

鳥取県環境学術研究等振興事業費補助金研究実績報告書（環境創造部門）

研究期間（ 3年目/ 3年間）

|                    |   |   |
|--------------------|---|---|
| 研究者<br>又は<br>研究代表者 | 氏名  | (ふりがな) たなか すすむ<br><b>田 中 晋</b>  |
|                    | 所属研究機関<br>部局・職  | 米子工業高等専門学校 物質工学科・教授<br>電話番号 0859-24-5159<br>電子メール s-tanaka@yonago-k.ac.jp |
| 研究課題名              | Rotator相化合物を用いた中低温域用固体電解質等の開発   |   |
| 研究結果               | <p>本研究では、固液中間相のひとつであるrotator相を用い、中低温域(100–150℃付近)の無加湿条件下で動作する新規固体電解質の開発を目的としている。Rotator相は柔粘性結晶の一種であり、イオン性化合物のrotator相では、ラメラ型層状構造が形成され、イオンは層の面に沿って二次元的にイオン伝導することから、異方性をもった固体電解質としての利用が期待される。</p> <p>しかし、rotator相を形成するイオン性化合物は、アルキルアンモニウム塩をはじめ吸湿性の高いものが多く、水分を含まない状態でイオン伝導率などの測定を正確に行うことが難しい。本研究では、煩雑な取り扱いが不要となるよう、吸湿性の低いパーフルオロボレートを用いたアルキルアンモニウム塩 <math>n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3[\text{CF}_3\text{BF}_3]</math> (C12NMe3CBと略記)とその類塩を研究対象とし、水分子による影響のないイオン電導などの観測を行った。前年度までに、やや短い炭素数10のアルキル鎖をもつ類塩 (C10NMe3CB)、陽イオンの親水基末端にある3つのトリメチル基をプロトンに置き換えて小さくした類塩 (C12NH3CB)、陰イオンがより大きい類塩、もしくは小さい類塩について、それぞれ分子構造やイオン伝導を明らかにした。</p> <p>また、これまでに、C12NMe3CBが65℃以上の熱水上で半透明な自立薄膜を形成するという特異な特徴を見出している。熱水上での薄膜形成は、ホットミルク上に薄膜が形成されるラムスデン現象に似ているが、さらに高温にすると薄膜は溶け、放冷すると再形成されること、熱水上から薄膜を取り除くと新たな薄膜が形成されるといった点において大きく異なり、特徴的である。この薄膜形成は新たな有機薄膜作製法などへの利用が期待できることから、上記の類塩について系統的に薄膜形成の可否を調べ、形成メカニズムをあきらかにすることも本研究の目的のひとつである。</p> <p>平成28年度の取り組みでは、炭素数8とよりアルキル鎖の短い類塩、陽イオンの親水基の大きさが異なる類塩、陽イオンの親水基の中心原子を窒素からリンに置き換えたホスホニウム塩について合成し、分子構造や運動、さらには薄膜形成の可否について系統的に調べた。また、固体電解質として利用可能であるか、リチウムイオンの添加による伝導の変化を調べたり、電池の試作を行った。さらに、薄膜について光化学反応場としての利用を指向した蛍光物質との複合化を試みた。</p> <p><b>1. C12N3CB 類塩を用いた固体電解質の開発</b><br/> <b>1. 1. より短いアルキル鎖をもつ類塩</b></p> <p>炭素数8の <math>n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3[\text{CF}_3\text{BF}_3]</math> (以下C8NMe3CBと記す)において、DSC測定および肉眼観察から27.8–98.1℃で最高温固相を形成することが分かった。この固相について、XRD測定からはイオンの重心位置が秩序を保って格子点上にあることが、<sup>1</sup>H NMR スペクトルおよびその線幅の二次モーメント測定からは棒状の陽イオンがその長軸周りの一軸回転以上の乱れた運動をしていることが、交流インピーダンス測定による電気伝導度測定からはイオンが自己拡散していることが分かり、この固相がrotator相であることが明らかとなった。電気伝導度は80℃付近で <math>6.6 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}</math> となり、アルキル鎖が長いC10NMe3CB、C12NMe3CBよりも100–150倍ほど高い値を示した。</p> <p>また、C8N3CBの水溶液を約60℃まで加熱し、放冷したが、薄膜の形成は見られなかった。</p> |   |

## 研究結果

### 1. 2. 親水基のより小さな類塩

炭素数10のC10NMe3CBにおける陽イオンの親水基(トリメチル基)をより小さなアンモニウム基にしたC<sub>10</sub>N<sub>21</sub>NH<sub>3</sub>[CF<sub>3</sub>BF<sub>3</sub>] (以下C10NH3CB)を合成し、上記のC8NMe3CBと同様の測定を行った結果、室温から60℃の温度域でrotator相となることが分かった<sup>2)</sup>。室温付近での伝導度は、10<sup>-5</sup> S cm<sup>-1</sup>程度の値となり、トリメチル基をもつC10NMe3CBと比べて約1000倍も増加した。また、前年度に調査したC<sub>12</sub>N<sub>25</sub>NH<sub>3</sub>[CF<sub>3</sub>BF<sub>3</sub>] (以下C12NH3CB)よりアルキル鎖の炭素数が2個少ないだけで約100倍の高い伝導度を示すことが分かった。

