

 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日 Date of Report 2013 年 1 月 7 日
課題番号 Project No. 2012A0061 実験課題名 Title of experiment Nafion 薄膜構造の熱処理の影響 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 2012.11.03 ~ 2012.11.07

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.

<p>1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.</p> <p>50×50mm 角、厚さ 10mm のシリコン基板上に、約 20nm の白金をスパッタ法により製膜した。その基板をスパッタ装置から取り出した直後、0.5、1、3、または 6wt. %の Nafion 溶液(D2020 溶液、DuPont 社製を、1-プロパノール:H<sub>2</sub>O=6:4 (wt.)の混合溶媒で希釈)に浸漬させた。基板をその溶液中に 12 時間以上静置させた後、ディップコーターを用いて 6mm/min で溶液から引き上げることにより、Si/Pt 基板上に Nafion 薄膜を製膜した。試料は室温で乾燥させた。</p> <p>以下の報告では、0.5 wt. %で作製した試料の解析結果について述べる。</p>
---

<p>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。)</p> <p>Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.</p> <p>アルミ製の窓を取り付けたプラスチック製の密閉容器中に、サンプルと、KCl 飽和塩水溶液を入れたシャーレと、簡易的な温湿度計とを設置した。飽和塩水溶液の溶媒には H<sub>2</sub>O:D<sub>2</sub>O=92:8 の溶媒(Null Water)、または D<sub>2</sub>O 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。各試料の中性子反射率スペクトルは、Pt、Si 基板との構造を Null Water 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>次に、減圧、および加熱可能なアルミ製セル(BL16 に備え付け)にサンプルを移し、減圧下、室温から 160°Cまでの範囲で、加熱中の試料の中性子反射率を測定した。入射角は 0.3°、0.6°、および 1.2° とし、温度は、室温(約 23)、60、80、100、120、140、160、室温、60、100、140°Cの順で測定した。</p> <p>最後に、加熱後のサンプルを再び調湿用のセルに移動させ、加熱前と同様に KCl 飽和塩で調湿し、中性子反射率測定を行った。</p> <p>図 1 に、加熱前の Null Water、および D<sub>2</sub>O 雰囲気(約 80%RH)下で得られた RQ<sup>4</sup> vs. Q のプロット(左)と、そのフィッティング結果によって得られた散乱長密度のプロファイル(右)を示す。</p>
---

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

Q の最大値は  $0.35 \text{ \AA}^{-1}$  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。図 1 の実測値(O)と、フィッティング結果(実線)と、その図の下に示したエラーより、妥当なフィッティングができていることが分かる。散乱長密度のプロファイルは、横軸の 0 が Nafion 膜/気相の界面を表しており、次に百数十  $\text{\AA}$  の Nafion 薄膜、約  $200 \text{ \AA}$  の白金、数十  $\text{\AA}$  の Si の酸化層、バルクの Si 層の順で存在している。また、Null Water と  $\text{D}_2\text{O}$  とで Nafion 薄膜中の散乱長密度に差があることが分かる。この差は Nafion 薄膜中の水の分布を表している。

図 2 に、昇温過程で測定した、Nafion 薄膜の厚さとセル温度との関係を示す。膜厚は、温度が高くなるほど、厚くなった。また、最初の昇温過程では、 $120 \sim 140^\circ\text{C}$  以上の温度領域で、急激な膜厚の増加が見られた。この変化点は、バルクの Nafion 膜で報告されているガラス転移温度と同等か、わずかに高い。次に、室温での熱処理前後の膜厚を比較する。熱処理前の膜厚は  $123 \text{ \AA}$  であったのに対し、熱処理後の室温の膜厚は  $147 \text{ \AA}$  であり、熱処理により膜厚が増加した。また、二回目の熱処理では、膜厚がほとんど変化しなかった。これは、最初の加熱によって Nafion 薄膜がガラス転移温度以上となり、構造が安定化されたためだと考えられる。

図 3 に、加熱前後の室温、約 80%RH における、Null Water と  $\text{D}_2\text{O}$  とでの散乱長密度の差を示す。加熱前は、薄膜全体に水が分布しており、また、Nafion/Pt 界面にも水が集まっていることがわかる。それに対し加熱後には、水は気相から  $100 \text{ \AA}$  程度の領域までほとんど存在せず、Nafion/Pt 界面にのみ水が多く存在していることがわかる。以上のことから、Nafion 薄膜は熱処理によってその構造や水分布が大きく変化することが分かった。特に水分布に関しては、プロトン伝導性や酸素透過性に大きな影響を及ぼすと考えられ、この実験によって Nafion 薄膜に関する重要な知見が得られた。

