

放射光を利用した燃料電池用高分子電解質材料の構造解析

西原正通

九州大学 水素エネルギー国際研究センター 〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡744

ヤシル アラファト フタペア

九州大学 次世代燃料電池産学連携研究センター 〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡744

ズルフィ アルラシド ガウタマ

九州大学 工学府水素エネルギーシステム専攻 〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡744

楊 逸

九州大学 統合新領域オートモーティブサイエンス専攻 〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡744

要旨

水素と酸素から化学反応により電気を取り出す燃料電池は、大規模発電や自動車分野での脱炭素化に向けたキーテクノロジーとして期待されている。その中でも固体高分子形燃料電池（PEFC）に用いられる高分子電解質材料は、高いイオン伝導性などその機能発現に関して高分子構造が大いに影響を及ぼす。本稿では、九州大学ビームライン（九大 BL, BL06/SAGA-LS）で実施した SAXS 測定から得られた高分子電解質の構造情報が、高分子電解質に必要な機能とどのような相関を示すのか、それらについて検討した例を紹介する。

1. 燃料電池中の高分子電解質材料

水素エネルギーは発電・産業・運輸など幅広い分野で脱炭素化のキーテクノロジーとして取り上げられており、今後成長が期待される産業領域である。その中でも、水素で発電する燃料電池は、長距離、高出力を必要とするバス、トラックなどの商用車への応用が大いに期待されている。これらのデバイスに用いられる燃料電池システムの模式図を Fig. 1 に示した。移動体に用いられる燃料電池は、イオン伝導を担う電解質膜に高分子電解質を用いる固体高分子形燃料電池（PEFC）が主である。燃料として水素ガスと空気を用い、水素極側で発生する水素イオン H^+ が電解質膜内を移動、発生した電子 e^- が外部回路を移動し、空気極側に至り酸素と反応し発電する。発電中に発生するの

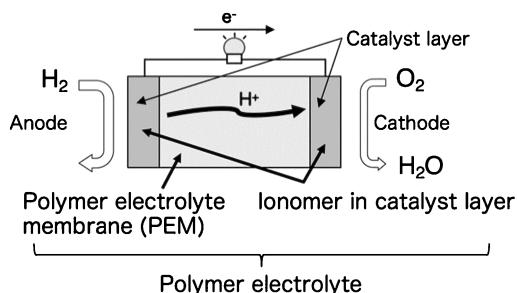


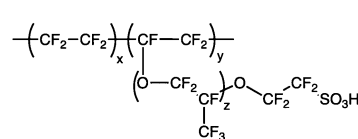
Fig. 1 Schematic image of polymer electrolyte fuel cell (PEFC) and position of polymer electrolyte materials.

は、電気と水のみで、二酸化炭素を発生しない。現在、PEFC の高分子電解質材料は、Nafion (Fig. 2) に代表されるようなフッ素系高分子材料が用いられる。

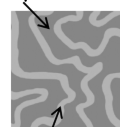
2050年時点での日本全体の水素利用が2000万トン/年と予想されているなか、商用車向け水素は約600万トン分に相当する¹⁾。また、世界市場は2050年時点で最大1500万台（約300兆円）がその対象となっており、非常に大きな経済的影響を持つ¹⁾。

ただ、商用車両の実用化に向けては多くの課題解決が必要である。商用車への応用の課題は、現状の乗用車用燃料電池の約10倍の耐久時間、効率向上による燃費改善、出力密度向上による小型化が挙げられる²⁾。本トピックスで紹介する高分子電解質材料においても、現在と同じ設計指針でこれらの課題を解決することは非常に難しい。このような背景から、次世代燃料電池システムには、これまでの技術の延長にない全く新しい革新的な概念が必要とされて

Nafion



hydrophobic domain



Proton channel

Fig. 2 Chemical structure of Nafion and its phase separation structure.

いる。

このような状況の中、筆者らは高分子電解質材料の設計指針を見直し、従来と全く異なる方法で、高耐久、高出力化を目指してきた。特に筆者のグループでは、従来の材料設計では注目される機会が少なかった電解質材料の気体透過性にフォーカスし、既存の設計指針とは異なる方法で、電解質膜の耐久性、イオノマーの発電性能向上を目指して開発を進めている^{3,4)}。

これらの材料開発において、電解質材料内の構造、特にイオン伝導パスの構造解析は、燃料電池の発電性能に大きく関わることから大変重要となる。この電解質材料内のイオン伝導パスの構造解析を、XRD と SAXS を組み合わせて実施した。XRD は、SmartLab 9 kW (Cu K α , リガク) を用いて実施し、SAXS を用いた構造解析は、九州大学シンクロトロン光利用研究センターと共同で、九州大学ビームライン (BL06/SAGA-LS) を利用して以下の条件で実施した。

