

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15355

研究課題名(和文) カチオン性 電子系と 電子系の複合化による新規機能性材料の創出

研究課題名(英文) Development of new functional materials by combining cationic pi-electron systems with pi-electron systems

研究代表者

田中 直樹 (Tanaka, Naoki)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：00844672

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、カチオン性 電子系(+)に着目し、共役系が拡張したピリジニウムイオンの高い平面性と正電荷の非局在化に基づく自己集積能を活用した新規イオン伝導体の開発を目指した。長鎖アルキル基を導入したピリジニウムイオンは、溶液および固体中で自己集積可能であることから、イオンチャンネルとしての利用を検討した。そこで種々のポリマーマトリックス中に異なる濃度のピリジニウム塩を添加した複合膜を作製し、そのイオン伝導度を評価した。ピリジニウムイオンの集積化が確認された複合膜では、イオン伝導度の急激な上昇が観測され、集積体がイオンチャンネルとして機能し、イオン伝導に有利に働くことを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年イオン伝導材料は、燃料電池における交換膜や熱電発電における電解質など発電デバイスの観点から重要な役割を果たしており、その高性能化が求められている。このような観点から、本研究で達成したカチオン性 電子系の集積化によるイオン伝導度の増加は、イオン伝導材料開発における設計指針を提供するものであり、高い社会的意義を兼ね備えている。一方で、ピリジニウムイオンの集積化を土台として、さらなる応用展開にも期待できる。例えばピリジニウムイオンのレドックス特性を生かした電子-イオン混合伝導体の開発など、機能性イオン伝導材料に発展できることから、高い学術的意義も兼ね備えていると言える。

研究成果の概要(英文)：Fused heterocyclic compounds with a delocalized positive charge are expected as the π -stacked building blocks for self-assembled anion transporter. Among them, we focused on the expanded fused-pyridinium salts that formed the self-assembled structure due to their strong stacking. Since the expanded fused-pyridinium ion with a long-chain alkyl group was observed to self-assemble in solution and the solid-state, we aimed to develop a new ion conductor by using it as ion channels. Therefore, we prepared composite films with different concentrations of the pyridinium salts in various polymers and evaluated their ion conductivities. In composite films with π -stacked pyridinium ions, the ionic conductivity was enhanced, indicating that the assembled structure acted as ion channels.

研究分野：有機化学、高分子化学

キーワード：カチオン性 電子系 ピリジニウムイオン スタッキング 自己集積化 イオン伝導性 ポリマーマトリックス

1. 研究開始当初の背景

π 電子系物質間に働く相互作用のひとつである π - π 相互作用は、分子集積化における重要なツールであり、有機トランジスタや有機 EL などの材料科学分野、バイオセンサーなどの生物科学分野の発展に寄与している。 π 軌道間に働く相互作用の中でも特に、カチオン性 π 電子系 (π^+) と π 電子間で形成される π^+ - π 相互作用は、 π - π 相互作用に比べて高い安定化エネルギーを獲得できることが知られている (図 1a)。例えば、ピリジニウムイオンとベンゼン間の安定化エネルギーは、 CHCl_3 溶液中で -2.5 kJ/mol と報告されている[1]。この π^+ - π 相互作用を主軸に集積構造を形成することができれば、 π - π 相互作用に基づく集積体に比べてより強靱な集積体の形成に期待でき、加えてイオン特性を有する構造体となりうる。そして新たなイオン伝導体として、燃料電池におけるイオン交換膜や熱電発電における電解質などの材料科学の進展につながる。

このような背景のもと、本構想を実現するためのカチオン分子として、 π 共役系が拡張したピリジニウムイオン (PQP) が考えられる (図 1b)。PQP は分子内骨格に正電荷を有するにもかかわらず、結晶構造中では、 π^+ -スタッキングを形成することが知られている。これは π 共役系の拡張により、正電反発よりも π^+ -スタッキング形成が有利に働くことを示している。また理論計算から π 共役系が拡張したピリジニウムイオンの電荷分布を見ると、単環式ピリジニウムイオンに比べ、 π 骨格内に正電荷が有効的に非局在化していることも明らかになった (図 1b)。こうした事実は、拡張 π^+ 電子系分子自身の集積化による機能発現に加えて、他の π 電子系分子との相互作用による π^+ - π 相互作用に基づく新たな集積体構築の可能性を示すものである (図 1c)。またその集積能を生かしたイオンチャネルの構築および対アニオンの自由度を生かしたアニオン伝導に期待できる。

