

令和 2 年 6 月 1 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05988

研究課題名(和文) エネルギー変換材料を志向した 共役rod-coil共重合体の創製

研究課題名(英文) Development of pi-conjugated rod-coil copolymer for energy conversion materials

研究代表者

小久保 尚 (Kokubo, Hisashi)

横浜国立大学・大学院工学研究院・特別研究教員

研究者番号：80397091

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は汎用高分子であるポリ(エチレンオキシド)(PEO)と電気化学・光機能を有する代表的な共役高分子であるポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)から構成される、ブロックまたはグラフト共重合体を合成した。この共重合体とイオン液体(イオンのみから成る室温付近で液体の物質)と組み合わせることで新たな機能性物質の創製を目指した。

特にイオン液体に不溶なP3HTと可溶性PEOのマルチブロック共重合体は、イオン液体と組み合わせることで、P3HT部位が凝集したゲルとなり、イオン伝導性のみならず電子伝導性も発現することが見いだされ、新たな電気化学デバイスへの適用展開が期待された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般的にゲルは、溶媒を保持する高分子と、複数の高分子をつなぎとめる架橋点から成る。通常、架橋点は高分子を結合する以外の役割を有さないが、本研究ではこの架橋点に別の機能を付与した新しいゲルを創製した。具体的には電子伝導性を有する共役高分子を架橋点に用い、イオン液体というイオン伝導性を有する溶媒を用いることで、「プラスチック」でありながら、電子もイオンも流す物質を得ることに成功した。今後、二次電池の電極部材や高分子アクチュエータのような電気化学デバイスなどに応用されることが期待される。

研究成果の概要(英文)：Block or graft copolymers composed of poly(ethylene oxide) (PEO), which is a general purpose polymer, and poly(3-hexylthiophene) (P3HT), which is a typical pi-conjugated polymer with electrochemical and photochemical functions were synthesized. We aimed to fabricate new functional soft materials by combining ionic liquids with the obtained copolymers.

In particular, we have obtained gels by combining with ionic liquids and the multi-block copolymer of P3HT insoluble in ionic liquid and PEO soluble in ionic liquid. The obtained gels showed not only ionic conductivity but also electric conductivity. The materials are expected to be applied to novel electrochemical devices.

研究分野：機能性高分子

キーワード：共役高分子 イオン液体 イオンゲル 電子イオン混合伝導体 固体高分子電解質

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) イオン液体はイオンのみから構成される室温付近で液体の物質で、幅広い温度領域で安定な液体状態を保つほか、蒸気圧がほぼゼロのため不燃性である、イオン伝導性を示すなど、水や有機溶媒のような分子性液体に無い性質を有する。世界的にイオン液体に関する研究はこの20年間で飛躍的な進歩を遂げてきた。イオン液体を溶媒として架橋性高分子と複合化することでイオンゲルと呼ばれる物質が得られ、イオン伝導性を示す固体電解質となる。イオンゲルは真空中でも溶媒が気化せず、室温と同様の安定した性質を示すことが知られている。

(2) イオン液体はポリエーテル、アクリル系・メタクリル系高分子など多くの汎用高分子を溶解させることが知られているが、ポリスチレンのような一分子当たりの芳香環の割合が大きい高分子とは非相溶であることが経験的に知られている。芳香環の割合が大きい高分子として、芳香環で主鎖が共役している π 共役高分子は可視光領域に吸収があるため、その多くが色を呈し、紫外線照射により蛍光を示すものがある。また、主鎖を酸化または還元する(ドーピングを施す)ことにより電子伝導性を示すものがあるなど、特徴的な性質を示す。 π 共役高分子もイオン液体には相溶せず、これらを用いた研究は高分子薄膜を用いたものに限定されてきた。

2. 研究の目的

(1) 本研究では π 共役高分子とイオン液体を複合することで、これまでに無かった新たな機能を有する高分子を開拓することを目的とする。 π 共役高分子は主鎖が剛直(rod)であるため、主鎖がフレキシブルな(coil)一般的な汎用高分子とは異なる分子形態をとることが知られている。強い π - π 相互作用により剛直なrod主鎖は互いに引き付けられ凝集しやすい。そこでcoil高分子側鎖を導入し共重合化することで、イオン液体に可溶化させる。この共重合体はrodの側鎖にcoilが結合しているため、グラフト共重合体である。

