

濃縮配位結合に基づくサステイナブルシリコーンエラストマーの創製

山形大学理学部 物質生命化学科 松井淳

<はじめに>

エラストマーは高弾性を示す唯一無二の化合物であり、自動車タイヤだけでなく、電子機器、航空産業など多様な領域に利用される材料である。近年これらの性能向上の欲求が高まるにつれ高耐熱性、高機械的特性を示すエラストマーが求められている。一方で、エネルギー問題、環境問題の高まりからサステイナブルな材料開発が必須となっている。このような中、燃料電池は高効率、低環境負荷の発電システムであるため、サステイナブルな社会の実現に向けた新たなエネルギー供給の担い手として期待が大きい。特に中温無加湿で発電する燃料電池は Pt 等の高価の触媒を必要とせず、湿度の管理も不必要といった特徴を有しているため次世代電池として期待されている。高機能性エラストマー、無加湿燃料電池は全く実用分野が異なるにもかかわらず、興味深いことに、その実現に必要な材料は高耐熱性かつフレキシブル性を有する材料である。そこで本研究では、有機-無機材料が分子レベルで配合した元素ブロックポリマーを基盤とすることで、粘弾性やプロトン伝導性を示す元素ブロックポリマーの合成を試みた。具体的には Si-O からなるナノサイズの疎水クラスターであるシルセスキオキサンを用い、これにフレキシブル有機鎖を介して両性イオンであるイミダゾールを導入し、リン酸基との酸-塩基反応を利用したエラストマーの合成を試みた。また、両性イオンであるイミダゾールの特性を利用した無加湿下におけるプロトン伝導について検討した。

<結果と考察>

ハイブリッド材料の合成

Si-O 骨格を有するハイブリッド材料はダブルデッカー型シルセスキオキサン(double-decker-shaped polyhedral silsesquioxane : DDSQ)を基盤として合成した。DDSQ の Si-H と、ジエチレングリコールモノビニルエーテルとのヒドロシリル化反応により、フレキシブル有機側鎖としてジエチレングリコール鎖を導入した。続いて、ジエチレングリコール鎖の水酸基を 1,1'-カルボニルジイミダゾール(CDI)により活性化した。ここにヒスタミンを加えて、イオン伝導部位となるイミダゾール基を導入した DDSQ-2IM を合成した (Figure 1)。DDSQ-2IM の合成は¹H-NMR、FT-IR、質量分析測定により確認を行った。¹H-NMR および質量分析の結果 DDSQ-2IM では両末端にイミダゾールが導入された分子と、片末端だけにイミダゾールが導入された分子が 2:1 の割合で混合していることが確認された。(Figure 2)。また、示差走査熱量測定の結果、DDSQ-2IM は分解温度 236 °C, T_g = 12.6 °C を示すアモルファス材料であった。

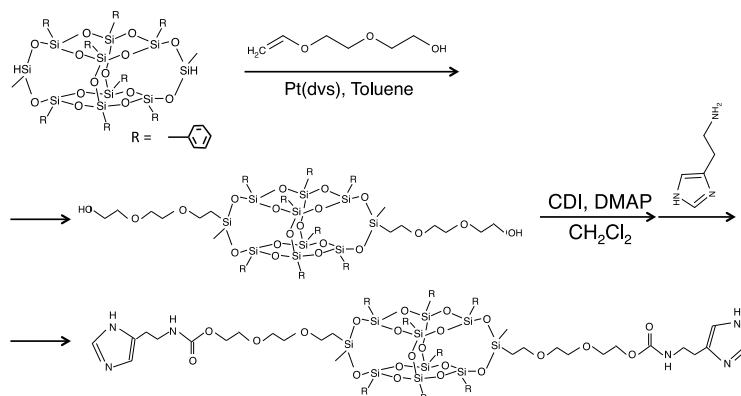


Figure 1. DDSQ-2IM の合成.

