

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410223

研究課題名(和文) 多様なドナー分子からなる電荷移動錯体高分子複合膜の作製と構造、機能評価

研究課題名(英文) development, structural and functional evaluation of charge-transfer complex hybrid films with various donor molecules

研究代表者

西原 正通 (Nishihara, Masamichi)

九州大学・次世代燃料電池産学連携研究センター・准教授

研究者番号：40415972

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電子アクセプターユニットと電子ドナーユニットにより形成される3つのパターンの電荷移動(CT)錯体複合膜を作製し、構造と機能の関係を明らかにした。3種類の複合膜の結果から、ドナー性とアクセプター性を持つ分子同士であれば、低分子-高分子、高分子-高分子、組み合わせによらずCT錯体膜を形成することを明らかにした。これらのCT錯体膜は、分子の立体障害、サイズの問題を考慮すれば、多様なCT錯体膜を簡単に作製可能であり、ドナー、アクセプターの組成比を調整する事で、同じロットの高分子から異なる機能を持つ複合膜を複数作製可能な方法であることを実証した。

研究成果の概要(英文)：We developed 3 different charge-transfer complex films (CT films) consisted of electron-acceptor unit and electron-donor unit and clarified the relationship between molecular structure and function of CT films. 3 different CT films are formed by 1) different donor molecules/single acceptor polymer, 2) single donor molecule/different acceptor polymers and 3) donor polymers/acceptor polymers. Study of type 1 and 2 suggested that the small molecules which did not have large functional groups near donor or acceptor unit could form CT complex in the solid films. From type 3, we could firstly confirm that acceptor polymer and donor polymer could form CT complex in the polymer blend. From these research, we clarified that several properties of CT films could be easily controlled by changing acceptor/donor ratio. Therefore, CT film method would be a useful and versatile process to make new polymeric materials.

研究分野：高分子科学

キーワード：高分子電解質膜 燃料電池 超分子構造 電荷移動錯体

1. 研究開始当初の背景

研究開始時点で、電荷移動 (CT) 錯体を超分子構造体の形成に用いる先行研究は、Iverson や Matile など多くの研究者によって行われてきた (Iverson, Nature, 1995, Matile, JACS, 2005 など)。これらの研究では、主に CT 相互作用を利用して低分子から超分子化させる手法が研究されてきた。

申請者は、この CT 相互作用による超分子構造体の形成を、“高分子”に応用し研究を行ってきた。研究開始時までに、電子受容体 (アクセプター) を持つポリイミドと電子供与性 (ドナー) 低分子を混合することで、CT 錯体を膜中に有する CT 錯体高分子複合膜が形成され、機械特性や光学特性などの物性が CT 錯体濃度に応じて調整できることを明らかにしている (図 1. 文献 Watari, Polymer J.

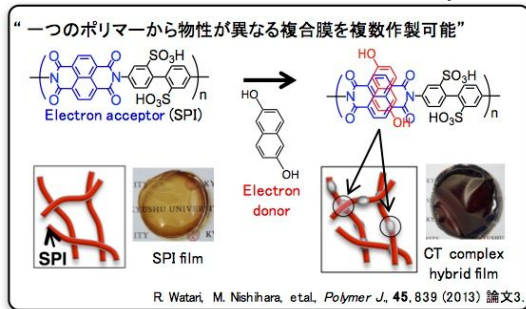


図 1. CT 錯体膜の構造

2013)

また、構造異性関係にある異なるドナー分子からなる別々の CT 錯体膜がそれぞれ異なる最大吸収波長を示すことを発見している (Nishihara, J. Polym. Sci., B, 2014)。これら構造異性ドナー分子からなる CT 錯体複合膜の分子構造を計算化学的手法で評価したところ、CT 相互作用だけでなくポリイミドとドナー分子が形成する分子間水素結合が複合的に関係した分子構造が得られ、この分子構造の違いが光学特性に影響している事を明らかにしていた。

2. 研究の目的

本研究では、申請者が申請時に取り組んでいた電子受容性ポリマーと電子供与性 (ドナー) 分子によって形成される電荷移動 (CT) 錯体複合膜について、より詳細に評価することで、CT 錯体複合材料の機能性材料としての

【これまでに明らかとなっている点】(論文④)

