

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（環境部門）

研究期間（ 2年目/ 3年間）

研究者 又は 研究代表者	氏名	(ふりがな) たなか すすむ 田中 晋
	所属研究機関 部局・職	米子工業高等専門学校 物質工学科・教授 電話番号 0859-24-5159 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°C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相は柔軟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>前年度(H26年度)までは、低吸湿性のパーフルオロボレート$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3[\text{CF}_3\text{BF}_3]$(C12N3CBと略記)とこれよりも陰イオンが小さな$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{BF}_4$, $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{PF}_6$(それぞれC12N3BF, C12N3PFと略記)について分子構造やイオン伝導を調査した。また、C12N3CBについては、65°C以上の熱水上で半透明な自立薄膜を可逆的に形成できるという特徴を見出した。この薄膜形成は、新たな有機薄膜作製の方法として期待できる。</p> <p>平成27年度の取り組みでは、イオンの形状とイオン伝導の相関をより系統的に調べるため、C12N3CBよりもアルキル鎖の長さの短いもの、陰イオンのより大きなもの、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ものについて、分子構造やイオン伝導を明らかにした。また、これらの試料についても、自立薄膜形成の可否を調査した。</p> <p>・より短いアルキル鎖をもつ類塩の分子構造とイオン伝導¹⁾</p> <p>C12N3CBよりもアルキル鎖の炭素数が2つ少ない$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{CH}_3)_3[\text{CF}_3\text{BF}_3]$(以下、C10N3CBと記す)について熱測定、粉末XRD、¹H NMRスペクトル線幅の二次モーメントM_2などを測定し、27–132.5 °Cの温度域においてrotator相が形成されていることを明らかにした。この温度域は、アルキル鎖の長いC12N3CBの63.3–152.8°Cよりも低温側に移動しており、室温付近でもrotator相の形成が見られる点の特徴である。交流インピーダンス測定から求めた電気伝導度は100°C付近で$8.0 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$となった。この値は、固体電解質としては低い値であるが、同じC12N3CBに比べると一桁程度高いことから、アルキル鎖の長さが、イオンの拡散に影響することが確認できた。</p> <p>また、水との二成分系試料の熱測定や肉眼観察等から、C10N3CBは、約76°C以上すると水に溶解、約76°C以下では、C12N3CBと同様、水面上に自立薄膜が形成された。特筆すべきは、この薄膜が室温においても形成される点である。C12N3CBでは、65°C以上でないとは形成されなかったため、これにより、薄膜のXRD、IR測定やSEM観察などを容易に行うことができ、薄膜はラメラ型の層状構造をもち、膜面に垂直にイオンが配向したホメオトロピックな構造をもつことが明らかとなった。</p> <p>水とC10N3CB二成分系において、水面上の薄膜は、76°C以上で再び、水に溶解、温度を下げると再形成される可逆性をもち、さらに、ホットミルク上に薄膜が形成されるラムスデン現象と同様、水面上の薄膜を取り除くと、新たな薄膜が形成されることも確認できた。室温においてC10N3CBのTHF溶液を用い、スピコート法で薄膜形成可能なことも見出した。</p>	

