膜厚方向の物質移動を評価する新しい計測手法 配向度と連結性からのアプローチ

茨城大学 量子線科学専攻ビームライン科学コース 教授 小泉 智 茨城大学 量子線科学専攻ビームライン科学コース 産学官連携研究員 上田 悟 茨城大学 量子線科学専攻ビームライン科学コース 講師 能田 洋平 茨城大学 量子線科学専攻ビームライン科学コース 藤澤 貴子



著者近影:左から能田、上田、藤澤、小泉 (茨城大学 東海サテライトキャンパスにて)

1. はじめに

薄膜が担う機能が私たちの生活分野を豊 かにする。ガスバリア性の高い包装材料、 固体表面を保護する塗膜、皮膚に塗布する 化粧品などさまざまな例があるが、総じれ ば「膜面と垂直な膜厚方向の物質輸送」の 理解と制御が重要である。

本稿では急速に普及が進む固体高分子形 燃料電池に着目する。燃料電池においてそ の心臓部と言われる膜電極接合体は、薄い 高分子電解質膜と触媒層からなる。求めら れる機能は低加湿の条件のもとで高いイ オン電導性である。Nafion®をはじめとする 既存の膜についても、加工プロセスを制御 することで、膜内構造を最適化できれば性 能の向上も期待できるだろう。膜内構造の 最適化においては、イオン伝導チャンネル の「配向度」と「連結性」の理解が重要であ ろう。これらの技術要求に応える定量的な 計測手法として、ラボのX線散乱装置の X線と大型実験施設で発生する熱中性子線 を併用した新しい計測手法を報告する。すな わち「配向度」を、従来の小角散乱法をさ らに発展させた「立体小角散乱」で決定す る。また、「連結性」は、熱中性子の臨界反 射を応用した手法で水(プロトン)の拡散係 数で実測することより定量化する。ここで 提案する手法は、さまざまな薄膜の性能の 評価に適用できる。 ミクロ構造の配向度を観察する 立体小角散乱法の開発¹⁾

X線小角散乱法は、高分子構造(結晶性グ レインや長周期構造・ミクロドメイン構造 の形態や周期性・配向性など)の評価方法と して普及している。従来のX線小角散乱で は、フィルムの法線方向からX線を入射さ せ、膜面を透過した結果として得られる小 角散乱に限定されてきた(スルービュー)。 この場合、散乱ベクトルは膜面に平行な向 きになるので、その方向の高分子構造を捉 えることになる(図1のフィルム小角散乱)。 そこで、フィルムを入射X線に対して自由 に回転して、高分子構造を膜厚から膜面の すべての方向について3次元的に捉えるこ とができる 「立体小角散乱法」の開発を進め た。フィルム試料を回転しながら、角度ご とに小角散乱 (2次元)を取得し、得られた 小角散乱をパソコン上で統合して立体小角 散乱 (3次元)を構築する。立体小角散乱す ることにより膜厚から膜面方向の全方位に ついて配向関数などの構造情報が得られ る。従来の反射率や斜入射散乱も側面立体 の方向(エッジビュー)の観察と言える。

図2に用いた装置構成を示す。既存のX線 小角散乱装置(リガク「Nanoviewer」)に試 料回転台を設置した。膜の回転(回転角度 ω)と測定のスタート・ストップと同期させ る目的で、小角散乱測定の終了を検知する センサーを検出器位置に設けた。また、こ



図1 光軸に対してフィルムを回転する立体小角散乱



図2 立体小角散乱のための装置構成(X線小角散乱の場合)



図3 試料位置に設置した延伸回転ゴニオ

れらの一連の動作を連続的に実施するため の制御プログラムを外部PC上に開発した。 試料回転台には、フィルム状の試料を挟む チャックを設置し、試料への張力を与えら れる構造とした(図3)。

次に延伸高分子フィルムの立体小角散乱 を観察してみよう。フィルムの各回転角度ω で得られた2次元小角散乱をI_R(X,Y:ω)と する。ここで実験室座標系のX, Y軸は前方 の小角散乱検出器面に平行な座標軸であ り、Z軸は入射X線の方向である。またω は、入射エックス線と膜面のなす角と定義 する。透過率 $T(\omega)$ と散乱体積 $V(\omega)$ は ω に 依存して変化する。これらを考慮してバッ クグランドI_B(X,Y:ω)を差し引いたのち、 入射モニター強度Fの補正を行う。このよ うにして実験室座標系で得られた、各回転 角度の2次元データをフィルム座標系の波 数 (q_x, q_y, q_z) に変換した後、3次元の立体小 角散乱を得ることができる。図4にNafion® 膜を延伸した場合の立体小角散乱を示し た。一般には観察しにくい q_x-q_z や q_y-q_z (エッジビュー)の断面視野を示した。この データを元にして、例えば、3次元配向関 数の評価が可能である。

3. 膜厚方向の物質移動を計測する 時分割臨界反射測定²⁾

膜厚方向の物質移動(水やイオン)の定量 的な計測手法として、時分割臨界反射率計 を提案する。大強度陽子加速器(J-PARC) のパルス中性子源施設の茨城県構造解析装 置(iMATERIA)において、反射率計(斜入 射中性子小角散乱)を計測するため、ス リットと基板角度を制御するステージを整 備した。これを利用して、バルクの電解質 膜(Nafion[®])について重水置換過程を時分 割中性子臨界反射で観察し、膜厚方向の水 拡散を捉えた事例を以下に紹介する。