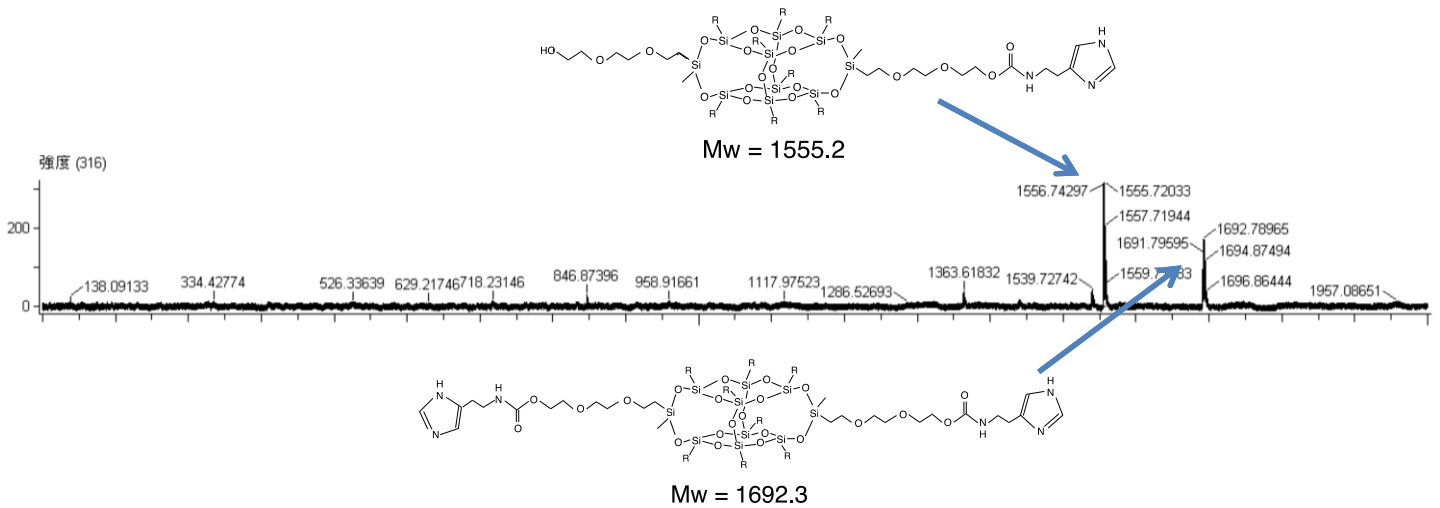


Figure 2 DDSQ-2IM の質量分析スペクトル

DDSQ-2IM とリン酸との酸塩基反応によるゲル化

得られた DDSQ-2IM をマクロマーとし、イミダゾールとリン酸との酸-塩基結合を利用したエラストマーの作製を試みた。

DDSQ-2IM/エタノール溶液にイミダゾール基に対して 0.5 等量、1 等量のリン酸を加えたところ溶液が白濁しゲル化した。これはリン酸がイミダゾール基同士を架橋することで DDSQ-2IM が高分子化したためである (Figure 3)。これより、酸-塩基反応という可逆な反応を利用することで、ハイブリッドゲルを作製することが出来た。現在、この系にピリジンなどの塩基を加えることでゲル化状態をもとの溶液状態へと戻すことに取り組んでいる。

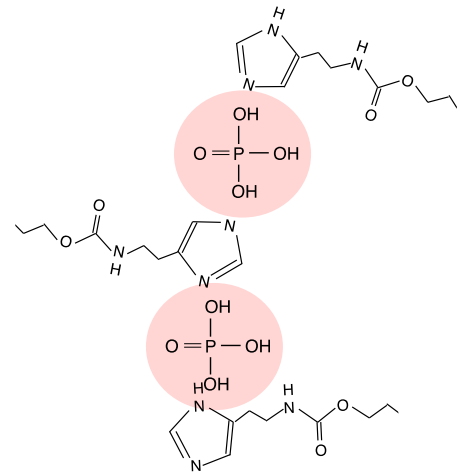
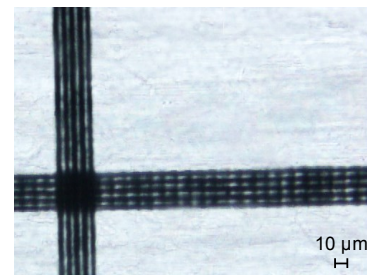


