

ポリマーブラシ修飾シリカナノ粒子がイオン液体中で発現する
特異な秩序構造の極小角 X 線散乱法による解析
**Structural Analysis by Ultra Small-angle X-ray Scattering Method for
Anomalous Periodic Structure Formed by Polymer-brush Modified Silica
Nanoparticles in an Ionic Liquid**

石毛 亮平^a, 中西 洋平^b, 辻井 敬亘^b
Ryohei Ishige^a, Yohei Nakanishi^b, Yoshinobu Tsujii^b

^a東京工業大学, ^b京都大学
^aTokyo Institute of Technology, ^bKyoto University

表面にイオン性ポリマーブラシを高密度にグラフトした粒径約 130 nm のシリカ微粒子(複合微粒子)とイオン液体の混合物は、各々の組成比が 75/25(wt%)近傍において固体膜を形成し、走査型電子顕微鏡による表面形態観察から極めて秩序高い面心立方格子が形成されていることを見出した。この膜はバイポーラ型燃料電池の固体電解質膜として高い性能を示すことが実証され、その性能発現には結晶構造の制御が欠かせない。本研究においては、極小角 X 線散乱法(USAXS)により、この固体膜内部における秩序構造を定量評価することを目的とした。

キーワード： 濃厚ポリマーブラシ, 複合微粒子, イオン液体, 固体電解質膜,
バイポーラ型リチウムイオン電池, 極小角 X 線散乱法

背景と研究目的：

表面にイオン性高分子 P(DEMM-TFSI)(CH₂=C(CH₃)-COO(CH₂)₂N⁺(C₂H₅)₂CH₃ N⁻(CF₃SO₂)₂) をモノマーとする高分子を高密度に表面へグラフトしたポリマーブラシ付与シリカ複合微粒子(粒径が 130 nm)はイオン液体 DEME-TFSI(N⁺(C₂H₅)₂CH₃(CH₂)₂OCH₃ N⁻(CF₃SO₂)₂)と均一混合し、結晶化することが見出されている。この系は通常の溶媒分散コロイド系が形成する結晶と異なり、イオン液体含量が 25 wt% においては秩序配列を維持しつつ固体膜を形成する点が際立った特徴である。既にこの固体膜はバイポーラ型高電圧リチウムイオン電池の固体電解質膜として有効に機能することが実証されている。機能発現の鍵は、複合微粒子の形成する秩序構造、その間隙に形成されるナノメートルスケールのイオン伝導経路、そしてブラシ/イオン液体界面の相互作用であると考えられる。従って、この固体膜の規則構造、及びその発現機構を詳しく理解することが重要である。本系はシリカ粒径に比べポリマーブラシ長が小さいため、剛体球に類似した結晶構造、すなわち rhcp(random hexagonal close packing)構造が予想されるが、実際には走査型電子顕微鏡(SEM)による劈開面の表面観察により複合微粒子が fcc 格子を形成していることが見出されている。このため、fcc 構造の分率、すなわち固体膜中に rhcp 構造が存在するか否かを定量評価する必要が生じる。また、イオン液体分率が高い系においては、SEM 観察自体が不可能であるという課題があった。そこで、表面形態観察に依らず、固体膜内部の構造を詳細かつ非破壊的に解析する最適な手段として、極小角 X 線散乱(USAXS)測定を実施した。

実験：

測定対象試料には、粒径 145±5 nm(SAXS 強度プロファイルの高 q 域に現れる球の構造因子 $F(q)$ より評価した)のシリカ微粒子の表面に、数平均分子量 $M_n = 27,800$ 、分散度 $M_w/M_n = 1.08$ の P(DEMM-TFSI)(Fig.1a)を固定化した複合微粒子(グラフト密度 0.15 chains/nm²、表面占有率 34%)と DEME-TFSI(Fig.1b)を均一混合した固体自立膜を用いた(機械強度の低い一部の試料に関しては、ニトロン製支持膜上にのせた状態で測定した)。固体膜は複合微粒子/イオン液体を 60 wt%含有するアセトニトリル溶液を飽和蒸気下でキャスト製膜後、90°C で一晩真空熱処理をすることで調製した。この固体膜に対し、表面垂直方向(Through 方向)、及び表面平行方向(Edge 方向)から X 線入射し回折像を得た。露光時間はいずれの入射方向に対しても 100 s とし、回折像は X 線光子計数型 2 次元検出器 PILATUS に露光した。使用した X 線の波長は 0.6888 Å, サンプル位置での X 線ビームサイズは縦横

100 μm \times 300 μm であり, コラーゲン繊維により校正したカメラ長は 42,629 mm であった.

