

研究報告書

「ポリマーブラシ付与複合微粒子添加系ポリマー／イオン液体ブレンド膜の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成25年10月～平成29年3月

研究者: 大野 工司

1. 研究のねらい

イオン伝導性材料は電気化学のキーマテリアルであり、環境・エネルギー分野に深く関わっている。各種エネルギーデバイスにおける、発電および充放電の効率や、安全性および耐久性などの向上のために、高性能なイオン伝導性材料を開発することは国際的な競争下にある。なかでも、ポリマーとイオン液体を複合化したイオニクス材料は、軽量、フレキシブル、安全性など多くの優れた特徴を有するため、国内外問わず活発に研究されている。例えば、イオン液体により膨潤した高分子ゲルや、イオン液体が含浸した相を一成分とするブロック共重合体ミクロ相分離構造に関する研究がある。これらは電解質としての応用が期待されているが、イオン液体の含有量が高いときにはそれが漏出することがある。また、純粋なイオン液体の相がないためポリマーとの混合による粘度上昇が、イオン伝導性を低下させることがある。そのため、イオン液体のみから成るパス(イオン伝導パス)をいかにして構築できるかが関連分野において重要な課題となっている。

本研究者は、ポリスチレン、イオン液体、ポリスチレンブラシ付与複合微粒子から成る自立型のブレンド膜を新規に構築し、この膜にはイオン液体のみからなる細孔が存在することを見出した。本研究では、この全く新しいタイプのポリマー／イオン液体ブレンド膜を創製する技術を革新的な「分子技術」として確立し、イオン伝導性材料に関する科学と技術に新領域を開拓することで未来社会へ貢献することを目指した。

表面開始リビングラジカル重合法により精密合成したポリマーブラシ付与複合微粒子を、本来は非相溶であるポリマーとイオン液体の混合系に少量添加すると、上述の通り、両者が複合化しイオン伝導パスを有するマイクロネットワーク構造を形成する。ここでは、ポリマーブラシ付与複合微粒子がマイクロ相分離構造の安定化剤として働くと推測されるが、その機構の解明には至っていない。それを解決すべく、ポリマーブラシ付与複合微粒子の構造パラメータをナノレベルで制御し、それがポリマー／イオン液体ブレンド膜の形成に及ぼす影響を界面および高分子科学の側面から体系化する。一方で、この設計概念を各種のポリマーおよびイオン液体に適用することで本系の汎用性を実証するとともに、創出するブレンド膜を組み込んだエネルギーデバイスを設計・構築することを応用課題とする。

2. 研究成果

(1) 概要

ポリマーブラシ付与複合微粒子添加系イオン液体含有ブレンド膜を新しいイオニクス材料へと育てるべく、合成化学、機能・物性解析、デバイス開発的アプローチから包括的に研究することを目的に、テーマを(A)から(D)の4つに分け研究を実施した。研究テーマ(A)では、マトリックスポリマーとしてポリスチレン、イオン液体、ポリスチレンブラシ付与シリカ粒子をそれらの揮発性

共通溶媒に溶解し、ブレンド膜を調製する方法を確立した。研究テーマ(B)では、ブレンド膜の構造解析および機能・物性評価を行った。主に、顕微鏡を駆使した実空間観察により、イオン伝導パスの形成過程の経時変化、複合微粒子の分布位置を明らかにした。また、ブレンド膜のイオン伝導特性を、電気化学測定および磁場勾配 NMR 法により評価した。研究テーマ(C)では、本ブレンド膜作成法の汎用性を検討するために、各種ポリマーおよびイオン液体に展開した。特に、低温臨界溶液温度(LCST)型の相図が観察されるポリマー／イオン液体系に本技術を応用することに注力した。研究テーマ(D)では、ブレンド膜を擬似固体電解質として用いた電池デバイスの作製に取り組んだ。特に、電気二重層キャパシタの作製に注力し、繰り返し充放電が行えることを確認した。

