

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25708013

研究課題名(和文) 液晶の自己組織化を活用する無水プロトン伝導体の創製

研究課題名(英文) Development of Anhydrous Proton Conductors by Using Self-Assembly of Liquid Crystals

研究代表者

吉尾 正史 (YOSHIO, Masafumi)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60345098

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は液晶の自己組織化を活用して連続したナノイオンチャンネル構造を有する無水プロトン伝導体を構築することである。我々は、次に示す革新的イオン伝導体の開発に成功した：(1) 双性イオン液晶とスルホン酸との複合化による一次元および三次元イオンチャンネル構造を有する無水プロトン伝導材料、(2) ジオール基を有する液晶分子とイミダゾリウム型プロトン性塩とからなる水素結合性分子集合体による異方的・二次元プロトン伝導体、(3) 光重合性ジエン基を有するジオール化合物とイオン液体からなるカラムナー液晶の光重合による異方的イオン伝導性フィルムの開発。

研究成果の概要(英文)：This study focused on the development of anhydrous proton conductors forming continuous nano-ionic channels by using self-assembly of liquid crystals. We have successfully prepared the following innovative ionic conductors: (1) anhydrous proton conductors forming one- and three-dimensional ionic channels by the complexation of zwitterionic liquid crystals and sulfonic acids; (2) anisotropic one- and two-dimensional proton conductors prepared by hydrogen-bond formation between diol-functionalized liquid crystals and protic salts; (3) anisotropic conductive polymer films by photopolymerization of the columnar liquid crystals composed of diol compounds containing photopolymerizable diene groups and ionic liquids.

研究分野：有機・高分子化学、機能性材料化学

キーワード：燃料電池 プロトン伝導 イオンチャンネル 液晶 水素結合 ナノ相分離 イオン液体 光重合

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池は、常温から発電でき始動特性に優れていることから、自動車用、家庭用、携帯用など幅広い分野での応用開発が進められている。電解質には、Nafionに代表されるパーフルオロスルホン酸系ビニル高分子膜が用いられており、疎水性パーフルオロ基で囲われた水和プロトン(ヒドロニウムイオン)のチャンネル構造が高プロトン伝導性の発現に重要な役割を果たしている。近年、Nafion膜を延伸することで、イオンチャンネルが配向し、さらに伝導性が向上することが報告されている(Madsen et al., *Nature Mater.*, **2011**, 10, 507-511)。一方、Nafion膜は100°C以上での作動において、高分子内部に取り込まれた水分子が蒸発するために伝導度が急激に低下してしまう問題点がある。このため無水条件下で高プロトン伝導性を示す新しい電解質材料の開発が求められている。

本研究では液晶分子の自己組織化を活用した無水プロトン伝導チャンネル材料の創製を目指した。特に、両親媒性構造を持つ新規液晶分子の設計に取り組んだ。親疎水ブロック構造を持つ分子は、親疎水の体積バランス、分子形状、分子間相互作用に応じて、カラム構造(一次元構造)、層状(二次元構造)、ジャイロド状(三次元構造)などの様々なナノチャンネル構造を形成する。これらのナノチャンネル構造は、高効率なプロトン伝導を達成するパスとして魅力的である。さらに、液晶は電場、応力などの外部刺激に対する応答性、基板表面との相互作用を示すため、ナノチャンネル構造のマクロスケールでの配列制御が期待できる。

2. 研究の目的

本研究における目的は、液晶分子の自己組織性と外部刺激応答性を利用して、連続した超分子ナノチャンネル構造を有する革新的な無水プロトン伝導体を創製することである。具体的には次に示す材料の設計開発を行う。

(1) 双性イオン液晶と酸性分子からなる超分子複合体による無水プロトン伝導体の開発、(2) ジオール基を有する水素結合性液晶とプロトン性塩からなる無水プロトン伝導体の構築、(3) イオン液体を低次元に組織化した異方的イオン伝導性液晶高分子フィルムの開発

3. 研究の方法

(1) カチオンとアニオンが共有結合で連結した双性イオンは、その極性構造に由来して、

様々な無機塩や酸性分子を溶解することができる。本研究では、アンモニウムやイミダゾリウムのスルホベタイン構造を有する液晶分子を設計・合成した。これらと様々な酸性分子と複合化し、発現する液晶構造の解析とイオン伝導性を評価した。液晶相の同定は、偏光顕微鏡観察、示差走査熱量測定、エックス線回折測定により行った。双性イオンと酸性分子の相互作用は、赤外吸収スペクトル測定、核磁気共鳴スペクトル測定により評価した。プロトン伝導度は、櫛形金電極セルを用いて交流インピーダンス法により測定した。