薄膜形成については、水に加えて加熱、放冷を繰り返したが観測されなかった。また、本試料は、70℃付近で昇華するといった他の類塩と異なる傾向を示すことが分かった。

### 1. 3. 親水基のより大きな類塩

C10NMe3CBの陽イオンの親水基をより大きなトリエチル基にしたC<sub>10</sub>N<sub>21</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>[CF<sub>3</sub>BF<sub>3</sub>] (以下C10NEt3CB)を合成し、DSC、粉末XRDの観察から、37.3–41.9℃の温度範囲で構成イオンの重心位置の秩序が保たれていることが、<sup>1</sup>H NMR スペクトルおよびその線幅の二次モーメント測定から棒状の陽イオンはその長軸回りの一軸回転運動以上の乱れた運動状態にあることがわかった<sup>3)</sup>。交流インピーダンスから求めた40℃前後での電気伝導度は8×10<sup>-5</sup> S cm<sup>-1</sup>程度の値を示したことからイオンは自己拡散していると考えられる。以上のことからこの温度域においてrotator相が形成されていることが明らかとなった。観測された電気伝導度は、同じ温度域のC10NMe3CBと比べると約8,000倍の値であった。

なお、C10NEt3CBは室温で水に難溶であり、30℃で溶解するが、放冷しても薄膜は形成されなかった。

### 1. 4. ホスホニウム塩

アンモニウム塩による柔粘性結晶やイオン液体では、親水基の中心原子を窒素からリンに置き換えたホスホニウム塩とすることでイオン伝導度の向上が報告されていることから、アンモニウム塩よりもイオン伝導度の高いrotator相の形成を期待してホスホニウム塩C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>P(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>Br (以下C12PBu3Br)について、分子構造と運動を調べた<sup>4)</sup>。測定には、上記試料と同様の手法を用い、融点直下の3.5–39.4℃の温度範囲でrotator相が形成されていることを明らかにした。特に、電気伝導度は23–37℃の温度範囲で10<sup>-7</sup>–10<sup>-5</sup> S cm<sup>-1</sup>程度の値を示した。この値は、親水基末端がトリメチル基でC12PBu3Brよりもイオンが小さく、運動しやすいと考えられるC12NMe3CBやC10NMe3CBよりも2から3桁高い値であった。また、融解エントロピー変化 $\Delta S_{mp}$ も1.72J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>と非常に小さな値であり、rotator相に到達するまでに部分融解が進んでいると言える。

### 1. 5. リチウムイオンの添加と電池の試作

C10NMe3CBとC12NMe3CBについて、塩化リチウムを少量添加し、交流インピーダンススペクトルの測定結果から電気伝導度を求めた。塩化リチウムは高い吸湿性をもつため、空気中の水分の影響を避けて測定できるよう、新たにインピーダンス測定用の密閉型セルを導入した。C10NMe3CBにおける電気伝導度は、20 mol%のLiCl添加により、約120から10,000倍増加し、室温付近でも3×10<sup>-4</sup> S cm<sup>-1</sup>程度の比較的高い値となることが確認できた。

さらに、このC10NMe3CBを固体電解質としたリチウムイオン電池の作製と充放電特性の測定を試みた。正極には主にコバルト酸リチウム、負極にはカーボンシートを用いた。しかし、電池組み立てに必要な低湿度環境の確保や導入した充放電装置の調整に時間を要し、年度内に十分な測定を行うには至らなかった。

### 2. 光化学反応場としての利用

薄膜における光化学反応を簡易的に観察するため、C10NMe3CBと1,1,2,3,4,5-ヘキサフェニルシロールを蒸留水に加え、加熱放冷することで、熱水上に形成された薄膜を取り出し、紫外線ライトで紫外線照射することで蛍光発光を肉眼で確認できた。1,1,2,3,4,5-ヘキサフェニルシロールは凝集時に蛍光を示す化合物であるため、薄膜において凝集することで蛍光を発することができていると言える。

#### <添付資料>

- 1) 市本博子, 平成28年度米子高専 物質工学科卒業論文(2017).
- 2) 田口淳敏, 平成28年度米子高専 専攻科物質工学専攻中間報告書(2017).
- 2) 竹田沙希, 平成28年度米子高専 物質工学科卒業論文(2017).
- 3) 谷口菜々子, 平成28年度米子高専 物質工学科卒業論文(2017).

