

中性子小角散乱による多孔質高分子膜の構造評価

Structural Analysis of Porous Membranes of Polymer using SANS

利用者 岡田 一幸、 中川 武志
Kazuyuki OKADA Takeshi NAKAGAWA

所属 (株) 東レリサーチセンター

キーワード 燃料電池、高分子電解質膜、中性子小角散乱、X線小角散乱

1. 目的

製品開発を行う際、燃料電池は、近年多様な用途・規模をカバーするエネルギー源として期待され、研究開発が盛んに行われている。固体高分子型燃料電池に使用される電解質膜は、多孔質の高分子膜である。その構造解析は、これまで多くの手法を用いて解析¹⁾が行われている。我々も、これまでにX線小角散乱やNMR、電子顕微鏡などにより解析を行い、成果を挙げてきた。しかし、高分子と水の構造については、未だ十分には解明されていない。

そこで、高分子と水の構造をコントラスト高く解析でき、より詳細な構造評価が期待される中性子小角散乱の測定を行い、放射光X線小角散乱の測定結果と比較した。

2. 方法

高分子電解質膜を乾燥させ、軽水と重水に浸漬させた試料を作製した。中性子小角散乱は、JRR-3のSANS-J-IIにおいて、波長6.56Å、カメラ長2.5mと10mで測定した。石英を窓材としたセルに試料を溶媒に浸した状態で入れ、積算時間2時間で測定した。ダイレクトビームを用いて強度補正を行い、溶媒の散乱をブランクとして、試料の中性子小角散乱プロファイルを求めた。

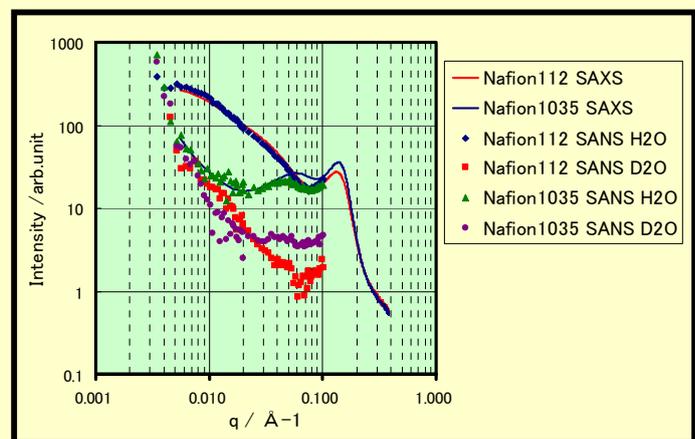
また、同じ試料を軽水に浸漬させた試料については、SPring-8 BL03XUにおいてX線小角散乱の測定を行った。波長1.0Å、カメラ長1.7mで、カプトンフィルムを窓材とした試料セルに溶媒に浸した状態で入れ、イメージングプレートを用いて積算時間60秒で測定した。溶媒の散乱をブランクとし、試料セルを挟んで設置されたイオンチャンバーの値を用いて吸収補正を行った。

3. 実験結果

今回得られた中性子小角散乱とSPring-8で測定したX線小角散乱の測定結果を重ねて図1に示す。中性子小角散乱とX線小角散乱の強度は、重なる q 領域で一致するように係数を掛けて表示した。測定の結果、重水を用いた中性子小角散乱のプロファイルは軽水のものとは大きく異なり、軽水と重水の散乱強度の変化から、水を含むクラスターの大きさや分布状態が異なることがわかった。

軽水と重水で測定した試料の中性子小角散乱は、異なる q 領域で散乱強度が逆転していることがわかった。

尚、軽水を用いた中性子小角散乱の測定結果は、X線小角散乱の結果とほぼ一致していることがわかった。



4. まとめ

X線小角散乱のピーク位置の違いからNafion112とNafion1035ではクラスターの大きさや分布状態が異なることが示唆されていた。今回の中性子小角散乱の測定で、軽水と重水を用いた散乱プロファイルの変化から、それが確かに水を含むクラスターに起因するものであることを確認できた。

Nafion112とNafion1035はスルホン基の量が異なっている。このため、スルホン基の量は、クラスターの大きさや分布に影響していると考えられる。更に、2つの試料の散乱プロファイルが、異なる q 領域で散乱強度が逆転していることから、クラスター界面のポリマー構造の違いを解析できる可能性があることがわかった。これは、X線小角散乱では評価することができない中性子小角散乱の特徴を現しているものと考えられる。

今後、0.1 Å⁻¹よりも少し高い q 領域まで中性子散乱を測定することで、構造の違いを明確にし、膜特性との関連を調べていきたい。

5. 引用(参照)文献等

1) C. Heitner-Wirguin, J.Membrane Sci., 120(1996), 1-33