

平成 31 年 5 月 5 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2018

課題番号：26286010

研究課題名(和文) 高分子ナノ組織体に形成される2次元ナノ空間場を用いた超イオン伝導材料の創製

研究課題名(英文) Super ion conductive materials using two dimensional nanospace in polymer assembly

研究代表者

松井 淳 (Matsui, Jun)

山形大学・理学部・教授

研究者番号：50361184

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では単分子厚さの高分子ナノシートを1層ずつ積層して得られるラメラ状組織体において、ラメラ界面が形成する2次元ナノ空間を利用した高分子電解質の創成とナノ空間におけるプロトン伝導機構について明らかにした。2次元ナノ空間を利用することで、弱酸をプロトンソースとして用いた場合にも、既存の超強酸を利用するナフィオンに匹敵する高いプロトン伝導を達成した。さらにプロトンソース間の距離依存性よりこの高いプロトン伝導はプロトンソースが2次元ナノ空間においてオングストロームレベルの最適距離で配置されているために達成されていることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

プロトン伝導性高分子電解質は次世代のクリーンエネルギーである水素を利用した固体高分子形燃料電池に必須の部材である。これまでは、高いプロトン伝導性を達成するためには超強酸が必須と考えられ、その結果触媒、セルなどの周辺部材に大きな制限があった。本研究結果により2次元ナノ空間を利用することで、カルボン酸のような弱酸を用いても実用的に十分なプロトン伝導度を達成できることを証明した。これより、固体高分子形燃料電池の普及に寄与できる。さらに、2次元ナノ空間と生体膜界面の構造が類似していることから、生体のエネルギー生産機構解明についても貢献できた成果である。

研究成果の概要(英文)：In this project we prepared high proton conductive polymer electrolytes using two-dimensional (2D) nanospace as a proton conduction channel. The interlayer in lamellar structured polymer films were utilized as the 2D nanospace and proton source such as carboxylic acid and phosphonic acid were incorporated to form the proton conduction channel. The proton conductivities of the films were comparable to the state-of-art Nafion membranes even their acid dissociation constant (pKa) are much smaller (~4 for carboxylic acid and ~2 for phosphonic acid) than Nafion (~6). The dependency of proton source concentration to the proton conductivity revealed that the high proton conductivity was achieved because the proton sources were arranged at the optimum distance in angstrom level at the two-dimensional nanospace.

研究分野：高分子機能材料

キーワード：2次元空間 プロトン伝導 生体膜 ラメラ構造

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

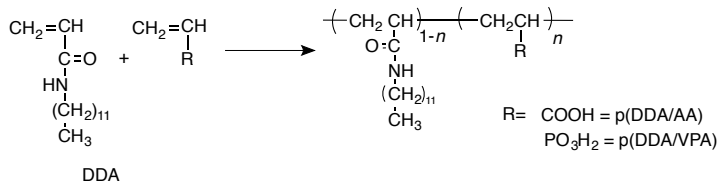
高分子イオニクス材料は、イオンの輸送やそれに基づく化学反応をつかさどる材料であり、電池のセパレータやセンサーなど様々な分野に応用される電気化学材料である。近年のエネルギー、環境問題の高まりから、燃料電池への応用に向けたプロトン伝導性高分子電解質膜の研究が盛んに行われている。しかしながら、これまで高分子電解質材料に関する研究は、主に新規化合物合成に関するものであり、残念ながら燃料電池の大幅な普及につながるブレークスルーとなるような新規高分子材料は発表されていない。近年、このような閉塞感を打破するために、プロトンが実際に輸送される、空間、構造に着目し、それらを合目的的に制御することで高プロトン伝導を達成する試みが行われている。そのような背景の中、我々は生物が燃料電池と同様にプロトンを利用してエネルギー(ATP)生産を行っていることに着目した。ATPは二分子膜内外でのプロトン濃度勾配を利用して生産されており、その濃度勾配は、プロトンが脂質二分子膜界面やタンパク質内を効率的に移動することで形成される。その効率的な輸送は1次元ナノチャネル(タンパク質内)や2次元ナノチャネル(二分子膜界面)を利用することで達成されると考えられている。

