



国立研究開発法人

量子科学技術研究開発機構

高崎量子応用研究所

第65号

高崎研だより

役立つ科学

燃料電池用電解質膜のマルチスケール解析

My favorite

スノーボード

日本/世界見聞録

海と砂漠と温室の街 アルメリア

研究装置紹介

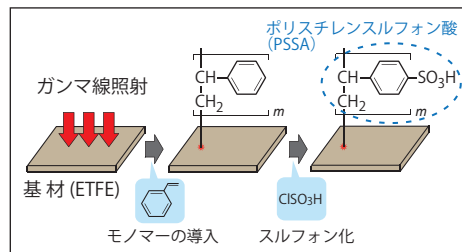
ダイナミック微小硬度計



Q1. なぜ電解質膜をマルチスケールで解析する必要があるのですか？

現在、世界で研究開発が進められている燃料電池は、安全性及び走行距離等の点で優れる固体高分子形で、電解質に高分子膜を使用しています。燃料電池は、水素と酸素を反応させて電気を取り出すので、プロトン (H⁺) を輸送する能力 (導電率) が高い膜を用いればより多くの電気が得られます。

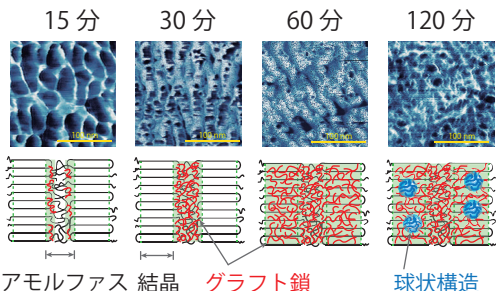
この導電率は電解質膜中の酸基密度と強い相関関係があります。そこで、我々の研究では酸基となるスルホン酸基 (SO₃H) をモノマー (スチレン) を介して基材のエチレンテトラフルオロエチレン (ETFE) にグラフト重合した高分子電解質膜の開発を行っています。膜の性能を左右する酸基で H⁺ の移動を容易にするには、膜の中に存在する数 nm の水路 (水クラスター) のサイズなどが重要であると言われています。水クラスター構造だけでなく、より大きなサイズも合わせ、マルチスケールで高分子の構造にも着目する必要があります。



グラフト重合による高分子電解質膜の製造

Q2. どのようにして高分子の構造を調べるのでしょうか？

原子間力顕微鏡を用いて、合成したグラフト重合高分子膜を調べました。鋭利な探針を試料表面と相互作用させることで、表面の構造だけでなくその物理的特性も同時に測定することができます。

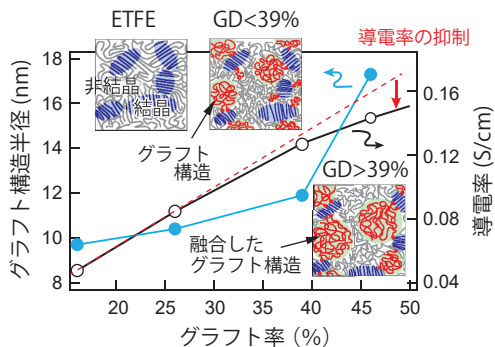


顕微鏡像から想定されるグラフト鎖の成長

結果を左図に示します。顕微鏡像では結晶部分が暗く、グラフト部分が明るく観察されます。グラフト重合時間が増加するにしたがい明色部の範囲が広がり、120 分後には球状の暗色部が見られます。基材となる ETFE は結晶と非結晶 (アモルファス) が混在することから、グラフト鎖は結晶-アモルファス界面から成長し、その後は結晶部へと広がり、最後は結晶上に球状構造となって存在していることが分かりました。

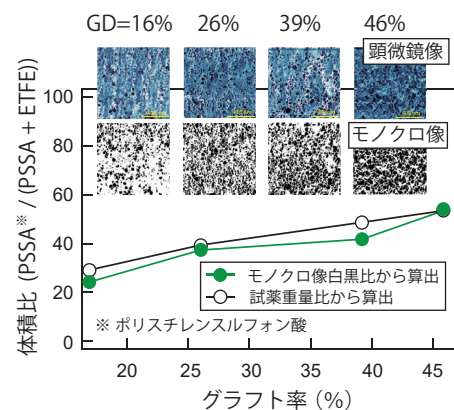
Q3. 高分子電解質膜のマルチスケール解析は、その性能評価にどのように反映されますか？

上記の顕微鏡像は高分子の表面を観察したのですが、これをグラフト率 (基材とグラフト鎖の割合 : GD) の異なる高分子膜の断面方向から撮像し、解析ソフトでモノクロ処理した結果を右図に示します。このモノクロ像の白黒比 (基材は白色、グラフト鎖は黒色) から算出した ETFE と PSSA の体積比は、使用した材料の重量から算出した体積比とほぼ一致しました。これは、原子間力顕微鏡による基材やモノマーなどの構造解析法に誤りがないことを示しています。



グラフト構造融合による導電率抑制

また、原子間力顕微鏡像からグラフト鎖由来の構造部分のサイズと間隔を計測したところ、グラフト率が高くなるにしたがい、いくつかの構造が融合して大きくなるものの、それぞれの構造間の間隔が逆に広がることが分かりました (左図)。このグラフト構造の融合による構造の間隔の広がり (スルホン酸基の距離間増加) がプロトンの移動を妨げ、その結果導電率が抑制されると考えられます。



顕微鏡像によるグラフト率算出

国連は「地球沸騰化の時代が到来した」と警鐘をならした。今年の冬は雪が降るのだろうか。

出身が群馬県だからだろうか。社会人になり茨城県の大洗に居住していた頃、サーフィンではなく、スノーボードを始めた。当時のスノーボードは人気があり、若かった筆者は、インストラクターはモテるのでは？という下心から資格取得にチャレンジした。しかし、その下心は霧散し、競技としてのスノーボードに熱中、大会に出るようになった。その後、インストラクター資格を取得し、大会では関東予選を抜け、全国大会で北海道や東北などを訪れた。成績は中の上くらいのときもあったかな・・・遠い記憶である。



大会参戦中の若かりし筆者

現在 1 シーズンの滑走日数はピーク時の 1/4 程度であるが、予選会には出場している。しかし、練習量が減り、道具と技術の進化についていけず、体力は衰え、中高生に勝てない。また、体力以上に懐具合は衰え、せっかく獲得した全国大会出場をキャンセルしている。そろそろやめ時なのだろうか。

昨シーズンから小学校 2 年生の息子と 2 人でスノーボードに行くようになった。スノーボードが楽しいという息子を鍛え、自分の代わりに大会に送り込むか？ それにはまだ時間がかかる。そして、まだまだ息子に負けたくない。



子供たちが父親を超える日も近い!!

地球沸騰化、体力の衰え、懐事情など厳しい状況ではあるが、いつか息子と一緒に大会にでる、息子に大会で負けるまで続けよう！と心に誓った 8 月猛暑日である。それから、今年は 5 歳の娘にも板をはかせよう、抱っこですべるのはきついから。

父ちゃん現役 (ペンネーム)

日本/世界見聞録

海と砂漠と温室の街 アルメリア

2023 年 6 月、スペインのアルメリアで開催された HorchiModel2023 に参加しました。植物生長や機能の予測モデル、生産管理モデルなど、植物と園芸に係る広範なモデル研究者が集まる会議です。

“園芸の国”と聞くと多くの方がオランダを思い浮かべるかもしれませんが、実はスペインもオランダに次ぐ野菜輸出国です。その大部分がアルメリアの温室で育てられており、小高い丘の上から一帯を見渡したとき、一面に広がる白い屋根（遮熱のため白く塗っている）は圧巻の光景でした。



一面に広がる温室

ヨーロッパの中でも特に日照時間の長いアルメリア。日差しは強烈でしたが、木陰に入ると地中海から吹く涼しい海風が心地よく感じられました。海岸線からは、透明度の高い海を通して、アフリカ大陸のかすかな輪郭も望めました。一方で、市街地から少し足を伸ばすと、ヨーロッパで唯一の砂漠が広がります。某考古学者の古代秘宝をめぐる冒険談など多くの映画が撮られたロケ地もあり、砂漠地帯の手前は広大なオリーブ畑になっていました。



国際会議のガラディナーで披露されたフラメンコ

スペインの一日の流れは独特で、昼食後およそ午後 2 時から 5 時までの間、多くの店が閉まり人々が家に帰って休息する「シエスタ」の時間となります。その後、夕方になると賑やかさを取り戻しますが、夕食の時間は遅く（会議のガラディナーは 23 時スタートでした）、それまではタパスをシェアしながら楽しむのが習慣です。この独自の習慣は社交やリラックスした時間を大切にする文化を反映しており、家族や友人と共に長い時間を掛けて食事を楽しむことで、絆を深めるそうです。

