



九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：2305010P

B L 番号：BL11

(様式第 5 号)

両スルホベタインブロック共重合体のメソ構造制御による 高イオン伝導性高分子固体電解質の開発 Development of High Ion Conductive Polymer Solid Electrolyte Based on the Control of Mesoscale Structure of Doble Sulfobetaine Block Copolymers

檜垣勇次・江口康弘
Yuji Higaki, Yasuhiro Eguchi

大分大学 理工学部
Faculty of Science and Technology, Oita University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

スルホベタイン基の電荷間炭化水素鎖長の異なる異種ポリスルホベタイン鎖で構成される両スルホベタインジブロック共重合体（PSB2-*b*-PSB4）の濃厚溶液で形成されるミクロ相分離構造を小角 X 線散乱測定で研究した。PSB2-*b*-PSB4 は、分子構造の対称性が高い分子鎖で構成されているにも関わらず、特定の高分子濃度、構成分子鎖の体積分率において格子状秩序構造を形成し、そのモルフォロジーが高分子濃度と構成分子鎖の体積分率に応じて変調されることが明らかになった。

(English)

Microphase separated structures produced in the high concentration aqueous solutions of double poly(sulfobetaine) diblock copolymers (PSB2-*b*-PSB4) were investigated by small angle X-ray scattering. The PSB2-*b*-PSB4 yielded the ordered lattice structure in the specific polymer concentration and the volume fraction of the components, despite being composed of molecular chains with high molecular symmetry. Meanwhile, the morphologies were modulated depending on the polymer concentration and the volume fraction of the components.

2. 背景と目的

燃料電池の構成材料としてプロトン伝導性の高い電解質が必要であり、炭素-フッ素からなる疎水性テフロン骨格とスルホン酸基を持つパーフルオロ側鎖から構成されるパーフルオロカーボン材料であるナフィオンが一般的に利用されているが、更なるプロトン伝導性の向上を志向した研究が継続されている。ナフィオンの性質や性能はその複雑なナノ構造に起因しており、側鎖スルホン酸基が凝集した逆ミセル様ネットワークにより効率的なイオンや水の輸送がなされていると考えられている¹。研究代表者は、親水性高分子鎖である双性イオン高分子のみで構成される両親水性ブロック共重合体の高濃度水溶液中におけるミクロ相分離構造形成と高分子濃度に応じた秩序構造転移を明らかにしており、ミクロ相分離構造制御による優れたイオン伝導特性の発現が見込まれる。本研究課題では、新たな両親水性ブロック共重合体として合成した両スルホベタイン型ブロック共重合体の濃厚溶液における相分離挙動の解明を目的とした。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

ステンレス製ワッシャー (内径: 3.3 mm, 厚み: 0.5 mm) の両面に円型穴を開けたカプトン製両面テープ (厚み: 160 μm) を貼り付け, カプトンフィルム (厚み: 12.5 μm) でPSB₂₁₀₄-*b*-PSB_{4m} (下付き文字は重合度) 濃厚水溶液を封止して測定試料とした。X線エネルギー 8000 eV (波長: 1.55 Å) のX線を試料に照射し, 検出器としてPILATUS 300K (DECTRIS Co. Ltd., pixel size: 172 \times 172 μm^2 , total number of pixels: 487 \times 619, frame rate: 200 Hz) を用い, 2次元小角X線散乱 (SAXS) データを得た。カメラ長は1594 mmで実験した。解析ソフトFit2Dを用い, 1次元SAXS強度プロファイルを得た。1次元SAXS強度プロファイルを理論計算によりフィッティングすることで, 水溶液中で形成されているモルフロジーを同定した^{2,3}。

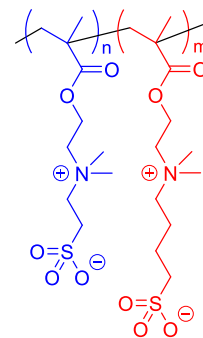


Figure 1. Chemical structure of the PSB₂-*b*-PSB₄.

4. 実験結果と考察

PSB₂₁₀₄-*b*-PSB_{4m} 水溶液は PSB₄ 重合度の増加に伴って相分離し, PSB₄ 重合度 (m) が 164 以上で秩序構造を形成した (Figure 3)。PSB₂ は水中でよく水和され PSB₄ は水中で凝集することから, 両成分間の水和挙動の相違がマイクロ相分離を誘起したと考える。また, m = 102 (d) において高分子濃度の増加とともに散漫だった一次ピークが明瞭となり, 鮮明に相分離した。高分子濃度の増大によって会合頻度が増え, 偏斥力が強くなったためだと推測する。さらに, ブロック共重合体の PSB₄ 鎖体積分率 (f_{PSB4}) の増加とともに, 相分離界面曲率の増大により, 無秩序, ラメラ構造, シリンダー構造の順に構造転移した。 f_{PSB4} の増加は重合度の増大と対応しているので高 f_{PSB4} であるほど偏斥力が強くなり, 構造歪みのない高度な秩序構造を形成した。

5. 今後の課題

双性イオンの荷電基間炭化水素鎖長の相違のみで双性イオン高分子の相分離が誘導される実態が示された。今後は, ミクロ相分離の温度依存性や重合度依存性を系統的に研究するとともに, イオン伝導特性を評価することで, 電解質としての性能を検証する。

6. 参考文献

1. O. Kim, H. Kim, U. H. Choi, M. J. Park, *Nature Commun.* **2016**, 7, 13576.
2. Hashimoto, T.; Kawamura, T.; Harada, M.; Tanaka, H. *Macromolecules* **1994**, 27, 3063-3072.
3. Shibayama, M.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **1986**, 19, 740-749.

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

1. Takahashi, M.; Shimizu, A.; Yusa, S.; Higaki, Y. *Macromol, Chem, Phys.* **2021**, 222, 2000377.
2. Shimizu, A.; Hifumi, E.; Kojio, K.; Takahara, A.; Higaki, Y. *Langmuir* **2021**, 37, 14760-14766.
3. Higaki, Y.; Takahashi, M.; Masuda, T. *Macromol. Chem. Phys.* **2023**, 224, 2200416.
4. Higaki, Y.; Masuda, T.; Nakamura, M.; Takahashi, M. *Macromolecules* **2023**, 56, 6208-6216.

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

小角 X 線散乱, 両親水性イオンブロック共重合体, ミクロ相分離

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また, 論文 (査読付) 発表と研究センターへの報告, または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば, 2020年度末 (2021年3月31日) となります。)

長期タイプ課題は, ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- ① 論文 (査読付) 発表の報告 (報告時期: 2024年 12月)
② 研究成果公報の原稿提出 (提出時期: 年 月)

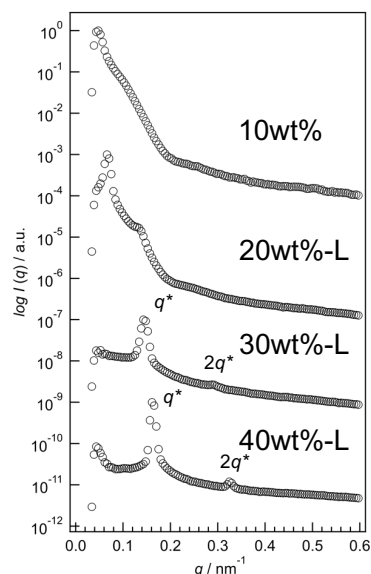


Figure 3. SAXS intensity profiles of PSB₂₁₀₄-*b*-PSB₄₁₆₄ aqueous solutions.