

2011B1972

BL19B2

**X 線及び中性子小角散乱の特徴を駆使した
高分子電解質膜のナノ～メソスケールの階層構造解析：
燃料電池の特性向上に必要な高分子電解質膜構造の解明**

**Analysis of Hierarchical Structures in the Polymer Electrolyte Fuel Cell
Membranes with Nano to Meso Scales by the Combination of Small Angle
X-ray and Neutron Scattering Properties to Reveal the Required Structure
of Polymer Electrolyte Membranes for High Performance Fuel Cells**

前川 康成^a, 長谷川 伸^a, 澤田 真一^a, 吉村 公男^a, トラン タップ^a, 大沼 正人^b, 大場 洋次郎^b
Yasunari Maekawa^a, Shin Hasegawa^a, Shin-ichi Sawada^a, Kimio Yoshimura^a,
Tap Tran^a, Masato Ohnuma^b, Yojiro Oba^b

^a(独)日本原子力研究開発機構, ^b(独)物質・材料研究機構

^aJapan Atomic Energy Agency, ^bNational Institute for Materials Science

放射線グラフト法を駆使して燃料電池用電解質膜を開発するためには、電解質膜の構造に関する基礎的知見が不可欠である。そこで本研究では、SPring-8 の所有する超小角 X 線散乱測定装置を用いて、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)またはポリエーテルエーテルケトン(PEEK)を基材とするグラフト電解質膜の構造を調べた。その結果、ETFE 電解質膜では、膜内に導入される親水性グラフト領域は、349-369 nm という長距離の相関長を有することがわかった。

キーワード： 固体高分子型燃料電池、グラフト電解質膜、超小角 X 線散乱

背景と研究目的：

固体高分子型燃料電池(PEFC)は、エネルギー変換効率が高く環境負荷が低いことから、次世代の自動車用電源として期待されている。PEFC では、電極触媒の反応活性化のために 100°C 以上の作動が必要である。ところが従来の燃料電池膜である Nafion では、100°C 以上の高温において膜内水が蒸発し、含水率が減少することで伝導度が著しく低下してしまう。そのため、100°C 以上においても優れたプロトン伝導性を有する代替電解質膜が模索されている。

日本原子力研究開発機構では、放射線グラフト法を駆使して燃料電池電解質膜の開発を進めている。最近の研究では、グラフト電解質膜は高温低湿度下(80°C、相対湿度 30%)においても Nafion と同等以上の伝導度を示すことを明らかにした^[1]。今後、電解質膜の作製条件を最適化し、さらなる伝導性の向上を図るには、膜構造に関する基礎的知見が必要である。これまでに我々は、物質・材料研究機構の所有する Mo-SAXS 装置および Cr-SAXS 装置を用いて、小角 X 線散乱(SAXS)測定を行い、散乱波数 $q > 0.07 \text{ nm}^{-1}$ (実相関長 $d < 90 \text{ nm}$) のスケールにおける構造を調べた^[2]。そこで本実験では、SPring-8 に設置された微小角 X 線散乱(USAXS)装置を用いて、 $0.005 \text{ nm}^{-1} < q$ ($d < 1200 \text{ nm}$)という、より大きなスケールでの構造を調べることを目的とした。今回は、ETFE または PEEK を基材とする代表的なグラフト型電解質膜を測定対象とし、グラフト率の異なるこれら電解質膜の構造に迫った。

実験：

ETFE 電解質膜の作製は、厚さ 50 μm の基材 ETFE 膜(化学式： $-\{(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_2\}_n-$)への γ 線照射(15 kGy)、スチレンのグラフト重合、クロロスルホン酸によるスルホン化、の手順で行った(図 1)。PEEK 電解質膜の作製は、厚さ 25 μm の基材 PEEK 膜(化学式： $\{-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\}_n$)への γ 線照射(30 kGy)、*p*-スチレンスルホン酸エチル(ETSS)のグラフト重合、加水分解によるスルホン酸基の導入、の手順で行った(図 2)。得られた電解質膜を 5 mm \times 5 mm 程度のサイズに切りだし、これを 10 枚ほど重ねて測定試料とした。

SPring-8 の BL19B2 ビームラインに設置された USAXS 装置を用いて、膜試料の散乱プロファイ

ルを $0.1 \text{ nm}^{-1} < q < 0.005 \text{ nm}^{-1}$ ($60 \text{ nm} < d < 1200 \text{ nm}$) の範囲で室温にて測定した。なお電解質膜は、乾燥状態または飽和含水状態で測定した。比較のため、基材である ETFE 膜と PEEK 膜、およびグラフト(スチレンまたは ETSS)膜も同様に USAXS 測定を行った。露光時間は 1 試料あたり 6 分間であり、検出器には二次元検出器 PILATUS を用いた。本測定において、ビームサイズは直径 0.1 mm 、カメラ長は 43 m であった。ここで、あらかじめ標準試料であるコラーゲンの測定を行い、X 線の波長を 0.069 nm (18 keV) として、散乱ピークの位置からカメラ長を校正した。

