

## 外部刺激によってイオン透過性を制御できるイオン交換膜の開発

舟橋 正浩, 上村 忍

香川大学工学部材料創造工学科

**概要** 従来のイオン透過膜は、高分子中にイオン性の官能基を固定したものであり、官能基とイオンとの静電的な相互作用を利用してイオンの輸送が行われる。イオン透過性は高分子の構造で決まり、外部刺激によって制御することはできない。しかし、細胞膜などの生体膜では、リン脂質に埋め込まれたイオンチャンネルに ATP が結合することによりイオンの透過性が変化し、膜電位が制御されている。化学物質や電気刺激によってイオン透過性を制御できる高分子イオン透過膜が実現できれば、製塩プロセスの効率化につながる。本研究課題においては、外部刺激にตอบสนองして、イオン透過率が変化するイオン透過膜の開発を目的として、液晶性ペリレンビスイミド誘導体を合成し、その液晶性の検討、薄膜化、イオン透過性の検討を行った。

側鎖末端に重合性シクロテトラシロキサン環を、イオン伝導部位として、トリエチレンオキシド鎖を1本有するペリレンビスイミド誘導体を合成し、これらの化合物が室温でカラムナー相を示す事を確認した。また、スピコート法により、液晶性薄膜を作製できた。ガラス基板上にスピコートすると、カラム軸が基板に対して平行配向した薄膜が得られるが、PVAを薄膜状に塗布し、熱処理すると、カラム軸が基板に対して垂直配向した薄膜が得られた。これらの薄膜を  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  蒸気に曝すことにより、重合・不溶化できた。重合した薄膜のイオン透過性を検討したところ、これらの薄膜は、異方的なイオン透過性を示した。

さらに、金属イオンに対する親和性を向上させるため、トリエチレンオキシド鎖を3本に増やしたペリレンビスイミド誘導体を合成した。これらの化合物も、室温でカラムナー相を示した。 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  蒸気暴露による薄膜重合も可能であり、摩擦転写法やオーバーコート法による分子配向制御も可能であった。これらの化合物のスピコート膜は、異方的なエレクトロクロミズムを示した。カラム軸が基板に対して平行に配列した薄膜では、負電圧印加時にも薄膜はイオンを透過せず、その結果、エレクトロクロミズムは起こらない。それに対して、カラム軸が基板に対して垂直に配向した薄膜においては、電解質イオンが薄膜中に浸透し、エレクトロクロミズムが進行した。選択的なイオン透過を意図して、側鎖末端にクラウンエーテル部位を導入したペリレンビスイミド誘導体を合成した。これらの化合物も室温で液晶相を示し、スピコート法による薄膜化、酸蒸気暴露による薄膜の重合・不溶化が可能であった。

本研究においては、当初目標としていた自立膜のイオン透過性の検討は十分にできなかった。その原因は、基板上に製膜・重合した薄膜の強度が十分でなかった事が考えられる。そこで、重合部位を増やしたペリレンビスイミド誘導体を合成し、これらの液晶性と製膜性を現在検討している。

### 1. 研究目的

従来のイオン透過膜は、高分子中にイオン性の官能基を固定したものであり、官能基とイオンとの静電的な相互作用を利用してイオンの輸送が行われる。イオン透過性は高分子の構造で決まり、外部刺激によって制御すること

はできない。しかし、細胞膜などの生体膜では、リン脂質に埋め込まれたイオンチャンネルに ATP が結合することによりイオンの透過性が変化し、膜電位が制御されている。化学物質や電気刺激によってイオン透過性を制御できる高分子イオン透過膜が実現できれば、製塩プロセスの効率

化につながる。

本研究課題では、申請者が確立したナノ相分離型液晶性半導体<sup>1-3)</sup>を基盤にして、電気信号や化学反応などの外部刺激に応答してイオン透過率を制御できる液晶性高分子イオン交換膜を開発する。申請者は側鎖末端にオリゴシロキサン鎖を有するペリレンビスイミド誘導体が室温でカラムナー相を示すことを見出している<sup>4)</sup>。シクロテトラシロキサン環を導入した化合物は、酸蒸気曝露により薄膜状態で重合・不溶化できる<sup>5)</sup>。さらに、側鎖にイオン種に配位するトリエチレンオキシド鎖を導入したイオン伝導性と酸化還元活性を有する液晶性薄膜材料を開発した<sup>6)</sup>。この材料は、酸化還元活性な $\pi$ 電子共役系を有するため、還元剤や電気信号で負に帯電させる事ができる。この薄膜は中性状態では、正・負両イオンが透過する。この薄膜を還元剤との化学反応、もしくは、電解還元により $\pi$ 共役系を負に帯電させると、負イオンは静電反発により透過しなくなると期待できる。

有機溶媒中でも使用可能な薄膜を得るため、ペリレンビスイミドをベースとし、側鎖に重合性のシクロテトラシロキサン環を導入し、酸蒸気曝露により、重合・不溶化可能な液晶材料を合成する。ペリレンビスイミド部位の還元剤との反応や電気化学的還元反応を活用し、液晶性高分子イオン交換膜を開発する。透水性高分子膜の上に本化合物を製膜する、あるいは、本化合物の自立膜を作製し、還元剤添加や電気化学的還元によるイオン透過性の制御を検討する。

主要検討項目：

1. 高いイオン伝導性を示す液晶性化合物、および、大気下でアニオンラジカル・ジアニオンが安定な化合物の合成
2. 合成した化合物の透水性高分子上での薄膜作製
3. 合成した化合物の自立膜の作製
4. 薄膜のイオン透過性の測定
5. 還元剤添加・電気信号によるイオン透過性の制御

