

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H02010

研究課題名（和文）三相界面の次元拡張を実現するジャイロイド構造膜の開発

研究課題名（英文）Development of gyroid structure film that realizes dimensional expansion of three-phase interface

研究代表者

一川 尚広（ICHIKAWA, Takahiro）

東京農工大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：80598798

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：水素社会を構築する上で、水素をエネルギーに変換する燃料電池デバイスは鍵となるテクノロジーである。優れた燃料電池を創成するためには、燃料電池の部材である電極・電解質・セパレータ・触媒などの個々の設計も重要であるが、それらの部材の『接合』を制御することも極めて重要である。特に、『燃料相/電解質相/触媒相の三相の全てが接する界面（三相界面）』は反応活性点として機能する点であり、この三相界面を如何に多量に系中に作り出すかは発電効率に強く関与する因子である。本研究において我々は、特異な三次元構造であるジャイロイド構造を利用して、この三相界面を拡大する材料の創成に挑戦した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

三相界面をこのような設計で拡大しようとする試みは世界的にも類を見ず、極めて独創的である。この研究が成功すれば、燃料電池の触媒であり希少金属であるプラチナの必要量を大幅に減少させることができ、水素社会の構築に強く貢献する技術として期待できる。

研究成果の概要（英文）：Fuel cell devices that convert hydrogen into energy are a key technology in building a hydrogen society. In order to create an excellent fuel cell, it is important to design each of the fuel cell components such as electrodes, electrolytes, separators, and catalysts, but it is also extremely important to control the interface of these components. In particular, the interface where all three phases (fuel phase/electrolyte phase/catalyst phase) come into contact is called three-phase interface, which functions as a reaction active site. It is important to expand the three-phase interface in the system for improving power generation efficiency. In this research, we attempted to create a material that contributes to the expansion of the three-phase interface by utilizing the unique three-dimensional gyroid nano-structure.

研究分野：材料化学

キーワード：燃料電池 三相界面 プロトン伝導

1. 研究開始当初の背景

温室効果ガスの排出削減を実現する上で、炭素に頼らないエネルギーシステムの開発は重要である。水素社会を構築する上で、水素をエネルギーに変換する燃料電池デバイスは鍵となるテクノロジーである。優れた燃料電池を創成するためには、燃料電池の部材である電極・電解質・セパレータ・触媒などの個々の設計も重要であるが、それらの部材の『接合』を制御することも極めて重要である。特に、『燃料相/電解質相/触媒相の三相の全てが接する界面(三相界面)』は反応活性点として機能する点であり(図1)、この『三相界面』を如何に多量に系中に作り出すかは発電効率に強く関与する因子である。

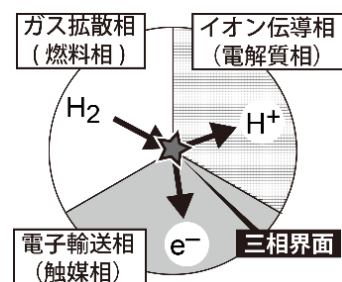


図1. 燃料電池における三相界面

2. 研究の目的

本研究の目的は、三相界面の拡張を実現する方法論として、『H⁺の輸送経路』と『水素の輸送経路』がナノレベルで混在した材料を生み出し、燃料ガス相と電解質相を同一の擬似一次相内に融合することを目指す。更に、電極上の白金触媒表面をこのような擬似一次相で覆うことで、白金ナノ粒子の表面全体を『反応活性点』に変換する方法論を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究で目指す三相界面の拡張を実現するための2つの重要な要件として、

- I. H₂ (または O₂) の輸送経路と H⁺ の経路をナノレベルまで細くしつつ混在させること
- II. それぞれの経路が長距離の連続性を担保していること

の二つが挙げられる。このような要件を満たす構造として、研究代表者は『双連続キュービック液晶』が形成するジャイロイドナノ構造に着目した。この構造は、一辺が約 10 nm の立方周期構造からなり、この単位立方格子の中で、三次元のナノチャンネルドメイン(図2白)とその周りを補完するドメイン(図2黒)で成り立っている。後者のドメインは、ジャイロイド極小界面に沿って形成されている。どちらも『三次元連続性』を持っている点の特徴である。

