

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材等の創製」  
研究課題「ソフトナノ空間を形成する自己組織化液晶高分子を基盤とする革新的輸送材料の創製」

## 研究終了報告書

研究期間 2014年10月～2020年3月

研究代表者:加藤 隆史  
(東京大学大学院工学系研究科、教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1)実施概要

資源やエネルギーを有効に活用するために、新たな分離・輸送材料の開発が期待されている。多孔質高分子膜による輸送・分離は広く利用されているが、従来材料はナノレベルの孔構造制御はできていない。本プロジェクトにおいては、従来は不可能であった、物質を高選択的に輸送・分離する革新的素材を開発するために、規則的なソフトナノ空間を自発的に形成し、かつナノ空間の形状や空間を形成する官能基を制御できる材料として液晶を活用し、「自己組織化ナノ液晶高分子」(図 1)の開発と材料化、ナノ構造の評価に取り組んだ。

水中から有害物やウイルスを効率的・選択的に除去する高分子膜の開発を目的として、加藤G (以下、加藤G)、は、ナノチャネル構造を形成する様々な重合性液晶分子を開発・合成し、木村(辺見)Gとともに複合膜化した。木村(辺見)Gと片山Gは、それぞれイオンや非イオン性分子、ウイルスを用いて膜の性能を評価する系を構築し、加藤G・木村(辺見)Gが作製した膜の機能評価を行った。

加藤Gは双連続キュービック相、カラムナー相、スメクチック相など、様々な規則構造を形成する重合性液晶分子を開発し、これを用いて加藤Gが透水性のナノ構造液晶高分子複合膜を作製し、加藤Gと木村(辺見)Gが輸送能を評価した。作製した液晶高分子複合膜が直径25 nmのウイルスに対し、99.9999%以上という非常に高いウイルス除去性能を有することを、加藤Gと片山Gが明らかにした。この高い除去率は、液晶が流動することで欠陥の少ない薄膜になっているためだと考えられる。加藤Gはカラムナー液晶について多様な分子デザインを行い、イオン液体との複合化や光開裂部位の利用によって、制御しながらナノ孔の孔径を拡大したナノ構造水処理膜を作製した。これらの膜は、双連続液晶相の膜とウイルス除去率はほぼ変わらず、さらに透水性が30倍以上向上した。またスメクチック液晶から作製した膜は、双連続構造膜以上の高いウイルス除去性能と高い透水性を併せ持つ膜となった。透水チャネルとなる親水部位の多さと透水チャネルの直径がその理由と考えられる。液晶ナノチャネル中の水分子やイオンの運動について灘Gを中心に計算科学による解析・検証を進め、空隙の大きさや親水部の運動性が物質透過性に与える影響などを明らかにした。

リチウムイオンを選択的に濃縮する材料や安全性の高い電池の電解質となるイオン捕集・輸送材料の開発を目的とした研究もおこなった。加藤 G は、リチウムイオン・プロトン輸送材料となる双性イオン部位を有する扇型構造のイオン性液晶分子を設計・合成した。この液晶は単独では一次元のチャネル構造を有するカラムナー相を発現し、リチウム塩などと複合化すると、三次元の連続的なイオンチャネル構造を形成する双連続キュービック相へと液晶構造が変化した。またフェニルアンモニウム系液晶電解質を開発し、この液晶電解質が相変化にともなってカラムナー相同士で約 1000 倍のイオン伝導度のスイッチング特性を示すことを明らかにした。さらに、これまで液晶への適用例がほとんどないプロトン伝導部位を有するホスホン酸骨格を有する新しい液晶分子の開発にも成功した。

加藤 G と細野 G は協同して、層状のスメクチック液晶電解質を利用したリチウムイオン二次電池について研究を進めた。加藤 G で開発した液晶と低分子電解質との複合化により、液晶電解質のイオン伝導特性を向上させ、室温動作や高速充放電を可能にした。また耐酸化特性を改善した液晶分子の開発にも成功した。

さらに加藤 G は、太陽電池の専門家と協力してイオン輸送液晶を活用した色素増感太陽電池の開発に取り組み、高温でも動作するセルを開発した。液晶相の構造や用いるイオンを変えることで、光電変換効率の向上も達成した。

以上のように、ナノ構造液晶を用いて、高レベルウイルス除去能を示す水処理膜の開発や水処理膜の性能を制御するための分子デザインを構築した。また、高効率イオン輸送能を示す液晶電

