

ジャイロイド構造膜を鋳型とした三次元ガラスナノシートの作製とプロトン伝導ガラスとしての応用

東京農工大学 大学院工学研究院 生命機能科学部門 一川尚広

Creation of Three-Dimensional Glass Nanosheets Using Gyroid Structure Membrane as Template and Their Application as Proton-Conducting Glass

Takahiro Ichikawa

Institute of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology

本研究では、双連続キュービック液晶相を用いたプロトン伝導性有機・無機ハイブリッド膜の創成を検討した。具体的には、両親媒性 Zwitterion とシラノール基を持つ 3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid (TPS) を用い、両親媒性 Zwitterion が自己組織化した状態で TPS のシラノール基を脱水縮合重合することで酸の固定化を行い、有機・無機ハイブリッド型の高分子電解質膜を得る戦略で研究を進めた。ジエン基を有する両親媒性 Zwitterion (SZ-OH) を設計・合成し、TPS と複合化した。SZ-OH/TPS/H₂O 複合体を作製し、双連続キュービック液晶相を示す割合を探索したところ、混合モル比が 1 : 0.5 : 15 の複合体が双連続キュービック液晶相を形成 (= ジャイロイド構造を形成) することがわかった。この複合体に対して UV 照射することでジエン基を重合した。更に、加熱操作 (80°C で 30 分間保持) することで膜中のシラノール基の脱水縮合反応を進行させ、高分子膜を作製した (Film-TPS)。Film-TPS はジャイロイド構造を維持していた。温度 30°C、相対湿度 90% においては $1.7 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ のプロトン伝導度を示した。膜内におけるプロトン伝導機構は主に界面ホッピング伝導機構であると仮定して、活性化エネルギーからプロトンの拡散係数を見積もったところ、 $5.2 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ と求めることができた。この値は Nafion などの汎用のプロトン伝導性高分子膜中における界面ホッピング伝導機構の拡散係数よりも有意に大きな値であった。高分子膜内のスルホ基を精密に配列することで新しい高速なプロトン伝導機構を誘起できる可能性を見出すことができた。

In this study, we created a proton-conducting organic-inorganic hybrid membranes using amphiphilic zwitterion (SZ-OH) and 3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid (TPS). SZ-OH/TPS/H₂O mixtures were prepared to form bicontinuous cubic liquid crystal phases. The diene groups in SZ-OH were polymerized by UV irradiation. Furthermore, by heating the polymerized samples at 80°C for 30 minutes, a dehydration condensation reaction of the silanol groups in TPS was progressed, which yielded polymer films (Film-TPS). Film-TPS maintained the gyroid structure. The proton conductivity of Film-TPS at 30 °C and a relative humidity of 90 % was $1.7 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$. Assuming that the proton conduction mechanism in Film-TPS is mainly governed by a surface hopping conduction mechanism, we estimated the proton diffusion coefficient from the activation energy. It was found to be $5.2 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. This value is significantly larger than that of the surface

hopping conduction mechanism in general proton-conducting polymer membranes, such as Nafion. We expect that these results suggest that it should be possible to induce a new high-speed proton conduction mechanism by precisely arranging the sulfo groups within a polymer membrane.

1. はじめに

温室効果ガスの排出削減を実現する上で、炭素に頼らないエネルギーシステムの開発は不可欠である。特に、水素をエネルギーに変換する燃料電池デバイスは鍵となるテクノロジーである。燃料電池には様々な種類ものが提案されており、発電システムや電解質の材質・作動温度域などによって分類されている。それぞれ固有の利点・長所があるため、用途に合わせた駆動様式・設計が進められている。燃料電池の中核を成す物質の一つである『電解質』としては、高分子・有機物・無機酸化物など様々なものが研究されている。これらの中でも多孔質ガラス電解質は、中低温(120℃～200℃)の温度域で駆動するタイプの燃料電池設計において高く注目されている。優れた多孔質ガラス電解質の開発に向けて、内部の多孔構造の制御・多孔内の表面の官能基修飾・様々な金属元素の利用・有機物質(高分子やイオン液体)との複合化など多角的な研究が進められているが、イオン伝導度の値・基質浸透の抑制・長期安定性・金属触媒との界面制御など未だに解決すべき課題は多い。

