

研究種目：基盤研究 (A)

研究期間：2007～2010

課題番号：19205017

研究課題名 (和文) ナノ秩序構造を有する液晶を活用する高機能イオン輸送材料の開発

研究課題名 (英文) Development of Highly Functional Ion-Transporting Materials Using Nanostructured Liquid Crystals

研究代表者

加藤 隆史 (TAKASHI KATO)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：70214377

研究代表者の専門分野：機能性高分子・有機材料化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：液晶・ナノ構造・イオン輸送

### 1. 研究計画の概要

液晶のナノ相分離構造を活用した高性能・高機能イオン輸送材料を構築することを目的とする。そのために、精密な分子設計・ナノ集合構造制御・マクロ配向構造制御を行う。特に、以下の機能発現を目指す。

- (1) 液晶ナノ構造を活用する高速輸送
- (2) 外部刺激によるイオン輸送制御
- (3) 選択的イオン輸送

### 2. 研究の進捗状況

(1) 3次元ナノイオンチャンネル構造を有するサーモトロピック双連続キュービック液晶性アンモニウム塩を開発した。等方性液体および結晶状態と比較すると、より効率的なイオン伝導体として構築可能であることを示すことができた。プロトン核とフッ素核磁気共鳴(NMR)測定を行い、カチオン及びアニオンの拡散と伝導性の関係を調べた。液晶状態では、アニオンの拡散がカチオンの拡散よりも速いことが分かった。このことから、チャンネル内部では、イオンが解離して、アニオンが優先的に伝導することが分かった。

(2) 電場刺激応答性を有する1次元イオン輸送材料を構築した。リチウムイオン電池の電解質として応用されているプロピレンカーボネートを化学修飾することにより、カラムナー液晶性を発現する新しい液晶電解質を開発した。リチウム塩との複合体に、交流電場を印加すると、カラム構造が電場に対して平行に配向することを見出した。電場による配向制御の後、イオン伝導度は未配向試料と比較して4倍上昇した。電場という外部刺激により、液晶性イオン伝導体における伝導方向の制御を達成することができた。

(3) イオン液体とジオール部位を有する液

晶化合物とを水素結合を介して超分子組織化することにより、高速1次元イオン輸送性液晶材料を構築した。イオン液体部位が液晶分子と共有結合で連結した類似の液晶分子を合成し、非共有結合型の超分子液晶のイオン伝導度と比較した。その結果、非共有結合型の液晶材料のイオン伝導度は、730倍高い値を示した。水素結合を利用した超分子のアプローチにより、イオン液体の高い伝導性を損なうことなくイオン液体を1次元ナノ秩序構造に組織化することに成功した。

(4) 酸性度変化に応答して、構造や極性が変化する刺激応答性液晶材料を構築した。扇型分子骨格を有するスピロピラン誘導体と芳香族スルホン酸分子との自己組織化により、カラムナー液晶性を発現させることができた。機械的なせん断印加により配向制御した試料は、異方的イオン伝導性を示した。外部刺激に応答する新しいイオン伝導性分子集合体を得ることができた。

### 3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由) 研究計画調書に従い、双連続キュービック液晶構造を利用したイオン輸送、外部刺激によるイオン輸送制御、イオン液体を超分子的に組織化することによる高速イオン輸送などを達成できた。さらに、電場により配向制御可能なプロピレンカーボネート基を有するカラムナー液晶性イオン輸送体を構築した。また、液晶構造内でのイオン拡散をNMR測定により解析する手法を開拓した。この手法は、選択的イオン輸送性を評価するための新技術として、更なる発展が期待できるため。

#### 4. 今後の研究の推進方策

(1) 液晶ナノ構造を活用した更なる高速イオン輸送と構造安定化を達成する。具体的には、非共有結合を用いて、イオン液体や炭酸エリテルと光重合性液晶分子とを超分子的アプローチにより組織化し、コラムナー構造や双連続キュービック構造を発現させる。この構造を重合固定化してフィルム化する。