<p>研究結果</p>	<p>・大きい陰イオンをもつ類塩の分子構造とイオン伝導²⁾ C12N3CBの陰イオン[CF₃BF₃]をより大きな [C₂F₅BF₃], [CF₃SO₃]に置き換えた試料 (以下、C12N3C2B, C12N3CSと記す) について、上記のC10N3CBと同様の測定を行い、それぞれ、13.6–138.9, 58.5–168.2℃の広い温度範囲でrotator相となることを明かにした。100℃付近における電気伝導度は、何れもC12N3CBと同程度で、$2 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ 前後の低い値であったが、12N3C2Bは100℃以上で伝導度が急上昇し、120℃で$1.9 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ の比較的高い値を示した。以前の成果では、陰イオンの大きさが、CF₃BF₃から PF₆⁻, BF₄⁻ と小さくなるとともに、伝導度が低くなる傾向にあったため、本研究においては、陰イオンを大きくすることで伝導度の向上を期待したが、顕著な向上は観られず、固体電解質として利用するには、伝導度は低いものであった。 水面上における薄膜形成については、C12N3C2Bにおいてのみ確認出来た。C12N3C2Bの薄膜は、C10N3CBと同様、室温でもその薄膜状態を維持することができた。</p> <p>・小さな親水基をもつ陽イオンによる類塩の分子構造とイオン伝導³⁾ C12N3CBの陽イオンの親水基をトリメチルアンモニウム基からより小さなアンモニウム基に換えた <i>n</i>-C₁₂H₂₅NH₃[CF₃BF₃] (以下、C12NCBと記す) について、上記のC10N3CBと同様の測定を行い、融点直下の30.3–48.5℃でrotator相となることを明らかにした。電気伝導度も40℃で$1.3 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$と比較的高く、同温では、トリメチルアンモニウム基を有する類塩よりも3桁程度高いことが分かった。融点が著しく低いため、100℃前後の中低温域で固体電解質として利用することは不可能であるが、親水基末端の変化が融点に著しい影響を及ぼすことが分かった。 薄膜形成については、水にC12NCBを加えた二成分系を作成し、加熱、冷却を繰り返して観察したが、水面上での薄膜形成は確認できず、40℃以上では白濁したコロイド溶液となることが分かった。</p> <p>・LiClの添加による効果 C12N3CBとC12N3BF₃へそれぞれLiClを添加した試料を作製し、インピーダンススペクトル測定により、電気伝導度を求めたところ、10 wt% 添加、100℃付近でそれぞれ5×10^{-5}, $2.4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$の比較的高い値となった。この値は、LiClを添加していない試料と比べると約3桁大きな値であることから、LiClの添加が、rotator相におけるイオン伝導度向上に有効であることが分かった。</p> <p><添付資料> 1) 綿谷日菜子, 平成27年度米子高専物質工学科卒業論文(2016). 2) 若槻千晶, 平成27年度米子高専物質工学科卒業論文(2016). 3) 田口淳敏, 平成27年度米子高専物質工学科卒業論文(2016).</p>
<p>研究結果</p>	<p>100℃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、下記のような陰イオンの種類・大きさ、アルキル鎖の長さ、陽イオンの親水基末端の種類・大きさが電気伝導度へ及ぼす影響を確認し、明らかにすることができた。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・陽イオンの親水基を小さくすることで、伝導度は急激に増加する。 Rotator相において、もっとも伝導度を左右するポイントのひとつであることが分かった。ただし、この変化によって、同時に融点も大幅に下がるため、中温域において固体電解質として利用することが難しくなる。 ・アルキル鎖が短いほど、高い伝導度を示す。 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、陽イオンも協働的に生じていることを示すものである。 ・トリメチルアンモニウム基が存在するときは、陰イオンの比較的小さいものほど高い伝導度を示す傾向が見られた。 陰イオンの小さいC12N3PFでは、C12N3CBよりも2桁程度高く、陰イオンが大きいC12N3C2B、C12N3CSでは、C12N3CBと同程度の値であったことに基づくものであるが、さらなる調査が必要と考える。

<p>研究成果</p>	<p>また、LiClの添加が、rotator相における伝導度を向上させるために有効であることから、伝導度の低いrotator相を固体電解質に利用するための方策となることが分かった。</p> <p>パーフルオロボレートを用いた自立薄膜形成は、水に混合し、加熱、放冷するだけで達成できるため、ラングミュア法よりも簡便な有機薄膜作製法と言える。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な点が大きな特徴である。今回、C12N3CBの類塩の中でも、C10N3CB、C12NC2Bでしか薄膜を形成しなかったことから、パーフルオロアルキルボレートの存在が、薄膜形成に欠かせないといったことが確認出来た。</p> <p>さらに、これまで、高温でしか形成できなかった薄膜を、C10N3CB、C12NC2Bでは室温で形成できた。これにより各種測定が可能となったのは、大きな成果であった。これらの試料は、室温でもrotator相を形成できる点が、これまでのC12N3CBと異なる点である。C12N3CBはrotator相を形成できない温度域まで放冷すると薄膜も崩壊して微結晶となっていた。よって、薄膜状態を維持するには、柔らかなrotator相の動的構造が必要であると考えられる。</p> <p><学会発表></p> <p>田口淳敏 他, 2015年度 日本化学会中四国支部大会 (岡山・ポスター) . 田中晋 他, 2015年度 日本化学会中四国支部大会 (岡山・口頭) . Susumu Tanaka <i>et al.</i>, 2015 環太平洋国際化学会議 (ホノルル・ポスター) . 綿谷日菜子 他, 第21回高専シンポジウムin香川 (丸亀・口頭) . 田口淳敏 他, 第21回高専シンポジウムin香川 (丸亀・口頭) . 若槻千晶 他, 第21回高専シンポジウムin香川 (丸亀・口頭) . 田中晋 他, 日本化学会 第96春季年会(2016) (京都・口頭) .</p>	
<p>次年度研究計画</p>	<p>パーフルオロボレート系rotator相において、より高いイオン伝導を実現するための条件をより系統的に整理するために、アルキル鎖長、陽イオンの親水基末端の種類・大きさについて、さらに多様な試料を作製し分子構造とイオン伝導を調査する。特に、親水基末端の変化が伝導に大きく寄与することから、ここに注力する。ジメチルアンモニウム基やメチルアンモニウム基といった非対称形のイオンについても実験を行う。rotator相における分子運動については、固体NMRによるスピナー格子緩和時間測定を中心に詳細な解析を予定している。また、rotator相へLi⁺イオンなどの添加を行って伝導度の向上を模索した上で、電池の試作と放電特性の調査を行う。</p> <p>薄膜については、室温での測定が可能になった利点を活かして分子構造解析を進める。また、この薄膜の実用性を証明する目的で、光化学反応場として利用を試行する。光化学反応において電子のドナー、アクセプターとしてはたらく色素分子を薄膜内で配向させて固体化することで、光化学反応を促す計画である。</p>	
<p>報告責任者</p>	<p>所属・職氏名</p>	<p>総務課企画・社会連携係 木下 裕子 電話番号 0859-24-5007 電子メール kikaku@yonago-k.ac.jp</p>