ドナー当量増加でCT吸収が上昇、色調の調整が可能 “構造異性体”を認識し、膜の最大吸収波長が変化

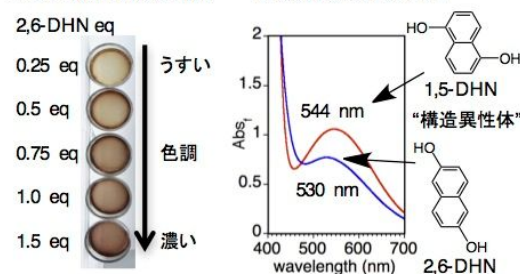


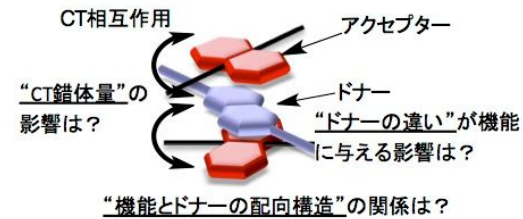
図 2. CT 錯体膜の分子認識

学理の構築を目標とした。

これまでの研究成果で興味深い点は、ポリイミドがドナー分子のわずかな構造の違いを CT 錯体と水素結合を通して認識している点にある (図 2)。つまり、これらの知見は様々なドナー分子を用いる事で、機械特性などの基礎物性が異なる数多くの CT 錯体膜を作製できる可能性を示唆している。

本研究では、これらの評価を通し、
・ドナー種の違いが CT 錯体複合膜にどのような特性の違いを出すのか
・機能と分子構造がどのような関係をもっているのか
を明らかにすることを目的とした (図 3)。

【研究期間で明らかにする点】



【用いる手法】

1. 単独ドナーによるCT膜の調製と評価
2. 複数ドナーによるCT膜の調製と評価
3. 高分子ドナーによるCTブレンド膜の調製と評価

図 3. 本研究で明らかにする点

本研究では、上述の点を明らかにするために図 4 に示した 3 種類の複合膜 (1. アクセプターポリマーと単一ドナーによる CT 錯体膜、2. 複数のドナーとアクセプターによるカクテル CT 錯体膜、3. ポリマーなどを混合したポリマーブレンド CT 錯体膜) を作製し、機能と構造の解析を行った。

上述の 3 種類の CT 錯体複合膜で、ドナー量を変え CT 錯体濃度を变化させることで、どのように材料物性が変化していくのか、そのメカニズムについて評価を行った。これらのメカニズムを明らかにし、CT 錯体複合膜の分子設計指針を構築することで、これまでに機能性を付与するため行われていた多段階有機合成による機能性材料作製を、全く別のアプローチでしかも容易に作製できるようになる手法の開発を進めた。

本研究では、構造と機能の関係にガイドラインを付けることで、狙った機能・特性を持つ高分子膜の作製を目指した。これらを総括することで CT 錯体複合膜という材料科学の学理の確立を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、CT 錯体複合膜を作製する手法として (1) 単一ドナーによる製膜、(2) 複数材料による製膜、(3) 高分子ブレンドによる製膜を行った (図 4)。

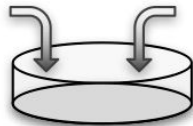
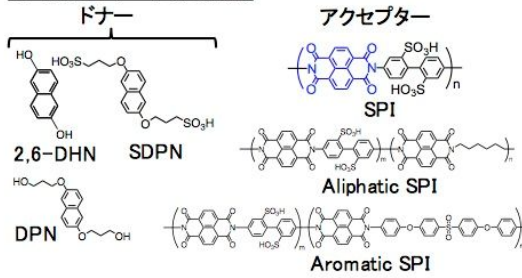
(1) 単一ドナーによる製膜

機能性、構造を考慮したドナー分子を用いてアクセプター高分子とドナー分子による単一膜を作製、機能評価を行った。本研究で

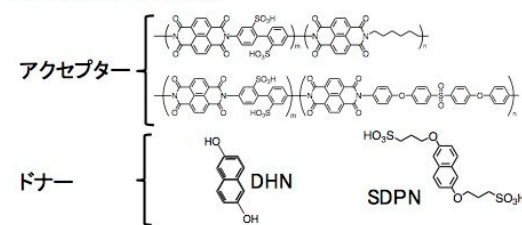
は、構造の解析のためにシンプルな構造の2,6-ジヒドロキシナフタレン(2,6-DHN)や機能発現を評価するためスルホン酸を導入したスルホン化ジプロポキシナフタレン(SDPN)を用いて、アクセプター高分子であるスルホン化ポリイミド(SPI)を用いてCT膜

【共通的な手法】
 エバポレーション法による製膜
 ・ドナーの当量を変えることによる物性の調整と評価
 ・ドナーとSPIの相溶性の違いによる相分離膜、相溶膜の作製