(2) ジオール基を有する棒状や扇状の液晶分子とイオン液体との複合化により、ナノチャンネル構造を有するイオン伝導性液晶を開発することができる(Yoshio, Kato, Ohno et al., *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 351-354; *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 1759-1765)。本研究では、プロトン伝導性が期待できるイオン液体として、イミダゾールとベンゼンスルホン酸との化学両論比からなるプロトン性塩を設計した。ジオール基を有する扇型分子とプロトン性塩の混合比が異なる複合体を作製し、それらの液晶性とイオン伝導性を調べた。さらに、ジオール化合物とプロトン性塩との分子間相互作用を核磁気共鳴スペクトル測定および赤外吸収スペクトル測定により評価した。

(3) 異方的プロトン伝導性膜の構築を目指して、光重合性基を有するジオール分子の開発を行った。ジエン基やアクリレート基などの光重合性基を有する扇型分子構造のジオール分子を合成した。これらとイオン液体との混合割合の異なる複合体を作製し、その液晶性を評価した。光ラジカル開始剤を混合した液晶性複合体を調製し、ガラス基板やKBr板の上に配向液晶薄膜を形成した。紫外線を照射することで重合し、自立性を有する高分子フィルムを作製した。フィルムの赤外吸収スペクトル測定により重合を確認した。配向高分子フィルムの異方的イオン伝導性を評価した。

4. 研究成果

(1) アンモニウム型スルホベタイン構造を有する扇型分子 **1** を合成した(図1)。分子 **1** は、単独でサーモトロピックヘキサゴナルカラムナード液晶相を形成した(図2)。分子 **1** の双性イオン部からなるイオンチャンネル構造を利用して、プロトン伝導させるために、プロトン源としてベンゼンスルホン酸 **2** (図1)を複合化した。分子 **1** とベンゼン

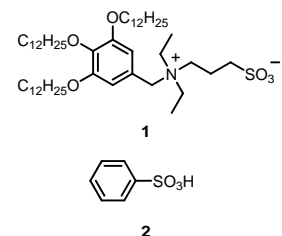


図1 双性イオン液晶および複合化するスルホン酸の分子構造

スルホン酸 2 (20 ~ 50 mol%) からなる複合体は、カラムナー液晶相に加えて、三次元的に連結したイオンチャンネル構造を有する双連続キュービック液晶相 (図 2) を発現するが分かった。分子 1 単独およびスルホン酸 2 との複合体のイオン伝導度を交流インピーダンス法により測定した (図 3)。分子 1 単独は、140 ~ 180°C で $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ のイオン伝導度を示した。これは、分子間で双性イオン部位が電荷をキャンセルするようにイオン対を形成したためと考えられる。一方、分子 1 とスルホン酸 2 との複合体においては、分子 1 と比べて同温度で 10^3 倍もイオン伝導度が向上することが分かった。この結果は、複合化したベンゼンスルホン酸が解離して双性イオン部位と相互作用し、アンモニウムカチオンとベンゼンスルホネートアニオンからなる新たなイオン対が形成されることで、プロトンが効率よくイオンチャンネル内を伝導したためと考えられる。

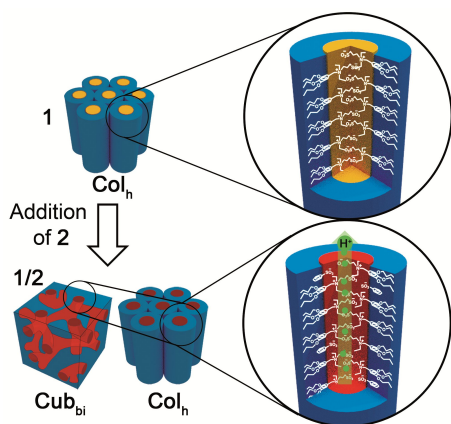


図 2 双性イオン液晶およびスルホン酸複合体の自己組織化構造

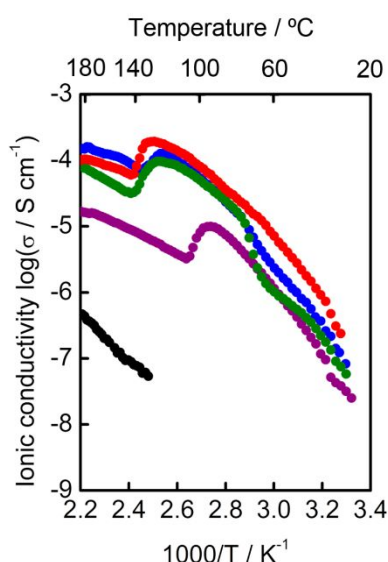


図 3 イオン伝導度の温度依存性：
1 (●), 1/2(20 mol%) (●), 1/2(30 mol%) (●),
1/2(40 mol%) (●), and 1/2(50 mol%) (●).