## 2. 研究方法と実験結果

### 2-1-1 エチレンオキシド鎖を導入したペリレンビスイミド誘導体の液晶性

重合部位として、シクロテトラシロキサン環、酸化還元活性部位としてペリレンビスイミド骨格、イオン伝導性部位としてエチレンオキシド鎖を導入した化合物 **1**, **2** を合成した(図1)<sup>7)</sup>。シクロテトラシロキサン環はナノ相分離による構造形成を促進するとともに、酸蒸気曝露により開環重合し、薄膜を不溶化する。ペリレンビスイミドは電子輸送性を示すとともに、電気化学的還元により可逆的にアニオンラジカルとジアニオンを生成する。トリエチレンオキシド鎖はアルカリ金属イオンに配位し、イオン電導部位として機能する。

化合物 **1**, **2** とともに、室温でカラムナー相を示し、 $-100^{\circ}\text{C}$ まで冷却しても結晶化しなかった。図2(a)に化合物 **1** の X 線回折パターンを示す。格子定数は、分子長の 1.5 倍程度であり、トリエチレンオキシド鎖の相互作用により、二量体型のカラム構造を形成しているものと考えられる。このカラムナー相では、電子伝導性とレドックス活性を示

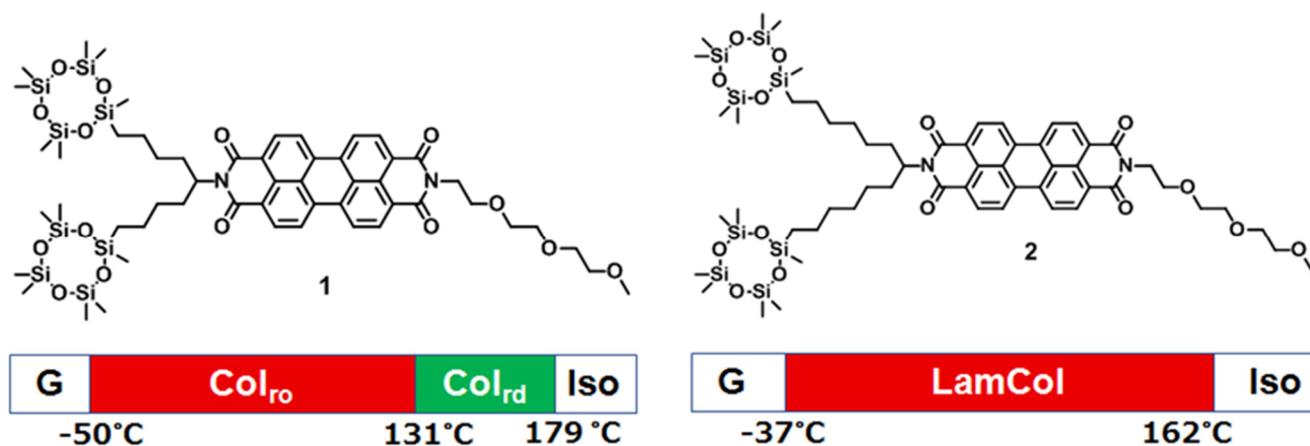


図1 液晶性ペリレンビスイミド誘導体 **1**, **2** の相転移挙動

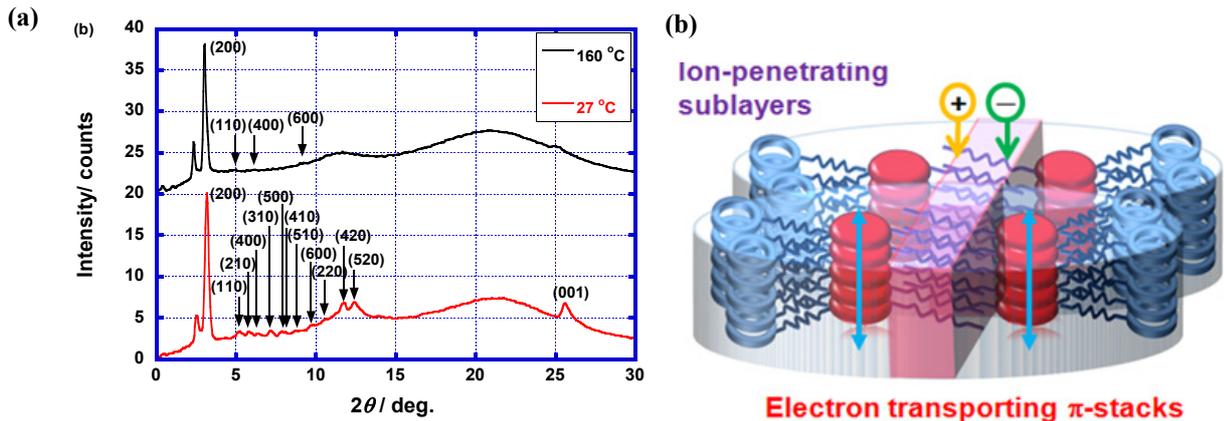


図 2(a) 化合物 1 の X 線回折パターン (b) 化合物 1 のカラムナー相でのナノ相分離構造

すペリレンビスイミドの1次元スタックと、イオン電導性を示すサブレイヤー、および、シクロテトラシロキサン環からなる重合領域がナノメートルスケールで分離している(図2(b))。

### 2-1-2 化合物 1 の薄膜化と分子配向制御

化合物 1, 2 はともに、トルエンなどの有機溶媒に高い溶解性を示し、スピコート法による薄膜作成が可能であった。摩擦転写法により、カラム軸が一軸配向した薄膜を作製できる。また、PVA 膜を用いたオーバーコート法により、カラム軸が基盤に対して垂直に配向した薄膜を作製できた。

化合物 1 の一軸配向膜と垂直配向膜をスピコート法により作製した。一軸配向膜の作製には摩擦転写法を、垂直配向膜の作製にはポリビニルアルコールを用いた、オーバーコート法を使用した。図3に、一軸配向膜と垂直配向膜の偏光顕微鏡写真を示す。一軸配向膜は、均一な複屈折を示し、摩擦方向にカラムが配向することにより、数 mm 平方の範囲にわたって均一な配向状態を実現できた。垂直配向膜では、数 mm 平方の範囲にわたって暗視野像が観察された。カラム凝集体が基板に対して垂直に配向することにより複屈折が小さいドメインが形成されている。

