

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2014

課題番号：23246126

研究課題名(和文) 高分子電解質ブラシ上束縛水の挙動解明とイオン伝導性材料の開発

研究課題名(英文) Analysis of bound water behaviors around polymer electrolyte brush and development of ion conductive materials

研究代表者

齋藤 永宏 (Saito, Nagahiro)

名古屋大学・グリーンモビリティ連携研究センター・教授

研究者番号：00329096

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 38,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高分子電解質および高分子電解質ブラシの周囲の水に関する知見を得ることを目的とした。また、細孔空間における水の状態を解析し、高分子電解質周囲の水の状態との比較を行い、水に関する基礎的な知見を得た。また、細孔空間内に高分子電解質ブラシを修飾するための方法について検討を行い、ソリューションプラズマによる分子量の制御技術および表面修飾技術を開発し、イオン伝導性に関する評価を進めた。

研究成果の概要(英文)：In this research, the behaviors of water around polymer electrolyte or polymer electrolyte brush were investigated. Furthermore, the behavior of water in mesoporous silica was studied and compared to that around polymer electrolyte brush. To fabricate ion conductive materials, the methods for controlling molecular weight and surface modification were developed.

研究分野：材料工学

キーワード：高分子電解質ブラシ 親水性表面 細孔空間 水

1. 研究開始当初の背景

高分子ブラシとは、『末端の一方が表面に化学結合し、高い被覆率で表面を覆ったブラシ状の高分子膜』のことである。1990年代に入り、その構造的な揺らぎが物理研究の対象となり、盛んに行われるようになってきた。高分子ブラシ膜の一般的な特徴としては、高分子結晶膜、高分子液晶膜等の高分子自発配向系膜と比較し、柔軟性があり、一方で、流れ落ちないという特性がある。現在では、その表面の摩擦係数低減効果を利用した応用分野に研究が広がりつつある。

一方で、高分子電解質ブラシとは、上記の高分子ブラシに電解質の特性を付与したものである。高分子電解質ブラシの場合、陰イオンが基板表面上に固定されており、一方、陰イオンは、『ある一定程度』自由に動くことができる(高分子電解質ブラシの電離イオンの特殊性)。表面近傍において、電気的中性が大きく崩れることは熱力学的に不安定であり、陽イオンの運動は表面に束縛されることになる。結果として、表面に束縛された束縛水層を運動する、あるいは、逆説的には、運動する領域が束縛水層となる。工学的な観点からは、スルホ化塩高分子電解質ブラシは、常時あるいは自己修復可能な親水性を有するため、燃料電池ガス拡散層、骨芽細胞成長足場等の表面処理分野で大きな可能性と期待がある。

従来の親水性表面では、熱力学的に安定した親水性表面を得ることができなかった。親水性表面は、『系外からのエネルギー付与がなければ安定に維持できない』というのが一般的である。一方、高分子電解質ブラシは、単なる『親水性』という観点からは、常時あるいは自己修復的に、その親水性を維持でき、その応用分野も極めて広いと言える。

本研究では、高分子電解質ブラシにより固体電解質を開発し、イオン伝導性に係わる基礎的な知見を得ることを目的とする。特に、高分子電解質周辺の束縛水や細孔空間の水の状態を詳細に解析することで、基礎的な知見を得ることに主眼を置く。

2. 研究の目的

本研究では、高分子電解質および高分子電解質ブラシの特徴を明らかにし、特に周辺の水に関する知見を得ることを目的とする。また、細孔空間における水の状態を解析することで、高分子電解質周囲の水の状態を比較するとともに、高分子電解質と細孔空間を組み合わせることで、特異的な挙動を得ることができないかについて基礎的な研究を進める。最終的には、固体電解質を開発し、イオン伝導性に係わる基礎的な知見を得ることを目的とする。特に、高分子電解質周辺の束縛水や細孔空間の水の状態を詳細に解析することで、基礎的な知見を得ることに主眼を置く。