これまで我々は、図1に示したような両親媒性 Zwitterion を設計し、その自己組織化挙動について研究してきた。特に、この分子に等モルの“酸”を添加すると、共同的な自己組織化が進行し、ジャイロイドナノ構造を形成することを見出している¹⁾。この状態において、添加した酸は Zwitterion 部位と強く相互作用し、ジャイロイド極小界面上に配列している(図1の赤い界面上)。ジャイロイド極小界面とは、 $\sin x \cos y + \sin y \cos z + \sin z \cos x = 0$ という数式でも近似的に表すことができる界面で、三次元の“連続性”と“周期性”を併せ持っている点が特徴である。この特徴故、両親媒性 Zwitterion と酸によって作られたジャイロイドナノ構造体が極めて優れたプロトン伝導特性を示すことを報告してきた¹⁾。

本研究では、我々のこのジャイロイド構造設計技術を基盤とすることで、優れたプロトン伝導性ガラスを生み出せるのではないかと考えた。特に、ガラス内部における酸性官能基の連続配列構造をナノレベルで精密に制御することができるのではないかと考えた。そこで本研究では、格子長が約 10nm のジャイロイド構造の極小界面上に沿って三次元のガラスナノシートを作製し(図1の赤い界面)、その表面をスルホ基で修飾することで、三次元の連続性とナノレベルの精緻さを兼ね備えたプロトン伝導性ガラスを創成する手法を開

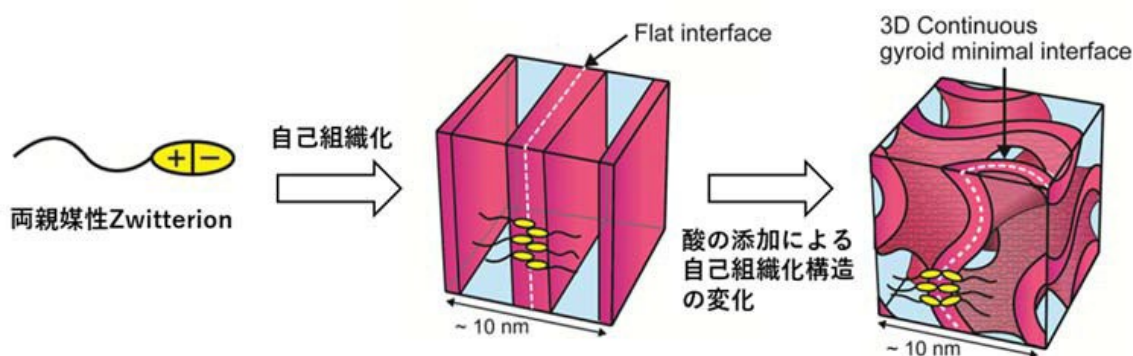


図1. 両親媒性 Zwitterion の自己組織化と酸の添加により誘起される双連続キュービック相

発することを目的とし研究を進めた。

2. 実験方法

2.1. 材料設計

我々の設計した両親媒性 Zwitterion と共同的な自己組織化を促す酸として、非常に多くの酸が利用可能である^{2,3)}。また、重合性の両親媒性 Zwitterion を設計することで、自己組織化構造の固定化にも成功している⁴⁻⁵⁾。本研究では、“酸”を三次元ジャイロイド極小界面上に自在に組織化できる点に着想し、酸性官能基を有するヒドロキシシラン誘導体である **TPS** (3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid) を酸として用いて界面上に組織化し、配列した状態で脱水縮合できれば、ジャイロイド極小界面に沿った三次元ガラスナノシートを生み出せるのではないかと考えた。また、シラノール基とマトリックスとなる両親媒性 Zwitterion の間で脱水縮合反応を進め、酸の存在位置を固定することを目的として、ヒドロキシル基を有する両親媒性 Zwitterion (**SZ-OH**) を設計した。**SZ-OH** に重合性官能基を導入してある点も特徴である。これらの化合物を適切な条件下で *in situ* 重縮合し、自立性の高分子膜(有機・無機ガラスナノシート)を作製した。

