

バイポーラ積層型電気二重層キャパシタを実現するポリマーブラシ修飾シリカナノ粒子／イオン液体複合固体電解質膜の秩序構造と充放電にともなう構造変化の極小角 X 線散乱法による解析

## Structural Analysis by Ultra-small-angle X-ray Scattering Method for Bipolar Multilayered Type of Electric Double-layer Capacitor Formed by Solid Electrolyte Membrane of Polymer-brush-modified Silica Nanoparticles / Ionic-liquid Hybrid and the Structural Change with the Charge and Discharge Processes

石毛 亮平<sup>a</sup>, 中西 洋平<sup>b</sup>, 榊原 圭太<sup>b</sup>, 石塚 紀生<sup>c</sup>, 辻井 敬亘<sup>b</sup>  
Ryohei Ishige<sup>a</sup>, Yohei Nakanishi<sup>b</sup>, Keita Sakakibara<sup>b</sup>, Norio Ishizuka<sup>c</sup>, Yoshinobu Tsujii<sup>b</sup>

<sup>a</sup>東京工業大学, <sup>b</sup>京都大学, <sup>c</sup>(株)エマオス京都  
<sup>a</sup>Tokyo Institute of Technology, <sup>b</sup>Kyoto University, <sup>c</sup>Emaus Kyoto, Inc.

表面にイオン性ポリマーブラシ(分子量= 27,800)を高密度にグラフトした粒径約 120 nm のシリカ微粒子(複合微粒子)とイオン液体の混合物は, 組成比が 55/45(wt%)近傍において結晶構造を形成し始め, 60/40(wt%)の場合に面心立方格子構造と非晶質構造が混成した構造を形成することを, 極小角 X 線散乱測定により見出した. また, 中性ポリマーである高分子量 PMMA(分子量= 161,000)をグラフトした複合微粒子とイオン液体の混合物の高次構造の濃度依存性を検討したところ, 組成比が 7/93(wt%)以上で結晶化が始まることを確認した. さらに, イオン性ポリマーブラシ付与複合微粒子／イオン液体複合電解質膜を固体電解質とするリチウムイオン電池について, 充放電時の構造解析を実施した.

**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)(CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-COO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> N<sup>-</sup>(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)をモノマーとする高分子)をブラシ状に固定化したポリマーブラシ付与シリカ複合微粒子(PSiP, 走査型電子顕微鏡(SEM)像から評価した粒径が約 120 nm)はイオン液体 DEME-TFSI(N<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> N<sup>-</sup>(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)と均一混合し, 結晶化することが見出されている(Fig.1)[1]. 2014B 期に実施した BL19B2(2014B1648)における極小角 X 線散乱(USAXS)測定(カメラ長 42.6 m, 波長 0.0688 nm)においては, 面心立方(fcc)格子に帰属される回折ピークが観測され, さらにキャスト過程で得られたフィルム内でこの fcc 格子の 111 面は基板に平行方向に高度に配向することを見出した. 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%において秩序配列を維持しつつ固体化するという特徴を有し, この固体化膜が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既に実証されている[1]. 本研究課題は2014年B期の実験結果を踏まえ, PSiP 配列構造の制御に基づく応用を指向して, その基礎研究として(1)秩序構造の粒子濃度依存性(コロイド液体の結晶化, ガラス化の解析), ならびに応用研究(電気二重層キャパシタ駆動条件下での構造解析と高性能化設計指針の確立)として(2)充電・放電状態における秩序構造変化を解析することを目的とした. 固体膜内部の構造を詳細かつ非破壊的に解析するには極小角 X 線散乱(USAXS)測定が最適であると考え, BL19B2において USAXS を実施した.