(2) エステル基またはアミド基を介してジオール基とジアルキルフェニル基を連結した扇型分子 3 と 4 を設計・合成した (図 4)。化合物 3 は、ジオール基の分子間水素結合および親水基と疎水基のナノ相分離形成により、親水基を内側に組織化したヘキサゴナルカラムナー液晶相を 45 ~ 95°C で発現した。一方、化合物 4 では、アミド基の分子間水素結合がさらに働くことで、液晶構造が熱的に安定化し、58 ~ 146°C でカラムナー液晶相を示した。これらのジオール化合物と複合化できるプロトン伝導性が期待されるイオン液体として、化合物 5 (図 4) を設計した。化合物 5 は、イミダゾールとベンゼンスルホン酸を等モルで混合することで得られ、融点 105°C の結晶となった。化合物 3 あるいは 4 とプロトン性塩 (10 ~ 40 mol%) の複合体は、カラムナー液晶相を示したのに対し、等モル複合体は、スメクチック A 液晶性を発現することが分かった。ジオール化合物とプロトン性塩の分子間相互作用について調べた結果、ジオール基とイミダゾリウムカチオンのプロトンが水素結合を形成することが明らかとなった。さらに、化合物 4 のアミド基とプロトン性塩のスルホネートアニオンが水素結合を形成することが核磁気共鳴スペクトル測定の結果から示唆された。

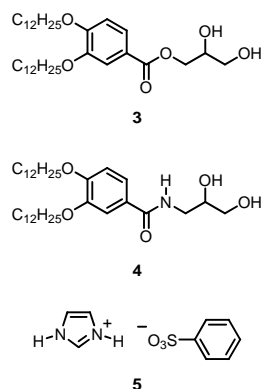


図 4 ジオール基を有する液晶とイミダゾリウム型プロトン性塩の分子構造

プロトン性塩 5 およびジオール化合物との複合体についてプロトン伝導性を測定した。プロトン性塩は結晶状態において $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ の低イオン伝導性を示したが、ジオール化合物と複合化すると伝導度が飛躍的に向上した。例えば、30 mol% のプロトン性塩を組織化したカラムナー液晶相では $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ のプロトン伝導性を示した。ジオール基が形成する水素結合ネットワーク構造にプロトン性塩が組織化されることにより、一次元の高効率なプロトン伝導パスが形成されたと考えられる。プロトン性塩とジオール化合物の複合化比率がイオン伝導性に及ぼす効果を調べた。プロトン性塩の割合が増加するほど伝導度が高くなった。複合体のカラムナー液晶に機械的せん断応力を印加することにより、基板上での水平一軸配向を

達成した。これらの試料について異方的イオン伝導度を測定した。カラム軸方向のイオン伝導度は、カラム軸を横切る方向のイオン伝導度よりも最大で 310 倍高い値を示した。本研究では、ジオール基を有する液晶分子とプロトン性塩の分子間水素結合による超分子液晶を構築し、カラムナール液晶相およびスメクチック液晶相における無水の異方的プロトン伝導を達成した。

(3) 光重合性基としてジエン基を有するジオール化合物 6 (図 5) を設計・合成し、イミダゾリウム型イオン液体 7 との複合体を行った。ジオール化合物 6 は、液晶性を示さず室温液体であったが、20 ~ 50 mol% のイオン液体 7 を含む複合体は、室温でテトラゴナルカラムナール液晶相を形成することを見出した。光ラジカル開始剤として 2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (1.5 wt%) を混合した化合物 6 と 7 の等モル複合体を調製した。二枚のガラス基板および KBr 板の間にカラムナール液晶をはさみ、機械的せん断を印加した結果、基板表面に対してカラム構造を水平一軸配向することに成功した。室温、窒素雰囲気下で液晶セルに紫外線 (365 nm, 10 mW cm⁻²) を 2 時間照射して重合した。基板間には液晶構造および配向が維持された高分子フィルムが形成された。例えば、光照射した後の KBr 板の液晶セルを水中に入れて KBr を溶かすと、自立性を有する透明な高分子フィルムが得られた。このフィルムは、室温において、カラムの軸に平行な方向に 10⁻⁴ S cm⁻¹ の高イオン伝導性を示し、カラム軸に垂直な方向の伝導度よりも 10 倍高い値であった。本研究では、イオン液体からなる一次元のイオンチャンネル構造を有する機械的に安定な高分子フィルム電解質を開発することができた。このような重合性ジオール化合物は、様々な有機塩や酸性分子と複合体することが可能であり、複合体する分子の化学構造や割合を適切に制御することによりカラムナール構造だけでなく層状やジャイロイド状のイオンチャンネル構造の構築も期待できる。本手法は、高効率なイオン輸送チャンネルを有する高分子フィルム材料を構築する新しいアプローチとして、今後の更なる応用展開が期待される。