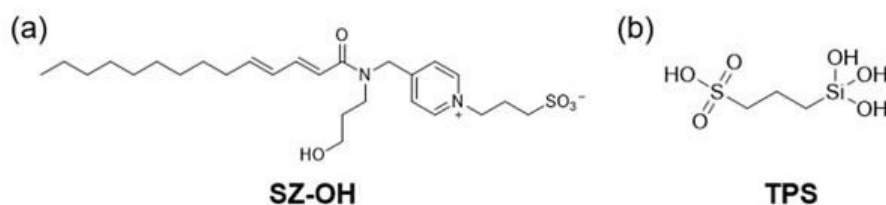


図 2. (a) 両親媒性 Zwitterion (**SZ-OH**) の分子構造、(b) 3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid (**TPS**) の分子構造

2.2. 物性評価

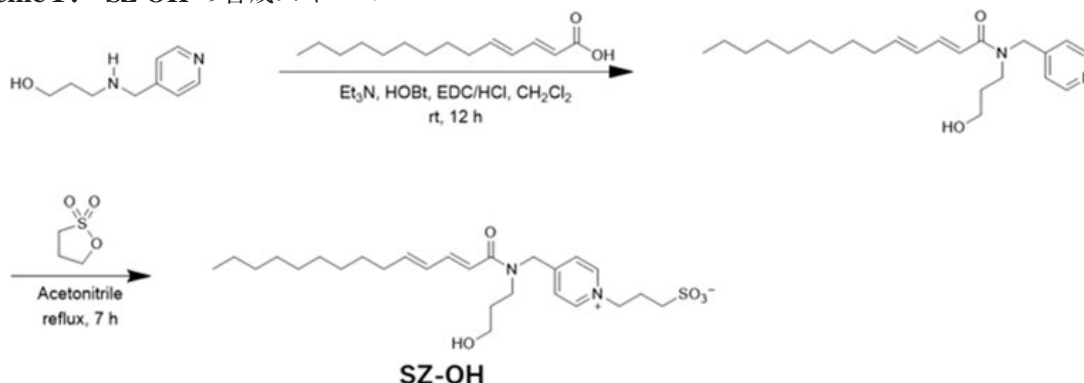
得られた有機・無機ハイブリッド膜について、種々の方法で構造解析を行った。また、交流インピーダンス法によりイオン伝導度測定を行った。様々な温度・湿度条件下で評価し、ナノ構造と物性の相関を調べた。

3. 結果と考察

3.1. 有機合成

SZ-OH を以下の **Scheme 1** に従って合成した。

Scheme 1. **SZ-OH** の合成スキーム



3.2. 合成した化合物の液晶性評価

SZ-OH・TPS・水を様々なモル比で混合して複合体を作製した。得られた複合体について偏光顕微鏡観察(POM)観察とX線回折測定(XRD測定)を行い、双連続キュービック液晶相の形成に適した混合割合を調べた。

SZ-OH/TPS/H₂Oの混合モル比が1:0.5:15の複合体は、100℃付近で暗視野となり、室温に戻してもPOM観察で複屈折を示さなかった。XRD測定を行ったところ、双連続キュービック液晶相に特有な(211)と(220)が観察されたことから、この混合割合の複合体は、双連続キュービック液晶相(ジャイロイド構造)を形成していることがわかった。格子長を、 $d_{211} \times \sqrt{6}$ から求めたところ、9.5nmと算出することができた。

3.3. 重合固定による高分子化

3.2.に記したように双連続キュービック液晶相の形成に適した混合割合を見つけることができたので、この割合で混合した複合体に対して、少量の重合開始剤を添加し、UV照射・80℃で30分加熱という操作を行い、材料の*in situ*重縮合反応を進めた(図3)。

