

ヘリウムプラズマ照射による白金薄膜 と炭化タンゲステンの微細構造変化

富田雄大¹、梶田信²、大野哲靖³、田中宏彦³

¹名古屋大学工学部、²名大未来研、³名大院工

光触媒材料

光触媒

光が照射されることで触媒の働きを示す物質
代表的な物質 **酸化チタン (TiO₂)**



酸化チタンの光触媒特性

強力な酸化還元作用

→ 汚染物質の分解、抗菌、殺菌

表面の超親水化

→ 防曇・防滴コーティング

幅広い分野で応用可能

酸化チタン光触媒の製造方法

ウェットプロセス(硫酸法、塩素法)

課題

- 製造プロセスが多く、時間がかかる
- 廃液などによる環境負荷の問題

□ 光触媒性能の向上

□ 短時間で環境負荷のかからない製造方法

電極触媒の代替材料

電極触媒

- 燃料電池の電極に使用
- 燃料電池自動車、家庭用燃料電池など燃料電池の普及が進んでいる

今後電極触媒の需要は増大



燃料電池自動車
トヨタ自動車株式会社 HPより抜粋
<http://toyota.jp/>

電極触媒に主に白金を使用
コスト面、埋蔵量の問題

2050年には白金の消費量が
現有埋蔵量を超過の予想

→白金に代わる代替の触媒が
必要

代替材料候補

炭化タングステン (WC)

白金と似た触媒作用が報告される

R.B. Levy, M. boudart, Science 181 (1973) 547

**炭化タングステンの触媒
性能の向上が必要**

ヘリウムプラズマによるナノ構造の形成

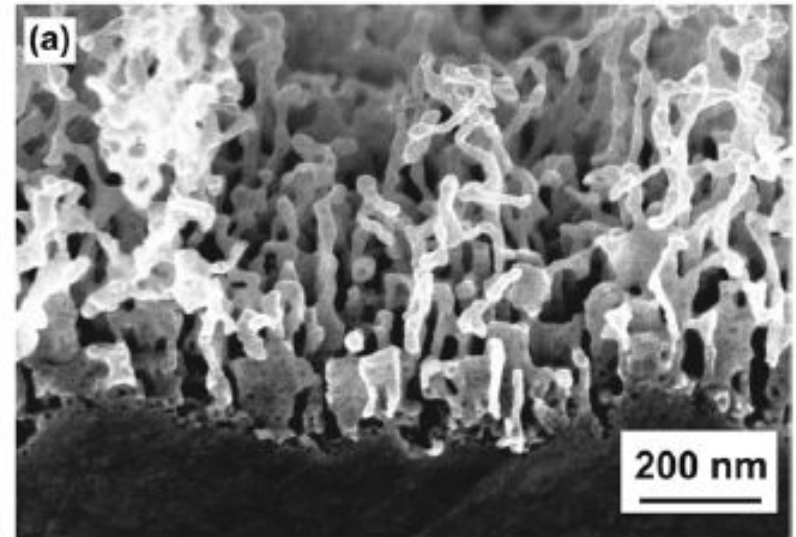
金属にヘリウム(He)プラズマを照射→ 表面にナノ構造が形成される[1]

- W, Mo, Ti など様々な金属で形成[1,2]
- 表面積の増大
- 光学吸収率の増加

触媒産業

材料の高表面積化
光学吸収率の増加

高性能化の有効な手段



Wのナノ構造[1]

触媒産業にHeプラズマ応用が期待

- 短時間でナノ構造が形成可能
- 溶液を使用しない
- バルク材料から作成が可能

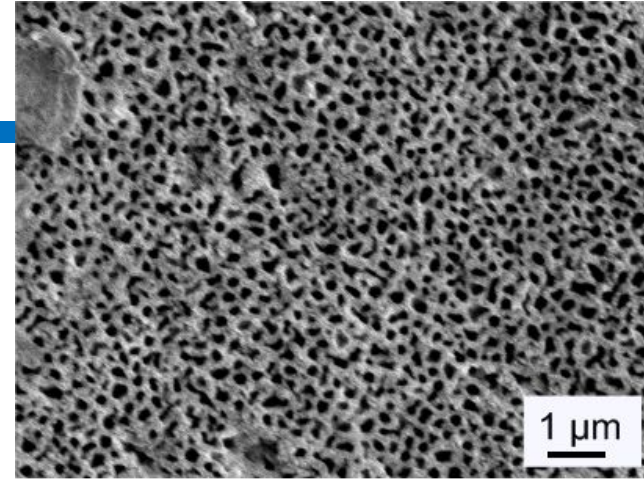
Heプラズマの実用化に向けて

- 各材料の微細構造形成条件の解明
- 有効性の実証

[1] S. Kajita et al, Nucl. Fusion 49 (2009) 095005

[2] 北岡大輝 平成24年度名古屋大学大学院工学研究科修士学位論文

酸化チタンの先行研究[1]