SAXS の測定条件は、電解質膜、イオノマーともに同じ条件により測定を行った。入射 X 線の条件は、8.98 keV ($\lambda=1.38$ Å), カメラ長1087 mm, X 線 2 次元検出器として PILATUS3 300 K (DECTRIS Ltd., $172\text{ }\mu\text{m}\times 172\text{ }\mu\text{m}$ pixel size) で測定を行った。用いる電解質材料は高分子材料であり、試料からの散乱ピークと一般に窓材料として用いるカプトンでは得られる散乱ピークが重なってしまう。そこで窓材料として、窒化ケイ素薄膜 (膜厚 $1\text{ }\mu\text{m}$) を用いた。

高分子電解質材料の構造で重要となるのは、イオン伝導を担う親水性ドメインの構造である。そこで親水性ドメインの構造を明確に確認するため、乾燥した膜材料に加え、水中で水を含浸させた膜、もしくはデシケータ内に水を張り、加湿環境下に 1 時間静置し水を含浸させた膜を測定に用いた。乾燥試料、含水試料の散乱を比較し、親水性ドメインの同定を行った。以下に電解質膜、イオノマーそれぞれの材料における構造評価とその性能との関係性について解説する。

2. ガスバリア性電解質膜

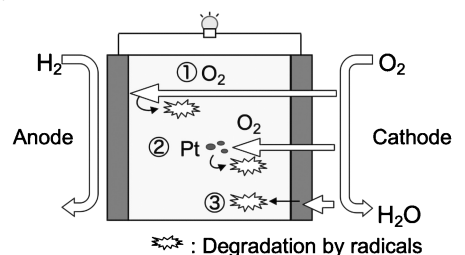
前述のように商用車両への燃料電池の応用を目指す場合、電解質膜は乗用車での要求よりもはるかに高い化学的耐久性が求められる。PEFC の運転環境では、 80°C 前後の高温、発生する水による加湿環境という条件に加え、イオン伝導を担うスルホン酸による強酸性環境、運転中に発生するラジカルへの対応と言った過酷な環境となるため、一般的に Nafion (Fig. 2) のようなフッ素系高分子が PEFC デバイス中に用いられる。実際の燃料電池中で化学的耐久性を持つ Nafion のような電解質膜が劣化する原因として、ラジカルによる膜への攻撃が知られている。このため、これまで電解質膜研究は、ラジカルの攻撃に耐える電

解質の開発が主流であり、炭化水素系高分子においても高い化学的耐久性を示す電解質膜が開発^{5,6)}されている。しかしながら、限られた構造に絞られるため、さらに新しい設計概念が必要となっているのが現状である。

そこで筆者らは、設計指針を再構築するため、ラジカルの発生機序に注目した (Fig. 3(a))。ラジカル発生機序はいくつか提案されているが、その一つとして、空気極から酸素が電解質膜を透過し、燃料極側で過酸化水素を生成、ラジカル化する機序が知られている (Fig. 3(a)①)^{7,8)}。筆者らはこの機序に着目し、電解質膜を透過する酸素を抑制すれば、ラジカルも発生せず、膜の寿命が延びると考えた (Fig. 3(b))。そこで、酸素バリア性が高いことで知られるポリビニルアルコール (PVA) をベースにしたガスバリア性電解質材料を作製した (Fig. 3(c))。このガスバリア性電解質材料は、PVA にイオン伝導性を持つポリビニルスルホン酸 (PVS) を PVA:PVS=100:1 (mol) で混合し作製した。このガスバリア層を二枚の Nafion211 (膜厚 $25\text{ }\mu\text{m}$) の間にはさみこみ、サンドウィッチ構造を作り、総膜厚 $50\text{ }\mu\text{m}$ のガスバリア性電解質膜を開発、構造解析、化学的耐久性の評価を行った³⁾。

ガスバリア性電解質膜と同じ膜厚を持つ Nafion212 (膜

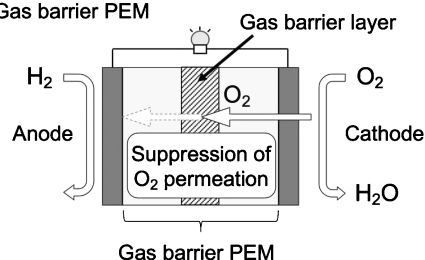
(a) Proposed PEM decomposition mechanisms



Radical formation

- ① at anode of the penetrated O₂ through PEM
- ② at Pt band of the penetrated O₂ through PEM
- ③ by 2 electron O₂ reduction reaction at cathode

(b) Gas barrier PEM



(c) Gas barrier layer

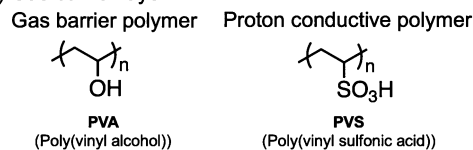


Fig. 3 (a) PEM decomposition mechanisms by radical attacks, (b) gas barrier PEM to suppress O₂ penetration and (c) polymers for gas barrier layer.