### 2-1-3 化合物 1 のスピコート膜のドーピングと異方的イオン拡散

図 4(a)(b)に、化合物 1 の一軸配向膜の偏光吸収スペクトルを示す。重合前薄膜は、吸収係数の異方性が 10 を超える。重合後は、分子配向状態が乱れるため、異方性は低下するが、4 程度の高い値を示す。

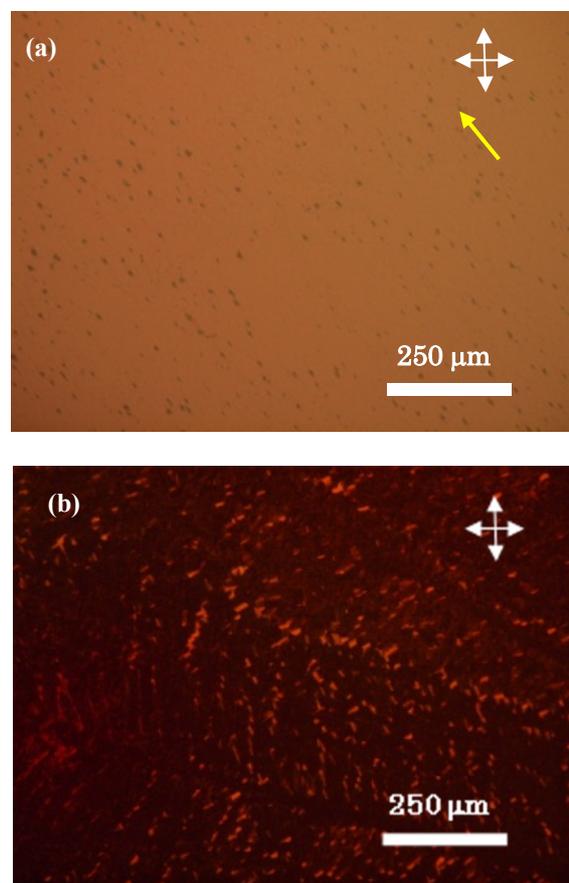


図 3 (a) 化合物1の一軸配向膜、および、(b) 垂直配向膜の偏光顕微鏡写真

化合物 1 の一軸配向膜を  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  のアルカリ水溶液に浸漬したところ、色が赤色から青紫色に変化した。還元性を有する  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  アニオンが薄膜内に浸透し、 $\pi$  共役系を還元しているものと考えられる。カラム軸方向とカラム軸に垂直方向の電気伝導性を測定したところ、重合前は、カラム

ム軸方向の導電率が  $1 \times 10^4$  S/cm, 垂直方向の導電率が  $1 \times 10^6$  S/cm であった。重合後は, 分子の配向秩序が低下するため, 電気導電率の異方性は10程度に低下するが, カラム軸方向の導電率は重合前と同様,  $1 \times 10^4$  S/cm を維持した(図 4(c)(d))。

トリエチレンオキシド鎖からなるサブレイヤーが存在することにより, イオン性の還元剤が容易に膜内に拡散し, しかも, 電子伝導カラムから分離し, 電子伝導を阻害しないのが特徴的である。

カラム軸が基板に対して平行に配向した薄膜と垂直に配向した薄膜のイオン透過性の異方性を測定した。薄膜を  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  のアルカリ水溶液に浸漬し, 波長 720 nm の吸

光度の変化を追跡した。図 5(a)に吸収スペクトルの経時変化を示す。 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ アニオンが薄膜中に拡散し, ペリレンビスイミド部位が還元され, アニオンラジカルが生成する。波長 720 nm の吸収はアニオンラジカルの生成に由来し, 律速段階はアニオンの拡散過程であるため, この吸収帯の時間変化を測定することにより, アニオンの拡散過程を追跡できる。

垂直配向膜では, 急速に赤色から青紫色への変化が起こり, 時定数は 37 分であった。水平配向膜では, 色の変化は比較的顕著ではなく, 時定数は 63 分であった。これは, カラム軸方向のイオン拡散速度が垂直方向よりも大きいことを示している(図 5(b))。

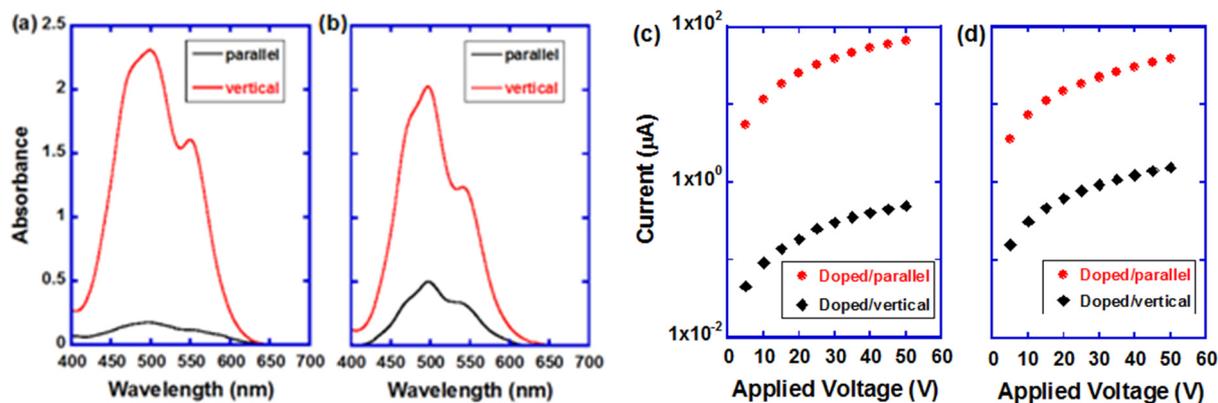


図 4(a) 重合前、および、(b) 重合後の一軸配向したスピコート膜の偏光吸収スペクトル。(c) 重合前、および、(d) 重合後の一軸配向したスピコート膜のドーピング状態での電流電圧特性

