

## 原子状水素アニールによる高分子電解膜の表面改質

## Surface Modification of Polymer Electrolyte Membranes by Atomic Hydrogen

## Annealing

兵庫県立大工<sup>1</sup> 〇部家 彰<sup>1</sup>, 北山 育暉<sup>1</sup>, 住友 弘二<sup>1</sup>Univ. of Hyogo<sup>1</sup> 〇Akira Heya<sup>1</sup>, Itsuki Kitayama<sup>1</sup>, Koji Sumitomo<sup>1</sup>

E-mail: heyaa@eng.u-hyogo.ac.jp

【背景】固体高分子型燃料電池 (PEFC) 中の高分子電解膜は燃料電池の性能を決める重要な材料である。高分子電解膜としてよく用いられる Nafion は、テフロン骨格にスルホン酸基を末端につけた側鎖を持つパーフルオロスルホン酸高分子である。これまで我々は H<sub>2</sub> ガスを加熱金属触媒で分解することで生成した原子状水素による表面改質 (原子状水素アニール、AHA) を PTFE などのフッ素樹脂に行い、F 原子が優先的に除去されることが明らかにしている [1]。本研究では AHA による Nafion の表面改質について検討した。

【実験方法】Nafion 基板 (N117, 厚み 180 μm) を 20×20 mm<sup>2</sup> にカットし SUS 製のサンプルホルダに固定し、AHA 装置にセットした。原子状水素を生成するための金属触媒として 55×55 mm<sup>2</sup> サイズの W メッシュ (線径 0.03 mmφ、50 hole/inch) を用いた [1]。AHA 処理条件は、W メッシュ電圧 12 V、電流 30 A、H<sub>2</sub> 流量 150 sccm、ガス圧 30 Pa、W メッシュと試料の距離 70 mm、処理時間 t<sub>AHA</sub>=0, 300, 600, 1800 s とした。AHA 処理中の Nafion の表面温度を K 型熱電対で測定した。AHA による Nafion の表面変化は X 線光電子分光法 (XPS) (Al モノクロ、1486.6 eV、ビーム径 100 μm) とラマン分光法 (532 nm、ビーム径 1 μm) で評価した。

【結果と考察】C 1s, O 1s, F 1s, S 2p XPS ピーク面積から見積もった各原子濃度の AHA 処理時間依存性を Fig. 1 に示す。ここでは未処理 Nafion の原子濃度で規格化し、K 型熱電対で測定した試料表面温度を記載した。AHA 処理により O, S 原子濃度は減少し、C 原子濃度は若干増加した。また、F 原子濃度は変化しなかった。AHA 処理 0, 1800 s の Nafion 膜の C 1s, O 1s XPS スペクトルを Fig. 2 に示す。C 1s スペクトルでは AHA により側鎖の -CF- ピークが減少した。また、O 1s スペクトルからは AHA により -SO<sub>3</sub>- ピークが優先的に減少することが示された。このことから原子状水素は側鎖と優先的に反応し、側鎖の分解が起こる過程で表面改質が進行すると考えられる。また、ラマンスペクトルにおいて AHA による変化は見られず、AHA による改質層は 1 μm 以下であると考えられる。

【結論】AHA により Nafion 表面のパーフルオロ側鎖を減少させることができ、Nafion 膜全体 (例えば H<sup>+</sup> 移動) に影響を与えることなく、Nafion の表面改質が可能であることが示された。

[1] A. Heya et al., J. Photopolym. Sci. Tec., **36**, 253 (2023).

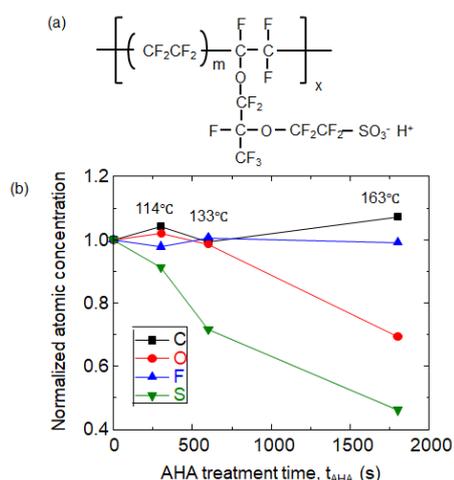


Fig. 1. (a) Molecular structure of Nafion. (b) AHA treatment time dependence of atomic concentration normalized by untreated Nafion.

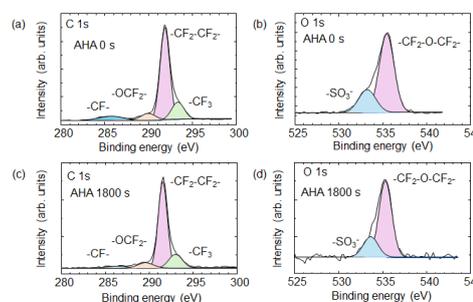


Fig. 2. C 1s and O 1s XPS spectra before and after AHA. (a) C 1s, AHA 0 s, (b) O 1s, AHA 0 s, (c) C 1s, AHA 1800 s, (d) O 1s, AHA 1800 s.