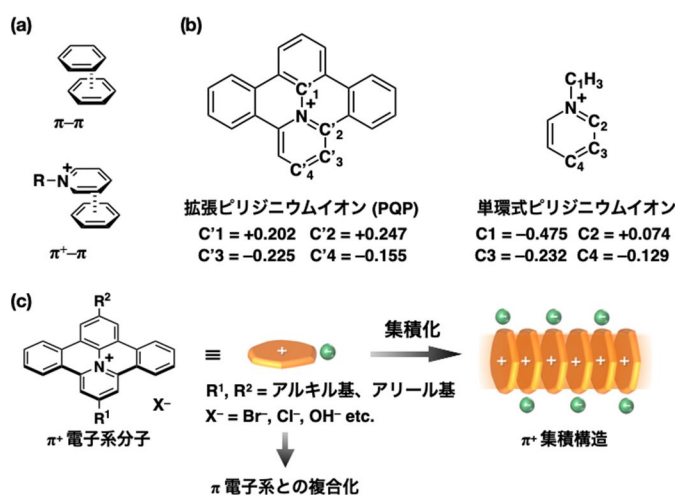


図 1. (a) π - π 相互作用と π^+ - π 相互作用. (b) 拡張ピリジニウムイオン (PQP) と単環式ピリジニウムの電荷分布. (c) 本研究構想.

図 1c)。またその集積能を生かしたイオンチャネルの構築および対アニオンの自由度を生かしたアニオン伝導に期待できる。

2. 研究の目的

カチオン性 π 電子系分子 (π^+) において、PQP の高い平面性と正電荷の非局在化を生かした材料開発を推し進めることで、 π^+ 電子化学の開拓に繋がると期待できる。このような観点から、本研究では、PQP を鍵骨格とした集積体の構築とこれを利用した新規イオン伝導体を開発し、 π^+ 電子系物質の機能開拓を目的とした。

3. 研究の方法

PQP 塩がイオン伝導材料として利用できるかを検証するために、その集積能とイオン伝導性を明らかにする必要がある。そこで長鎖アルキル基を有する DQP (図 2a) を土台として、種々のポリマーマトリックス中に分散させることで、ポリマー中における集積能とイオン伝導性を評価した。これを基に π^+ 電子系物質の性質を明らかにするとともに、新規イオン伝導材料の開発を検討した。

4. 研究成果

・ポリマー/DQP 複合膜の作製

これまで超分子構造体である π 集積体に対して塩を添加することで、イオン伝導性を発現することが知られている。イオン伝導の向上には塩の添加量を増やすことが一般的であるが、一方で集積構造が乱れるといったトレードオフの関係にある[2]。そこで π 骨格に電荷をもつ PQP を集積させることができれば、集積構造の形成およびイオン伝導度の向上が期待できると考えた。この着想に基づいて、イオン伝導膜への発展を踏まえて DQP とポリマーとの複合膜の作製を検討した (図 2a)。ポリマーは、非晶性ポリマーであるポリメチルメタクリレート (PMMA)、ポリエチレンオキシド (PEO)、ポリ(ビニリデンフルオリド-co-ヘキサフルオロプロピレン) (pvdf-hfp) の 3 種類を選択した。DQP 塩をポリマーに対し重量パーセント 0, 5, 10, 15, 20, 25wt% の割合で混合した後、DMF に溶解させ、ドロップキャストにより膜を作製したところ、全てのポリマーにおいて、柔軟なポリマーフィルムを作製することに成功した。しかし DQP の添加量が 20wt% を超えたあたりから、膜の柔軟性が著しく低下した。特に PEO/DQP 複合膜では、DQP の析出が見