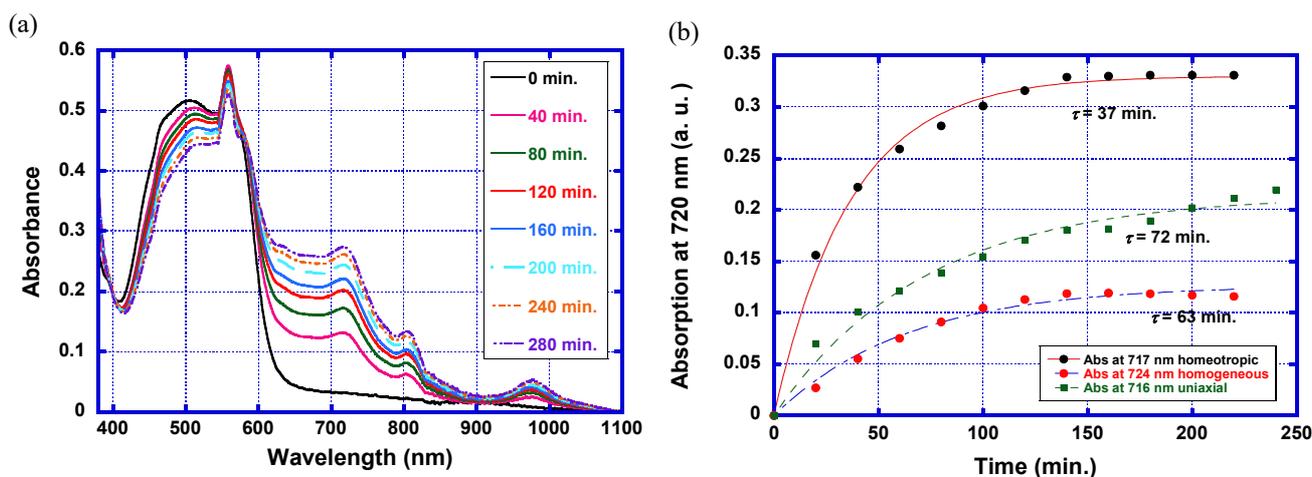


図 5(a)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  水溶液中でのスピコート膜の UV-VIS 吸収スペクトルの経時変化 (b) 波長 720 nm における吸光度の経時変化

### 2-2-1 トリエチレンオキシド鎖を 3 本導入したペリレンビスイミド誘導体の液晶性

化合物 **1**, **2** は、リチウムトリフラートなどのアルカリ金属塩と複合化可能であるが、アルカリ金属塩の溶解性はせいぜい 3 mol% 程度である。そこで、よりアルカリ金属塩に対する親和性を向上させるため、トリエチレンオキシド鎖を 3 本導入した化合物 **3** および **4** を合成した(図 6)。

化合物 **3** も室温で液晶相を示し、 $-100^{\circ}\text{C}$  まで冷却しても結晶化しなかった。偏光顕微鏡観察では高次のスメクティック相に典型的なモザイク組織が見られた。図 7 に化合物 **5** の偏光顕微鏡写真と X 線回折パターンを示す。X 線回折より、層状構造を示唆する回折ピークが多数現れた。親水性のトリエチレンオキシド鎖同士の相互作用により、バイレイヤー構造が形成されているものと考えられる。

化合物 **4** は室温でレクタンギュラーカラムナー相を示し、 $-100^{\circ}\text{C}$  まで冷却しても結晶化しなかった。偏光顕微鏡観察ではカラムナー相に典型的な組織が見られた。図 8 に化合物 **4** の偏光顕微鏡写真と X 線回折パターンを示す。

親水性のトリエチレンオキシド鎖同士の相互作用により、バイレイヤー構造が形成されているものと考えられる。

### 2-2-2 化合物 **3**, **4** とリチウムトリフラートとの複合化

化合物 **3** にリチウムトリフラートを 10 mol% 添加した所、相分離を起こすことなく均一に分散する事ができた。図 9 に DSC サーマグラムを示す。純粋な試料では、 $10^{\circ}\text{C}$  付近にトリエチレンオキシド鎖の熱運動の凍結に由来するガラス転移が、 $-60^{\circ}\text{C}$  付近に、シクロテトラシロキサン熱運動の凍結に起因するガラス転移が観測された。

### 2-2-3 化合物 **4** のスピコート膜の分子配向制御とエレクトロクロミズム

化合物 **4** は有機溶媒に可溶で、スピコート法による薄膜作成が可能であった。ガラス基板上にスピコートすると、カラムが基板に対して平行に配向した薄膜が得られる(図 10(a))。スピコート膜上に PVA を塗布し、熱処理するとカラム軸が基板に対して垂直配向した薄膜が得られる(図 10(b))。これらの薄膜を  $70^{\circ}\text{C}$  でトリフルオロメタンスルホン酸蒸気に曝露することにより、分子の凝集構造を保持

