in-situ 中性子小/広角散乱法による FC 用電解質膜のクラスター構造解析

中野 智弘¹, 金子 美智代¹, 大友 季哉², 神山 崇²,
杉山 正明³, 福永 俊晴³, 菅野 了次⁴, 山本 智⁵, 兵頭 志明⁵

(トヨタ自動車(株)¹, 高エネルギー加速器研究機構²,
京都大学原子炉実験所³, 東京工業大学⁴, (株) 豊田中央研究所⁵)

In-situ Small/Wide-Angle Neutron Scattering Studies of the Cluster Structure in Polyelectrolyte Membrane for Fuel Cells

Tomohiro Nakano¹, Michiyo Kaneko¹, Toshiya Otomo²,
Takashi Kamiyama², Masaaki Sugiyama³, Toshiharu Fukunaga³,
Ryoji Kanno⁴, Satoru Yamamoto⁵, Shiaki Hyodo⁵

(Toyota Motor Co.¹, KEK², Kyoto Univ. Research Reactor Institute³,
Tokyo Institute of Technology⁴, Toyota Central R&D Labs.,INC.⁵)

ABSTRACT

Proton conductivity of Nafion[®] membrane is varied by humidity and it has been thought to be affected by the cluster structure of the membrane. We applied Small-Angle Scattering technique under humidity-controlled atmosphere with X-ray (SAXS) and neutron (SANS) to clarify the relationship between the cluster structure and molecular structure in two types of Nafion[®] membrane, N115 and NE151F, which have different equivalent weight (EW). The proton conductivity of N115 is higher than that of NE151F. By these two measurements, three different sized periodic structures were observed in the Nafion[®] membrane. Contrast variation method (D/H = 60/40, 75/25, 80/20, 90/10) was also applied in SANS experiments and it was suggested that two of three peaks are originated from two different sizes of water clusters. A distinguishing peak at $q = 0.2[\text{\AA}^{-1}]$, which shifts to lower q region by humidity increase, was reproduced by a simulation of Dissipative Particle Dynamics (DPD): the shifts of the peak was interpreted as the swelling of cluster structure. The size of the cluster calculated from the peak position is positively correlated with the proton conductivity. Finally, The effect of EW on the proton conductivity of Nafion[®] membrane was briefly discussed from the point of its cluster structure.

Keywords: *neutron scattering, cluster structure, PEM, polyelectrolyte, proton conductivity*

1. はじめに

現在, 自動車業界は環境問題を解決する為に燃料電池 (FC) 自動車の研究開発を急いでいる。

今後, FC は高効率化・システム簡素化の為に高温低湿度雰囲気での稼動が要求されているが, FC 材料の一つでありプロトン伝導の役割を担う電解質膜は稼動時に水を必要とするため, 現在は加湿雰囲気で使用されている。

電解質膜が水を必要とする理由は, プロトンが電解質膜内部を通過する時に, 親水領域と疎水領域の相分離構造であるナノサイズのクラスター構造 [1,2] を利用するためと考えられている。プロトン伝導度 σ は稼動雰囲気や構成材料により変化し, クラスター構造が大きく影響していると考えられているが, その詳細は不明である。しかし, 要求課題である高温低湿度雰囲気での稼動させるには, 効率よくプロトン伝導するクラスター構造を明らかにすることが重要である。

このような背景により, 本研究ではクラスター構造が加湿雰囲気下でどのような構造変化をしているのかを明らかにし, プロトン伝導度 σ とクラスター構造の大きさ d の相関関係を調査した結果を報告する。

初めに加湿雰囲気下における電解質膜の相分離構造を明らかにする為に, *in-situ* 条件 (加湿雰囲気制御) 下で小角 X 線散乱法 (*in-situ* SAXS) および中性子小角散乱法 (*in-situ* SANS) による測定・解析を実施した。次に, 親水領域と疎水領域の分離評価が可能な D_2O/H_2O によるコントラストマッチを実施し, クラスター構造由来の散乱プロファイルを明らかにしようと試みた。さらに, 電解質膜中のクラスター構造を散逸粒子動力学法 (以下, DPD) を用いたシミュレーションによりモデル構築して散乱プロファイルを算出し, 実験結果と比較する事でクラスター構造を特定した。

最後に, 特定されたクラスター構造の大きさ d と

プロトン伝導度 σ の相関性について調査した。

2. 実験方法

2.1. 測定試料

電解質膜はプロトン伝導性能が異なる N115 (EW = 1100) と NE151F (EW = 1500) を用いた。いずれの膜も DuPont 社の Nafion® である (Fig.1)。

両者の違いは SO_3H 基 1 mol 当たりの乾燥膜重量を示す当量重量 (EW: Equivalent Weight) が異なる点である。EW と SO_3H 量は反比例しており、N115 は NE151F よりも SO_3H 量が多い。NE151F は末端基が SO_2F なので、加水分解処理を行い SO_3H にしたものをを用いた。

Fig.1 Molecular structure of Nafion®.

