

# 電子線トモグラフィーによる高分子電解質用 ポリ (*p*-フェニレン) 炭化水素系ジブロック共重合体が形成する マイクロ相分離構造の構造解析

杉森秀一<sup>1</sup>・山口真<sup>1</sup>・大平昭博<sup>2</sup>・小具健一<sup>3</sup>・陸川政弘<sup>3</sup>

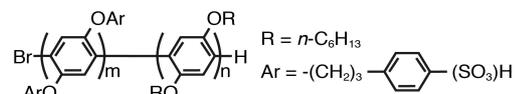
<sup>1</sup> 技術研究組合 FC-Cubic ・<sup>2</sup> 産総研 ・<sup>3</sup> 上智大理工

## 要旨

ポリ (*p*-フェニレン)ジブロック共重合体は、キャスト膜内部においてシリンダー状マイクロ相分離構造を形成し、ドメインが膜厚方向に配向していることを明らかにした。

## 1. 緒言

固体高分子形燃料電池 (PEFC) の構成要素の一つである高分子電解質膜は、PEFC 内部においてアノードからカソードへプロトン



を輸送させる重要な膜である。我々は、電解質材料の性能向上の指針を得るため、一次構造の精密な制御が可能で、親水・疎水性ブロックから構成されるポリ (*p*-フェニレン)炭化水素系材料をモデル系として用いてきた<sup>1)</sup>。これまでの研究により、このブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造の形態は、電解質膜におけるプロトン伝導度を左右することが明らかになっている。一般に、マイクロ相分離構造の形態は温度や溶媒の種類、蒸発速度によって多様に変化するため<sup>2,3)</sup>、電解質膜の伝導度を制御するにはまずその形態を正確に把握する必要がある。本研究では、炭化水素系電解質膜におけるマイクロ相分離構造の形態を明らかにし、その形成メカニズムを解明する。

## 2. 実験

ポリ (*p*-フェニレン)ジブロック共重合体 (図 1) は、触媒移動型縮合重合により得た ( $M_n=48,300$ 、 $M_w/M_n=1.14$ 、親水部の体積比 0.35)。得られた共重合体の DMSO、および THF 溶液から夫々厚み約 100  $\mu\text{m}$  のキャスト膜を作製した。得られた膜からクライオミクロトーム (-80°C、Leica UC6) により厚み約 100 nm の超薄切片を作製し、JEM-ARM300F (加速電圧 300 kV、日本電子製) を用いて透過型電子顕微鏡 (TEM)、および透過型三次元電子顕微鏡法 (Electron Tomography, ET) 観察<sup>4)</sup> を行った。

## 3. 結果と考察

図 2 にポリ (*p*-フェニレン)ジブロック共重合体の (a) 自由表面付近、(b) 基板表面付近の TEM 像を示す。TEM 像中の暗い領域は酢酸鉛によって染色された親水性ドメイン、明るい領域は疎水性ドメインを示している。TEM 観察結果から、本系は構造周期 31 nm のマイクロ相分離構造を形成することがわかった。図中に示した TEM 像のフーリエ変換パターンにおいて、膜面内方向の強度が高いことは (白矢印部)、自由表面、基板表面ともにドメインが膜厚方向に配向していることを示唆している。また、この傾向は 100  $\mu\text{m}$  厚の膜全体で同様に観察された。図 2(c) に ET により得た三次元スライス

画像を示す。疎水部が y 軸方向に配向したシリンダードメイン (図中白矢印部)、親水部がマトリックスであるシリンダー構造を呈していることが明らかになった。膜厚方向にシリンダードメインが配向したメカニズムは、溶媒の蒸発に伴い気液界面付近の溶液濃度が高くなるに伴い、膜表面から内部に向かってドメインが成長したと考える<sup>5)</sup>。また、DMSO の蒸気圧は他の有機溶媒に比べ低く (81 Pa, 25°C)、膜の乾燥に時間を要するため

