

博士論文要約

複数の量子ビームを活用した パーフルオロスルホン酸アイオノマーの 多面的構造解析

宇津木 茂樹

博士（理学）

S O K E N D A I

総合研究大学院大学

高エネルギー加速器科学研究科 物質構造科学専攻

2024年3月

第一章 緒言

今日までの人類の発展は、化石燃料の大量消費によって支えられてきたが、これにより温室効果ガスが大気中に大量に排出され、地球温暖化を促進してきた。2020年、日本政府は温室効果ガスの排出量を全体としてゼロにする「カーボンニュートラル」を実現することを表明した。この実現に向けた取り組みの一つとして、水素を主要なエネルギー源として利用する「水素社会」の実現がある。特に固体高分子形燃料電池(PEFC)は、比較的低温(80~120°C)で動作し、軽量で利用しやすく、エネルギー発電効率が高いことから、自動車、バス、鉄道などの商用モビリティや家庭用燃料電池として利用が進められている。

PEFCにおける膜電極接合体を構成する高分子電解質膜とバインダーには、パーフルオロスルホン酸アイオノマーが使用されている。このアイオノマーは、主鎖が疎水性のPTFE骨格を持ち、側鎖末端に高い親水性を有したスルホン酸基が修飾されている。このような化学構造により、主鎖は疎水性相互作用により凝集し、10~20 nm程度の疎水性ドメインを形成する。一方、側鎖は含水すると1~6 nm程度の親水性ドメインと呼ばれる水のクラスターネットワーク構造を形成する。本研究では、このナノ構造と物性の関係について、以下の2点に注目し研究を行った。

1. 温度、湿度の変化がパーフルオロスルホン酸アイオノマー膜のナノ構造と機械的特性へ与える影響について
2. 熱アニール処理時間の違いが白金表面を被覆したパーフルオロスルホン酸アイオノマー薄膜のナノ構造と物性へ与える影響について

なお、これらの研究には複数の量子ビーム（放射光 X 線、中性子、陽電子）を用いた。これらの量子ビームを用いることで、物質中に形成された空間不均一性や広い空間スケールの階層構造、そしてそれらを構成する分子、原子周りの電子状態、化学状態を非破壊で評価することが可能となる。

第三章 調温調湿延伸下におけるパーフルオロスルホン酸アイオノマーのナノ構造変化と機械的特性の相関について

実験方法

本研究では、中性子小角散乱測定 (SANS) を J-PARC MLF BL15 TAIKAN で行った。試料環境装置として引張試験機を使用し、温度は 25 °C と 80 °C、湿度は乾燥状態 (0% RH) から相対湿度 80% RH の範囲で測定を行った。また、調湿延伸 In-situ SANS 測定では、25 °C / 20% RH、25 °C / 80% RH、80 °C / 80% RH の 3 条件下で時分割 SANS 測定を実施した。

実験結果と考察

パーフルオロスルホン酸アイオノマー膜の機械的特性は、温度・湿度に強く依存することが明らかとなった。25 °Cでは湿度の増加とともに引張弾性率は大きく変化し、0% RHで221 MPaから、80% RHで74 MPaまで減少した。一方、80 °Cでは、0 - 40% RHの範囲で約37 MPaとほぼ一定で、60% RHで22 MPaまで減少した。これは高温下では、湿度変化が機械的強度に与える影響が小さいことを示している。

中性子小角散乱測定により、アイオノマー膜内部のナノ構造を評価した結果、PFSAの側鎖が水と会合して形成する親水性ドメインと、主鎖が配列して形成する疎水性ドメインが観察された。特に親水性ドメインは、ポリマー凝集層 (PAL) と水分子が多く偏析する層 (WRL) からなる層状構造を形成することが明らかとなった。0% RHではWRLが4.5 Å、PALが18 Åであったが、80% RHではWRLが12 Åまで増加する一方、PALの厚さはほとんど変化しなかった。

In-situ SANS測定により、延伸下でのナノ構造変化を評価した。疎水性ドメインは温度、湿度に関わらずアフィン変形に従い、ドメイン間の相対的な位置関係を保持していた。一方、親水性ドメインは湿度により異なる変形挙動を示した。25 °C、20% RHの低湿度では、WRL内の水分子のほとんどが側鎖のスルホン酸基に強く吸着した水和水として存在し、水素結合を介してPAL間を強く結合するため、配向度が低く ($f \approx -0.05$: f はHerman配向関数より計算)、引張応力が増加した。これに対し高湿度 (25 °C、80% RHや80 °C、80% RH) では、WRL内の水分子が増加し水和水同士の配置交換が容易になることでPAL間の結合が弱まり、配向度が高く ($f \approx -0.12$)、引張応力が減少することが明らかとなった。

第四章 アニール処理時間の違いが白金表面を被覆したパーフルオロスルホン酸アイオノマー薄膜のナノ構造と水の状態へ与える影響について

実験方法

斜入射 X 線小角散乱 (GI-SAXS) 測定は高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL15A2で実施した。中性子反射率 (NR) 測定はJ-PARC MLF BL16 SOFIAで行った。陽電子対消滅寿命測定は産総研陽電子ビーム式寿命測定装置を使用した。また、水晶振動子マイクログラフ (QCM) 測定と軟 X 線吸収分光測定も実施した。

実験結果と考察

斜入射 X 線小角散乱測定と中性子反射率測定により、未アニールの薄膜では白金表面に強固に吸着した水分子層が形成され、面内方向に高い周期性を持った水のクラスターネットワーク構造が存在することを確認した。アニール時間が 10 - 20 分になると、面外方向に関しては空間的な不均一性が解消され、面内方向に関しては水のクラスターネットワーク構

造が無秩序化し、薄膜全体として空間的に一様化することが明らかとなった。

陽電子対消滅寿命測定により、アニール時間 20 分で最大の空隙サイズが観測された。これは実際の燃料電池の膜電極接合体を作製する際のデカールプロセスとほぼ同じ熱アニール時間と一致しており、ナノスケールにおける空間的な一様性が酸素などのガス透過性を向上させる可能性を示唆している。

長時間（4 時間）アニールされた薄膜では、白金表面に Nafion 分子骨格が多い層と水クラスターの多い層に相分離することで面外方向に多層構造を形成することが明らかとなった。また、QCM 測定と軟 X 線吸収分光測定により、長時間アニール処理された薄膜では、窒素雰囲気下や超高真空下でも引き抜くことができない「Residual water」が形成されていることを見出した。

第五章 総括

本研究では、複数の量子ビームを用いて、パーフルオロスルホン酸アイオノマーのバルク、薄膜におけるナノ構造と物性の相関を明らかにした。温度、湿度に依存した機械的特性の変化は親水性ドメイン中の水和水と PAL の相互作用によって支配されている可能性が示唆された。また、アニール処理時間 20 分程度で薄膜のナノ構造が空間的に一様化し、それに伴い空隙サイズが増加する可能性を見出した。これらの知見は、高分子電解質膜や電極触媒層の機械的耐久性や電気化学的性能の向上に寄与すると期待される。

今後の課題としては、調温調湿下における分子運動性などのダイナミクスと物性の相関について、動的粘弾性測定や中性子スピンエコー法による評価が必要である。また、実際の作動環境下における空隙サイズ評価を行うことで、酸素透過性が向上した触媒層の開発につながると考えられる。