(2) 一般的に2種類以上の高分子末端同士が結合されたブロック共重合体は、それぞれの高分子が非相溶であるため、固体状態でミクロ相分離構造を形成する。同様にrod主鎖とcoil主鎖の末端を結合させたブロック共重合体も同様にミクロ相分離構造を形成する。このcoil高分子がイオン液体に可溶であるなら、rod高分子は凝集する一方、coil高分子がイオン液体を保持したイオンゲルが得られるものと期待される。ここでrod凝集体は物理架橋点となる。通常の架橋点は高分子同士をつなぎとめる役割しか果たさない。本研究では、架橋点が π 共役高分子特有の光化学的・電気化学的性質を有するゲルを創製し、エネルギー変換材料へ適用することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 本研究ではrod高分子を代表的な π 共役高分子であるポリチオフェン(PT)に固定し、coil高分子としてポリエーテル、特にポリ(エチレンオキシド)(PEO)を選択し、合成化学的手法を駆使して、グラフト共重合体、ブロック共重合体を作製した。イオン液体可溶性高分子であるグラフト共重合体に関する研究では様々なイオン液体を用いたが、ブロック共重合体に関する検討ではイオン液体は1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタン)スルホニルアミド([C₂mim][NTf₂])を用いた。

(2) グラフト共重合体は、開環アニオン重合によりチオフェン側鎖にPEOを導入したものをモノマーとし、有機金属錯体を用いた脱ハロゲン化重縮合法により得た。ブロック共重合体はポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)とPEO末端に官能基を導入し、クリック反応として有名なHuisgen環化付加反応により得た。尚、GRIM(Grignardメタセシス)反応により分子量分布が狭いP3HTを得た。PEOは分子量既知の市販品を用いた。

4. 研究成果

(1) グラフト共重合体(PT-g-PEO): PEOは水、多くの有機溶媒、イオン液体に可溶である。PT側鎖にPEOを導入した共重合体もこれらの溶媒に可溶であった。これは側鎖に溶媒分子が溶媒和することで、PT主鎖同士の強い相互作用を弱められるためである。すべての溶液は黄色を呈していたものの、紫外線($\lambda = 365$ nm)を照射したところ興味深いことに、青白~黄緑~黄色~橙と幅広い領域の発光が観測された(図1)。吸収も発光もドナー性が高い溶媒中ほど長波長側にピークがシフトして、低いほど短波長側であった。このように電子状態にかかわる物性は溶媒のドナー性を整理できることを明らかにした。

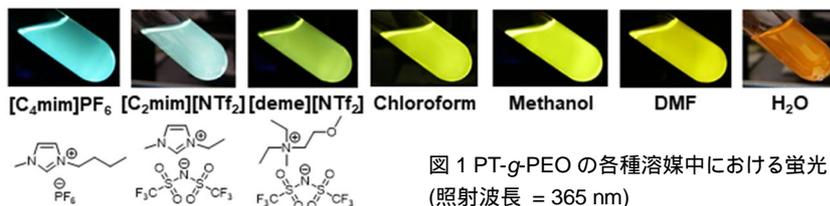


図1 PT-g-PEOの各種溶媒中における蛍光。(照射波長 = 365 nm)

(2) グラフト共重合体(PT-g-PEGE): PEOを側鎖に導入したP3HTが各種溶媒に可溶化することが明らかにしたので、次に側鎖へ温度応答性ポリエーテルを導入した。PEO側鎖に短鎖オリゴエーテルを有するポリ(エチルグリシジルエーテル)(PEGE)を用いた。PEGEは水や一部のイオ

ン液体中で低温相溶・高温相分離の LCST (下限臨界溶液温度) 型相挙動を示すことが知られている。PEO グラフト共重合体の合成法と異なり、先ず主鎖のポリチオフェンを重合し、後に PEGE を開環アニオン重合によりグラフト共重合体 PT-g-PEGE を合成した。イオン液体中では相転移温度以上で蛍光強度が約 40% 低下した。これに対し、水溶液系では相転移温度以上で溶液全体が白濁し、蛍光強度はほぼゼロであった。側鎖 PEGE が相転移温度以上で凝集した結果、PT 主鎖を覆い励起光である紫外線が達しなかったためであると考えられる。また、PT-g-PEGE 水溶液中でアクリルアミドと架橋剤の重合したところ PT-g-PEGE 含有ハイドロゲルを得た。このゲルも高温では PEGE の LCST 相挙動由来の構造変化が認められ、相転移温度以上で蛍光が観測されなかった。このゲルを相転移温度以下に戻したら再び蛍光が観測され、可逆な蛍光スイッチング現象を見出した (図 2)。

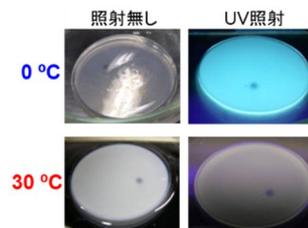


図 2 PT-g-PEGE 含有アクリルアミドハイドロゲルの相転移温度前後での発光挙動。(照射波長 = 365 nm)

