

異常分散効果を用いた小角散乱法による 高分子薄膜中の金属イオン分布の解析 Structural Analysis of Metal Ion Distribution in Polymer Film by Anomalous Small-Angle X-ray Scattering

杉山正明、副島雄児、折原 宏、伊藤恵司、森 一広、福永俊晴
Masaaki Sugiyama*, Yuji Soejima¹, Hiroshi Orihara², Keiji Itoh, Kazuhiro Mori, Toshiharu Fukunaga

Research Reactor Institute, Kyoto University, Osaka 590-0494, Japan.

¹ Research and Development Center for Higher Education, Kyushu University, Fukuoka 812-8581, Japan.

² Department of Applied Science and Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628, Japan.

*e-mail: sugiyama@rri.kyoto-u.ac.jp

X線の異常分散効果は、原子に応じた吸収端近傍のエネルギーにおいて、その原子の形状因子が大きく変化する現象である。この現象は、結晶構造解析における位相決定などに利用されているが、我々は、異常分散効果を用いて小角散乱における特定原子種の部分散乱関数を求めることを目的として、研究を進めている。[1-4]よく知られているように小角散乱は、平均散乱能に対する散乱能の揺らぎを測定している。ところが、2成分以上の系においては、この揺らぎが「密度揺らぎ」によるものか「濃度揺らぎ」によるものかを小角散乱のみから判別することは容易ではない。しかし、我々は、異常分散効果を用いることで、特定原子の部分散乱関数を小角散乱から求めることが可能になれば、小角散乱を引き起こしている揺らぎが、どのような揺らぎであるかを判断することができると思っています。

そこで、試料として、異常分散効果を起こす金属イオンを吸着させた Nafion 薄膜を用意した。Nafion は、Trifluorocarbon の主鎖に、Sulfon 基を持つ側鎖が Graft している電解質高分子であり、耐腐食性や耐熱性の高さから燃料電池の電極間の分離材として用いられている。ところが、燃料電池の長期的な運転により Nafion 薄膜の伝導度の劣化することが知られている。この原因として、様々な問題が指摘されているが、その1つに電極などから流失した金属イオンが Nafion 内に吸着され、その結果、Nafion の伝導度が減少しているのではないかと考えられている。そこで、Nafion 薄膜中の金属イオンの分布を異常分散効果を利用した小角散乱により求めることを試みた。

系が実験において異常分散効果を起こさない原子と起こす原子を持つとする。この場合、それぞれの原子形状因子 f_N 、

$f_A(E)$ とすると、 $f_A(E)$ はエネルギーに依存し、以下のように書ける。

$$f_A(E) = f_{A0} + f'_A(E) + f''_A(E) \quad (1)$$

ここで、非異常分散原子同士、非異常分散効果原子-異常分散原子、異常分散原子同士の 2 体相関の Fourier 変換 (= 部分散乱関数) を、それぞれ $I_{NN}(q)$ 、 $I_{NA}(q)$ 、 $I_{AA}(q)$ とすると、等方的な系では散乱関数 $I(q, E)$ は、

$$I(q, E) = f_N^2 I_{NN}(q) + |f_A(E)|^2 I_{AA}(q) + 2f_N (f_{A0} + f'_A(E)) I_{NA}(q) \quad (2)$$

と書ける。この場合、2つの異なる X 線のエネルギー E_a 、 E_b における散乱強度の差 $\Delta I(q, E_a, E_b)$ は、

$$\begin{aligned} \Delta I(q, E_a, E_b) &= I(q, E_a) - I(q, E_b) \\ &= \Delta f_A^2(E_a - E_b) I_{AA}(q) \\ &\quad + 2f_N \Delta f'_A(E_a, E_b) I_{NA}(q) \end{aligned} \quad (3)$$

と表わすことができる。したがって、1つの異常分散原子に注目し、その原子の吸収端近傍の異なる3つのエネルギー点、 E_1 、 E_2 、 E_3 で小角散乱測定を行うと、異常分散原子のみの散乱関数 $I_{AA}(q)$ を、以下の式により求めることができる。

$$\begin{aligned} I_{AA}(q) &= \left\{ \frac{\Delta I(q, E_2, E_1)}{\Delta f'_A(E_2, E_1)} - \frac{\Delta I(q, E_3, E_1)}{\Delta f'_A(E_3, E_1)} \right\} \\ &\quad \times \left[\frac{\Delta f_A^2(E_2, E_1)}{\Delta f'_A(E_2, E_1)} - \frac{\Delta f_A^2(E_3, E_1)}{\Delta f'_A(E_3, E_1)} \right]^{-1} \end{aligned} \quad (4)$$