### 実験:

測定対象試料には, 粒径 120 nm(SEM 像より評価した値)のシリカ微粒子の表面に, P(DEMM-TFSI)(数平均分子量  $M_n$ = 27,800, 分散度  $M_w/M_n$ = 1.08, 表面占有率 34%)または PMMA( $M_n$ = 161,000, 分散度  $M_w/M_n$ = 1.31, 表面占有率 31%)を付与した PSiP とイオン液体 DEME-TFSI(IL)を均一混合した擬固体膜を用いた. 固体膜は複合微粒子／イオン液体を 40 wt%含有するアセトニトリル溶液または THF 溶液の

飽和蒸気下における溶媒キャスト法により調製した。固体試料はテフロンシート上(キャスト膜)または X 線測定用の石英キャピラリー内に調製し、90°Cで一晩熱処理した後に USAXS 測定に用いた。キャスト膜については表面垂直方向(Through 方向)と表面平行方向(Edge 方向)に垂直に X 線を入射して回折像を撮影した。また、PSiP 電解質膜を用いたリチウムイオン電池については、充放電を行いながら Through 方向の回折像を得た。露光時間はいずれの入射方向に対しても 100 秒とし、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×300 μm であり、コーラゲン繊維により校正したカメラ長は 41,546 mm であった。

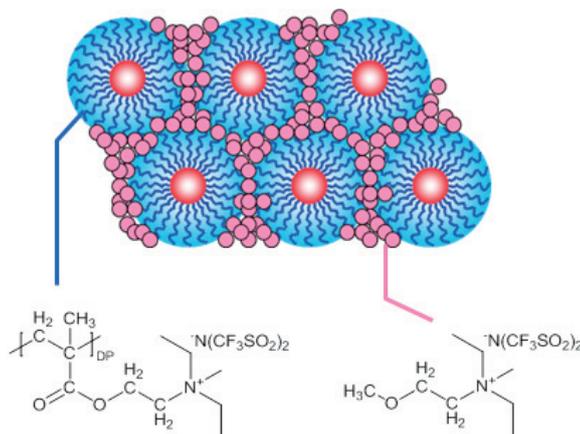


Fig.1. Chemical structure of polymer brush, P(DEMM-TFSI), and ionic liquid, DEME-TFSI. Schematic representation for the composite of spherical silica nano-particles grafted with the polymer-brush and the ionic liquid is shown.

#### 結果および考察：

Fig.2(a)および(b)に石英キャピラリー内に調製した、P(DEMM-TFSI)付与複合微粒子/イオン液体混合試料の USAXS 散乱像を示す。試料の組成比は 50/50 by wt%(液状), 55/45 by wt%(固体状)である。粒子濃度が 55 wt%の試料(Fig.2(b))において、散漫な円環状の散乱の中に結晶由来の回折が観測されたことから、結晶部と非晶部が混在していることが示唆された。面心立方格子を仮定した場合の格子定数から見積もられる粒子の体積分率は約 50%であった。Fig.3 に組成比 60/40 by wt%の複合膜の上部および下部における edge 方向からの USAXS 像を示す。膜の上部および下部で異なる回折像が得られ、面心立方格子(face-centered-cubic, fcc)構造ならびに非晶質が混在した構造であると帰属した。

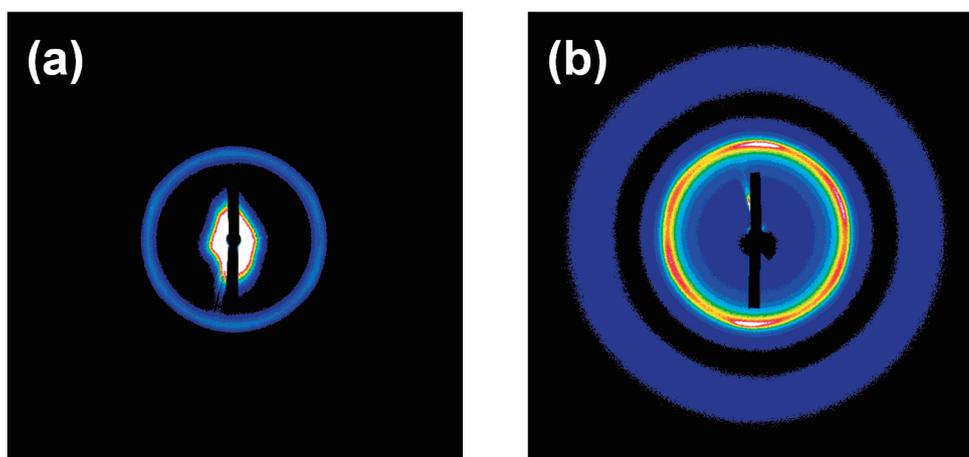


Fig.2. 2D USAXS patterns of the composites of the surface modified silica nano-particle (PSiP) with P(DEMM-TFSI) and an ionic liquid, DEME-TFSI; the PSiP weight fraction was (a) 50 wt% and (b) 55 wt%.

