

整理番号	2018-J-081	報告者氏名	一川尚広
------	------------	-------	------

研究課題名

三次元に連続したプロトン伝導パスを有するナノ構造高分子膜の開発

<代表研究者> 機関名： 東京農工大学 職名： 特任准教授 氏名： 一川尚広

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

Gyroid 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る。この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、幾何学的にも学術性の高い構造である。この界面の midpoint 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見て取ることができる。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 "Gyroid 構造" と呼ばれている。私は、この Gyroid 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、これまでになく特異な超機能を発現する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、更にこのスルホン酸基周りに十分な数の水分子を配位させることができれば、極めて高速なプロトン伝導場を創成できるのではないかと着想した。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、Gyroid 構造を形成するものである。極めて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。この理由として、この双連続キュービック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 は酸とイオン交換反応を介して複合体を形成する』という特徴を利用し、酸の設計や割合調整などによって、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。また、それらが形成するナノ構造を重合固定化する展開に挑戦し、極めて高いプロトン伝導特性を示す高分子膜の開発に成功した。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

[口頭発表]

1. SPSI-MACRO-2018（招待講演）

発表タイトル：Design of gyroid-structured polymer films based on polymerizable bicontinuous cubic liquid crystals

発表者：Takahiro Ichikawa

日時：2018年12月19-22日

場所：IISER Pune

2. ACS National Meeting & Expo（口頭発表）

発表タイトル：Molecular design strategies for creating liquid crystals forming gyroid nanostructures and their advanced functions

発表者：○Takahiro Ichikawa, Hiroaki Takeuchi, Tsubasa Kobayashi, Nanami Uemura, Xiang-bing Zeng

日時：2019年8月25日

場所：San Diego Convention Center

3. 2019年日本液晶学会討論会（奨励賞受賞講演）

発表タイトル：双連続キュービック液晶の分子設計手法の確立とその機能化に関する研究

発表者：一川尚広

日時：2019年9月5日(木)

場所：筑波大学 大学会館

4. 第68回高分子討論会日韓ジョイントセッション/Japan-Korea Joint Session（招待講演）

発表タイトル：Development of Functional Polymer Membranes Having Gyroid Nanostructures

発表者：○Takahiro Ichikawa

日時：2019年9月25日 (X)

場所：福井大学 文京キャンパス

5. 第68回高分子討論会（依頼講演）

発表タイトル：三次元アクアナノシートを形成するジャイロイド構造膜の創成

発表者：○一川尚広・小林翼・Zeng Xiang-bing

日時：2019年9月26日 (X)

場所：福井大学 文京キャンパス

6. 第35回ゼオライト研究発表会（依頼講演）

発表タイトル：液晶を用いたソフトなジャイロイド構造膜の設計

発表者：一川尚広

日時：2019年12月5日 (木)

場所：タワーホール船堀

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

### 【研究背景・目的】

燃料電池の更なる高性能化を目指す上で、優れたプロトン伝導電解質の開発は不可欠である。これまでナフィオンを始めとした高分子電解質が広く用いられてきた。例えば、ナフィオン膜を高倍率の顕微鏡で観察すると、剛直なフッ素ドメイン（図1青）と親水性ドメイン（図1赤）がマイクロなスケールで相分離した構造を形成していることが分かる。青いドメインが『機械的強度』と『水を弾く効果』を発揮することで、ポリマー中に取り込まれた水分子が赤いドメインに集められる。これらの水分子が水素結合ネットワークを作り出すことで高速のプロトン伝導現象（バケツリレー型の伝導）を誘起している。ナフィオンは非常に優れた電解質であるが、電解質と白金触媒ナノ粒子の『界面』においてイオン伝導ドメインと接している白金粒子はプロトンの授受ができるため『触媒』として機能できるが、接していない白金粒子は『触媒』として機能できない。全ての白金粒子とイオン伝導ドメインの接地を保障するためには、イオン伝導パスのマクロな連続性を保ったまま相分離オーダーを更に一桁以上小さくする技術の開発が重要である。

