

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19560843

研究課題名（和文） 陽電子による高分子電解質膜の性能評価

研究課題名（英文） Evaluation of polymer electrolyte membrane with positron annihilation spectroscopy

研究代表者

誉田 義英 (HONDA YOSHIHIDE)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：40209333

研究成果の概要：陽電子消滅法(PAS)を高分子電解質膜(PEM)の評価法として確立するために、PEM の性能を反映する PAS 関連パラメータを見出し、PEM 内での陽電子の挙動解明を試みた。炭化水素系 PEM の SPEEK をスルホ基密度を変えて作成しスルホ基が陽電子消滅過程に及ぼす影響を調べた。また新たな高精度測定法の開発を行うとともに、テフロン骨格の PEM である Nafion™に対し 2 光子消滅  $\gamma$  線同時測定や分子軌道計算等も行い、PEM 内での陽電子挙動を調べた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2008 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：放射線科学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：陽電子、ポジトロニウム、電解質膜、高分子、燃料電池、劣化、Nafion、SPEEK

## 1. 研究開始当初の背景

燃料電池高分子形電解質膜に望まれる性質は高いプロトン伝導度、化学的安定度、物理的安定度、低コストである。PTFE を骨格にスルホ基を側鎖にもつ持つ高分子(PFSA)はこれらの条件をある程度満たす有効な材料である。主鎖が疎水性であり、スルホ基が親水性であるので、水和したプロトンはスルホ基と水との間での水素結合を介して伝播すると考えられている。プロトン伝導度は親水基周辺のポテンシャルや水の通路としてナノスケールの構造に影響を受けるため、これらの

情報を得ることは発電効率の低下(劣化)の原因を調べるためだけでなく、新材料の開発にも役立つと考えられる。陽電子はこれらの情報を得る有効な手段である。というのも、水が移動するチャンネルのスペースサイズはある程度オルソポジトロニウム( $o$ -Ps; 電子-陽電子の束縛状態で 3 重項のもの)の寿命から解析できると考えられ、また、もし親水基に含まれる酸素が陽電子を引き付ける場所であるならば、消滅  $\gamma$  線は親水基の電子構造の変化を反映するであろうと想像できるからである。しかし、これまで高分子内の自由体積

空孔を評価するのに、 $\sigma$ Psの寿命が使われているが、極性基を多く含む、電解質膜のような材料では陽電子の生成や消滅が空間的に偏っている可能性や、陽電子の消滅と $\sigma$ Psの消滅が別の場所で起こっている可能性も考えられる。

実際、高分子電解質膜の代表的材料であるNafion™-117を、加熱したり含水させたりした結果、陽電子や $\sigma$ Psの寿命にあまり変化は見られなかったが、消滅 $\gamma$ 線の光電ピーク形状は処理方法で有意に異なり、熱処理を行なった試料の方が消滅 $\gamma$ 線の光電ピークが尖頭形状になり、含水した試料では更に尖頭化した。これは熱処理した試料ではより多くの低エネルギー電子と消滅していることを示しており、水分子が存在する場合には更に低エネルギー電子と対消滅していることを示唆している。更に、この光電ピーク形状の変化が陽電子の自由消滅の変化によるものなのか、 $\sigma$ Psの消滅に原因があるかを調べるため、加熱したNafion-117に対し、AMOC法と呼ばれる陽電子寿命と消滅 $\gamma$ 線エネルギーを同時測定する方法を用いて計測したところ、陽電子が自由消滅する相手電子の運動量が減少していたことが判った。更に、 $\sigma$ Psの寿命に大きな変化が見られなかったことから、陽電子はポジトロニウム(Ps)を形成する前に低エネルギー電子と自由消滅しており、プロトン伝導率にも変化が見られたことから、陽電子は親水基付近で消滅しており、光電ピーク形状の変化とプロトン伝導度の変化と密接に関係していると考えられる。

