

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25708014

研究課題名(和文) Gyroid極小界面を用いたI/I3レドックス対伝導界面の構築

研究課題名(英文) Development of I/I3 Redox Couple Conductive Interface Using Gyroid Minimal Surface

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) 17,300,000円

研究成果の概要(和文)：色素増感太陽電池の高機能化を目指す上で、効率的にI/I3レドックスカップルを輸送できる電解質の改良は重要である。本研究では、三次元ジャイロイド界面上にレドックスカップルの組織化を目指した。イオン液体を基本骨格として、様々な自己組織性材料を設計・合成した。イオン液体構造と得られる自己組織化構造の関係を精査する中で、目的の界面構造を形成する双連続キュービック液晶を設計するための分子設計指針を抽出することができた。また、実際にこの界面がイオン移動場として有用であることも明らかとすることができた。

研究成果の概要(英文)：For the improvement of dye-sensitised solar cell, it is important to develop advantageous electrolyte transporting I/I3 redox couples. In the present study, we aim to construct I/I3 redox couple conductive interface by using gyroid minimal surface. As base materials, ionic liquids were employed. We newly designed various ionic liquids having self-assembling ability and examined the relationships between the molecular structure and molecular-assembled structures. Through these investigation, we have succeeded in development of bicontinuous cubic liquid crystalline materials forming ionic gyroid minimal surface and have found out that these surface is effective for ion transportation.

研究分野：機能有機材料化学

キーワード：イオン液体 液晶 ジャイロイド界面 色素増感太陽電池

1. 研究開始当初の背景

1990年代初頭より、酸化チタン薄膜の表面に色素を固定化した色素増感太陽電池が精力的に研究され始めた。現在、実用化に向けて、エネルギー変換効率や耐久性の向上などが求められている。例えば、電子輸送層である TiO_2 薄膜の改良・広範に吸収波長領域を有する色素の開発・電解質の改善などが挙げられる。中でも、70~100°C程度の高温条件でも安定に駆動する電解質の開発は重要な課題の一つである。この課題を解決するために、高分子電解質・物理ゲルや化学ゲルなどの疑似固体電解質・液体の流動性と結晶の秩序性を兼ね備えた液晶電解質などが研究されてきた。近年、液体電解質材料として『イオン液体』が注目を集めている。イオン液体とは常温において液体状態で存在する有機塩である。イミダゾリウム・ピリジニウム塩といった化合物がイオン液体となる代表的な有機塩である。イオン液体は、難燃性・難揮発性・高イオン伝導性といった電解質として魅力的な特徴を有している。このような特徴故、リチウム二次電池・燃料電池への展開はもちろん、アニオンとしてヨウ素アニオンを有するイオン液体をデザインすることで色素増感太陽電池の電解質への応用も展開されている。イオン液体中における I^-/I^{3-} の伝導度はイオン液体の粘度の割に高く、系中において I^-/I^{3-} が酸化還元ホッピング機構によって伝導することが示唆されている。このような研究の流れの中で、イオン液体に固体的な性質を導入し、新しい『固体電解質』を開発しようという試みも盛んに行われてきた。例えば、イオン液体を重合により高分子化するアプローチや・イオン液体のゲル化・イオン液体の液晶化などのアプローチがその代表例である。

これまで申請者は『イオン液体』と『液晶』を組み合わせた研究を行ってきた。中でも三次元的なチャンネル構造を有する双連続キュービック液晶(図1)を用いた研究を行ってきた。具体的には、三次元的に連結したナノチャンネルドメインにイオン液体を組織化することで、イオン伝導性ナノチャンネルやサイズ選択的分離膜の構築に成功してきた。双連続キュービック液晶は三次元的な周期構造を有しているため、液晶が形成するドメイン界面においてもチャンネルの連続性を保てる。このため、マクロなスケールで配向制御を必要としないチャンネル材料として機能することを明らかとしてきた。



図1. 双連続キュービック液晶構造

2. 研究の目的

上に記したアプローチを更に拡張し、双連続キュービック液晶が形成する三次元 Gyroid 極小界面の利用に着想した。この極小界面は一枚の面で空間を連続的な二つの空間に分割する特異な界面である。この界面上に機能性官能基を精緻に組織化させることができれば、特異な機能界面を生み出すことが期待できるが、双連続キュービック液晶を発現する液晶分子を自在に設計する方法論が未だにないため、この界面の持つ可能性もほとんど未知である。本研究では、イオン液体のイオン設計を通してその自己組織化を自在に操る方法論の構築と、それら手法を駆使して機能性三次元極小界面を生み出し、更にそれを I^-/I^{3-} 伝導場へと応用する方法論の開発を目指す。