厚 $50\text{ }\mu\text{m}$)の SAXS 測定結果には、乾燥、湿潤状態双方で 2 つの散乱ピークが現れる (Fig. 4(a))。低い q 値 ($\sim 0.6\text{ nm}^{-1}$) を持つピークは、乾燥試料、湿潤試料ともに変化は見られない。Nafion の構造解析に関する研究から、このピークは、Nafion 主鎖の疎水性の PTFE 骨格からなる結晶性のドメイン間距離とされており、その距離は $11\text{--}12.6\text{ nm}$ とされる⁹⁻¹¹⁾。高い q 値においては、乾燥試料が $\sim 2.06\text{ nm}^{-1}$ であるのに対して、湿潤試料では $\sim 1.86\text{ nm}^{-1}$ と低 q 側にシフトしている。このシフトは、Nafion の親水ドメインの膨潤を意味している。膨潤した状態の親水ドメインは $3.0\text{--}3.4\text{ nm}$ であり、この結果は他の研究報告とも一致している¹²⁻¹⁴⁾。

同様に、ガスバリア性の中間層として用いている PVA/PVS ブレンド膜の構造についても、乾燥、湿潤状態の SAXS 測定を行うことで評価を行った。電解質膜の重要な役割であるイオン伝導は、材料が異なるとその役割を担うイオン伝導パスのドメインサイズが変わる。ドメインサイズに違いがある場合、効率的なイオン伝導が起こらず、性能を低下させることが知られている。そのため、Nafion に挟まれた PVA/PVS 中間層のイオン伝導パスの構造解

明は大変重要となる。

理想的には、Nafion に中間層を挟み込んだ実際のサンドウィッチ膜での測定を行うべきであるが、PVA/PVS 中間層の量が少なく Nafion の散乱により PVA/PVS 層の構造評価ができないことから、PVA/PVS 単独の膜を成膜し、SAXS 測定に用いた。本研究では、燃料電池評価に用いたサンドウィッチ膜中の PVA/PVS 中間層も SAXS 測定に用いた PVA/PVS 単独膜ともに PVA の結晶化工程を挟んでおらず、基本的にアモルファスを取る事が予想されていた。実際の結果を見ると、既報¹⁵から¹⁷にある様な PVA の結晶由来の散乱は確認されなかった (Fig. 4(b))¹⁵⁻¹⁷⁾。また PVS を多く含む試料においても明確な散乱が見られないことから、PVS をブレンドした事による構造変化よりも成膜行程による影響が大きいと考えられる。乾燥条件、湿潤条件ともに変化が見られないことから、PVA/PVS ブレンド膜中の明確な相分離構造は確認できていないと結論づけた。

XRD からは、PVA/PVS 層での主鎖間距離が Nafion より短いことを明らかにしている (Fig. 4(c))。PVA/PVS 層の短い主鎖間距離は、PVA が持つヒドロキシル基間の高い水素結合性によるもので、この水素結合により PVA が高いガスバリア性を示す事ができる。一方スルホン酸を持つ PVS を多く加えると主鎖間距離が伸びる事が分かっており、既報とも一致する¹⁸⁾。主鎖間距離の増大により、ガス透過性が向上するため、PVS を多く混合した中間層は低いガスバリア性を示す。これは気体透過性試験結果とも一致しており、イオン伝導性とガスバリア性のバランスを取ることが、本材料系では大変重要となることが明らかとなった。また、高いガスバリア性を発現させるためにも、PVA の高い結晶化も今後必要となる。

燃料電池材料としての性能を見ると、今回開発したガスバリア性電解質膜は、標準物質である Nafion よりも高い化学的耐久性を示すことを実験的に明らかにしている。電解質膜の化学的耐久性評価として、燃料電池を開回路 (OCV) で保持する試験により実施し、同じ膜厚 ($50\text{ }\mu\text{m}$) の Nafion212 を比較に用いたところ、PVA/PVS 層を含むガスバリア性電解質膜は、Nafion212 と比較し、約 1.7 倍長寿命化する事が確認された。この結果は、ガスバリア性により膜の化学劣化を抑制できることを実験的に明らかにしただけでなく、簡単な構造のビニル系高分子で Nafion 以上の化学的耐久性を示した世界初の研究例となった³⁾。この結果は、電解質膜は高耐久性高分子という既存の電解質膜設計の固定概念を壊し、電解質材料化学に新しい可能性を示す事ができた成果である。

