

# 研究報告書

## 「三次元 Gyroid 極小界面を用いたプロトン伝導性空間の創成」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成26年10月～平成30年3月

研究者: 一川 尚広

### 1. 研究のねらい

人類が構築すべき『理想的なエネルギーシステム』の開発において、水素と酸素からエネルギーを作り出す燃料電池は極めて重要なエネルギーシステムである。燃料電池の更なる高性能化・高機能化を目指すにあたり、電極・電解質・セパレータなどの構成材料のそれぞれを改良することで、協調的な機能向上を期待できる。これらの構成材料の中で、プロトンの伝導を司る電解質としてはナフィオンを中心としたフッ素系ポリマーが用いられてきた。これまでナフィオンのナノ構造制御や種々の他物質と組み合わせで機能向上を目指した研究が多々報告されてきたが、飛躍的な機能向上のためには分子レベルでの設計改良が有望なアプローチと考えられる。フッ素系高分子をベースとした材料設計は適応可能な合成反応に限られており、新たな材料設計指針を組み込むのは容易ではない。そこで近年では、芳香族主鎖を有するスルホン酸ポリマーが注目され始めた。主鎖軸上におけるスルホン酸の置換位置・導入率の調整を通して、『主鎖上でのスルホン酸基の精緻な配列制御』を実現することで、機能的にはナフィオンに匹敵するプロトン伝導膜が開発されている。しかし、『主鎖上で精緻に配列されている』は『バルク状態において空間的に精緻に配列されている』と同義ではないことを考えると、バルク状態におけるスルホン酸の『空間的な配列制御』を実現できれば超イオン伝導などの特異な機能の発現を期待できる。

近年の目覚ましい分子技術の発展を受け、多種多様の精緻な分子集合体が報告されてきた。また、機能性分子の空間的配列・配置・周期構造をオングストロームレベルで精密に制御し、秩序だった分子集合構造を積極的にデザインすることで、これまでにない高い機能が発現することが実証されてきた。本研究では、このような分子技術を駆使した材料設計を通して、Gyroid 極小界面に沿って三次元空間的にスルホン酸基(及び水分子)を精緻に配列した構造の構築を行い、これまでにないプロトン伝導性空間を創成することを目標とする。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

ジャイロイド極小界面とは三次元空間的に連続して広がる周期極小曲面であり、曲面上の任意の点において上面と下面で曲率が打ち消しあった"鞍型曲面"から形成されている。数学的にこの極小界面を近似して表すことができ、幾何学的にも興味深い構造である。この界面の中点を結んでいくと三次元的に入り組んだチャンネル構造を描くことができる。このような界面構造及び(または)チャンネル構造は、総称して"ジャイロイド構造"と呼ばれている。私は、このジャイロイド極小界面に沿って機能性官能基を並べることができれば、特異な超界面を創成できるのではないかと考えた。特に、スルホン酸基を配列させ、更にスルホン酸基周りに水分子を配位させることができれば、非常に高速なプロトン伝導場を創成できるのではないかと

と着想した。分子の組織化を利用して、機能骨格を配列させる手法として、液晶の自己組織化に着目した。様々な液晶の中でも、双連続キュービック液晶として分類される液晶群は、ジャイロイド構造を形成するものである。非常に魅力的なナノ構造を形成するにも関わらず、その応用例は世界的にも限られている。これはこの液晶を意図して設計するための分子技術が確立されていないためである。本研究では、この双連続キュービック液晶を自在に生み出す為の方法論を開発した。具体的には、Zwitterion (双性イオン) を基幹物質とした液晶分子構造を基盤とした戦略を進め、その有用性と汎用性について明らかにした。特に、『Zwitterion は酸と複合体を形成する』という特徴を利用し、酸の設計や割合調整などによって、非常に高精度に双連続キュービック液晶を設計する技術を開発できた(図 1)。また、それらが形成するナノ構造を固定化する展開に挑戦し、それを実現するための分子設計技術を大幅に進展させることができた。