2.2. 小角散乱法

小角散乱法は物質中に構築されるナノサイズの構造を解析する事に適した方法であり、散乱プロファイル上に発現したピークを解析する事で、構造の大きさが分かる [3]。小角散乱法のプローブには X 線と中性子線がある。特に、中性子線は軽水素と重水素の散乱振幅の大きな差を利用する事が可能で、 H_2O を含むクラスター構造の解析に適している。

小角 X 線散乱測定は (株) リガクの Nano-viewer に湿度制御装置 (HUM-1) を取り付けて *in-situ* 測定可能にした装置を用いた。測定雰囲気は温度 80 °C、相対湿度 0, 30, 50, 70, 90 %RH (RH: Relative Humidity) である。散乱プロファイルは各湿度雰囲気下で 2 hr 放置後に X 線を 30 min 照射する事で得た。

中性子小角散乱測定は高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の SWAN に温度/湿度制御可能 *in-situ* セル (Fig.2) を取り付けて実験を行った。本セルは (株) リガク、KEK との共同開発品である。本セルは温水循環による温度制御と HUM-1 を用いた湿度制御を行う事で測定雰囲気を制御可能にしている。さらに、電解質膜を Al メッシュで挟み、天秤に吊るす構造にした事で加湿雰囲気下での重量変化も測定可能にした。また、乾燥試料とバックグラウンドの同時測定を可能にする為にそれぞれに対応する測定部も用意した。測定雰囲気は 80 °C, 0, 20, 40, 60, 70 %RH である。また、散乱プロファイルは各湿度で 2 hr 放置後に中性子線を約 6 h (48 Mcount) 照射する事で得た。

2.3. コントラストマッチ

中性子線は原子核の散乱長密度の揺らぎに応じて散乱する。このため同位体でも異なる散乱を生じる。これを利用したのがコントラストマッチである。

Fig.2 *in-situ* SANS cell. This cell enabled the temperature control by the warm water circulation and the humidity control by HUM-1. In addition, the gravimetry with the load cell is also possible.

D_2O と H_2O は化学的にはほぼ同じだが、中性子線で見た時は大きく異なる。これらの混合比率を変化させる事により特定領域の情報を分離評価できる [3]。この手法を用いて、クラスター構造の特定を試みた。

コントラストマッチ測定用の電解質膜は任意の比率で混合した溶媒 ($\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$) に 1 日以上浸漬したものを測定直前に取り出し、Al 箔で包んで隙間を樹脂で封じたものを用意した。混合比率は、Nafion® の主骨格である疎水基部分の情報を消す為に、主骨格を PTFE (polytetrafluoroethylene) と仮定した時の散乱長密度 $\rho = 4.76 \times 10^{-14} \text{ cm } \text{\AA}^3$ 付近の値を含む 4 種類の混合比 $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ (D/H) = 60/40, 75/25, 80/20, 90/10 を設定した。

2.4. DPD

DPD は原子数個の集団を一つの仮想粒子として取り扱い、夫々の粒子間に相互作用力が働くと仮定した時に構築される安定構造 (熱平衡状態) を計算する手法である。相互作用力等の詳細については参考文献に明記してある [4,5]。さらに、この安定構造内部に存在する特定の周期構造由来の散乱プロファイルを計算することが出来る。

本稿では仮想粒子の大きさを約 6 Å として、約 $280 \times 280 \times 280 \text{ \AA}$ のユニットセル内で任意の含水率 (10, 20, 30 vol%) の時に構築される安定構造

Fig.3 Scattering profiles by *in-situ* SAXS. (a) N115, (b) NE151F. There are two different sized periodic structure in the Nafion® membrane. This periodicity is affected by molecular structure. In addition, there are two kind of periodicity swelled by humidity increase.

