

水のナノシートを三次元につないで、水素イオンの超高速輸送を実現 ～水1滴で面積100m²の三次元アクアナノシートを創成～

東京農工大学 大学院工学研究院 生命機能科学部門の一川 尚広 特任准教授のグループと Sheffield 大学の Xiang-bing Zeng 博士のグループは、独自の“分子設計”により両親媒性分子の自己組織化を制御することで、三次元に無限につながるジャイロイド構造をもった高分子膜を生み出すことに成功しました。

この膜に水を染み込ませることで、ジャイロイド界面構造に沿って水分子が取り込まれ、厚みが1ナノメートルよりも薄く、三次元に無限に広がる水分子のシート(三次元アクアシート)を創成できました。換算すると、水1滴で面積100m²の三次元アクアシートを張ることができることとなります。さらに、このアクアシートでは、水素イオン(プロトン)がバケツリレー型のメカニズム(ニュートンのゆりかご)により輸送されるため、極めて高速なプロトン伝導特性(10⁻¹Scm⁻¹)を達成しました。

本研究の成果で得られた高分子膜は、燃料電池の電解質膜としての展開を期待することができます。さらに、高分子電解質膜の需要は多彩な領域において高まっていることを考えると、今後、幅広い研究に革新をもたらす高分子膜として期待できます。

本研究成果は、Royal Society of Chemistry の「Chemical Science」(2019年6月17日付)のオンライン版で公開され、後日出版される号の表紙を飾る予定です。

<現状>

プロトン(水素イオン)伝導性高分子膜は燃料電池を始めとするさまざまなデバイスに組み込まれている重要な部材です。高分子膜の膜中において高速プロトン伝導を実現するためには、膜中に水分子の“水素結合ネットワーク”を形成することが鍵となります。水分子のネットワークの存在が、バケツリレー型のプロトン輸送を可能にするためです。この伝達機構はニュートンのゆりかごになぞらえることができません(図1)。つまり膜中において、膜の表から裏まで、水分子を途切れなく並べることが優れたプロトン伝導膜の開発に重要です。

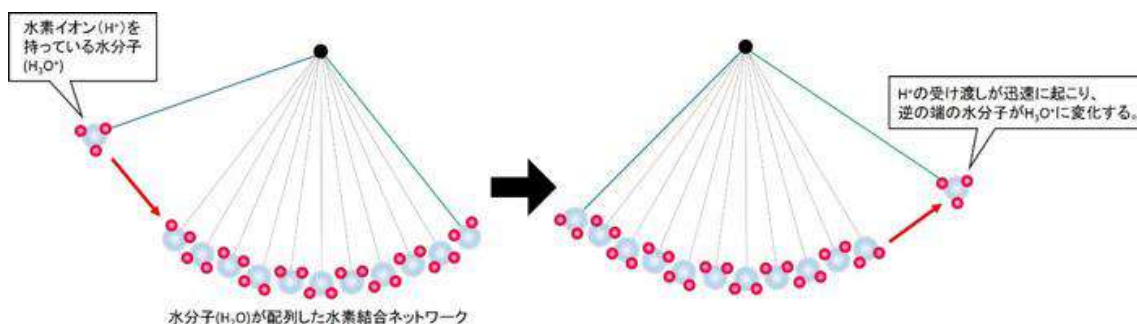


図1 ニュートンのゆりかご型のプロトン輸送のイメージ

これまで、プロトン伝導性高分子膜としてはナフィオンなどのスルホン酸基を有するフッ素系高分子が広く使われています。ナフィオン膜中において高分子鎖はランダムに配列しており、結果としてスルホン酸基も無秩序に配置しています。この膜に水を取り込ませたとき、水分子はスルホン酸基の周りから順に配列し始めます。そのため、無秩序に配置されたスルホン酸基間を水分子で橋渡しするためには、多くの水分子を取り込ませなければなりません。膜中のスルホン酸基を等間隔にかつ膜の表から裏まで連続的に配置できれば、スルホン酸基と強く結びつく蒸発しにくい水分子（結合水）だけで連続性を確保でき、高温にも耐えるプロトン伝導性高分子膜を設計できると期待できます。

本研究では、高分子膜中でのスルホン酸基の配列を高度に制御する手法として、三次元の連続周期性を有するジャイロイド構造を高分子膜中に創り込むことで水分子が途切れず並び、『三次元のニュートンのゆりかご』を生み出すアプローチに着目しました（図2）。

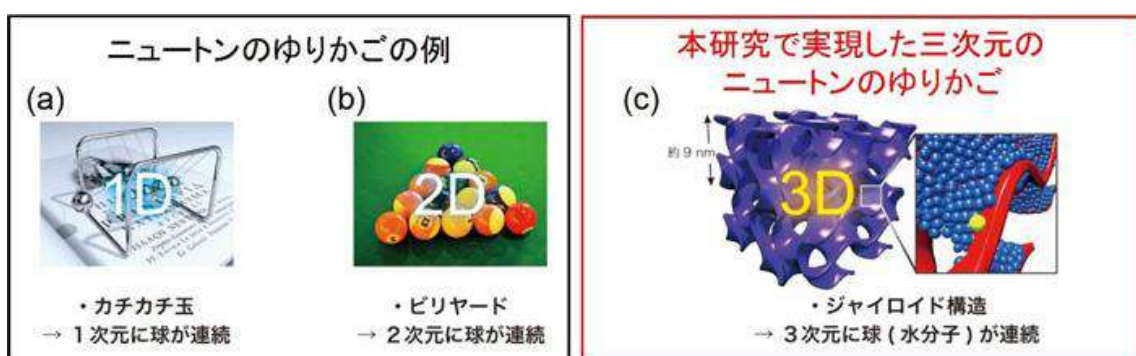


図2 ニュートンのゆりかごの例

<研究成果>

ジャイロイド構造は1960年代に発見された単位構造で、軽量かつ高強度を有する材料を設計する際に注目を浴びてきました。近年では3Dプリンタを使

って格子長が数センチメートルのジャイロイド構造を簡易に作製することもできるようになってきましたが、格子長が“数ナノメートル”のジャイロイド構造を設計する“技術”とその“応用”に関してはいまだに発展途上です。