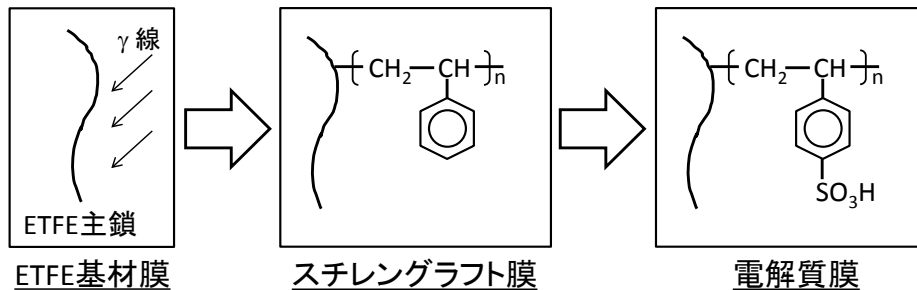


図 1. ETFE 電解質膜の作製手順

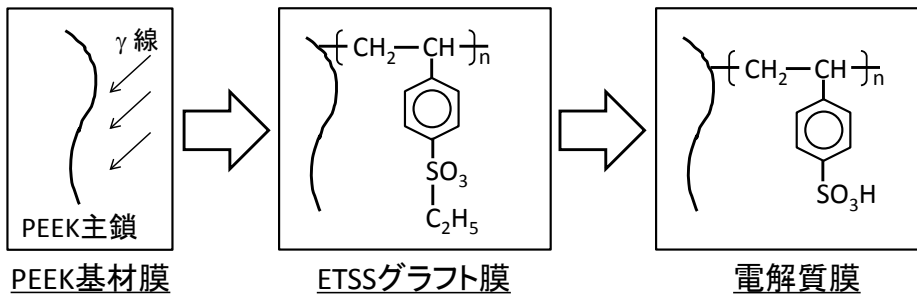


図 2. PEEK 電解質膜の作製手順

結果および考察：

図 3 に乾燥および含水状態の PEEK 電解質膜(グラフト率 47%)の散乱プロファイルを示す。比較のため、基材に用いた PEEK 膜、および PEEK 膜に ETSS をグラフト重合したグラフト膜(グラフト率 47%)の散乱プロファイルも併せて示した。これら 4 試料の散乱プロファイルには顕著な違いは見られず、また周期構造を反映する特徴的なピークも観察されなかった。グラフト率を 75% と高くした試料(ETSS グラフト膜および電解質膜)においても、散乱プロファイルは基材 PEEK 膜とほぼ同一であった。このことは、PEEK 領域とグラフト領域との散乱コントラストが小さいことを示唆している。このため、今回の SAXS 測定からは、PEEK 基材電解質膜の構造に関する有用な知見は得られなかった。そこで、ETFE 基材の電解質膜の SAXS 測定を重点的に行った。

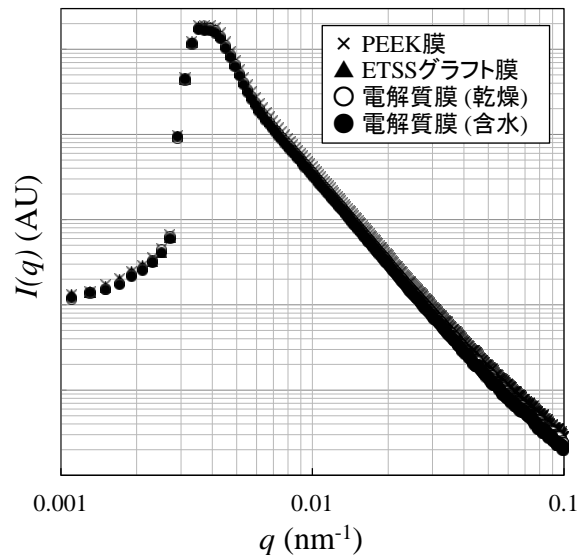


図 3. PEEK 膜、グラフト膜(グラフト率 47%)、電解質膜の SAXS プロファイル

ETFE を基材としたスチレングラフト膜の散乱プロファイルを図 4 に示す。グラフト率 19%、79%、102%、59% の順番に $I(q)$ は上昇した。この $I(q)$ のグラフト率依存性については、現時点では説明できない。いずれのプロファイルにおいても、 $q = 0.020 \text{ nm}^{-1}$ 付近にショルダーピークが見られた。図中には示していないが、基材 ETFE 膜では同程度の q においてピークは現れないことから、これらのピークはポリスチレングラフト鎖の導入に起因すると考えられる。