(3) ブロック共重合体 ((P3HT-*b*-PEO)_n): 合成の簡便さのため、P3HT, PEO の両末端に官能基 (それぞれエチニル基、アジド基) を結合させ、銅触媒存在下で Huisgen 環化付加反応を行うことによりマルチブロック共重合体を得た。ブロック共重合体とイオン液体の重量比を変化させ、数種類の自己支持性を有するイオンゲルを得た (図 3)。



図 3 (P3HT-*b*-PEO)_n イオンゲルの外観。

示差熱量分析 (DSC) により、ある範囲の重量比においてイオン液体、PEO 由来の融点が観測されず、この範囲内ではイオン液体が漏れ出さず、結晶化した PEO が存在しないことが明らかとなった。このようなイオンゲルのイオン伝導性は、イオン液体含有量が高いほど高い値を示した。そして含有量が低くなり PEO 由来の融点が観測された系は、融点以下で大きな伝導度の低下が観測された。これは絶縁性の固体 PEO によってイオン伝導パスが阻害されたためであると考えられる。ヨウ素ドーピングを施したイオンゲルは、高温側 (60 °C) では伝導度は未ドーピングイオンゲルと大きな差が観測されなかったが、低温 (-20 °C) では 2 ケタの差が認められた (図 4)。これはドーピングにより P3HT に電子伝導性が付与され、低温での伝導度低下を抑制していることを示唆している。今後はこのイオンゲルを二次電池用電極バインダーや高分子アクチュエータなどへの適用を試みる。

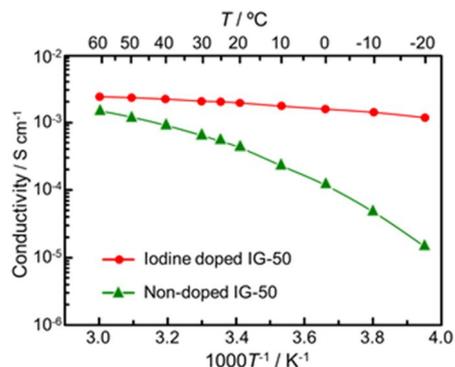


図 4 (P3HT-*b*-PEO)_n イオンゲル (イオン液体重量分率 = 50wt%) の導電率の Arrhenius プロット。赤: ドーピング後; 緑: 未ドーピング。

(4) ブロック共重合体 (P3HT-*b*-PEO-*b*-P3HT): マルチブロック共重合体を構成する P3HT, PEO はともに分子量分布が狭いが、Huisgen 反応をすることで得られた共重合体の分子量分布が広がった。すなわち共重合体の分子量は、複数の結合数を有する高分子の混合物であるため、ミクロ相分離構造を決定するには不向きであった。そこで、合成技術を駆使することで P3HT の片末端だけに官能基を結合させ、両末端が官能基化された PEO と Huisgen 反応を行うことでトリブロック共重合体 P3HT-*b*-PEO-*b*-P3HT を得ることに成功した。P3HT や PEO の分子量を変えてそれぞれの体積分率が異なるトリブロック共重合体を複数合成しており、今後ミクロ相分離構造の決定を行い、力学物性や電気化学物性に与える影響を調査する (令和 2~4 年度 基盤(C))。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 R. Shioiri, H. Kokubo, T. Horii, Y. Kobayashi, K. Hashimoto, K. Ueno, M. Watanabe	4. 巻 298
2. 論文標題 Polymer Electrolytes Based on Homogeneous Poly(ethylene glycol) Network And Their Application to Polymer Actuators	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Electrochim. Acta	6. 最初と最後の頁 866-873
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.electacta.2018.12.142	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 K. Hashimoto, M. Hirasawa, H. Kokubo, R. Tamate, X. Li, M. Shibayama, M. Watanabe	4. 巻 52
2. 論文標題 Transport and Mechanical Properties of ABA-type Triblock Copolymer Ion Gels Correlated with Their Microstructures	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 8430-8439
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.macromol.9b01907	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 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 小久保 尚、渡邊正義
2. 発表標題 電気二重層キャパシタ構造を有する高分子アクチュエータ
3. 学会等名 神奈川県ものづくり技術交流会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小久保 尚、塩入僚祐、石井駿太、堀井辰衛、橋本慧、上野和英、渡邊正義
2. 発表標題 Development of Polymer Electrolytes Consisting of Homogeneous Polymer Network and Application to Polymer Actuator
3. 学会等名 The 15th Pacific Polymer Conference (PPC-15) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小久保 尚、塩入僚祐、堀井辰衛、橋本慧、上野和英、渡邊正義
2. 発表標題 均一網目から成る高分子固体電解質の開発とアクチュエータへの適用
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

http://er-web.jmk.ynu.ac.jp/html/KOKUBO_Hisashi/ja.html

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