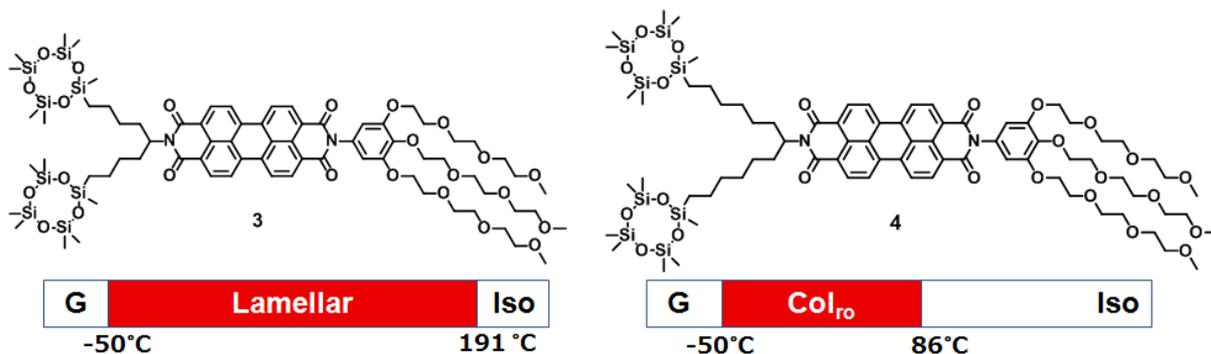


図 6 側鎖にトリエチレンオキシド 3 本導入した液晶性ペリレンビスイミド **3**, **4** の分子構造と相転移温度

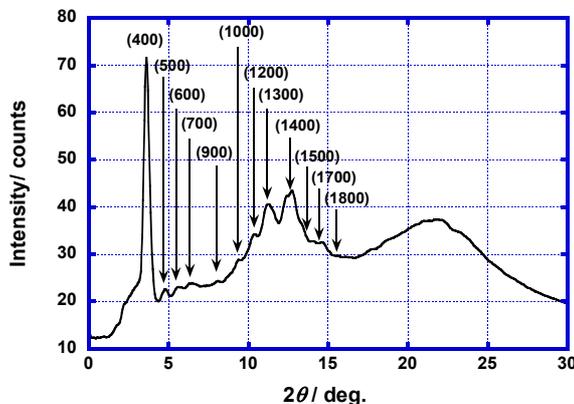
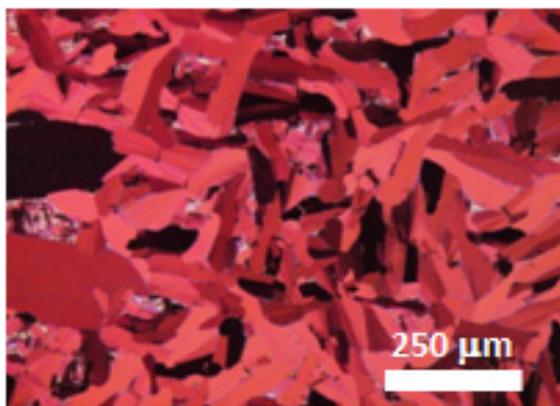