陽電子は他の方法に比べ非常に感度の高い空間検出能力を持つプローブである。陽電子あるいは $\sigma$ Psが存在し、消滅している空間が、どこ場所なのかということがわかれば劣化機構の解析や材料開発にとって非常に有意義である。

## 2. 研究の目的

電子・陽電子の消滅 $\gamma$ 線の光電ピーク形状が消滅電子の運動量によるドップラー効果で変化することを利用して、陽電子や $\sigma$ Psの消滅サイトに関する情報やその変化調べることが可能になる。このためには、どこで陽電子や $\sigma$ Psが消滅しているのかをある程度特定しておく必要がある。これまでの研究から、我々は多くの陽電子、 $\sigma$ Psは電解質膜内でのイオン交換に関係するスルホ基近傍で消滅していると考えている。

これをより確かなものとするためには、スルホ基の濃度を変化させて電解質膜を合成し、陽電子の消滅過程を調べる必要があるが、

NafionのようなPFSAを合成する技術が我々にはないため、これとは別に、炭化水素系のポリエーテル・エーテル・ケトン (PEEK) をスルホ化し (SPEEK)、陽電子の消滅過程を調べることで、スルホ基と陽電子との相互作用を考察する。

これまで、電解質膜の劣化過程では陽電子、 $\sigma$ Psの寿命に大きな変化が見られなかったことから、消滅 $\gamma$ 線の光電ピークに現れるドップラー拡がり測定を中心に行ってきたが、更に劣化過程を詳細に調べるためには、陽電子の自由消滅と $\sigma$ Psの消滅とを分離して考える必要がある。このためには陽電子寿命と消滅 $\gamma$ 線光電ピークのドップラー拡がり測定を同時に行なうAMOC法や2光子消滅した $\gamma$ 線の同時測定から光電ピーク形状を調べるCDB法が有効である。特にAMOC法に関し、ドップラーシフトを測定する方法より角相関を用いる方が精度の高い結果が得られるため、本研究では角相関測定システムと陽電子寿命測定とを組み合わせたAMOC法を開発し、電解質膜の官能基近傍の電子構造変化や自由体積空孔径の変化、Psの生成量やその寿命における変化を測定し、プロトン伝導との関係を調べる。

更に数値計算結果と付き合わせることで、官能基や陽電子入射により生成される不対電子等が陽電子の消滅過程に及ぼす影響を考察することができる。

このように本研究では陽電子消滅法を用いて、電子状態の変化や電解質膜中での空隙変化とプロトン伝導度との関係を調べることで、電解質膜の性能評価法を開発することを目的としている。

## 3. 研究の方法

- (1) 電解質膜の温度・湿度等の条件を変化させて、Nafion、及び炭化水素系の電解質膜についてAMOC法等を用いて測定する。また電解質膜中に存在する、例えばスルホ基を持つ様々な高分子における陽電子の消滅過程をAMOC法等により調べ、データの蓄積を行う。
- (2) 消滅電子の運動量を精度よく測定するため、AMOC法でもドップラー拡がり測定する代わりに、消滅 $\gamma$ 線の角相関を測定する。このため位置検出機能のついた光電子増倍管にBaF<sub>2</sub>シンチレータをつけたもの、及びBGOシンチレータをつけたものを試料を挟む形で対向して配置し、これらに入る $\gamma$ 線の位置、及び時刻を同時測定する。
- (3) 2本の消滅 $\gamma$ 線を同期させて測定することで、S/Nのよいドップラー拡がり測定