られ、相溶性の低さが見てとれた (図 2b)。

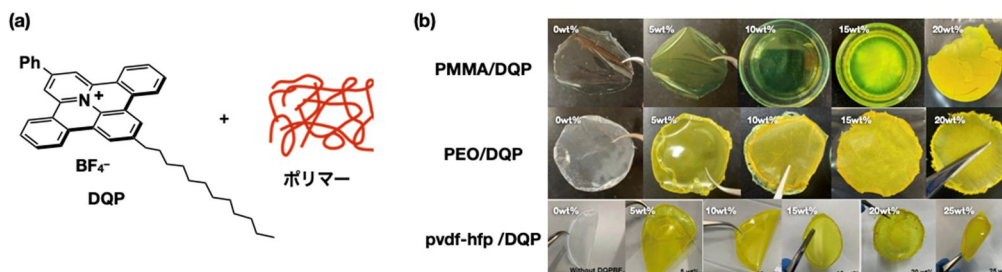


図 2. (a) 長鎖アルキル基を有する拡張ピリジニウムイオン (DQP) とポリマーの複合体. (b) 異なる DQP 添加濃度における各ポリマーとの複合膜.

・ポリマー/DQP 複合膜の熱分析評価

熱分析測定から、DQP/ポリマー間の相互作用について評価した。PMMA/DQP では、PMMA 単体の分解温度が 355 °C だったのに対し、複合膜の分解温度は、388 °C–398 °C と高い分解温度を有することが明らかになった (図 3a)。また示差走査熱量測定 (DSC) の結果から、PMMA のガラス転移温度が DQP 塩の添加量が増えるに従って上昇することが明らかになった (図 3b)。以上のことは、PMMA と DQP の間には相互作用があり、これらは高い相溶性を有することが示唆された。

同様に PEO/DQP 複合膜においても、その分解温度は、PEO 単体 (401 °C) に比べ、418 °C–447 °C と上昇することが明らかになった。しかし DSC 測定の結果から、PEO の融点は、DQP 塩の添加量が 0wt% から 20wt% に変化しても有意な差は見られなかった (図 3c)。これについて、各複合膜において PEO の結晶化度を算出したところ、PEO 単体に比べて、PEO/DQP 複合膜では低い値を示すことが明らかになった。これは DQP 塩が PEO の結晶化を緩和させてアモルファス領域に入り込み、結晶化度が低下したためだと考えられる。またその結晶化度は、DQP 塩の添加量が 5–20wt% の間で大きく変化しなかったことから、PEO と DQP 間では強い相互作用を形成しないと考察した。さらに複合膜中の DQP 塩の融点は、5 wt% では 196 °C であった一方で、20wt% では 210 °C で観測され、DQP 塩の添加量が増加するにつれ DQP 塩単体の融点である 212 °C に近づくことが明らかになった (図 3d)。以上のことから TGA 測定の結果を踏まえて、DQP 塩は PEO 中で分散せず、凝集体または集積体の形成が示唆された。pvdf-hfp/DQP 複合膜においても PEO と同様に、DQP 添加量変化に伴う pvdf-hfp の融点変化は観測されなかったことから、pvdf-hfp と DQP 間では強い相互作用を形成しないと考察した。

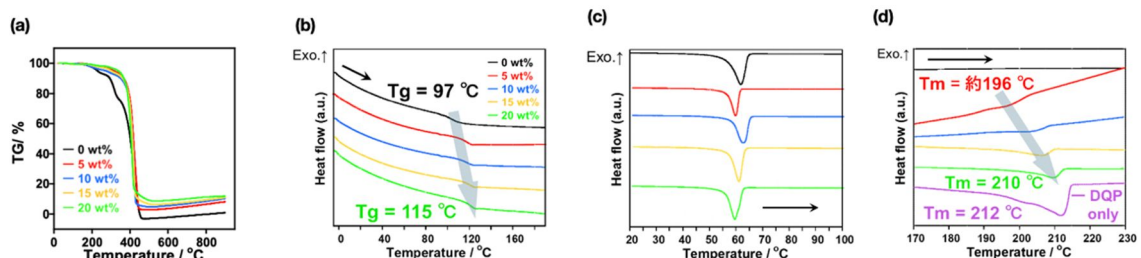


図 3. PMMA/DQP 複合膜の (a) TGA 測定と (b) DSC 測定 (2nd heating, 5 °C/min). PEO/DQP 複合膜の (c), (d) DSC 測定 (2nd heating, 5 °C/min).