- 注1) 表題には、環境部門、地域部門、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、環境部門のみ記載すること。
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。

パーフルオロボレート系 Rotator 相における アルキル鎖長とイオン伝導の相関

物質工学科 綿谷 日菜子
(指導教員：田中 晋)

電気伝導度 σ の高い新規 rotator 相化合物の開発を目的として、 $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{CH}_3)_3[\text{CF}_3\text{BF}_3]$ (以下 C10N3CB と表す) を合成し、rotator 相形成の有無を調べた。XRD、DSC、 $^1\text{H NMR}$ スペクトル線幅の二次モーメント測定などから、重心位置が格子点状にあるにもかかわらず、棒状のイオンがその長軸回りの一軸回転以上の乱れた運動状態にあることが分かった。さらに、交流インピーダンス測定による電気伝導度 σ でイオンの自己拡散の存在が示唆され、この固相が rotator 相であるといえる。また、電気伝導度は 100°C 付近で $1.0 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ と比較的高い値であることが分かった。そして、C10N3CB の水溶液を約 80°C まで加熱し、放冷すると水面に半透明な薄膜が形成された。この薄膜は、室温で放置していても安定に存在することができ、XRD 測定により、配向したイオンが、層状構造を形成していることが分かった。

1. 緒言

近年、高分子電解質や酸化物系固体電解質に次ぐ新しい固体電解質として、柔軟性結晶などの固液中間相が、柔らかく、かつ高いイオン伝導を持つことから注目されている。これは、一見すると固体状態にあるが、長時間外形を保つことができない。柔軟性結晶の一種である rotator 相は、構成する棒状の分子やイオンの重心位置が格子点上にありながらも、同時にその長軸回りに一軸回転運動をしたり、格子欠陥を伝って自己拡散したりといった性質をもつ¹⁾。

小田原らは、パーフルオロボレートを用いて $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3[\text{CF}_3\text{BF}_3]$ (以下 C12N3CB と記す) が、吸湿性が低く、 152°C の融点直下の幅広い温度域で rotator 相となることを明らかにした²⁾。C12N3CB の電気伝導度は 100°C 付近で $1.0 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ と高い値ではない。しかし、C12N3CB 水溶液を 90°C まで加熱し、放冷すると半透明の自立薄膜を形成することを見出した⁴⁾。薄膜は再び加熱すると溶解し、放冷すると薄膜を形成する可逆性をもっている。また、水面から薄膜を取り除いても、繰り返して薄膜を形成する。この薄膜は自己組織化によりイオンの配向が揃った層状構造を形成している。この構造を活かして光化学反応場や光増感太陽電池、人工光合成などへの応用が期待できる。一方で、この薄膜は温度が下がると崩壊して微粉末状となり、薄膜状態を保つことができないため、薄膜形成、崩壊のメカニズムの探索を目的とした測定を行うことができない。本研究ではより高いイオン伝導度をもち、かつ、より低温で薄膜を形成できる化合物の探索を目的とし、C12N3CB のアルキル鎖長を 12 から 10 へ短くした $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{CH}_3)_3[\text{CF}_3\text{BF}_3]$ (以下 C10N3CB と記す) について、分子構造と運動を明らかにして、薄膜形成の可否を調べた。

