

# ナノ構造を制御したモノリス型プロトン伝導高分子膜の開発

所属： 岡山大学 異分野基礎科学研究所

助成対象者：仁科 勇太

共同研究者：芝 駿介

## 概要

本研究ではイオン交換膜の新規作製法として、水相と油相のナノチャネルが三次元網目状に絡み合った両連続相マイクロエマルション溶液をテンプレートとした連続ナノ多孔性ポリマーの開発を試みた。メタクリル酸エチルを油相として光重合することで、両連続相マイクロエマルションの溶液構造を反映した三次元網目状の多孔構造を有する自立膜を得ることに成功した。一方、小さな重合速度に起因して、リガメントおよび孔径のサイズは想定 ( $\sim 50$  nm 以下) よりも 2 枠大きいサイズ (1  $\mu\text{m}$  程度)となってしまった。残念ながら本研究期間内ではイオン交換膜としての応用可能性を示すにとどまったが、今後引き続き重合条件の見直しにより多孔構造をナノサイズ化し、イオン交換膜としての有用性を示す予定である。

## abstract

In this study, we attempted to develop a new fabrication method for ion-exchange membranes by using a bicontinuous microemulsion as a template, in which nanochannels of the aqueous and oil phases are entangled in a three-dimensional sponge-like structure. By photopolymerization of ethyl methacrylate as the oil phase, we succeeded in obtaining a freestanding membrane with a bicontinuous macroporous structure reflecting the solution/solution structure of the bicontinuous microemulsion. On the other hand, due to the small polymerization rate, the ligament and pore size were

two orders of magnitude larger ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) than expected ( $\sim 50 \text{ nm}$  or less).

Unfortunately, we could only demonstrate the applicability as an ion-exchange membrane during this research period, but we plan to continue to improve the polymerization conditions to obtain a nanosized porous structure and to demonstrate its usefulness as an ion-exchange membrane.

## 研究内容

### 【背景】

プロトン伝導性高分子膜(PEM)は持続可能な社会の実現に欠かせない燃料電池の必須部品である。優れたプロトン伝導性を示す PEM として Nafion®を代表とするフッ素化ポリマーが知られている。これらのポリマーが有する親水基と疎水基のバランスにより自発的に生じる相分離により、イオンクラスターと呼ばれる概ね  $5 \text{ nm}$  以下のイオンチャネルが形成されるため優れたプロトン伝導性が生じる。さらにフッ素化ポリマーは化学的安定性や強度が優れている。しかし、低いガラス転移温度に起因する高温側での特性悪化や高コストであることが、燃料電池の実用化を妨げる大きな要因となっている。

フッ素を含まない炭化水素系ポリマーはガラス転移温度が比較的高く安価である。しかし、ポリマー骨格の疎水性が弱いため相分離しにくくイオンチャネルが形成されにくい。この問題に対し、相分離を起こしやすいブロック共重合体の設計の研究が盛んに行われ【Shin et al., *Chem. Rev.* 2017, 117, 4759】、Nafion®膜のプロトン伝導性( $0.1 \text{ S cm}^{-1}$ )を凌駕した結果 ( $0.93 \text{ S cm}^{-1}$ ) も近年報告されている【Sato et al, *ACS Appl. Polym. Mater.* 2023, 5, 3480】。しかし、フッ素化ポリマーと異なり、プロトン伝導度を向上するほど膜強度や膜透過選択性(バリア性)が低下するトレードオフの関係があり、フッ素化炭素ポリマーの PEM 特性を総合的に上回る炭化水素系 PEM は実現されていない。

本研究では、ポリマー構造ではなく重合反応場を相分離することで上記ジレンマの脱却を目指した。具体的には、水と油のナノチャネルが三次元網目状に絡み合った両連続相マイクロエマルション (BME) 中の油相側でのみ、スルホ基を有するモノマーの光重合反応を進行させる。これにより、油相の形をポリマー骨格、水相の形を空孔として構造を固定化する。

共同研究者の芝は、BME を電解メッキ反応場として活用することでナノポーラス金膜を形成できることを明らかにし、そのナノ構造のサイズを  $200 \text{ nm}$  から  $30 \text{ nm}$  の範囲で制御できることを実証した。ここで研究代表者と分担者のディスカッションを通じ、BME を重合反応場とすることで分子構造脱依存的な PEM 設計指針を確立でき、さらにナノカーボン

による構造規定効果や膜強度増強効果を利用することで炭化水素系ポリマーの課題であった上記のトレードオフ関係から脱却できるのではないかと着想した。

### 【目的】

本研究では、両連続相マイクロエマルション由来のナノポーラス高分子膜を形成しうる溶液・重合条件を探索し、イオン交換膜への応用を考慮したキャラクタリゼーションを行った。

