

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：13302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K05876

研究課題名(和文)ホウ素化学とケイ素化学のシナジーによる高機能デュアル元素型無機高分子の創出

研究課題名(英文)Creation of Highly Functional Dual Elemental Inorganic Polymers through Synergy of Organoboron Chemistry and Organosilicon Chemistry

研究代表者

松見 紀佳(Matsumi, Noriyoshi)

北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授

研究者番号：40323745

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：ポリ(ボロシロキサン)のチタン板上における自己修復能の発現を見出した。走査型電子顕微鏡やインピーダンス測定により性能を詳細に評価した。コーティングが耐腐食性の向上につながっていることも明らかとなった。また、ポリ(ボロシロキサン)を支持高分子材料としたイオンゲル電解質を各種作製して評価した。良好なイオン伝導度、リチウムイオン輸率、電気化学的安定性をそれぞれ観測した。さらに、側鎖にメシチル基以外の置換基をホウ素上に有する新規ポリ(ボロシロキサン)についても合成を行った。新たに合成したポリ(ボロシロキサン)においても自己修復能を有していることが確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において見出された自己修復性高分子を用いることにより、既存のプラスチック材料をメンテナンスフリーな材料に置き換え、耐久性を大幅に高めることが可能になると考えられる。今回見出された材料は、リチウムイオン二次電池などの各種エネルギーデバイスの部材としても魅力的であり、電極コーティング剤やバインダーとしての有効性が期待できる。作製したイオンゲル電解質材料は、電気化学的性能とソフトマテリアルとしての接着性、加工性を備えた電解質材料として各種エネルギーデバイスへの検討にとって有益と考えられる。シロキサンやボロキサンを分子レベルで組み合わせさせた設計により、既存の材料と異なる特異的な特性の発現に至った。

研究成果の概要(英文)：Poly(borosiloxane) was found to show self-healing property on Ti plate. Self-healing property was studied in detail by SEM analysis and impedance spectroscopy. Further, poly(borosiloxane) coating on Ti plate was also found to increase anti-corrosion property, which was supported by linear sweep voltammetry. Further, a series of ion-gel electrolytes composed of poly(borosiloxane) and various ionic liquids were prepared. The prepared ion-gel electrolytes showed remarkable performance in ionic conductivity, Li transference number and electrochemical stability. Some novel poly(borosiloxanes) were also prepared by replacing mesityl group with other substituents. Those poly(borosiloxane)s also exhibited self-healing property at elevated temperature.

研究分野：機能性高分子

キーワード：ポリ(ボロシロキサン) 有機ホウ素高分子 有機ケイ素高分子 自己修復材料 腐食 イオン伝導性高分子

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。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

無機高分子分野において、有機ケイ素高分子や有機ホウ素高分子などの典型元素を有する高分子材料はユニークな電子状態を有する材料群として国内外において活発に研究され多くの機能性高分子材料の創出に結びついてきた。その一方、ケイ素とホウ素を同時に高分子中に有する材料に関してはこれまでごく限られた試みがあるのみで、ケイ素とホウ素の組み合わせがもたらすシナジーによって創出される機能の探索は、非常に興味深いものである。

2. 研究の目的

ユニークな特性を有する交互共重合型ポリ(ボロシロキサン)(図1)に関して、さらに機能探索により特異的な特性を見出し、性能評価することを目的とした。特に、自己修復能としての特性とイオン伝導性高分子としての特性に着目して評価することを目的とした。さらに、幾つかの新たなポリ(ボロシロキサン)を合成した。

3. 研究の方法

1) ポリ(ボロシロキサン)の自己修復能の検討

チタン板上にポリ(ボロシロキサン)を溶媒キャスト法により製膜した。乾燥後、傷を導入してSEM測定を行った。さらに、45°Cで30分放置したのち、引き続きSEM像を測定し表面の変化を観察した。また、ポリマー修飾後および未修飾のTiを作用極、白金を対極、Ag/AgClを参照極として、NaCl aq.を電解液とした交流インピーダンス測定を自己修復挙動の前後において行った。

2) ポリ(ボロシロキサン)を支持高分子とした高分子イオンゲルの作製と評価

ポリ(ボロシロキサン)に各種イオン液体を添加し、高分子イオンゲルを作製した。作製したイオンゲルに関して、交流インピーダンス法によるイオン伝導特性評価、リチウムイオン輸率測定(Vincent-Evans-Bruce法)、電気化学的安定性の評価(直線走査ボルタンメトリー)をそれぞれ行った。

3) 新たなポリ(ボロシロキサン)の合成

ポリ(ボロシロキサン)の合成においてピリジル基やp-アセチルフェニル基を導入した新たなポリ(ボロシロキサン)を合成した。ジフェニルシランジオールをモノマーとし、THF溶液中でパラジウム触媒の存在下、ピリジル基あるいはp-アセチルフェニル基を有するボロン酸誘導体との重合反応を行った。

