

(様式第4号)

## 小角 X 線散乱による燃料電池プロトン導電膜の構造解析 Structure analysis of fuel cell membrane by small angle scattering

大橋一俊 高橋照央 靄浩章 原田健吾 美濃部正夫

Kasutoshi Ohashi, Teruo Takahashi, Hiroaki Kasumi, Kengo Harada,  
Masao Minobe

(株)住化分析センター

Sumika Chemical Analysis Service Co. Ltd

### 1. 概要

燃料電池用のプロトン伝導膜(Nafion)の高次構造解析について小角 X 線散乱測定(SAXS)により検討を行なった。特に調湿下で、フィルム断面に X 線を入射するエッジ測定を試みたが、明瞭な X 線パターンを得ることはできなかった。それ以外の汎用高分子などについて測定については明瞭なパターンが得られた。試料によっては構造の異方性についても確認することができ有用な知見が得られた。

### ( English )

The phase separation structure of electroactive membrane for fuel cell(Nafion) were investigated by small angle X-ray scattering. A designed X-ray pattern was not able to be obtained though the incidence edge measurement was tried. A plain pattern was obtained about the measurement about other general-purpose polymers. Structural anisotropy was able to be confirmed according to the sample and a useful finding was obtained for material design.

### 2. 背景と研究目的：

固体高分子型燃料電池は車搭載エネルギー源として活発に研究開発が行われている。そのなかでも重要な部材である燃料電池セパレーター膜(プロトン伝導膜)の構造解析を行うことを目的とする。プロトン伝導膜は燃料電池の性能を左右する重要な部分であり、性能向上や劣化原因の特定などが進められている。

最も性能に影響の大きいプロトンの伝導パス構造については様々な手法で調べられている。TEM(透過型電子顕微鏡)による直接観察が有用だが、試料前処理に手間がかかること、材料中のごく一部を観察するのみで全体の平均的な構造ではない点が課題とされる。

この伝導パスの構造解析(周期長の算出、高次構造の解析)に小角散乱を用いる利点として、第一に平均的な情報が得られること、放射光を用いれば高次の反射ピークが確認できる可能性が高く、ここからミクロ相分離の高次構造が確認できることである。第2に電子顕微鏡では試料は高真空中に置かれるため乾燥させる必要があ

るが、小角散乱においてはより実駆動状況に近い加温、加湿下での測定が可能となる点である。

具体的には合成段階における親水、疎水部の化学構造の違いによる相分離の様子や伝導膜の成膜過程における周期構造の成長、実駆動条件下における構造解析(In-situ 分析)さらには劣化膜の分析などを行うことで材料開発に有用な知見が得られると考えられる。

### 3. 実験内容：

評価材料としては代表的な燃料電池用プロトン伝導膜であるNafion112を使用した。試料フィルムを水平に置き、かつ内部が一定の湿度にできるように設計した簡易型調湿セル(下図参照)にセットし、飽和塩法(JIS B 7920 準拠)により内部を低加湿状態(RH15%)、高加湿(RH80%)にした。これを測定ハッチ内のゴニオメーター上に載せてSAXS測定を行なった。まずCCD検出器により大まかな位置調整を行った後、イメージングプレート(IP)による測定でデー

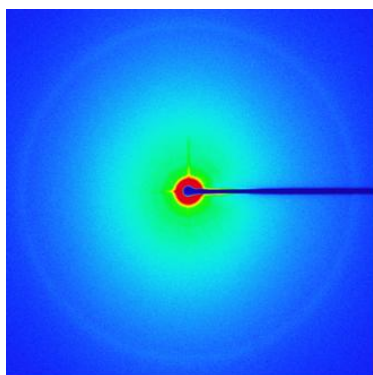
データ取得を行った

また、コラーゲン繊維、汎用高分子材料についても比較のためデータ取得を行った。

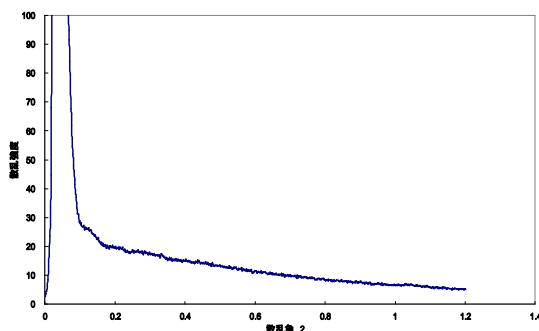


実験に使用したプラスチックセルセル内部にフィルムを水平に維持し、断面にX線が入射せ切る構造にしてある。窓材にはLCPフィルムを用いてX線透過率を高めた。

#### 4. 結果、および、考察：



Nafion 試料の SAXS イメージ



Nafion 試料の SAXS プロファイル

調湿セル中にある Nafion 膜のエッジ測定パターンおよび1次元プロファイルでは命慮名構造から由来するピークを確認することができなかった。IP による本測定の前に調整のため CCD 検出器による位置調整を試みたが、試料と X 線の位置関係があっていないのか、あるいは回折

X 線が微弱で捉えられないのか明瞭なパターンは得られなかった。

一方、セルに入れたりせずに大気中で測定を行なった一般の汎用高分子、コラーゲン標準試料などは明瞭な SAXS パターンを示し、周期長の解析が可能であった。試料によっては延伸方向への異方性がはっきりと確認できるなど有用な情報を得ることができた。

#### 5. 今後の課題：

試料位置を精密に設定できる測定セルの開発  
微弱な回折 X 線を捉えられる高感度 CCD 検出器など

#### 6. 論文発表状況・特許状況

特になし

#### 7. 参考文献

- ・プラスチック成型品の高次構造解析  
プラスチック成型加工品学会
- ・金属ナノ組織解析法  
アグネ出版センター
- ・実験化学講座  
物質の構造 回折 丸善

#### 8. キーワード

・小角散乱  
材料に X 線を入射させた場合、数度以下の回折角度に生じる散乱 X 線を測定する手法。数～数十 nm のオーダーの構造について規則性、異方性などを解析することができる。

・プロトン伝導膜  
固体高分子燃料電池においてプロトンを通過させる膜。膜のプロトン伝導度、耐熱性、耐薬品性、劣化への耐性などが燃料電池の寿命、性能を大きく左右する。