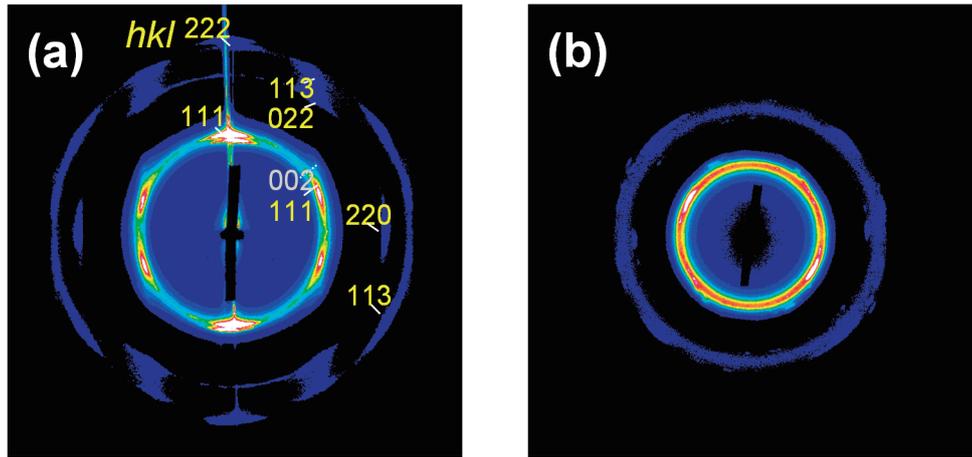


Fig.3. 2D USAXS patterns of the composites of the surface modified silica nano-particle (PSiP) with P(DEMM-TFSI) and an ionic liquid, DEME-TFSI at the (a) lower and (b) upper position; the PSiP weight fraction was 60 wt%.

剛体球(微粒子)と溶媒からなる平衡二成分系においては、モンテカルロ・シミュレーションにより、粒子濃度が約50%から約55%にかけて流動相から結晶相への Alder 転移が発現すると予想されている[2]. 本系の実験結果は、少なくとも結晶化開始濃度に関しては、この予想と近い挙動を示している。すなわち、ブラシ鎖長の短い( $M_n \sim 30,000$ )PSiP がほぼ剛体球として振舞い、結晶化濃度の観点からは本系が平衡二成分系として取り扱えることが示唆される。

分子量 161,000 の PMMA を付与した PSiP と IL の複合試料の 1 次元散乱強度プロファイルを示す(二次元像を全方位角に対して平均化したプロファイル)。PSiP/IL の組成比が 7/93 by wt%, 10/90 by wt%, 15/85 by wt%となる試料においては、鋭い結晶回折が観測され、PSiP 濃度が 5wt%以下の試料では結晶由来の回折は明確には観測されなかった。過去に共焦点顕微鏡観察に基づく観察から、本実験で使用した試料と同一の PMMA 付与 PSiP と有機溶媒の混合系の結晶化濃度は約 7%であると報告されており[3]、本実験で得られた結晶回折が出現し始める組成比とよく一致している。文献[3]の試料調製過程には揮発溶媒のキャスト過程が含まれていないため、平衡二成分系として取り扱うことが可能である。すなわち、本実験で使用した試料は PSiP/IL/揮発性溶媒からなる混合物からの溶媒揮発過程という非平衡過程を経ているが、溶媒揮発後は平衡二成分系と同様に PSiP/IL の分率のみによって結晶化濃度が決定されることを見出した。

さらに、P(DEMM-TFSI)付与 PSiP/IL 複合膜を固体電解質とするリチウムイオン電池について、充放電過程における、その場 USAXS 測定を実施した。Fig.5 に充放電時の二次元 USAXS 像を示す。電極上の固体電解質膜内部の PSiP 由来の散乱を明確に観測することはできたが、充放電時における構造変化を捉えることはできなかった。また、散乱像には明確な回折斑点が認められず、電解質膜内部で PSiP が結晶を形成していないことが示唆された。別の基板に同一濃度の溶液から調製した複合微粒子膜においては PSiP が規則配列化することを確認しており、デバイス作製の過程において電極の凹凸の影響などで結晶構造が乱れた、または USAXS 測定前に実施した充放電サイクル試験過程において配列が乱れたと考えられる。