定できる、CDB法による測定も行い、データの比較を行なう。

- (4) 分子軌道法を用いた数値計算により高分子内の電位分布、電子密度分布、電子エネルギー、運動量を求め、実験結果との比較を行う。

#### 4. 研究成果

##### (1) SPEEK の作成と陽電子消滅法による評価

固体高分子型燃料電池では電解質として高分子膜を用いている。この高分子電解質膜は2種類に大別することができ、構造中にフッ素を持つ高分子と、フッ素を持たないものに分けることができる。パーフルオロスルホン酸(PFSA)系高分子電解質膜は電気陰性度が高く、類似の構造を持つ炭化水素系高分子よりも安定したプロトン伝導率を示す。しかしながら 100°C以上での含水率の低下に伴うプロトン伝導率の急激な低下の問題や、新規膜の開発に際して特殊な技術が必要であることも、いろいろ調べる上で問題がある。そこで、炭化水素系高分子電解質膜である SPEEK を新たに合成し、プロトン伝導率に影響を及ぼすと考えられているスルホ基の導入率を変化させ、スルホ基導入率の違いによるプロトン伝導率と陽電子消滅法の結果得られる空間構造、電子状態の関係について調べた。

スルホ基の導入に伴いプロトン伝導率は増加し、プロトン伝導率と S パラメータとは負の相関を示した(図 1)。S パラメータとは光電ピークの尖頭化度を示すパラメータで、大きいほど尖頭である、即ち、ドップラー拡がりが少ないため、低エネルギー電子と消滅していることを示している。また、スルホ化することにより  $\sigma$ Ps の生成量は減少した。これは陽電子がスルホ基により消滅が促進されたことを示している。スルホ基の無い PEEK と SPEEK を比較すると、スルホ化の程度にほぼ比例して S パラメータは減少した。一方、SPEEK における  $\sigma$ Ps の寿命に関しては、PEEK での寿命に比べ短くなったが、スルホ化の程度にかかわらずほぼ一定の寿命であった。

これらのことから、スルホ基は Ps の生成を阻害する働きがあり、スルホ基自体は正の極性を有するが、その酸素の負極性のために、多くの陽電子がここで消滅していると考えられる。また、 $\sigma$ Ps の寿命がスルホ化の程度にあまり依存しないことから、生成された  $\sigma$ Ps はスルホ基近傍に捕捉されている可能性が示唆された。

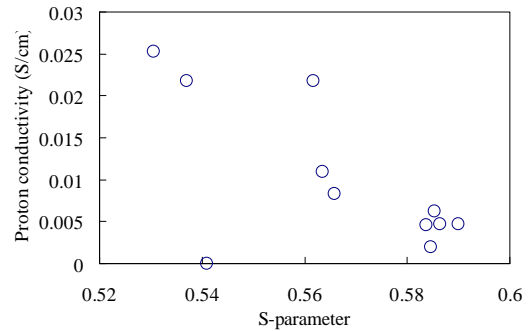


図 1. プロトン伝導度と S パラメータの関係

##### (2) 角相関 AMOC 測定システムの構築

AMOC法とは消滅ガンマ線のエネルギースペクトルと陽電子の寿命を同時に測定する手法であり、各寿命成分に対応するエネルギースペクトルが評価できる計測法である。高純度ゲルマニウム半導体検出器のエネルギー分解能は511keVの $\gamma$ 線に対しては約1.3keVなので、これに対応する消滅電子の運動エネルギーは約6.6eVとなり、評価対象の電子エネルギーが低くなるほどエネルギーの変化を評価することが厳しくなる。そこで、より詳しく消滅電子エネルギーを評価するため、ドップラー拡がり測定に代わり角相関測定を取り入れた測定系の構築を試みた。角相関測定システムをBaF<sub>2</sub>とBGOのシンチレータで構成し、位置検出型のフォトマルと組み合わせ、時間情報、角度情報を同時に取ることにした。仕様として厚さや角度分解能がより厳しいBaF<sub>2</sub>シンチレータについて検討を行った。本来、比較対象となる通常のAMOC法で用いられる半導体検出器を用いたドップラー拡がり測定における分解能の算出には、ドップラー拡がり測定におけるADCの分解能からくる影響だけを考察し、角相関の場合と比較することにした。BaF<sub>2</sub>シンチレータにおける入射 $\gamma$ 線の位置分解能は、ルミネッセンスを引き起こす低エネルギー電子が最も大きく寄与するであろうことから、この低エネルギー電子の分布から算出することにした。現状のADCの分解能は約0.1 keV程度であるため、角度分解能( $\Delta\theta$ )は約0.4 mradより小さくしなければならない。シンチレータを厚くすれば、計数効率は増大するが、時間分解能は劣り、位置分解能も低下するため、BaF<sub>2</sub>の大きさと厚さ、配置について適当な値を求めため、EGS4コードを用いて計算を行った。このプログラムでのカットオフエネルギーは10 keVであるが、熱化するまでの距離は1  $\mu$ m以下と見積もられるため問題はない。