3. 研究の方法

一般に、双連続キュービック液晶は、非常に珍しい液晶相であり、この液晶相を用いた機能有機材料設計を推進するにあたり、この液晶相を発現する分子設計のデザイン指針を確立することが重要である。本研究では、我々のグループが有する多種多様なイオン液体(イオン液体ライブラリー)を基幹材料として様々な液晶材料を設計する。イオン液体構造と分子集合構造の関係を精査し、双連続キュービック液晶を発現するイオン性分子デザイン指針を確立させ、目的の構造(双連続キュービック液晶が形成する三次元 Gyroid 極小界面に沿って I^-/I^{3-} を伝導する材料)の創成を目指す。さらに得られた液晶材料について固体電解質としての特性や安定性などを評価する。

4. 研究成果

(1)両親媒性 Zwitterion の分子集合挙動
基幹材料として、カチオンとアニオンが共有結合で結ばれた Zwitterion に着目した。これらの Zwitterion は様々な酸やリチウム塩と等モルで複合化し、イオン液体用の状態を生み出す有機塩である。申請者は、これまで Zwitterion に長鎖アルキル基を導入することで自己組織性 Zwitterion を設計することに成功してきた。更にこれらの両親媒性 Zwitterion が無機塩や酸を添加することで双連続キュービック液晶相を始めとする様々な液晶相を発現できることを見出してきた。これまで設計してきた両親媒性 Zwitterion をベースとし、様々な分子を新たに設計し、それらの液晶性を調べた。特に、様々なアニオン種を含むリチウム塩存在下における液晶性を調べた(図2)。クロライドのような球状アニオンを持つ塩との複合体は、レイヤー状のスメクチック相を発現したのに対して、マイナスチャージが非局在化したイミド型のアニオンを持つリチウム塩の添加によって、目的の双連続キュービック液晶を誘起できることがわかった。

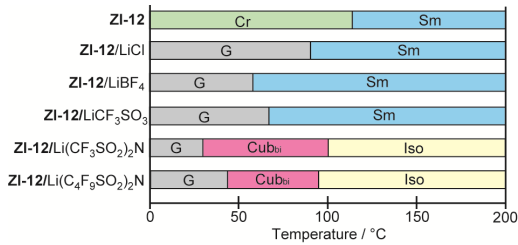


図 2. プリジニウム塩型両親媒性 Zwitterion の液晶性 (Cr: 結晶, G: ガラス, Sm: スメクチック相, Cub_{bi}: 双連続キュービック相, Iso: 等方相)

両親媒性 Zwitterion のカチオンをプリジニウムからイミダゾリウム・アンモニウムへと代えることで液晶性を大きく変化させることがわかった。これらの結果をまとめる中で、目的の双連続キュービック液晶を生み出すために必要な Zwitterion の設計と添加塩の選択に関する指針を大きく拡張することができた。

(2)ヨウ素を導入したイオン液体の開発
ヨウ素を高濃度に溶解できるイオン液体の開発を目指して、ヨウ素原子をイオン液体骨格中に含む多々のイオン液体を新規に設計・合成した。用いたカチオンとアニオンを下記に記す(図3)。得られた有機塩は全て室温で液体のイオン液体であった。これらのイオン液体に関する物理化学的性質(熱物性・水素結合能・極性・粘度・屈折率等)を精査し、比較したところ汎用のイオン液体と比較して、高い屈折率を有するイオン液体であることがわかった。これはヨウ素の高い原子屈折率に起因している。実際に、これらのイオン液体にどれくらいの I₂ を溶解できるかとイオン構造との明確な関係はまだ得られていないが、これらのイオン液体は様々な相互作用(クーロン相互作用・水素結合・ハロゲンボンディング)などを介して高濃度に I₂ を溶解できる可能性がある。