2. 研究の目的

そこで、本研究では生体膜と類似の構造を示す高分子ナノシートを基盤とし、これをLangmuir-Blodgett(LB)法を用いて積層したラメラ状高分子集積体による新概念の高分子電解質創製を行った。具体的には、ラメラ状高分子集積体に形成される親水層を2次元プロトン伝導ナノチャネルとして捉え、ここにプロトンソースを導入した層状高分子電解質を構築することで、プロトン伝導性高分子電解質におけるナノ空間の有用性を明らかにするとともに、その伝導機構を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

優れた高分子ナノシートを形成するドデシルアクリルアミド (DDA)を用いこれとアクリル酸(AA)およびビニルホスホン酸(VPA)を共重合することでプロトンソースを有する両親媒性高分子を合成した(Scheme 1)。LB法により単分子膜を基板に積層し、その積層膜構造についてX線回折、FTIR測定により構造解析を行った。また積層膜のプロトン伝導度をインピーダンス測定により明らかにした。



Scheme 1 プロトンソースを有する両親媒性高分子の合成

4. 研究成果

(1) p(DDA/AA)を用いた弱酸系高分子電解質の創製

種々の割合で AA を有する両親媒性高分子 p(DDA/AA) はフリーラジカル共重合により簡単に合成することができた。これらの共重合体の単分子膜特性を  $\pi$ -A 等温線により検討したところ、p(DDA/AA)はAA含有率が0.49までのものが安定な単分子膜を形成することができた(図

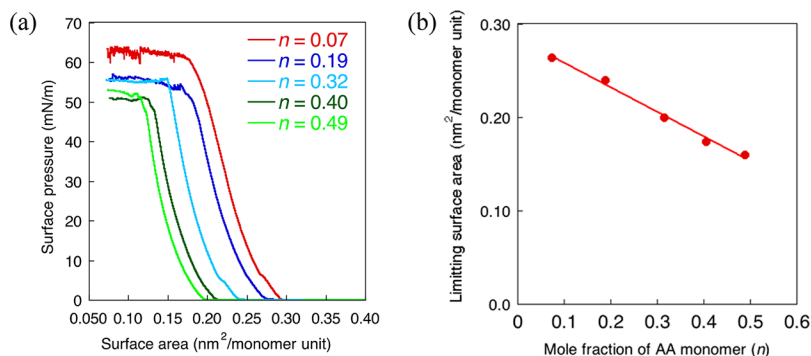


図1 (a) p(DDA/AA)共重合体の  $\pi$ -A 等温線 (20 °C) (b)AA 含有率と平均極限占有面積( $A_{av}$ )の関係。許可を得て掲載。Langmuir 2017, 33, 12897. Copyright 2019 American Chemical Society

1a)。それぞれの  $\pi$ -A 等温線において最も立ち上がり鋭い領域を 0 に補外して得られる平均極限占有面積  $A_{av}$  を AA 含有率に対してプロットすると直線関係が得られた(図 1b)。これは AA が単分子膜中に均一に分散していることを示している。この直線を AA の含有率 100%へと補外した値(0.03 nm<sup>2</sup>/molecule)は AA が水面上で占める面積であり、非常に小さいことから AA は水面下に存在することが示唆された。続いてこれらの高分子ナノシートを LB 法により基板に積層しその層構造について、X 線回折(XRD)測定により明らかにした。どの積層膜においても強い 1 次のブラッグピークおよびその高次ピークが観察され、均一なラメラ構造を形成していることが明らかとなった。そこで、AA 含有率が 0.44 のものを用い積層膜のラメラ平面方向と垂直方向のプロトン伝導度について検討を行った。p(DDA/AA) (n=0.44) 30 層のプロトン伝導度を 60 °C、98%RH の条件で測定したところ、加湿時間が増加するとともに増加し最終的に 0.051 S/cm の値で飽和した。この値は既存の超強酸 Nafion に匹敵する値であり、2 次元ナノ空間が高プロトン伝導に有用であることを明らかにした。一方で同条件下におけるラメラ垂直方向の伝導度は 2.1 × 10<sup>-13</sup> と絶縁体であった。これより高分子ナノシート積層体を用いることで弱酸においても高