チタンにHeプラズマを照射後、酸化処理
→ 光触媒実験を実施

ナノ構造形成により、性能の向上を確認

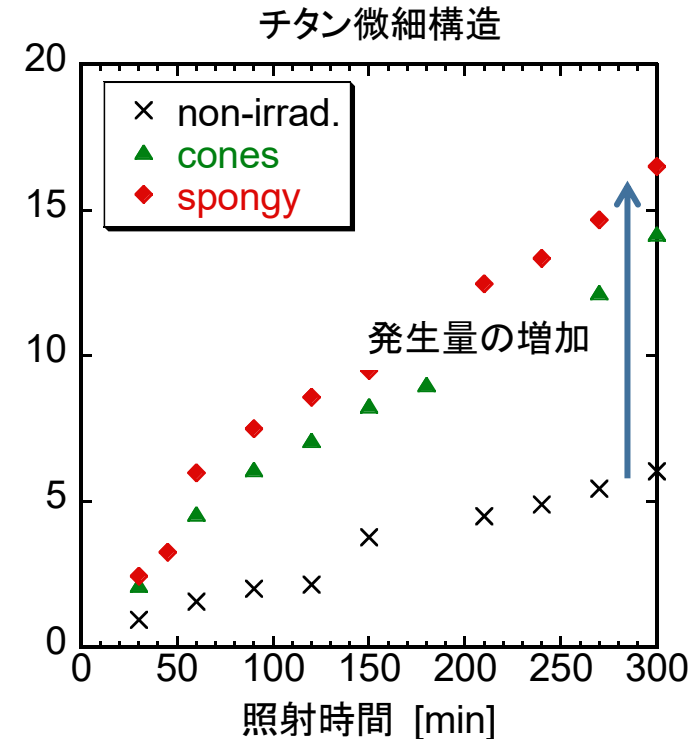
課題点

酸化チタンに白金などの金属を担持し、性能が向上した研究例が多数存在

この研究は酸化チタン単体での光触媒実験

さらなる有効性を示すためには

**助触媒を加えた、複合材料での
ナノ構造形成条件の解明が必要**



TiO₂の水素生成実験

研究目的

Heプラズマ照射による

1. 白金(Pt)とチタン(Ti)の複合材料の表面構造への影響の解明
2. 炭化タングステン(WC)の表面構造への影響の解明

研究目的 1

目的 1

白金・チタンの複合材料のHeプラズマ照射による材料への影響の解明

白金薄膜付着チタンのHeプラズマによる影響の調査

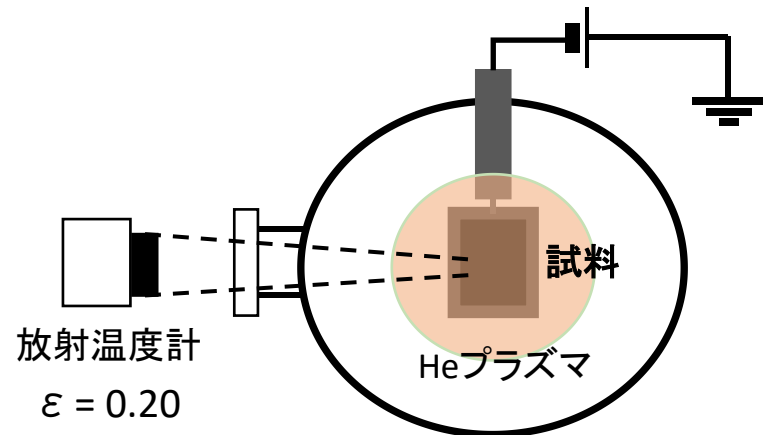
- チタン(Ti)に白金(Pt)をスパッタ法により付着させHeプラズマ照射
→ SEM観察, EDX分析