をモデル化し、親水領域が構築する周期構造についての散乱プロファイルを算出した。

2.5. プロトン伝導度測定

各電解質膜の加湿雰囲気下におけるプロトン伝導度 σ は交流 4 端子法を用いて測定した。周波数 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz で測定し、プロトン伝導度 σ を算出した。

3. 結果

3.1. *in-situ* SAXS

EW によって散乱プロファイルが異なる事が分かった (Fig.3)。N115 では $q = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ 付近と $q = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に明確なピークが検出され、NE151F は $q = 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の肩ピークと $q = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の微小ピークが検出された。

これらの事からいずれの膜も 2 種類の相分離構造を内在しており、その大きさが EW 毎に異なる事が分かる。共通傾向として、これらのピークは湿度の

Fig.4 Scattering profiles by *in-situ* SANS. (a) N115, (b) NE151F. There are three different sized periodic structure in the Nafion® membrane. This periodicity is affected by molecular structure. In addition, there are two kind of periodicity swelled by humidity increase, and the other one don't change.

増加に伴い散乱強度が増加し、low q 側にシフトしている。この事から加湿雰囲気下で電解質膜が含水し、相分離構造が大きくなっている事が推測される。

3.2. *in-situ* SANS

in-situ SANS は広角領域の測定が可能である為、測定領域が *in-situ* SAXS よりも拡大する。その結果、いずれの膜でも $q = 1 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に新たなピークを検出した (Fig.4)。*in-situ* SAXS の結果と合わせると膜内部に 3 種類の相分離構造を持つ事が明らかになった。このピークは他のピークと異なり、EW の違いによる影響を受けておらず、加湿雰囲気下でもピークシフトしない。この事から、この相分離構造はどちらの膜にも同じ大きさで存在し、加湿雰囲気下でも変化しない事が分かる [6]。

3.3. コントラストマッチ

コントラストマッチの結果、混合比率に応じて、

Fig.5 Scattering profiles by contrast variation method. (a) EW = 1100, (b) EW = 1500. There are three different sized periodic structure in the Nafion® membrane. Two peaks change in proportion to the D/H ratio. One peak doesn't change. It is guessed that the peak of the cluster is two peaks that changes in proportion to the D/H ratio.

強度が変化するピーク (N115: $q = 0.04 \text{ Å}^{-1}$, $q = 0.2 \text{ Å}^{-1}$ / NE151f: $q = 0.03 \text{ Å}^{-1}$, $q = 0.2 \text{ Å}^{-1}$) と変化しないピーク ($q = 1 \text{ Å}^{-1}$) を分離する事が出来た (Fig. 5).

N115 はどちらのピークも D/H = 75/25 から強度変化が生じ始めている事が分かる. 一方, NE151F は D/H = 80/20 で $q = 0.2 \text{ Å}^{-1}$ が変化し, D/H = 90/10 で $q = 0.03 \text{ Å}^{-1}$ が変化している.

溶媒の混合比率に応じて強度が変化する事から, これらのピークは溶媒に関する構造を示す事が分かる. この事から強度変化するピークがクラスター構造由来であると推測する. 一方, 変化しないピークは PTFE と仮定した主骨格由来の構造を示すと思われる.

(a) EW=1100

(b) EW=1500

Fig.6 Water Cluster Structure of Nafion simulated by DPD. The morphology change in the Nafion® membrane was able to be obtained as an image.

3.4. DPD

電解質膜を含水させた時の内部構造をモデル化すると, いずれの膜も親水領域が網目状に繋がっている様子が分かる (Fig.6). さらに, この親水領域が構築する相分離構造の散乱プロファイルを算出した (Fig.7).

その結果, どちらの膜でも実験結果とほぼ同じ位置 ($q = 0.2 \text{ Å}^{-1}$) にピークが発現し, 含水率の増加による強度増加と low q 側へシフトする傾向が見られた. ただし, $q = 0.04 \text{ Å}^{-1}$ (N115) と $q = 0.03 \text{ Å}^{-1}$ (NE151F) のピークが確認出来ない. これは, これらのピークが示す大きさが 100 Å オーダーであり, ユニットセルの大きさ (約 280 Å) と同じオーダーである為, 相分離構造を構築出来ない為と推測する. また, $q = 1 \text{ Å}^{-1}$ 付近のピークは仮想粒子の大きさ (約 6 Å) を反映している.

これらの事からコントラストマッチでも推測されたように, $q = 0.2 \text{ Å}^{-1}$ 付近のピークがクラスター構造を示していると判断する.