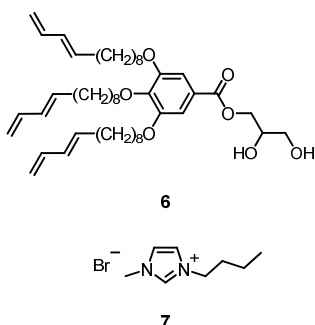


図 5 ジオール基を有する重合性液晶とイオン液体の分子構造

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

Bartolome Soberats, Masafumi Yoshio, Takahiro Ichikawa, Xiangbing Zeng, Hiroyuki Ohno, Goran Ungar, Takashi Kato, Ionic Switch Induced by a Rectangular-Hexagonal Phase Transition in Benzenammonium Columnar Liquid Crystals, *Journal of the American Chemical Society*, 査読有, Vol. 137, No. 41, **2015**, 15286-15289, DOI: 10.1021/jacs.5b09076.

Bartolome Soberats, Masafumi Yoshio, Takahiro Ichikawa, Hiroyuki Ohno, Takashi Kato, Zwitterionic Liquid Crystals as 1D and 3D Lithium Ion Transport Media, 査読有, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 3, No. 21, **2015**, 11232-11238, DOI: 10.1039/c5ta00814j.

Akihiro Yamashita, Masafumi Yoshio, Bartolome Soberats, Hiroyuki Ohno, Takashi Kato, Use of a Protic Salt for the Formation of Liquid-Crystalline Proton-Conductive Complexes with Mesomorphic Diols, 査読有, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 3, No. 45, **2015**, 22656-22662, DOI: 10.1039/c5ta06414g.

Akihiro Yamashita, Masafumi Yoshio, Seiya Shimizu, Takahiro Ichikawa, Hiroyuki Ohno, Takashi Kato, Columnar Nanostructured Polymer Films Containing Ionic Liquids in Supramolecular One-Dimensional Nanochannels, 査読有, *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, Vol. 53, No. 2, **2015**, 366-371, DOI: 10.1002/pola.27380.

Bartolome Soberats, Masafumi Yoshio, Takahiro Ichikawa, Satomi Taguchi, Hiroyuki Ohno, and Takashi Kato, 3D Anhydrous Proton-Transporting Nanochannels Formed by Self-Assembly of Liquid Crystals Composed of a Sulfobetaine and a Sulfonic Acid, *Journal of the American Chemical Society*, 査読有, Vol. 135, No. 41, **2013**, 15286-15289, DOI: 10.1021/ja407883b.

〔学会発表〕(計 18 件)

Masafumi Yoshio, Ion-Conductive Nanostructured Liquid-Crystalline Assemblies for Battery Applications, International Conference on Small Science 2015, 2015 November 3-10, Holiday Inn Resort Phuket (Phuket, Thailand)

吉尾正史、Bartolome Soberats、一川尚広、大野弘幸、加藤隆史、ナノ構造電解質と

しての双性イオン液晶の設計と構造制御、第 64 回高分子討論会、2015 年 9 月 16-17 日、東北大学川内キャンパス（宮城県、仙台市）

吉尾正史、相分離液晶構造を有するイオン伝導材料の構築、新型電池オープンラボ第 14 回、2015 年 6 月 5 日、神奈川大学横浜キャンパス（神奈川県、横浜市）

Masafumi Yoshio, Nanase Ishikawa, Takashi Kato, Nanostructured Liquid-Crystalline Assemblies for Anhydrous Proton Transport, 4th International Conference on Multifunctional, Hybrid, and Nanomaterials, 2015 March 9-13, Melia Sitges Hotel Congress Center (Sitges, Spain)

Daniel Högberg, Bartolome Soberats, Satoshi Uchida, Masafumi Yoshio, Lars Kloo, Hiroshi Segawa, Takashi Kato, Thermally Stable Dye-Sensitized Solar Cells Based on Liquid-Crystalline Electrolytes, 日本化学会第 95 回春季年会、2015 年 3 月 26-29 日、日本大学（千葉県、船橋市）

佐久田淳司、吉尾正史、加藤隆史、大野弘幸、周辺部にイオン部位を有する扇型分子の液晶性とイオン伝導性、日本化学会第 95 回春季年会、2015 年 3 月 26-29 日、日本大学（千葉県、船橋市）