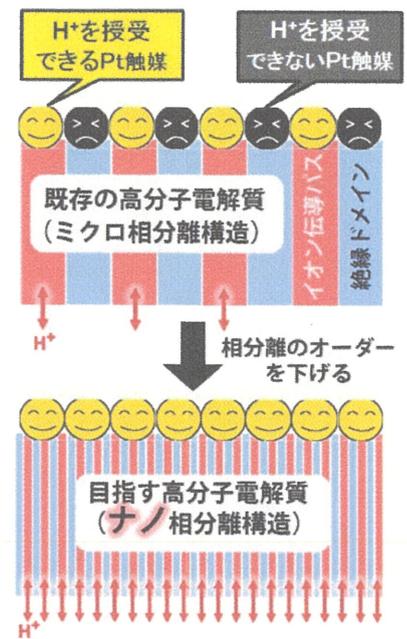


図 1. 既存のプロトン伝導膜と目指す膜のイメージ図

これまで申請者は、Gyroid 構造を創成するための分子設計技術を世界に先駆けて多々開発してきた（図2）。特に、Zwitterion（双性イオン）型の頭部を有する両親媒性分子と酸を混合する手法を確立してきた（例えば、*BCSJ2014*, *Chem. Commun.* 2016, *Adv. Mater.* 2017 など）。双性イオンと酸がイオン交換を通じて複合体を形成するため、得られた複合体の擬似的な分子実効形状を制御することができるため、液晶相の中でも珍しい液晶相である双連続キュービック相（Gyroid 構造を形成する液晶相）の発現を高確率で誘起できることを報告してきた。またこれらの高いプロトン伝導特性の発現についても見出してきた。しかし、低分子の液晶材料をナノ構造材料として利用する為には、『液晶分子の重合固定化（高分子膜化）』が重要となる。本研究では、両親媒性 Zwitterion に重合性官能基の導入とそれに伴う Gyroid 構造の固定化に挑戦した。また、得られた Gyroid 構造膜に対して、適切量の水を含ませることで、高速なプロトン伝導パスを生み出す研究にも着手した。

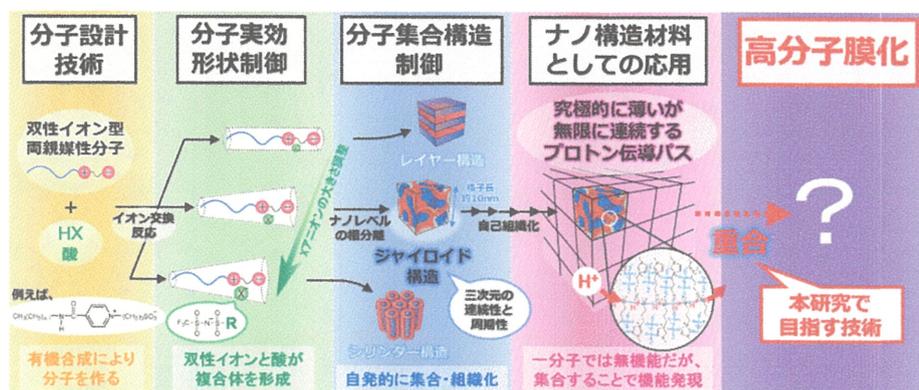


図 2. これまでの研究と本研究での展開

## 【実験・結果・考察】

これまでの Zwitterion を頭部に導入した両親媒性分子を設計し、適切な酸を添加することで、分子の実効形状を調整し、目的の双連続キュービック相を比較的高い確率で発現誘起する方法論を開発してきた (図 3)。双連続キュービック相を発現する分子をより高確率で設計するためには、分子設計技術の更なる進歩が必要と考えた。そこで、これまでの一般的な両親媒性 Zwitterion 分子を 2 つリンカーで結びつけた双子型 (ジェミニ型) の設計に着目した (図 4)。分子の存在位置が互いに束縛された状態で、分子頭部のカチオン同士の静電反発が強まれば、双連続キュービック相という湾曲した親疎水性界面を有する構造の誘起により適した分子設計になると考えた。図 4 に示したような多種多様の両親媒性 Zwitterion を設計し、それぞれの自己組織化挙動を、偏光顕微鏡・X線回折測定、DSC測定などによって評価した。また、目的の双連続キュービック相が発現するかどうかや合成ステップの簡便化の検討を通して、大量合成に向いているかいないかなども検討した。イオン性頭部の選択やアルキル鎖長の調整・イオン部とアルキル鎖の接続の仕方などのパラメータによってこれらのパラメータが大きく変化することがわかった。また、イオン頭部とアルキル鎖をアミド結合で連結したものは、酸を加えて高温にすると分解してしまうこともわかった。

