



# 高分子集合体における イオン輸送と表界面デザイン

石崎裕也 Yuya ISHIZAKI-BETCHAKU

近年のエネルギー需要の高まりから、固体高分子電解質を基盤とするリチウムイオン電池や水素燃料電池への応用に向け、高分子材料系においてもイオン（プロトン）伝導性材料がますます注目を集めている。本稿では、特に高分子や液晶などソフトマテリアルを中心とした分子集合構造におけるイオン輸送特性とその表界面デザインについて、最近の研究動向を紹介する。

## はじめに

近年のエネルギー需要の高まりから、固体高分子電解質材料をベースとしたリチウムイオン電池や水素燃料電池など、高分子材料系においてもイオン（プロトン）伝導性の材料がますます注目を集めている<sup>1)</sup>。一方、Nafion やポリエチレンオキサイドなどに代表される従来のイオン伝導性高分子材料においては、これらへの応用の観点から、その多くが「イオンをいかに高速で、かつ、どれだけ移動させられるか」といった点に焦点が当てられ研究が行われてきた。したがって、高分子電解質材料のイオン輸送特性（伝導度・移動度・キャリア密度など）は、それら材料の化学構造にのみ依存してきた。このような背景から、比較的最近になり、ブロック共重合体の自己集合によって形成されるマイクロ相分離構造や液晶分子などを用いることで、ナノ構造や分子配向によってイオン（プロトン）伝導性を制御できることが報告されており、これらが高分子イオニクス研究の新しい展開になることが期待されている<sup>2)</sup>。さらに近年では、イオン輸送特性が高分子材料の構造秩序や表界面特性に大きく依存することも示されつつある。本稿では特に、高分子や液晶など

いしざき・ゆうや

立教大学理学部化学科 助教

【経歴】2021年東北大学大学院工学研究科応用科学専攻博士課程修了、博士（工学）。同年日本学術振興会特別研究員（PD）を経て、22年より現職。  
【専門】ソフトマテリアル・表界面化学・イオニクス。  
【趣味】テニス・ボードゲーム。

E-mail: yishizaki@rikkyo.ac.jp



ソフトマテリアルを中心とした分子集合構造におけるイオン輸送特性とその表界面デザインについて、最近の研究動向を紹介する。

## 高分子集合構造とプロトン伝導性

Nafion に代表される高プロトン伝導性高分子材料は、強酸性のペルフルオロスルホン酸系高分子が中心となっており、これまでに数多くの材料が開発されてきた。一方、近年になり、スルホン酸側鎖のような強酸性部位を単に高分子鎖へ導入するだけでなく、材料内部におけるプロトン伝導経路を均一かつ連続的に形成させることで、プロトン伝導度や伝導異方性を制御できることが報告されている。最近、松井淳らはアクリル酸側鎖を有する両親媒性の統計共重合体 Langmuir-Blodgett (LB) 膜が、弱酸性の側鎖でありながら、Nafion に匹敵する高いプロトン伝導度（ $\sim 1.1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ）を示すことを報告している<sup>3)</sup>。このような極めて高いプロトン伝導度は、LB法によって形成される2次元の水素結合ネットワーク構造と高密度かつ適切な距離（0.6~0.8 nm）に配置されたアクリル酸側鎖に由来しており（図1）、これが、バルクの水と比較して約100倍高いプロトン移動度（ $\sim 0.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ）を示すことを報告している<sup>4)</sup>。このような空間スケールでの高速プロトン輸送はスルホン酸部位を有する液晶性電解質系においても報告されており<sup>5)</sup>、イオン（プロトン）輸送における構造因子の重要性が明らかとなっている。

また、これまでに長尾祐樹らは、リオトロピック液晶性を示すスルホン化ポリイミド薄膜を用いることで、

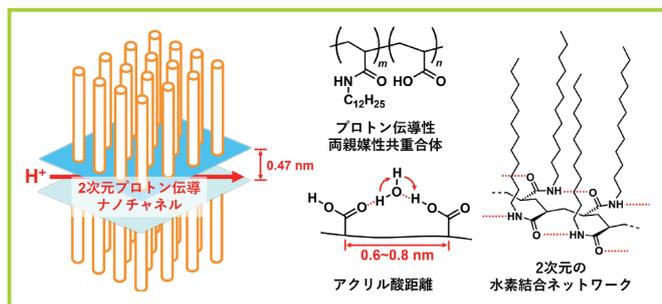


図1 2次元チャネルを介したプロトン輸送

加湿下において極めて高いプロトン伝導度 ( $\sim 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ ) を示すことを報告している<sup>6)</sup>。このような高いプロトン伝導性は、加湿によって形成される規則的なリフトロピックラメラ構造とプロトン伝導ナノチャネルに起因することがわかっている。さらに、スルホン化ポリイミド薄膜のプロトン伝導度とその構造秩序やドメインサイズによって1桁以上変化することも報告されており、高分子集合体の組織構造を制御するといったアプローチが今後の高性能イオン（プロトン）伝導体開発の新しい分子設計指針として期待される。

