

平成 22 年 4 月 19 日現在

研究種目： 若手研究(B)
 研究期間： 2008～2009
 課題番号：20750083
 研究課題名（和文） 高密度高分子集積体を基盤としたプロトン伝導性ナノ薄膜の構築
 研究課題名（英文） Ultrathin proton conductive membrane based on polymer nanosheet assembly
 研究代表者
 松井 淳 (MATSUI JUN)
 東北大学・多元物質科学研究所・助教
 研究者番号：50361184

研究成果の概要（和文）：1～2 nm 厚さの高分子ナノ薄膜にプロトン伝導部位を導入することで、加湿下、室温で 10^{-6} S/cm のプロトン伝導性高分子ナノ薄膜の構築を行った。さらに、酸性部位と塩基性部位をそれぞれ、有する高分子ナノ薄膜を複合積層することで加湿下、室温で 10^{-2} S/cm のプロトン伝導性高分子ナノ薄膜の構築を行った。これはナノメートルスケールで精密なプロトン伝導パスを形成できたためと考えられる。

研究成果の概要（英文）：We prepared ultrathin proton conductive membrane based on polymer nanosheet assembly. The polymer nanosheet was prepared by acryamide-based copolymer, which contains sulfonic acid as a proton conductive group. The polymer nanosheet showed the proton conductivity of 10^{-6} S/cm at room temp, RH=100%. Moreover, the conductivity of 10^{-2} S/cm was achieved using acid-based type polymer nanosheet assembly.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：機能性高分子

1. 研究開始当初の背景

高度情報化社会の発展に伴って、ラップトップ型パソコンに代表されるポータブル電子機器の利用が進行してきた。それによりこれらのエネルギー供給源となる電池部分に関

し、構成材料の高性能化を目指した研究が近年注目を集めている。なかでも電解質媒体として、従来の電解液を固体高分子電解質(SPE)で代替した全固体型電池を薄膜化、小型化する試みが盛んに行われている。電解質媒体と

して SPE を利用することで、電池を安全でかつ薄型化、小型化することが可能になってきている。現在、SPE として Nafion® やスルホン化芳香族電解質などのスルホン酸系電解質が用いられている。Nafion® などの電解質膜は、熔融延伸法、キャスト法、スピンドット法などにより製膜されている。しかしながら、このような手法では膜中の高分子がランダムコイル状となるために、自由体積が増え、高密度でかつ均質な薄膜を得るのが難しいという問題がある。電解質の密度や均質性の低下は、ガスバリア性を低下させる原因となる。一方、ガスバリア性を向上させるために膜厚を増加させると、膜のプロトン伝導性が低下する問題点がある。

2. 研究の目的

一方申請者らはこれまでアクリルアミド系高分子を気液界面に展開することで形成される高密度高分子単分子膜“高分子ナノシート”に関する研究を行っている。高分子ナノシートはアルキル鎖が密にパッキングした構造を取るため高いガスバリア性を有しました膜厚も 1 nm オーダーで制御可能である。申請者はこれまで共重合法により高分子ナノシートに機能を付与すること光駆動型論理演算素子や低駆動電圧の電気化学トランジスタなどの電子素子の構築に成功している。そこで本研究では、以上の結果を元に高いプロトン伝導性を示すプロトン伝導性高分子ナノシートの作製を目的とする。本研究で作製されるプロトン伝導性高分子ナノシートは高分子ナノシートの特徴であるアルキル鎖の密なパッキングにより高いガスバリア性と超薄膜に由来する高いイオン伝導性を兼ね備えた SPC として期待できる。

3. 研究の方法

(1)プロトン伝導部位を有する両親媒性高分子の合成

(2) p(DDA/NaSS), p(DDA/AMPS)の水面上単分子膜挙動

(3) p(DDA/NaSS), p(DDA/AMPS)LB 膜の作製と構造評価。

(4) p(DDA/AMPS)のプロトン伝導測定

(5) 塩基性を有する高分子ナノシートを用いた酸塩基型プロトン伝導ナノ薄膜の作製。

4. 研究成果

(1)プロトン伝導部位を有する両親媒性高分子の合成

プロトン伝導性基としてスチレンスルホン酸 (NaSS) 2-arylamide-2-methylpropanesulfonate (AMPS)スルホン酸含有モノマーを用い、優れ