添加する酸の選択や両親媒性 Zwitterion 同士を連結するリンカーの長さや選択 (例えば、シンプルなアルキル鎖や柔軟なオリゴ (エチレングリコール) 鎖) なども液晶性を大きく変化させる重要なパラメータであることがわかった。特に、単純なアルキル鎖をリンカーとして用いた場合は、炭素数 5 ~ 7 程度が最適であり、それよりも短くても長くても目的の双連続キュービック相の発現には適していないことも明らかにすることができた。これらの結果については、現在、英語学術論文として執筆中である。

これらの両親媒性 Zwitterion が形成する Gyroid 構造は非常に精緻な構造であるが、様々な外部因子によってその秩序構造は壊れてしまう。例えば、水や有機溶媒などと接触させると構成成分の酸または両親媒性 Zwitterion が溶け出て行ってしまい、構造が壊れてしまう。また、過剰な熱の印加 (例えば、150 °C 以上の高温にするなど) によっても、液晶状態は崩れてしまう。プロトン伝導膜への展開を進める上で、構造の固定化が重要であると考えられる。

既存のプロトン伝導膜との構造や物性の比較を図 5 にまとめた。ナフィオンと比較して数十倍小さな相分離ドメインから形成されており、極めて精緻な構造体であることがわかる。しかし、ナフィオンと比較して、伝導度が  $2.9 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$  と低かったり (ナフィオンは  $6.2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ )、自立性が無いという点がやはり欠点である。伝導度の低さは、添加できる水の割合が 10 wt% 以下に限定されるためでもある。そこで、本研究では、次の戦略として、両親媒性 Zwitterion 分子に、重合性の官能基を導入し、分子が形成する分子集合状態での重合を試みた。重合により構造を固定化できれば、含水率を 10 wt% 以上に上げることができ、伝導度も  $10^{-1} \text{ S/cm}$  のオーダーで期待できるのではないかと考えた。