試料には、Cu イオンを吸着させた Nafion 薄膜を用い、異常分散小角散乱実験は、高エネルギー加速器研究機構、物質構造研究所の放射高研究施設の小角散乱装置(SAXES, BL10C)を用いて行った。Cu の吸収端は、8980eV であるので、

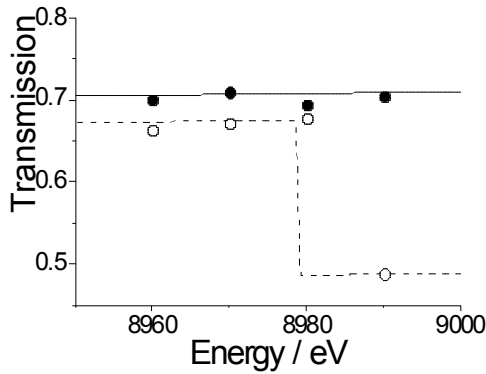


Fig.1. Energy dependence of observed transmission of samples. Open and closed circles denote the transmission of the Nafion film with and without Cu ions, respectively.

$E_1=8831\text{eV}$, $E_2=8970\text{eV}$, $E_3=8980\text{eV}$ として、小角散乱測定を行った。加えて、Nafion における Cu の吸着度を求めるために透過率測定を 8960eV , 8990eV で行った。

Figure 1 に Cu 吸収端近傍での Cu イオンの吸着の有無による透過率の相違を示す。Cu イオンを吸着させた試料の透過率が吸収端を境に大きく変化していることから、この試料が確かに Cu を吸着していることがわかる。加えて、吸収端前後での透過率 T_1 , T_2 と Cu の濃度 d_A は、

$$d_A = \frac{1}{(\sigma_2 - \sigma_1)t} \ln \frac{T_1}{T_2} \quad (5)$$

で与えられる。ここで、 σ_1 , σ_2 は、吸収端前後での Cu の吸収係数、 t は、試料の厚さである。 $T_1=0.679$ (at $E=8980\text{ eV}$), $T_2=0.488$ (at $E=8990\text{ eV}$), $\sigma_1=35.8\text{ cm}^2/\text{g}$, $\sigma_2=287\text{ cm}^2/\text{g}$, $t=1.75 \times 10^{-2}\text{ cm}$ を用いると、 $d_A=7.51 \times 10^{-2}\text{ g/cm}^3$ となり、Cu イオンの面モル濃度は、 $2.06 \times 10^{-5}\text{ mol/cm}^2$ であることがわかる。一方、実験に用いた Nafion の電離基の面モル濃度は、 $3.27 \times 10^{-5}\text{ mol/cm}^2$ であるので、Nafion 内の電離基は、ほぼシールドされていることがわかる。

Figure 2 に式(4)により求めた Cu イオンの部分散乱関数 $I_{AA}(q)$ を示す。 $q=0.06\text{ \AA}^{-1}$ と 0.18 \AA^{-1} の 2 つの peak が存在することがわかる。Nafion 薄膜は、電離基が存在するために、その電離基の領域に水を吸収することが可能であり、水を吸収した Nafion 薄膜は電離基の分布の階層構造に応じた散乱曲線を示す。この散乱曲線は、Figure 2 とほぼ同じ位置に

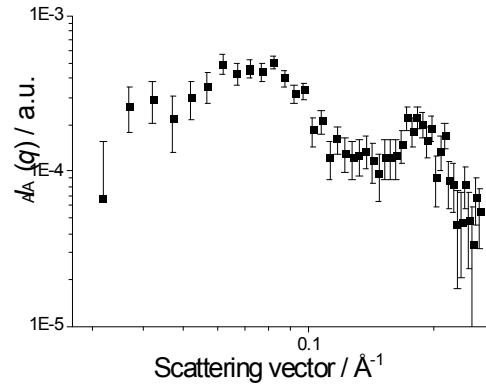


Fig.2. $I_{AA}(q)$ of Cu ion in Nafion film.

peak を持つことが分かっている。したがって、Nafion 薄膜に吸収された Cu イオンは、電離基領域に存在していることが示唆される。

References

- [1] Y. Soejima *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. 72, 2110 (2003).
- [2] M. Sugiyama *et al.*: Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. 30, 847 (2005).
- [3] Y. Akai *et al.*: Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. 30, 855 (2005).
- [4] M. Sugiyama *et al.*: J. Phys. Chem. B111, 8663 (2007).