(2) カチオンまたはアニオンのみを選択的に輸送する液晶材料を構築する。具体的には、イオン輸送性液晶分子にカチオンレセプターあるいはアニオンレセプターとなる部位を導入した分子を設計・合成し、イオン輸送性とイオン拡散を評価する。

#### 5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計9件)

- ① A. E. Frise, T. Ichikawa, M. Yoshio, H. Ohno, S. V. Dvinskikh, T. Kato, I. Furó, Ion Conductive Behavior in a Confined Nanostructure: NMR Observation of Self-Diffusion in a Liquid-Crystalline Bicontinuous Cubic Phase, *Chemical Communications*, 46, 728-730 (2010) 査読有.
- ② H. Shimura, M. Yoshio, A. Hamasaki, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, Electric-Field-Responsive Lithium-Ion Conductors of Propylenecarbonate-Based Columnar Liquid Crystals, *Advanced Materials*, 21, 1591-1594 (2009) 査読有.
- ③ H. Shimura, M. Yoshio, K. Hoshino, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, Noncovalent Approach to One-Dimensional Ion Conductors: Enhancement of Ionic Conductivities in Nanostructured Columnar Liquid Crystals, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 1759-1765 (2008) 査読有.
- ④ B.-H. Tan, M. Yoshio, T. Kato, Induction of Columnar and Smectic Phases for Spiropyran Derivatives: Effects of Acidochromism and Photochromism, *Chemistry- An Asian Journal*, 3, 534-541 (2008) 査読有.
- ⑤ T. Ichikawa, M. Yoshio, A. Hamasaki, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, Self-Organization of Room-Temperature Ionic Liquids Exhibiting Liquid-Crystalline Bicontinuous Cubic Phases: Formation of Nano-Ion Channel Networks, *Journal of the American Chemical Society*, 129, 10662-10663 (2007) 査読有.

[学会発表] (計120件)

- ① Takashi Kato, Functional Nanostructured Liquid-Crystalline Materials, The 11th

International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, November 10 (2009), Kyoto.

- ② 加藤隆史, 超分子液晶のハイブリッド化と機能発現, 第89回日本化学会春季年次会, 2009年3月30日, 千葉.
- ③ Takashi Kato, Supramolecular Assembly of Ion- and Electron-Active Liquid Crystals, The 22nd International Liquid Crystal Conference, July 1 (2008), Jeju, Korea.
- ④ Takashi Kato, Self-Organization of Functional Ionic Liquids: Nanostructured Ionic Liquid Crystals, 2nd International Congress on Ionic Liquids, August 9 (2007), Yokohama.
- ⑤ Takashi Kato, Self-Organization of Ionic Liquids: Liquid-Crystalline Low-Dimensional Ion Conductors, 234th ACS National Meeting, August 21 (2007), Boston, USA.

[図書] (計1件)

- ① 一川尚広, 加藤隆史, シーエムシー出版, イオン液体Ⅲ-ナノ・バイオサイエンスへの挑戦, 2010年1月, 112-120.

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

名称: 双連続キュービック液晶構造をとり得る重合性を有する化合物及び双連続キュービック液晶構造を有するイオン伝導性ポリマー

発明者: 加藤隆史, 吉尾正史, 一川尚広, 大野弘幸

権利者: 国立大学法人 東京大学

種類: 特願

番号: 2008-310537

出願年月日: 2008年12月5日

国内外の別: 国内

名称: イオン伝導体、化合物又はその塩、双連続キュービック液晶、電気化学デバイス  
発明者: 加藤隆史, 吉尾正史, 一川尚広, 大野弘幸

権利者: 国立大学法人 東京大学

種類: 特開

番号: 2008-37823

出願年月日: 2006年8月9日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

加藤研究室ホームページ

<http://kato.t.u-tokyo.ac.jp/>

研究論文(T. Kato et al., A Redox-Switchable [2]Rotaxane in a Liquid-Crystalline State, *Chem. Commun.*, 46, 1224-1226 (2010))が、*Chemical Communications* 誌の Hot Article に選ばれた。