

中性子小角散乱測定によるグラフト型高分子電解質膜の構造解析

信越ポリマー株式会社 大出 祥子

1. Introduction

プロトン伝導性の高分子電解質膜は、定置用・自動車用の燃料電池をはじめとして、水素製造装置や水処理装置など、様々な分野で使用されている。これらの世界市場の拡大にともない、各種メーカーからは、コスト低減と同時に電解質膜の耐久性向上などの要望が高まっている。特に燃料電池の発電効率を向上させるため、高温動作の検討が進んでおり、電解質膜も高温低湿下でのプロトン伝導性向上が求められている。

当社では高性能・高耐久プロトン伝導性高分子電解質膜の開発を進めてきた。現在までに電子線グラフト重合により、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) 基材にポリスチレンスルホン酸 (PSSA) グラフト鎖を導入した PEEK 電解質膜を作製し、プロトン伝導性を発現することを確認している。しかし、PEEK 電解質膜内において、PEEK 主鎖と PSSA グラフト鎖の階層構造については不明な点もあり、電解質膜のプロトン伝導性や膜形状との関係について解明できていない。

本研究では、電子線グラフト重合反応による膜のモルフォロジー変化の解明を目的とし、PSSA グラフト重合によって形成されるイオンチャンネルのサイズや相分離などの構造解析を検討した。

2. Experiment

<試料>

電解質膜の基材として、製法の異なる4種の PEEK 基材を使用した。

A : PEEK 基材(製法 A)

B : PEEK 基材(製法 B)

C : PEEK 基材(製法 C)

D : PEEK 基材(製法 D)

また、各基材に対し、電解質膜作製の各工程の試料 (5種類) を準備した。

base : PEEK 基材

baseDOX : 1,4-dioxane で浸漬処理した PEEK 基材

graft : ETSS (Ethyl p-styrene sulfonate) をグラフトした膜。グラフト率 40%

PEM_Dry : グラフト電解質膜の乾燥状態

PEM_D2O : グラフト電解質膜の含水状態。D₂O を含浸

<測定手法>

中性子小角散乱 (SANS) 測定は J-PARC BL20 (iMATERIA) にて実施した。試料セルは石英ウィンドウ、オートサンプルチェンジャーを用いて、室温で測定を行った。

3. Results

図1に SANS プロファイルを示す。シグナル強度は透過率、標準物質 (グラッシーカーボン)、バックグラウンド、試料膜厚での補正を行った。

base、baseDOX のプロファイルでは明確なピークが示されなかったが、PEEK 基材(製法 A)と PEEK 基材(製法 D)を使用した graft のプロファイルでは $q=0.047 \text{ \AA}^{-1}$ 付近、PEM_Dry、PEM_D2O のプロファイルも $q=0.040 \sim 0.045 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にショルダーピークを示した。 $q=0.02 \sim 0.08 \text{ \AA}^{-1}$ に生じるピークは、

PSSA/PEEK の相分離によるピークであると推定される。一方、PEEK 基材(製法 B)と PEEK 基材(製法 C)の graft のプロファイルはグラフト率が同じにもかかわらず、ブロードなショルダーピークとなった。また、各 PEEK 基材の PEM_D2O のプロファイルには、 $q=0.3 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にわずかにピークを示した。 $q > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ に生じるピークは重水で膨潤した電解質膜のイオノマーピークであると推定されるが、シグナル強度が不明瞭であることは、PSSA 鎖のグラフト量が少ないことが影響していると考えられる。

