

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2012年4月18日
課題番号 Project No. 2011B0041 実験課題名 Title of experiment カーボン、および白金上におけるナフィオンのマイクロ構造の解析 実験責任者名 Name of principal investigator 工藤 憲治 所属 Affiliation 株式会社豊田中央研究所	装置責任者 Name of responsible person 山田悟史 装置名 Name of Instrument/(BL No.) SOFIA(BL 16) 実施日 Date of Experiment 2012.02.19 ~ 2012.02.22

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.																								
<p>試料は、シリコン基板上にグラフェン、または白金をコートし、さらにその上にナフィオン薄膜をスピコート法または、ディップコート法により作製した。グラフェン薄膜は酸化グラフェン分散水溶液を用い、スピコート法で酸化グラフェン薄膜を基板上にコートし、その後ヒドラジンで還元することで作製した。白金薄膜はスパッタ法で作製した。各サンプルの Si 基板上の材質、ナフィオンの膜厚などの概要を表 1 に示す。</p> <table border="1" data-bbox="922 920 1439 1205"> <caption>表1 測定サンプルの概要</caption> <thead> <tr> <th></th> <th>Si基板上の物質</th> <th>Nafion膜厚(狙い厚さ)/nm</th> <th>Nafion成膜方法</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>C</td> <td>10</td> <td>spin coating</td> </tr> <tr> <td>B</td> <td>Pt</td> <td>10</td> <td>spin coating</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td>Pt</td> <td>50</td> <td>spin coating</td> </tr> <tr> <td>D</td> <td>Pt</td> <td>100</td> <td>spin coating</td> </tr> <tr> <td>E</td> <td>Pt</td> <td>10</td> <td>dip coating</td> </tr> </tbody> </table>		Si基板上の物質	Nafion膜厚(狙い厚さ)/nm	Nafion成膜方法	A	C	10	spin coating	B	Pt	10	spin coating	C	Pt	50	spin coating	D	Pt	100	spin coating	E	Pt	10	dip coating
	Si基板上の物質	Nafion膜厚(狙い厚さ)/nm	Nafion成膜方法																					
A	C	10	spin coating																					
B	Pt	10	spin coating																					
C	Pt	50	spin coating																					
D	Pt	100	spin coating																					
E	Pt	10	dip coating																					

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。) Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.
<p>アルミ製の窓材が取り付けられている密閉容器中にサンプルとシャーレを設置し、シャーレ中の KCl、NaBr、および MgCl₂ の飽和水溶液、またはシリカゲルによって湿度を制御した。また、サンプルの散乱長密度のコントラストを変えるため、飽和塩水溶液の溶媒には H₂O または D₂O を用いた。中性子反射率は、0.3°、0.7°、1.6° および 3.5° で入射したパルス中性子の反射強度を TOF の二次元ディテクタで測定した。各角度で求めた中性子反射率はバックグラウンドを補正した後、全反射強度が 1 となるようにスケールし、滑らかにつながるようにシフトさせた。q の最大値は 0.31 Å⁻¹ 程度、反射率の下限は 10⁻⁷ 程度までのスペクトルが得られた。各試料の中性子反射率スペクトルは、Pt またはグラフェンと、Si 基板との構造を軽水と重水とで共通のパラメータとして、グローバルフィットした。</p> <p>一連の実験により、グラフェン上と白金上とにおけるナフィオン構造の違い、スピコート法とディップコート法とによるナフィオン構造の違い、および、白金上のナフィオンの膜厚による構造の違いについて解析できると考えられる。本報告書では、測定したこれらの項目の中で、グラフェン上、および、白金上のナフィオン構造の解析結果について詳細に述べる。</p>

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

図 1, 2 に、グラフェン上のナフィオン、および白金上のナフィオンにおける、KCl 飽和水溶液で湿度調整を行った H₂O、および D₂O 雰囲気(約 80%RH)での、中性子反射率のスペクトルと、散乱長密度の膜厚方向のプロファイルとをそれぞれ示す。基板とナフィオンとの界面を、横軸の 0 としている。グラフェンサンプルでは、Si 基板の上に、SiO₂またはグラフェンと考えられる層が約 10Å 存在する。どちらの層が存在するかは、別途エリプソメトリーや X 線反射率測定により解析予定である。その層の上には、ナフィオンが約 90Å 存在する。解析の結果、ナフィオン薄膜の構造が、基板/ナフィオン界面側、内部、ナフィオン/気相界面側の三層であることを仮定した際に、妥当なフィッティングが可能であった。他方、白金サンプルでは、Si 基板上に約 50Å の SiO₂層が存在し、その上に約 170Å の白金薄膜が存在する。白金薄膜の上には、ナフィオンが約 80Å 存在することがわかる。グラフェン上のナフィオンと同様に、三層構造を仮定することで妥当なフィッティングが可能であった。