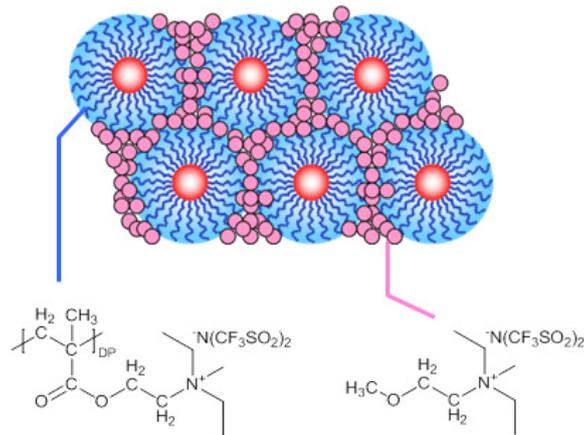


Fig.1. Chemical structure of polymer brush, P(MEMM-TFSI), and ionic liquid, DEMA TFSI. Schematic representation for the composite of spherical silica nano-particles grafted with the polymer-brush and the ionic liquid is shown.

結果および考察:

Fig.2 に複合微粒子/イオン液体分率が 75/25 wt% の固体膜に対して through および edge 方位より撮影した USAXS 像を示す. Through 面の像では最小角に 6 回対称の回折が現れており, edge 像では中心からの距離の比が $1:3^{1/2}:2:7^{1/2}$ の子午線と並行な線状に現れる回折群が明瞭に観察された.

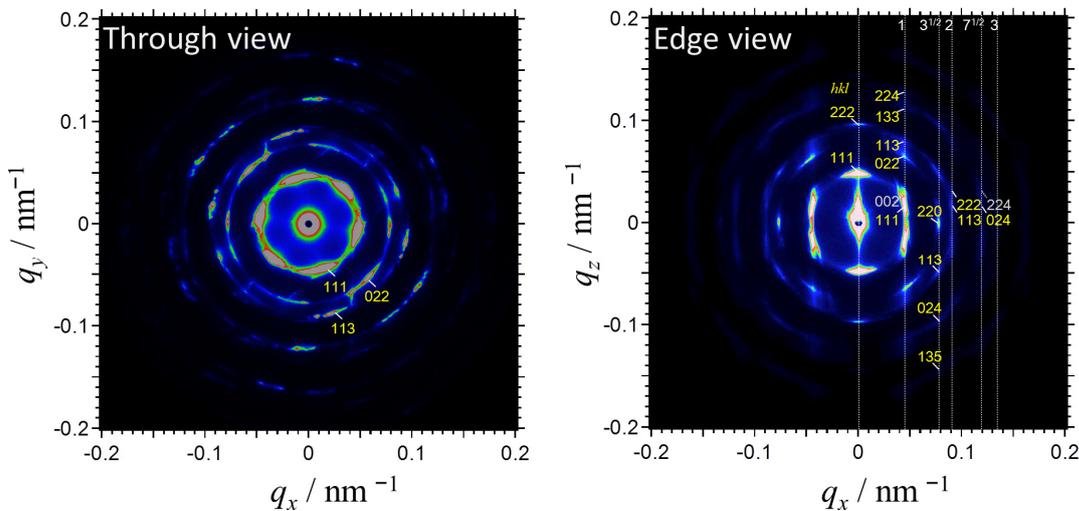


Fig.2. USAXS patterns taken with x-ray beam parallel to the film surface (through view, left side) and perpendicular to the film surface (edge view, right side) for the composite film of the polymer brush afforded Si particle (75 wt%) and the ionic liquid (25 wt%). In the edge view, Miller indices, (hkl), are inset.