2. 実験

2. 1 $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{CH}_3)_3[\text{CF}_3\text{BF}_3]$ の合成

$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{CH}_3)_3[\text{CF}_3\text{BF}_3]$ の合成は、 n -臭化デシルトリメチルアンモニウム (東京化成社製、99%) 0.07 mol/L 水溶液 100 mL を塩塩基性イオン交換樹脂 (オルガノ社製、IRA402BL CL) に通した後、トリフルオロメチルトリフルオロホウ酸 0.07 mol/L を 100 mL

L 加えて中和して行った。なお、強塩基性イオン交換樹脂はカラムに詰め、1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液、純水を順に通して調整したものを用いた。トリフルオロメチルトリフルオロホウ酸はトリフルオロメチルトリフルオロホウ酸カリウム (東京化成社製、98.0%) を強酸性イオン交換樹脂 (オルガノ社製、IR120B NA) に通したものを用いた。強酸性イオン交換樹脂は、カラムに詰め、1 mol/L 塩酸、純水を順に通して調整した。そして、減圧留去によって溶媒を除去して得た白色微粉末試料を $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{CH}_3)_3[\text{CF}_3\text{BF}_3]$ (C10N3CB) とした。この C10N3CB 試料はベンゼン:THF (2:5) 混合溶液を用いて 1 回再結晶を行った。

C10N3CB/ H_2O 二成分系試料は水の濃度が変わるようそれぞれ C10N3CB に蒸留水を加え、10 wt% から 90 wt% までの間で 10 wt% ずつ調整した。

2. 2 測定

熱重量—示差熱分析 (TG-DTA) は、日立ハイテクサイエンス社製示差熱・熱重量同時測定装置 TG/DTA7300 を、示差走査熱量 (DSC) 測定は、日立ハイテクサイエンス社製熱分析装置 DSC7300 を用いて行った。いずれの熱測定も昇温速度は 5 K min^{-1} とし、試料は開放型アルミニウムパンに入れ、 α -アルミナを標準試料とした。TG/DTA の測定温度は室温から 350°C 、DSC の測定温度は -40°C から 150°C とした。ただし、C10N3CB と水の二成分系試料の DSC については、密閉型のアルミニウムについてはパンを用い、室温から 80°C 付近まで 5 K min^{-1} で昇温してから、 25°C 付近まで放冷し、その後 160°C まで昇温して行った。密閉容器試料 C10N3CB が水に難溶であるため、一旦高温状態にして均一にする目的で 80°C まで加熱したのち、30 分放置させて室温にした。

粉末 X 線回折 (XRD) は、リガク社製 X 線回折装置 MiniFlex において $\text{CuK}\alpha$ 線を線源として用いて測定した。試料の温度はペルチェ素子によって加熱、冷却できる自家製温度コントローラを用いて制御した。回折角度 2θ は $2\text{--}50^\circ$ 、走査速度は 1° min^{-1} とした。約 40° 、 60° での温度可変測定には、リガク社製 MiniFlex600 を用い、回折角度 2θ は $3\text{--}50^\circ$ 、走査速度は $20^\circ \text{ min}^{-1}$ とした。

赤外分光スペクトルは、日本分光会社製フーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR-4100 を用い、KBr 法にて測定した。積算は 10 回とし、測定したスペクトルからは KBr のバックグラウンドを差し引いてスペクトルを得た。

薄膜の表面観察は、日本電子分光社製走査型電子顕微鏡 JSM-6610 を用いて行った。試料は非蒸着のまま使用し、観測に用いた加速電圧は 10 kV、スポットサイズは 30、焦点距離は 11 mm とし、倍率を 750 倍で観察した。

交流インピーダンスは日置社製ケミカルインピーダンスメータ 3532-80 を用い、二端子法で電圧 0.1 V、周波数 1 kHz の交流を印加して測定した。試料は、粉末状のものに約 15 MPa の圧力を 3 分間加え、直径 10 mm、厚さ約 0.5 mm の円盤状ペレットに成型して用いた。測定は、室温から 120 °C の温度範囲で行った。