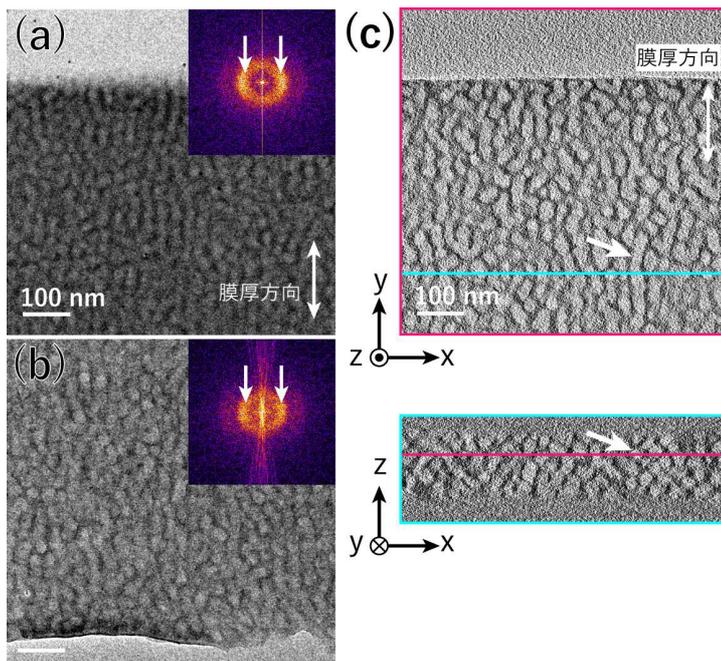


図 2 DMSO キャスト膜の TEM 像 (a) 自由表面付近 (b) 基板表面付近 (c) 自由表面付近における三次元スライス画像。y 軸方向は膜厚方向、z 軸方向は電子線入射方向に相当する。

膜表面側から基板側までドメインが配向したと考える。他方、蒸気圧が DMSO よりも高い THF ( $2.2 \times 10^4$  Pa, 25°C) を溶媒としたキャスト膜においては、自由表面側と基板側でドメインの配向が異なっていた (図 3)。これらの傾向は、蒸発速度が膜全体のドメインの配向に関係していることを示唆している。

#### 4. 結論

ポリ(*p*-フェニレン)ジブロック共重合体は、シリンダー状マイクロ相分離構造を形成し、成膜時における溶媒の蒸発速度が膜全体のドメインの配向に関わる可能性があることが明らかになった。

謝辞：本研究は、NEDO 技術開発委託事業「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発／触媒・電解質・MEA 内部現象の高度に連成した解析、セル評価」で実施された。

#### 参考文献

- 1) K. Umezawa, et al., *ACS Macro Lett.*, 2012, 1, 969–972
- 2) S. Hong, et al., *Polymer Journal*, 2012 44, 567–572
- 3) K. Fukunaga, et al., *Macromolecules*, 2000, 33, 947-953
- 4) H. Sugimori, et al., *Macromolecules*, 2005, 38, 10226-10233
- 5) S. H. Kim, et al., *Adv. Mater.*, 2004 (16) 3, 226-231

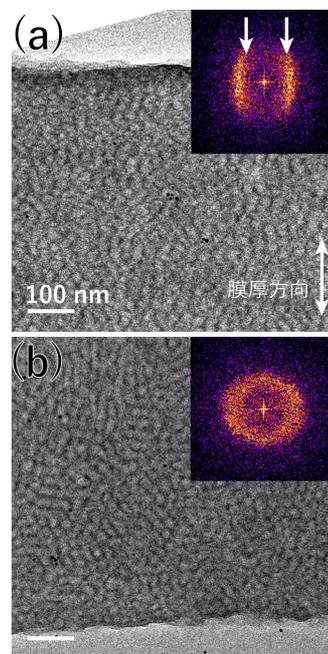


図 3 THF キャスト膜の TEM 像 (a) 自由表面付近 (b) 基板表面付近