1. 単独のドナーによる製膜



2. 複数材料による製膜



3. 高分子ブレンドによる製膜

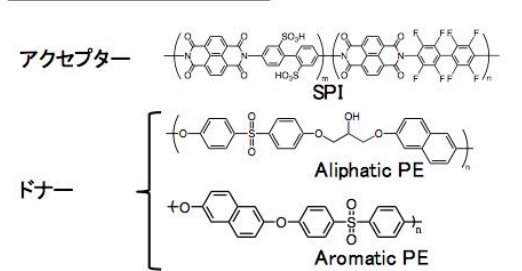


図4. 本研究で行う実験系のまとめ

を作製した。

(2)複数材料による製膜

本研究では、構造の異なるアクセプター性高分子SPIを用いて、複数のアクセプターとドナー分子として、2,6-DHNとSDPNを用いた複合膜を作製した。

(3)高分子ブレンドによる製膜

これまで行ってきた高分子-低分子形のCT膜と異なる高分子-高分子形のCTブレンド膜を作製した。アクセプターはSPI、ドナーはDHNを主鎖に持つポリエーテル(PE)を用いてブレンド膜を作製した。

得られたCT錯体膜は、高分子材料として基本的な物性に関して以下の評価を行った。

(1) 可視スペクトル測定を用いたCT錯体の形態変化や共役構造変化の評価(光学特性と

分子構造)

(2) XRD測定によるCT錯体複合膜の構造評価(分子構造)

(3) 引張試験によるYoung率等の比較(機械特性)

(4) DSC測定による複合膜の熱物性評価

(5) 溶解・膨潤試験による各試料の溶媒に対する耐溶解性の評価(化学的特性)

(6) 電気化学的手法によるプロトン伝導性評価

これらの結果から、構造と機能の関係を明らかにし、狙った機能・特性を持つ高分子膜の作製を目指した。

4. 研究成果

まず、電子受容性ポリマーであるスルホン化ポリイミド(SPI)と電子供与性(ドナー)分子によって形成される電荷移動(CT)錯体複合膜を様々なドナー分子を用いて作製し、その物性評価とその結果を元にした分子設計を行った。

(1)単一ドナーによる製膜

様々なドナー分子によるCT形成

単一ドナー分子からなるCT錯体膜には、これまでにCT膜を形成する事が知られている2,6-DHNを用いて、アクセプター高分子であるSPIとの複合膜化を行い、その物性を評価した。

特にSPIはプロトン伝導性を有する事が知られていることから、CT錯体形成がプロトン伝導性に及ぼす影響を評価した。本研究では、プロトン伝導性を持つ高分子にCT錯体を形成させて、物性を調整している。一方で、CT錯体結晶については、従来より“電子”伝導性物質として知られている。このため、得られたCT錯体膜が電気的な伝導性を有する場合、それは電子伝導によるものなのか、プロトン伝導によるものなのかを明らかにする

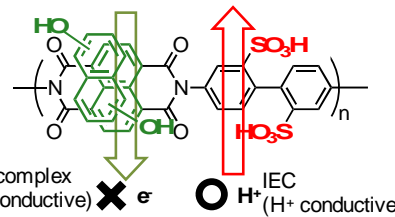


図5. CT錯体のインピーダンスによる伝導性の解明

必要がある。本研究では、CT錯体膜の特徴を考慮した測定を行うことで、CT膜から得られる伝導性はイオン伝導によるものである事を明らかにした。(発表論文、図5)。

様々なドナー分子を用いたCT形成をさらに深めるために、2,6-DHNを基本骨格とした機能性の異なる分子を合成し、CT錯体形成能や物性評価を行った。2,6-DHNにプロピル基を導入し疎水性を向上させたDPN、DPNの両末端にスルホン酸を導入したSDPNを合成した(図4)。これらのドナー分子とSPIを混合

し、複合膜を作製した。

得られた膜の可視スペクトルにおいて530nm付近にDHNとSPIの間で形成されるCT錯体による吸収が観測されたことから、機能修飾したドナー分子であっても、電子供与性を維持していれば、SPIとCT錯体を形成する事が確認された。