この回折図形の対称性より, 膜面に平行に配向した複合微粒子の形成する最密充填面(fcc 格子であれば 111 面に相当)が, 膜厚方向へ積層した構造が示唆される. Fig.3 に 111 面が膜面内配向した fcc 型理想結晶に対して予想される through および edge 像での回折位置を示す(x - y 面を膜面と平行, z 軸を膜法線方向と定義した. また edge 像は X 線照射経路中において微結晶が 111 方向を軸に自由回転しているとして算出した). Fig.2 の USAXS 像に現れる回折点は共に, Fig.2 の予測回折位置と良く一致していることが分かる(予想回折位置は粒子間距離 $D=160$ nm として計算した). すなわち, 試料内において格子定数が 226 nm の fcc 格子が形成されており, X 線照射範囲内では 111 面は膜面に平行かつ最密充填面(111 面)において粒子間方向が水平方向に配向していることが明らかとなった.

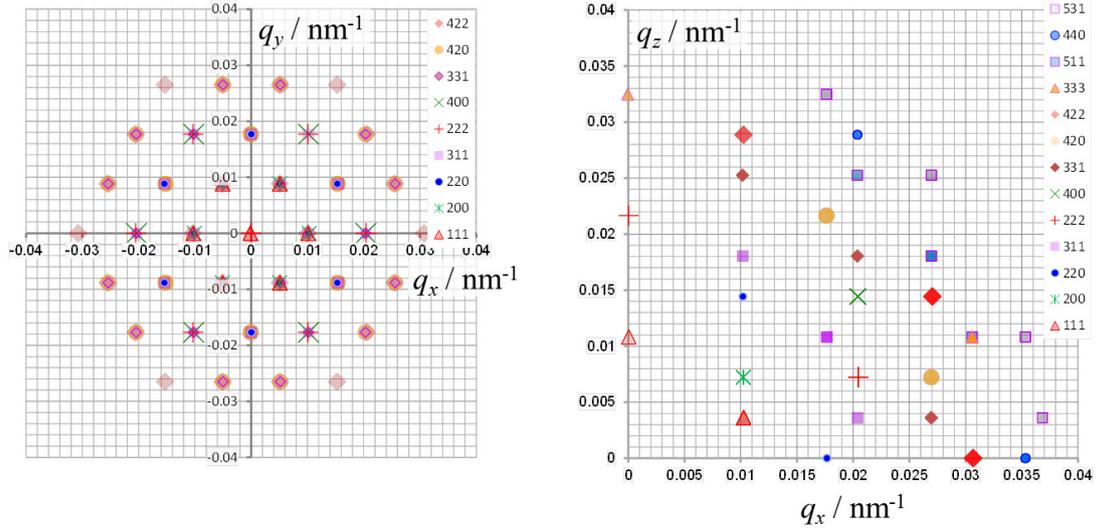


Fig.3. Expected diffraction positions for fcc crystal where 111 plane is aligned parallel to the film surface and the crystallites are rotated around 111 direction. Herein, x-y plane is parallel to the film surface plane and z-axis is perpendicular to the surface. Miller indices, (hkl) , are inset in the graphs.

さらに、edge 像から得た膜厚方向への線強度プロファイルから、ABC 型積層の確率 a を評価した($a = 1$ が完全 fcc 結晶、 $a = 0$ が完全 hcp 結晶、 $a = 0.5$ が rhcp に相当する)。

Ackerson らによると、球の最密充填面(二次元の六方格子)が積層することで形成される稠密構造(fcc, hcp, rhcp)の、積層方向(z 軸方向)の格子因子 $L_z(q_z)$ は式(1)で表される[1]。

$$L_z(q_z) = \frac{a(1-a) \left(1 - \cos \left(2\pi \frac{2n-m}{3} \right) \right)}{a(1-2a) \left(1 - \cos^2(q_z D \sqrt{2/3}) \right) + 3a^2 - 4a^2 (-1)^m \cos \left(2\pi \frac{2n-m}{6} \right) \cos(q_z D \sqrt{2/3}) + a^2 \cos \left(2\pi \frac{2n-m}{3} \right)} \quad (1)$$