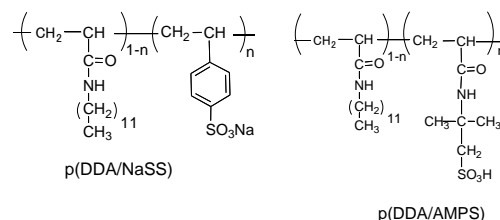


図 1. p(DDA/NaSS)と p(DDA/AMPS)の化学構造

Table 1 合成した高分子の諸特性

comonomer	initial comonomer content (mol%)	solvent for polymerization	comonomer content in copolymer (n)	Mn	Mw/Mn
NaSS	0.05	DMF	0.04	5800	1.2
	0.1	DMF	0.08	4600	1.4
	0.1	THF/H ₂ O	0.08	6200	1.4
	0.2	THF/H ₂ O	0.17	7800	1.5
AMPS	0.2	THF/H ₂ O	0.15	4000	1.5

た高分子ナノシートを形成する N-dodecylacrylamide (DDA)と共重合することでプロトン伝導基を有する高分子を合成した(図1)。開始剤としてAIBNを用い、DMAあるいはTHF/ H₂O混合系を用いて共重合を行った。アセトニトリルで再沈殿し、遠心分離により回収した。合成したp(DDA/NaSS)及びp(DDA/AMPS)の組成n、数平均分子量Mn、分散度Mn/MwをTable 1に示す。

(2) p(DDA/NaSS), p(DDA/AMPS)の水面上単分子膜挙動

上記のように合成した p(DDA/NaSS)、p(DDA/AMPS)について、水面上での単分子膜挙動を検討するために π -A 曲線を測定した。

図2に NaSS 導入率を変えた時の 20 °C における p(DDA/NaSS)の π -A 曲線を示す。NaSS 導入率の増加とともに平均極限占有面積が減少することが明らかになった。ここで NaSS の水面上における分子占有面積を算出するため、次式を用いた。

$$A_{\text{average}} = (1-n)A_{\text{DDA}} + nA_{\text{NaSS}}$$

A_{average} 、 A_{DDA} 、 A_{NaSS} はそれぞれ平均の極限占有面積、DDA1 ユニット当たりの極限占有面積、NaSS ユニット当たりの占有面積を示し、 n は NaSS 組成を表している。この式よりいずれの導入率においても A_{NaSS} は 0.31 nm²/monomer unit 以下の値を示すことが明らかになった。一方で、Chem 3D よりスルホン酸ナトリウム基の占有面積は約 0.4 nm² と求

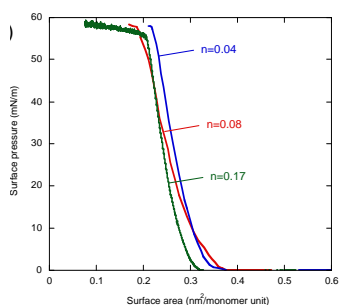


図2 p(DDA/NaSS)の π -A 曲線 (20 °C)

められるので、凝縮単分子膜状態で NaSS 側鎖は水面上に広がることはなく、その親水性のために水面下に位置していると考えられる。また、NaSS 導入率を変えても曲線は鋭い立ち上がりを示し、崩壊圧は 55 mN/m を維持していることがわかった。このことから側鎖のスルホン酸は単分子膜の安定性に影響を及ぼしておらず、スルホン酸同士は水面下

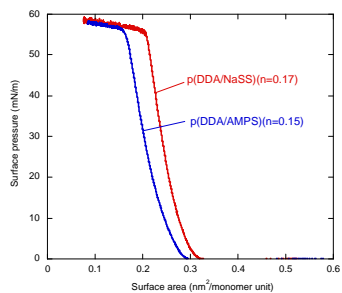


図3 p(DDA/AMPS)の π -A 曲線 (20 °C)

