

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2013年2月19日
課題番号 Project No. 2012B0039 実験課題名 Title of experiment 液水が Nafion 薄膜構造に与える影響 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 2012.12.18 ~ 2012.12.21

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:H₂O=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により、Si/Pt 基板上に Nafion 薄膜を製膜した。試料は 160°Cで真空乾燥させた。</p> <p>以下の報告では、0.5 wt. %の Nafion 溶液から作製した、Si/Pt/Nafion 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>測定は、湿度制御した窒素ガスをフローした場合と、液水に接触させた場合とで行った。</p> <p>湿度制御下の測定は、ガスフロー可能なサンプルボックス(BL16に備え付け)を用いて行った。定露点発生装置によって湿度制御された窒素ガスをサンプルボックスに導入し、乾燥条件(5%RH 以下)、80%RH、100%RH (98%RH 以上)の条件で測定を行った。定露点発生装置内のバブラーの水は、H₂O:D₂O=92:8 の水(Null Water)、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、Nafion 薄膜側から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>液水と接触させた測定では、深さ 1mm の水溜めを掘ったテフロン製のブロックにサンプルの Nafion 薄膜面を押し当て、金属製のプレートでサンプルとテフロンブロックを挟み込んだあと、水溜めに null water、または D₂O を導入した。中性子反射率は、0.3°、0.75°、および 1.8° でパルス中性子を Si 基板側面から入射し、湿度制御下と同様の方法でデータを解析した。</p>

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

図1に、乾燥条件、80%RH(Null Water、およびD₂O)、100%RH(Null Water、およびD₂O)、および液水接触時(Null Water、およびD₂O)で得られたRQ⁴ 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。Qの最大値は、湿度制御下では0.35 Å⁻¹程度、液水との接触測定では0.2 Å⁻¹程度であり、反射率の下限は湿度制御下で10⁻⁷程度、液水との接触測定では10⁻⁶程度までのスペクトルが得られた。液水接触時の測定では、バックグラウンドが高かったため、0.2 Å⁻¹よりも大きな領域のデータが得られなかった。今後の課題である。妥当なデータが得られた範囲では、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とより、妥当なフィッティングができていることが分かる。どの結果においても、Nafion 薄膜中に複雑な層構造を仮定することでフィッティング可能となった。特に、Nafion/Pt界面に高密度な層が存在し、その後、散乱超密度が低い層、高い層が交互に現れることが特徴である。液水中でも同様の構造でフィッティングが可能であり、この実験で、液水中のNafion 薄膜の構造を明らかにすることができた。ここで、100%RHの散乱長密度と、液水と接触させたときの散乱長密度とを比較する。液体のD₂Oに接触させた時の散乱長密度は、気相100%RH(D₂O)の散乱長密度よりもはるかに高かった。D₂Oの散乱長密度と、Null Waterの散乱長密度との差は、水の存在量の程度を表すことから、液水に接した時のNafion 薄膜中の含水量は、100%RHでのNafion 薄膜中の水の量よりも多いことが分かる。熱力学的には、100%RHと液体水とで水の活量は同じ1だが、液水と接したときの含水量の方がはるかに大きいことがわかった。

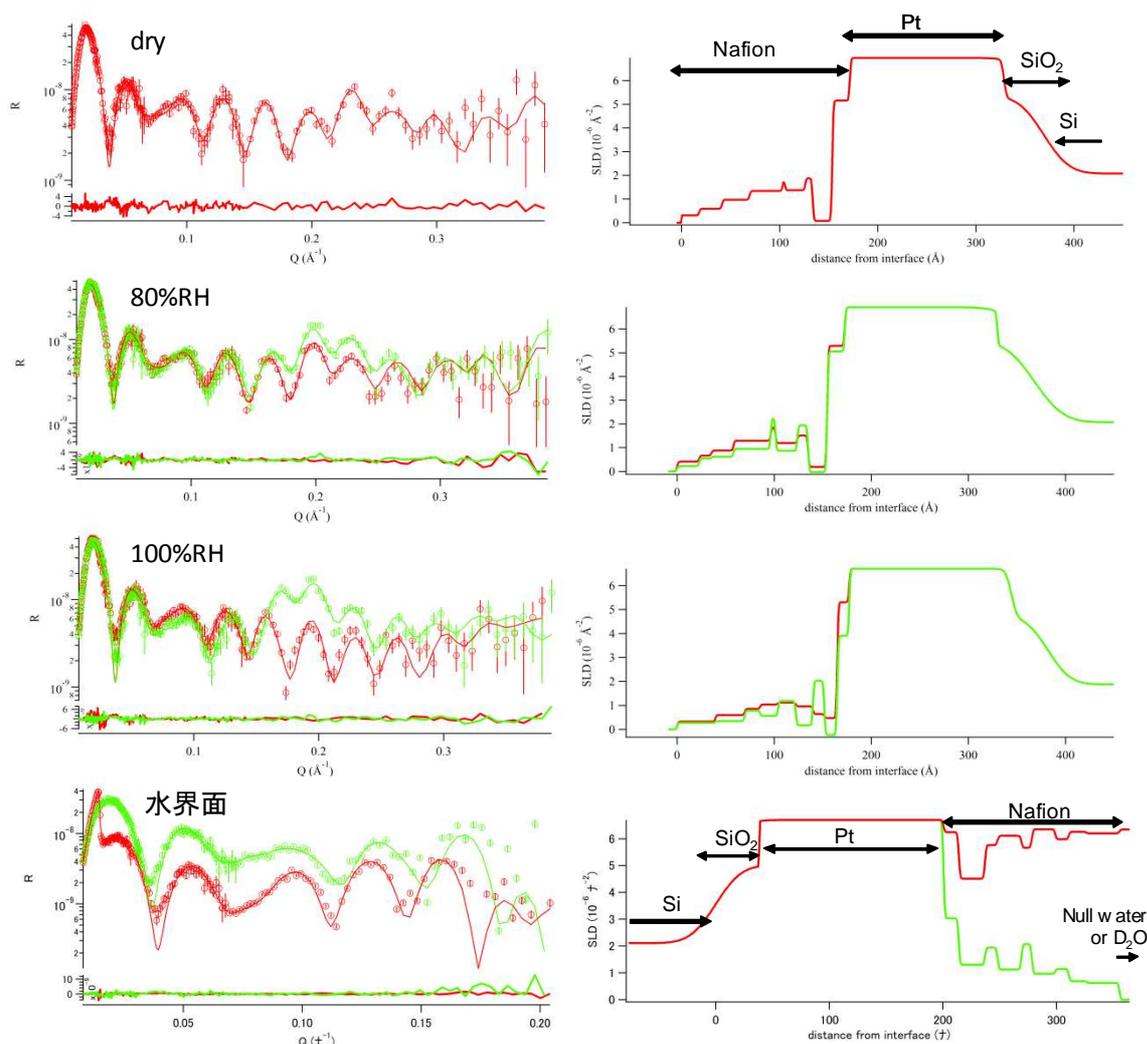


図1 湿度制御下でのNafion薄膜のRQ⁴ vs. Q(左)と、散乱長密度のプロファイル(右、赤: D₂O、緑: Null Water)