・ポリマー/DQP 複合膜の分光分析評価

DQP/ポリマー複合膜に対して各種分光分析を行い、ポリマーマトリックス中の集積構造を評価した。PMMA/DQP 複合膜において、励起波長 ($\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$) を照射した際の発光スペクトルは、DQP 塩の添加量が増加するに従い、最大発光波長は 482 nm から 492 nm にレッドシフトした (図 4a)。既存の報告によると、PQP 骨格はカチオン部位の π -スタッキングによる多量体形成により、発光波長がレッドシフトする[3]。従って今回の結果は、PMMA 中で DQP が集積体を形成していることが示唆された。しかし DQP 単体の最大発光波長 ($\lambda_{em} = 550 \text{ nm}$) に比べて約 60 nm ブルーシフトしていることから、長距離的な集積構造の形成には至っていないことが示唆された。一方で PEO/DQP 複合膜では、 $\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$ における最大発光波長は 540 nm であり、DQP 塩の添加量の増加に伴う発光色の変化は観測されなかった。しかしその発光波長は、DQP 単体の最大発光波長 ($\lambda_{em} = 550 \text{ nm}$) に近い値であったことから、PEO 中では DQP が凝集体を形成していると考察した (図 4b)。

上記結果に対して pvdf-hfp は、DQP 塩の添加量の増加に従い、発光波長のシフトが観測され、25wt% では、520 nm の最大発光波長が観測された。このことは pvdf-hfp 中において、DQP が集積体を形成していると示唆された。pvdf-hfp は、ピニリデン部位が結晶性、フルオロプロピレン部位が非晶性を有するポリマーであり、フィルム状態でマクロ孔を形成することが知られている。今回 pvdf-hfp と強い相互作用を形成しない DQP は、マクロ孔内部で集積構造を形成し、発光波長がシフトしたと予想した。

粉末 X 線回折 (XRD) 測定から、PMMA/DQP (20 wt%) 複合膜では、 $2\theta = 25^\circ$ に π^+ -スタッキングに由来するピークが観測され、DQP が PMMA 中で集積構造を形成していることが明らかになった (図 4c)。このピークは pvdf-hfp/DQP (25 wt%) 複合膜においても同様に観測された。一方 PEO/DQP 複合膜では、PEO の結晶化ピークが鋭く観測されたのに対して π^+ -スタッキングに由来するピークは観測されなかったことから、長距離的な集積体を形成していないことが明らかになった (図 4d)。

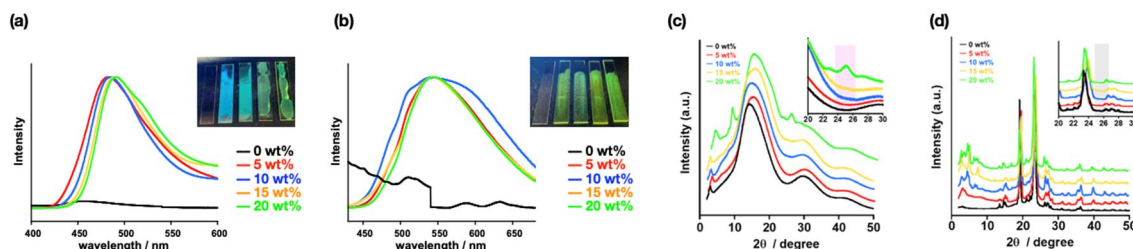


図 4. PMMA/DQP 複合膜の (a) 発光スペクトル ($\lambda_{ex} = 365$ nm) と (c) XRD 測定. PEO/DQP 複合膜の (b) 発光スペクトル ($\lambda_{ex} = 365$ nm) と (d) XRD 測定.