SDPNを用いた複合膜は、SDPNの濃度がSPIの半分の場合であっても、SPIマトリクスに対して部分的なミクロ相分離を起こしていた。

SDPNについては、プロトン伝導性を有するスルホン酸が修飾されているため、SPI/SDPN CT錯体複合膜のプロトン伝導性を評価した。不均一な膜ではあったものの、120でもプロトン伝導性を示す事が確認された。よりプロトン伝導性を向上させるためには、SPIとSDPNをより相溶させたCT錯体膜を形成させる必要があると考えられる。今後は、製膜に用いる溶媒、膜の熱処理によるCT錯体形成の促進などを図り、均一膜の作製に取り組み、不均一膜との機能の違いを評価する。

様々なアクセプター高分子によるCT形成アクセプター高分子の構造変化によるCT形成能の影響を評価するため、構造の異なるアクセプター性ポリマーの合成を行い、CT錯体形成能の評価を行った。

ポリマーには、電子受容性がないモノマーを導入したSPIコポリマーを設計、合成した。コポリマーには、芳香族モノマーを用いたAromatic SPIと脂肪族モノマーを用いたAliphatic SPIの2種類を合成した(図4)。

Aromatic SPIとドナー分子である2,6-DHNを混合し、CT錯体膜を作製した。合成したAromatic SPIと2,6-DHNは膜内でのCT錯体を形成していることが、可視スペクトルから確認できた。この結果は、CT錯体複合膜が、異なるポリマーにおいても成立することを意味しており、CT錯体膜の応用性を拡張させる事に成功した。また、合成したコポリマーは、材料としての機械的安定性が高く、実際の応用に用いることが可能であるため、燃料電池用電解質膜としての機能を評価した。特に、他の材料であまり試みられない高温領域でのプロトン伝導性の評価を行い、高温稼働形の燃料電池への応用が期待できる結果が得られた。(発表論文)。

Aromatic SPIは、主鎖が芳香族であるため剛直で、膜として用いる場合の柔軟性に乏しかった。そのため、SPI主鎖に柔軟性を持たせることを目的として、ヘキサメチレンジアミンを導入したAliphatic SPIを設計、合成した。得られたAliphatic SPIも、2,6-DHNとCT錯体を形成し、CT錯体複合膜を形成した。さらに、予想された膜の柔軟性についても大幅に向上し、高分子材料としての実社会への応用も期待できる。本成果については現在論文投稿準備中である。

(2) 複合材料による製膜

(1)で得られた成果をもとに、Aromatic SPIとAliphatic SPIを混合し、それぞれの利点を活かしたアクセプター高分子ブレンドに、ドナー分子を導入しCT錯体膜の形成を行った。ドナー分子としては、DPN、SDPNなどを用いた。

これらの複数の材料を混合した場合においても、可視吸収スペクトルからCT錯体を形成することが確認できた。現在、これらの複合材料のSAXSを用いた構造解析、プロトン伝導性を有する事から燃料電池用電解質としての機能評価を進め、機能と構造の関係を明らかにする。

(3) 高分子ブレンドによる製膜

(1)、(2)では、ドナー分子は全て低分子、アクセプター分子は全て高分子の、低分子-高分子CT錯体膜の評価結果を記載した。(3)では、ドナー分子も高分子化することで、高分子-高分子CT錯体ブレンド膜の作製を行った。

ドナー分子を有する高分子として、図4に示したプロピル基をリンカーに持つポリエーテルスルホン(Aliphatic PE)を合成した。また、プロピル基の代わりに芳香族性の剛直な主鎖を持つドナー高分子を合成した(Aromatic PE)。これらの高分子をSPIと混合してCT錯体複合膜の形成能を評価した。

Aliphatic PEを用いたブレンド膜は濃い茶色を示し、目視でもCT錯体が膜形成されている事が確認された。一方、Aromatic PEを用いた膜では、CT錯体の色を呈しなかった。これは、剛直な芳香族からなるAromatic PEでは、剛直性やCT形成を阻害する分子構造のため、錯体を形成しなかったものと考えられる。これらの結果から、PE中のプロピル基は、フレキシブルなリンカーとしてCT錯体形成を促進する事が明らかとなった。ブレンド膜の可視スペクトルを測定したところ、530nmにDHNとNDIにより形成されるCT吸収が確認され、SPI:Aliphatic PE=1:1(mol)ブレンド膜のCT錯体濃度が最大となったことが確認された。ブレンド膜の機械強度も、1:1のブレンド膜が最も破断応力が大きくなった。プロトン伝導性は、80%RHで20mS/cmであり、Nafion212のプロトン伝導性の半分以上の値であったが、ガス透過性はNafion212の5.4倍低い値を示した。そこで、SPI:Aliphatic PE=2:1(mol)ブレンド膜をNafion212より5倍薄い10 μ mで成膜し、機能を評価した。ブレンド膜の開回路電圧は、Nafion 212よりもやや低い程度で、ガスバリア性は十分に維持できた事が明らかとなった。IR損は、Nafion212とほぼ同等で、薄膜化により抵抗を下げ十分にプロトン伝導性を維持できる膜が作製できた。本成果については現在論文投稿準備中である。