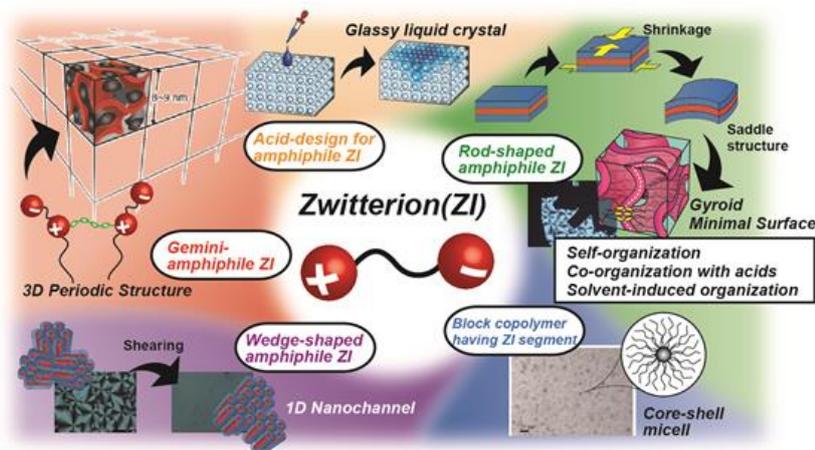


図 1. Zwitterion を基盤とした自己組織性材料設計

(2) 詳細

研究テーマ A： Zwitterion を用いたジャイロイド構造液晶の設計技術の確立

Zwitterion とはカチオンとアニオンが共有結合で連結した有機塩の総称である。興味深い特性として、これらの Zwitterion 自体は非常に融点の高い塩であるが、ある種の酸やリチウム塩(たとえば、ビストリフルオロメタンスルホニルイミド( $\text{HTf}_2\text{N}$ ))などを等モルで複合化すると、室温で液体状態を形成する。これは、ソフトな有機カチオンとソフトな  $\text{Tf}_2\text{N}$  アニオンが選択的に相互作用し、イオン液体と類似の「ソフトなイオンペア」を形成するためであると考えられる。

一般的に相分離型の液晶において、相分離する二成分の体積バランスが相の次元性を支配する。両親媒性分子においては、極性頭部と低極性アルキル鎖のそれぞれが占有する体積を考慮した実効分子形状の制御が重要である。両親媒性 Zwitterion 単独では棒状の分子形状であるが、酸を添加してコンプレックスを形成することで円錐型に変化させることができるのではと考えた(図 2)。添加する

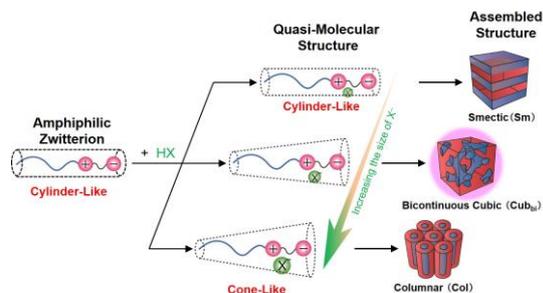


図 2. 両親媒性 Zwitterion を用いた双連続キュービック液晶設計

酸の設計により円錐形状を制御できれば、目的の双連続キュービック相を自在に誘起できるのではないかと考え、具体的には、図 3 に示すような分子を設計し、検証した。それぞれの分子について液晶性を調べ、分子構造と集合構造の関係を精査したところ、分子形状の重要性に加え、分子間の相互作用(水素結合・ハロゲン結合・ $\pi$ - $\pi$ 相互作用)などの強さも大きな影響を有しているが、Zwitterion 頭部と酸が形成する擬似頭部の実効形状を調整することで目的の双連続キュービック相を誘起できることがわかった。双連続キュービック液晶分子の設計指針を大幅に拡張に成功したと言える。

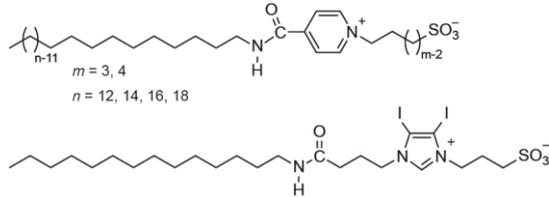


図 3. 設計した両親媒性 Zwitterion 分子例

### 研究テーマ B: ジャイロイド構造の固定化技術の構築

一般に両親媒性分子が形成する自己組織化構造を固定化する方法として、重合による固定化有効である。しかし、単に両親媒性分子に重合基を導入して、*in Situ* 重合しても得られる重合体の分子量は有限に限られるため、構造的に丈夫なフィルム材料は得られない。溶媒への高い耐性やタフなポリマーを得るためには、高分子間で架橋を進行させることが重要である。液晶状態で形成されるナノ構造を維持したまま高分子化するためには、図 4 に示したような Gemini 型(双子型)の分子を設計して、架橋重合を促進させる手法が重要となる。