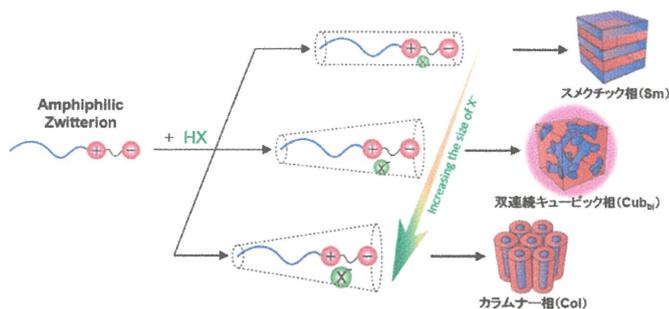


図 3. 両親媒性 Zwitterion を用いた双連続キュービック液晶の設計

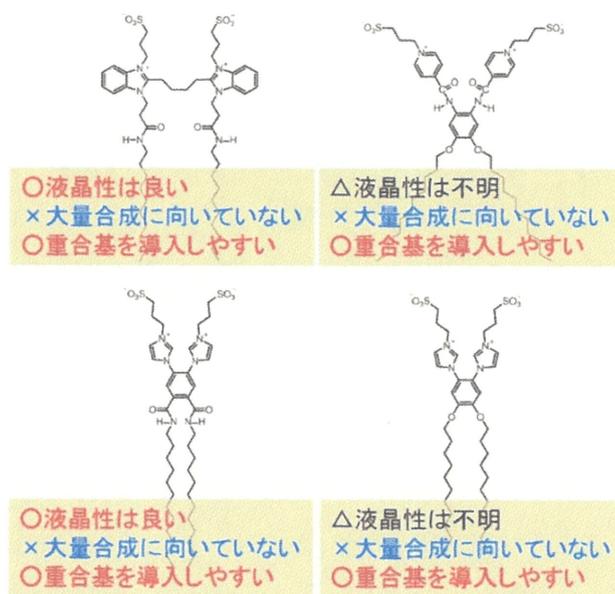


図 4. 設計・合成した両親媒性 Zwitterion

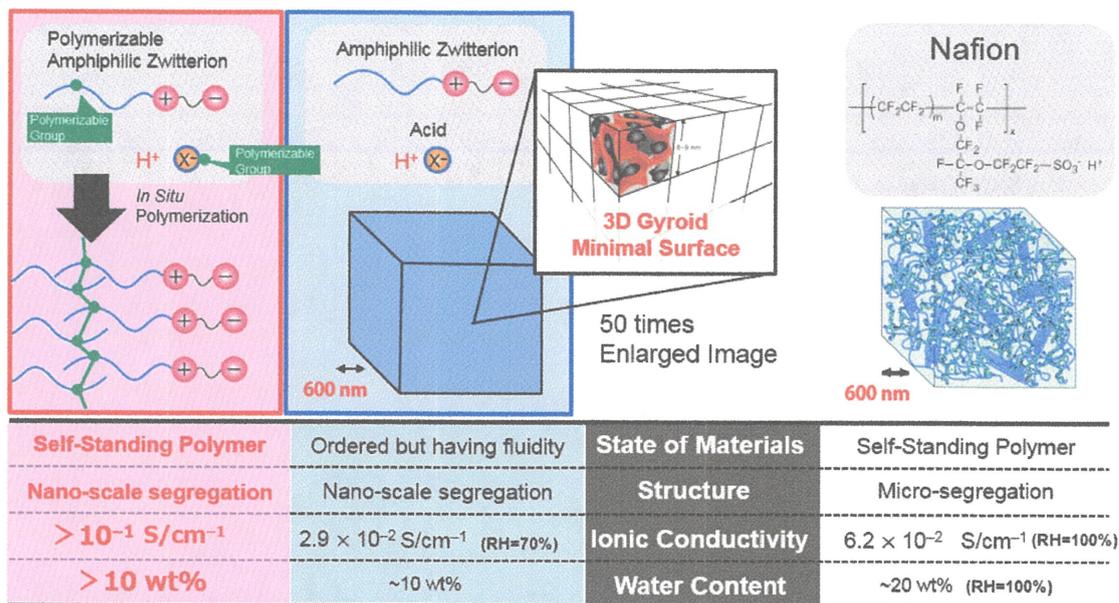


図5. 設計・合成した両親媒性 Zwitterion

図6に示したような重合基を有する両親媒性 Zwitterion を設計し、酸と共に自己組織化させ、Gyroid 構造を作製した。得られた液晶状態の材料を膜状に成型加工し、十分に光照射を行うことで、Gyroid 構造を維持したまま高分子膜化することができた。X線回折測定・示差走査熱量測定・IR測定などによって、Gyroid 構造を維持していることを証明できた。

得られた膜について様々な物性を評価した。例えば、これらのフィルムのイオン伝導性は含水率によって大きく変化することが予測されるため、様々な相対湿度雰囲気下での含水率を調べた。低湿度条件では、含水率は10 wt%以下であったが、高湿度条件下においては大幅に含水率が上昇し、約18 wt%程度まで上がることがわかった(図7右)。興味深い事に、この膜は Gyroid 構造を保ったまま、吸水や蒸発を示すことがわかった(図7左)。吸水に伴って立方格子長が変化することもわかった。このような伸縮性は、重合されたジエン基部分のエラストマー性の効果であると考えている。

ナノ構造の解析においては、シェフィールド大学の Zeng 先生と共に共同研究し、シンクロトロン X 線測定を行った。得られた散乱パターンから、膜中の電子密度マップを逆フーリエ変換により求めたところ、確かに、酸成分が濃縮された Gyroid 界面の形成を明らかにすることができた(図8)。Gyroid 構造の形成は、液晶材