実験条件

- 白金膜厚(10, 50, 200 nm)
- 照射量(照射時間)
- 試料表面温度

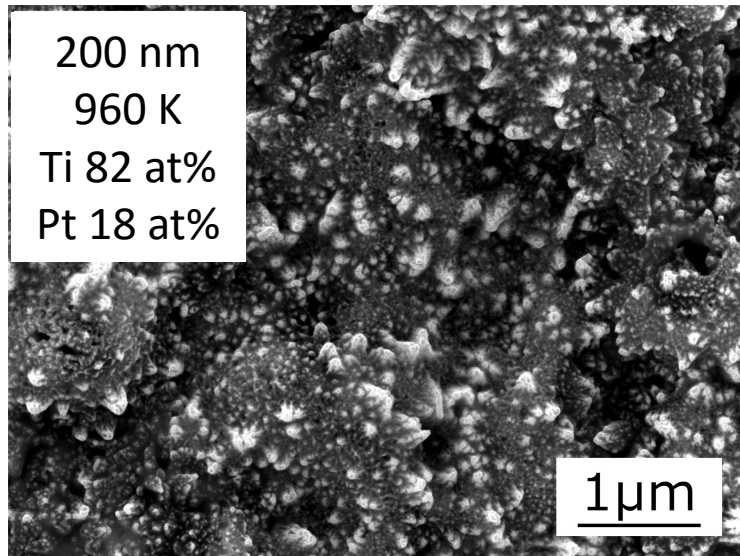
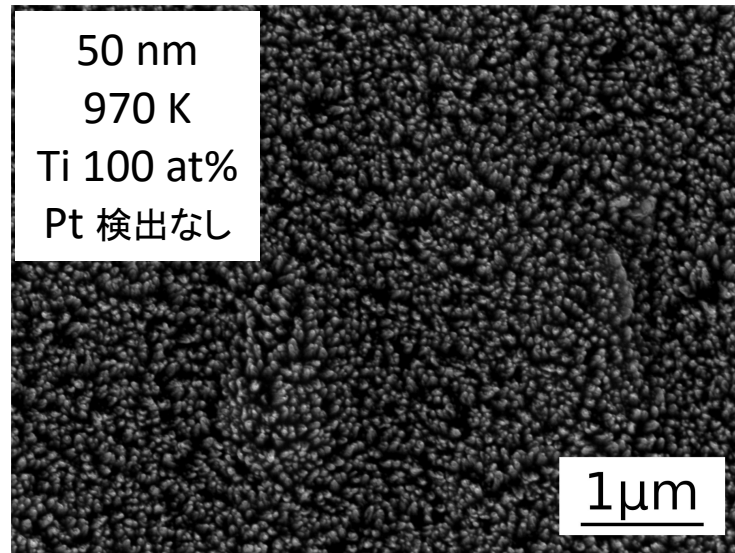
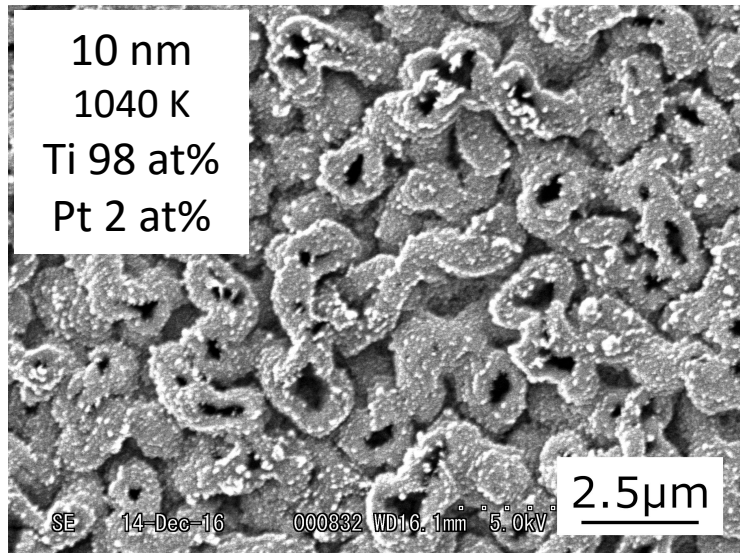
実験装置

直線型ダイバータ模擬実験装置NAGDIS-II



白金膜厚依存性

入射イオンエネルギー 72 eV 照射時間 30分 照射量 $6.3 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$