4. 研究成果

1) ポリ(ボロシロキサン)の自己修復能の検討

ポリ(ボロシロキサン)を溶媒キャスト法によってチタン板上にコーティングし、乾燥後に表面に傷を導入し、45°Cで30秒経過後の様子を観察した。図2の写真に示すように、目視においても30秒後には傷が修復されることが観察できた。また、SEM像(図2)においても同様の条件において自己修復が進行していることを観測した。

さらに、作製極を作用極、白金を対極、Ag/AgClを参照極、NaCl aq.を電解液として自己修復処理の前後での交流インピーダンス測定を行った(図3)。ポリ(ボロシロキサン)をTi上にコーティングしたセルは電極の保護の結果として高い内部インピーダンスを示した。その後、コーティング膜に傷を付与すると、電解液の侵入と直接的な電極との接触によりセルの内部インピーダンスは大幅に低下した。また、45°Cで30秒間の自己修復を行った後の作用極を用いた場合は、ポリマーを未コーティングのTiを用いた系に近い値までセルの内部インピーダンスが回復した。

さらに、Na₂SO₄ aq.を電解液として直線走査ボルタンメトリーによる金属腐食試験を行った。その結果、未コートTi系の腐食電圧E_{corr}は-0.054 V(vs Ag/Ag⁺)であったのに対し、ポリ(ボロシロキサン)コーティング後は0.537 Vにシフトした。その後、表面フィルムに傷を入れると再び-0.051 Vまで低下したが、自己修復後には0.454 Vまで回復した。このように、本材料によって金属に対する耐腐食性を有する保護膜を自己修復できることが分かった。

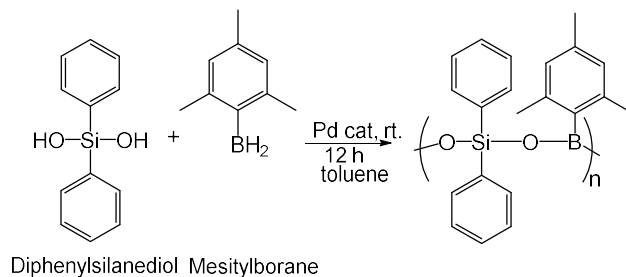


図1. ポリ（ボロシロキサン）の合成法

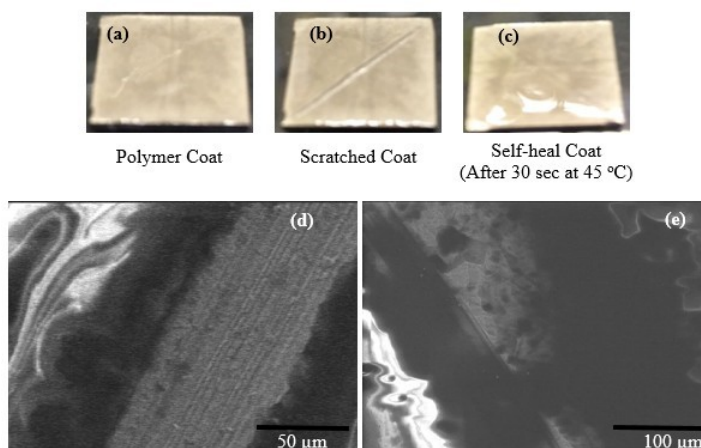


図2. (a)-(c)自己修復前後におけるポリ（ボロシロキサン）コーティング系の写真
(d)-(e) 自己修復前後におけるポリ（ボロシロキサン）コーティング系のSEM像；
(d)は自己修復前、(e)は自己修復後

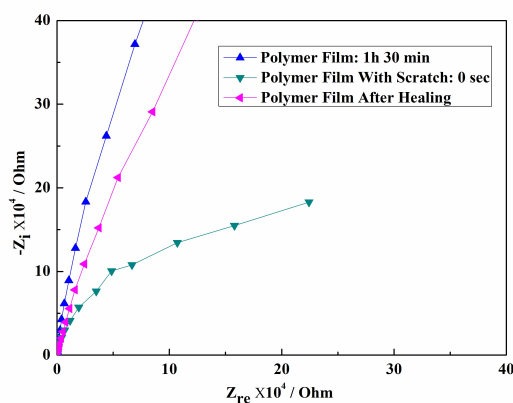


図3. 自己修復前後における評価用セルの内部インピーダンス

2) ポリ（ボロシロキサン）を支持高分子とした高分子イオンゲルの作製と評価

ポリ（ボロシロキサン）と種々のイオン液体、リチウム塩としてLiTFSI及びLiFSIを様々な比で調整した一連の高分子イオンゲル電解質を作製した（表1）。ポリ（ボロシロキサン）のホウ素ユニットはリチウム塩の解離促進やアニオントラップ効果によるリチウムイオン輸率の向上にとって有利であると予想された。イオン液体として1-アリル-3-メチルイミダゾリウムTFSI、Li塩種としてLiTFSIを用いた場合にはIL:Li塩=1:1において $7.3 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ のイオン伝導度を示した（表1；図4）。また、LiFSIを用いた場合にはIL:Li塩=1:1において $1.8 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ といずれも良好な特性を示した（表1；図4）。

