10+} イオンビーム照射(6 MeV/u)実験を行った。 $4 \times 10^{10} \text{ n/cm}^2$ のフルエンスで、真空中室温下で照射した。

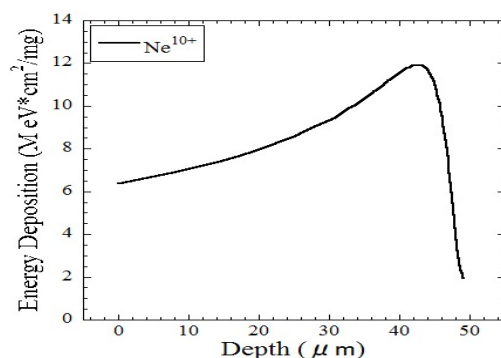
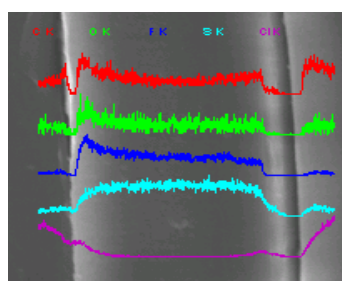
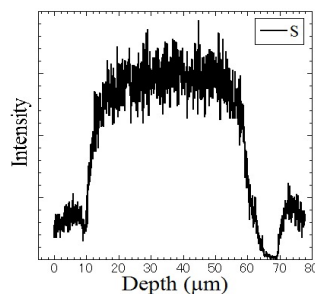


Fig. 1 山型のエネルギー付与デザイン

Fig.2 は、 $50 \mu\text{m}$ の FEP フィルムを基材として、イオンビームのグラフト重合により得られた電解質膜の SEM-EDX による断面観測結果である。山型のスルホン酸基傾斜を持つ電解質膜の作製に成功したことがわかる。発電時におけるプロトン伝導は、膜中のスルホン酸基分布に起因するため、性能に直結すると考えられる。



(a) SEM 像



(b) EDX 分析結果

Fig. 2 イオンビームグラフト重合により得られた空間機能制御電解質膜の SEM 像と EDX 観察結果

SEM-EDX による断面観察により、スルホン酸基分布はエネルギー付与デザインと完全に一致するわけではな

いことがわかった。これは、ブラッグピーク付近におけるラジカルの再結合が原因であると考えられる。これまでに報告されている通り、ブラッグピーク付近での局所的なラジカルの再結合により、捕捉された自由ラジカルが膜中央で比較的少なかったことで、デザインとの相違が生じたと考えられる。

Fig.3 に 60℃における各電解質膜の発電試験結果を示す。山型 PEM は、他の PEM と比較して、高い出力特性を示した。これは優れたプロトン伝導性及びフラッディング抑制効果をバランスよく併せ持つことためであると考えられる。これらの考察が得られた理由である電気化学特性を Fig.4 に示す。

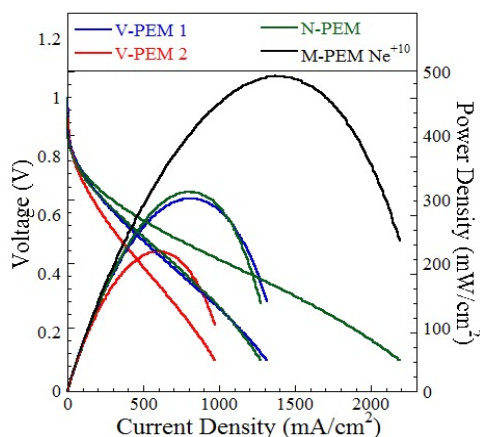


Fig. 3 山型 PEM の発電試験結果
(60℃, H₂ 50 ml/min, O₂ 50 ml/min, 0.2 MPa)

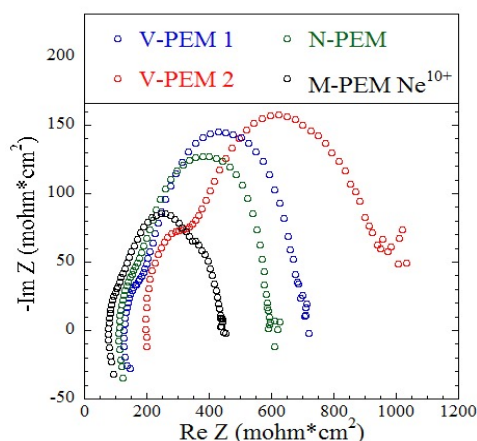


Fig. 4 山型 PEM の電気化学特性

膜抵抗 R_s と反応抵抗 R_p が谷型 PEM で大きくなり、山型 PEM で小さくなっていた。 R_s の結果から、山型 PEM の膜中央での十分なスルホン酸基により、プロトン伝導が促進されたことがわかった。また、 R_p の結果から、山型のスルホン酸基傾斜により、フラッディングが抑制されたことが考えられる。これらの結果から、スルホン酸基傾斜が発電性能の向上に直接に寄与することがわかった。

3. 共同研究者

篠原 邦夫 (理工学研究所・招聘研究員)
伊藤 政幸 (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 (理工研・次席研究員)

坂上 和之 (高等研・助教)
三浦 喬晴 (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

Space charges remaining in polymers after electron beam irradiation and the role of conductivity in their decay profiles, Naoto Tomite; Yukitaka Arai; Yoshimichi Ohki; Toru Hinata; Masakazu Washio, IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering. 2015. DOI:10.1002/tee.22077

4.2 総説・著書

4.3 招待講演

Recent Progress In Quantum Beam Technology, ICRR2016, 25-29, May 2016 Kyoto,

4.4 受賞・表彰

「電子線を用いた PEFC 用微細加工型電解質膜の作製」 第 9 回 日本原子力学会関東・甲越支部学生研究発表会 奨励賞 (9th Student Award of Atomic Energy Society of Japan) 2016 年 3 月 東海大学

「放射線グラフト重合法を用いた傾斜機能材料の創製」 第 9 回 日本原子力学会関東・甲越支部学生研究発表会 優秀賞 (9th Best Student Award of Atomic Energy Society of Japan) 2016 年 3 月 東海大学

“Fabrication of the Fuel Cell Membranes with Controlled Distribution of Sulfonic Acid Group” TSRP-APSRC-2016, The Best Posters in Radiation Chemistry、2016 年 1 月 (インド、ムンバイ)

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。2016 年度には、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。