3. ガス透過性イオノマー

触媒層にも、電解質としてイオノマーが用いられている。このイオノマーも商用車両への応用を考慮した場合、

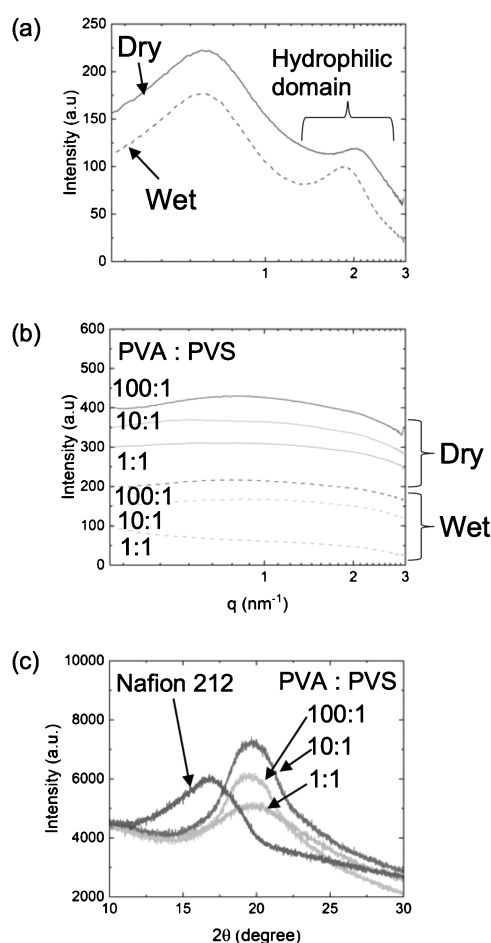


Fig. 4 SAXS of (a) Nafion 212, (b) PVA/PVS and (c) XRD results.

重量物を搭載して登坂するなど、乗用車よりも高い発電性能が必要とされる。発電量が高くなる高電流密度域では、多くの酸素が消費されるため、触媒への酸素供給がスムーズに行われなければならない。触媒層内の構造を見てみると、イオノマーが触媒の表面をコーティングした構造となっている (Fig. 5)。このコーティングの厚さが数 nm であったとしても、出力を出すために高い電流密度で発電を行う必要がある運転条件では、消費される酸素が多くなるためコーティングされたイオノマーの酸素バリア性が障害となり、その発電性能に影響を及ぼす。

そこで筆者らは、前述の電解質膜とは逆に、イオノマーのガス透過性を高め、触媒への酸素供給を向上させることで、発電性能の向上を目指した。この発想は、フッ素系電解質で実証されており、高い発電性能を示すことが知られている¹⁹⁾。しかしながら、フッ素系材料は合成が難しく、容易に合成可能な炭化水素系高分子での応用が可能となると、その性能向上、物性調整が容易となる。そこで筆者らは、高ガス透過性高分子として知られる炭化水素系高分子であるポリアセチレン PTMSDPA²⁰⁾を合成し、Nafion と混合したブレンドイオノマーを作製、その構造解析および発電性能の評価を行った (Fig. 5)⁴⁾。

ガス透過性イオノマーは、ガス透過性高分子である PTMSDPA を Nafion イオノマーにブレンドして作製した。この点は、ガスバリア層を Nafion 膜で挟むだけで、Nafion とはブレンドさせていない前章で説明したガスバリア性高分子電解質膜と異なる。ガス透過性イオノマーは Nafion と PTMSDPA とブレンドしているため、プロトン伝導性に関わる Nafion の親水性ドメインなど、電解質としての機能に関わる構造が変化している可能性があった。そこで、ガス透過性ブレンドイオノマーの構造を明らかにするため、XRD と SAXS による構造解析を行った。

イオノマーは本来触媒層の中で用いられるため、直接触媒層を用いた評価を実施するのが理想である。しかしながら、白金触媒、カーボン触媒担体の影響が大きく、少量含まれるイオノマーの構造評価は難しい。そこで、触媒層に替わり、ガス透過性ブレンドイオノマーの単独膜を成膜し、構造解析に用いた。ブレンドイオノマーは、触媒層を作製するときと同じ工程であるスプレー塗布により成膜を

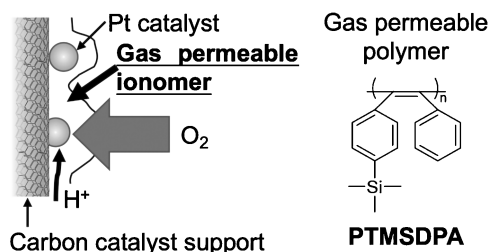


Fig. 5 Schematic image of a catalyst layer with a high gas permeable ionomer and the chemical structure of the gas permeable polymer used.

