

雰囲気制御 GI-SAXS 測定法の開発を目指した BL19B2 における 測定条件の構築

Experimental Conditions for Developing GI-SAXS Measurements under Controlled Environment at BL19B2

川本 鉄平^a, 西山 博通^a, 白勢 裕登^a, 渡辺 剛^b, 犬飼 潤治^{a,c},
Tepei Kawamoto^a, Hiromichi Nishiyama^a, Yuuto Shirase^a, Tsuyoshi Watanabe^b,
Junji Inukai^{a,c}

^a 山梨大学, ^b 高輝度光科学研究センター, ^c マレーシア国民大学 SELFUEL
^a University of Yamanashi, ^b JASRI, ^c SELFUEL, Universiti Kebangsaan Malaysia

燃料電池用固体高分子として、産業的には DuPont 社の Nafion[®]が、厚さ数十 μm の電解質膜として利用されるとともに触媒層中では厚さ 5 nm 程度のバインダーとして用いられる。発電中における Nafion の高次構造に関しては、様々な含水構造が提案されているが、燃料電池内部の解析の困難さから統一した見解を得られていない。そこで、現在、in-situ GI-SAXS 測定装置の立ち上げを行っている。今回は、BL19B2 における GI-SAXS 測定条件を明らかにすることを目的に、ナノメートルレベルで平坦な SiO₂ および Pt 基板上に構築した、100 nm 程度の厚さの高分子電解質薄膜モデル薄膜を用いて、大気中での測定を行った。高分子薄膜構造に特有の扇形の回折パターンを取得し、大気中での測定条件を明らかにすることができた。

キーワード： 燃料電池、触媒、固体電解質、GI-SAXS

背景と研究目的：

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、水素と空気を導入することにより電気を生成し水を排出する、クリーンなエネルギー源である。燃焼を伴わず、電気化学的に電気を得ることができるため、高効率である。エネファームとして 2009 年に定置型での一般利用が開始され、2014 年にトヨタ自動車から、2016 年には本田技研工業から PEFC を用いた燃料電池車が発売された。

燃料電池において、電解質であるイオン伝導性の高分子膜 (約 20 μm) を両側から 2 枚の触媒層 (水素極と空気極：約 10 μm) で挟んだ構造を「膜電極接合体 (MEA)」と呼び、これが発電の心臓部である。触媒層は、カーボン担体上に担持した直径数ナノメートルの白金合金ナノ粒子触媒と、「バインダー」と呼ばれる高分子膜と同じ材料の高分子電解質を混合して構築されている。発電時において、高分子電解質の高次構造および界面構造は、電解質膜とバインダーのガス透過性およびプロトン伝導性にかかわり、発電性能に直結する。産業的にバインダー分子として使用されている Nafion の高次構造でさえ、環境に応じて複数かつ細かな種類の構造が報告されており [1-5]、高分子膜およびバインダー内部および表面・界面でどのような構造を取っているのか明らかでない。さらに、新規合成された高分子電解質を用いた時の構造については、ほとんど分かっていない。

実際に使用される MEA ではなく、ナノメートルレベルで平坦な SiO₂ および Pt 上に、Nafion を始めとする高分子電解質薄膜を 100 nm 程度の厚さで構築し、温度・湿度を変えて、精密に構造決定するという物質化学的アプローチをとり、一般化された物質系としての情報を得ることを目標として、本研究では、「環境制御 GI-SAXS 計測システムの立ち上げ」を目的とした実験情報の取得を行った。具体的には、BL19B2 の治具への試料の取り付け、大気、カプトン膜の X 線減衰が測定に及ぼす影響の検討、露光時間の検討、入射角条件の確認や観察できている q 領域の確認を行うことにより、中性子反射率測定で使用している電解質薄膜/基板のモデル電極を用いて GI-SAXS 測定が可能であることを実証した。

実験：

- ・試料名：Nafion/Si(111)、 Nafion/Pt/Si(100)
- ・使用装置・実験測定条件：BL19B2 第三ハッチ SAXS 装置、X 線二次元検出器
- X 線エネルギー： $E = 11.5 \text{ keV}$
- カメラ長： $L = 2029 \text{ mm}$ 、露光時間： $300 \text{ s} \times 3 \times 12$ 、温度：室温、圧力：大気圧
- ・実験方法：各基板上に製膜した Nafion 薄膜基板を大気中で GISAXS を行った。Nafion/基板試料は 5 wt% の Nafion 分散溶液を 6000 rpm 40 s でスピコートした。80°C、4 h 加熱した後 GI-SAXS 測定を行った。