3. 研究の方法

水の状態計測

本研究では、高分子電解質ブラシの合成を行い、基板表面に修飾することによって、高分子電解質ブラシを得る。合成した高分子は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーやFT-IR等により分析する。また、高分子電解質ブラシに束縛される水の状態を計測するために、フーリエ変換赤外分光分析(FT-IR)による計測を行い、水の状態について計測する。

また、水の状態はイオン伝導等に大きく影響すると考えられる。したがって、水を制御するという観点から、新たにメソポーラスシリカ内の水の挙動についても計測を行う。メソポーラスシリカの場合についても、高分子電解質ブラシの場合と同様に、フーリエ変換赤外分光分析を行うことによって、水の状態について計測を行う。

高分子電解質の低分子化

ソリューションプラズマを用いて、高分子電解質であるポリアルギン酸ナトリウムの低分子量化・架橋化の制御を行う。

メソポーラスシリカ内の表面修飾

メソポーラスシリカ内の表面修飾を、ソリューションプラズマを用いて行い、細孔内部の表面状態を制御することができるかを検討する。

4. 研究成果

- 1 ポリスチレンスルホン酸ナトリウムブラシの合成と水の状態計測

アニオン重合法を用いて、分子量12090のポリスチレンブラシを合成し、 SiCl_3 末端で終端した。合成した SiCl_3 末端ポリスチレンをシリコン基板と反応させて、ポリマーブラシとした。濃硫酸中で、ポリスチレンをスルホ化し、イオン交換することによって、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム塩を得た。分子量および官能基は、それぞれゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)およびFT-IRによって測定を行い、分子量および官能基の有無を確認した。その結果、約86%のフェニル基に対して、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムが修飾されていることを確認した。

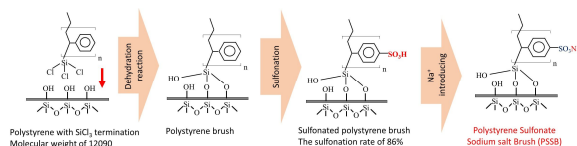


図1 ポリスチレンスルホン酸ナトリウムの合成

得られたポリスチレンスルホン酸ナトリウム塩ブラシの水の状態をFT-IRにより分析を行った。図1に得られたスペクトルを示す。図1に示すように、束縛水のスペクトルが、 3380 cm^{-1} 付近に現れた。一方で、 $3500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 付近には自由水のスペクトルが得られた。束縛水の振動エネルギーは、自由水よりも小さく、結合水のOH結合が、弱くなっていることを意味する。複数のOH結合のピークが見られることから、複数の水クラスター状態が存在することが示唆された。

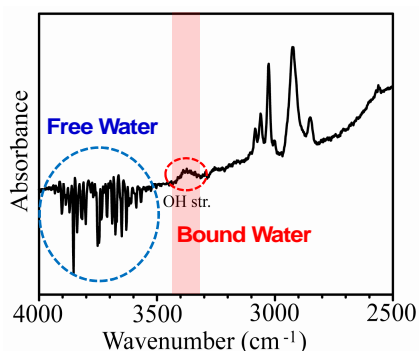


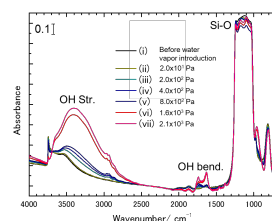
図1 ポリスチレンスルホン酸ナトリウム塩ブラシに吸着した水のIRスペクトル

- 2 メソポーラスシリカ内の水の状態計測

イオン伝導を制御するためには、水の状態を制御することが重要である。細孔内の水は、空間の特異性によって特殊な性質をもつことが知られている。そこで、本研究では、メソポーラスシリカに対する水の吸着挙動と、吸着した水の水素結合ネットワーク形成について調査した。メソポーラスシリカ試料は細孔径 1.8 nm のシリンダ状細孔を有するFSM-16を用いた。まず、メソポーラスシリカ細孔に対する水の吸着現象を巨視的に理解することを目的として、メソポーラスシリカに対し、 298 K で水の吸脱等温線測定を行った。得られた水の吸着等温線は、ヒステリシスを有するV型を示した。これは測定試料としたメソポーラスシリカが親水化されておらず、表面に水が吸着しにくいことを示す。吸着等温線から次のことがわかった。本メソポーラスシリカの細孔への水吸着は、はじめ細孔壁近傍で生じ、水は細孔壁近傍に吸着水層を成す。続いてシリンダ状細孔に対する毛管凝縮が生じ、細孔中心部でも水吸着を生じる。また、メソポーラスシリカ細孔に吸着した水の微視的な分子ネットワークについて調査するため、 298 K の水制御環境下で同メソポーラスシリカに吸着した水の赤外分光法測定を行った。細孔内壁以外に吸着する水について考慮するため、細孔を有しないシリカ試料に対しても同様の赤外分光法測定を行った。環境の水分