^1H 、 ^{13}C MAS NMR スペクトルは、Bruker 社製高分解能 NMR 装置 AVANCE III HD400 を用いて測定した。 ^{13}C 核の測定では、 ^1H 核との交差分極(CP)法を用いた。 ^1H 、 ^{13}C 核のラーモア周波数はそれぞれ 400、100.6 MHz、MAS 速度は 12 kHz、積算回数は ^1H で 32 回、 ^{13}C では 256 回とした。繰り返し時間は 4 秒、測定温度範囲は 25 °C から 65 °C とした。ケミカルシフトの二次標準試料では ^1H でシリコンゴムを、 ^{13}C ではアダマンタンを用いた。

NMR スペクトル線幅の二次モーメント M_2 は、Bruker 社製固体 NMR 装置 SXP-100 を用い、 $90^\circ_x - \tau - 90^\circ_y$ パルスシーケンスによるソリッドエコー法で測定した。 ^1H 核のラーモア周波数は 59.4 MHz、繰り返し時間は 3 秒、測定温度範囲は -170 °C から 120 °C とし、温度測定にはクロメル-コンスタンタン熱電対を用いた。

2. 3 薄膜の形成の調査

合成した C10N3CB 約 0.1 g に約 50 mL の蒸留水を加え、約 80 °C まで加熱した後、放冷し、水面上に薄膜が形成されるか否かを肉眼で観察した。水面上に形成された薄膜は木製の爪楊枝ですくい取り、薄膜が自立できるか否かを調べた。

3. 結果および考察

3. 1 DSC 測定

C10N3CB における DSC 測定では、昇温過程において 27.0、49.6、132.5 °C にそれぞれ熱吸収が見られた (図 1) これらの熱吸収のうちガラス製の毛細管に C10N3CB 粉末試料を僅かに加え、油浴を用いて加熱しながら肉眼観察した。結果、132.5 °C が融点であることを確認した。以降、高温側の固相から固相 I、固相 II、固相 III と記す。

融解エントロピー変化 ΔS_{mp} は 20.86 J mol^{-1} の小さな値であった。融点直下で固液中間相が形成されているとき ΔS_{mp} は約 20 J mol^{-1} 以下の小さな値となることから、この固相 I において固液中間相が形成されていると考えられる。

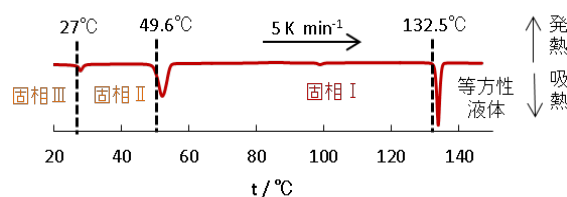


図 1 C10N3CB の DSC 曲線

3. 2 粉末 XRD 測定

C10N3CB における粉末 XRD パターンを図 2 に示す。

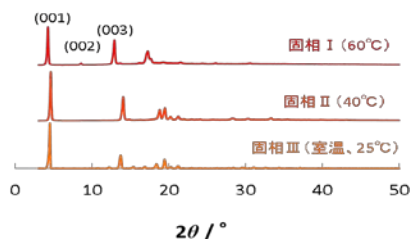


図 2 C10N3CB 微粉末試料の XRD パターン

いずれの固相でもラメラ型層状構造に由来する $2\theta=4^\circ$ 付近のピークと、層面で隣接するイオンとの規則的構造間隔に由来する鋭いピークが $2\theta=20^\circ$ 付近に観測されたことから、イオンの重心位置の秩序は保たれていることが分かった。また、 $2\theta=4^\circ$ 付近のピークは固相 I で低角度側へ移動したことから、面間隔が広がったと考えられる。

3. 3 ^1H NMR スペクトル線幅の二次モーメント M_2

C10N3CB における ^1H NMR スペクトル線幅の二次モーメント M_2 は、NMR において観測された自由誘導減衰(FID)信号の強度 $F(t)$ に式(1)⁵⁾を最適化して求めた。

$$F(t) = 1 - \frac{M_2}{2!}t^2 + \frac{M_4}{4!} \quad (1)$$

ここで、 $F(t)$ の極大値は 1 となるよう規格化し、極大となるときの時間 t を θ とした。また、 M_4 は四次モーメントである。

C10N3CB 微粉末試料について求めた M_2 の温度変化を図 3 に示す。 M_2 は -170 °C 付近では 0.01 mT^2 程度の値であったが、温度上昇とともに減少し、固相 II の低温部である 30 °C 付近では 0.025 mT^2 程度、固相 I の低温部である 60 °C 付近では 0.01 mT^2 程度になった。

