様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

# 科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　５ 年　６ 月 ２３ 日現在

機関番号：１２７０１
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2020～2022
課題番号：２０Ｋ０５６２８

研究課題名（和文）電子イオン混合伝導性高分子電解質のモルフォロジー制御と電気化学デバイスへの展開

研究課題名（英文）Morphology control of electron-ion mixed conducting polymer electrolyte and application to electrochemical devices

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）　　3,300,000円

研究成果の概要（和文）：汎用高分子と電子伝導性π共役高分子から成るブロック共重合体を合成し、室温において液体でイオン伝導性を有するイオン液体と組み合わせることで新たな機能を有するソフトマテリアルの創製を目指してきた。一般的なπ共役高分子・ポリ(エチレンオキシド）(PEO)はイオン液体にそれぞれ非相溶・相溶であり、ブロック共重合体とイオン液体を組み合わせると物理ゲルが得られた。ゲル内でπ共役高分子の凝集体が物理架橋点の役割を果たし、PEO部位がイオン液体を保持するために利用されている。このゲルはイオン伝導性のみを示したがヨウ素ドーピングを施すことで電子伝導性を発現することが確認され、伝導度は2桁以上向上した。

研究成果の学術的意義や社会的意義
本研究では電子・イオン混合伝導性ゲルの創製を試みた。このような材料の報告は少なく、ゲル内のモルフォロジーと各種物性を相関づけた基礎的な知見を得られたことは、材料科学の観点から意義深いと考える。本研究で得られた理解から将来的に電池用電極材料やゲルの柔らかさを活かしたソフトアクチュエータなど電気化学デバイス、またπ共役高分子が有する光化学活性を活用した光化学デバイスへの適用が期待される。

研究成果の概要（英文）：We have synthesized block copolymers consisting of general purpose polymers such as poly(ethylene oxide) (PEO) and π-conjugated electron-conductive polymers. By mixing the block copolymers and ionic liquids, we fabricated “ion gels”. In the resultant ion gels, aggregation of π-conjugated polymer plays a role of physical cross-linking point due to the incompatibility to the ionic liquid. And the PEO segments were utilized for retention of the ionic liquid. The obtained gel showed only ionic conductivity, however, iodine-doped ion gels exhibited electronic conductivity, which is 2-order higher than non-doped gels. There have been few reports on such mixed conductive materials, and it is important from the viewpoint of materials science that we have obtained fundamental properties. Based on the knowledge obtained in this study, the ion gels are expected to be applied to electrochemical devices such as electrode materials for batteries and soft actuator.

研究分野：機能性高分子材料

キーワード：π共役高分子　ブロック共重合体　イオン液体　イオンゲル　電子・イオン混合伝導体

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## １．研究開始当初の背景

異種の高分子を混合すると、多くの場合（マクロスコピックに）相分離し混ざりあわない。しかし、異種高分子を化学的に結合させたブロック共重合体は固体状態においてミクロ相分離構造を示す。例えば AB 型ジブロック共重合体 (A-block-B) の A, B 両ブロック高分子の溶解度パラメータが接近していてもミクロ相分離を発現し、両ブロックの分子量や分子量比により Sphere, Lamella, Cylinder などの多様なモルフォロジーを示す。また、ブロック共重合体の一方のみに相溶する溶媒と混合することで、非相溶ブロックが凝集し物理架橋点の役割を担う物理ゲルが創製される。また、高分子濃度を変化させることで様々なモルフォロジーを示す。このような形態学的な検討は 30 年以上なされており、これらを用いた各種デバイス、薬剤輸送システムなどへ応用展開も進み始めている。ただし検討の多くは、一方のブロックにのみ特徴的な機能を付与しており、もう一方のブロックは力学的強度を担保する物理架橋点や溶媒への分散性を向上させるためのみに用いられていることが多かった。

## ２．研究の目的

本研究では、物理ゲルの架橋点に機能を付与させることで新たなソフトマテリアルの創製を目指した。物理架橋点にさらにプラスした機能を付与できれば、系の単純化を達成させるだけでなく「1+1＝2 以上」の新たな機能性物質の創出が期待される。本研究では物理架橋点の「新たな機能」を電子伝導性とし、代表的な電子伝導性高分子であるポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT)を選択し A ブロックとする。そして B ブロックにポリ(エチレンオキシド) (PEO)とした各種ブロック共重合体を合成した。ゲルの媒体であるイオン液体を選択した。イオン液体は室温付近で液体であるイオンのみからなる液体で、不揮発性・イオン伝導性など水や有機溶媒のような分子性液体と異なる性質を有する。イオン液体由来のイオン伝導性と導電性高分子(P3HT)由来の電子伝導性を兼ね備えた電子・イオン混合伝導体の創製を目指した。またゲル中のミクロ相分離構造の観察も試みた。