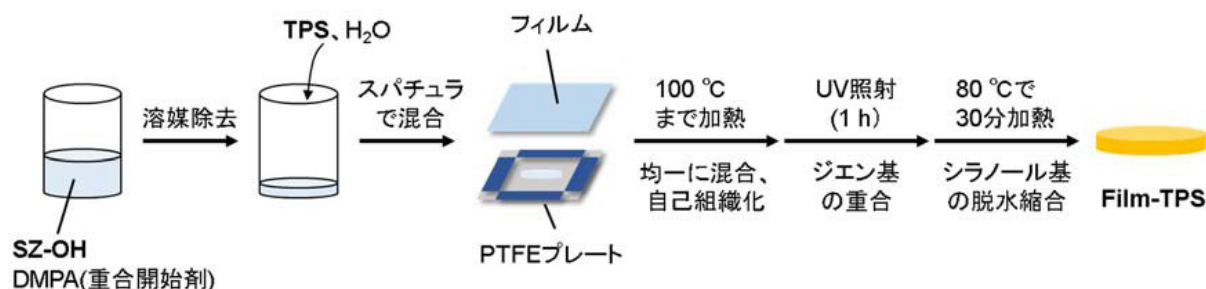


図3. Film-TPSを作製するための手順

3.4. 重合膜の構造評価

3.3でのプロセスを最適化することで、自立性の高分子膜(Film-TPS)を得ることに成功した(図4a)。Film-TPSがジャイロイド構造を保っているか確認するため、POM観察とXRD測定を行った。POM観察で複屈折が観察されず(図4b)、XRD測定で(211)、(220)面のピークが観察されたため(図4c)、ジャイロイド構造を保っていることがわかった。格子長を算出ところ、9.0nmであった。

ジエン基の重合及びシロキサン結合の形成を確認するために、赤外分光法(IR)測定を行った。UVの照射前後でIR測定を行ったところ、 1620cm^{-1} 及び 1590cm^{-1} に現れるジエン基に由来するピーク強度が減少し、新たに形成する二重結合由来のピーク(1720cm^{-1})の出現を確認することができた(図5a)。これらの結果より、UV照射により、ジエン基の

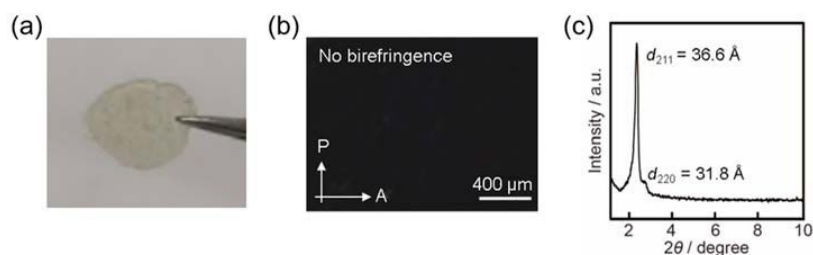


図4. (a)Film-TPSの外観、(b)Film-TPSに対する偏光顕微鏡観察結果(複屈折が無く暗視野)、(c)Film-TPSに対するX線回折測定結果

insitu 重合が進行したことが分かった。

UV の照射後、80℃で30分間の加熱を行った後に IR 測定したところ、1000 cm^{-1} に現れるシラノール基に由来するピークが減少していくことが分かった(図 5b)。また、970 cm^{-1} のシロキサン結合に由来するピークと 1080 cm^{-1} の Si-O-C 結合に由来するピークの出現を観察することもできた。これらの結果より、熱処理によりシラノール基の脱水縮合反応が進行し、TPS 分子間のシロキサン結合や TPS と SZ-OH の間で Si-O-C 結合が形成されたと考えられる。