計算結果から厚さを1インチとした時、シンチレータへのエネルギー蓄積効率は約36%、511keVの $\gamma$ 線の垂直入射では低エネルギー電子の拡がり半値は0.02 mmであるが、10 mradの斜め入射では拡がり幅も約0.1 mm程度となり、20 mradでは0.2mm以上の幅を持つが、サンプルからシンチレータまでの距離を1 mとすると、0.2mrad程度のずれとなるので、少なくとも1m以上離すことで条件は満足されると評価できた。

この結果を受けて実際に角相関型のAMOCで陽電子寿命、角相関が検出できるかの確認を試みた。テストは径が2インチ、厚さ1インチのBaF<sub>2</sub>シンチレータの側面にフォトマルを設置し、これからの信号をストップ信号とし、通常使っているスタート用のフォトマルと組み合わせ、陽電子寿命スペクトルがとれることを確認した。まだテスト段階でまだ計数効率は低く、スペクトルから判断した時間分解能は満足できるものではないため、今後さらに検討を進める必要がある。一方、BGOの5インチのシンチレータを使って、位置情報の検出を行った。 $\gamma$ 線の入射位置による差異は検出できたが、分解能の測定には至っていないので、これについても今後詳細に調べる予定である。

### (3) CDB法による熱劣化電解質膜の測定

CDB法とは2光子消滅した $\gamma$ 線を同時に計測し、エネルギースペクトルをマッピングすることで、バックグラウンドを通常のエネルギースペクトルに比べ2-3桁低くすることができる計測法で、光電ピーク形状のより詳細な解析を可能とする手法である。本研究ではNafion-117を333Kから413Kまで加熱し、プロトン伝導度の変化及び、CDBスペクトルの解析を行った。

Nafion-117のプロトン伝導度は温度の上昇とともに線形に減少した。Sパラメータは温度とともに単調に増大し、393Kで減少に転じた。加熱前後でCDBスペクトルの比をとると、515keV付近に変化が認められた。これを説明するために、スペクトルを2成分に分けてフィッティングすることにした(図2)。これは低エネルギー電子と高エネルギー電子との消滅に分けて考えることを意味している。図2で内側の実線が低エネルギー成分だけでのフィッティングを、外側の実線及び波線が高エネルギー成分も入れたフィッティング結果である。フィッティングの結果、低エネルギー電子との消滅に対応するスペクトル形状は、100°Cまでは幅が減少して

おり、Sパラメータはこれを反映していると考えられる。これがパラポジトロニウム(1重項の電子-陽電子束縛状態)の増加によるものか、より低エネルギー電子と消滅しているのかは、今後さらに調べる必要がある。これに対し、高エネルギー電子との消滅に対応する成分は温度上昇とともにその比率が増大するが、幅は減少する傾向にあった。このことは、消滅相手電子のエネルギーが減少したことを示唆している。これは内核電子との消滅に替り、加熱により生じたラジカルとの消滅が増えたため(高エネルギー電子との消滅を余儀なくされたため)と考えられる。