圧を増加させ、吸着水の赤外分光スペクトルをその場測定した。環境の水分圧増加にしたがい、吸着水の赤外分光スペクトルの吸収強度が増大した。特にメソポーラスシリカ吸着水では吸着等温線から理解された吸着段階に対応した強度変化を示した。したがって本測定により、吸着等温線に対応したメソポーラスシリカ細孔内吸着水の赤外分光スペクトルが得られたといえる。また、メソポーラスシリカ細孔内水のOH伸縮振動モードに起因するバンドの分散は、細孔への水の吸着が進むにつれて変化した。このバンド分散の変化を、 3220 、 3400 、 3540 、 3420 cm^{-1} を中心とする4つのガウシアン分布バンドを用いたフィッティングにより分析した。水吸着の進行に伴い低エネルギーバンドの吸収強度が増大した。これは、細孔に水が吸着するにつれて水分子間の水素結合形成が生じ、分子内の酸素原子と水素原子が成す結合が弱い水分子の割合が増えたことを意味する。吸着等温線から理解された、メソポーラスシリカ細孔内水の吸着状態と、赤外分光法測定から明らかになった、吸着水のOH伸縮振動モードに起因するバンドの分散の変化から次のことがわかった。細孔表面に吸着層を成す水分子は、水素結合ネットワークを形成しない水が多数を占め、細孔表面や他の水分子と弱く結合する。これに比して、細孔中心部に凝縮した水分子は、水素結合ネットワークを形成した水が多数を占める。ただし、 3.6 nm 、 2.4 nm といったより大きな細孔径を有するメソポーラスシリカの細孔内水に比べると弱い水素結合ネットワークを形成した水が多くを占めており、水素結合ネットワークが発達した水が少ない。すなわち、シリカ壁の成す 2 nm を下回る極狭空間が、水のネットワーク形成を阻害することが示された。

(a)



(b)

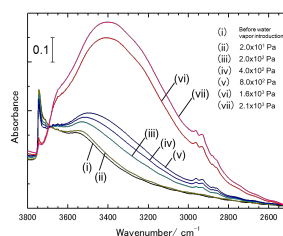


図2 水蒸気圧上昇に伴うメソポーラスシリカに吸着した水の赤外分光スペクトル変化

(a) $700\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 領域, (b) 水のOH伸縮振動バンド領域

3. 高分子電解質の低分子化技術の開発

高分子電解質の分子量を調整する方法として、ソリューションプラズマによる高分子電解質の分解を試みた。ソリューションプラズマは液中の低温プラズマであり、ソリューションプラズマの中心からは、HラジカルやOHラジカルが発生する。近年、ソリューションプラズマは、高分子材料の分子量を制御する方法として注目されている。そこで、本研究では、ソリューションプラズマを用いて、高分子電解質の分子量制御を試みた。

高分子電解質であるポリアルギン酸ナトリウム塩にソリューションプラズマを施すことによって、高分子の分解を行った。ソリューションプラズマは、図3に示すように対向する電極間にバイポーラパルス電圧を印加することによって、発生させることができる。

0.2%、0.5%、0.9%のポリアルギン酸ナトリウム溶液を準備し、ソリューションプラズマによって、分子量を低下させる実験を行った。

図4に処理時間と分子量変化のグラフを示す。ソリューションプラズマの処理時間によって、分子量が低下していくことが分かる。特に、濃度が0.2%と低い場合に分子量の低下が著しい。