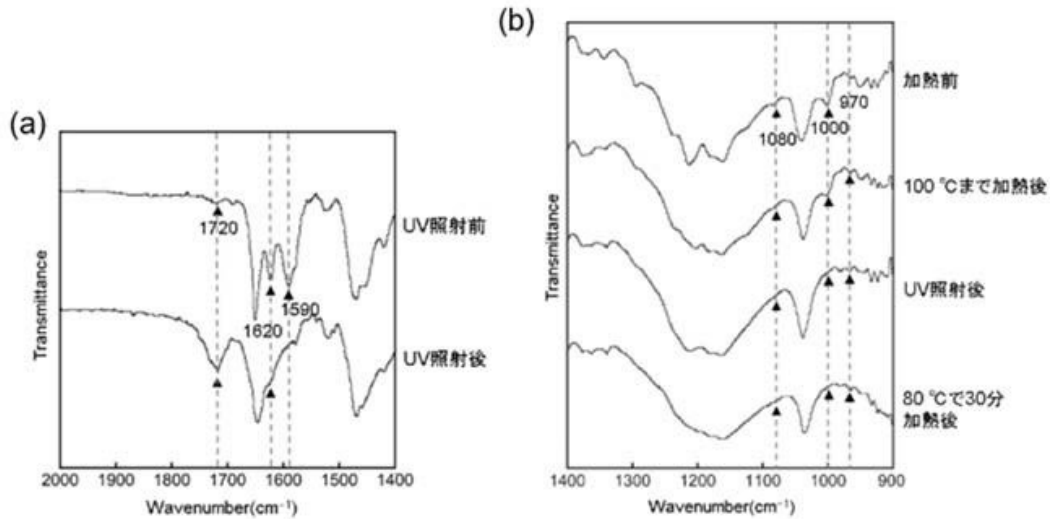


図 5. (a) UV 照射前後における Film-TPS の IR スペクトル、(b) 熱処理前後における Film-TPS の IR スペクトル

3.5. 重合膜の構造評価

湿度コントローラー内部に測定セルを配置し、Film-TPS をセルにセットし、温度と相対湿度を制御した上で Film-TPS のプロトン伝導度を交流インピーダンス法により評価した。

Film-TPS は、温度 30℃、相対湿度 90% において $1.7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ のプロトン伝導度を示した。温度範囲 30~40℃ の範囲でプロトン伝導度の温度依存性を測定し、アレニウスプロットを作成したところ伝導度は直線的に増加することが分かった。アレニウスプロットの傾きから、プロトン伝導における活性化エネルギー (E_a) を見積もったところ、その活性化エネルギー E_a は 14.3 kJ mol^{-1} であることが分かった。この値は水中における水分子間の水素結合の結合エネルギーと同等またはそれよりも小さな値であった。膜内において、特異な界面ホッピング伝導機構⁷⁾が働いている可能性が考えられる。

4. 結論

本研究では、液晶性分子の自己組織化およびその構造を鋳型として酸性官能基を有するシラノール基の脱水縮合反応を進行させることで、プロトン伝導性の界面を有する有機-無機ハイブリッド膜を作製することに成功した。膜内でのシラノール基の脱水縮合反応は IR 測定で確認することができた。脱水縮合反応前後で、両親媒性 Zwitterion が形成するジャイロイド構造が維持されていることを POM 観察及び XRD 測定により明らかにすることができた。得られた有機-無機ハイブリッド膜のプロトン伝導度とそれに関わる活性

化エネルギーを調べたところ、それぞれ $1.7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 及び 14.3 kJ mol^{-1} であることが分かった。これらの結果は、膜内で特異な界面ホッピング伝導機構が働いていると考えることで説明ができた。これらの結果は、高分子膜内の機能性官能基の配列を精密に制御することで、特異な機能・物性が発現することを示しており、今後の高分子材料化学やガラス材料化学の更なる発展の一助になる成果である。

5. 謝辞

本研究は、令和3年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

6. 参考文献

- 1) T. Ichikawa, T. Kato, H. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 11354 (2012).
- 2) T. Kobayashi, T. Ichikawa, T. Kato, H. Ohno, *Adv. Mater.*, 29, 1604429 (2017). 3) T. Ichikawa, *Polym. J.*, 49, 413 (2017).
- 4) T. Kobayashi, Y. Li, A. Ono, X. Zeng, T. Ichikawa, *Chem. Sci.*, 10, 6245 (2019).
- 5) T. Kobayashi, Y. Li, Y. Hirota, A. Maekawa, N. Nishiyama, X. Zeng, T. Ichikawa, *Macromol. Rapid Commun.*, 42, 2100115 (2021).
- 6) H. Oshiro, T. Kobayashi and T. Ichikawa, *Molecular Systems Design & Engineering*, 7, 1459 (2022).
- 7) T. Ichikawa, T. Yamada, N. Aoki, Y. Maehara, K. Suda, T. Kobayashi, *Chem. Sci.*, 2024 Accepted (DOI: 10.1039/D4SC01211A).