行った。Nafion と PTMSDPA のブレンド膜は、PTMSDPA が 5 wt% までであれば、目視での相分離構造は見られず均一な膜が得られている。本研究では、5 wt% まで PTMSDPA をブレンドした複数の膜を用いて、乾燥状態、湿潤状態での SAXS 測定を行った (Fig. 6)。

スプレー塗布により作製した Nafion 膜においても、前項電解質膜で説明したように湿潤状態で親水性ドメインに由来するピークが低 q 側にシフトする^{12,21)}。ただ、Nafion 分散液からキャストして成膜される市販の Nafion212 膜とスプレー塗布で成膜した膜を比較すると、その親水ドメインサイズが異なる。市販膜である Nafion212 の場合、前項で述べたように、親水性ドメインが乾燥状態 2.06 nm^{-1} から、湿潤状態 1.86 nm^{-1} と低 q 側にシフトする。これに対して、スプレー塗布で成膜した Nafion 膜では、乾燥状態で 1.85 nm^{-1} 、湿潤状態で 1.2 nm^{-1} とそのドメインサイズが異なる。この違いは、成膜方法により得られる親水ドメインのサイズが異なるためと考えられる。

ブレンドイオノマーも Nafion 単独のスプレー膜と同様に、湿潤状態での親水性ドメインに相当する散乱が低 q 側にシフトすることが観察された ($1.23\text{--}1.44 \text{ nm}^{-1}$)。この親水性ドメインは、Nafion 単独膜で最も大きくなり、PTMSDPA のブレンド量が増加すると小さくなった (Fig. 6)。これは、分子構造中にスルホン酸基のような明確な親水部を持たない PTMSDPA が増加したことで、PTMSD-

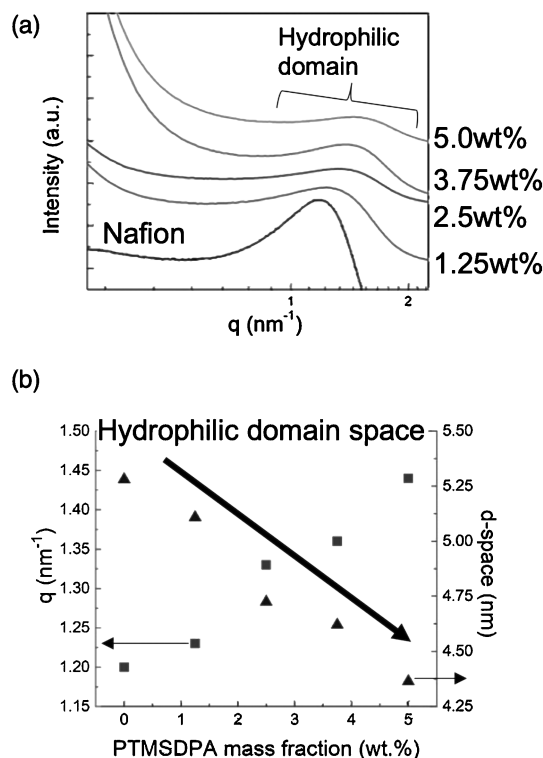


Fig. 6 (a) SAXS profiles of Nafion and blend ionomers in the hydrated condition and (b) the q -value (square) and calculated average hydrophilic domain spacing (triangle) of blend ionomers with various PTMSDPA mass fractions.

PA が Nafion 疎水部にブレンドされ、その影響で親水部の構造が疎水部から圧迫されたため、湿潤環境下でも親水性ドメインのサイズの上昇が見られなかったと考えられる。

これらガス透過性ブレンドイオノマーからなるスプレー塗布膜の XRD による構造評価も行った。XRD の回折ピークは、PTMSDPA が増加するにつれ、Nafion が持つ回折ピーク 16.84° から低角側 ($16.81\text{--}16.66^\circ$) にシフトする。Nafion の回折ピークは、Nafion 主鎖間の分子間距離に相当するもので、PTMSDPA をブレンドしたことで、Nafion の主鎖間距離が増大したことを表している。SAXS と XRD の結果から想定されるブレンドイオノマーの構造を Fig. 7 に示した。ブレンドした PTMSDPA はその疎水性から、ブレンドイオノマーの主成分 (95 wt% 以上) である Nafion の主鎖骨格からなる疎水部に混ざり合う。このため、Nafion 側鎖のスルホン酸基からなる親水ドメイン d が、PTMSDPA のブレンドにより押しつぶされ、湿潤状態においても親水ドメインが膨潤しない状態 d' となった。また、PTMSDPA が、疎水部にブレンドされたことで、Nafion 主鎖間の平均分子間距離 a が増大した構造 a' を取ることも予想された。

この親水性ドメインが PTMSDPA のブレンドにより圧縮された構造は、高分子電解質の物性として重要なイオン伝導性にも影響を及ぼしている。異なる温度でイオン伝導性を測定し、結果を用いてアレニウスプロットからイオン伝導に関わる活性化エネルギーを算出できる。相対湿度 95% RH での Nafion のイオン伝導に関わる活性化エネルギーは、 11.1 kJ/mol であるのに対し、PTMSDPA をブレンドしていくと、5%ブレンドした膜で活性化エネルギーが約二倍の 21.5 kJ/mol まで増大する。この結果は、

1. PTMSDPA のブレンドでイオノマー中のスルホン酸数が減少したことによりイオン伝導にエネルギーが必要となったこと、

2. SAXS, XRD の結果から予想されるブレンドイオ

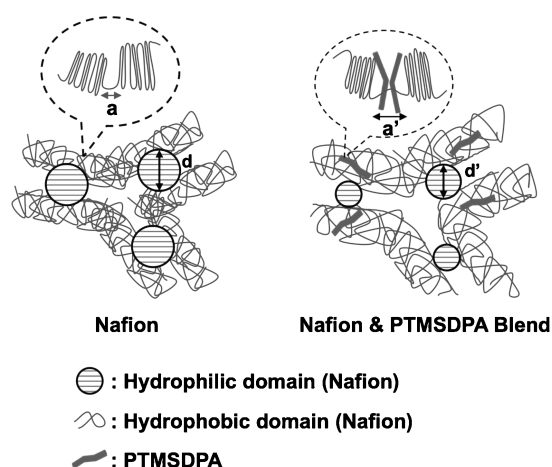


Fig. 7 Schematic structural model of Nafion and high gas permeable ionomer blend.

ノマーの構造 (親水性ドメインが PTMSDPA により抑制) を取る事で、輸送すべきイオン H_3O^+ の輸送が妨げられ、大きなイオン伝導の活性化エネルギーが必要となった、

この2点が予測される。このように、高分子電解質の燃料電池材料としての特性は、その構造から大きく影響を受けるため、詳細な構造の解析は性能向上に必要不可欠である。

このように構造を明らかにしたガス透過性ブレンドイオノマーの構造の発電性能試験も行った。PTMSDPA を 2.5 wt%ブレンドしたイオノマーを用いて発電性能試験を行ったところ、Nafion イオノマーと比較して、酸素を多く必要とする高電流密度域 (限界電流密度) の性能が 10% 向上することが確認できた。さらに PTMSDPA を 5 wt%ブレンドしたものであれば、より高い酸素透過性により限界電流密度が大きくなると期待されたが、逆に限界電流密度が低下する結果となった。これは、PTMSDPA と Nafion の疎水性の違いに起因する。高電流密度域では発電に伴い多くの水が発生する。このため、Nafion よりも疎水性が低い PTMSDPA を多く含むブレンドイオノマーは生成した水の排出がうまくいかず、水が触媒層に滞留する。この滞留した水により酸素の触媒への供給が滞るという現象が起り、限界電流密度が低下する結果を招いている。この結果から、触媒層に用いるイオノマーには高いガス透過性と同時に高い疎水性を持たせることで、酸素を多く必要とし多くの生成水が発生する高電流密度域での発電性能向上につながるという設計指針を示すことができた。

また、イオノマーの酸素透過性が高めることで、少ない白金量でも効率よく発電できる事を確認しており、低白金化にも寄与できる技術として提案できる。

4. 高耐久化, 高出力化に向けた展望

筆者らは高分子電解質材料の気体透過性に着目し、

(1) 酸素透過性を抑えることで、ラジカル発生を抑制した高耐久性電解質膜、

(2) 酸素透過性を向上させることで、酸素の触媒へのアクセスを向上させたイオノマー、

の開発を行ってきた。電解質膜については、現在ガスバリア層の最適化による化学的耐久性と発電性能をともに向上させる材料開発と、膜劣化に対する気体透過性の影響の定量的な解析を進めている。イオノマーについては、高い酸素透過性を維持しつつ、疎水性を持つ材料でブレンドイオノマーを開発し、Nafion イオノマーよりも 22% 高い限界電流密度を得ている。