このようにCDB法を用いることで、複合的現象をとらえることが可能になり、より詳細な消滅過程を調べることが可能となることが示された。

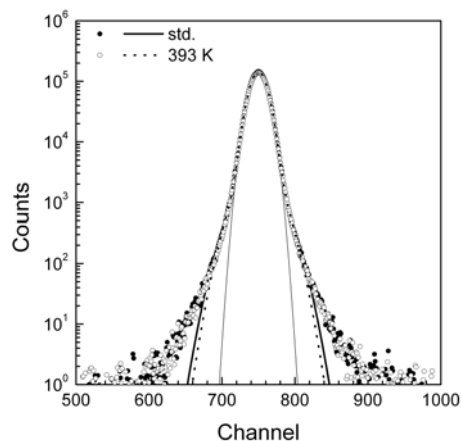


図2. 光電ピークに対して1成分、2成分でフィッティングした結果。

### (4) 分子軌道法を用いた陽電子消滅過程の検討

これまで電解質膜の劣化はラジカルの生成に伴う化学結合の変化の結果と考えられてきており、特に、スルホ基にヒドロキシラジカルが近づき、スルホ基の解離が起これ、chain-end-radicalが作られ、プロトン伝導の低下に至ると考えられてきている。一方、UVをPTFEに照射した場合、側鎖付け根に $-\text{CF}_2\text{C}\cdot\text{FCF}_2-$ と $\text{O}_2$ が反応し $-\text{CF}_2\text{COO}\cdot\text{FCF}_2-$ が作られ、これがエンドラジカルに変換されることも言われており、条件により様々なラジカルが生成されることが考えられる。実際実験では、電解質膜を加熱したり $\gamma$ 線照射することでプロトン伝導度が低下する現象が観測されており、プロトン伝導度の低下と消滅 $\gamma$ 線の光電ピーク形状が尖頭

化することがわかってきている。これは劣化に伴い低エネルギー電子と陽電子がより多く消滅することを示している。そこで、このようなラジカルが形成された時に、陽電子の挙動がどう影響を受けるかを調べるため、本研究では、ラジカルの形成に伴う電位分布の変化を中心に調べることで、陽電子の消滅箇所に対する知見を得ようと試みた。現実の分子の配位は複雑であり、1 ユニットの分子鎖ですべてを理解することは不可能であるが、陽電子の局所的な振る舞いを理解する上で役立つと考えられる。陽電子は低エネルギー電子との消滅確率が高く、これまでの研究からも HOMO 準位の電子と消滅しやすいことが解っているため、どこに HOMO 準位があるかを調べることは陽電子の消滅箇所を特定する手がかりとなる。

スルホ基が解離した場合を除き、分極ベクトルはスルホ基から主鎖側に向かっているが、実験ではスルホ基に関係する箇所で消滅していることが分かっている。スルホ基近傍の電位分布をみると S=O の酸素の負電位がたかいため、ここで消滅していると考えられる。たぶんスルホ基が集中し、クラスターが形成されれば、分極ベクトルは小さくなるため、陽電子はよりスルホ基近傍で消滅しやすくなると考えられる。

劣化を促進させるフェントンテストでは、 $-OCF_2CF_2SO_3^- + Fe(III) \rightarrow -OCF_2CF_2SO_3 \cdot + Fe(II)$  が作られた後、スルホ基が解離し、 $-OCF_2CF_2\cdot$  の側鎖末端にラジカルが作られるとかんがえられている。この状態を計算したところ実際スルホ基の解離が起こった。しかし、スルホ基が移動しなければ解離箇所の結合は依然強く、SOMO はここ付近にあり、そのエネルギーも 12eV 程度と高い。従って S パラメータ増大の原因がラジカルとの消滅だとは考えにくい。側鎖の付け根にラジカルが生じた場合は、SOMO はこの部分にあるが、そのエネルギーレベルはやはり HOMO レベルに比べ 1eV 程度低いだけで、ここでの消滅でも S パラメータはそれほど大きくなり、結果として S パラメータはそれほど大きくなり、結果として S パラメータの増加につながっていると考えられる。