### プロトン輸送における表界面の効果

Nafion を含む多くのプロトン伝導性材料では、プロトン伝導度が膜厚に強く依存することが報告されている。材料バルクの伝導が支配的であれば膜厚に依存しないため、この結果は膜表面や基板界面がプロトン輸送特性を支配する重要な要素であることを示唆している。最近、長尾らは、ポリスチレン (PS) とポリ-4-ビニル安息香酸 (4VBA) からなる共重合体薄膜において、4VBA の導入率を調節することで、プロトン伝導機構が表界面支配の伝導から膜内部（バルク）の伝導へ切り替わることを報告している<sup>7)</sup>。一方、筆者らのグループは、プロトン伝導性のアクリル酸 (AA) 側鎖と光応答性のアゾベンゼン (Az) 側鎖を有する側鎖型高分子液晶において、その液晶ラメラ構造が AA 導入率に応じて、側鎖混合型のラメラ構造から側鎖分離型のヘテロラメラ構造へ転移することを見いだした(図2)。興味深いことに、この側鎖分離型ヘテロラメラ構造を示す系においてのみ膜厚に依存しないバルク伝導が観測され、AA 側鎖が形成する2次元プロトン伝導チャネルの存在がバルク伝導の発現に重要であることを明らかにした<sup>8)</sup>。さらに、この薄膜に紫外光を照射すること

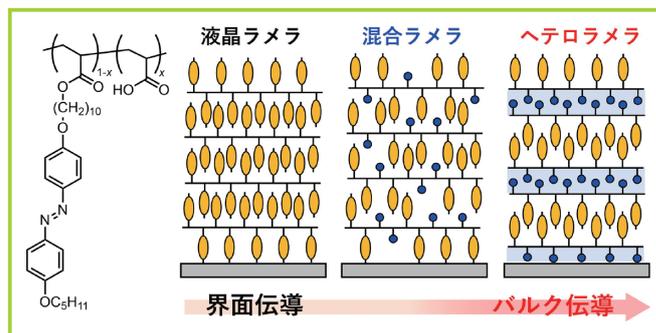


図2 ラメラ構造とプロトン伝導経路の変化

で、Az 側鎖の trans-cis 異性化を伴う液晶相-等方相相転移によってプロトン伝導度が約1桁低下することを明らかにした。このプロトン伝導度の変化は可逆であり、照射を止めることで直ちに初期状態へ回復することがわかった。これらの知見は、材料のプロトン伝導経路を光に動的に制御できる可能性を示唆している。

### おわりに

本稿では、固体高分子電解質が形成するナノ構造（ナノチャネル・官能基間距離・ドメインサイズなど）や表界面特性（伝導経路・界面配向構造など）がプロトン輸送に及ぼす影響について、高分子や液晶といったソフトマテリアルを中心に最近の研究を紹介した。特に近年、高分子電解質薄膜におけるイオン伝導は、バルク構造だけでなく表界面近傍のわずかな配向秩序などにより大きく変化することが示されている<sup>9)</sup>。これらの結果は、従来の化学構造に基づくイオン導電体の設計に加えて、ナノスケールの集合構造や表界面デザインがイオン（プロトン）伝導性材料の性能向上においてますます重要となることを示している。

- 1) Y. Nagao, *ChemElectroChem* **2024**, *11*, e202300846.
- 2) T. Kato, M. Yoshio, T. Ichikawa, B. Soberats, H. Ohno, M. Funahashi, *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 17001.
- 3) 松井 淳, *高分子* **2017**, *66*, 69.
- 4) M. Inoue, R. Sakashita, S. Kagaya, M. Gemmei-Ide, Y. Yao, A. Suwansontorn, S. Nagano, S. Yamamoto, M. Mitsuishi, Y. Nagao, J. Matsui, *J. Phys. Chem. C* **2023**, *127*, 24046.
- 5) T. Ichikawa, T. Yamada, N. Aoki, Y. Maehara, K. Suda, T. Kobayashi, *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 7034.
- 6) 長尾祐樹, *高分子* **2017**, *66*, 61.
- 7) A. Suwansontorn, K. Yamamoto, S. Nagano, J. Matsui, Y. Nagao, *Electrochemistry* **2021**, *89*, 401.
- 8) Y. Ishizaki-Betchaku, K. Suetsugu, M. Hara, Y. Nagao, J. Matsui, T. Seki, S. Nagano, *Polym. Int.* **2024**. doi: 10.1002/pi.6741
- 9) J. P. Coote, S. K. J. Adotey, J. R. Sangoro, G. E. Stein, *ACS Polym. Au* **2023**, *3*, 331.