

平成 22 年 5 月 21 日現在

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2007 ～ 2009  
 課題番号：19760483  
 研究課題名 (和文) 反跳粒子検出法を用いたラジカル含有フッ素樹脂系イオン交換膜中の水素輸送機構の解明  
 研究課題名 (英文) Clarification of Proton Conduction Processes in Radical-doped Perfluorosulfonic Acid Ion Exchange Membranes Using Elastic Recoil Detection Technique  
 研究代表者  
 土屋 文 (TSUCHIYA BUN)  
 東北大学・金属材料研究所・助教  
 研究者番号：90302215

研究成果の概要 (和文)：フッ素樹脂系イオン交換高分子膜に放射線を約 50 kGy の吸収線量まで照射するとラジカルが形成され、プロトン伝導度が約 3 桁増加することを発見した。また、接触計、紫外・可視・赤外分光器およびイオンビーム分析の一つである反跳粒子検出法を用いて、イオン交換高分子膜表面の親水・疎水性の評価、フルオロカーボンラジカルやペロキシラジカルおよび C=O グループの不飽和結合等のラジカル欠陥種の判別および水素濃度分析を行い、ラジカルとプロトン間の相互作用を明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：New protonic conduction processes of perfluorosulfonic acid membranes by gamma-ray irradiation at a dose of up to approximately 50 kGy at room temperature in air have been found by direct current resistance and alternative current impedance measurements. The conductivities of the membranes at 300 K in air were enhanced to approximately three orders of magnitude higher than the conductivities of an unirradiated membrane. The hydrogen content in the near-surface region of the irradiated polymers was observed to increase to twice that of the unirradiated polymer by using the elastic recoil detection (ERD) technique. In addition, it was found by the water contact angle measurements that the water absorption characteristics were enhanced due to the production of hydrophilic radicals. By means of ultraviolet, visible, and infrared optical absorption and by hydrogen-ion-exchange capacity measurements, it was revealed that radiation-induced defects such as fluorocarbon and peroxy radicals, and C=O bonds included in carbonyl groups were related to the new proton conduction processes. The modification of hydrogen absorption characteristics due to the radiation-induced defects in near-surface regions leads to the enhancement of the proton conductivity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	800,000	0	800,000
2008 年度	600,000	180,000	780,000
2009 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	1,900,000	330,000	2,230,000

研究分野：燃料電池材料

科研費の分科・細目：材料工学・構造、機能材料

キーワード：高分子電解質、ラジカル、プロトン伝導度、水素輸送、反跳粒子検出法

### 1. 研究開始当初の背景

安全固体高分子型燃料電池は、電気自動車用の高性能でクリーンな駆動電源や携帯機器用電源ばかりでなく、電気と熱を同時利用（コジェネレーション）する家庭向けなど低地用途に向けて活発に開発が進められている。100℃以下の作動温度で高いプロトン導電性を示すフッ素樹脂系イオン交換高分子膜を固体電解質に用いるため、高エネルギーの熱源を必要としない、腐食の問題がないため材料の選択や保守が容易、高電流密度電解が可能、ガス純度が高い、高圧化が可能などの優れた特徴を有している。しかしながら、現状の燃料電池による出力は、ガソリンを燃料とした出力に比べて極めて低い。高出力および低コスト化を目指すためには、より高いプロトン伝導度を有する固体電解質を開発する必要がある。

フッ素樹脂系イオン交換高分子は、疎水性の極めて強い主鎖部分、親水性のスルホン酸基および水分子からなるイオンクラスター領域、そしてその中間に存在する側鎖エーテル基部分の3領域から構成された構造を持つ。この相分離構造の改良がプロトン伝導特性の向上において極めて重要となる。特に主鎖部分の疎水性から親水性への変化、スルホン酸基に似た水素イオン交換基の生成が求められる。これまで、イオン、電子、ガンマ、X線等の放射線照射を利用した化学反応（ホットアトム反応）法によってラジカルを形成させ、材料の電気的特性を改良する手法が行われている。

### 2. 研究の目的

本研究では、ホットアトム反応法を用いて材料改質を行い、スルホン酸基以外の新しいイオン交換基を含むより優れたプロトン伝導特性を有するイオン交換高分子電解質膜の作製を試みた。また、ホットアトム反応法により生成されたラジカル欠陥種を判別し、水素輸送に関与する因子を明らかにする。さらに、これまで、イオンビーム分析法である反跳粒子検出法と質量方程式を組み合わせ、金属材料における水素の過渡的な捕捉濃度を評価する方法を確立してきた。この評価方法をさらに発展させて、ラジカル含有イオン交換高分子電解質中の過渡的な捕捉水素濃度を定量的に評価して、ラジカルとプロトン間の相互作用を明らかにすると共に、新規な燃料電池発電システム開発に資することを目的とする。