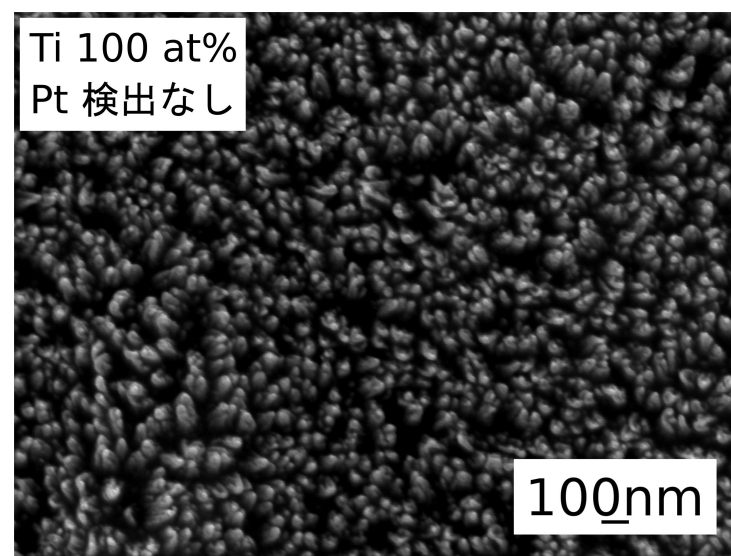
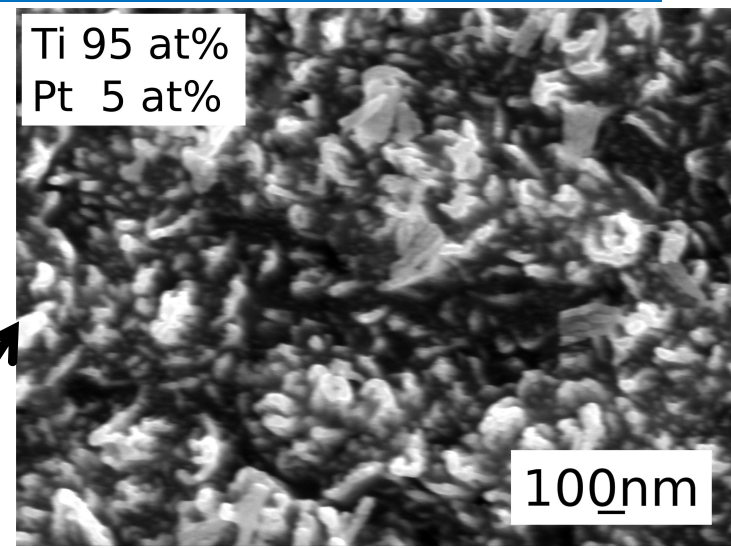
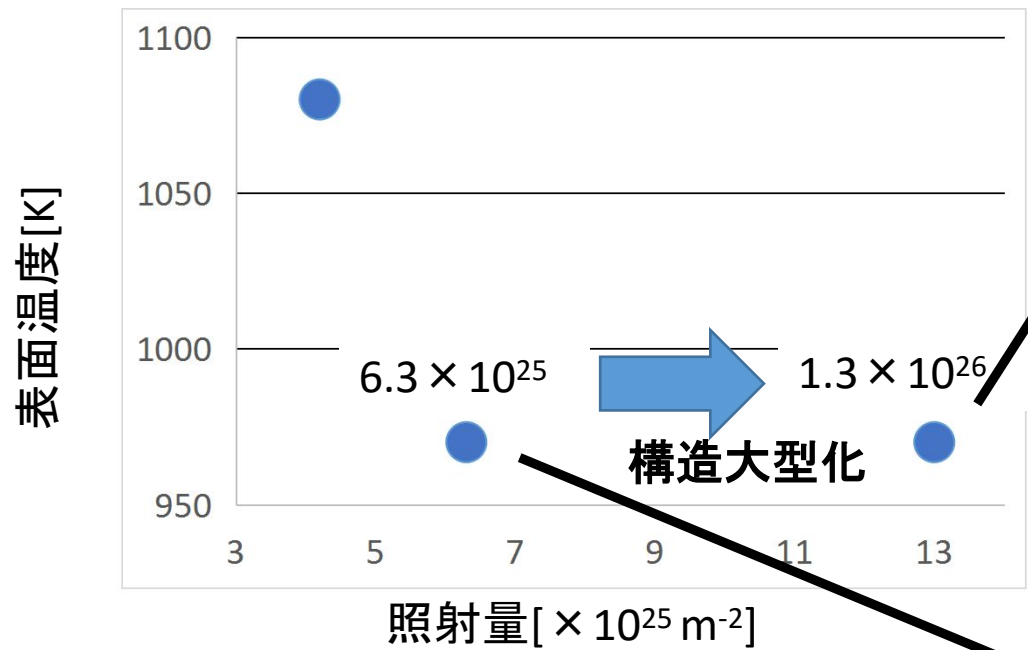


膜厚ごとに構造、大きさが異なった。
膜厚が薄い10 nm、50 nm は Ti の微細構造と似た構造 & 元素分析で Ti が大半を占める
→ チタンが表面に表れている