次に、ナフィオンの構造や含水量の違いに注目する。D₂O 雰囲気と H₂O 雰囲気との散乱長密度の差は含水量を表すことから、ナフィオン薄膜中の含水量のプロファイルが解析できる。グラフェン/ナフィオン界面では、D₂O 雰囲気と H₂O 雰囲気との散乱長密度の差が大きいことから、内部よりも水が多く存在していることがわかる。他方、白金/ナフィオン界面では、内部よりも含水量が少ないことがわかる。また、ナフィオン/気相界面側に注目すると、Pt サンプルの気相界面側では水が少ないことがわかる。以上のことから、基板表面の材質が白金とグラフェンとで、ナフィオン薄膜の局所的な含水量や構造が異なることが明らかとなった。これらの違いは、基板とナフィオンの相互作用が、白金とグラフェンとで異なるために生じると考えられる。

固体高分子形燃料電池の電極中のナフィオンには、高いプロトン伝導性や酸素透過性が必要である。燃料電池の電極触媒には白金担持カーボンが用いられているため、実際の電極中の白金近傍とカーボン近傍とのナフィオンのマイクロ構造や物性は、異なることが予想される。

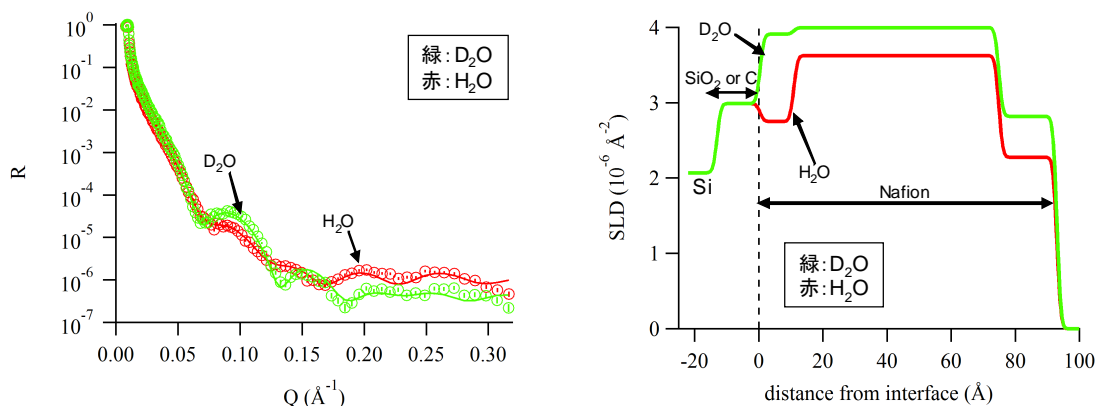


図1 Si/C/Nfionの中性子反射率のスペクトルと、散乱長密度の膜厚方向のプロファイル(約80%RH)

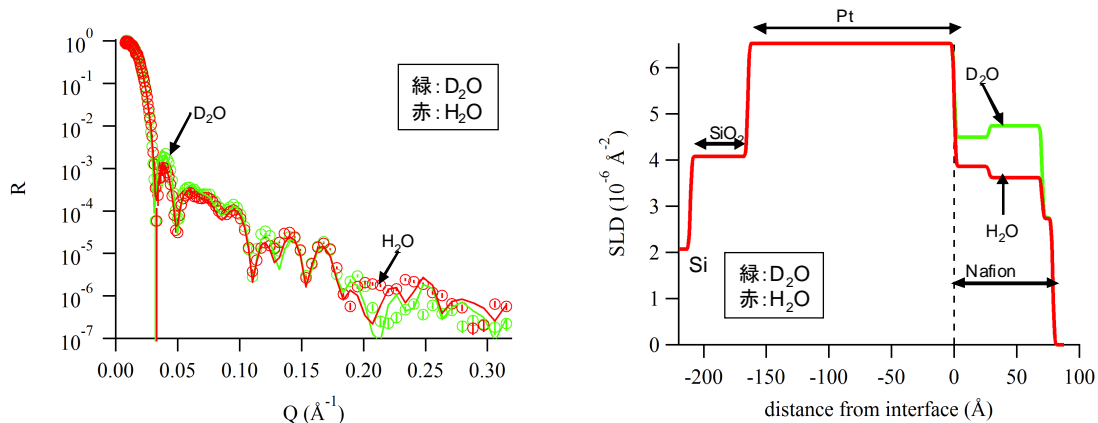


図2 Si/Pt/Nfionの中性子反射率のスペクトルと、散乱長密度の膜厚方向のプロファイル(約80%RH)