Figure 3 酸-塩基反応を利用したハイブリッドゲル

DDSQ-2IM を用いた無加湿プロトン伝導膜の作製

先にも示したように DDSQ-2IM は分子量が 2000 程度である一方でガラス転移温度を示すアモルファス材料である。またイミダゾール基は同一分子内にプロトン供与性および受容性を有する両性イオンである。そこで、DDSQ-2IM の耐熱性、アモルファス性を利用した中温無加湿形のプロトン伝導膜としての応用が期待できる。実際に DDSQ-2IM はキャスト法により容易に無色透明な薄膜を作製することができた (Figure 4)。そこで、くし形電極上に DDSQ-2IM のキャスト膜を作製し、無加湿下におけるプロトン伝導度測定を行った。Figure 5 に種々の温度における DDSQ-2IM キャスト膜のインピーダンススペクトルを示す。温度を増加させると共に高分子に特有な半円形のインピーダンススペクトルが得られ、その半径も小さくなった。これは典型的な高分電解質におけるインピーダンススペクトルであり、これより DDSQ-2IM が無加湿中温下においてプロトン伝導を示すことが明らかとなった。そこで、この半円を抵抗と容量の並列回路によりフィッティングすることで伝導度を求めたところ、180 °C において $3.7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ という伝導度が得られた (Figure 5)。これは、これまでに報告されたイミダゾール系の 1/10 程度であった。^[1] つづいて DDSQ-2IM の伝導度を vogel-tammann-



fulcher (VTF)プロットすることでプロトン伝導の活性化エネルギーの算出を行った (Figure 6)。VTF 解析より、DDSQ-2IM の活性化エネルギーを算出したところ、その値は 0.78 eV であった。これより、DDSQ-2IM では高温下で分子の運動性が増加し、側鎖どうしがぶつかることでイミダゾール基間でのプロトンホッピングが起こっていると考えられる (Figure 7)。

【1】 G. Scharfenberger et al., FUEL CELLS 06, 2006, No. 3-4, 237-250

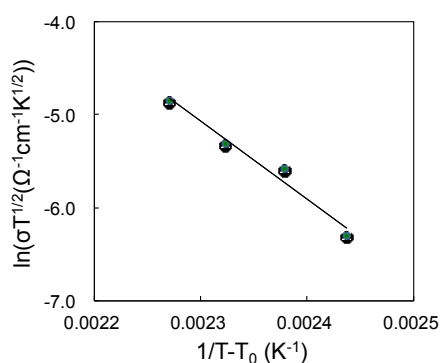


Figure 6 プロトン伝導の VTF プロット

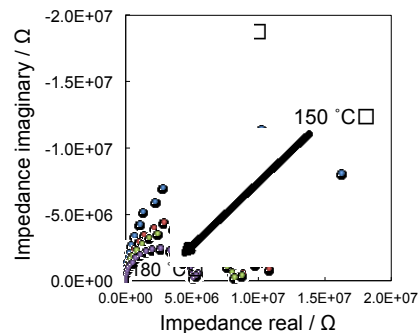


Figure 5 無加湿下における DDSQ-2IM のインピーダンススペクトル

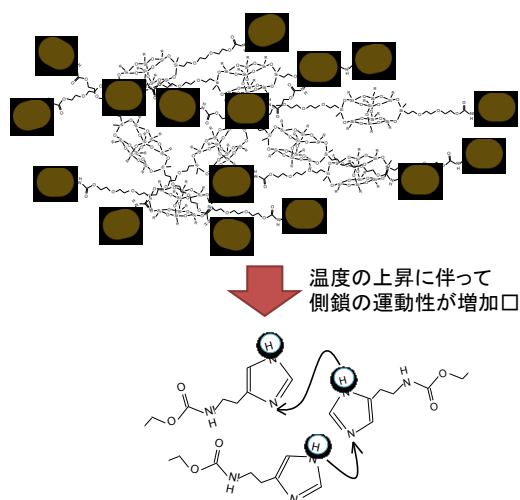


Figure 7 DDSQ-2IM におけるプロトン伝導の模式図