パルス中性子源の反射率計の特徴は、 「飛行時間法」である。反射率計は散乱強度 を波数qの関数として計測する。波数qは $q = 4\pi/\lambda \sin(\theta)$ と定義されるが、「飛行 時間法」では入射中性子は単色化せず白色 のまま照射し散乱させる(波長分散法)。そ のために基板の角度を固定したまま広い波 数をカバーできるので、時間変化の追跡に 有利である。

バルク膜 (Nafion[®]212 50μm厚み) をシリ コン基板に密着させ表面より物質 (水、イ



図5 膜面方向の物質移動を評価する時分割中性子臨界反射法



図4 延伸したNafion[®]膜(ひずみ1.2)の立体X小角 線散乱と断面視野

オンなど)を供給する(図5)。中性子線をシ リコン基板の背面の斜入射方向から照射 し、膜と基板のフレネル界面での反射を前 方の検出器で観測する。フレネル界面と反 対の電解質膜の表面は、ポンプにつながれ た液溜めと接している。遠隔でポンプを動 作させることで、液溜めに軽水や重水を供 給した。図6は、重水で膨潤したバルク膜 の水が軽水に置換され、この過程の時分割 反射率を観測した結果である。水の拡散に 伴い反射率の臨界波数が低波数側にシフト した。約100分後に時間変化が停止した。 逆方向(重水膨潤に軽水)の変化も同様に確 認できた。

全反射臨界角 θ_c (または臨界波数 q_c)は、 $\theta_c = \lambda (b_{av} / \pi)^{1/2}$ で与えられる。 b_{av} はフレ ネル界面における膜表面の組成で平均され た干渉性散乱長密度である。膜の背面から 水素または重水素(プロトンまたはディ ウーテロン)が拡散しフレネル界面に到達 し、 b_{av} を介して θ_c が変化する。臨界反射の 波数と界面の平均散乱長密度の関係よりフ レネル界面における水濃度を評価できる。 解析の結果を図7に示した。2段階の水の拡 散過程が確認できる。この時間変化をモデ ル化すれば、バルク膜を横断する水の拡散 係数を決定できる。

4. おわりに

本稿で報告した一番目の事例(立体小角 散乱)のきっかけは、「動的非対称性のある 高分子ブレンド」の流動誘起相分離(脱混 合)の観察からである。フィルムの法線方 向から小角散乱(フィルム小角散乱)を観察 すると、異方的なバタフライパターンが観 察できる。一方、ソフトマターの理論家か らはフィルム内部の脱混合状態の3次元構 造が提案されていた³⁾。流動誘起相分離は、 流動が停止するとその瞬間から均一な混合 状態へ戻り出す。そこで変形したフィルム を、すぐさま冷凍機に閉じ込めて、入射中 察するというとても苦労な実験をした。結 果として得られたのが図8である。文献³⁾と 良好に一致するのが確認できてとても感激 したものである。二番目の事例(バルク膜 に対する時分割臨界反射)の着想は、小角 散乱と反射率計のビームライン間の交流に ある。時に反射率計は手法のための綺麗な 多層膜(特殊試料)を求める。一方で、産業 界からのユーザーは、手元にある製品の 「ありのまま」を見たいのであろう。これら の事例が、「バルク膜と反射率計の連携」 や、「フィルム小角散乱と反射率(斜入射散 乱)の相互関係」を考える一助となること期 待する。

茨城大学量子線科学専攻は茨城県東海村 にて「小角散乱プロジェクト」を推進して いる。成果はソフトマター研究会(中性子 産業利用推進協議会)や、茨城県中性子利 用促進研究会小角散乱分科会などで発信し ている。本研究の一部は、独立行政法人新 エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)の「固体高分子形燃料電池利用高 度化技術開発事業/普及拡大化基盤技術開 発/触媒・電解質・MEA内部現象の高度 に連成した解析、セル評価」の支援により 行われた。



図6 軽水重水置換の過程で観察された時分割中性子臨界反射



図8 動的非対称高分子ブレンド(ポリスチレン/ポリビニルメチルエーテル)の 流動誘起相分離の3次元観察の結果¹⁾。本稿での試みのきっかけとなった

参考文献

- S. Koizumi and J. Suzuki, "Three-Dimensional Small-Angle Neutron Scattering of Shear-Induced Phase Separation in a Dynamically Asymmetric Polymer Mixture." J.Appl. Cryst. 39 (6), 878-888 (2006).
- S. Koizumi et al., "Time-resolved Total Reflection Detects Mass Transfer along Thickness Direction of Bulk Film.", Physica B (Proceedings for ICNS2018) in press.
- 3) A. Onuki, J. Phys. II (France), 2, 45-61 (1992) ; A. Onuki, J. Phys. Condens. Matter. 9, 6119-6157 (1997).



図7 時分割臨界反射の結果と軽水/重水濃度 φ (t) の時間変化