イオン伝導メカニズムについても知見を得るため、Vogel-Fulcher-Tammannフィッティングを

行い、系内のキャリアーイオン濃度、イオン輸送の活性化エネルギーについても算出した。全般に LiFSI 添加系においてキャリアーイオン濃度が向上し、かつイオン輸送の活性化エネルギーが低下することが明らかとなった。

また、リチウムイオン輸率は前述の LiFSI 系に関して 0.40 と優位なアニオントラップ効果を示唆した。

総合的にイオン輸送特性と電気化学的安定性の双方に優れた電解質であることが見出され、様々なエネルギーデバイスへの活用が期待される。

表 1. 高分子イオンゲルの組成、イオン伝導度、VFT フィッティングパラメータ

Sample	Molar Ratio			$\sigma(51\text{ }^\circ\text{C})(\text{Scm}^{-1})$	B (K)	A ($\text{SK}^{1/2}\text{cm}^{-1}$)	R ²	
	Polymer	LiTFSI	LiFSI					AMImTFSI
1	1.0	1.0		1.5	3.0×10^{-4}	936.5	1.40	0.996
2	1.0	1.0		1.0	3.2×10^{-4}	1042	2.30	0.997
3	1.0	1.0		0.5	9.4×10^{-5}	1188	1.50	0.999
4	0.5	1.0		1.0	7.3×10^{-4}	1565	106	0.990
5	1.0		1.0	1.0	5.2×10^{-4}	872.1	2.23	0.999
6	1.0		1.0	0.5	8.2×10^{-4}	104.5	316	0.997
7	0.5		1.0	1.0	1.8×10^{-3}	117.9	346	0.996

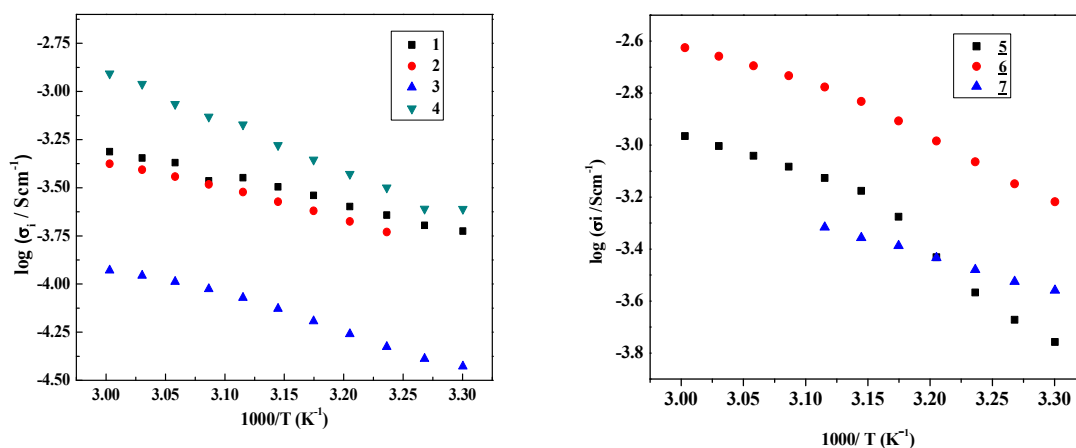


図 4. 各高分子イオンゲルのイオン伝導度の温度依存性

(左：サンプル 1－4，右：サンプル 5－7)

3) 新たなポリ (ボロシロキサン) の合成

側鎖に新たな置換基 (ピリジル基、アセチルフェニル基) を有するポリ (ボロシロキサン) を合成した。パラジウム触媒を用いつつ、ジフェニルシランジオールとボロン酸誘導体とを THF 中で重合させることにより目的のポリマーを良好な収率で得た。また、ポリマーの構造は各種 NMR 及び IR スペクトルにより確認した。¹¹B-NMR が単一ピークを示したことから、既報のポリ (ボロシロキサン) と同様にユニットの交互性が高いことが示唆された。また、いずれのポリマーも THF はじめトルエンやクロロホルムなどの一般的な有機溶媒に溶解した。また、溶媒キャスト法により良好なフィルムを形成した。新たに合成したポリ (ボロシロキサン) 誘導体も自己修復性を有することが明らかとなった。

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 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Puhup Puneet, Raman Vedarajan, Noriyoshi Matsumi	4. 巻 93
2. 論文標題 Electrochemical evaluation of the rapid self-healing behavior of poly(borosiloxane) and its use for corrosion protection of metals	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Electrochemistry Communications	6. 最初と最後の頁 1-4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.elecom.2018.05.022	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 該当する

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究 分 担 者	VEDARAJAN R (Vedarajan Raman) (40638756)	北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・助教 (13302)	インドへ異動

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
---------	---------