10nm, 50nm → 白金の含有量に影響を与えない可能性（膜厚が薄すぎる）
微細構造・検出方法も影響か

照射量増加に伴い微細構造の大型化

白金膜厚 50 nm 入射イオンエネルギー 72 eV
試料表面温度 970 K



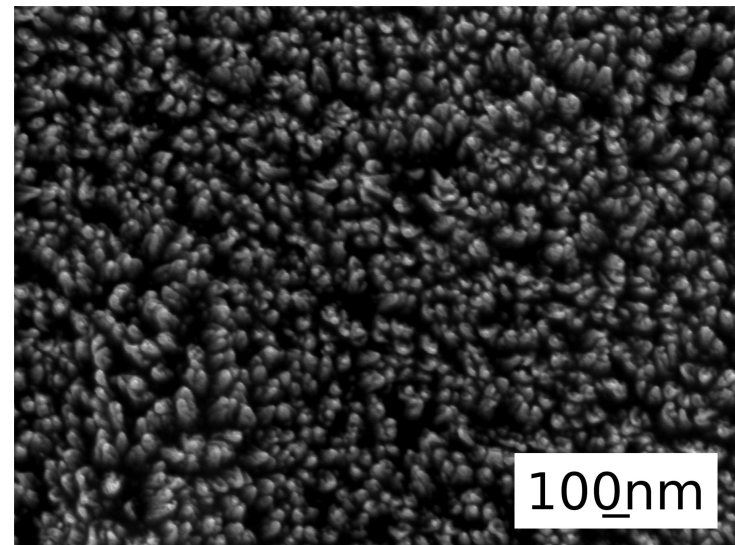
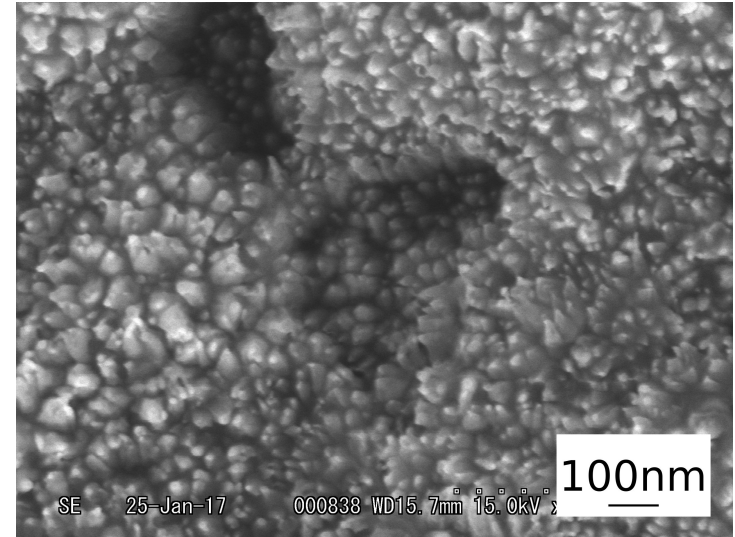
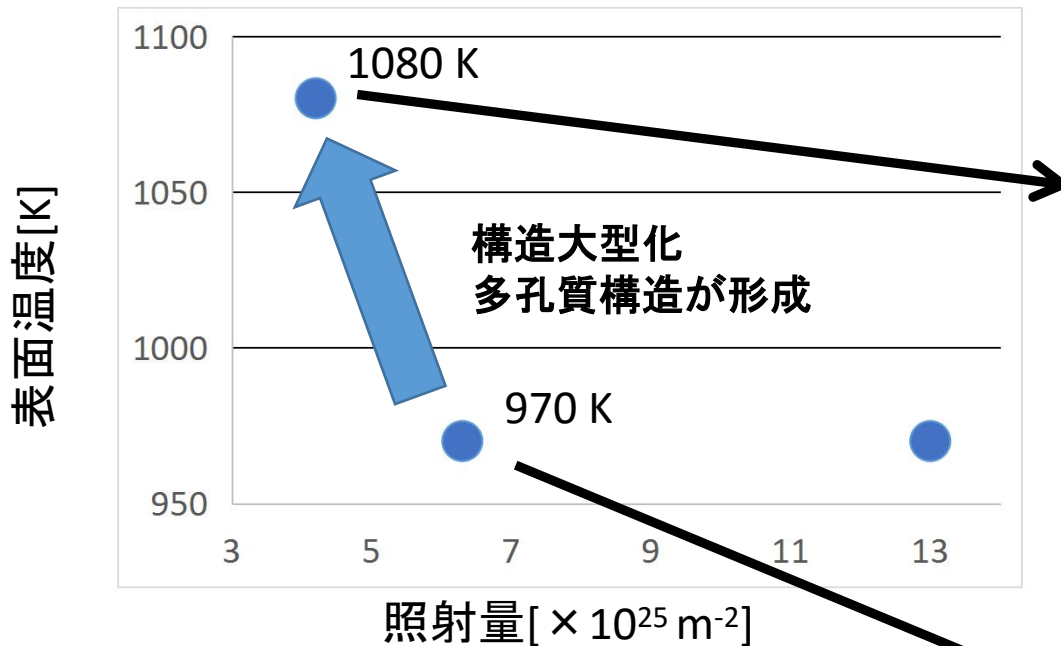
照射量を2倍程度増加 → 微細構造が大型化

