機能性高分子薄膜における分子運動特性と電荷ダイナミクスに関する研究

緒方, 雄大

<https://hdl.handle.net/2324/1654844>

出版情報：九州大学, 2015, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

氏 名 : 緒方 雄大

論 文 名 : 機能性高分子薄膜における分子運動特性と電荷ダイナミクスに関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

近年、エネルギー技術の多様化や再生可能エネルギーの有効利用を目指し、燃料電池や太陽電池が注目を集めている。なかでも、高分子を用いたエネルギーデバイスは、安価かつ小型軽量化が可能という特徴を有するため、普及が進んでいる。これらのエネルギーデバイスにおいて、電解質や半導体機能を有する高分子が薄膜状態で使用される。機能性高分子薄膜中における電荷の生成および移動ダイナミクスはエネルギーデバイスの性能に直結する。また、この電荷の振舞いは、薄膜状態における分子鎖の凝集状態や熱運動性と密接に関連すると考えられる。したがって、高分子薄膜における構造・物性が電荷生成および移動に及ぼす効果を正しく理解することが極めて重要になる。しかしながら、これまでの高分子薄膜構造および物性の研究は、電荷生成・輸送能を持たない高分子を対象とした場合が多く、機能性高分子薄膜の構造・物性と機能を結び付けた系統的な研究はほとんど行われていない。

本論文では、高分子の構造および基礎物性の観点から、機能性高分子薄膜における電荷の生成や移動およびそれらの制御因子を解明することを目的とした。

第1章では本研究の背景および目的を述べた。

第2章では、代表的な高分子電解質であるナフィオン薄膜における凝集状態、水収着挙動およびプロトン伝導特性について検討した。中性子反射率(NR)測定に基づき、ナフィオン薄膜の基板界面近傍に水と多層構造が形成されることを明らかにした。また、時分割表面プラズモン共鳴反射率測定およびNR測定に基づき、ナフィオン薄膜は水中において三段階で膨潤することを見出した。この三段階の膨潤は、スルホン酸基への水の収着、球状イオンクラスターの形成を経て、ネットワーク構造への転移と帰属した。さらに、薄膜化に伴い、ナフィオンに対する水収着速度がバルクと比較して低下することを見出した。交流インピーダンス測定から、膜厚方向のプロトン伝導は著しく低下するのに対し、面内方向のプロトン伝導は向上することを見出した。以上の結果から、基板界面の影響により、ナフィオン薄膜における凝集状態、水収着挙動ならびにプロトン伝導特性がバルクと異なると結論した。

第3章では、異方性フィラーであるカーボンナノチューブ(CNT)を添加したナフィオン薄膜の凝集状態、水収着挙動およびプロトン伝導特性について検討した。ナフィオン薄膜において、CNTは面内方向に配向するとともに、添加量が少ない場合は基板界面にのみ偏析し、添加量が多い場合は膜表面および基板界面に偏析することを明らかにした。また、CNTを添加することにより、ナフィオン薄膜における水の拡散は抑制されることも見出した。トップコンタクトおよびボトムコンタクトによるインピーダンス測定に基づき、膜表面および基板界面における面内方向のプロトン伝導度は、CNTの添加量とともに増加することを明らかにした。一方、CNTの添加により膜厚方向のプロ

トン伝導度が著しく低下することを見出した。以上の結果から、高分子電解質薄膜中における異方性フィラーの配向と偏析挙動が異方的プロトン伝導を支配する因子であると結論した。

第4章では、代表的な高分子半導体であるポリ(3-アルキルチオフェン)(P3AT)の光電荷生成過程と分子鎖熱運動特性について検討した。反応速度論に基づく連立微分方程式を用い、P3ATの遷移過程とその速度定数を評価する解析法を確立した。P3ATにおいては、自由電荷であるポーラロン(P)が静電相互作用により束縛された電荷対であるポーラロン対(PP)から生成することを明らかにした。PPからPが生成するときの速度定数は、低温では一定であるが、ある温度から温度上昇とともに増加し始めることを見出した。この温度が、全てのP3ATにおいてチオフェン環のねじれ運動に対応する緩和温度と一致することを明らかにした。Pの生成過程の見かけの活性化エネルギーとチオフェン環のねじれ運動の見かけの活性化エネルギーが比例関係にあることも見出した。以上のことから、P3AT膜においてチオフェン環のねじれ運動も光電荷生成過程を支配する因子のひとつであると結論した。

第5章では、異種固体界面近傍におけるポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)の光電荷生成過程について検討した。過渡吸収分光測定にエバネッセント波励起法を組み合わせることで、これまで困難であった異種固体界面近傍における光電荷生成過程の評価を可能にした。確立したエバネッセント波励起過渡吸収分光測定に基づき、基板界面近傍においてもPはPPからのみ生成することを明らかにした。基板界面近傍におけるPの生成過程の速度定数はバルクよりも小さかった。また、Pの生成過程の見かけの活性化エネルギーは、バルクよりも大きかった。以上のことから、界面近傍におけるP3HTの光電荷生成はバルクと比較して抑制されていると結論した。

第6章では第1章から第5章までを総括した。