式中の (m, n) は、二次元六方格子の格子指数である。また、二次元六方格子の逆格子ベクトルは $\mathbf{b}_1^* = (b^* \cos 30^\circ) \mathbf{e}_x - (b^* \sin 30^\circ) \mathbf{e}_y$, $\mathbf{b}_2^* = b^* \mathbf{e}_y$ と定義される(b を格子定数として $b^* = 2/(3^{1/2} b)$, \mathbf{e}_x , \mathbf{e}_y は各々 x 軸, y 軸方向の単位ベクトル)。以上より、 $\mathbf{q}_{xy} = m\mathbf{a}^* + n\mathbf{b}^*$ 上の z 軸方向の強度分布 $I(q_z)$ は、式(2)で表される(ここで \mathbf{q}_{xy} , \mathbf{q}_z は面内および面外方向の散乱ベクトルを表す)。

$$I(q_z) = \int_0^{\pi/2} L_{xy}(q_{xy}(\varphi)) L_z(q_z(\varphi)) D(\varphi) d\varphi \quad (2)$$

Fig.1 の $(m, n) = (1, 1)$ 上、すなわち $|\mathbf{q}_{xy}| = q_{xy} = 4\pi/(3^{1/2}D)$ における z 軸方向への実測強度と、これに対応する、式(2)に基づいて計算した強度を Fig.4 に示す(強度計算については、粒径 150 nm 球を仮定して構造因子 $F(q_z)$ を計算し、また子午線上に現れる 111 回折のから評価した配向角 φ の乱れ $D(\varphi)$, 及び through 面で観測された 111 回折の q_{xy} 方向の広がり $L_{xy}(q_{xy})$ を考慮した。式中 XYZ は子午線方向から 111 逆格子ベクトルが角度 φ 傾いた fcc 微結晶に固定した座標系を示す)。これらの強度の比較により、 $a = 0.75$ と評価した。すなわち、最密充填面(二次元六方格子)が膜面に平行に ABC 型に積層することで fcc 格子が形成され、25%程度の積層の乱れが含まれることが示唆される。また、同程度の M_n , M_w/M_n を有する poly(methyl methacrylate) をグラフトした複合微粒子と DEME-TFSI 混合系においても、同様の fcc 格子結晶($a \sim 0.8$) が得られることを見出した。本系のようにポリマーブラシ鎖長が短い複合微粒子は剛体球に類似したポテンシャルを有するため、rhcp 構造を形成することが予想される[2]。実際に森永らにより PMMA ブラシ付与複合微粒子/有機溶剤系において、ブラシ長が短い系($M_n < 500,000$)では rhcp 構造、ブラシ鎖長が長い系においては fcc 構造が安定に発現することが見出されている[3]。ただし、森永らにより報告された系においては熱力学的平衡条件、すなわち Kirkwood-Alder 転移により fcc 格子が発現するとされており、溶媒が揮発した後少量のイオン液体のみを含有して固体膜化した本系とは単純に比較することは難しいと考えられる(ここで Kirkwood-Alder 転移は、結晶相発現によるエントロピーの減少と粒子分散液相における濃度低下に伴う並進エントロピーの増大との拮抗により結晶

転移が発現する現象を指す).

本実験において観測された fcc 格子は、調製バッチやポリマー種に依らず、111 面が膜面内に高度に配向していたことから、最密充填面の積層機構と fcc 構造の発現の関連性が想起される(Edge 像の子午線上に現れる 111 回折の方位角方向の広がりより評価した配向秩序度 $S = (3\langle \cos^2\phi \rangle - 1)/2$ は、0.99 以上であった).