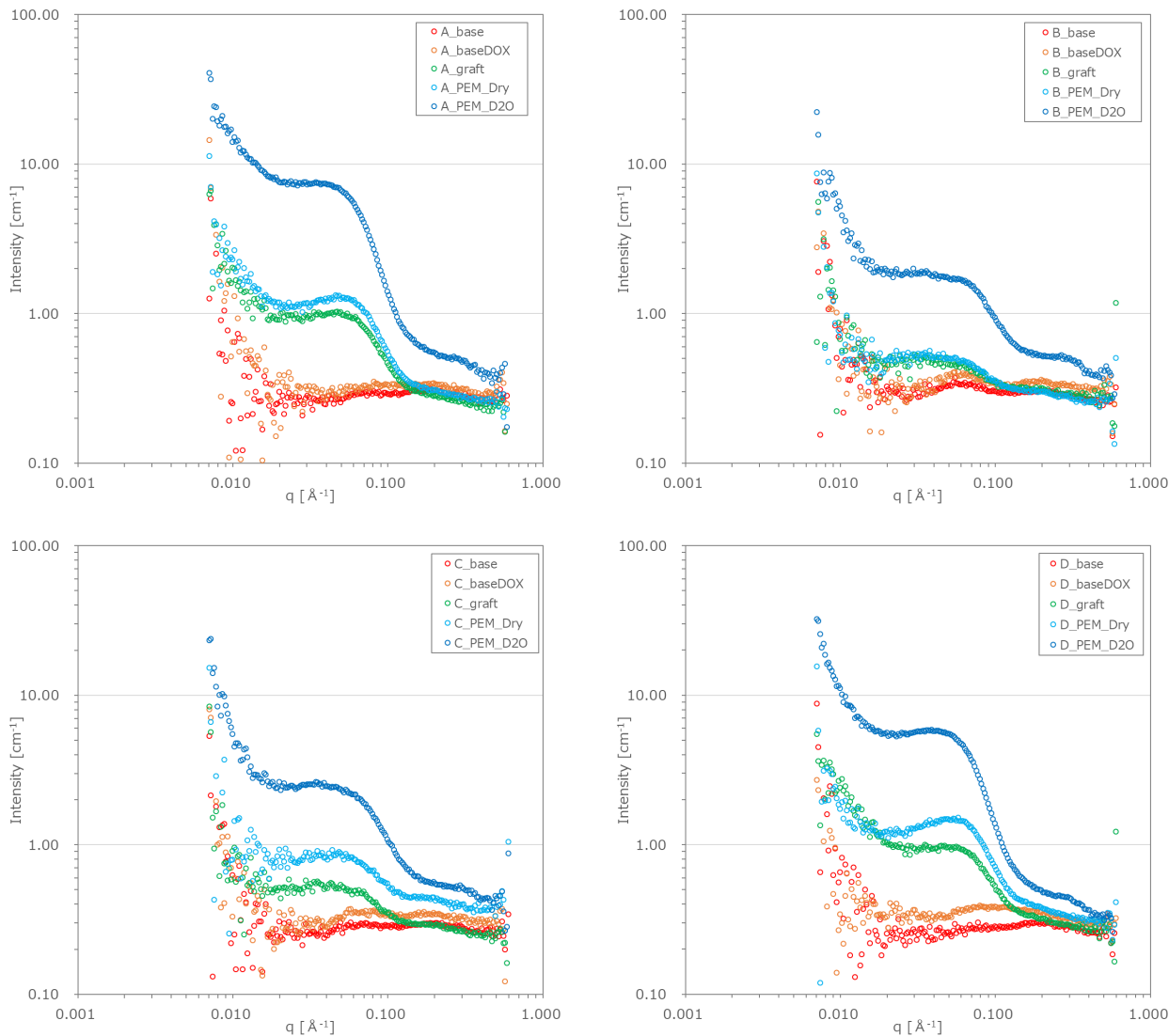


図1 SANS プロファイル

4. Conclusion

PEEK 電解質膜作製の各工程の試料について、SANS 測定を実施した。PEEK 基材とグラフト膜のプロファイルを比較することで、PSSA/PEEK の相分離が生じていることが推定された。また、成膜方法によって、PSSA/PEEK の相分離変化の状態が異なると推測された。また、重水を含浸した電解質膜のプロファイルにおける $q=0.3 \text{ \AA}^{-1}$ 付近のわずかなピークは、重水で膨潤した電解質膜のイオノマーに由来することが推定された。