プロトン伝導を達成するだけでなく、 $10^{11}$  以上の異方伝導性を示す高分子電解質を創製することに成功した(図 2)。そこで、2次元ナノ空間における高プロトン伝導の起源を明らかにするため、プロトン伝導度の AA 含有率依存性について検討した。プロトン伝導度は AA 含有率に応じて増加する一般的な挙動を示した。一方で伝導度の温度依存性から算出される活性化エネルギー( $E_a$ )に関しては3種類の領域が存在した。すなわち AA 含有率が 0.07 では  $E_a=0.47$  eV と比較的高く Vehicle 機構での伝導を示唆したのに対し 0.32 以上では含有率にかかわらず 0.30eV と Grotthuss 機構での伝導を示唆した。また 0.19 ものにおいては  $50^\circ\text{C}$  において伝導度が極大を示す、ベル型の温度依存性を示した(図 3)。近年界面におけるプロトン伝導について計算化学を利用した検討がなされており、それらの報告では界面における2次元水素結合ネットワークの形成により高いプロトン伝導を実現できることが示唆されている<sup>1-5</sup>。さらに高効率な2次元水素結合ネットワーク形成には最適なプロトンソース間距離があることが示されている。そこで、 $\pi$ -A 等温線の結果を元に AA 間距離( $I_{AA}$ )と  $E_a$  の関係を見積もったところ、 $I_{AA}$  が  $8.9 \text{ \AA}$  以下になると Grotthuss 機構で伝導しており、最も高い伝導度を示した際の距離は  $6.4 \text{ \AA}$  と計算化学の結果から報告された値 ( $6.8 \text{ \AA}$ ) と非常によい一致を示した。これより、プロトン伝導チャネルを2次元に閉じ込めかつプロトンソース間を近接させることで高効率な2次元水素結合ネットワークが形成されたことが弱酸においても高プロトン伝導を達成した理由と考えられる。またこのように考えると  $n=0.19$  においてある温度で極大を示すことは以下のように説明することができる。19%の場合、 $I_{AA}=12 \text{ \AA}$  であるため低温領域においては弱いながらも水素結合ネットワークを形成しており、その結果 Grotthuss 機構により伝導する。さらに高温になると分子運動が激しくなるためこの水素結合ネットワークが開裂してしまうため Vehicle 機構へと転移し、伝導度が減少したと考えられる。

## (2) p(DDA/VPA)を用いた生体膜模倣高分子電解質の創製

生体膜は50%以上がリン脂質により構成されている。そこで生体膜模倣高分子電解質としてホスホン酸を導入した高分子ナノシートを構築しそのプロトン伝導特性について検討を行った。DDA と VPA をフリーラジカル共重合することで p(DDA/VPA) を合成し、FT-IR によって共重合体に VPA が導入されていること、また元素分析により VPA の含有率は 0.19~0.52 と決定した。 $\pi$ -A 等温線測定によってすべての共重合体が安定な単分子膜を形成することを確認するとともに、得られた  $A_{av}$  を用いて  $A_{VPA}$  を算出することで、VPA は水面下に存在することが明らかになった。そこで、LB 法によって p(DDA/VPA) の凝縮膜を数十層累積し、UV-vis 分光法測定を行ったところ、VPA の含有率が 45%までのものは積層数の増加と共に DDA のアミド由来の吸収ピークが直線的に増加したため固体基板へ均一に積層されていることが示された。一方で VPA が 52%含有したものは親水性が強いため基板へ積層することはできなかった。そこで積層可能なコポリマーを基板に累積し XRD 測定を行ったところ、複数のピークが観測された。これらの  $q$  値のピーク比が 1:2 もしくは 1:2:3 で得られたため、均一なラメラ構造であることが示された。また  $q$  値から算出されるラメラ層間隔  $d$  は  $n$  の増加に伴って増大したため、VPA は親水層間に挟み込まれた構造をとることが分かった。そこで、疎水処理を行ったガラス基板に Au くし形電極を蒸着し、作製したポリマーを LB 法によって累積し、 $60^\circ\text{C}$ 、98% RH 下で膜平面方向の伝導度を交流インピーダンス法によって測定した。プ