Daniel Cuo, Bartolome Soberats, Masafumi Yoshio, Hiroyuki Ohno, Takashi Kato, Benzenammonium Liquid Crystals for the Thermal Switching of the Ionic Conductivities, 日本化学会第 95 回春季年会、2015 年 3 月 26-29 日、日本大学（千葉県、船橋市）

山下明宏、吉尾正史、大野弘幸、加藤隆史、液晶分子とイオン液体の分子間相互作用制御によるナノ構造イオン伝導材料の構築、第 63 回高分子討論会、2014 年 9 月 24-26 日、長崎大学（長崎県、長崎市）

佐久田淳司、細野英司、吉尾正史、一川尚広、松本拓郎、大野弘幸、周豪慎、加藤隆史、カーボネート基を有するメソゲンの自己組織化による液晶電解質の開発、2014 年日本液晶学会討論会、2014 年 9 月 8-10 日、くにびきメッセ（島根県、松江市）

佐久田淳司、細野英司、吉尾正史、一川尚広、松本拓郎、大野弘幸、周豪慎、加藤隆史、カーボネート基を有する棒状分子の液晶性と電解質特性、第 18 回液晶化学研究会シンポジウム、2014 年 6 月 14 日、香川大学（香川県、高松市）

佐久田淳司、細野英司、吉尾正史、一川尚広、松本拓郎、大野弘幸、周豪慎、加藤隆史、イオン伝導性スメックチック液晶の電解質特性、日本化学会第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014、2014 年 10 月 14-16 日、タワーホール船堀（東京都、江戸川区）

山下明宏、吉尾正史、加藤隆史、重合性液晶分子とイオン液体の分子間相互作用制御によるナノ構造イオン伝導薄膜の開発、日本化学会第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014、2014 年 10 月 14-16 日、タワーホール船堀（東京都、江戸川区）

佐久田淳司、細野英司、吉尾正史、一川尚広、松本拓郎、大野弘幸、周豪慎、加藤隆史、カーボネート基を有するメソゲンからなる液晶電解質の構築、第 63 回液晶高分子学会年次大会、2014 年 5 月 28-30 日、名古屋国際会議場（愛知県名、古屋市）

Masafumi Yoshio, Nanase Ishikawa, Akihiro Yamashita, Takahiro Ichikawa, Hiroyuki Ohno, Takashi Kato, Development of Protic Ionic Liquid Crystals, 第 63 回高分子討論会、2014 年 5 月 30 日、名古屋国際会議場（愛知県、名古屋市）

Masafumi Yoshio, Design of Electric Field-Responsive Liquid Crystals and Nanofibers towards Organic Electronics, The 1st International Symposium for Young Chemists on Stimuli-Responsive Chemical Species for the Creation of Functional Molecules, 2013, December 3, Toho Hotel（東京都、品川区）

吉尾正史、液晶を活用する相分離構造形成と配向制御による機能材料創製、日本液晶学会合同フォーラム「温故知新：液晶科学の先にあるもの」、2013 年 10 月 31 日、東陽テクニカ本社（東京都、中央区）

吉尾正史、一川尚広、田口怜美、鍵本純子、大野弘幸、加藤隆史、イオン液体とジエタノールアミン誘導体の自己組織化による三次元イオンチャンネルの構築、第 16 回液晶化学研究会シンポジウム、2013 年 6 月 13 日、産業技術総合研究所つくばセンター（茨城県、つくば市）

Masafumi Yoshio, Bartolome Soberats, Seiya Shimizu, Takahiro Ichikawa, Satomi Taguchi, Hiroyuki Ohno, Takashi Kato, Nanosegregated Liquid-Crystalline Assemblies for Ion Transportation, 12th European Conference on Liquid Crystals, 2013, September 24, Paradise More Hotel (Rhodes Island, Greece)

〔図書〕(計 2件)

一川尚広、大野弘幸、吉尾正史、加藤隆史、自己組織性イオン液体の設計に基づくジャイロイド構造の構築とその解析および応用、日本結晶学会誌、57巻、第3号、2015年、184-190.

Masafumi Yoshio and Takashi Kato, Liquid Crystals as Ion Conductors, Handbook of Liquid Crystals 2nd Edition, Eds. John W. Goodby, Peter J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. Gleeson, P. Raynes, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Vol. 8, **2014**, 727-749.

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)
該当なし

取得状況(計 0件)
該当なし

〔その他〕

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1)研究代表者

吉尾 正史 (YOSHIO, Masafumi)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：60345098

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし