

ポリフェニレン系化合物からなる新規高分子電解質膜の構造解析 Structural Analysis of Polymer Electrolyte Materials Composed of Poly(*p*-phenylene) Block Copolymers

高木秀彰^{1*}, 清水伸隆¹, 大平昭博², 大島龍也³, 陸川政弘³

¹放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

²産業技術総合研究所, 〒135-0064

東京都江東区青海 2-3-26 産総研臨海副都心センター

³上智大学理工学部, 〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町 7-1

Hideaki Takagi^{1*}, Nobutaka Shimizu¹, Akihiro Ohira², Tatsuya Oshima³ and Masahiro Rikukawa³

¹Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST Tokyo Waterfront Main Bldg., 2-3-26 Aomi, Koto-ku, Tokyo 135-0064, Japan

³Sophia University, 7-1 Kioi-cho, Chiyoda-ku, Tokyo, 102-8554, Japan

1 はじめに

高分子電解質膜は固体高分子形燃料電池の性能を左右する最も重要な部分である。電解質膜に異種高分子鎖の末端同士が結合したブロック共重合体を用いると、ブロック化によりイオンチャンネルの連結性が生じ、プロトン伝導性が向上することが確認されている。そのため、電解質膜が形成するナノメートルオーダーのイオンチャンネルを正確に評価することが重要となる。

電解質膜のプロトン伝導度を向上させるためには、プロトン解離基を高密度に導入した分子設計が必要となる。代表的な解離基であるスルホン基を導入した化合物では、膜強度が減少し現実的な材料として利用することが難しい。そこで、主鎖に剛直なフェニレン骨格を導入することで高いイオン交換容量持ちつつ膜強度の低下を抑えることが可能だと考えた。しかしながらブロック共重合体とした際に、主鎖の剛直性のために高分子鎖の緩和が遅く、高秩序な相分離構造を形成するか疑問が残る。

そこで高秩序なマイクロ相分離構造を形成しているのか確認するためのトライアル的な実験を行った。小角 X 線散乱法(SAXS)を用いて測定を行った結果、様々な空間スケールを持つ複雑な階層構造を持つことが分かった。

2 実験

今回使用した高分子化合物の化学構造を Figure 1 に示す。ポリフェニレン主鎖骨格のベンゼン環の 1 位と 4 位の位置に疎水性であるアルキル鎖が結合したブロック鎖と、主鎖ベンゼン環の 1 位と 4 位に親水性であるスルホン酸基を持つブロック鎖からなる化合物を使用した。

SAXS 測定は BL-6A にて行った[1]。カメラ長はロングレンジで 2.5m、ミドルレンジで 1m、高角散乱

測定として 0.25m で測定を行った。波長は 1.5Å、検出器は全て PILATUS3 1M を用いた。二次元で得ら

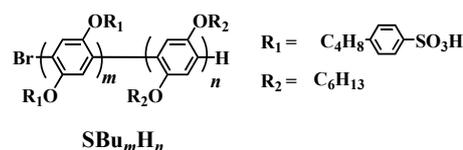


Figure 1. Chemical structure of polyphenylene diblock copolymers.

れた散乱データは円環平均を行うことで一次元化し、散乱ベクトルの大きさは、

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (1)$$

と定義した。ここで λ は波長、 θ は散乱角を意味する。

3 結果および考察

どのような空間スケールで構造を形成しているのかを調べるために、様々なカメラ長で測定した SAXS 結果を Figure 2 に示す。Figure 2 (a)はカメラ長が 2.5m、(b)は 1m、(c)0.25m で測定を行った。Figure 2 (a)から 53nm の周期構造に由来するピークが観察された。これにより、疎水性成分と親水性成分が集まってナノメートルオーダーのマイクロ相分離構造を形成していることがわかった。また Figure 2(b)には 3 つのピークが観察された。周期の長さが 2.1nm は疎水性成分であるアルキル鎖が伸張した結晶の周期を反映したものだと考えられる。一方で、周期が 1.6nm と 1.3nm は何の構造周期に由来するものかは現在調査中であるが、おそらくはアルキル鎖が互いに入り込んだ形で結晶化したものの周期構造であると推測している。Figure 2(c)に観察された 1.1nm のピークは(b)で観察された 2.1nm の高次ピークに対応するものであると考えられる。周期が 0.7、

0.44 と 0.42nm はアルキル鎖の結晶格子に由来するピークだと考えられる。SAXS 測定の結果から非常に複雑な階層構造を形成することがわかった。

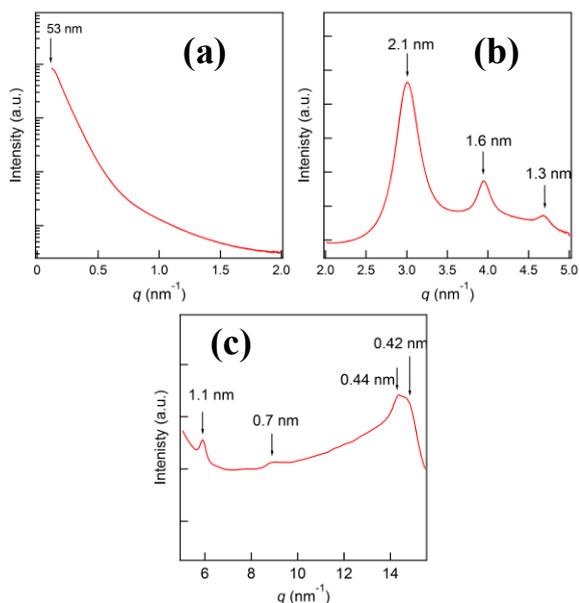


Figure 2. SAXS profiles obtained at camera length (a) 2.5 m, (b) 1 m and (c) 0.25 m.

4 まとめ

親水性と疎水性部分を持つポリフェニレン系化合物のブロック共重合体膜を SAXS 測定したところ、マイクロ相分離構造に由来する散乱プロファイルが得られた。そのため、非常に剛直な主鎖を持つ高分子でも高秩序なマイクロ相分離構造を形成することがわかった。さらに様々なカメラ長で測定したところ、様々な空間スケールで周期構造を形成し、複雑な階層構造を形成することが判明した。

本実験の結果から十分に SAXS 測定が行えることが分かった。今後は長期的に実験が必要となるため P 型課題 (2014P010) に移行した。

参考文献

- [1] N Shimizu, T Mori, N Igarashi, H Ohta, Y Nagatani, T Kosuge, K Ito, J. Phys.: Conf. Ser., 2013 (425) 202008.

* takagih@post.kek.jp