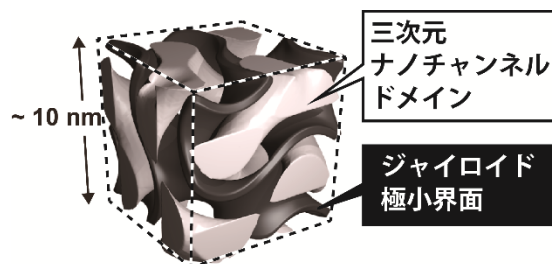


図2. 本研究で着目したジャイロイド構造の模式図

これまで研究代表者はこの双連続キュービック液晶を設計するための『分子技術』を世界に先駆けて多々報告してきた。また、その機能展開についても精力的に進めてきた。例えば、図2の白で示した三次元分岐ナノチャンネルを用いたリチウムイオン輸送や図2の黒で示した三次元ジャイロイド極小界面を介した高速プロトン伝導などを実現してきた。これらの先行研究を拡張し、三次元のナノチャンネルに沿った H₂ の輸送経路とジャイロイド極小界面に沿った H⁺ の輸送経路を同一空間内に確立できれば、三相界面の拡張を実現する理想的な方法論になるのではないかと考えた。ジャイロイド構造のこのような利用手法は世界的にも報告例はなく、極めて独創的なアプローチである。

本研究を推進する上で、下記の3つの研究課題が重要と考え、実験を進めた。

- 研究課題①: ジャイロイド構造を生み出すための自己組織性分子の設計
- 研究課題②: 三次元ナノチャンネルドメインを介したガス輸送経路の構築
- 研究課題③: ジャイロイド極小界面上のプロトン伝導の解明

4. 研究成果

研究課題①に対応する成果:

ジャイロイド構造を生み出すための自己組織性分子の設計についての詳細な検討を進めた。具体的には、双子型両親媒性 Zwitterion のリンカー長の長さの重要性について、系統的に検討した。アルキルリンカーやエチレンオキシド鎖をリンカーとした分子を合成し、それらの自己組織化挙動を詳細に比較することで、目的の構造(ジャイロイド構造)の形成に適した分子設計に関する重要な知見を得ることができた。また、従来は、双子型両親媒性 Zwitterion と酸と水をスパチュラ等で均一に混ぜ合わせて、均一な混合体を作製していたが、新たな手法を開発した。まず、双子型両親媒性 Zwitterion/酸複合体を調整する。この複合体はレイヤー状のスメクチック相を形成する。このスメクチック相を示しているサンプルを加湿雰囲気下に静置すると、吸湿現象が進行する。相対湿度や静置時間を調整することで、含水率をコントロールでき、それに伴い、目的の双連続キュービック相を誘起できることを見出した(図3)。また、このようにして得られた膜も高いプロトン伝導性を示すことを明らかとした。これらの成果の一部については学術論文

として報告した (Hikaru Oshiro, Tsubasa Kobayashi, and Takahiro Ichikawa*, "Molecular design of a series of gemini-type zwitterionic amphiphiles with various linker lengths: control of their self-organisation for developing gyroid nanostructured proton conductive membranes" *Molecular Systems Design & Engineering*, **2022**, 7, 1459-1466.)。