研究テーマ B では、図 5 に示したような Gemini 型の両親媒性 Zwitterion を設計・合成して、その自己組織化挙動を調べた。(I) リンカー長; (II) アルキル鎖の長さ; (III) 添加する酸の設計; (IV) 添加する酸の割合調整、目的の双連続キュービック液晶を誘起できるか検証した。具体的には、ベンズイミダゾリウムカチオンを有する両親媒性 Zwitterion を合成し、様々な酸と複合化し、得られた複合体の液晶性を調べた。

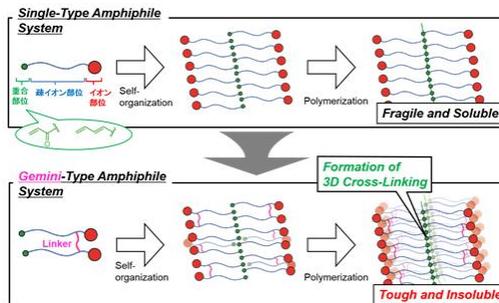


図 4. Gemini 型両親媒性分子設計の重要性

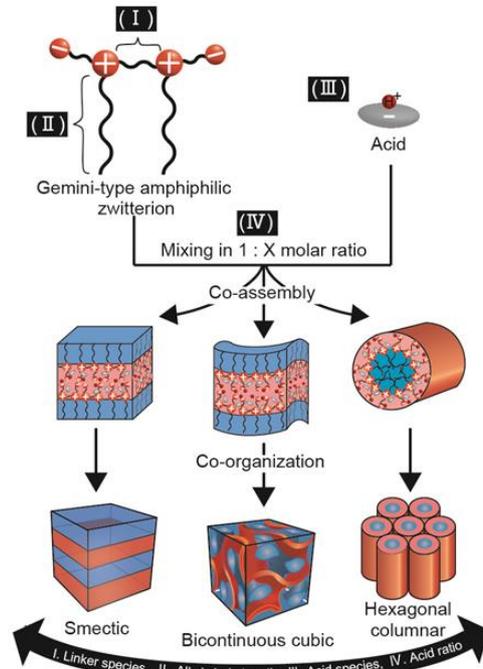


図 5. Gemini 型両親媒性 Zwitterion を用いた双連続キュービック液晶設計

酸の添加前後で IR 測定を行い、witterion と酸との間のイオン交換の進行を調べたところ、Zwitterion 単独では  $3129\text{ cm}^{-1}$  に観測されたイミダゾリウム環 2 位の伸縮振動が酸 ( $\text{HTf}_2\text{N}$  または類似の酸) 添加に伴い、 $3149\text{ cm}^{-1}$  または  $3140\text{ cm}^{-1}$  と高波数シフトすることがわかった(図 6a)。図 6b に示したようなイオン交換が進行していると考えられる。酸を等モル (Gemini 1 分子に対して 2 等量) で複合化したサンプルはカラムナー相を、酸の割合が極端に少ないサンプルはスメクチック相を発現したので、その

間の領域で酸の割合を調整した。酸の割合が 1.5~1.7 等量の間で目的の双連続キュービック相を発現することを確認できた(図 6c)。双連続キュービック相の同定は、偏光顕微鏡観察および X 線回折測定により行うことができた(図 6d)。

Gemini 型の両親媒性分子としては、多種のものを設計したが、合成・精製が難しいものが多く、今後、これらの化合物に重合性の官能基を導入した両親媒性分子を設計するためにも、合成・精製の簡便さを意識した分子設計改良が重要と考えている。