### 【実験】

両連続相マイクロエマルションは、所定量の界面活性剤、補助界面活性剤、油相、水相を混合することで調製した。具体的には、所定量のドデシル硫酸ナトリウム（富士フィルム和光、95%），所定量の補助界面活性剤（2-ブタノールもしくは2-メチル-2-ブタノール，富士フィルム和光、98%）、モノマー液 5.0 mL (TCI)，光開始重合剤（2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン，TCI, >96.0%）500  $\mu$ L, 0.75 M 硫酸水溶液 5.0 mL を混合し、ドデシル硫酸ナトリウムが溶解するまで超音波照射を行った。モノマー溶液に含まれる重合禁止剤は、あらかじめシリカカラムに通すことによって除去した。補助界面活性剤が不足した場合は白濁（乳化）、適量の場合は透明な溶液（両連続相マイクロエマルション）、過剰な場合は oil-in-water 型のマイクロエマルション相と水相が共存した 2 層の溶液が得られた。得られた両連続相マイクロエマルションを遮光条件下で 3 時間放置した。

得られた両連続相マイクロエマルションをガラス製のラボラントスクリュー管瓶（アズワン、容量 50 mL もしくは 6 mL）に 1 mL 程度いれ、ハンディ UV ランプ（アズワン）を用いて 365 nm 波長の紫外線を瓶底面側から所定時間照射した(図 1 (a))。ランプと底面の距離は約 1 cm とした。

得られた膜の構造は超分解能電解放出形走査電子顕微鏡（日立ハイテク、SU-9000）を用いて行った。観察前に、スパッタコーティングを用いて 10 nm 程度の金をコーティングした。

### 【結果】

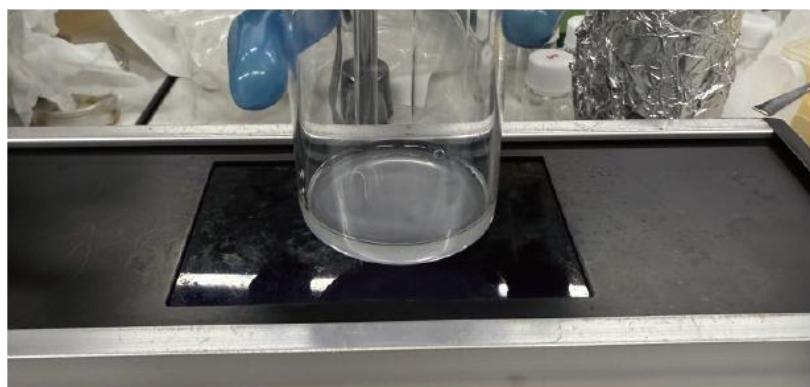
ポリスチレンは機械的強度が高いことで知られ、優れた膜強度のイオン交換膜ができると考え、まずはスチレンを油相とした両連続相マイクロエマルションを調製した。補助界面活性剤に 1.43 mL の 2-メチル-2-ブタノールを用い、調製することができた。重合を開始したところ、1 2 時間以上照射したときに白色の沈殿が観察されたものの、自立膜を得ることができなかった。

種々のモノマーを検討したところ、メタクリル酸エチルの重合速度が比較的早く、モノマーと光開始重合剤のみで重合したところ 1 時間 20 分程度で硬化した。そこで、メタク

リル酸エチルを油相とした両連続相マイクロエマルションの調製を試みたところ、ドデシル硫酸ナトリウムを 2.0 g, 2-ブタノール（補助界面活性剤）を 800  $\mu$ L とすることで調製することができた。図 1 (b) に示す通り、紫外線を 3 時間照射することで固化した自立膜を得ることができた。

表面構造を観察した結果を図 1 (c, d) に示す。表面には一部ナノ突起が見えたものの、連続多孔構造は確認されなかった（図 1 (c)）。一方、断面には 1  $\mu$ m 程度のリガメントよりなる連続多孔構造が観察された（図 1 (d)）。以上のことから、両連続相マイクロエマルションの三次元網目構造に由来したポリマーを光重合固定化することができたと考えられる。しかし、断面に見られた構造は想定していたリガメントサイズ（50 nm）よりも 2 枠大きな構造となってしまった。これは、重合速度が遅く、ポリマー骨格の形成と両連続相エマルションの相分離が同時に生じたためと考えられる。実際、図 1 (a) に見られる通り、もともと