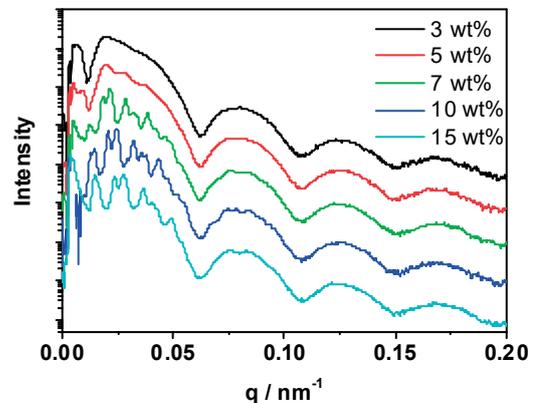


Fig.4. 1D USAXS profiles of the composites of the surface modified silica nano-particle (PSiP) with PMMA and an ionic liquid, DEME-TFSI; the PSiP weight fractions are inset.

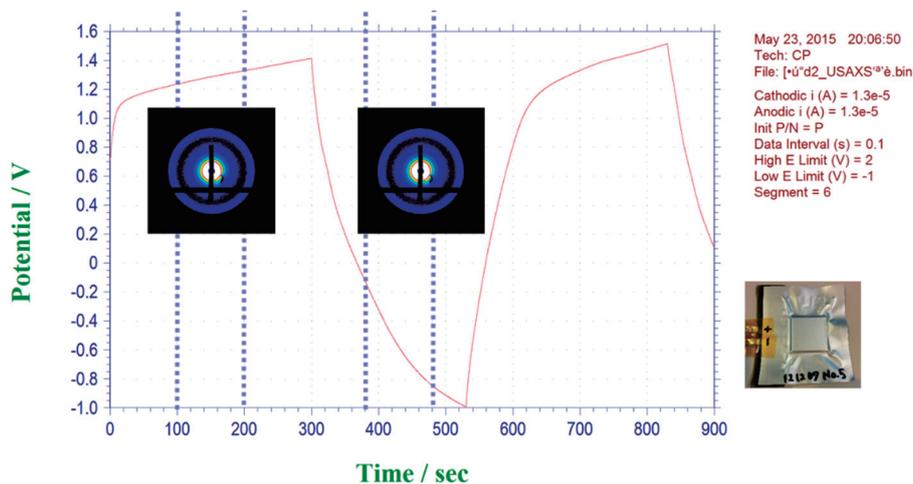


Fig.5. The charge/discharge curve and USAXS patterns during the time of charge/discharge.

本実験は高密度にポリマーブラシをグラフトした複合微粒子とイオン液体の混合物系において、高配向の擬固体試料および流動性試料について構造解析を実施し、結晶化濃度についてはPSiPとILの分率のみにより決定する平衡二成分系と同様の挙動を示すことを見出した。すなわち、PSiP/IL/揮発溶媒の三成分系溶媒から揮発溶媒の除去(キャスト)という非平衡過程の影響を排除して、擬固体膜の構造を制御可能であることを実証した。また、調製したPSiP/IL複合膜を固体電解質とするリチウムイオン電池(デバイス)を実際に駆動(充放電)している状態で、その場USAXS測定による構造解析が実施可能であることを確認できたが、期待していた結晶構造変化を明確に捉えるには至らなかった。この結果より、デバイス内の固体電解質膜の構造解析には、デバイス調製直後と充放電後における構造の比較、さらには電極の物理形状が結晶形成に与える影響について考慮する必要があることが示唆された。

参考文献：

- [1] Sato et al., *Adv. Mater.*, **23**, 4868–4872, 2011.
- [2] Hoover et al., *J. Chem. Phys.*, **49**, 3609–3617, 1968.
- [3] Huang et al., *Langmuir*, **30**, 7304–7312, 2014.