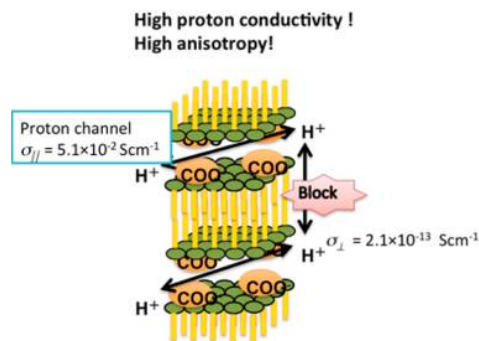


図 2 高分子ナノシート積層体による高異方性、高プロトン伝導膜。許可を得て掲載。Langmuir 2015, 31, 5174. Copyright 2019 American Chemical Society

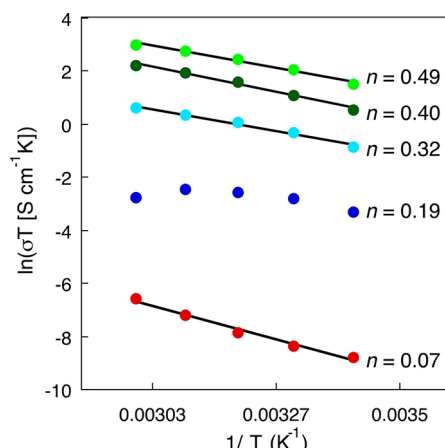


図 3 高分子ナノシート積層体のラメラ平面方向の伝導度の Arrhenius 型プロット。許可を得て掲載。Langmuir 2017, 33, 12897. Copyright 2019 American Chemical Society

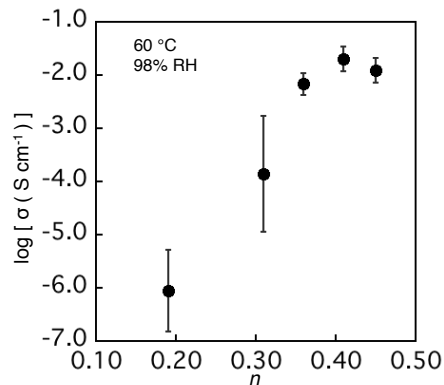


図 4 種々の VPA 含有率における p(DDA/VPA) のプロトン伝導度。許可を得て掲載。Langmuir 2019, 35, 3302. Copyright 2019 American Chemical Society

ロトン伝導度は導入率の増大に伴って増大し、VPA 含有率が 0.41 のときに最大値 ( $3.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ) を示し p(DDA/AA) と同様に 2 次元ナノ空間を利用することでプロトンソースとしてホスホン酸を用いても Nafion に匹敵するプロトン伝導を達成できた。一方で興味深いことに VPA 含有率を 0.45 まで増加させると伝導度は 0.41 もの 70% 程度となった (図 4)。そこで、これらのプロトン伝導の  $E_a$  を求めたところ、伝導度と同様に 0.41 のものが最小となった (図 5)。計算された  $E_a$  の値よりすべての含有率において p(DDA/AA) と同様に 2 次元水素結合ネットワークを利用した Grotthuss 機構でプロトン伝導されていることを示している。そのため、0.45 におけるプロトン伝導度の減少と活性化エネルギーの増加は分子の再配向エネルギーの増加によるものと提唱した。Grotthuss 機構においては水素結合ネットワークを用いてプロトンがホッピングされた後に、水素結合ネットワークを再構築するために、分子が再配向する必要がある。山口らはスルホ基を数 nm の層に閉じ込めたモデルを用いスルホ基と水間の距離 ( $R_{00}$ ) が  $E_a$  に及ぼす影響について AIMD 計算により検討している<sup>6</sup>。その結果プロトンホッピングの  $E_a$  は  $R_{00}$  が 2.6 Å 以下になると最小の値を示すのに対し、再配向の  $E_a$  は 2.6 Å 以上で増加するという結果となった。そこで p(DDA/VPA) の  $\pi$ -A 等温線の結果より  $R_{00}$  を計算したところ、0.41 では 2.8 Å, 0.45 では 2.5 Å と求められ、計算により求められた結果と良い一致を示した。以上より 2 次元ナノチャンネルにプロトンソースを最適距離に配置することで弱酸においても高いプロトン伝導性を示す高分子電解質を構築することが可能であることを実験的に示した。