### 3. 研究の方法

固体高分子電解質試料には、100℃でほぼ100%のプロトン伝導度を示す旭化成製のフッ素樹脂系イオン交換高分子膜 [AciplexR-SF：テトラフルオロエチレン・パーフルオロ(4-メチル-3,6-ジオキサ-7-オクテン-1-スルホン酸)共重合体]を使用した。このイオン交換高分子膜に、日本原子力研究開発機構高崎研究開発センターに設置された照射施設を利用して、コバルト 60 ( $^{60}\text{Co}$ ) 線源からの 1.17 および 1.33 MeV のガンマ線を室温において照射した。このとき、放射線吸収線量を変えて、ラジカル生成量の異なる幾つかの高分子膜試料を作製した。作製した高分子膜試料中のラジカルの種類および生成量は既存の紫外・可視・赤外分光器を用いて評価した。さらに、接触計を用いたラジカル含有高分子膜試料表面の親水・疎水性の評価、引張試験器を用いたラジカル含有高分子膜試料の機械的特性の評価および中和適定法による高分子膜中の水素イオン交換容量の測定を行った。

また、ラジカル含有高分子膜試料の両面に電極として厚さ 100 nm のプラチナを既設の複合イオンビーム成膜装置を用いて蒸着し、交流インピーダンス測定および直流体積抵抗測定を行い、プロトン伝導度を評価した。さらに、作製したラジカル含有高分子膜試料を真空中でセラミックヒーターにより加熱しながら電圧を印加できる試料ホルダーを作製した。真空加熱しながら、反跳粒子検出 (Elastic Recoil Detection : ERD) 法を用いてその場で電極および膜中の水素濃度測定が行えるように工夫した。反跳粒子検出法の場合、東北大学金属材料研究所に設置されたタンデム加速器からの MeV 領域のヘリウムイオンをプローブビームとして用い、試料表面の法線に対して 70° で入射し、ヘリウムイオンとの弾性衝突により入射方向に対して 30° 前方に反跳された水素原子数とそのエネルギーを表面障壁型半導体検出器 (SSD) で測定することにより、高分子膜中の捕捉水素濃度を精度良く求めることを可能にした。

### 4. 研究成果

日本原子力研究開発機構高崎研究開発センターに設置されたガンマ線照射施設を利用して、大気および室温においてフッ素樹脂系イオン交換高分子膜に 1.17 および 1.33 MeV のガンマ線を最大 960 kGy の線量まで照射した。各線量まで照射されたフッ素樹脂系イオン交換高分子膜のプロトン伝導度を直流電気抵抗法および交流インピーダンス法を用いて測定した結果、照射された高分子膜試料

の室温におけるプロトン伝導度は約 50 kGy の線量で未照射のイオン交換高分子膜のプロトン伝導度の約 3 桁高い値を示し、新規なプロトン伝導機構が生じることを発見した。しかしながら、プロトン伝導度は 50 kGy 以上において一定の値を保ち、約 600 kGy 以上では高分子膜が破壊されて測定不可能であった。次に、この新規なプロトン伝導機構の解明のため、プロトン伝導度の温度依存性について調べた結果、プロトン伝導度は温度の増加と共に増加するが、室温から 343 K までの温度範囲では照射前のプロトン伝導度における温度依存性と異なることを判明した。その活性化エネルギーは約  $0.12 \pm 0.05$  eV であり、高分子膜を構成するスルホン酸基を介したプロトン伝導度の活性化エネルギー(約  $0.84 \pm 0.03$  eV)よりも低い値であることがわかった。また、接触計、イオン分析法の一つである反跳粒子検出法および中和適定法を用いて、照射された高分子膜表面の親水・疎水性の評価、水素濃度分布測定およびイオン交換容量測定を行った。高分子膜試料表面における水吸収特性は約 50 kGy 以上から急激に向上し、約 200 kGy から変化しなくなることで、表面から約 1200 nm の深さまでに捕捉された水素濃度およびイオン交換容量は線量の増加と共に増加することが判明された。さらに、紫外・可視・赤外光吸収測定により、フルオロカーボンラジカル、ペロキシラジカルおよび C=O グループの不飽和結合などの親水性を有する欠陥種が疎水性の主鎖部であるテフロン基の切断および接合によって形成されることも判明した。しかしながら、ラジカル欠陥種は照射量の増加と共に増加しており、プロトン伝導度の線量依存性とは異なることがわかった。次に、室温および大気において引張試験を行い、線量に対する機械特性の影響について調べた。ヤング率および最大破断応力は線量の増加と共にそれぞれ増加および減少したことから、高分子膜の機械的特性は照射誘起欠陥の生成に伴い劣化することがわかった。従って、50 kGy 以下におけるプロトン伝導度の増加は、ガンマ線による電子励起および電離により高分子膜表面およびバルク内に生成された親水性のラジカル欠陥種が水の解離速度、プロトン生成量および高分子膜表面からバルク内へのプロトン移動速度を促進させたためと考えられる。50 kGy 以上ではラジカル欠陥種量の増加に伴いプロトン生成量も増加するが、高分子膜構造が主鎖部の欠損により維持されなくなり、プロトン移動が阻害されることが考えられる。