次に電解質膜の散乱プロファイルをグラフト膜の結果と併せて図5, 6に示す。グラフト率59%、102%の電解質膜では、それぞれ $q = 0.017 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 369 \text{ nm}$)、 0.018 nm^{-1} ($d = 349 \text{ nm}$)の位置にショルダーピークが観察された。このことから、ポリスチレンスルホン酸のグラフト領域は $349\text{-}369 \text{ nm}$ という相関長を有することがわかった。乾燥状態と含水状態を比較すると、両者のピーク位置に大きな違いはなかった。これまでのグラフト電解質膜の Mo-SAXS および Cr-SAXS 測定では、 $q = 0.19 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 33 \text{ nm}$)付近にピークが見られ、これは ETFE ラメラの非結晶相に導入されたグラフト鎖に起因すると解釈している^[2]。今回の USAXS 測定では、より大きなスケールにおいてもグラフト領域が周期構造をもつことが示唆された。

電解質膜のプロトン伝導度を決定する一つの因子は、プロトン伝導経路の幾何学的な連結性である。そのため、今回の SAXS 測定において、グラフト領域が長距離の周期構造をもつことを明らかにしたことは、伝導経路の幾何学形状を検討するうえで重要な知見となる。

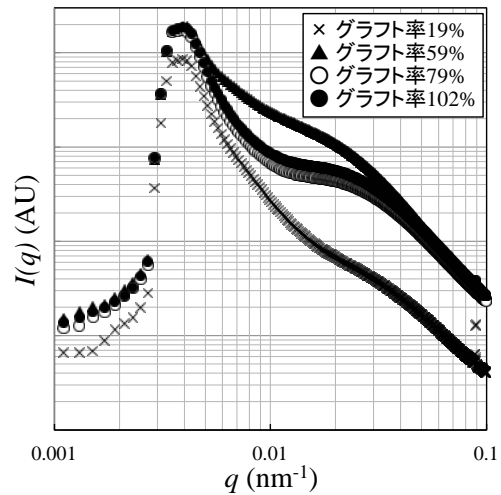


図4. グラフト率が異なるスチレングラフト膜の SAXS プロファイル

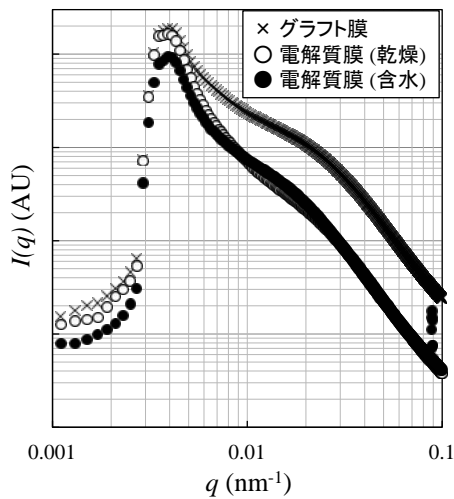


図5. グラフト率 59%のグラフト膜と電解質膜の SAXS プロファイル

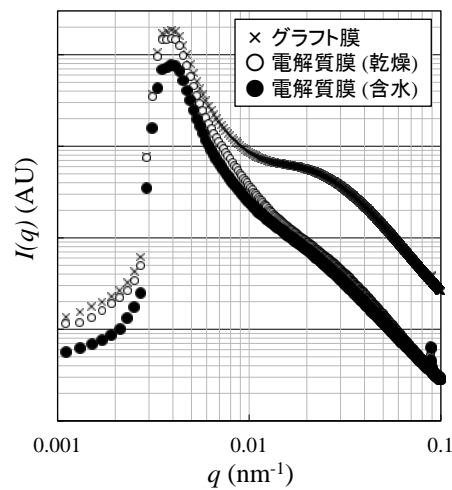


図6. グラフト率 102%のグラフト膜と電解質膜の SAXS プロファイル

今後の課題：

今後の予定として、温度および相対湿度の異なる環境下において SAXS 測定を行い、電解質膜構造の環境依存性を調べたい。

参考文献：

- [1] S. Sawada *et al.*, *ECS Transactions*, **41**, 2125-2133 (2011).
- [2] T. Tran *et al.*, 日本化学会第 92 春季年会, 2C3-50 (2012).

© JASRI

(Received: April 4, 2012; Accepted: March 8, 2013; Published: June 28, 2013)