図 7 重合性液晶性半導体 **3** の(a)偏光顕微鏡写真 (b) 室温での X 線回折パターン

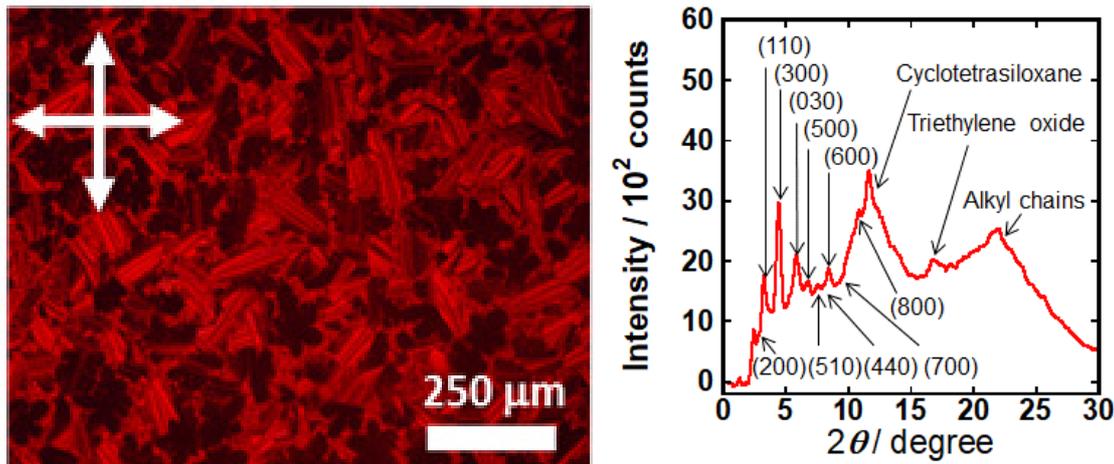


図 8 重合性液晶性半導体 4 の(a)偏光顕微鏡写真 (b) 室温での X 線回折パターン

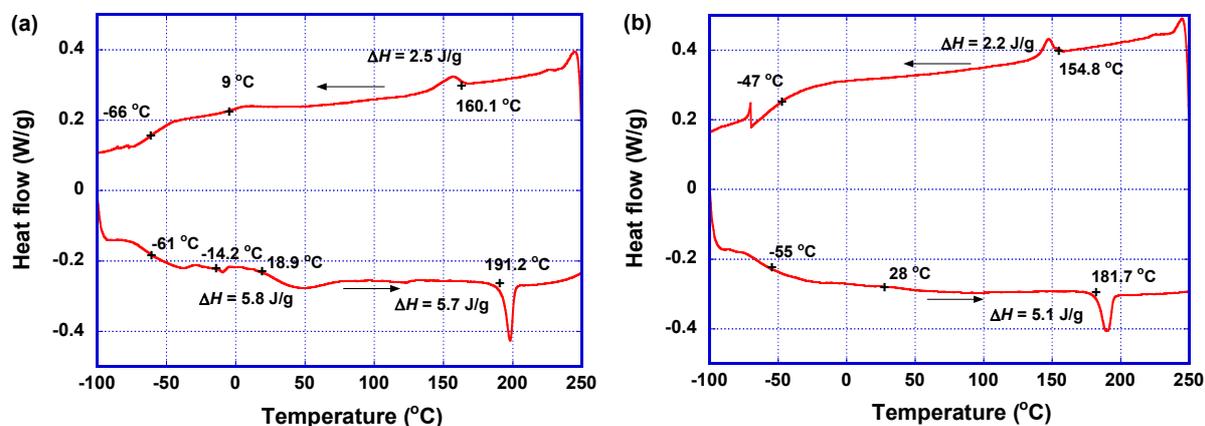


図 9 重合性液晶性半導体 5 の DSC サーモグラム (a) 純粋な試料 (b) リチウムトリフラート 10 mol % 添加試料

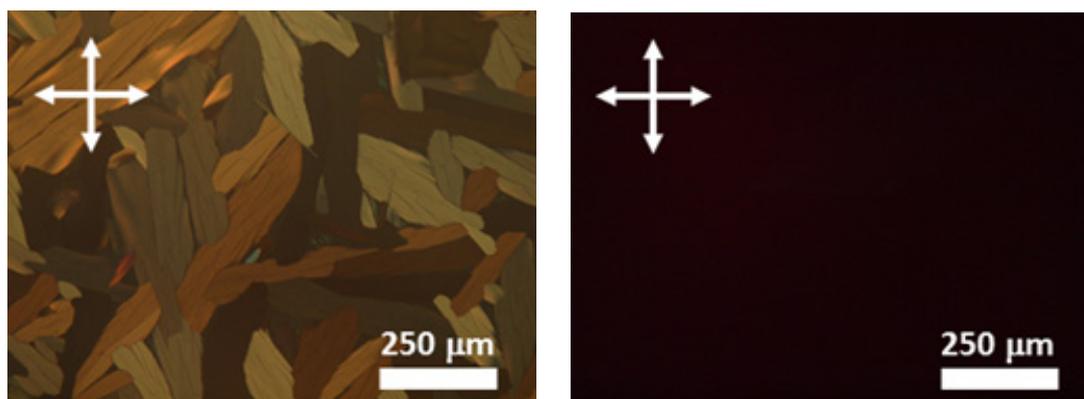


図 10 酸蒸気暴露により薄膜重合を行った化合物 4 のスピコート膜の偏光顕微鏡写真 (a) 水平配向膜 (b) 垂直配向膜

したまま、薄膜を重合・不溶化できる。

化合物 4 の薄膜(厚さ 250 nm)を 70°C で  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  の蒸気に 30 分暴露することにより, *in situ* 重合を行った。液晶

相での分子配向状態を保持したまま、薄膜状態で重合する事ができた。重合前の薄膜は有機溶媒に可溶で、溶液中でのエレクトロクロミズムを確認できなかったが、重合後

の薄膜は有機溶媒に対して不溶化し、電解質溶液中でも安定であった。

これらの薄膜を電解質溶液に浸し、負電圧を印加し、エレクトロクロミズム特性を測定した。図 11 に垂直配向膜のサイクリックボルタモグラムとエレクトロクロミズムの写真を示す。水平配向膜に対しては  $-1.5 \text{ V (vs Ag}^+/\text{Ag)}$  の負電圧を印加しても、薄膜の色は変化しなかった。それに対して、垂直配向膜においては、二段階のエレクトロクロミズムが生じた。二段階の還元波は、アニオンラジカル、および、ジアニオンの生成に対応している。

図 12 に薄膜中での分子凝集状態の模式図を示す。垂直配向膜では、イオン伝導性のサブレイヤーが基板に対して垂直に配向しており、直流電圧印加時には、電解質イオンが容易に薄膜内に浸透し、電気二重層を形成する。海面付近に形成された電界により、 $\pi$  電子共役系が還元され、薄膜の色が赤色から青色に変化する。

それに対して水平配向膜では、疎水的な環状シロキサン部位が薄膜表面に偏析し、その結果、重合して生じたポリシロキサン層がイオンに対する絶縁層として働いているものと考えられる。

### 2-3 側鎖末端にクラウンエーテル部位を有するペリレンビスイミドの液晶性

アルキル側鎖末端にシクロテトラシロキサン環とクラウンエーテル部位を有する液晶性化合物 **1** を合成した(図 13(a))。化合物 **1** は、 $107^\circ\text{C}$  で等方相からカラムナー相に転移し、 $-100^\circ\text{C}$  まで冷却しても結晶化しなかった。図 13(b)に  $99^\circ\text{C}$  での偏光顕微鏡写真を示す。カラムナー相特有の光学組織がみられる。図 14(a)に示す X 線回折パターンより、レクタングュラーカラムナー相であり、カラム内での分子位置の秩序が存在するオーダード相であった。

図 14(b)に、DME 溶液中でのサイクリックボルタモグラ

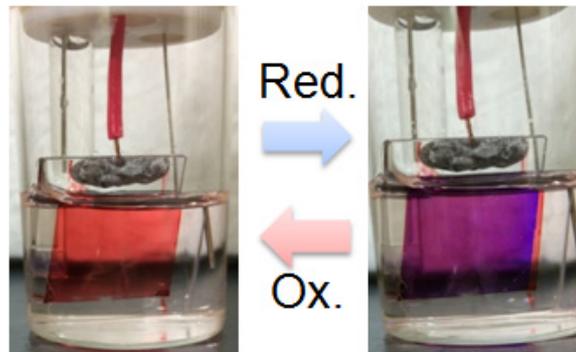
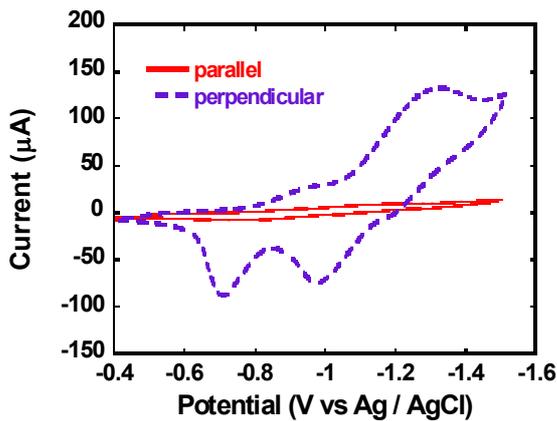