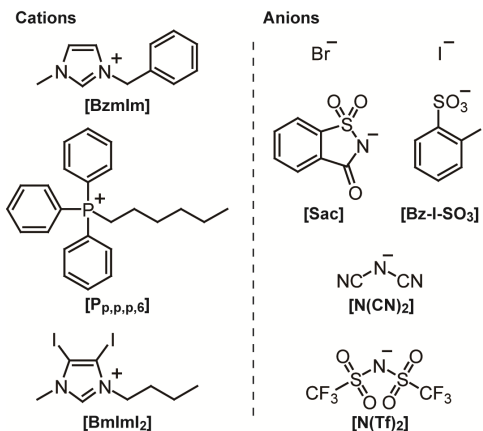


図 3. ヨウ素原子を導入した新規イオン液体の設計

(3) イオン液体を溶媒としたリोटロピック液晶システム
イオン液体の高いモビリティを保ったまま、次元秩序を与えるためには、イオン液体自身を液晶化するのではなく、イオン液体と両親媒性分子の混合する方法論が有用である。このアイディアに基づき、イオン液体を溶媒として用いたシステムにおいて、如何にイオン液体という特異な環境中で両親媒性分子の自己組織化を制御できるかが重要であると考えた。イオン液体の様々な物理化学的パラメータがイオン液体の自己組織化溶媒としての機能にどのように影響を与えるか精査するために、20種類のアミノ酸イオン液体に着目した(図4)。天然アミノ酸をアニオンとして用いることで多種多様の性質をもつイオン液体を生み出すことが可能である。

Low Polar Group	High Polar Group	Amino Group
Gly: R= - H	Hydroxyl Group	His: R= - CH ₂ -N ₂ -NH
Ala: - CH ₃	Cys: R= - CH ₂ -SH	Lys: - CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂
Val: - CH(CH ₃) ₂	Ser: - CH ₂ -OH	Arg: - CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-C(=NH)-NH ₂
Leu: - CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	Thr: - CH(CH ₃) ₂ -OH	
Ile: - CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₃	Tyr: - CH ₂ -C ₆ H ₄ -OH	
Met: R= - CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₃	Carboxyl Group	Amide Group
Trp: - CH ₂ -C ₆ H ₄ -NH ₂	Asp: R= - CH ₂ -COOH	Asn: R= - CH ₂ -CONH ₂
Phe: - CH ₂ -C ₆ H ₅	Glu: - CH ₂ -CH ₂ -COOH	Gln: - CH ₂ -CH ₂ -CONH ₂
Pro: AA= [pyrrolidine ring]-COO ⁻		

図 4. デザインした 20 種類のアミノ酸イオン液体

得られたアミノ酸イオン液体群の物理化学的性質を調べ(熱物性・水素結合能・極性・粘度・屈折率等)、アニオン種の影響を精査した。更に、これらのイオン液体群と両親媒性分子を混合し、リोटロピック液晶性を精査に調べ相図を作製した(図5)。これらの相図を比較する中で、イオン液体のもつ水素結合能・イオンのかさ高さ・疎水性相互作用・π-π 相互作用などが重要な因子であることがわかった。

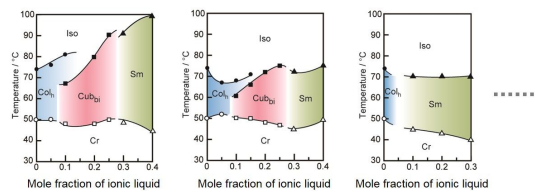


図 5. 得られたリोटロピック液晶の相図

相図を比較する中で、双連続キュービック相の発現の有無はアニオン種に強く依存していることがわかった。アニオンの選択によって、両親媒性分子と溶媒が形成する界面の曲率が大きく変化するためだと考えられる。

イオン液体の混合によって、これらの界面曲率を自在に制御できないかと考え、アニオンとして[Ile]と[Asp]を持つイオン液体の混合実験を行った。[Ile]アニオンをもつイオン液体ではスメクチック相、[Asp]アニオンをもつイオン液体では双連続キュービック相をそれぞれ発現するが、二種のイオン液体を混合していくことで、その中間の液晶相である双連続キュービック相の発現を誘起できることがわかった(図6)。これらの手法は、今後、ヨウ素含有イオン液体を三次元界面組織化するための方法論として非常に有望であると考えられる。

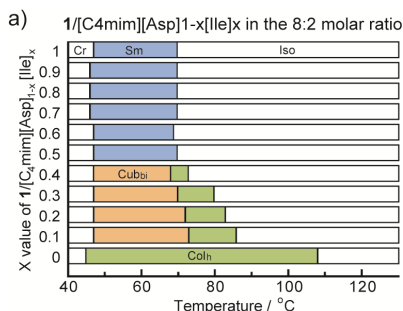


図 6. イオン液体の混合により双連続キュービック相発現の誘起

(4) Zwitterion のブロックポリマー化

イオン液体は優れたイオン伝導性液体であるが、これらのイオン液体の高機能化を目指して様々なアプローチが進められている。例えば、カチオンとアニオンを共有結合で結んだ Zwitterion 型イオン液体は目的カチオンの輸率向上に有効であるし、イオン液体のブロックコポリマー化はイオン液体の高いイオン伝導性を維持したまま高分子化する方法論として期待されている。この二つのアプローチを融合した材料設計を進め、図7に示すようなブロックコポリマー(スチレン部位と Zwitterion 部位から成るブロックコポリマー)を設計・合成した。