Guo らは、溶液の気液界面において毛管力(表面張力)により球状微粒子が最密充填面を形成し、その面に順次溶液側の粒子が ABC 型の積層をすることで fcc 格子を形成するモデルを提案しており[4], 本研究の固体膜の配向を良く説明できる.

このモデルでは、溶媒蒸発に伴う溶媒の溶液側から界面への流れが積層の駆動力であるとしている. Norris らは、気液界面において形成された最密充填面が積層する際に(最初の 2 層を仮定)、二種類の窪み、すなわち貫通した窪み(clear niche)と塞がれた窪み(obstructed niche)が形成され、前者は後者に比べ 3 倍量の液体が流出可能であるとしている. この流量の多い窪みに次の粒子が積層されやすくなる結果、ABC 型積層(fcc 格子)が達成されると述べている[5]. 本系においても、上述のモデルと同様の非平衡過程による結晶化、すなわち、気液界面近傍での最密充填面の形成と、その後の溶媒蒸発に伴う溶液側への不可逆的な結晶成長(微粒子の積層)により fcc 結晶が形成されている可能性が高いと考えられる.

さらに通常の fcc 格子が形成される微粒子濃度(75 wt%)よりも濃度の低い系(微粒子濃度)に対し USAXS を実施し、その構造を調査した. 複合微粒子/イオン液体分率が 60/40 wt%の試料においては自立膜を採取できなかったため through 像の取得のみにとどまったが、鋭い回折を示す像が観測され、その回折位置の q 値の比は 1: 1.06: 1.72: 2.01 であった. この結果は、分率が 60/40 wt%の系で形成された秩序構造が fcc ではなく hcp 構造($a = b = 171$ nm, $c = 279$ nm)であることを示唆する. また、粒径として Fig.1 の結果から得られたブラシ層を含む粒径 = 160 nm を仮定すると、この六方最密格子中の微粒子の体積分率は 60%となり、仕込み比とよく一致する. ただしこのモデルでは、粒子間隔が粒径より大きくなるため、いかにして秩序構造が形成されるのかという極めて興味深い疑問が生じる. 今後、イオン液体を介した相互作用、界面におけるイオン液体の構造化等を検証する必要がある.

以上の解析より、固体膜中においても 111 面が面内配向した高配向の fcc 結晶が形成されることを解明し、さらに SEM 観察が不可能である希薄領域において fcc から hcp への構造転移を示唆する結果を得ることに成功した. これらの成果は、複合微粒子を利用した高性能固体電解質膜を歩留まり良く製造するために不可欠な基礎的な知見となる.

参考文献:

- [1] W. Loose, B. J. Ackerson, *J. Chem. Phys.* **101**, 7211 (1994).
- [2] Pusey et al., *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2753 (1989).
- [3] Morinaga et al., *Macromolecules*, **41**, 3620 (2008).
- [4] Guo et al., *J. Mater. Res.* **27**, 1663 (2012).
- [5] Norris et al., *Adv. Mater.* **16**, 1393 (2004).

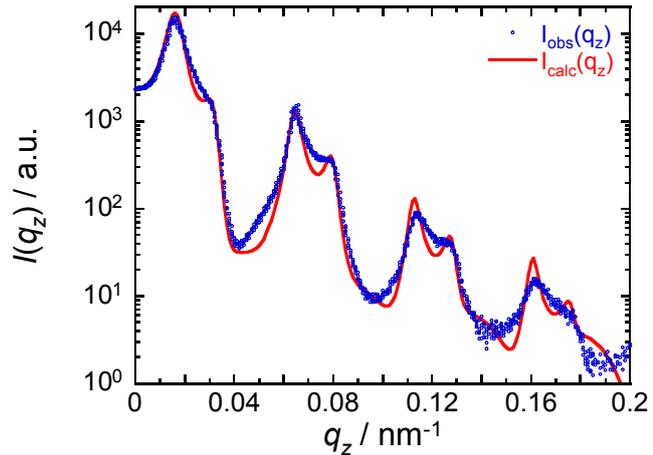


Fig.4. Observed (blue open circle) and calculated (red solid line) intensity profile along the z direction at $(m, n) = (1, 0)$.