で離れて存在していると推定される。

図3は $n=0.15$ の p(DDA/AMPS)水面上単分子膜の π -A 曲線を示している。p(DDA/NaSS)と同様に曲線の鋭い立ち上がりと高い崩壊圧を示しており、良好な水面上単分子膜が得られることがわかった。これより平均極限占有面積が 0.25 nm²/monomer unit と求められ、前述の式より AMPS の極限占有面積はほぼ 0 nm²/monomer unit となり、AMPS は水面下に存在していると考えられる。

(3) p(DDA/NaSS), p(DDA/AMPS)LB 膜の作製と構造評価。

p(DDA/NaSS)および p(DDA/AMPS)を所定の表面圧まで圧縮し、基板への転写を行った。累積総数に伴うアミド部位の吸光度を測定したところ、どちらも積層数の増加に伴い、吸光度が直線的に増加したことから、定量的な累積が行われていることが確認できた。一方、シリコン基板上に2層転写した膜の表面を原子間力顕微鏡(AFM)で測定したところ p(DDA/NaSS)においては粒状のドメインの形成が見られた。p(DDA/AMPS)においては比較的均一な表面が観測された。これは p(DDA/AMPS)においては AMPS 部位にもアミド基を有するため、高分子鎖内において水素結合が形成し、より安定な膜を形成したためと考えられる。そこで p(DDA/AMPS)を 30

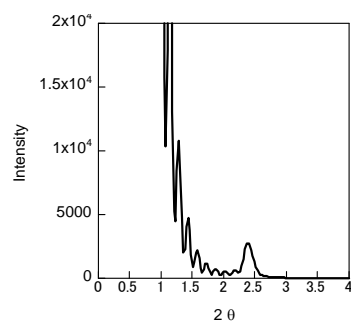


図4 p(DDA/AMPS) 30 層の XRD スペクトル
層累積し、その X 線回折測定を行ったところ、層構造に由来するブラッグピークが観察されこれより一層あたりの膜厚が 1.8 nm と求

められた。また底角側には基板と膜表面との干渉によるキリーヒフリンジが観察され、p(DDA/AMPS)が非常に均一な表面を有するナノ薄膜で有ることを支持している(図4)。そこで、以下のプロトン伝導測定ではp(DDA/AMPS)を用いた。

(4) p(DDA/AMPS)のプロトン伝導測定

① 測定電極の作製

Au 櫛形電極を測定基板として用いた。ガラス基板を疎水処理し、マスクを被せて真空蒸着機内にセットした。まず、ガラス上に接着層としてCrを電子銃により1 □/sで5 nm蒸着した。次に、抵抗加熱によりAuを2 □/sで45 nm蒸着し、合計で厚さが50 nmの電極を作製した。

② p(DDA/AMPS) LB膜の累積

①により作製したくし形電極上にp(DDA/AMPS) LB膜を30層累積し、測定サンプルとしRH=100%種々の温度でのプロトン伝導測定をLCRメーター(ヒオキ、LCR HiTESTER 3522)により周波数100000~10 Hzの範囲でインピーダンスを測定した。測定後のナイキストプロットはZsimpWinTM(Princeton Applied Research)により等価回路を用いてフィッティングすることで膜内部の抵抗値を求め、これよりイオン伝導度を算出した。図5(a)に室温から70 °Cまで温度を変化させた時のナイキストプロットを示す。これより、温度が増加するにつ