次に、真空および室温のガンマ線照射環境下において、高分子膜のプロトン伝導度をその場で測定した。プロトン伝導度は約 50 kGy の線量では照射前のプロトン伝導度の約 1.5

倍程度増加するが、照射を止めると照射前の伝導度に戻るということが判明された。これは主に電子励起による伝導電子密度の増加のために生じる動的照射誘起現象であり、また、プロトン伝導度が放射線効果によって増加しないことを示している。ここで水蒸気を真空装置に導入すると、プロトン伝導度は水蒸気暴露時間の増加と共に増加し、約 1 時間の暴露後には照射前のプロトン伝導度の約 3 桁高い値に達することがわかった。照射された高分子膜表面と水蒸気間の相互作用を接触計を用いて調べたところ、膜表面の親水性がホットアトム効果により向上することが明らかになった。さらに、反跳粒子検出法を用いて、照射されたイオン交換高分子膜表面の捕捉水素濃度は、水蒸気暴露時間の増加と共に増加し、約 1 時間程度で飽和することも確認した。従って、ガンマ線照射により高分子膜中に生成されたフルオロカーボンラジカルやペロキシラジカルおよび C=O グループの不飽和結合等のラジカル欠陥種が水蒸気の解離速度、プロトン生成量および高分子膜表面からバルク内へのプロトン輸送機構を大きく変化させ、プロトン伝導度の増加を導いたと考えられる。

#### 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 3 件)

① B. Tsuchiya, S. Nagata, K. Saito and T. Shikama, "Enhancement of Protonic Conductivity in the Near Surface Regions of Radiation Induced Polymer Electrolyte Membranes", MATERIALS ISSUES IN A HYDROGEN ECONOMY, 査読あり, 263-272, 2009.

② B. Tsuchiya, Y. Konishi, S. Nagata and T. Shikama, "Interaction of Water Vapor with Gamma-radiation-induced Defects in Proton Conductive Polymers", Solid State Ionics, 査読あり, 180, 585-588, 2009.

③ B. Tsuchiya, Y. Konishi, S. Nagata and T. Shikama, "Protonic Conduction Processes of Gamma-ray Irradiated Perfluorosulfonic Acid Membranes", Solid State Ionics, 査読あり, 179, 1128-1132, 2008.

[学会発表] (計 8 件)

① 土屋文、永田晋二、井上愛知、山本春也、趙明、四竈樹男、"マイクロ燃料電池用フッ素樹脂系イオン交換高分子電解質膜のプロトン伝導機構の改良"、第 3 回イオンビームを用いた高機能材料の創製ワークショップ(東北大学金属材料研究所 2009 年 12 月

24-25 日)

②土屋文、永田晋二、斉藤今朝美、四竈樹男、  
“水蒸気暴露されたフッ素樹脂系イオン交換  
高分子電解質膜内の水素移動機構”、第 35 回  
固体イオニクス討論会(大阪国際会議場  
2009 年 12 月 7-9 日) 講演番号 3B08

③土屋文、永田晋二、斉藤今朝美、四竈樹男、  
山本春也、“ラジカル含有フッ素樹脂系イ  
オン交換高分子膜の水素吸収特性”、日本原子  
力学会 秋の大会(東北大学 2009 年 9 月  
16-18 日) 講演番号P45

④B. Tsuchiya, S. Nagata, K. Saito and T.  
Shikama, “Radiation Effects in Water  
Absorption Characteristics of  
Perfluorosulfonic Acid Membranes”, 17th  
Int. Conf. on Solid State Ionics, Toronto,  
Canada, June 28th-July 3rd, 2009.

⑤土屋文、永田晋二、斉藤今朝美、四竈樹男、  
“ラジカル含有フッ素樹脂系イオン交換高  
分子膜におけるプロトン伝導機構の解明”、第  
34 回固体イオニクス討論会(東京大学生産  
技術研究所 2008 年 12 月 3-5 日) 講演番号  
3B06

⑥土屋文、永田晋二、四竈樹男、山本春也、  
“ガンマ線照射された水素同位体回収用高  
分子膜のプロトン伝導機構”、日本原子力学会  
秋の大会(高知工科大学 2008 年 9 月 4-6 日)  
講演番号G04

⑦B. Tsuchiya, S. Nagata, K. Saito and T.  
Shikama, “Enhancement of Protonic  
Conductivity in the Near Surface Regions  
of Radiation Induced Polymer Electrolyte  
Membranes”, Int. Symp. on Materials Issues  
in a Hydrogen Economy, Richmond, Virginia,  
United States of America, November 12-15,  
2007.

⑧B. Tsuchiya, Y. Konishi, S. Nagata and  
T. Shikama, “Protonic Conduction  
Processes of Gamma-ray Irradiated  
Perfluorosulfonic Acid Membranes”, 16th  
Int. Conf. on Solid State Ionics, Shanghai,  
China, July 1-6, 2007.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

土屋 文 (TSYUCHIYA BUN)  
東北大学・金属材料研究所・助教  
研究者番号：90302215

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：