ヘリウムバブルの密度が増加 → 微細構造の大型化

Pt, Ti の微細構造のサイズは照射量に影響を受ける可能性

試料表面温度増加に伴い微細構造の変化

白金膜厚 50 nm 入射イオンエネルギー 72 eV



温度1000K以上 → 表面に別の構造が形成

- 高温になり、ヘリウム原子、空孔の拡散速度の増加
- ヘリウムバブルの大型化
- 微細構造の大型化・多孔質構造形成

1000K付近を境界にPt, Ti の構造が大きく変化

研究目的 2

目的 2

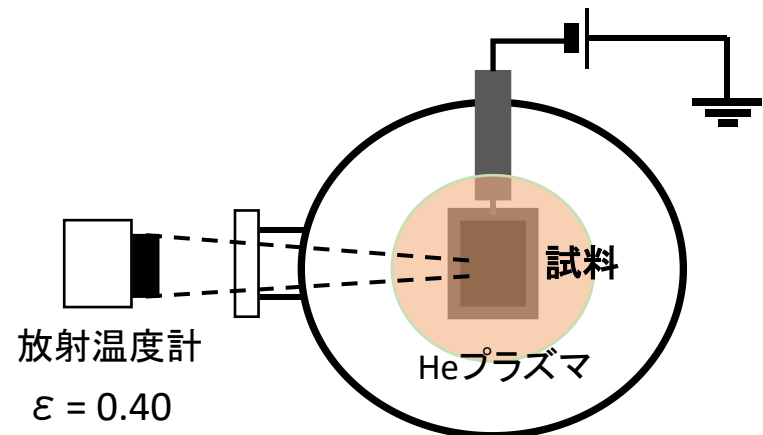
炭化タングステンのHeプラズマ照射による材料への影響の解明

炭化タングステンのHeプラズマによる影響の調査

- 炭化タングステン(WC)にHeプラズマを照射→ SEM, X線回折
- 照射温度の違いによる、WC の影響を調査

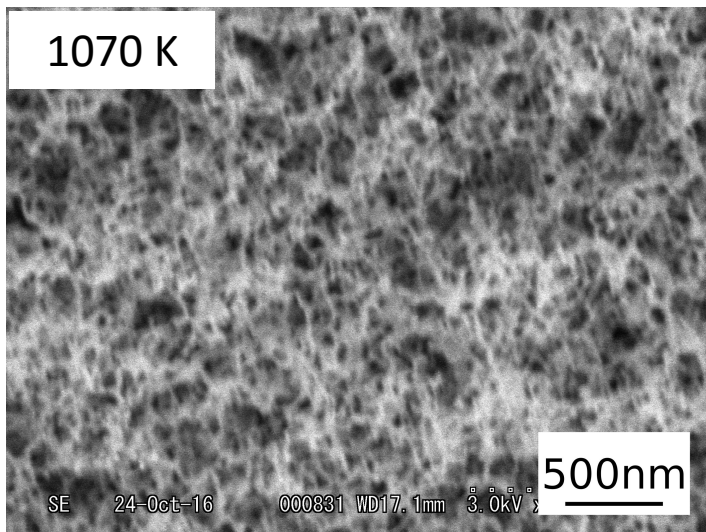
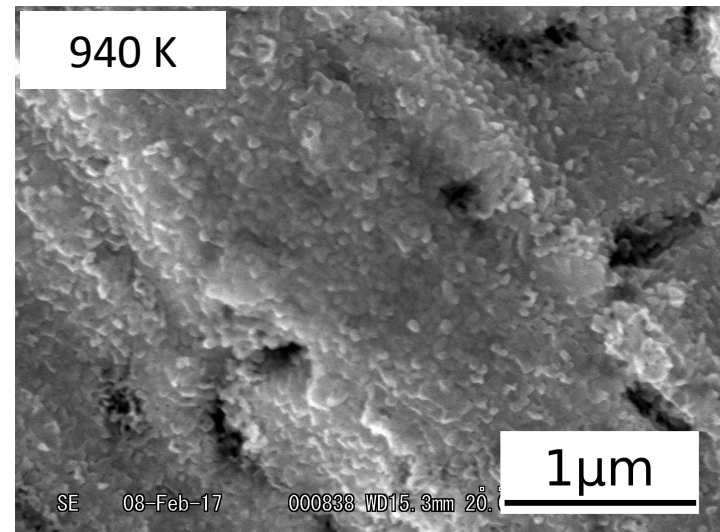
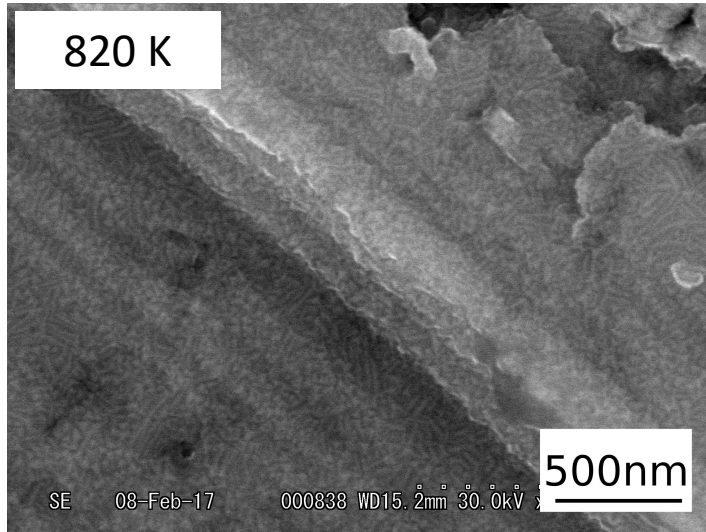
実験装置