## ３．研究の方法

A, B 両ブロックともに分子量が制御された高分子を用い、ABA トリブロック共重合体を合成した。A ブロックは電子伝導性 P3HT、B ブロックはイオン液体を保持する PEO を用いた。P3HT は Grignard metathesis (GRIM) 重合を利用し、片末端にエチニル基を有する分子量制御された P3HT-≡を合成した。また分子量が制御された市販 PEO の両末端水酸基をアジド化することで、$N_3$-PEO-$N_3$ を合成した。合成した P3HT-≡と $N_3$-PEO-$N_3$ を銅触媒存在下で Huisgen 環化付加反応を進行させ、目的の P3HT-PEO-P3HT を合成した (スキーム 1)。得られたトリブロック共重合体を代表的なイオン液体である[$C_2$mim][$NTf_2$]と複合化するために、共溶媒である THF に溶解させ、イオン液体と混合し、THF を揮発させることで目的のイオンゲルを得た (図 1)。得られたイオンゲルの熱物性、電気化学物性について詳細に調査した。

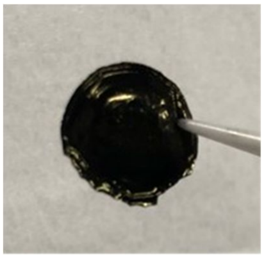
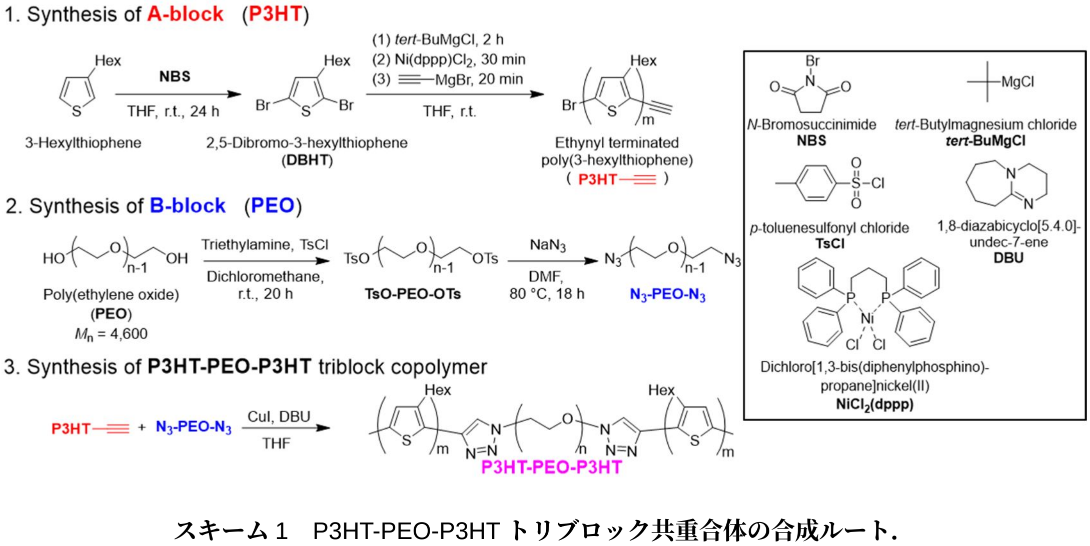


図１ 得られた P3HT-PEO-P3HT/[$C_2$mim][$NTf_2$]イオンゲルの写真.




スキーム１　P3HT-PEO-P3HT トリブロック共重合体の合成ルート.