従って、結局ラジカルとの消滅では S パラメータの増大は起こらないと考えられる。実験ではプロトン伝導度の低下に伴い S パラメータは増大している理由として、多くの陽電子は局所的負電位の箇所、特にスルホ基の酸素に引き寄せられ、その電子と消滅するが、劣化とともに水素結合に関与する電子 (SO<sub>3</sub>H や HF と関連した) と消滅する割合が高くなり、結果として S パラメータの増加につながっていると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

1. Y. Shibahara, H. S. Sodaye, H. Miyauchi, Y. Akiyama, Y. Izumi, S. Nishijima, Y. Honda, N. Kimura, G. Isoyama, S. Tagawa, Application of coincidence Doppler broadening technique for polymer electrolyte membrane, Phys. Stat. Solidi (C), in press. (査読無)
2. H. S. Sodaye, Y. Shibahara, H. Miyauchi, Y. Akiyama, Y. Izumi, S. Nishijima, Y. Honda, N. Kimura, P. K. Pujari, G. Isoyama, S. Tagawa, Aging phenomenon in Nafion-117 probed by PAS, Phys. Stat. Solidi (C), in press. (査読無)
3. Y. Honda, N. Kimura, P. K. Pujari, G. Isoyama, S. Tagawa, H. Miyauchi, Y. Shibahara, H. S. Sodaye, Y. Akiyama, Y. Izumi, S. Nishijima, Analysis of radiation induced phenomena in a polymer electrolyte membrane with positron annihilation technique, Material Science Forum, **607**(2009) 73-75. (査読有)
4. H. Miyauchi, Y. Shibahara, Y. Akiyama, Y. Izumi, S. Nishijima, Y. Honda, N. Kimura, G. Isoyama, S. Tagawa, Study on hydrocarbon based electrolyte membrane by using positron annihilation technique, Trans. MRS-J **33**(2008)283-285. (査読無)

[学会発表] (計 8 件)

1. 芝原雄司他、陽電子消滅法による高分子電解質膜の構造解析、日本原子力学会、2009年3月23日、東京工業大学
2. Y. Honda, et al., Development of a new detection system using positron, 12<sup>th</sup> SANKEN International Symposium, Jan. 22, 2009, Osaka, Japan
3. Y. Shibahara, et al., Application of coincidence Doppler broadening technique for polymer electrolyte membrane, 15<sup>th</sup> International conference on positron annihilation, Jan. 19, 2009, Kolkata, India.
4. H. S. Sodaye, et al., Aging phenomenon in Nafion-117 probed by PAS, 15<sup>th</sup> International conference on positron annihilation, Jan. 19, 2009, Kolkata, India.
5. Y. Honda, et al., Analysis of radiation induced phenomena in a polymer electrolyte membrane with positron annihilation technique, 9<sup>th</sup> International Workshop on Positron and Positronium Chemistry, May. 12, 2008, Wuhan, China.

6. Y. Honda, et al., Analysis of radiation induced degradation in an polymer electrolyte membrane with positrons, 11<sup>th</sup> SANKEN International Symposium, Feb. 4, 2008, Osaka, Japan.

7. H. Miyauchi, et al., Study on hydrocarbon based electrolyte membrane by using positron annihilation technique, The 17<sup>th</sup> Iketani Conference: The Doyama Symposium, Sep. 6, 2007, Tokyo, Japan.

8. 菅田義英他、陽電子寿命・消滅 $\gamma$ 線同時測定  
の検討、日本原子力学会、2007年9月28日、  
北九州国際会議場

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

菅田 義英 (HONDA YOSHIHIDE)  
大阪大学・産業科学研究所・准教授  
研究者番号：40209333

### (2) 研究分担者

木村 徳雄 (KIMURA NORIO)  
大阪大学・産業科学研究所・助教  
研究者番号：80195370  
西嶋 茂宏 (NISHIJIMA SHIGEHIRO)  
大阪大学・工学研究科・教授  
研究者番号：00156069  
秋山 庸子 (AKIYAMA YOKO)  
大阪大学・工学研究科・助教  
研究者番号：50452470