(2) 詳細

研究テーマ A「ポリスチレン／イオン液体ブレンド膜系による基礎技術の確立」

ブレンド膜は下記の通り作成した。ポリスチレン(PS)マトリックス(4.5 wt%)、イオン液体として 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (EMI-TFSI) または *N,N*-diethyl-*N*-(2-methoxyethyl)-*N*-methylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide (DEME-TFSI) (5 wt%)、ポリマーブラシ付与複合微粒子(polymer-SiP) (0.5 wt%)を、これらの共通溶媒である THF(90 wt%)に混合しガラス基板の上にキャストした後、徐々に THF を蒸発させ相分離を誘起しブレンド膜を作成した。この際、マトリックスポリマーPS とシリカ微粒子(SiP)は、後述する共焦点レーザースキャン顕微鏡(CLSM)(蛍光モード)による構造解析を精度良く実施するため蛍光標識したものをを用いた。

研究テーマ B「ブレンド膜の構造解析および機能・物性評価」

polymer-SiP のグラフトポリマーの分子量(M_n)の効果を検討するために、 M_n が異なる polymer-SiP を用いブレンド膜を作成した。サンプルのコードおよび分子量は、SiP-3.1k($M_n=3,100$)、SiP-16.1k($M_n=16,100$)、SiP-42.3k($M_n=42,300$)、SiP-66.8k($M_n=66,800$)、SiP-93.9k($M_n=93,900$)である。その結果、SiP-42.3k、SiP-66.8k を添加した場合にのみ、DEME-TFSI が染み出さず疑似固体膜が得られた(図1)。CLSM を用いてブレンド膜の内部構造を観察した結果、SiP-42.3k を添加した場合に最も多くの微粒子が相分離界面へ吸着し、ドメインサイズが最も小さい相分離構造が形成したことが分かった(図2)。一方で、他の polymer-SiP を用いた場合には、微粒子の界面吸着量は少なく、ドメインサイズが大きくなった。グラフト PS の M_n が 42,300 より小さい場合には、界面吸着しなかった polymer-SiP は両相に存在し凝集しており、大きい場合には PS マトリックス相に取り込まれていた。また、相分離形

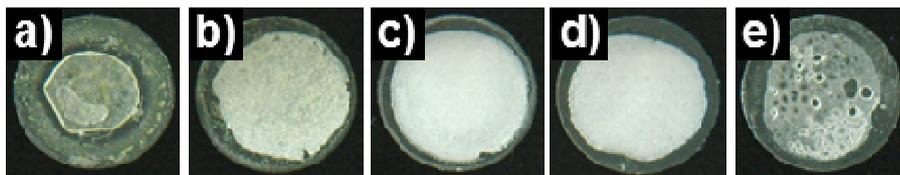


図1. PS/DEME-TFSIブレンド膜の外観写真。(a) SiP-3.1k, (b) SiP-16.1k, (c) SiP-42.3k, (d) SiP-66.8k, (e) SiP-93.9k をそれぞれ添加したブレンド膜。

成の初期過程を CLSM 観察したところ、グラフト PS の M_n が 42,300 より小さい場合には

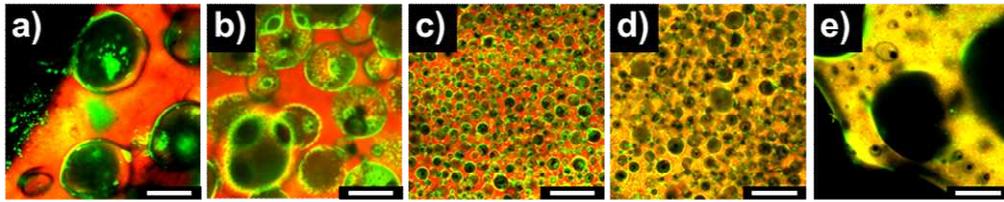


図2. PS/DEME-TFSI ブレンド膜の共焦点レーザースキャン顕微鏡写真。(a) SiP-3.1k, (b) SiP-16.1k, (c) SiP-42.3k, (d) SiP-66.8k, (e) SiP-93.9k をそれぞれ添加したブレンド膜。PS マトリックス相は赤色で、polymer-SiP は緑色で表示。スケールバーは 100 μm である。

polymer-SiP が DEME-TFSI/THF 混合相に偏在し、同じあるいは大きい場合は PS マトリックス/THF 混合相に偏在していることを明らかにした。