研究成果

100°C付近の中低温域において、C12N3CBの類塩のrotator相を固体電解質として利用するための基礎的な知見として、アルキル鎖の長さ、陽イオンの親水基末端の種類・大きさ、中心原子が電気伝導度などへ及ぼす影響を確認し、以下の事柄を明らかにすることができた。中でも親水基の大きな類塩やホスホニウム塩における知見は、前年度までの研究にはない、今年度新たに得られたものである。

- アルキル鎖が短いほど、高い電気伝導度を示した。  
特に今年度研究対象としたC8NMe3CBは、C10NMe3CBから炭素数が2つ減ただけで伝導度は100倍以上向上した。Rotator相において格子欠陥を伝うイオンの拡散は、陰イオンだけが独立して拡散するのではなく、陽イオンの拡散も協働的に生じていることを示すものである。
- 陽イオンの親水基を変化させたとき、伝導度は、トリメチル基のとき極小となった。  
親水基を変更したときの伝導度は、親水基の大きさとともに単純に減少せず、親水基がより小さなアンモニウム基のときも、大きなトリエチルアンモニウム基のときも、トリメチルアンモニウム基より高い値を示した。前者については陽イオンが軽くなり拡散しやすくなったため、後者については親水基の電荷密度が下がることによって束縛が弱まった陰イオンが拡散しやすくなったためと類推される。
- アンモニウム塩より、ホスホニウム塩のrotator相における伝導度の方が高かった。  
親水基の中心原子がより大きなリンにすることで、電荷密度が下がり、陰イオンが拡散しやすくなったと考えられる。より高い伝導度を得るために、ホスホニウム塩を用いることが有意であることが明らかとなったが、C12PBu3Brでは融点も39°Cと低くなるため、中低温域で固体電解質とすることができないことが分かった(高い伝導度と高い融点はトレードオフの関係になっている)。
- リチウム塩の添加が、rotator相における伝導度向上に有効。  
伝導度の低いrotator相を固体電解質として実用するための方策となることが分かった。

また、パーフルオロボレートを用いた自立薄膜の形成に必要な条件については、前年度までの結果も含めて下記のような点が明らかとなった(図1)。

- 陰イオンにはパーフルオロアルキルパーフルオロボレート( $[\text{CF}_3\text{BF}_3]^-$ ,  $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ )が必須である。
  - 陽イオンの親水基末端は、トリメチルアンモニウム基が適当である。
  - アルキル基の長さもC10, C12ならば形成可能。短くなると、熱水上での形成は見られない。
- これらの条件は、自己組織化する際の空間的障害や親水基における電荷密度などによって生じていると考えられる。水に混合し、加熱、放冷するだけで達成できるこの自立薄膜形成方法は、一度形成した薄膜を加熱して溶液に戻してから再形成させるといった可逆的の形成や水面上の薄膜を取り除くことで新しい薄膜を繰り返し形成可能であり、ラングミュア法よりも簡便で高効率な有機薄膜作製法と言える。また、蛍光材料などをゲスト分子として取り込み、光化学反応場としての利用も可能と考えられる。

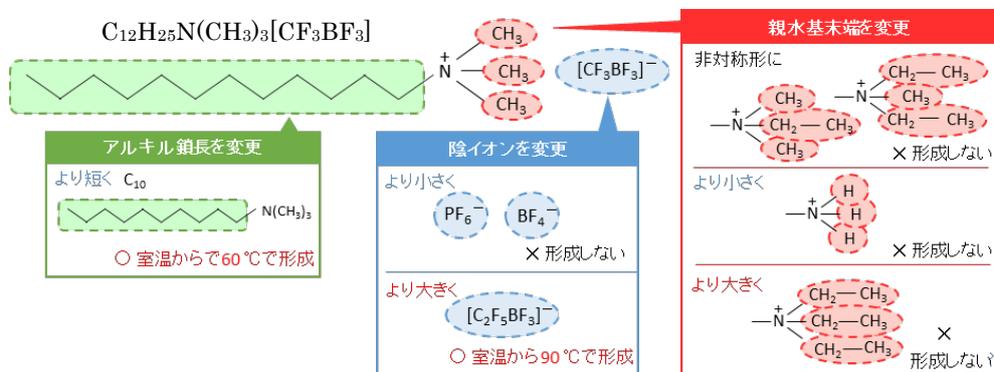


図1. パーフルオロボレートを用いた自立有機薄膜形成の条件

<学会発表>

- 田口淳敏 他, 第22回高専シンポジウムin三重 (鳥羽・口頭) .
- 竹田沙希 他, 第22回高専シンポジウムin三重 (鳥羽・ポスター) .
- 市本博子 他, 第22回高専シンポジウムin三重 (鳥羽・ポスター) .
- 谷口菜々子 他, 第22回高専シンポジウムin三重 (鳥羽・ポスター) .

|             |            |   |
|-------------|------------|---|
| 次年度研究<br>計画 |            |   |
| 報告責任者       | 所属・職<br>氏名 | 総務課企画・社会連携係<br>福留 のぞみ<br>電話番号 0859-24-5007<br>電子メール kikaku@yonago-k.ac.jp |

- 注1) 表題には、環境創造部門、地域振興部門、北東アジア学術交流部門のいずれかを記載すること。
- 2) 「研究期間（ 年目/ 年間）」及び「次年度研究計画」は、環境創造部門及び地域振興部門において記載すること。
- 3) 研究者の知的財産権などに関する内容等で、非公開としたい部分は、罫線で囲うなど明確にし、その理由を記すこと。
- 4) 研究実績のサマリーを併せて提出すること。