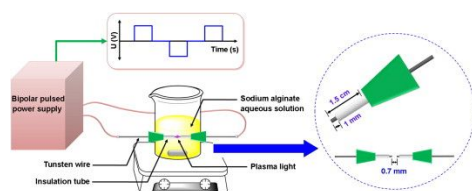


図3 ソリューションプラズマのセットアップ

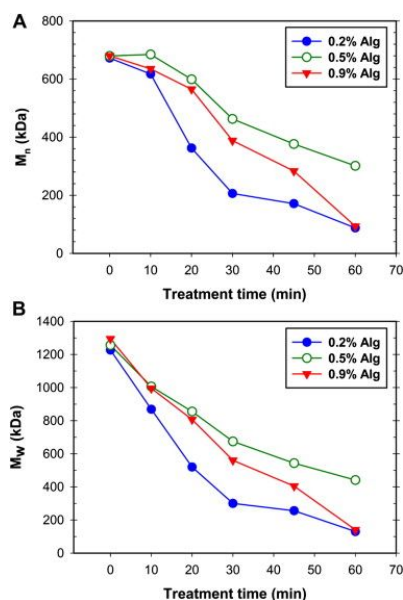


図4 処理時間と分子量の変化

これは、ソリューションプラズマから発生するラジカルが、一つの分子と反応する確率が高くなるためであると考えられる。

一方で、0.9%よりも0.5%の方が処理効率が悪かった。これは、0.9%の方がプラズマのモードが変化し、グロー放電からアーク放電に遷移したためである。

以上に示したように、ソリューションプラズマによって、高分子電解質の分子量を制御できることを明らかにした。

3. メソポーラスシリカ内への表面処理技術

メソポーラスシリカ内へ表面処理を行うにあたり、細孔内の修飾技術を開発した。ソリューションプラズマは、プラズマ中から活性種として、HラジカルやOHラジカル等が発生する。これらは、ラジカルの中でも極めて小さな化学種であるため、細孔内部にまで移動し、表面修飾やクラスターの合成に奇与することが期待される。

本研究では、ソリューションプラズマによって発生する活性種により、メソポーラスシリカ内へのOH基の付与を行った。OH基を付与することによって、シランカップリング反応による高分子電解質の修飾を効率よく行うことができる。

ソリューションプラズマによる処理を行ったところ、ゼータ電位が負に帯電し、表面改質が進んでいることを確認した。このことから、ソリューションプラズマによって、メソポーラスシリカの表面改質が可能であることが明らかとなった。

また、細孔内部の表面修飾効果を確認するために、DSCによる測定を行った。DSCにより細孔内部に吸着した水の挙動を測定し、細孔内の表面状態の推定を行った。その結果、表面処理の有無によって、吸熱・発熱挙動が変化することが分かった。

また、表面処理したメソポーラスシリカを用いて、高分子電解質ブラシの修飾を試みた。高分子電解質の排除体積とメソポーラスシリカの細孔径を制御して、表面修飾を試みた。表面修飾したメソポーラスシリカ材料を赤外分光スペクトルにより測定し、修飾の有無を確認した。

また、合成した材料を用いて、イオン伝導性能の評価を行った。メソポーラスシリカ内の細孔空間を利用することによって、イオン伝導性能の挙動に変化が見られた。水の構造の違いがイオン伝導性に与える影響までは明らかにならなかったが、本研究で得られた基礎的な知見を用いて、イオン伝導性能を向上させることができると期待される。

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計7件)

1. P. Pootawang, N. Saito, O. Takai, S. Y. Lee, Rapid synthesis of ordered hexagonal mesoporous silica and their incorporation with Ag nanoparticles by solution plasma, *MATERIALS RESEARCH BULLETIN*, **47**, 2726-2729(2012), DOI:10.1016/j.materresbull.2012.04.040

2. M. Bratescu, O. Takai, N. Saito, One-step synthesis of gold bimetallic nanoparticles with various metal-compositions, *Journal of Alloys and Compounds*, **562**, 27-83 (2013), DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.02.033