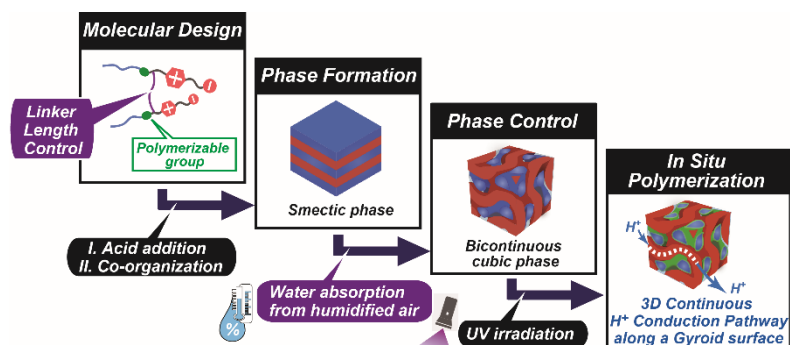


図3. 我々が進めたジャイロイド構造膜設計手法の改良

研究課題②に対応する成果：

ジャイロイド構造中における三次元極小界面をプロトンが、三次元ナノチャンネルを水素ガス（または酸素ガス）が通るような材料を開発することができれば三相界面の拡張に最適な高分子材料を生み出せるのではないかと着想した。様々な分子設計を進める中で、三次元極小界面をプロトンが界面ホッピング伝導で高速に伝導する材料を構築することができた。この設計を基に、三次元ナノチャンネルにアルカンを埋め込んだ状態で液晶分子を重合固定化し、アルカンを除去することで、水素ガス（または酸素ガス）の通り道を構築することを試みた。作製した材料は、確かに水素ガス透過性を示すことが分かったが、ガスの通り道であるナノ空隙は、高分子材料の構造緩和に伴い閉じてしまうことを示唆するような結果も得られた。このような構造緩和を抑制する方法として、シラノール基を有する酸の利用などを試みて、実験を進めた。得られたジャイロイド構造膜のガス透過性を定量的に調べる方法について、共同研究者と連携し、装置設計からサンプル設計までを工夫することで確立することができた。これらの成果の一部は、学術論文としてまとめることができた ([2] Tsubasa Kobayashi, Ya-xin Li, Yuichiro Hirota, Asako Maekawa, Norikazu Nishiyama, Xiang-bing Zeng,* and Takahiro Ichikawa*, "Gyroid-Nanostructured All-Solid Polymer Films Combining High H⁺ Conductivity with Low H₂ Permeability" *Macromolecular Rapid Communications*, **2021**, 42, 2100115. **Selected as Outside Front Cover**)。

研究課題③に対応する成果：

汎用のプロトン伝導性高分子膜中のプロトン伝導は、疎水性壁に挟まれた水ナノチャンネルで構成される単純な 1D または 2D ナノチャンネルモデルで説明することができる。このナノチャンネルの内では、3つのプロトン伝導メカニズムが存在する。1つは Grotthuss メカニズムで、これはナノチャンネルの中心にあるバルク水領域、つまり水プールで水分子の水素結合ネットワークの形成/切断を介してプロトンを輸送するメカニズムです。2つ目は、水和したオキソニウムイオンが水ナノチャンネルの中心部（自由水領域）を移動する拡散メカニズムである。3つ目は表面プロトンホッピング伝導 (SPHC) メカニズムで、疎水性壁の表面にあるスルホ基から隣接するスルホ基へのプロトンホップが、それらの間の水分子によって橋渡しされることによって生じる機構である。各メカニズムにおけるプロトン伝導率は、それぞれ σ^G 、 σ^D 、 σ^S で表されます。高分子電解質膜の総合的なプロトン伝導率は $\sigma^G + \sigma^D + \sigma^S$ です。Grotthuss 機構のプロトン伝導機構が圧倒的に高い機構であるため、如何に Grotthuss 機構を有効に活用するかが優れた電解質膜を生み出すための重要指針と考えられてきた。

我々は、これまで開発してきたジャイロイド構造膜中におけるプロトン伝導機構は、SPHC 機構であり、この機構が十分に活性することで高い伝導度が生じているのではと着想した。膜内の水分子の状態を DSC 測定により調べたところ、自由水はほとんどいないことが分かり、やはり Grotthuss 機構とは異なる機構である可能性を強く示唆する結果であった。プロトン伝導度の温度依存性から活性化エネルギーを見積もり、SPHC 機構支配と仮定して伝導度を見積もったところ、実験値と非常に良い一致を示したことから、やはり SPHC 機構のみで高いプロトン伝導度が実現していることが分かった。

我々が構築したジャイロイド構造膜 (Film-G(X) : X は含水率を表す。) 中の水の動きをさらに調べるために、準弾性中性子散乱 (QENS) 測定に注目した。QENS は、水素の大きな非干渉性散乱断面積により、ピコ秒からナノ秒の時間枠とオングストロームの長さスケールで水分子

の動きを調べるための強力な手法である。この手法は、Nafion を含むさまざまな材料中の水分子の動きを明らかにするために使用されている。主に C、O、S、F 元素で構成される Nafion とは異なり、Film-G(X) には多くの水素原子が含まれている。そのため、Film-G(X) 中の水分子の動きに関する情報を得るために、通常の水 (H₂O) を含む Film-G(X) の QENS スペクトルと重水 (D₂O) を含む Film-G(X) の QENS スペクトルの違いを調べることを計画した。中程度の水分含有量 (9.0 wt%) と高水分含有量 (16.4 wt%) の 2 種類の Film-G サンプルを、制御された相対湿度条件下に置くことで調製した。得られたポリマーフィルムには、スルホ基あたりそれぞれ 3.0 個または 6.0 個の水分子が含まれている。