本トピックで紹介したアプローチは、高分子電解質材料の気体透過性を様々な炭化水素系高分子を用いて調整している。このため、購入可能な材料や合成が容易な高分子を用いて、電解質由来の耐久性、発電性能を簡便に向上させることができる。他方、本トピックで紹介した気体透過性

に注目した高分子電解質材料は、これまで標準物質として用いられてきた Nafion や Nafion の代替材料として開発が進められてきた化学的に強固な炭化水素系の高分子電解質とも構造、設計概念が全く異なる。このため、電解質膜、イオノマーそれぞれにおいて、どのような構造を取り、機能とどのような相関を示すのかが、全く明らかとなっていない。

電解質膜においては、今回用いたガスバリア性中間層を持つガスバリア性電解質膜では、中間層と外層がそれぞれ持つイオン伝導パスの構造の違い、その構造の違いによるイオン伝導性の影響が、発電性能、特に膜の電気抵抗に大きく寄与してくる。構造を詳細に解析し、イオン伝導を最大化させる材料設計に繋げる必要があり、SAXS, XRD による構造解析は必須となる。

また、イオノマーにおいては実際には触媒層内で用いられるため、膜状態の試料ではなく、触媒層中の実際のイオノマー試料の構造解析が必須となる。とはいえ、高分子材料のイオノマーは SAXS においては、白金などの触媒、カーボンなどの触媒担体と比較し、散乱強度が小さいため、実際の構造を評価することが難しい。そこで、白金基板もしくはカーボン基板上に薄膜を成膜し、GI-SAXS による構造解析を進めることで、実際の触媒層中に近い条件で、イオノマー構造を評価する必要がある。現在は、材料開発と平行して、より詳細な構造解析を進めている。

本トピックで紹介したアイデアは、高分子化学的には非常に容易な方法でありながら、効果的に耐久性、性能を向上させることができる手法である。現時点で、仮説の実験的な実証を終えただけであり、機能的にも多くの課題が残されている。今後は、課題を解決しつつ構造解析と並行して、総合的な性能評価を進め、次世代の燃料電池システムに組み込める新しい電解質の設計指針を構築していく。

謝辞

本研究の推進にあたり種々のサポートを頂きました九州大学シンクロトン光利用研究センター杉山武晴先生、九州大学総合理工学研究院石岡寿雄先生、JASRI/Spring-8 Albert Mufundirwa 博士に感謝致します。また、本研究はトヨタ・モビリティ基金、2019年度「水素社会構築に向けた革新研究助成」の支援を受けて、実施いたしました。

参考文献

- 1) 内閣官房, 経済産業省他. 2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略 (令和3年6月18日) (2021).
- 2) NEDO. Nedo 燃料電池・水素技術開発ロードマップ (2023).
- 3) Z. A. R. Gautama, Y. A. Hutapea, B. Hwang, J. Matsuda, A. Mufundirwa, T. Sugiyama, M. Ariyoshi, S. Fujikawa, S. M. Lyth, A. Hayashi, K. Sasaki, M. Nishihara and J. Memb: *Sci.* **658**, 120734 (2022).
- 4) Y. A. Hutapea, M. Nishihara, Z. A. R. Gautama, A. Mufundirwa, S. M. Lyth, T. Sugiyama, M. Nagayama, K. Sasaki and A. Hayashi: *J. Power Sources* **556**, 232500 (2023).
- 5) J. Miyake, R. Taki, T. Mochizuki, R. Shimizu, R. Akiyama, M. Uchida and K. Miyatake: *Sci. Adv.* **3**, 1 (2017).
- 6) H. Nguyen, F. Lombeck, C. Schwarz, P. A. Heizmann, M. Adamski, H. F. Lee, B. Britton, S. Holdcroft, S. Vierrath and M. Breitwieser: *Sustain. Energy Fuels* **5**, 3687 (2021).
- 7) M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka and Z. Ogumi: *Electrochim. Acta* **51**, 5746 (2006).
- 8) M. Zatoñ, J. Rozière and D. J. Jones: *Sustain. Energy Fuels* **1**, 409 (2017).
- 9) S. Jo, K. R. Yoon, Y. Lim, T. Kwon, Y. S. Kang, H. Sohn, S. H. Choi, H. J. Son, S. H. Kwon, S. G. Lee, S. S. Jang, S. Y. Lee, H. J. Kim and J. Y. Kim: *Small Methods* **5**, 1 (2021).
- 10) A. Kusoglu, S. Savagatrup, K. T. Clark and A. Z. Weber: *Macromolecules* **45**, 7467 (2012).
- 11) B. R. Matos, E. I. Santiago, J. F. Q. Rey, C. H. Scuracchio, G. L. Mantovani, L. A. Hirano and F. C. Fonseca: *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **53**, 822 (2015).
- 12) J. P. Melchior, T. Bräuniger, A. Wohlfarth, G. Portale and K. D. Kreuer: *Macromolecules* **48**, 8534 (2015).
- 13) F. C. W. T. D. Gierke and G. E. Munn: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **19**, 1687 (1981).
- 14) B. Trusty, S. Berens, A. Yahya, J. Fang, S. Barber, A. P. Angelopoulos, J. D. Nickels and S. Vasenkov: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 10069 (2022).
- 15) E. Otsuka, M. Sugiyama and A. Suzuki: *J. Phys. Conf. Ser.* **247**, 012043 (2010).
- 16) H. S. Mansur, C. M. Sadahira, A. N. Souza and A. A. P. Mansur: *Mater. Sci. Eng. C* **28**, 539 (2008).
- 17) H. S. Mansur, R. L. Oréface and A. A. P. Mansur: *Polymer (Guildf)* **45**, 7193 (2004).
- 18) M. K. Mohanapriya, K. Deshmukh, K. Chidambaram, M. B. Ahamed, K. K. Sadasivuni, D. Ponnammam, M. A. A. AlMaadeed, R. R. Deshmukh and S. K. K. Pasha: *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **28**, 6099 (2017).
- 19) R. Jinnouchi, K. Kudo, K. Kodama, N. Kitano, T. Suzuki, S. Minami, K. Shinozaki, N. Hasegawa and A. Shinohara: *Nat. Commun.* **12**, 1 (2021).
- 20) K. Tsuchihara, T. Masuda and T. Higashimura: *Macromolecules* **25**, 5816 (1992).
- 21) A. Katzenberg, A. Chowdhury, M. Fang, A. Z. Weber, Y. Okamoto, A. Kusoglu and M. A. Modestino: *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 3742 (2020).