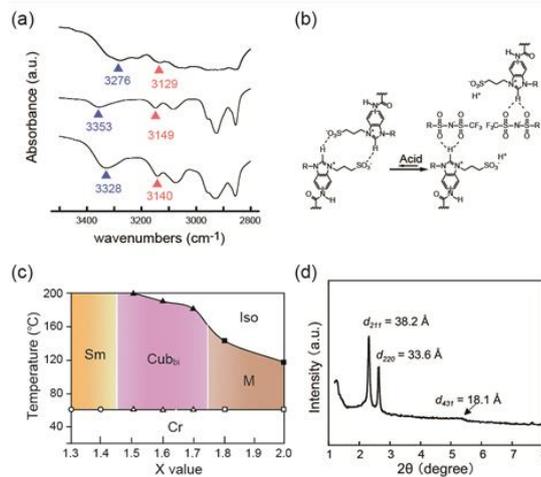


図 6. Gemini 型両親媒性 Zwitterion のサーモトロピック液晶性

### 研究テーマ C： 双連続キュービック液晶のガラス化技術の開発

一般にイオン性液晶が形成するナノ相分離構造は、イオン液体様の高極性ドメインとアルキル鎖からなる低極性ドメインから構成される(図 7)。これらのナノ相分離液晶を冷却すると多くの場合、アルキル鎖ドメインの結晶化が起こり、液晶→結晶転移に伴う構造変化が誘起される。しかし、イオン液体様のドメインのガラス転移温度がアルキル鎖ドメインの結晶化温度より高い場合は、液晶→ガラス転移が優先的に誘起され、液晶状態で形成されるナノ構造は固定化される。このような現象を、双連続キュービック液晶でも実現できればジャイロイド構造を固定化する新しい方法論になるのではと考えた。

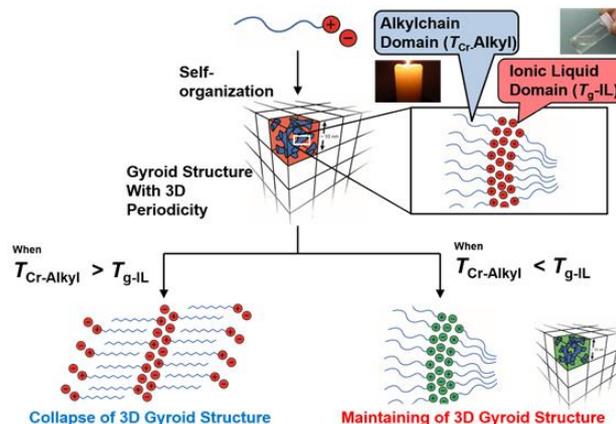


図 7. イオン性液晶を冷却した時に起こる現象

上記のアイデアを実現する方法論として、イオン設計に取り組んだ。イオン液体のガラス転移温度を上げるための様々なイオン設計工夫(例えば、ベンゼン環の導入など)を行った。具体的には、両親媒性 Zwitterion に複合化する酸を新たに設計・合成した(図 8)。酸として HTf<sub>2</sub>N を用いた場合には結晶化を示していたのに対して、HA-Ts や HA-TfBz

を用いることでガラス転移を誘起することができた。双連続キュービック液晶構造を保ったままガラス化することは、低温での X 線回折測定により明らかにすることができた。

ガラス状態のキュービック液晶と水(重水)を接触させると、O-D の伸縮振動に対応するピーク(約 2400 cm<sup>-1</sup>)を観測することができた。水分子がガラス液晶中に浸透していくことが分かった(図 9)。この接触実験と同時にイオン伝導度測定を行ったところ、伝導度が大幅に上昇する現象を観察することができた(図 10)。水の浸み込み現象は液晶状態でも起こる現象であるが、興味深い点として、液晶状態で水を吸収させると液晶構成分子は分子運動性を有しているためヘキサゴナルカラムナー相へ転移するのに対して、ガラス状態で水を吸収させると分子運動が凍結しているため、構造を維持したまま水分子を取り込むことが分かった。水分子はジャイロイド界面上に存在するスルホン酸基周りのサブナノ空間に取り込まれていることが予想される。液晶状態からガラス状態への転移を境に、分子の占有体積が変化し、系中に水分子サイズ程度の超空間が形成されている可能性もあるのではと考えている。