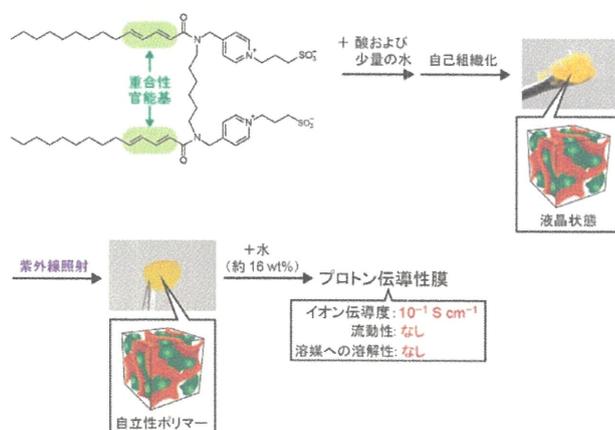


図6. 設計・合成した重合性両親媒性 Zwitterion とそれを用いた Gyroid 構造膜

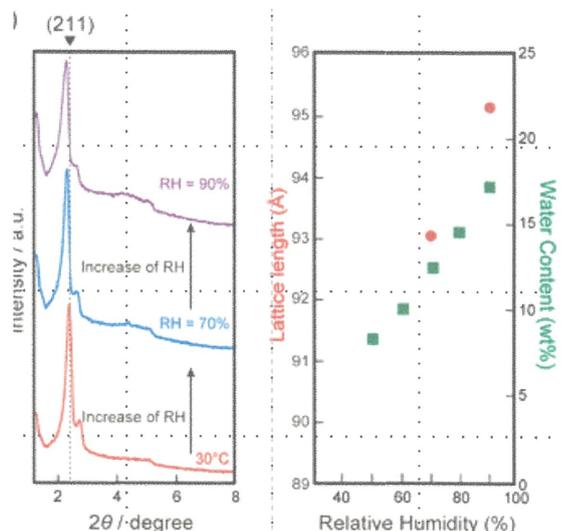


図7. 膜中の構造解析と含水率の湿度依存性

料の中でも珍しく、このような高分子膜設計は、世界的にも極めて先進的である。本成果は、海外学術論文としてまとめている。さらに得られた膜についてイオン伝導性を交流インピーダンス法によって測定したところ、含水率によって大きく変化することがわかった（図8）。高含水率条件下においては、ナフィオンに匹敵するイオン伝導特性（ $10^{-1} \text{ S/cm}$  のオーダー）を示すことがわかった。これは膜に取り込まれた水分子が Gyroid 界面に沿って選択的に取り込まれるため、18 wt%程度の含水率でもマクロに連続した水分子のネットワークが形成され、バケツリレー型のプロトン伝導が誘起されるためであると結論した。この水分子の選択的な組織化は、電子密度マップの湿度依存性からも証明することができた。

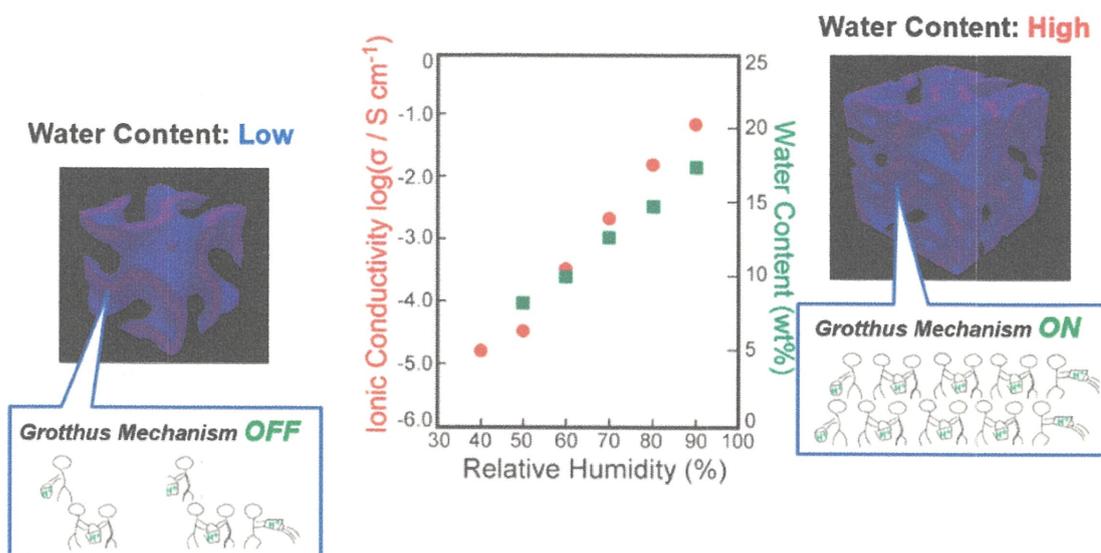


図8. 膜中の電子密度マップとイオン伝導度の湿度依存性

### 【結論】

両親媒性 Zwitterion の分子設計を巧みに行うことで、Gyroid 構造状態を生み出すことができた。特に、重合性の官能基を分子中央部に導入した化合物を設計することで、この三次元ナノ構造を維持しつつ高分子膜化することができた。得られた三次元ナノ構造膜は、Gyroid 界面に沿って水分子を取り込むことができ、さらにその三次元界面に沿ってプロトンが高速に伝導することがわかった。今後、燃料電池の更なる高性能化に貢献するキラーマテリアルとして期待できる。