

イオン液体中でのゾル-ゲル反応を利用したコアシェル型有機/無機複合粒子の合成

(¹ 海洋研究開発機構, ² 神戸大院工, ³ トヨタ自動車)

○木下 圭剛^{1,2}, 辻 知希², 柳本 博³, 南 秀人²

【緒言】 近年, 常温においても溶解した塩であるイオン液体 (IL) が, 不揮発性や高耐熱性などの特徴を有することから, 大いに注目されている。当研究グループでは, これまで水媒体不均一系にて蓄積した高分子微粒子合成の知見を活かし, IL 媒体中でのポリスチレン (PS) 粒子合成をはじめ様々な高分子微粒子の作製に成功している¹⁾。

また, IL は有機化合物だけでなく無機化合物に対しても幅広い溶解性を示すため, IL 中での無機材料合成が盛んに研究されている。そのような中, 四塩化チタンのゾル-ゲル反応による二酸化チタン合成において, IL 媒体中では高温 (500°C~) で焼成することなく高結晶度の酸化チタン粒子が得られるという興味深い現象が報告されている²⁾。このことは, 高分子材料の熱分解温度以下の比較的低温で, 高結晶性の無機酸化物と高分子の複合材料が合成可能であることを示唆する結果である。当研究グループでは, IL 媒体中, PS 粒子存在下でのゾル-ゲル反応により, コアシェル型 PS/結晶性アルミナ複合粒子の合成に成功している³⁾。

本研究では複合化する無機物の適用範囲拡大及び IL が複合化に及ぼす影響について明らかにするため, IL [1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム クロリド ([Bmim]Cl)] 中における硝酸マグネシウムのゾル-ゲル反応による有機/無機複合粒子の合成を試み, 結晶性やモルフォロジーについて有機溶剤系との比較を行った。

【結果と考察】 まず, PS 粒子不在下, 比較の有機溶剤系として 2-プロパノール及び IL 中にてゾル-ゲル反応を行ったところ, いずれの系においても水酸化マグネシウム[Mg(OH)₂]の生成が確認された。しかしながら, X 線回折による分析の結果, 2-プロパノール系に比べ, IL 系で得られたもののほうが高結晶性であり, マグネシウム系においてもこれまでの知見と同様, IL 媒体中では高結晶性の生成物が得られることを明らかにした。

次に, 同条件下, PS 粒子存在下にてゾル-ゲル反応を行った。2-プロパノール系の生成物(Fig. 1a)は板状の Mg(OH)₂ 粒子が多数生成し, 複合粒子は得られなかった。一方, IL 系(Fig. 1b)では滑らかな表面を有し, 大きさの揃った真球状粒子が得られ, その内部構造は, 超薄切片の透過型電子顕微鏡写真(Fig. 1c)より, PS をコア, Mg(OH)₂ をシェルとするコアシェル構造であることを確認した。

IL 系のみコアシェル構造が形成された原因について, 熱力学的な観点から検討するため, 界面自由エネルギーを用いた拡張係数 (S) による解析を行った。接触角測定から算出した複合粒子各成分 (PS, Mg(OH)₂, 媒体) 間の界面張力値より求まる S 値より, IL 系ではコアシェル構造を形成する条件⁴⁾を満たしており, IL 系で形成されたコアシェル構造は熱力学的に安定な状態であることを明らかとした。

以上のように, IL を媒体とすることで従来の有機溶剤系では得ることのできなかつた, 高結晶性かつ均一な厚みの無機物からなるシェルを有する有機/無機複合粒子合成に成功した。

【参考文献】 1) 例えば, H. Minami, K. Yoshida, M. Okubo, *Macromol. Rapid Commun.*, **29**, 567 (2008) 2) 例えば, H. Kaper, F. Endres, I. Djerdj, M. Antonietti, B. M. Smarsly, J. Maier, Y. S. Hu, *Small*, **3**, 1753 (2007) 3) K. Kinoshita, H. Minami, Y. Tarutani, K. Tajima, M. Okubo, H. Yanagimoto, *Langmuir*, **27**, 4474 (2011) 4) S. Torza, S. G. Mason, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 67 (1970)

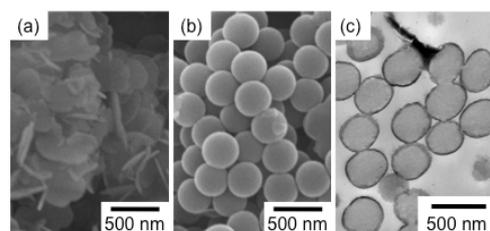


Fig. 1 SEM photographs of products prepared by seeded dispersion sol-gel processes in 2-propanol (a) and [Bmim]Cl (b) and TEM photograph of ultrathin cross sections of RuO₄-stained PS/Mg(OH)₂ composite particles prepared in [Bmim]Cl (c)

Preparation of Organic/Inorganic Composite Particles Having Core-Shell Morphology by Sol-Gel Process in an Ionic Liquid

K. KINOSHITA, T. TSUJI, H. YANAGIMOTO, H. MINAMI (Graduate School of Engineering, Kobe University, minamihi@kobe-u.ac.jp)

Polystyrene (PS)/highly crystalline magnesium hydroxide (Mg(OH)₂) composite particles were successfully prepared by sol-gel process in a hydrophilic ionic liquid, [Bmim]Cl in the presence of PS seed particles. The composite particles had smooth surfaces and core-shell morphology consisting of PS core and Mg(OH)₂ shell having high crystallinity. The Mg(OH)₂ content of the composite particles calculated from the weight loss measured by thermogravimetry (17 wt %) agreed well with the theoretical value (19 wt %). Using 2-propanol as a medium, secondary nucleation of Mg(OH)₂ was observed, and composite particles were not obtained. It was clarified that the core-shell structure was consistent with the predicted morphology from the viewpoint of the spreading coefficients calculated from the interfacial tensions.