直線型ダイバータ模擬実験装置NAGDIS-II



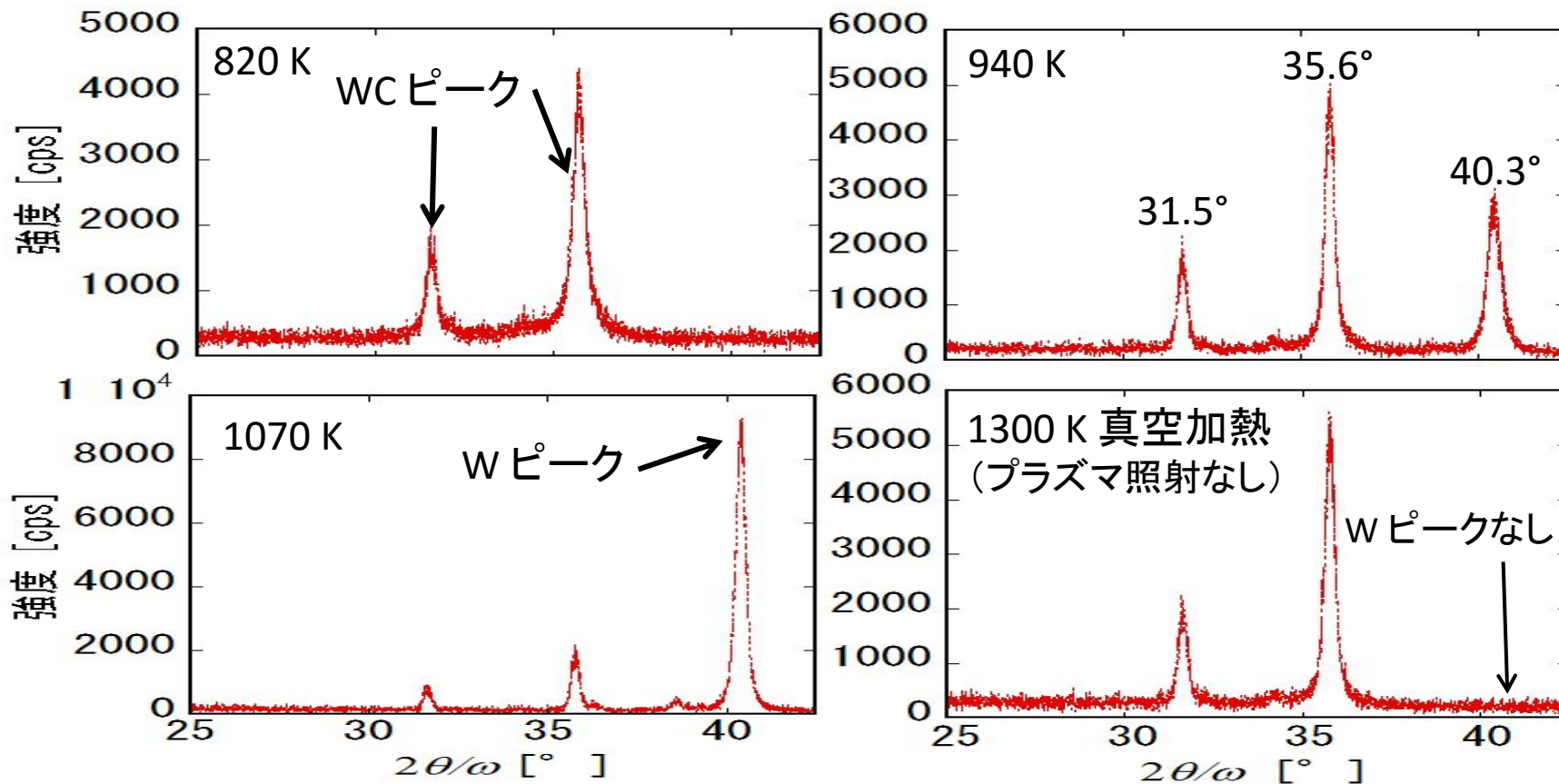
表面温度依存性

入射イオンエネルギー 53 eV 照射時間 60分 照射量 $1.4 \times 10^{26} - 1.5 \times 10^{26} \text{ m}^{-2}$