3. P. Pootawang, N. Saito, S. Y. Lee, Discharge time dependence of a solution plasma process for colloidal copper nanoparticle synthesis and particle characteristics, *Nanotechnology*, **24**, 55604 (2013), DOI : 10.1088/0957-4484/24/5/055604

4. I. Prasertsung, S. Damrongsakkul, N. Saito, Crosslinking of a Gelatin Solutions Induced by Pulsed Electrical Discharges in Solutions, *Plasma Processes and Polymers*, **10**,792-797 (2013), DOI : 10.1002/ppap.201200148

5. A. Watthanaphanit, N. Saito, Effect of polymer concentration on the depolymerization of sodium alginate by the solution plasma process, *Polymer Degradation and Stability* **98** (5), 1072-1080 (2013), DOI:10.1016/j.polyimdegradstab.2013.01.011

6. O. Pornsunthorntawe, C. Katepetch, C. Vanichvattanadecha, N. Saito, R. Rujiravanit, Depolymerization of chitosan;metal complexes via a solution plasma technique, *Carbohydrate Polymers*, **102**, 504-512 (2014), DOI : 10.1016/j.carbpol.2013.11.025

7. 青木 淑恵, 是津 信行, 山本 剛久, 南部 宏暢, 齋藤 永宏, ソリューションプラズマを用いたメソポーラスシリカ担持白金触媒の合成と選択酸化触媒特性, 表面技術, **66**,70-72 (2015).

〔学会発表〕(計30件)

1. N. Saito, Biomimetic Materials Processing ~ a cold plasma in cold solution ~, 12th International Conference in Asia

(IUMRS-ICA 2011), 2011年9月20日, Taipei (Taiwan), 招待講演

2. M. A. Bratescu, N. Saito, O. Takai, Solution Plasma Processing, The 8th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, 2011年9月21日, Dalian (China), 招待講演

3. N.Saito, Nanostructured Materials and Surfaces by Plasma Processing, ICAMN2011, 2011年9月21日, Kathmandu (Nepal), 招待講演

4. Y. Aoki, T. Ueno, M.A. Bratescu, N. Zettsu, N. Saito, Spectroscopic Characterization of Specific Water in Silica Nano Pores, 15th International Conference on Thin Films, 2011年11月8日, Kyoto (Japan)

5. Y. Aoki, T. Ueno, N. Zettsu, T. Fujima, N. Saito, Behavior of Specific Water on Polyelectrolyte Brush, International Symposium on EcoTopia Science ' 11, 2011年12月10日, Nagoya (Japan)

6. 青木淑恵、上野智永、M. A. Bratescu、是津信行、齋藤永宏、分光法を用いたメソポーラスシリカ細孔内水の振動解析, 表面技術協会第124回講演大会, 2011年9月22日, 名古屋大学 (愛知県)

7. N. Saito, Nanoparticles Synthesis and Surface Modification by Solution Plasma Processing, The 3rd Research Symposium on Petrochemical and Materials, Technology and The 18th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymer, 招待講演

8. N. Saito, Solution Plasma Processing and its Applications, 1st International Workshop on Solution Plasma and Molecular Technologies (SPM-1), 2013年03月06日~2013年03月08日, Shibaura Institute of Technology, 招待講演

9. N. Saito, Behaviors of Cells and Bacteria on Superhydrophobic and Superhydrophilic Surfaces, 2012 MRS Spring Meeting & Exhibit(招待講演), 2012年04月09日~2012年04月13日, Moscone West Convention Center, USA

10. P. Pootawang, N.Saito, Hydroxyl-Rich Mesoporous Silica Synthesized Using Solution Plasma for Thin-Layer Carbon Coating, AMDI-3, 2012年11月05日, Toyohashi University of Technology

〔図書〕(計 1 件)

1. エコトピア科学概論「5.2 節 グリーン
モビリティ社会を目指して」, コロナ社,
齋藤永宏, 2013 年

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤永宏 (SAITO, Nagahiro)
名古屋大学・未来社会創造機構・教授
研究者番号: 24656438

(2) 研究分担者

上野智永 (UENO, Tomonaga)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 20611156