結果と考察

Nafion/基板を試料台上に両面テープで固定後、スイベルステージへの取り付けを行った。X 線エネルギーは Pt-L_{III} 吸収端の影響を回避するため $E = 11.5 \text{ keV}$ とした。試料-二次元検出器間を大気中に開放して測定を行ったが、大気の散乱によるバックグラウンドが大きかったため、試料-二次元検出器間を真空引きし、ノイズの低減を行った。また真空引きを行う際に、X 線窓としてカプトン膜を使用した。測定に影響を及ぼさないことを確認した。

上記のセッティングで測定した入射角 $\theta = 0.12^\circ$ における Nafion/Si(111) および Nafion/Pt/Si(100) の散乱パターンを示す (Fig. 1, 2)。基板上に製膜した Nafion 薄膜の基板界面のモルフォロジーおよび薄膜内部の高分子骨格の配向性に起因する、扇状の GI-SAXS パターンを取得した。露光時間は 300 s でおおよそ解析に十分な S/N 比を得られることを確認した。また、300 s の露光時間で計 36 回測定を行ったが、散乱パターン、散乱強度に変化はなく、X 線による Nafion 薄膜の劣化も無視できることが示された。今回のセッティングにおいて $q = 3.5 \text{ nm}^{-1}$ までの範囲で測定が可能であった。

Si(111) 基板と Pt 基板の Nafion の散乱パターンがそれぞれ異なっていることから、基板と Nafion の吸着相互作用に基く、モルフォロジーの差異が存在することを示唆している。このことは 80°C、30–80% RH 調湿雰囲気下における我々の中性子反射率測定の結果からも明らかにされている (Fig. 3) [6,7]。室温においても、同様の基板由来のモルフォロジー変化が起きていると考えられ、BL19B2 の GI-SAXS 測定を我々の Nafion/基板のモデル基板へ適応できることを示した。また Nafion/Pt 基板を用いて、入射角を 0.10、0.14、0.16、0.18° と調整し、同様の測定を行い、入射角を変更しても測定が可能であることを確認した。この入射角の相違による散乱パターンの差から、膜厚深さ方向の三次元構造の変化をより詳細な解析を目指して、解析手法の検討を行っている

今後の課題

BL19B2 において、GI-SAXS 測定条件構築を行ったが、実際の燃料電池内の反応条件を模擬するためには、環境制御を行う必要がある。現在、温度、相対湿度を制御するチャンバーを作製しており、高温高加湿条件下における測定を準備中である。また、GI-SAXS パターンから含水した高分子の構造解析を行う手法についても検討を行っている。

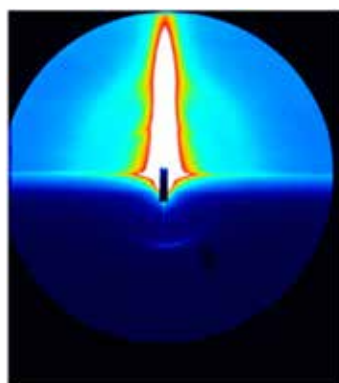


Fig. 1 GISAXS pattern for Nafion/Si(111)

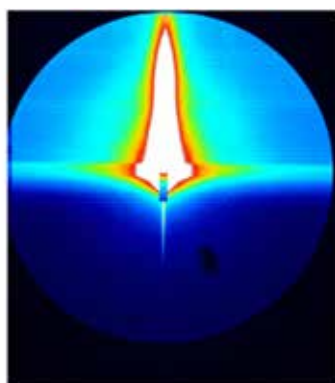


Fig. 2 GISAXS pattern for Nafion/Pt/Si(100)

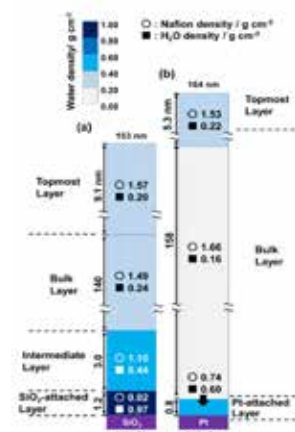


Fig. 3 Models for humidified Nafion thin films (a): 80% RH on SiO₂/Si(100), (b): 80% RH on Pt/SiO₂/Si(100).

参考文献

- [1] K. Takada, et al., *J. Power Sources*, **196**, 2635 (2012).
- [2] M. Hara, et al., *Electrochim. Acta*, **58**, 449 (2011).
- [3] M. Hara, et al., *Electrochim. Acta*, **82**, 277 (2012).
- [4] X. Kong and K. Schmidt-Rohr, *Polymer*, **52**, 1971 (2011).
- [5] A. Kusoglu and A. Z. Weber, *Chem. Rev.*, **117**, 987 (2017).
- [6] T. Kawamoto, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58**, SIID01 (2019).
- [7] T. Kawamoto, et al., *Electrochemistry*, **87**, 270 (2019).