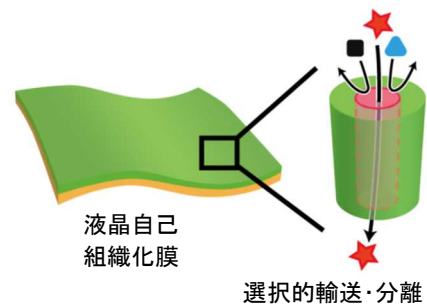


図 1. 自己組織化ナノ液晶高分子による輸送・分離の概念図

解質の開発や、液晶電解質の新たな応用を達成した。

## (2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

### 1. 水処理膜 高レベルウイルス除去

概要:本プロジェクトで開発した双連続構造を有するナノ液晶高分子を用いて水処理膜を作成し、この膜が膜として世界最高レベルの高いウイルス除去率を示すことを報告した。これは、欠陥が少なく、孔径のそろったナノチャンネル構造を与える液晶高分子がウイルス除去において有用であることを世界で初めて示した成果となった。この成果を報告した論文は Adv. Healthcare Mater. 誌の内表紙に採択され、科学・材料に関する国際的なニュースを紹介するウェブサイトである Advanced Science News でも取り上げられた。また、日本経済新聞電子版でも報告された (2019年10月25日)。

### 2. カラムナーナノ孔水処理膜

概要:先行研究で報告した双連続相に加えカラムナー相から実用的な塩除去能と透水性を示す材料を作製した。またカラムナー液晶が活用できるようになったことで様々な分子デザインが可能となり、二成分液晶や光開裂部位を有する液晶分子を用いたナノ構造水処理膜の開発へと展開した。さらに液晶ナノチャンネルの構造やチャンネル中の物質移動について、シミュレーションによって検証した。チャンネルを形成するイオン性部位が小さくなると静電的な相互作用が増大し、物質移動に影響することが分かった。

### 3. 光開裂反応による水処理膜ナノ孔の精密構造制御

概要:両親媒性液晶分子において、疎水部と親水部をつなぐ部分に光反応によって開裂する官能基を導入した。この液晶分子は親水部がカラム中心に集合するカラムナー液晶を発現する。液晶状態のモノマーから作製した高分子膜から光反応を利用してカラム中心部分を選択的に除去することにより、孔サイズが制御された空孔を作製することに成功した。これまで作製が困難であった1~5 nm程度の空孔を作製する新たな手法を構築した。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

### 1. ナノ構造水処理膜の構築: 水からのウイルスなどの有害物除去

概要:ナノチャンネル構造を形成する液晶分子を用いて、水処理膜を作製した。得られた膜は、ウイルスに対して99.9999%以上の非常に高い除去率を示した。さらに、イオン液体と複合させた二成分液晶や光開裂部位を有する液晶分子、スメクチック液晶を活用することにより、透水パスを制御しながら増大させ、高いウイルス除去率を維持しながら透水を大きく改善させることにも成功した。

さらに、このような孔径(サブナノから10ナノメートルまで)の揃った膜を化学構造および分子集合構造を制御しながら作製する技術を構築できた。今後の持続性社会に重要な「分離」という課題に貢献できる材料を創製できたと考えている。

### 2. スメクチック構造ナノ孔水処理膜

概要:液晶ナノ構造高分子膜において、透水チャンネルとなる親水部の占める割合が双連続構造やカラムナー構造よりも大きいスメクチック構造を形成する液晶を用いた水処理膜の開発に成功した。得られた膜は、双連続相から作製した水処理膜に比べて透水性が大きく向上しただけでなく、99.99999%以上の極めて高いウイルス除去性能を示した。これはピンホール型の形成を抑制する液晶膜の特徴と、2次元の透水チャンネルを形成するスメクチック構造の特徴が発揮されたと考えられる。

### 3. ナノ構造液晶電解質の創製と実際の電池デバイスの構築

概要:非共有結合性を活かした分子設計戦略により、メソゲン基を有する分子とエチレンカーボネートもしくはプロピレンカーボネート、およびリチウム塩からなる自己組織化液晶電解質の作製に成功した。これにより、リチウムイオン二次電池 (LIB) 用電解質としてのイオン伝導度を大きく向上させ、LIB の 60°C 環境下での高出力化に成功すると共に、液晶電解質を用いた LIB において、初の室温動作を達成した。現在、企業2社と共同研究を行っている。