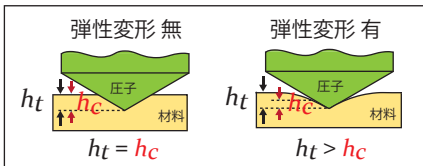
【原理と特徴】

一般的に、材料の硬さはダイヤモンド圧子と呼ばれる先端が四角すいの針を材料に刺し、刺した跡（四角形の圧痕）の対角線の長さを測ることによって評価します。しかし、プラスチックやゴム等の柔らかい材料の場合、弾性回復によって圧痕が小さくなるため、硬さを正確に評価することができません。そこで、圧子を押し込む試験力（荷重）と押し込み深さの関係をリアルタイムに計測するダイナミック微小硬度計（インデンテーションテスター）を使って硬さを評価します。

実際の測定では、時間とともに荷重を変化させ、荷重変位曲線（荷重と圧子の変位の関係グラフ）を得ます（右図）。この曲線の除荷過程の傾き S 、荷重 W 、押し込み深さ h_t には、以下の関係が成り立ちます。

$$h_c = h_t - \varepsilon \frac{W}{S}$$

ここで、 ε は圧子形状に関する定数で我々の装置では 0.75 となります。



また、 h_c は接触深さと呼ばれ、圧子の荷重により材料の表面が凹んだ場合、実際に荷重を支える深さを意味します（左図参照）。この h_c を用いて、材料の硬度 H を求めることができます。

$$H = \frac{W}{A}$$

押し込み深さ h_t と接触深さ h_c

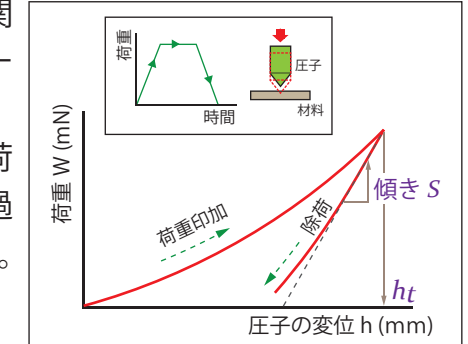
A は接触射影面積と呼ばれ、材料表面から下に押し込まれた部分の圧子をその表面レベルで切った際に現れる圧子の面積に相当し、 $A = 24.56 h_c^2$ から算出できます。

顕微鏡を備えている装置では μm オーダーの空間分解能で、水平及び深さ方向の測定が可能です。また、加熱機能により材料を加熱しながら測定を行えば、硬さの温度依存性も調べることができます。

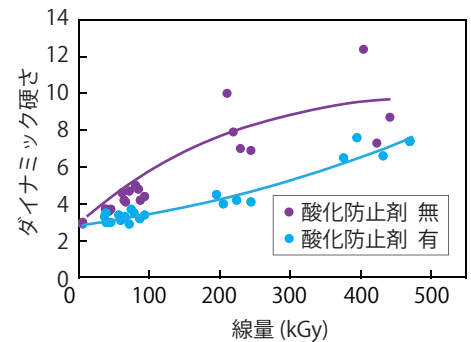
【実際の分析例】

ガンマ線照射の有無によるポリエチレン表面の硬さを調べました。酸化防止剤を含まないポリエチレンの場合、吸収線量の増加とともに硬さが増加する結果が得られました。詳細なメカニズムは不明ですが、ガンマ線照射による分子鎖切断・酸化による分子パッキングの向上（表面の緻密化）が一因ではないかと考えられます。

一方、酸化防止剤を配合したポリエチレンの場合、分子鎖切断・酸化が抑制され、同じ線量で比較した場合、配合なしに比べて硬さの増加が緩やかになることが分かりました。材料が硬くなることは、引っ張りや曲げの力に対して脆くなることを意味しています。



荷重変位曲線



ガンマ線照射の有無によるポリエチレンのダイナミック硬さ変化

Qメッセージ

高崎量子応用研究所は、日本原子力研究所の2番目の研究所として1963（昭和38）年に設置され、その後、日本原子力研究開発機構を経て、2016（平成28）年に「量子科学技術研究開発機構」（QST）に移管され、本年（2023（令和5）年）で60周年を迎えました。設置以来、長く「原研高崎」として親しまれてきましたが、量子科学技術を通して広く社会に貢献する成果を生み出し、みなさまに「QST」を知っていただけるよう一層努力を行ってまいりたいと思います。（管理部長 小柳 大作）



最近、物価の高騰に本当に悩まされています。お気に入りのサラダドレッシング+30%はまだ我慢できるのですが、とあるホテルの60%値上がりはもう利用できないレベルになってしまいました。円高で海外旅行を満喫していた時代はもう戻ってこないのでしょうか!?