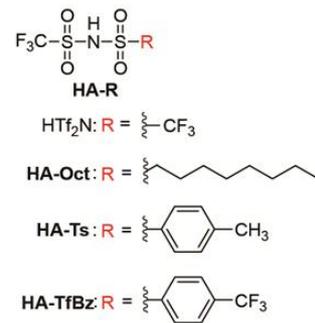


図 8. 酸の設計

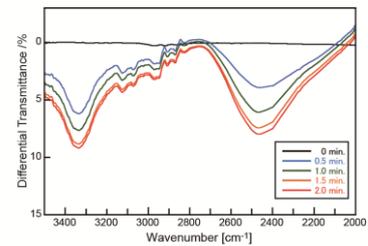


図 9. IR スペクトル変化

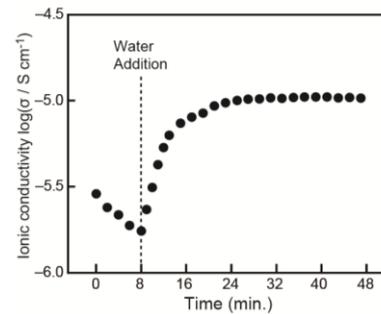


図 10. イオン伝導度結果

## 研究テーマ D： レドックス活性を有する双連続キュービック液晶の開発

レドックス活性を有するビオロゲン骨格を導入した両親媒性 Zwitterion を設計した(図 S1)。添加する酸を選択することで、双連続キュービック液晶相を発現することができた。また、バルクで還元(例えば、光還元)することができ、三次元分子集合構造を保ったまま色に変化した。この酸化還元を境に、大幅なイオン伝導度の変化が観測されれば面白いと考え(界面周りの疎水性の変化により系中の水分子の存在位置を変化させられないかと考えたため)、イオン伝導度の測定を行ったが、大幅な変化は観測できなかった。イオン伝導以外にも接着性や屈折率などの変化を期待できるため、今後これらの物性評価についても進めていきたい。

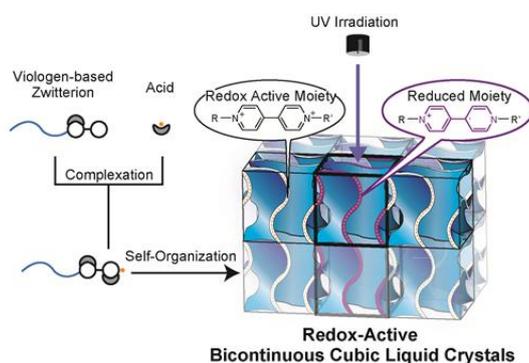


図 11. レドックス活性を示すジャイロイド液晶の設計

### 3. 今後の展開

本研究を通して、Zwitterion を基幹物質とした液晶材料の設計指針を発展させることで、これまで意図して設計することが難しいとされてきた双連続キュービック液晶を自在に生み出す技術を確認できた。双連続キュービック液晶は、その分子末端を三次元ジャイロイド極小界面に沿って配列させる特徴を有しているため、機能界面を設計する新技術として有用であることも明らかにできた。特に、プロトン伝導場の設計において有効であることがわかった。今後の最重要課題として、これらの液晶材料が形成するナノ構造を固定化し、ナノ構造ポリマーフィルムへと転換するための分子設計指針を確立する必要性が挙げられる。このような三次元ナノ構造を有するポリマーフィルムを構築できれば、構造を維持したまま含水率を上げることで更なるイオン伝導度の発現や構造由来の新機能の発現を期待できる。

#### 4. 評価

##### (1) 自己評価

###### (研究者)

ジャイロイド構造は非常にユニークな構造であり、古くから興味を持たれてきた。自然界では構造色として利用されているケースもあるが、その特異な構造を鑑みると光学材料としてだけではなく多様な展開を期待できる。本研究では、ジャイロイド極小界面に酸性官能基を配列させ、界面に沿った高速プロトン伝導空間の創成を目指して研究を開始した。この構造を得るためには、双連続キュービック液晶の設計が不可欠であるが、特異的な液晶相であるため、狙って分子設計できないという課題があった。私は、Zwitterion という特殊な有機イオンを分子設計に組み込むことで、この双連続キュービック相を自在に設計する方法論の開発に取り組み、実際に沢山の設計指針を打ち立てることができた。さきがけ研究で購入させていただいた測定機器や試薬、さらには領域会議での議論等無くしてこれらの成果は絶対に得られなかったと考えている。更に、領域会議での議論を通し、自身が進めてきた研究についての『上位概念』を意識するような心構えができ、より独創的な研究課題に挑戦することができた。これらの成果は学術論文(6報+ $\alpha$ )・Review(3報)としてまとめることもできた。さきがけ期間中で加速した我々の双連続キュービック液晶設計技術は、世界的に他を圧倒していると評価している。