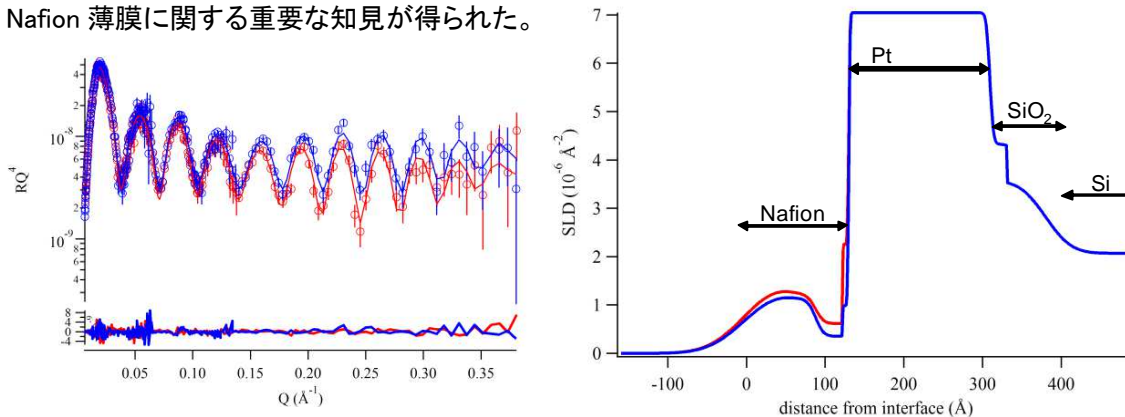


図1 加熱前のNafion薄膜の $RQ^4$  vs.  $Q$ (左)と、散乱長密度のプロファイル(右、赤: $\text{D}_2\text{O}$ 、青:Null Water)

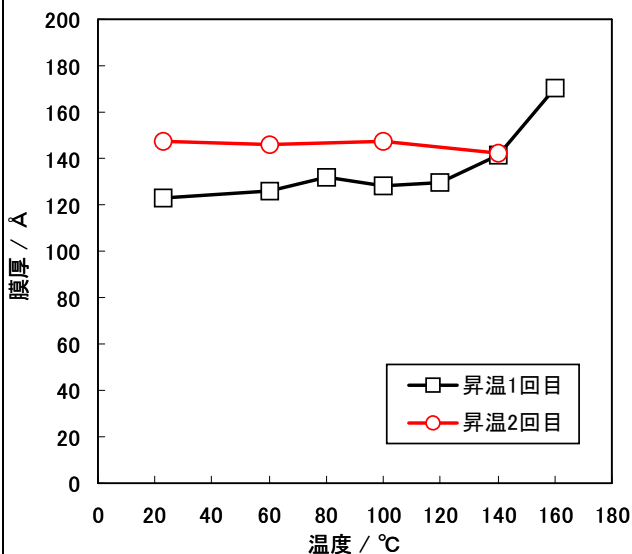


図2 Pt上のNafion薄膜の、加熱過程の膜厚と温度との関係

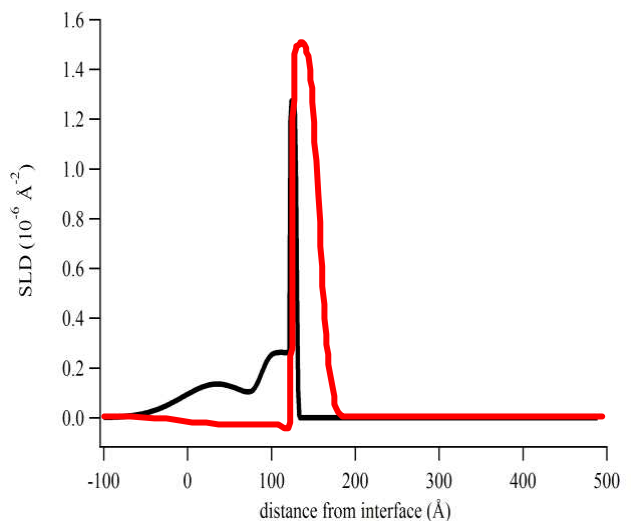


図3 加熱前後の、 $\text{D}_2\text{O}$ 雰囲気とNull Water雰囲気との散乱長密度の差