## ４．研究成果

図 2 の GPC 溶出曲線から P3HT-PEO-P3HT を得るための高分子反応 (Huisgen 反応) は約 2 日で反応がほぼ完了したことを確認した。また、その分子量分布は比較的狭く($M_w/M_n$ = 1.28)、分子量が揃ったトリブロック共重合体が得られた。

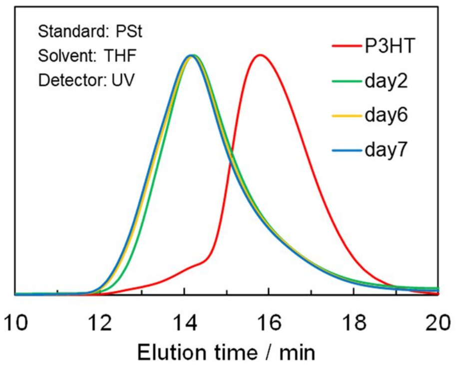



図 2 P3HT マクロモノマーと Huisgen 反応後の P3HT-PEO-P3HT の GPC 溶出曲線.

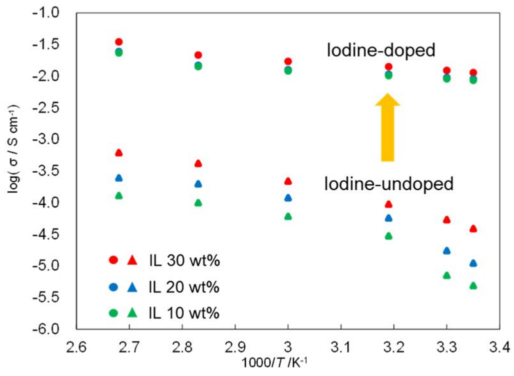



図 3 P3HT-PEO-P3HT/[$C_2$mim][$NTf_2$]イオンゲルのヨウ素ドーピング前後の導電率の Arrhenius プロット.

作製したイオンゲルはその高分子量分率が低下するほど、PEO 由来の結晶性が低下することを確認した。レオメーターによるイオンゲルのレオロジー測定によると P3HT セグメントによる凝集体が物理架橋点を形成していることが示唆された。イオンゲル中のイオン液体割合が 30 wt%ではイオン伝導度がイオン液体 ([$C_2$mim][$NTf_2$]) のそれと比べ室温において 2 桁低下したことが明らかとなった。イオン液体割合が低下するにつれ導電性は低下した。ヨウ素ドーピングしたイオンゲルは温度依存性が低く、室温での導電率がイオン液体を超える値を示したことから電子伝導性を発現したことが明らかとなった(図 3)。このゲルは、イオン伝導性のみならず電子伝導性を示すことから、導電助剤フリーの電極材料として応用が期待される。

走査型電子顕微鏡(AFM)によるミクロ相分離構造を観察した。P3HT の体積分率が 0.71 のトリブロック共重合体を用いたイオンゲルは、イオン液体が 20 wt%の場合 P3HT 凝集部位の中にイオン液体-PEO のソフト部分が互いに離れた海島構造が観察された。これに対し、イオン液体が 30 wt%の場合は P3HT 凝集部位とソフト部分の共連続相が観察された。このゲルを電気化学デバイスに適用する場合は、共連続相が発現される方が有利であることが多い。今後はミクロ相分離構造の違いによる電気化学物性や力学物性に与える影響を精査する必要がある。

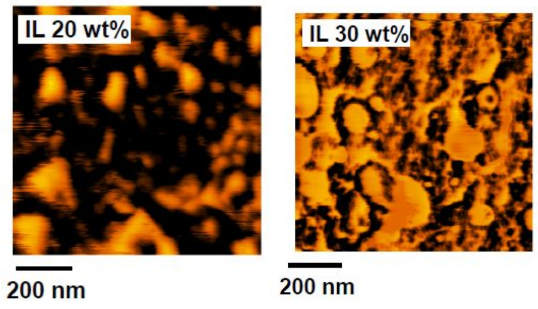
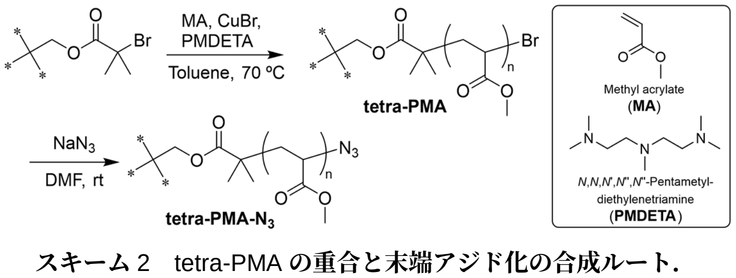



図 4 P3HT の体積分率＝0.71 のトリブロック共重合体を用いたイオンゲルの AFM 像. 暗い部分が P3HT 凝集部, 明るい部分が PEO-イオン液体によるソフト部分.