図 11 (a) 水平配向膜と垂直配向膜のサイクリックボルタモグラム (b) 垂直配向膜のサイクリックボルタモグラム

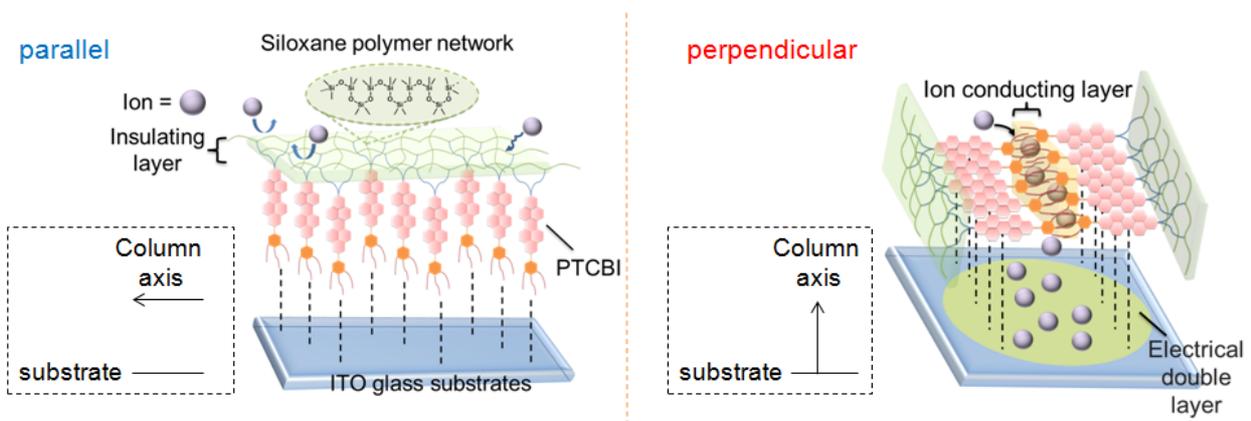


図 12 化合物 **4** のスピコート膜中の分子配向状態の模式図

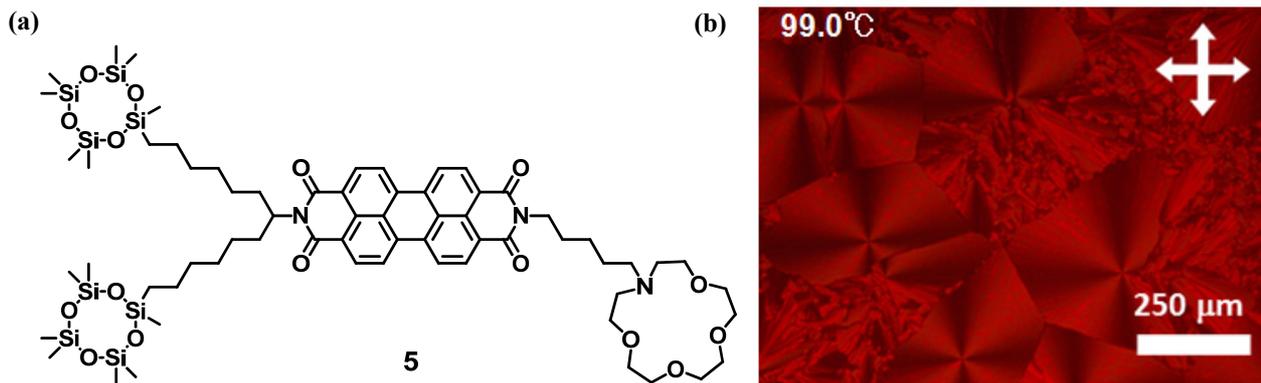


図 13 (a) 側鎖末端にクラウンエーテル部位を有する化合物 5 の分子構造 (b) 99°Cにおける偏光顕微鏡組織

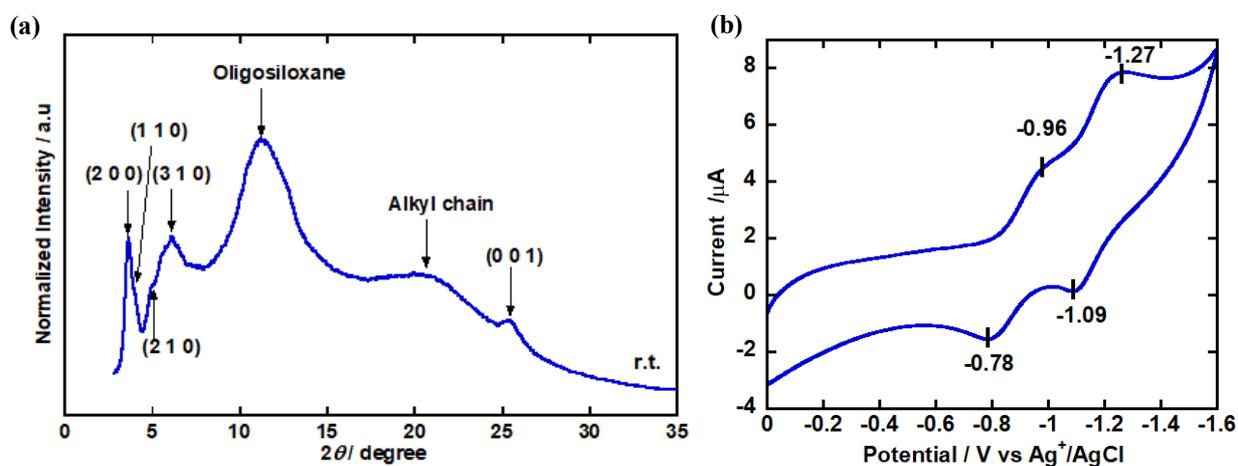


図 14 (a)化合物 1 の室温での X 線回折パターン (b)化合物 1 の DME 溶液中でのサイクリックボルタモグラム

ムを示す。溶液中では、アニオンラジカル、ジアニオンの生成に対応した二段階の可逆な還元波を示した。

側鎖末端に嵩高いクラウンエーテル環を有し、対称性の低い分子構造を持つ化合物 1 が室温で熱力学的に安定なカラムナール相を示すことは興味深い。カラム内では、結晶的な $\pi$ - $\pi$ スタッキングによる周期構造を有しながら、カラム間の秩序はかなり乱れている。液体的な柔軟性と良好な電子伝導性を両立できる可能性がある。

### 3. まとめと今後の展望

本研究において、イオン透過性を有し、酸化還元活性を有する液晶性薄膜の作成に成功した。側鎖末端に重合性シクロテトラシロキサン環を、イオン伝導部位として、トリエチレンオキシド鎖を有するペリレンビスイミド誘導体を合