上記の結果は、ポリマーブラシのサイズ排除効果に起因する。SiP の曲率のため、グラフト PS の M_n が大きくなるにつれて polymer-SiP 表面のポリマーの密度(有効グラフト密度)は減少し、PS マトリックスとのサイズ排除効果が小さくなる。その結果、polymer-SiP が界面に吸着することで利得するエネルギーは小さくなく、polymer-SiP は PS マトリックス相に存在したと考えられる。一方、グラフト PS の M_n が小さくなると、サイズ排除効果に加え、polymer-SiP の柔軟性が低下し界面で吸着面積を増やすことができなくなるため、界面吸着が不利となったと考えられる。同様の結果は、PS/EMI-TFSI 系においても確認され、ポリマーブラシの構造と相分離構造との相関がイオン液体の種類に依らず成立することを確認した。

本法で得られる相分離構造は非平衡であり、その形成速度に大きく依存する。THF を素早く蒸発させて形成した膜は、不均一な相分離構造で、空気界面に DEME-TFSI ドメインが通じておらずスキン層が存在した(図3a)。一方で、THF を徐々に蒸発させて形成した膜は、均一な相

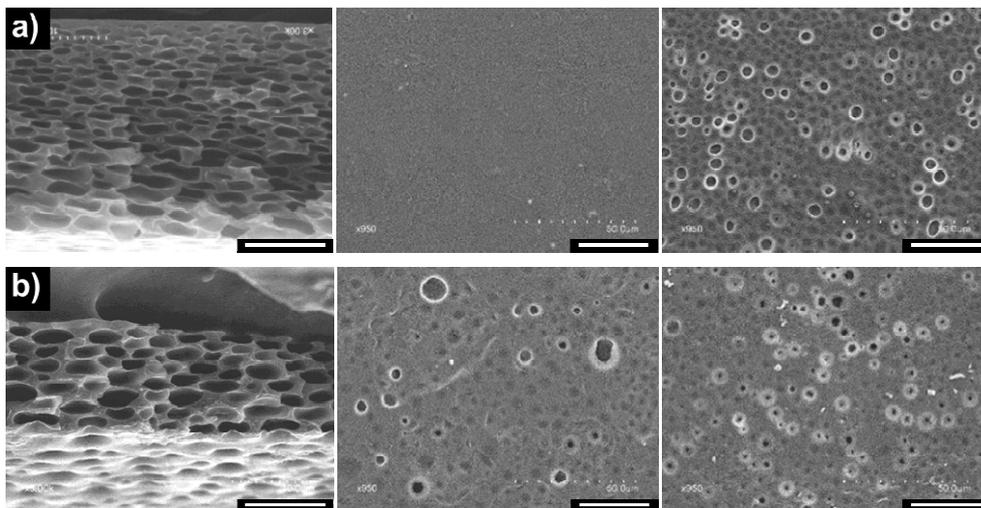


図3. SiP-42.3k 添加 PS/DEME-TFSI ブレンド膜の SEM 画像。a) THF を素早く蒸発させた場合、b) THF を徐々に蒸発させた場合。(左: 膜に垂直な面, 上が空気界面, 下がガラス界面, スケールバーは 10 μm 。中央: 空気界面, スケールバーは 30 μm 。右: ガラス界面, スケールバーは 30 μm)。

分離構造を形成しスキン層は存在しなかった(図3b)。

SiP-42.3k を添加した PS/DEME-TFSI 系において、25°C における電気伝導度を測定した結果、0.10 mS/cm であった。この値は、バルクの DEME-TFSI の電気伝導度 2.6 mS/cm より下回るが、擬似固体膜としては比較的高い電気伝導度である。また、その温度依存性を Vogel-Fulcher-Tamman 式により評価した結果、電導パスは純粋な DEME-TFSI からなり、イオンキャリアの拡散はバルクの DEME-TFSI と同等であるが、伝導パスの屈曲や遮断のため、キャリア数がバルクよりも少ないことが分かった。