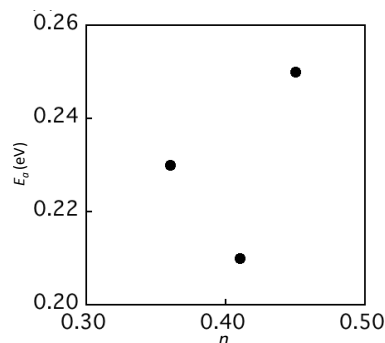


図 5 p(DDA/VPA) ナノシート積層体のプロトン伝導の活性化エネルギー。

<参考文献>

1. A. Golovnev, M. Eikerling, *Phys. Rev. E* 87 062908 (2013).
2. A. Golovnev, M. Eikerling, *J. Phys.: Condens. Matter* 25 1 (2013).
3. M.A. Ilhan, E. Spohr, *J Phys Condens Matter* 23 234104 (2011).
4. S. Vartak, A. Golovnev, A. Roudgar, M. Eikerling, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 24099 (2014).
5. S. Vartak, A. Roudgar, A. Golovnev, M. Eikerling, *J. Phys. Chem. B* 117 583 (2012).
6. T. Ogawa, T. Aonuma, T. Tamaki, H. Ohashi, H. Ushiyama, K. Yamashita, T. Yamaguchi, *Chemical Science* 5 4878 (2014).

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 21 件)

- ① M. Tsukamoto, K. Ebata, H. Sakiyama, S. Yamamoto, M. Mitsuishi, T. Miyashita and J. Matsui, "Biomimetic Polyelectrolytes Based on Polymer Nanosheet Films and Their Proton Conduction Mechanism", *Langmuir* 35, 3302 (2019).
- ② T. Sato, M. Tsukamoto, S. Yamamoto, M. Mitsuishi, T. Miyashita, S. Nagano and J. Matsui, "Acid-Group-Content-Dependent Proton Conductivity Mechanisms at the Interlayer of Poly(N-dodecylacrylamide-co-acrylic acid) Copolymer Multilayer Nanosheet Films", *Langmuir* 33, 12897 (2017).
- ③ T. Sato, Y. Hayasaka, M. Mitsuishi, T. Miyashita, S. Nagano and J. Matsui, "High Proton Conductivity in the Molecular Interlayer of a Polymer Nanosheet Multilayer Film", *Langmuir* 31, 5174 (2015).
- ④

[学会発表] (計 59 件)

- ① J. Matsui, "Biomimetic Proton Conductive Polymer Electrolyte" First International Conference on 4D Materials and Systems (4DMS), Yonezawa, 8/26-30, 2018
- ② J. Matsui, "High proton conductivity in two-dimensional nanospace of polymer ultrathin film assembly" The 3rd Angel Symposium, Yonezawa, 3/4-5 2017

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: イオン交換膜及び電池並びにその製造方法  
 発明者: 有田 稔彦, 増原 陽人, 松井 淳, 志藤 慶治  
 権利者: 国立大学法人東北大学、国立大学法人山形大学  
 種類: 特開  
 番号: 2017-37762

出願年：2017  
国内外の別： 国内

〔その他〕

ホームページ等

<https://matsuilab.localinfo.jp>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：永野修作

ローマ字氏名：Nagano Shusaku

所属研究機関名：名古屋大学

部局名：工学研究科

職名：准教授

研究者番号 (8桁)：40362264

研究分担者氏名：源明誠

ローマ字氏名：Gemmei Makoto

所属研究機関名：富山大学

部局名：大学院理工学研究部(工学)

職名：准教授

研究者番号 (8桁)：70334711

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。