また、PEO 以外のイオン液体親和性ブロックを創製すべく新たな高分子についても検討を行った。特に高分子ゲルにおいて高い機械強度を示す tetra-高分子系が利用できると低高分子濃度でも自己支持性のあるゲル膜が得られ、更なる材料適用が期待される。低高分子濃度のゲルが得られると高いイオン伝導度を示すことが見込まれる。PEO を電解液との相溶性部位として用いると、Li イオンを含む電解液を適用させた際に、PEO のエーテル酸素と Li イオンの相互作用のため、Li イオン輸率が低下する。そのため、本研究では Li イオンに対して弱配位性のアクリレート系高分子を選択し、tetra-PMA (PMA: poly(methyl acrylate))に関しても合成を図った（スキーム 2)。分子量が制御された tetra-PMA を得るために原子移動ラジカル重合 (ATRP)




スキーム 2 tetra-PMA の重合と末端アジド化の合成ルート.

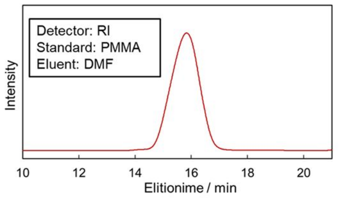



図5 合成した tetra-PMA の GPC 溶出曲線. ($M_n$ = 12,000)

を用いた。重合末端は開始剤由来の臭素原子が存在するため、アジ化ナトリウムを作用させることで、末端にアジド基を有する tetra-PMA-$N_3$ の合成に成功した。得られた高分子の分子量分布は 1.1 を下回り（図 5)、分子量が揃っていることが明らかとなった。今後はこの高分子と末端アルキンを有する P3HT と組み合わせることで新たなゲルが創製されることが期待される。

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計1件（うち査読付論文　1件／うち国際共著　0件／うちオープンアクセス　1件）

| | |
|---|---|
| １．著者名<br>小久保 尚 | ４．巻<br>70 |
| ２．論文標題<br>ゲルの化学　―基礎と機能化― | ５．発行年<br>2022年 |
| ３．雑誌名<br>化学と教育 | ６．最初と最後の頁<br>562－567 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>なし | 査読の有無<br>有 |
| オープンアクセス<br>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<br>－ |

〔学会発表〕　計4件（うち招待講演　0件／うち国際学会　0件）

| |
|---|
| １．発表者名<br>橋本 慧・平澤 学・小久保 尚・渡邉 正義 |
| ２．発表標題<br>イオン液体によって誘起された相分離を利用したABA型ブロック共重合体イオンゲル |
| ３．学会等名<br>第 69 回高分子学会年次大会 |
| ４．発表年<br>2020年 |

| |
|---|
| １．発表者名<br>池谷 大空・水野 遥月・橋本 慧・小久保 尚・上野 和英・獨古 薫・渡邉 正義 |
| ２．発表標題<br>イオン液体中におけるπ共役トリブロック共重合体のミクロ相分離構造 |
| ３．学会等名<br>第 69 回高分子学会年次大会 |
| ４．発表年<br>2020年 |

| |
|---|
| １．発表者名<br>池谷 大空・水野 遥月・橋本 慧・小久保 尚・上野 和英・獨古 薫・渡邉 正義 |
| ２．発表標題<br>π-共役ブロックとイオン伝導性ブロックから成るブロック共重合体のミクロ相分離構造と特性 |
| ３．学会等名<br>第 69 回高分子討論会 |
| ４．発表年<br>2020年 |

| １．発表者名<br>宮川　和紀・田崎　菜摘・小久保　尚・上野　和英・渡邉　正義・獨古　薫 |
|---|
| ２．発表標題<br>弱配位性高分子から成る均一網目高分子ゲル電解質の作製と物性評価 |
| ３．学会等名<br>第72回高分子学会年次大会 |
| ４．発表年<br>2023年 |

〔図書〕　計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

－

６．研究組織

| | 氏名<br>（ローマ字氏名）<br>（研究者番号） | 所属研究機関・部局・職<br>（機関番号） | 備考 |
|---|---|---|---|

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 |
|---|---|