

「薄膜の機能を評価する小角散乱法、エックス線と中性子の併用」

小泉 智

茨大 理工学研究科量子線科学専攻 ビームライン科学コース

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、総じて「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。本発表では急速に普及が進む高分子電解質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。膜内構造を最適化において、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。

「**立体小角散乱**」 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、各角度毎に小角散乱（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。反射率や斜入射散乱も側面方向（エッジビュー）の観察で立体昇格散乱の一部と言える。

「**時分割臨界反射測定**」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の中性子臨界反射で時分割観察し、膜厚方向の水拡散を捉えた。

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 50 μ m厚み）をシリコン基板に密着させ表面より物質（水、イオンなど）を供給する。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。重水で膨潤したバルク膜の水が軽水に置換され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。全反射臨界角を 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（プロトンまたはデューテロン）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。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。[S. Koizumi, S Ueda and Y. Noda Physica B 2017]