得られた QENS スペクトルを弾性散乱成分と準弾性散乱成分の和で近似することで、膜内のダイナミクスを解析を進めた。特に、重水を含んだ膜の結果を利用して、高分子膜成分のダイナミクスを定量化し、それを基に、軽水を含んだ膜の結果を解析することで、水分子のダイナミクスを抽出することに成功した (図 4)。例えば、図 4 の a (d) は、スルホ基あたり重水を 3.0 (6.0) 個含んだ膜の QENS スペクトル、b (e) は軽水を含んだ膜、c (f) はその差に相当する弾性散乱成分である。以上の結果より、スルホ基あたり水分子が 3.0 個程度の時は、ほとんど水分子は動いていないが、水分子が、6 個程度になると局所的な運動をしていることが分かった。特に、Q 値依存性などを調べることで、水分子が局所的な運動であることや緩和時間などを評価することができた。更に、プロトン伝導度から予想させる緩和時間と比較すると非常に良い整合性を示し、膜内のプロトン伝導が SPHC 機構支配で進んでいると結論付けることができた ([Takahiro Ichikawa*](#), Takeshi Yamada*, Nanami Aoki, Yuki Machara, Kaori Suda, and Tsubasa Kobayashi, "Surface proton hopping conduction mechanism dominant polymer electrolytes created by self-assembly of bicontinuous cubic liquid crystals" *Chemical Science*, 2024, 15, 7034-7040. [Selected as Outside Front Cover](#))。