さきがけ期間中において、このジャイロイド構造を利用した超機能の創出にもチャレンジしていたが、この部分に関してはまだまだやり残している研究が多々ある。この点に関しては、これからも自身の研究人生の中で引き続き挑戦し続けるつもりであるため、今後を期待していただきたいと思う。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

###### (研究総括)

双性イオンを基軸とした独自のアイデアに基づくプロトン伝導性材料の開発において、順調に研究成果が集積されてきたと思います。また、最終年度に入り、双連続キュービック構造を分子設計により安定に発現させたこと、液晶構造の固定化による新規なプロトン伝導の確認など、研究が加速し目標を達成しました。

研究の進め方において、ジャイロイド構造を有する材料設計から設計指針の提案、機能創成まで世界的にリードしているとする自負をもち、レベルの高い論文誌への掲載など成果発信も行いました。一方、さきがけ研究者との交流や共同研究は少なかつたように思います。本課題のコンセプトでもある界面での特異的なイオン伝導を実証するために、積極的な共同研究の実施を期待しています。

水素とプロトン伝導を両立させる材料開発は興味深い展開になる可能性を秘めています。安定な三次元ジャイロイド構造を有する新規な液晶材料が、他の材料では達成できない有用な物性の発現に繋がった時、大きな社会的意義を有するものになると思います。

#### 5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

- |  |
|--|
| 1. T. Ichikawa*, A. Okafuji, T. Kato, H. Ohno, Induction of an Infinite Periodic Minimal Surface by Endowing An Amphiphilic Zwitterion with Halogen-Bond Ability. <i>ChemistryOPEN</i> , <b>2016</b> , <i>5</i> , 439-444. (Selected as Backcover)               |
| 2. T. Matsumoto, A. Ono, T. Ichikawa*, T. Kato, H. Ohno, Construction of gyroid-structured matrices through the design of geminized amphiphilic zwitterions and their self-organization. <i>Chemical Communications</i> , <b>2016</b> , <i>52</i> , 12167-12170. |
| 3. T. Kobayashi, T. Ichikawa*, T. Kato, H. Ohno, Development of Glassy Bicontinuous Cubic Liquid Crystals for Solid Proton Conductive Materials. <i>Advanced Materials</i> , <b>2017</b> , <i>29</i> , 1604429 (Selected as Frontispiece).                       |
| 4. T. Ichikawa*, Zwitterions as building blocks for functional liquid crystals and block copolymers, <i>Polymer Journal</i> , <b>2017</b> , <i>49</i> , 413-421. (Focus Review).   |
| 5. T. Kobayashi, T. Ichikawa*, Design of Viologen-Based Liquid Crystals Exhibiting Bicontinuous Cubic Phases and Their Redox-Active Behavior. <i>Materials</i> , <b>2017</b> , <i>10</i> , 1243.   |

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要学会発表

1. T. Ichikawa, T. Matsumoto, T. Kato, H. Ohno, "3D Continuous Proton Conductive Pathways through the Organization of Amphiphilic Zwitterions Forming Bicontinuous Cubic Phases" International Conference on Frontiers in Materials Processing, Applications, Research & Technology (FiMPART 2015). Novotel International Convention Center Hyderabad, インド, 招待講演 (2015年6月13日)
2. T. Ichikawa, "Extremely-Thin but 3D-Conntinuous Proton Conduction Pathway" 21st International Conference of Solid State Ionics, イタリア パドバ Padova Fiere, 招待講演 (2017年6月20日)
3. T. Ichikawa, "Application of Gyroid Minimal Surface for Three-Dimensionally Continuous Proton Conductive Pathway" Frontiers in Materials Processing Applications, Research and Technology. フランス ボルドー Bordeaux convention centre, 招待講演 (2017年7月13日)
4. T. Ichikawa, "Design of 3D Gyroid Minimal Surface and Its Application to Proton Conduction Pathway" EMN Supramolecular Materials Meeting 2017. アメリカ フロリダ RADISSON RESORT ORLANDO-CELEBRATION, 招待講演 (2017年10月3日)