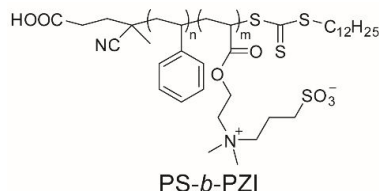


図 7. 設計したブロックコポリマー

このブロックコポリマーは溶媒中でコアシェルミセルを形成した。コアシェルミセルの形成は NMR 測定により確認できた。この溶液をキャストし、溶媒を留去したサンプルについて TEM 測定を行ったところ、図8に示したような球状ドメインを観測することができた。これはポリスチレン部位とポリ Zwitterion 部位が相分離して形成したミセル構造が積層したことを示唆している。

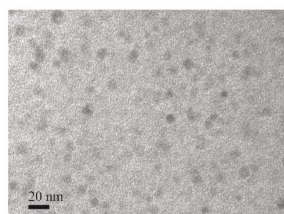


図 8. 得られたブロックコポリマーフィルムに対する TEM 測定結果

これらの Zwitterion 部位は様々な酸やリチウム塩と複合体を作る能力があるため、得られたナノ構造マトリックスは様々なイオンの伝導マトリックスとして機能することがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 11 件)

(1) Kanae Fujimura, Takahiro Ichikawa,* Masafumi Yoshio, Takashi Kato, Hiroyuki Ohno, A Comprehensive Study on Lyotropic Liquid-Crystalline Behavior of an Amphiphile in 20 Kinds of Amino Acid Ionic Liquids, *Chemistry - An Asian Journal*, **2016**, *11*, 520-526 (DOI: 10.1002/asia.201501055). (査読有)

(2) Takuro Matsumoto, Takahiro Ichikawa, and Hiroyuki Ohno, Design of ionic liquid-based polyelectrolytes by combining 'nanostructurisation' and 'zwitterionisation', *Polym. Chem.*, **2016**, *7*, 1230-1233 (DOI: 10.1039/C5PY01838B). (査読有)

(3) Yoko Kayama, Takahiro Ichikawa and Hiroyuki Ohno, Transparent and colourless room temperature ionic liquids having high refractive index over 1.60, *Chemical Communications*, **2014**, *50*, 14790-14792 (DOI: 10.1039/c4cc06145d). (査読有)

(4) Takuro Matsumoto, Takahiro Ichikawa, Junji Sakuda, Takashi Kato and Hiroyuki Ohno, Design of Amphiphilic Zwitterions Forming Liquid-Crystalline Phases and Effects of Lithium Salts Addition on Their Phase Behavior, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2014**, *87*, 792-796 (DOI: 10.1246/bcsj.20140049). (査読有)

(5) Takahiro Ichikawa, Kanae Fujimura, Masafumi Yoshio, Takashi Kato and Hiroyuki Ohno, Designer lyotropic liquid-crystalline systems containing

amino acid ionic liquids as self-organization media of amphiphiles, *Chemical Communications*, **2013**, 49 11746-11748 (DOI: 10.1039/c3cc45429k).
(査読有)

(6) Satomi Taguchi, Takahiro Ichikawa, Takashi Kato, and Hiroyuki Ohno, Design and evaluation of nano-biphasic ionic liquid systems having highly polar and low polar domains, *RSC Advance*, **2013**, 3, 23222-23227 (DOI: 10.1039/c3ra43876g).
(査読有)
他 5 件 (全て査読有)

[学会発表] (計 2 2 件)

Takahiro Ichikawa, Design of Functional Bicontinuous Cubic Liquid Crystals and Their Potential Applications, The 3rd CMS International Symposium, 九州大学 伊都キャンパス Seminar Room #1, CE41 (福岡市西区元岡 744 番地), 2016 年 1 月 22 日

Takahiro Ichikawa, Takuro Matsumoto, Takashi Kato, Hiroyuki 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, Hyderabad, India, 2015 年 6 月 15 日
他 2 0 件

[図書] (計 1 件)

一川尚広、小峰工業出版、イオン液体を用いた自己組織化技術の革新、化学工業、2015、72 (pp22-25)

[その他]

ホームページ等

<http://web.tuat.ac.jp/~ichikawa/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

一川尚広 (ICHIKAWA, Takahiro)
東京農工大学・大学院工学研究院・特任准教授
研究者番号 : 80598798