著者紹介

**西原正通**

九州大学 水素エネルギー国際研究センター 教授

E-mail: nishihara.masamichi.064 @ m.kyushu-u.ac.jp

専門：高分子化学，燃料電池，水電解

【略歴】

2003年3月熊本大学大学院自然科学研究科博士後期課程修了。博士（工学）。ジュネーブ大学博士研究員，神奈川科学技術アカデミー研究員，九州大学先端研特任助教，同カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所助教，同次世代燃料電池産学連携研究センター准教授，豊田中央研究所客員研究員を経て2022年10月より現職。

**ヤシル アラファト フタペア**

九州大学 次世代燃料電池産学連携研究センター 学術研究員

E-mail: arafatyasir195@gmail.com

専門：高分子化学，電気化学，燃料電池，水電解

【略歴】

2023年3月九州大学工学府水素エネルギーシステム専攻博士課程修了。2023年4月より現職。

**ズルフィ アルラシド ガウタマ**

九州大学 工学府水素エネルギーシステム専攻 博士課程1年

E-mail: alrasyidzulfy@gmail.com

専門：燃料電池，高分子化学，電気化学

【略歴】

2022年9月九州大学統合新領域オートモーティブサイエンス専攻修士課程修了。2022年10月九州大学水素エネルギー国際研究センターテクニカルスタッフを経て，水素エネルギーシステム専攻博士課程。

**楊 逸**

九州大学 統合新領域オートモーティブサイエンス専攻 修士課程2年

E-mail: baseball52143@gmail.com

専門：燃料電池，高分子化学，電気化学

【略歴】

2020年8月 National Tsing Hua University（台湾）卒業。2019年10月から2020年8月まで九州大学で卒業研究を実施。2022年4月九州大学統合新領域オートモーティブサイエンス専攻修士課程入学。

Structural analysis using synchrotron radiation of polymer electrolyte materials for fuel cell application

Masamichi NISHIHARA

International Research Center for Hydrogen Energy, Kyushu University
744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan

Yasir Arafat HUTAPEA

Next-generation Fuel Cell Research Center (NEXT-FC), Kyushu University
744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan

Zulfy Al Rasyid GAUTAMA

Department of Hydrogen Energy Systems, Kyushu University
744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan

Yang I

Department of Automotive Science, Kyushu University
744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan

Abstract Fuel cell system which can generate electricity from hydrogen through electrochemical reaction is focused as one of the key technologies to realize decarbonization of various industrial sectors such as automotives. Polymer electrolyte materials are used in polymer electrolyte fuel cell, one of the types of fuel cells, and it is well known that the structures strongly affect their performance. In this topic, correlation between the structures of the polymer electrolytes obtained from SAXS (BL06/SAGA-LS) and the properties as electrolyte materials is introduced.