さらに、液晶電解質を用いた色素増感太陽電池 (DSSC) を作製し、液晶の構造が DSSC の性能に与える効果を検証した。通常、太陽電池の発電効率は高温条件 (~100°C 付近) で低下するが、液晶電解質を用いた DSSC は高い光電変換効率を維持した。また、親イオン部位の構造を変えてイオン輸送効率を向上させた液晶分子を用いた DSSC は、室温での発電効率が向上した。

< 代表的な論文 >

1. Daniel Kuo, Miaomiao Liu, K. R. Sunil Kumar, Kazuma Hamaguchi, Kian Ping Gan, Takeshi Sakamoto, Takafumi Ogawa, Riki Kato, Nobuyoshi Miyamoto, Hiroki Nada, Masahiro Kimura, Masahiro Henmi, Hiroyuki Katayama, and Takashi Kato, "High Virus Removal by Self-Organized Nanostructured 2D Liquid-Crystalline Smectic Membranes for Water Treatment", *Small*, vol. 16, 20201721 (2020).
2. Nicolas Marets, Daniel Kuo, Jason R. Torrey, Takeshi Sakamoto, Masahiro Henmi, Hiroyuki Katayama and Takashi Kato, "Highly Efficient Virus Rejection with Self-Organized Membranes Based on a Crosslinked Bicontinuous Cubic Liquid Crystal", *Advanced Healthcare Materials*, vol. 6, 1700252 (2017) (Inside Cover)
3. Takeshi Sakamoto, Takafumi Ogawa, Hiroki Nada, Koji Nakatsuji, Masato Mitani, Bartolome Soberats, Ken Kawata, Masafumi Yoshio, Hiroki Tomioka, Takao Sasaki, Masahiro Kimura, Masahiro Henmi and Takashi Kato, "Development of Nanostructured Water Treatment Membranes Based on Thermotropic Liquid Crystals: Molecular Design of Sub-Nanoporous Materials", *Advanced Science*, vol. 5, 1700405 (2018).

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ① 加藤グループ

研究代表者: 加藤隆史 (東京大学大学院工学系研究科 教授)

研究項目

- ・自己組織化ナノ液晶高分子の開発と合成・ナノ空間界面制御・配向制御
- ・所望の輸送・分離を行なう材料を開発するための学理の構築
- ・研究全体の総括

#### ② 木村(辺見)グループ

主たる共同研究者: 木村将広 (東レ(株)地球環境研究所 所長)

研究項目

- ・液晶モノマーから所望の自己組織化ナノ高分子薄膜を形成する技術の確立
- ・得られた薄膜の機能評価・構造評価の実施と手法の確立

#### ③ 細野グループ

主たる共同研究者: 細野英司 (産業技術総合研究所省エネルギー研究部門 主任研究員)

研究項目

- ・自己組織化ナノ液晶高分子の精密構造評価と二次電池電解質への応用

#### ④ 灘グループ

主たる共同研究者: 灘 浩樹 (産業技術総合研究所環境管理研究部門 主任研究員)

研究項目

- ・自己組織化ナノ液晶高分子によるイオン・分子の輸送・分離の計算機シミュレーション

#### ⑤ 片山グループ

主たる共同研究者: 片山浩之 (東京大学大学院工学系研究科 教授)

研究項目

- ・自己組織化ナノ液晶高分子によるウイルス除去テストの実施と評価
- ・既存の水浄化方法の問題点の明確化

### (2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

液晶ナノ高分子を用いた水処理膜材料の開発において、軟 X 線を利用した水の状態解析の専門家である東京大学の原田慈久教授とともに、SPring-8 を利用した相互作用する水と材料の構造解析に関する共同研究を開始し、現在も継続中である。

液晶電解質を用いたリチウムイオン二次電池の開発において、信州大学先鋭材料研究所の手嶋・是津研究室との共同研究を開始し、現在も継続中である。

液晶電解質を用いた色素増感太陽電池の開発において、色素増感太陽電池や固体型太陽電池の専門家である瀬川浩司東京大学教授・内田聡東京大学特任教授、スウェーデン王立工科大学 Lars Kloo 教授らとともに共同研究を進めた。

液晶膜による分離や液晶電解質に関しては複数の企業と共同研究を実施中である。