

(※本報告書は英語で記述してください。ただし、産業利用課題として採択されている方は日本語で記述していただいても結構です。)

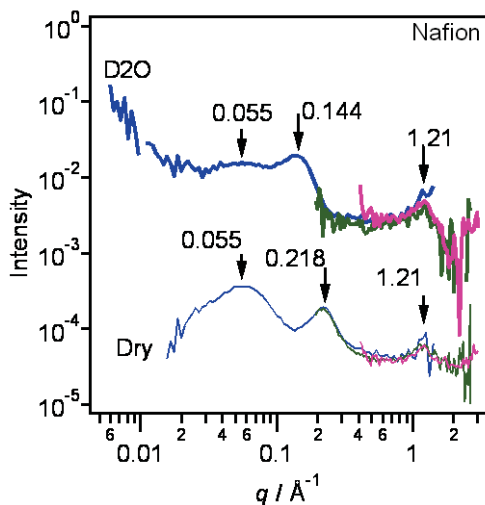
	承認日 Date of Approval 2015/9/15 承認者 Approver Jun-ichi Suzuki 提出日 Date of Report 2015/7/29
課題番号 Project No. 2014B0173 実験課題名 Title of experiment 固体高分子形燃料電池電極の SANS 解析 実験責任者名 Name of principal investigator 雨宮 一樹 所属 Affiliation トヨタ自動車株式会社	装置責任者 Name of responsible person Jun-ichi Suzuki 装置名 Name of Instrument/(BL No.) BL15 実施日 Date of Experiment 2015/03/21 - 2015/03/23

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.

- ・固体高分子形燃料電池用電極(白金微粒子触媒を担持したカーボンブラックに電解質高分子をバインダとした合剤試料)を石英基板に塗布して厚み約 100 μm となるように塗布した。
- ・この電極試料を乾燥状態で石英セルに封入した。
- ・乾燥状態の電極試料、およびセルに重水(D2O)を満たして湿潤させた試料も調製した。
- ・また、比較の為、高分子電解質のみを膜化してセルに封入し、乾湿試料を作製した。

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.



【Fig.1 について】

電解質高分子 Nafion の小角散乱パターンは、2つのピークを持つ特徴がある。1 つ目の小角( $Q \sim 0.06 \text{ \AA}^{-1}$ )に現れるピーク(Peak A とする: 今回の試料では  $Q=0.055 \text{ \AA}^{-1}$ )は疎水領域と親水領域の相分離サイズを表し、2 つ目のより高角( $Q \sim 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ )に現れるピーク(Peak B とする: 今回の試料では  $Q=0.218 \text{ \AA}^{-1}$ )は親水領域中のスルホン酸基の凝集領域(プロトン伝導パス)のサイズを反映する。したがって、吸水により Peak B の位置は小角方向に移動(サイズが大きくなる)するが、Peak A の位置は殆ど変化しない。

Fig.1 電解質高分子バルク(Nafion®)の SANS

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

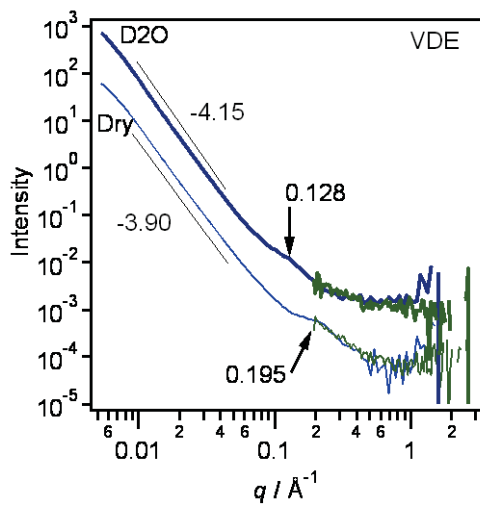


Fig.2 電極試料の SANS

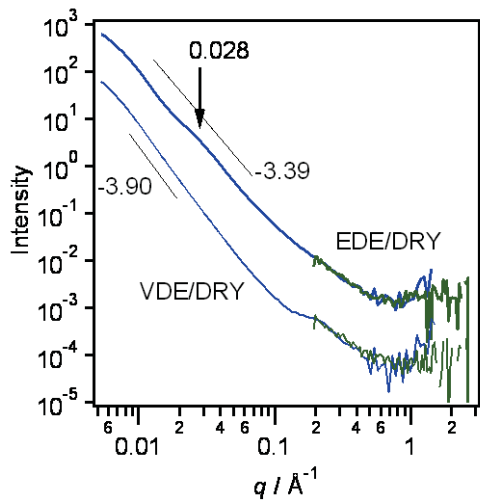


Fig.3 カーボン担体の異なる電極試料の SANS

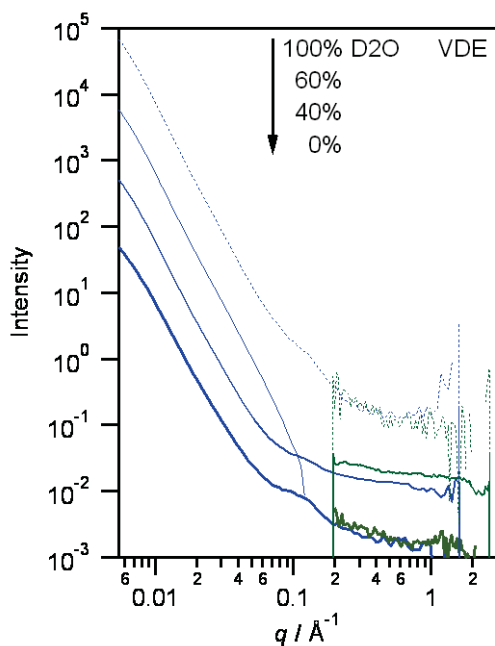


Fig.4 電極試料のコントラスト変調実験

### 【Fig.2 について】

この電解質高分子をバインダとして白金微粒子触媒を担持したカーボンブラックを結着させて形成した電極試料について SANS 測定をすると、小角領域はカーボン粒子の散乱が支配的になるので Peak A はこれに埋もれて観測できなくなるが、プロトン伝導に関連する Peak B は観測可能である。Fig.2 にあるようにカーボン粒子上への電解質高分子付着により、乾燥状態→湿潤状態で、 $0.195 \text{ \AA}^{-1} \rightarrow 0.128 \text{ \AA}^{-1}$  に変化した。また、Fig.1 と比較すると、乾燥状態で  $Q=0.218 \text{ \AA}^{-1}$  (Fig.1)  $\rightarrow 0.195 \text{ \AA}^{-1}$  (Fig.2)、湿潤状態でも  $Q=0.144 \text{ \AA}^{-1}$  (Fig.1)  $\rightarrow 0.128 \text{ \AA}^{-1}$  (Fig.2) となったことから、Fig.1 で示したバルクの電解質高分子 (厚み  $50 \mu\text{m}$ ) と Fig.2 に示す電極試料中の電解質高分子フィルム (厚み  $10\text{nm}$  以下) では、プロトン伝導パス構造が変化していることを示唆しており、電解質のモルフォロジー変化に起因すると推定される。

### 【Fig.3 について】

更に、カーボン担体の種類を変更した検討では、Vulcan (Fig.2)  $\rightarrow$  Ketjen (Fig.3) への変更により、小角側でスペクトルに変化が生じた。即ち、Ketjen の粒子構造の特徴である粒子表面細孔のサイズに応じたピークが観測された ( $Q=0.028 \text{ \AA}^{-1}$ )。一方、伝導パスに応じた Peak B は観測されなくなり、カーボン担体構造の違いによってプロトン伝導パスの状態が変形されていないことを示唆している。

### 【Fig.4 について】

また Fig.2 の電極試料についてコントラスト変調測定の結果、 $\text{D}_2\text{O}70\%$  で Nafion 膜からの散乱が消失しており、この値で両者(水と Carbon 粒子上の Nafion 膜)散乱長密度が一致することが判明した。(現在、より詳細な解析を行っている。)