研究テーマ C「各種ポリマーおよびイオン液体への応用」

LCST 型の熱誘起相分離を起こす poly(benzyl methacrylate) (PBnMA)/EMI-TFSI 系ブレンド膜は、PBnMA ($M_w = 1,150,000$)、EMI-TFSI、PBnMA ブラシ付与複合微粒子を 6:3:1 の重量比で THF に混合しガラス基板の上にキャストすることで作成した。これを 120°C に加熱し相分離させた。ここで、PBnMA および複合微粒子のコア SiP は蛍光標識した。

ブラシの M_n がそれぞれ 1,000、3,500、5,000、7,800、9,600 の複合微粒子を添加した膜の CLSM 像を図4に示す。上述した PS 系ブレンド膜と同様に、ポリマーブラシのサイズ排除効果と複合微粒子の柔軟性が、微粒子の界面吸着に大きく影響を及ぼし、ブラシ M_n に最適値が存在し、最適条件下では EMI-TFSI 相が連続した相分離構造を形成した。

加熱後(相分離後)の電気伝導度は 1.8 mS/cm であり、加熱前と比較して 2 倍程度向上した。この値は、バルクの EMI-TFSI の電気伝導度 8.8 mS/cm および膜中の EMI-TFSI 含量を考慮すると高い値である。イオンの拡散係数を NMR により測定したところ、加熱前のブレンド膜は、EMI⁺が $0.74 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 、TFSI⁻が $0.35 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ であったのに対し、加熱後はアニオンカチオン共に 3 から 4 倍程度増大した。以上の結果から、相分離により EMI-TFSI の伝導パスが形成し、その運動性(電気伝導度)が向上したことが示された。

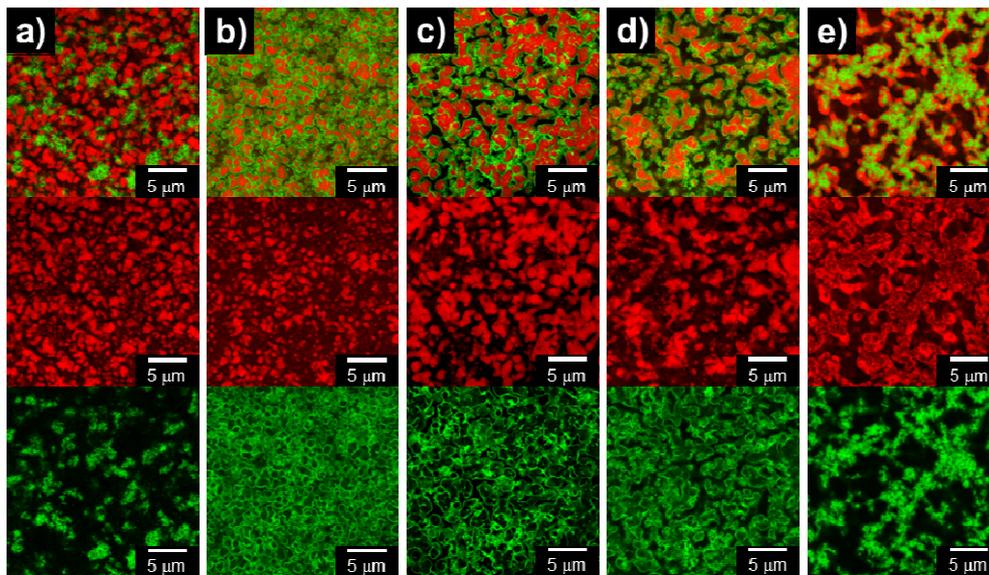


図4. PBnMA/EMI-TFSI ブレンド膜の共焦点レーザー顕微鏡写真。ポリマーブラシの M_n :(a) 1,000, (b) 3,500, (c) 5,000, (d) 7,800, (e) 9,600。中央列の図と下列の図は同じ領域の画像で、PBnMA 相を赤色、複合微粒子を緑色、EMI-TFSI 相を黒色で表す。

研究テーマD「電池デバイスの作成と性能評価」

以上のように、ポリマーブラシ付与微粒子を添加することで、各種相分離系においてポリマーとイオン液体の相分離構造を制御でき、高い電気伝導度を持つ疑似固体電解質の作成に成功した。そこで、得られたブレンド膜を電解質膜として用い、コインセル型の電気二重層キャパシタを作成した。評価用セルは、活性炭電極にブレンド膜を挟み込み、それをアルミでパックすることにより構築した。図5は充放電試験の結果であり、充放電プロットと各サイクルでの静電容量、充放電効率が示してある。10回のサイクル試験の結果、大きな劣化はみられず、市販のセルロース多孔膜をセパレータとして使った実験と比較しても、静電容量、充放電効率とも同等の結果が得られた。本ブレンド膜は、基本的にキャスト法という極めて簡便な方法で作成できるため、プロセッシングの面で大きなアドバンテージがある。

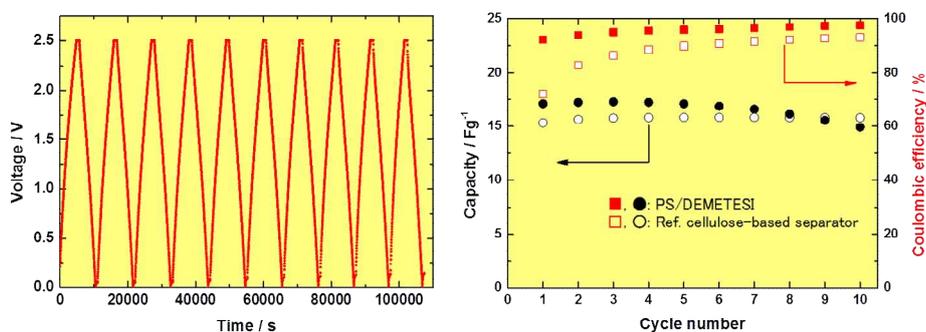


図5. PS/DEME-TFSI ブレンド膜を使用した電気二重層キャパシタの充放電試験結果。左図: 充放電サイクルプロット。右図: 各充放電サイクルにおける静電容量と充放電効率。

3. 今後の展開

本プロジェクトで取り組んだブレンド膜作成法は、高分子科学のみならず、コロイド科学および界面科学などの分野に基礎・応用の両面から重要な知見を与えたと信じている。今後さらに、微粒子、マトリックスポリマー、イオン液体の構造パラメータを体系的に評価することにより、イオン伝導パスの配向またはサイズを制御できる技術になると期待している。また、ポリマーブラシとマトリックスポリマー間の界面自由エネルギーを実測することは、基礎科学として重要な意義を持つ。応用面では、本手法を他のポリマー、液体に展開し、汎用性の高い技術にしていきたい。事実、既にオイル系液体に本法を応用している。また、本法の簡便性と得られるブレンド膜が疑似固体電解質である、という特徴を活かすことによりバイポーラ型の電気二重層キャパシタおよびリチウムイオン電池を作成し、セル辺りの駆動電圧を向上させることに取り組んでいきたい。さらに、適切なイオン液体を選択し、色素増感太陽電池および燃料電池への展開も興味深い。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本さがけ研究では、ポリマーとイオン液体の相分離構造を、ポリマーブラシ付与複合微粒子により制御するものである。独自に開発した微粒子設計法を駆使することにより、当初提案

したイオン液体含有ブレンド膜構築法を開発でき、その膜の構造および機能解析についても独自の工夫を加えることにより達成できたと考えている。また、ここで開発したブレンド膜を電池デバイスに組み込むことを提案し、専門家とともに鋭意検討した結果、コインセル型の電気二重層キャパシタを構築できたことは重要な成果である。しかし、デバイスを作り上げていくことは、当初考えていたよりはるかに難しく、他の電池デバイスを構築できなかったことが悔やまれるが、今後の課題としたい。ポリマーブラシ付与複合微粒子は多方面で活用できる物質であると自負している。事実、本さがけ領域内での共同研究を通じて、今後の発展が期待できる成果をいくつか収めることが出来たことは意義深く、新材料・新技術の創出に繋がると期待している。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

独自の技術により合成したポリマーブラシ付与複合微粒子を相溶化剤として用い、固体と液体を複合化することを目指している。特に、本研究期間内では、ポリマーとイオン液体の複合化により、イオン伝導パスを有する新規イオニクス材料の創成を企図した。複合(ブレンド)膜の創成法の確立、ブレンド膜の物性評価、ブレンド膜を用いたデバイス構築から成る研究計画は、概ね達成できたといえる。複合微粒子を精密に設計・合成できることが、複合化を成功させるに至った最大の理由であると考えられる。合成のみならず、研究者独自の工夫を凝らし、各種顕微鏡を用いた緻密な構造解析により複合材料の可視化に成功したことは重要な成果である。また、新規イオニクス材料の物性評価に加え、その特性を活かした、デバイス構築までを達成したことは特筆すべきである。高分子化学、界面化学、電気化学、そして、デバイス設計までを包括した本研究を、整然と論文として纏め上げることを期待する。また、領域内でポリマーブラシ付与複合微粒子に関連した共同研究を積極的に推進し、既に興味深い成果が得られていることは高く評価されるべきものである。各種微粒子の表面をポリマーブラシで高密度に修飾する技術の先駆者として、さらに、基礎・応用の両面から今後の飛躍的発展を期待する。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Y. Huang, T. Sasano, Y. Tsujii, K. Ohno,* “Well-Defined Polymer-Brush-Coated Rod-Shaped Particles: Synthesis and Formation of Liquid Crystals”, *Macromolecules* **2016**, *49*, 8430-8439.
2. Y. Kawata, T. Yamamoto,* H. Kihara, Y. Yamamura, K. Saito, K. Ohno,* “Three Gel States of Colloidal Composites Consisting of Polymer-Brush-Afforded Silica Particles and a Nematic Liquid Crystal with Distinct Viscoelastic and Optical Properties”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 29649-29657.
3. H. Sabouri, Y. Huang, K. Ohno,* S. Perrier,* “Silica core-polystyrene shell nanoparticle synthesis and assembly in three dimensions”, *Nanoscale* **2015**, *7*, 19036-19046.

4. Y. Huang, R. Ishige, Y. Tsujii, K. Ohno,* “Synthesis of Iron Oxide Rods Coated with Polymer Brushes and Control of Their Assembly in Thin Films”, *Langmuir* **2015**, *31*, 1172–1179.

5. Y. Huang, T. Morinaga, Y. Tsujii, K. Ohno,* “Immobilization of Semisoft Colloidal Crystals Formed by Polymer–Brush–Afforded Hybrid Particles”, *Langmuir* **2014**, *30*, 7304–7312.

(2)特許出願

研究期間累積件数: 1件

1.

発 明 者: 大野 工司・辻井 敬亘

発明の名称: 高分子膜

出 願 人: 国立大学法人 京都大学

出 願 日: 2014/2/7

出 願 番 号: 特願 2014-022199

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【招待講演】

1. Kohji Ohno, “Self-Assembly of Polymer-Brush-Decorated Particles Synthesized by Surface-Initiated Living Radical Polymerization”, International Workshop on The 2nd Japan-Tiwan Joint Workshop on Nanospace Materials (Tsukuba, Japan), 2016 年 12 月.
2. Kohji Ohno, “Polymer-Brush-Decorated Particles: Precision Synthesis and Applications”, CEMS Topical Meeting 2016 (Wako, Japan), 2016 年 9 月.
3. Kohji Ohno, “Well-Defined Hairy Particles: Precision Synthesis and Self-Assembly”, Warwick Polymer Conference 2016 (Coventry, UK), 2016 年 7 月.
4. Kohji Ohno, “Polymer-Brush-Decorated Fine Particles: Precision Synthesis and Applications”, The 3rd Global Conference on Polymer and Composite Materials (Hangzhou, China), 2016 年 5 月.
5. Kohji Ohno, “Self-Assembly of Polymer-Brush-Afforded Particles Synthesized by Surface-Initiated Living Radical Polymerization”, The Western Pacific Colloids 2015 (Siem Reap, Cambodia), 2015 年 11 月.