成し、これらの化合物が室温でカラムナール相を示す事を確認した(図 15)。また、スピコート法により、液晶性薄膜を作製できた。ガラス基板上にスピコートすると、カラム軸が基板に対して平行配向した薄膜が得られるが、PVAを薄膜状に塗布し、熱処理すると、カラム軸が基板に対して垂直配向した薄膜が得られた。これらの薄膜を $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  蒸気に曝すことにより、重合・不溶化できた。これらの薄膜は、異方的なイオン透過性を示し、それに起因する異方的なエレクトロクロミズムを示した。

本研究においては、当初目標としていた自立膜のイオン透過性の検討は十分にできなかった。その原因は、基板上に製膜・重合した薄膜の強度が十分でなかった事が考えられる。そこで、重合部位を増やした化合物 5, 6 を合成し、これらの液晶性と製膜性を現在検討している。

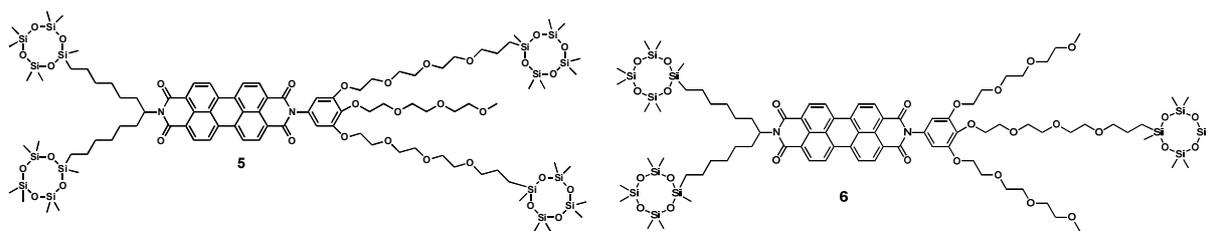


図 15 架橋部位を増やした液晶性ペリレンビスイミド誘導体の分子構造

#### 4. 文献

1. M. Funahashi, "Nanostructured Liquid-Crystalline Semiconductors - A New Approach to Soft Matter Electronics", *J. Mater. Chem. C*, **2**, 7451-7459 (2014).
2. T. Kato, M. Yoshio, T. Ichikawa, B. Soberats, H. Ohno, M. Funahashi, "Transport of ions and electrons in nanostructured liquid crystals", *Nature Reviews Materials*, **2**, 17001 (2017).
3. M. Funahashi, "Integration of electro-active  $\pi$ -conjugated units in nanosegregated liquid-crystalline phases", *Polym. J.*, **49**, 75-83 (2017).
4. M. Funahashi and A. Sonoda, "High electron mobility in a columnar phase of liquid-crystalline perylene tetracarboxylic bisimide bearing oligosiloxane chains", *J. Mater. Chem.*, **22**, 25190 - 25197 (2012).
5. K. Takenami, S. Uemura, M. Funahashi, "In situ polymerization of liquid-crystalline thin films of

electron-transporting perylene tetracarboxylic bisimide bearing cyclotetrasiloxane rings", *RSC Advances*, **6**, 5474-5584 (2016).

6. M. Funahashi, A. Sonoda, "Liquid-crystalline perylene tetracarboxylic bisimide derivative bearing a triethylene oxide chain and complexation of the derivative with Li cations", *Dalton Trans.*, **42**, 15987-15994 (2013).
7. M. Funahashi, "Anisotropic electrical conductivity of n-doped thin films of polymerizable liquid-crystalline perylene bisimide bearing a triethylene oxide chain and cyclotetrasiloxane rings", *Mater. Chem. Front.*, **1**, 1137-1146 (2017).

#### 5. その他

舟橋正浩:高分子学会広報委員会 広報パブリシティ一賞(2017年9月)

## Development of Intelligent Ion Exchange Membrane Controlled by External Stimuli

Masahiro Funahashi, Shinobu Uemura

Kagawa University

### Summary

In conventional ion exchange membranes, ions are transported by electrostatic interaction between charged ions and ionic functional groups fixed on the polymer chains. Ion-transmittance is determined by the structure of the polymers and the transmittance cannot be controlled by external stimuli. Ion exchange membranes of which ion transmittance can be controlled by external signals caused by chemical substances or electrical stimuli should be effective to realize the efficient production process of salts. In this study, we synthesized liquid-crystalline perylene bisimide derivatives which can be applied to the ion exchange membranes of which ion transmittance can be controlled by the external stimuli.

Perylene bisimide derivatives bearing cyclotetrasiloxane rings and one triethylene oxide chain were synthesized. These compounds exhibit the columnar phases at room temperature. These compounds are soluble in organic solvents and liquid-crystalline thin films can be produced by a spin-coating method. In the thin films deposited on bare glass plates, columnar axes are parallel to the substrates. However, PVA film is deposited on the liquid-crystalline films and they are thermally treated, to produce thin films in which the columnar axes are aligned perpendicular to the substrates. These liquid-crystalline thin films are insolubilized via ring opening polymerization induced by the exposure on the acid vapors. These polymerized films indicate anisotropic ion transmittance.

Perylene bisimide derivatives bearing cyclotetrasiloxane rings as well as three triethylene oxide chains were also synthesized. These compounds exhibit the columnar phases at room temperature. For spin-coated thin films of these compounds, control of the columnar axes and the *in situ* polymerization induced by the acid vapors in the thin film states are possible. These polymerized thin films display the anisotropic electrochromism. For the thin films in which the columnar axes are aligned parallel to the substrates, ions do not permeate into the thin films and electrochromism is not observed under the application of the negative bias. In contrast, ions can permeate efficiently into the thin films in which the columnar axes are aligned perpendicular to the substrates and the thin films indicate electrochromism between red and blue.

For the purpose of the production of ion-selective films, perylene bisimide derivative bearing a crown ether moiety was synthesized. This compound exhibits a columnar phase at room temperature. The liquid-crystalline thin films can be produced by the spin-coating method and the thin films can be insolubilized by the acid-vapor-induced *in situ* polymerization.