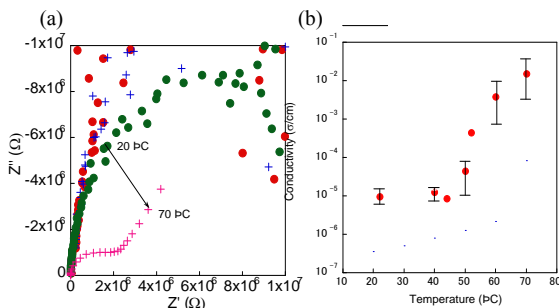


図5 (a)p(DDA/AMPS)30のナイキストプロット.(b)種々の温度における伝導度プロットを示す。これより、温度が増加するにつ

れ円弧が小さくなりプロトン伝導性が増加していることがわかる。この円弧がX軸と交わる場所を抵抗とし、これよりp(DDA/AMPS)のプロトン伝導度を算出した(図5(b))。プロトン伝導度はRH=100%の加湿下において室温では10⁻⁶ S/cmの、70 °Cでは10⁻² S/cmのプロトン伝導度を示した。

(5) 塩基性を有する高分子ナノシートを用いた酸塩基型プロトン伝導ナノ薄膜の作製。p(DDA/AMPS)ナノ薄膜は60 nmの薄さであるにもかかわらず室温で10⁻⁶ S/cmのプロトン伝導度を示した。しかしながら、湿度が低下すると測定限界以上の膜抵抗を示した。低湿度でプロトン伝導が起こるためには高分子自体がプロトンキャリアとして働くことが不可欠である。プロトンキャリアをもつ高分子として、側鎖にアミンを導入し、低湿度でのプロトン伝導を確認した報告例がある。そこで、本章では末端にアミンを持つ、2,2-(ethylenedioxy) bis(ethylamine)(DONH)とDDAのコポリマーのp(DDA/DONH)のナノシートを作製し、これとp(DDA/AMPS)のヘテロ積層による酸塩基型プロトン伝導ナノ薄膜の構築を試みた。

① p(DDA/DONH)の合成と単分子膜挙動

DDAと2,2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine)

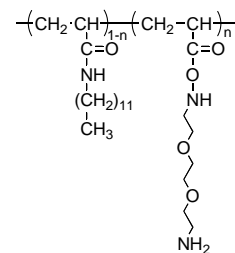


図6 p(DDA/DONH)の構造

(DONH)の共重合体である

p(DDA/DONH)(図6)は前駆体となるN-acryloxy succinimide (NAS)とDDAとの共重合を行った後に2,2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine)とNASとの置換反応により合成

した。分子量は $M_n=1.5 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=1.4$ DONH の導入率は 48%であった。

p(DDA/DONH)は崩壊圧 45 mN/m の安定な単分子膜を形成し、基板の上に転写可能であった。XRD 測定より $2\theta=1.9$ の位置 Bragg ピークが観察され、Bragg の式より一層あたりの膜厚は 2.3nm となり、pDDA の LB 膜一層あたりの膜厚(1.7 nm)よりも大きい膜圧を示した。これは、p(DDA/DONH)が固体基板に移し取られる際、DONH ユニットが親水-親水面に挟み込まれた構造をするためと考えられる。

② p(DDA/AMPS)と p(DDA/DONH)のヘテロ積層膜の構築とプロトン伝導度測定

p(DDA/DONH)と p(DDA/AMPS)を 1 層ずつ交互に積層したヘテロ積層膜を作製した。ヘテロ積層 LB 膜の構造の概念図を図 7 に示す。膜中では p(DDA/DONH)の末端アミンと、p(DDA/AMPS)の末端スルホン酸が向かい合うようにして存在していると考えられる。図 8 に RH=43 % での p(DDA/DONH)と p(DDA/AMPS)のヘテロ積層 LB 膜のナイキストプロットを示す。高周波数側で良好な半円を描き、プロトン伝導度は 1.2×10^{-6} S/cm であった。これより、p(DDA/DONH)よりも低湿度でプロトン伝導が起こることが明らかとなった。p(DDA/DONH)と p(DDA/AMPS)をヘテロ積層することで、p(DDA/DONH)の末端アミンが p(DDA/AMPS)の末端スルホン酸によりプロトン化したため、このような結果が得られたと考えられる。

Table 2 に任意の湿度でのインピーダンス測定の結果を示す。RH=100 %では 10^{-2} S/cm のプロトン伝導度を達成できた。この理由としてはアミンよりスルホン酸が水の吸着に優れるため、p(DDA/DONH)単体よりもヘテロ積層数 LB 膜が高い値を示すものと考えられる。また、RH=33 %まで湿度を下げるとこのヘテロ積層膜でもプロトン伝導を示さな