これまで研究グループでは、ジャイロイド構造を自発的に形成する両親媒性分子を世界に先駆けて多数開発してきました。本研究では、これらの両親媒性分子に重合性の官能基の導入などさまざまな工夫を盛り込み、ジャイロイド構造の重合固定化に挑戦しました。

分子設計や実際の合成・精製では、非常にたくさんの困難がありました。研究グループのメンバーである東京農工大学 博士後期課程2年の小林 翼さんが本研究の目的に適した両親媒性分子の開発に成功しました（図3）。開発した両親媒性分子を用いて、ジャイロイド構造を創り、光照射により分子を重合していくと、ジャイロイド構造を保ったまま高分子化が進行し自立性の高分子膜を作製できました（図3）。

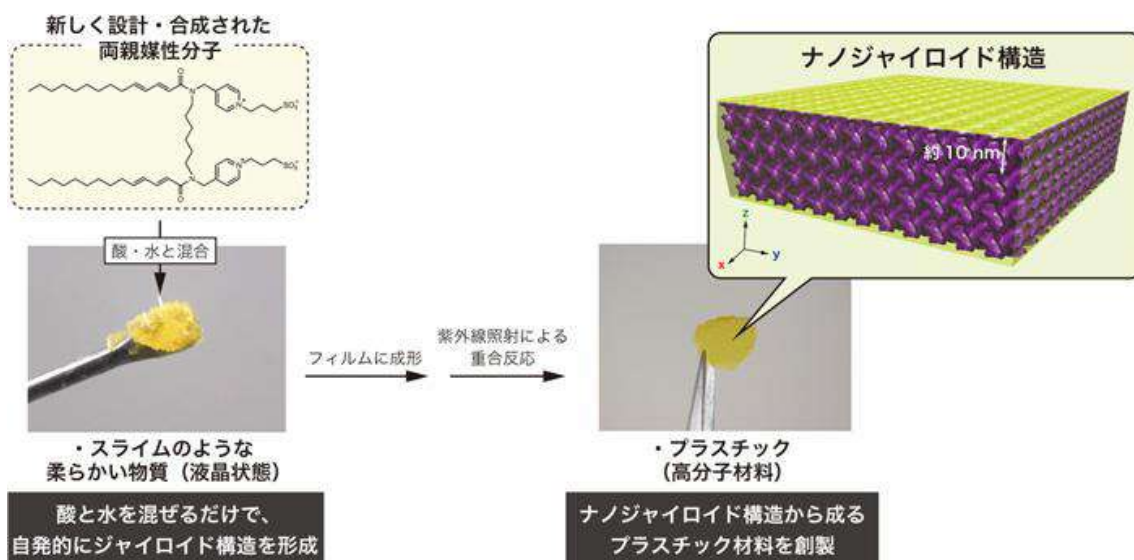


図3 設計・合成した両親媒性分子の構造とそれを用いたナノ構造高分子膜の作成

この高分子膜の構造解析を行ったところ、ジャイロイド界面構造に沿って親水的なスルホン酸基が配列した構造になっていることが分かりました（図4中央の紫色）。さらに、この高分子膜に水を染み込ませた含水膜についてシンクロトンX線散乱測定を行ったところ、紫色のレイヤーの中に厚みが1 nm以下の青いレイヤーが形成され始めることが分かりました（図4右）。これは、膜の中に取り込まれた水分子が自発的にジャイロイド界面のスルホン酸基に集合・配

列しているためと考えられ、厚みはナノメートルに満たないにも関わらず無限に連続した“三次元アクアシート”が形成されているものと思われます。換算すると水1滴で約100m²の面積のアクアシートを創ることができることになります。

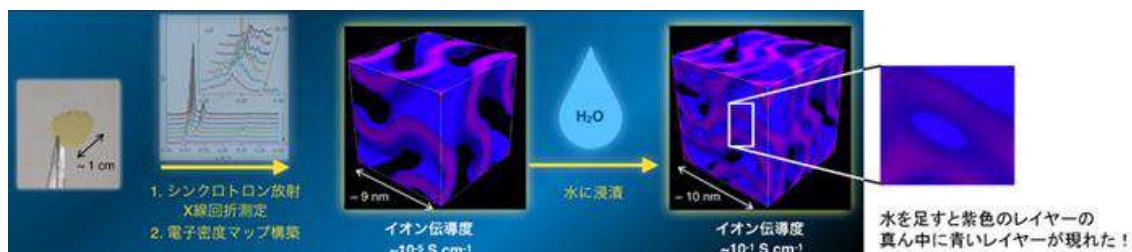


図4 高分子膜中におけるナノ構造の解析結果

この高分子膜中におけるプロトン伝導特性を調べたところ、既存のプロトン伝導性高分子膜に匹敵（または凌駕）する伝導特性（ $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ ）を示すことが分かりました。三次元アクアシートを介して、「ニュートンのゆりかご」のようなプロトン伝導機構が発現し、プロトンの高速な輸送が起きていると考えられます。

(日文全文 <https://www.jst.go.jp/pr/announce/20190618-3/index.html>)

文 JST 客観日本編集部