以上の結果から、各ポリマー中における DQP の集積挙動を考察した。DQP は、PMMA との親和性が高く、高い分散性を有する。そのため PMMA 中では、DQP 塩の添加量増加に従い、徐々に集積体を形成すると考えた。一方で PEO 中では、その低い相溶性と PEO の高い結晶性により、DQP はすぐさま凝集体を形成すると予想した。しかし pvdf-hfp においては、マクロ孔の存在により DQP の集積化が進行していると考察した。

・ポリマー/DQP 複合膜のイオン伝導度評価

DQP/ポリマー複合膜では、カチオン部位が集積体や凝集体形成に寄与しているため、その主なイオン伝導体は対アニオンの BF_4^- であると考えられる。そこで集積体形成によるイオン伝導性を評価するために、各複合膜においてイオン伝導度測定を行った。PMMA/DQP 膜においては、DQP 添加量が 15 wt% までは単調にイオン伝導度が増加したが、XRD 測定で集積が観測された 20 wt% では、その増加の傾きが大きくなる

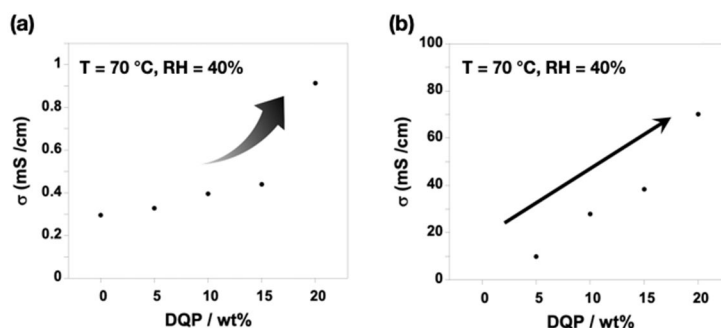


図 5. (a) PMMA/DQP 複合膜のイオン伝導測定. (b) PEO/DQP 複合膜のイオン伝導測定.

ことが明らかになった (図 5a)。一方で PEO/DQP 膜では、イオン伝導度が単調に増加するのみであった (図 5b)。このことから PMMA/DQP 膜では、形成された集積体がイオン伝導パスとして機能したことが示唆された。

同様に pvdf-hfp 膜においても DQP 添加量が 25wt% の際、上昇の傾きが大きく増加した。この結果は、従来のイオン液体で構成された pvdf-hfp 膜と同等の値^[4]を示しているが、DQP 添加量はイオン液体に比べて遥かに少ないことから、pvdf-hfp/DQP 膜では、形成された集積体がイオン伝導パスとして機能したことが示唆された。

参考文献

- [1] C. A. Hunter, C. Rotger, C. Zonta et al., *PNAS*. **2002**, 99, 4873.
- [2] F. A. Escobedo, C. K. Ober, P. F. Nealey, S. N. Patel et al., *ACS Nano* **2019**, 13, 7665.
- [3] A. Aracena, M. C. Rezende et al., *New J. Chem.* **2017**, 41, 14589.
- [4] P. Pal, A. Ghosh, *J. Power Sources*, **2018**, 406, 128.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Motoishi Yuki, Tanaka Naoki, Fujigaya Tsuyohiko	4. 巻 50
2. 論文標題 Synthesis and Anion Conductivity of Anion-Exchange Membrane with Fused Expanded Pyridinium Structure as Cationic Moiety	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1504, 1507
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.210149	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 本石祐輝、田中直樹、藤ヶ谷剛彦
2. 発表標題 正電荷が非局在化した縮環型拡張ピリジニウムカチオンを側鎖に有するアニオン交換膜の合成とアニオン伝導性
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 本石祐輝、田中直樹、藤ヶ谷剛彦
2. 発表標題 広い 平面を有する縮環型ピリジニウムカチオンポリマーのアニオン伝導性
3. 学会等名 日本化学会第101回春季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 古賀大地、本石祐輝、田中直樹、藤ヶ谷剛彦
2. 発表標題 ポリマーマトリックス中におけるカチオン性 電子系の集合挙動とイオン伝導性評価
3. 学会等名 日本化学会第101回春季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 本石祐輝、田中直樹、藤ヶ谷剛彦
2. 発表標題 クリックケミストリーを用いた高分子側鎖への剛直な 平面性カチオンの導入とそのアニオン伝導性
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	藤ヶ谷 剛彦 (Fujigaya Tsuyohiko) (30444863)	九州大学・工学研究院・教授 (17102)	
研究協力者	本石 祐輝 (Motoishi Yuki)	九州大学・工学府 応用化学専攻・大学院生 (17102)	
研究協力者	安部 千尋 (Abe Chihiro)	九州大学・工学府 応用化学専攻・大学院生 (17102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------