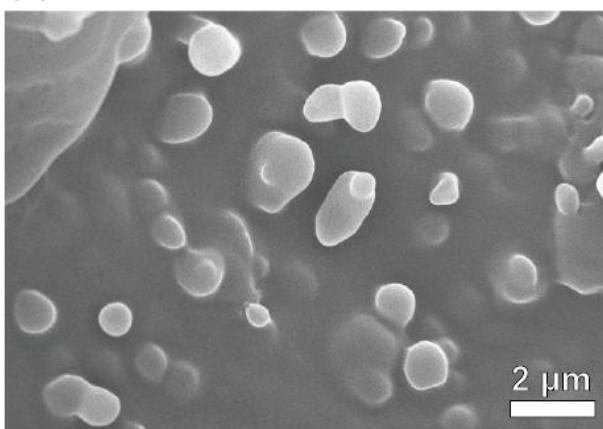
(a) 紫外線照射時



(b) 膜の写真



(c) 表面 SEM 像



(d) 断面 SEM 像

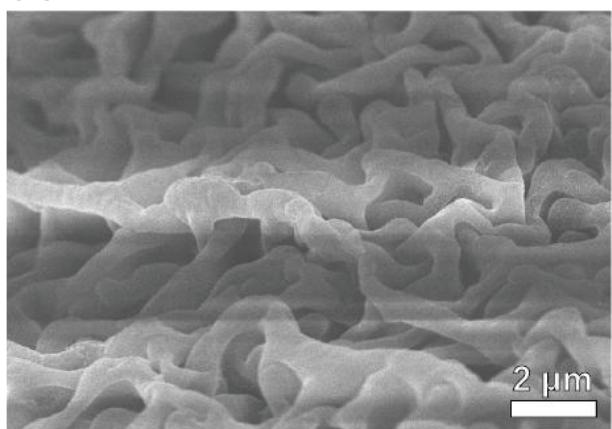


図 1 (a) 光重合時の実験風景；(b) 3 時間 UV 照射後に得られた膜；(c) 得られた膜の表面 SEM 像（バイアル瓶内の空気側）；(d) 断面 SEM 像

透明だった両連続相マクロエマルション溶液が、光照射後 1 分程度で薄く白濁した。モノマー単体で重合した際には白濁しなかったことから、この白濁は両連続相マイクロエマル

ションの相分離（溶液構造の粗大化）による光散乱の結果とを考えることができる。

メタクリル酸エチルを油相骨格とすることで、自立膜が形成される程度の強度を実現できたが、さらなる膜強度増加にむけて、グラフェンやカーボンブラックを 0.1 ~ 0.5 wt% 混合した両連続相マイクロエマルション由来のイオン交換膜を試みた。しかし、今回の調製条件の範囲においては、光重合により形成された膜はピンセットでつまめない程度にもろくなってしまった。カーボンブラックもおおむね同様の結果となった。原因として、ナノカーボンが紫外線を吸収してしまうことにより両連続相マイクロエマルションの特徴である透明度が損なわれたことや、そもそもナノカーボン材料の分散状態が悪い可能性が挙げられ、分散条件や重合条件を見直す必要（低温での熱重合への変更等）があることがわかった。

### 【今後】

今回、メタクリル酸エチルを油相とした両連続相マイクロエマルションの重合により、自立膜を形成でき、イオン交換膜としての応用可能性が示唆される結果が得られたが、いくつかの課題が見出された。まず、両連続相マイクロエマルションの硬化速度が極めて遅く、1  $\mu\text{m}$  程度の多孔構造が形成されてしまう。これは、イオン交換膜としてのイオンのブロッキング作用に悪影響をもたらすと思われる。機械強度に優れるスチレンに至っては、そもそも自立膜を得ることもできなかった。これらは両連続相マイクロエマルションの溶液構造の変化に対して、重合速度が極めて遅いことに起因すると思われる。そこで今後は対策として、3 官能基もしくは 4 官能基のアリル系架橋剤（たとえば TRIAM-705, TRIAM-805 等）を使うことで、重合速度を向上し、溶液構造をポリマー構造に瞬時に固定化する。さらに、今回はバイアル瓶の底に溶液をためて重合したが、さらなる薄膜化（および光重合の瞬時完結）にむけて、スペーサーを介して石英ガラスに液体を閉じ込めた薄層空間での重合を試みる予定である。

また 2 つ目の問題として、膜の表面に多孔構造が見られなかった点が挙げられる。これは、重合により相分離した過剰の油相が表面に形成されるためと推察される。この対策として、1 つ目の対策に加え、表面を研磨することで内部の多孔構造を露出させることを検討する。

また、今回の研究では、両連続相マイクロエマルションの調製や基礎条件の割り出しに苦労し、予定していたプロトン伝導率の評価や燃料電池隔膜としての応用にはたどりつくことができなかった。上記の問題を解決したのち、すみやかに上記の未実施事項に取り組み、特許出願ならびに論文化を進める予定である。