~1000 K を境に表面に繊維状のナノ構造(Fuzz)が形成
900 K 以下ではナノ構造は形成されず
→ タングステンのナノ構造形成条件
(1000 K ~ 2000 K で Fuzz 構造形成)
と一致

1000 K 以上で表面のタングステン化が確認



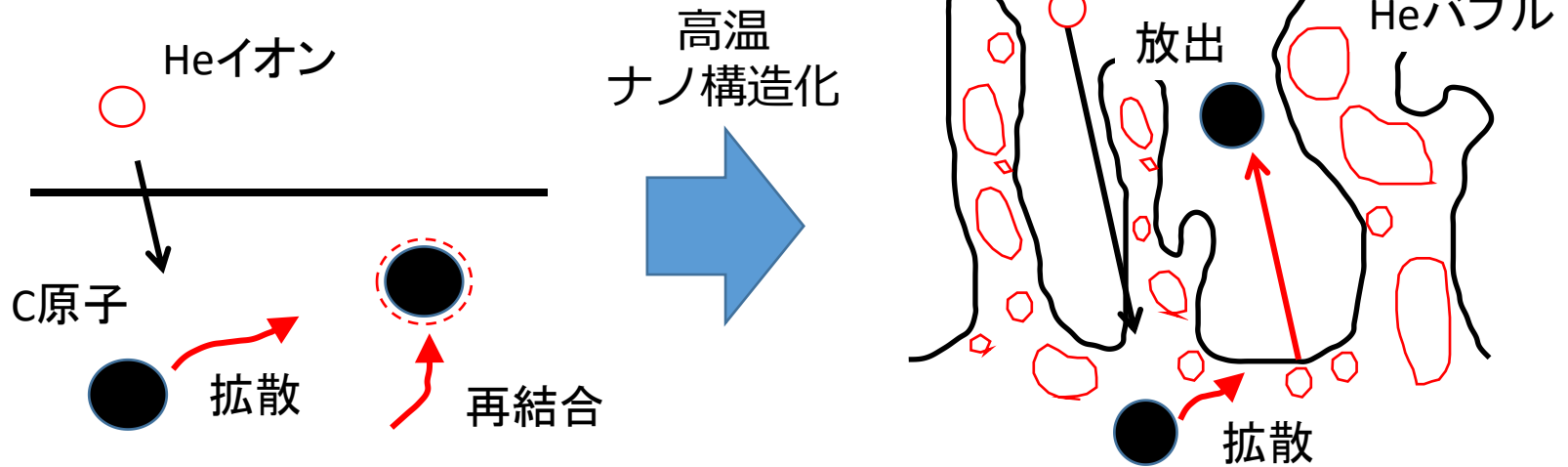
- ナノ構造が形成された試料では、タングステン(W) のピーク検出
- 真空加熱では W のピークは表れなかった → W 検出はプラズマ照射による影響
- 炭素の検出はなかった → 表面に炭素の分子構造なし

なぜ WC が W に変化したのか

ヘリウムプラズマにより炭素が放出していると仮定すると・・・

物理スパッタリングの影響が大きいならば低温でもWが検出されるはず

→ **温度・ナノ構造形成が関係している可能性**



- ナノ構造形成前は空孔が多数存在
- 炭素原子が拡散しても空孔に再結合され、炭素が表面まで拡散しない。

- 高温により、空孔の拡散、**Heバブルの形成** → **空孔密度が減少**
- **ナノ構造化**により**表面積が増大**
→ 表面まで拡散する炭素原子が増加

考察の妥当性の確認のため、照射中に炭素が放出されているか測定



Heプラズマ照射中の分光測定

まとめ

白金薄膜付着チタンのHeプラズマ照射による影響の調査

- He照射により、Pt, Ti とともに構造が変化した
- 微細構造・白金含有量は白金膜厚、照射量、試料表面温度に影響を受けた
- 1000 K を境界に微細構造が変化し、ホール構造が形成された。

今後の予定

試料の浅い領域の観察 → AES 分析

試料の断面観察 → 厚み方向の調査

光触媒実験

炭化タングステンのHeプラズマ照射による影響の調査

- 1000 K を境界にナノ構造が形成され、炭化タングステンから、炭素が分離し、タングステンに変化することを確認した
- 炭化タングステンの変化に、温度やナノ構造形成が影響を与えている可能性が示唆された

今後の予定

照射時に炭素ラインの分光測定

低エネルギー・高温での照射

バブルホール形成する条件(2000 K 以上)での照射