くなった。この理由としては高分子塩基に用いている p(DDA/DONH)のアミンの導入率が低いためにアミノ基間ではホッピングができないサイトが存在し、この領域では吸着水がチャンネルになっていると考えられる。RH=33%以下ではこの水和によるサイトが無くなるため、膜中のプロトン伝導のチャンネルに欠陥が生じ、プロトン伝導が起こらなかったことが考えられる。

(6)まとめ

高分子ナノシートにプロトン伝導部位とし

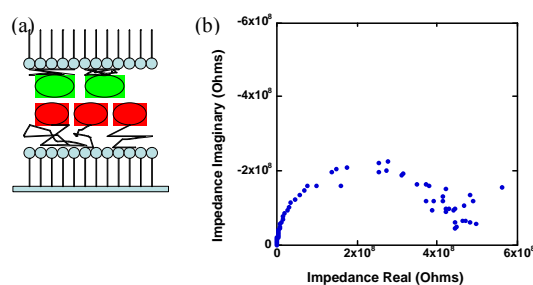


図 7(a) ヘテロ積層膜構造と (b) RH=43%におけるナイキストプロット

Table 2 種々の相対湿度におけるヘテロ積層膜のプロトン伝導度 (20 °C)

RH(%)	σ (S/cm)
100	1.2×10^{-2}
75	8.7×10^{-4}
54	7.2×10^{-4}
43	1.2×10^{-6}
33	-

てスルホン酸を導入した p(DDA/AMPS)を合成し、そのプロトン伝導特性について検討を行った。p(DDA/AMPS)は一層あたり 1.8 nm の層状の薄膜を形成した。p(DDA/AMPS) 30 層の高分子ナノシートは室温で 10^{-6} S/cm のプロトン伝導度を示した。また p(DDA/AMPS)と塩基性の p(DDA/DONH)とのヘテロ積層膜は室温、相対湿度 43 %で 10^{-6} S/cm のプロトン伝導度を示した。本系ではナノ領域にプロトン伝導パスを形成可能であるため、今後高分子系でのナノイオニクスの展開が期待できる。

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 3 件)

1. J. Matsui, S. Parvin, E. Sato and T. Miyashita, "Preparation of Organic-ceramic-metal Multi-hybrid Particles and Their Organized Assembly " *Polym. J.*, 2010, **42**, 142-147 査読有り
2. J. Matsui, M. Yamakoshi and T. Miyashita, "Solid-State Electrochemical Transistor Based on π -Conjugated Polymer Langmuir-Blodgett Film" *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2010, **49**, 01AB02-1-01AB02-4 査読有り
3. S. Sultana, J. Matsui, M. Mitsuishi and T. Miyashita, "Thickness Dependence of Surface Wettability Change by Photoreactive Polymer Nanosheets" *Polym. J.*, 2008, **40**, 953-957. 査読有り

[学会発表] (計 8 件)

1. Jun Matsui, Hiromu Miyata, Rinko Kudo, Yu Hanaoka, Tokuji "Miyashita Fabrication of Polymer Nanosheet Containing Proton Conductive Molecule for Ultrathin Ion Conductive Membrane", 2009 MRS fall meeting. 平成 21 年 11 月 30 日 アメリカ、ボストン
2. 工藤倫子, 松井淳, 宮下徳治 "イミダゾール基を有するポリマーの合成と Langmuir-Blodgett膜形成能の検討" 第 58 回高分子学会年次大会, 平成 21 年 5 月 27 日 神戸
3. 工藤倫子, 花岡裕, 松井淳、宮下徳治 "プロトン伝導部位を有する高分子ナノシートの作製", 平成 20 年度化学系学協会東北大会平成 20 年 10 月 12 日 福島県

[その他]

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/miyashita/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松井 淳 (MATSUI JUN)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：50361184