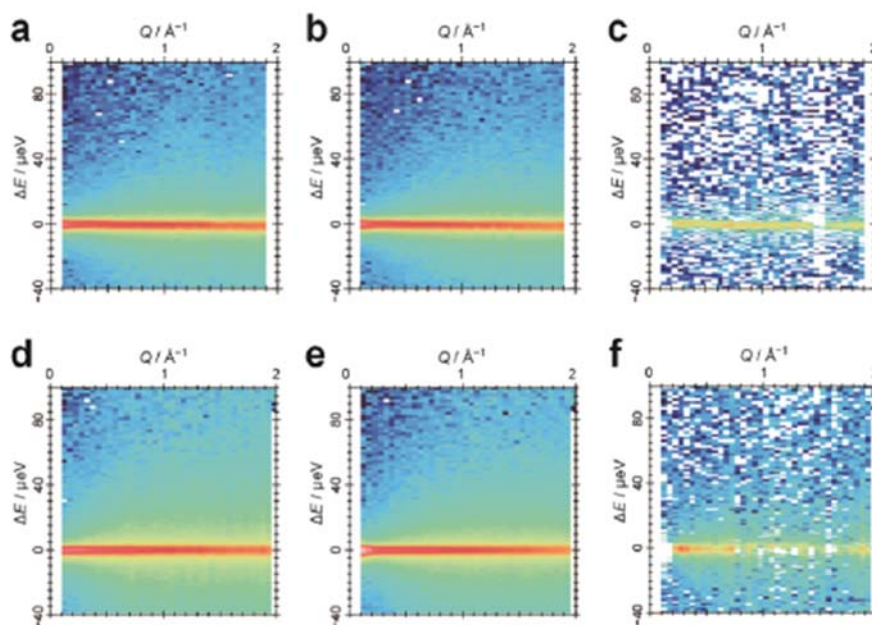


図 4. ジャイロイド構造膜に対して行った中性子準弾性散乱測定の結果

我々が開発してきた両親媒性 Zwitterion の設計を拡張することで、非常に高い自由度でジャイロイド構造を創れる設計指針を確立することができた。また、膜内のプロトン伝導機構は、界面プロトンホッピング伝導 (SPHC) 機構が支配的であることを実証することができた。更に、材料に幾つかの仕掛けを施すことで、ガス透過性を付与できる可能性も見出すことができた。ガスの透過経路の確認や高分子膜の構造緩和を如何に抑制するかなどの改良が必要なことも分かった。最終目標である三相界面の拡張に関する直接的な実験はできなかったが、触媒周りのイオノマーとして使用する実験などは試みており、問題なく発電特性が得られることも分かっている (未発表データ)。今後、これらの設計指針を礎に、様々な先端材料化学技術と融合を図っていくことで、燃料電池の触媒界面を一新する技術になればと期待している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Ichikawa Takahiro, Yamada Takeshi, Aoki Nanami, Maehara Yuki, Suda Kaori, Kobayashi Tsubasa	4. 巻 15
2. 論文標題 Surface proton hopping conduction mechanism dominant polymer electrolytes created by self-assembly of bicontinuous cubic liquid crystals	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 7034 ~ 7040
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d4sc01211a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Iwasawa Hironobu, Uchida Daisuke, Hara Yoichi, Tanaka Masaki, Nakamura Nobuhumi, Ohno Hiroyuki, Ichikawa Takahiro	4. 巻 11
2. 論文標題 Thermally Reversible On Off Switching of Aggregation Induced Emission via LCST Phase Transition of Ionic Liquids in Water	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Advanced Optical Materials	6. 最初と最後の頁 2301197
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adom.202301197	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Oshiro Hikaru, Kobayashi Tsubasa, Ichikawa Takahiro	4. 巻 7
2. 論文標題 Molecular design of a series of gemini-type zwitterionic amphiphiles with various linker lengths: control of their self-organisation for developing gyroid nanostructured proton conductive membranes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Molecular Systems Design & Engineering	6. 最初と最後の頁 1459 ~ 1466
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2me00069e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ichikawa Takahiro, Kuwana Mei, Suda Kaori	4. 巻 12
2. 論文標題 Chromonic Ionic Liquid Crystals Forming Nematic and Hexagonal Columnar Phases	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 1548 ~ 1548
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst12111548	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kobayashi Tsubasa, Li Ya xin, Hirota Yuichiro, Maekawa Asako, Nishiyama Norikazu, Zeng Xiangbing, Ichikawa Takahiro	4. 巻 42
2. 論文標題 Gyroid Nanostructured All Solid Polymer Films Combining High H+ Conductivity with Low H2 Permeability	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecular Rapid Communications	6. 最初と最後の頁 2100115 ~ 2100115
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/marc.202100115	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

[学会発表] 計13件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Takahiro Ichikawa, Takeshi Yamada, Yuichiro Hirota, Xiang-bing Zeng
2. 発表標題 Creation of Gyroid Nanostructured Polymer Electrolytes Having a 3D Continuous Proton Conduction Pathway: Conduction Mechanism and New Functions
3. 学会等名 The 17th Pacific Polymer Conference
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takahiro Ichikawa, Soki Obara, Nanami Uemura, Go Watanabe and Xiangbing Zeng
2. 発表標題 Double-Gyroid Nanostructure Formation by Aggregation-Induced Atropisomerization and Co-Assembly of Ionic Liquid-Crystalline Amphiphiles
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 一川尚広
2. 発表標題 ジャイロイド極小界面を用いた 三次元プロトン伝導パスの創成
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 一川尚広
2. 発表標題 液晶分子設計とその構築原理 ~構造解析から最新の機能展開~
3. 学会等名 第6回有機結晶プレシポジウム(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 一川尚広
2. 発表標題 三次元プロトン伝導性界面を有する ジャイロイド構造膜の創成
3. 学会等名 第31回MRS-J年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hikaru Oshiro and Takahiro Ichikawa
2. 発表標題 Development of molecular design principle of gemini amphiphilic zwitterions forming bicontinuous cubic liquid-crystalline phases
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Soki OBARA・XiangbingZENG・Go WATANABE・Takahiro ICHIKAWA
2. 発表標題 New design of bicontinuous cubic liquid crystals based on atropisomerization
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Misato Takeyama, and Takahiro Ichikawa
2. 発表標題 New design of a liquid-crystalline monomer for creating a gyroid nanostructured soft membrane with a 3D continuous proton conduction pathway
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Asako Maekawa, and Takahiro Ichikawa
2. 発表標題 Design of liquid-crystalline molecules for creating gyroid nanostructured soft membranes
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩澤広将・小林翼・一川尚広
2. 発表標題 重合性カラムナー液晶を利用した柱状高分子の合成手法の開発
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹山実里・大城光・前川愛沙子・小林翼・一川尚広
2. 発表標題 三次元H ⁺ 伝導界面を持つソフトなジャイロイド構造膜の創成：液晶性zwitterionモノマーの設計と改良
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩澤広将・一川尚広
2. 発表標題 円盤状モノマーの自己組織化を利用した柱状高分子合成の開発
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩澤広将・一川尚広
2. 発表標題 Design of Liquid-Crystalline Monomers and Investigation of Polymerization Conditions for the Development of Cylindrical Polymer Synthetic Method
3. 学会等名 第31回日本MRS年次大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京農工大学 一川研究室 http://web.tuat.ac.jp/~ichikawa/

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	廣田 雄一郎 (Hirota Yuichiro) (60632437)	名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授 (13903)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	渡辺 豪 (Watanabe Go) (80547076)	北里大学・未来工学部・教授 (32607)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関