このように様々なドナー分子を用いてCT錯体膜を作製し、その機能と原理を明らかに

してきた。今後は、これまで得られた分子構造と機能の知見を生かし、さらに広範な分子構造へ応用して行く。

このように本課題で得られた結果は、(3)のように当初に想定した物性だけでなく、全く想定していなかった物性まで明らかにすることができ、CT 錯体膜の材料としての拡張性を示す事ができた。これらの結果を考慮すると、本研究の当初目的は十分に達成されたと考えている。

<引用文献>

- R. S. Lokey, B. L. Iverson, *Nature*, 375, 1995, 303-305.
P. Talukdar, G. Bollot, J. Mareda, N. Sakai, S. Matile, *JACS.*, 127, 2005, 6528-6529.
R. Watari, M. Nishihara, H. Tajiri, H. Otsuka, A. Takahara, *Polymer J.*, 45, 2013, 839-844.
M. Nishihara, L. Christiani, A. Staykov, K. Sasaki, *J. Polym. Sci., B*, 52, 2014, 293-298.

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) 全て査読有

F. Shiyon, K. Sasaki, M. Nishihara, "Effect of Sulfonation Level on Sulfonated Aromatic Poly (Ether Sulfone) Membranes as Polymer Electrolyte for High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2016, 217, 2692-2699.

DOI: 10.1002/macp.201600397

L. Christiani, K. Sasaki, M. Nishihara, "Development of Charge-Transfer Complex Hybrid Films as Polymer Electrolyte Membrane for High Temperature PEFC Operation", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2016, 217, 654-663.

DOI: 10.1002/macp.201500320

L. Christiani, S. Hilaire, K. Sasaki, M. Nishihara, "Evaluation of proton conductivity of sulfonated polyimide/dihydroxy naphthalene charge-transfer complex hybrid membranes", *J. Poly. Sci., A, Polymer Chemistry*, 2014, 52, 2991-2997.

DOI: 10.1002/pola.27343

[学会発表](計 5 件)

M. Nishihara, L. Christiani, S. Feng, K. Sasaki, Development of

interpenetrating polymer network charge-transfer complex polymer films as polymer electrolyte membranes, PRiME 2016, the Hilton Hawaiian Village and Hawaii Convention Center, Honolulu, US, Oct. 2-7, 2016.

M. Nishihara, L. Christiani, S. Feng, K. Sasaki, Aliphatic polyamide Charge-transfer complex hybrid films for high temperature PEFC, 脂肪族高分子を用いた電荷移動錯体複合膜の高温形燃料電池への応用, 第 65 回高分子討論会, 2016 SPSJ Symposium on Macromolecules, Kanagawa University, 2016 年 9 月 14 日-16 日,

M. Nishihara, L. Christiani, S. Feng, K. Sasaki, "Alternative polymer electrolyte membranes consisting with supramolecular charge-transfer complex structure for high temperature operation", 15th International Symposium on Polymer Electrolytes, Uppsala Concert & Congress, Sweden, Aug. 14-19, 2016.

S. Feng, K. Sasaki, M. Nishihara, "Polymer electrolyte membranes prepared by sulfonated aromatic poly (ether sulfone) for high temperature", "PEFC 高温形 PEFC への応用を目指したスルホン化ポリエーテルスルホン高分子電解質膜", 第 65 回高分子年次大会, 2016 65th Society of polymer science Japan, annual meeting, 神戸国際展示場, May 25-27, 2016.

M. Nishihara, L. Christiani, F. Shiyon, K. Sasaki, "Charge-transfer complex hybrid films consisting of proton conductive donor molecules for high temperature PEM", 228th ESC meeting, Phoenix, Arizona, US, October 13, 2015.

[図書](計 件)

[産業財産権]

出願状況(計 1 件)

名称: ポリマー組成物
発明者: 西原正通、馮世演、クリスティアーニリアーナ、佐々木一成、近藤章一、俣山高大、中澤太一、菊池隆正
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特願 2017-096077
出願年月日: 平成 29 年 5 月 12 日
国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:

番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西原 正通 (NISHIHARA, Masamichi)
九州大学・次世代燃料電池産学連携研究センター・准教授
研究者番号：40415972

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()