3.5. クラスター構造とプロトン伝導度の相関

各小角散乱法 (*in-situ* SAXS / *in-situ* SANS) とコントラストマッチおよび DPD を行う事で特定したクラスター構造由来のピークの位置 q からクラスター構造の大きさ d を以下の式(1)より算出し, プロ

Fig.7 Scattering profiles by DPD. (a) EW = 1100, (b) EW = 1500. Scattering profiles were calculated from DPD models that depicted in Fig. 6. Peaks at around $0.2 \text{ \AA}^{-1}$ are shifting by increasing humidity as observed by in-situ SAXS and in-situ SANS.

Fig.8 Correlation of σ and d .

(a) EW=1100

(b) EW=1500

Fig.9 Influence of EW simulated by DPD. The diameter of the hydrophilicity area is uniform when EW is small. On the other hand, the diameter is not uniform when EW is large.

(a) EW=1100

(b) EW=1500

Fig.10 The cluster forms the uniform structure because the adjoined hydrophilic group is near when EW is small. On the other hand, it forms the structure with thin passage because the adjoined hydrophilic group is far when EW is large.

トン伝導度 σ との相関を示した (Fig.8).

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (1)$$

q は散乱ベクトル [$\text{\AA}^{-1}$], d はクラスター構造の大きさ [$\text{\AA}$] を示す。

その結果, σ と d は湿度の上昇に伴う正の相関を持つ事が分かる. さらに, EW の減少に伴う負の相関を持つ可能性が示唆された.

4. 考察

初めに, 加湿雰囲気下における電解質膜のプロトン伝導性能が正の相関を持つ事について以下の考察をする. 膜内部に存在するクラスター構造が含水率の増加に伴い膨潤する事によってその径が大きくなり, 膜内部を通過できるプロトン絶対量が増加して σ が向上したと推測する.

次に, EW に応じて性能が異なる事について以下の考察をする. DPD を用いて EW が異なる電解質

Fig.11 Molecular structure of developed.

Fig. 12 The size of the cluster becomes small by reducing EW. As a result, the proton conductivity improved more than Nafion®.

膜のクラスター構造を構築し、拡大すると親水領域の径が異なる様相を示す事が分かった (Fig. 9). 破線で示すように EW が小さい時は径が均一化しているように見られる。これは、EW が小さくなると親水基を含む側鎖の間隔が短くなるので、隣接する親水基同士は近くなる。安定構造を形成する際は、表面エネルギーが最小の形状になるので、EW が小さい場合は、小さい径が連続して繋がった構造を構築すると考えられる。一方、EW が大きい場合は隣接する親水基が遠いので、親水基が局所的に凝集する事になり、親水領域同士をつなぐ部分と凝集部分との差が大きくなり、プロトン伝導を阻害する構造になると思われる (Fig. 10). すなわち、EW が小さくなる事でクラスター構造の径が均一化し、プロトン伝導効率が向上すると推測する。

5. 検証

小 EW 化による σ 向上効果を検証する為に、EW が小さい電解質膜を作成し、 σ と d を測定した [7]. 始めにアルコキシランを原料として、ゾルゲル法により EW = 175 の電解質膜を作成した (Fig. 11). 次に、合成した電解質膜の σ と d を 80 °C, 20 %RH の雰囲気下において *in-situ* SAXS で解析した。

その結果、小 EW 化により d が小さくなり、Nafion® よりも σ が向上する事が明らかとなった (Fig. 12).

謝辞

in-situ セルの開発に当たり (株) リガクの高田義博氏、岩田明彦氏に大変お世話になりました事をここに深く感謝いたします。

参考文献

- [1] T. D. Gierke, G. E. Mumm, and F. C. Wilson, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **19**, 1687 (1981).
- [2] H. G. Haubold, T. Vad, H. Jungbluth, and P. Hiller, *Electrochim Acta*, **46**, 1559 (2001).
- [3] 松岡秀樹, 日本結晶学会, **41**, 213 (1999).
- [4] S. Yamamoto, R. Jinnouchi, S. Yamakawa, and S. Hyodo, *Proc. 14th Int. Conf. Prop. Water and Steam*, P.411 (2005).
- [5] S. Yamamoto and S. Hyodo, *Polym. J.*, **35**, 519 (2003).
- [6] 中野智弘, 金子美智代, 大友季哉, 神山 崇, 杉山正明, 福永俊晴, 菅野了次, 山本 智, 兵頭志明, 高分子学会年次大会 (2006), 1P2047.
- [7] K. Hase, T. Nakano, and A. Koiwai, 電気化学会秋季大会 (2006), 講演予稿集, 2C28.