^1H - ^1H 間の双極子-双極子相互作用から M_2 を算出し、分子内における回転運動による M_2 の減少を示す。Van Vleck の式(2)⁵⁾から陽イオンの各運動モードにおける M_2 の計算値を求めた。

$$M_2 = \frac{3}{5} \gamma^4 h^4 I(I+1) \frac{1}{N} \sum_{i \neq j}^N r_{ij} - 6 \frac{(3 \cos^2 \theta_{ij} - 1)^2}{4} \quad (2)$$

γ : ^1H 核の磁気回転比 I : ^1H 核のスピン量子数
 N : 1 分子中のプロトン数
 r : 分子中のプロトン間距離
 θ : ^1H - ^1H ベクトルと回転軸のなす角度

ただし、式(2)からは陽イオン $C_{10}H_{21}N(CH_3)_3$ 内における $^1H-^1H$ 双極子相互作用しか計算しておらず、分子内 M_2 しか求めていない。分子間の $^1H-^1H$ 双極子相互作用による M_2 には経験値を用いた。アルキル鎖周りの一軸回転運動の M_2 については分子間 M_2 を 0.01 mT^2 とし、計算した分子内 M_2 0.064 mT^2 に加えて 0.074 mT^2 とした。固相 I、固相 II とも M_2 の実測値はこの値よりも大幅に小さいことから、これらの温度域では一軸回転運動以上の乱れた運動が励起されていることが分かった。

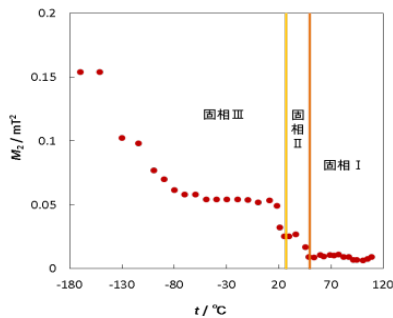


図3 C10N3CB における M_2 の温度変化

3.4 1H , ^{13}C MAS NMR 測定

$C_{10}N_{3}CB$ の微粉末試料の温度変化における 1H MAS NMR スペクトルを図4に示す。いずれの温度でもそれぞれのピークが陽イオンの水素に帰属することができた。 $\delta = 1.5 \text{ ppm}$ 付近で固相 II のピークはブロードな状態であったが、固相 I のピークではシャープになっていることから、固相 I で分子の運動がより激しくなっていると考えられる。

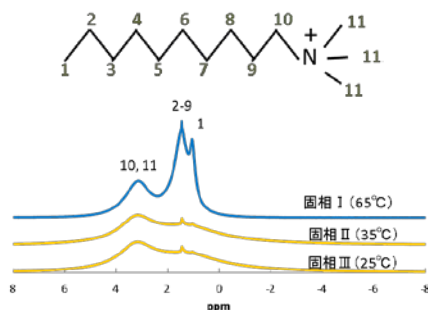


図4 C10N3CB における 1H MAS NMR

3.5 電気伝導度

電気伝導度 σ は 1 kHz 交流を用いて測定した交流インピーダンス $|Z|$ について式 (3) ⁶⁾ を用いて求めた。

$$\sigma = \frac{d}{|Z| \times a} \quad (3)$$

a : 電極の面積 d : 円盤状試料の厚さ

求めた σ の温度変化を図5に示す。電気伝導度 σ は、また、固相 I、II においてわずかながらも電気伝導しており、固相 I から温度とともに上昇し、 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近で $1.0 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ と比較的高い値が得られた。よって、固相 I、II ではイオンの自己拡散が確認することができた。以上のことより、固相 I、

固相 II において rotator 相にあると考えられる。

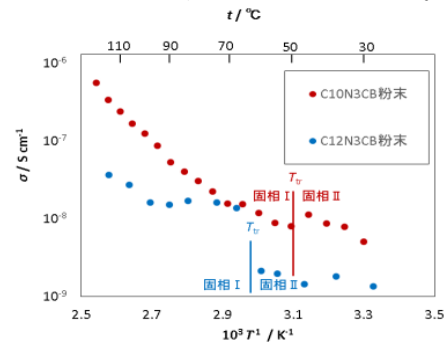


図5 C10N3CB における電気伝導度 σ

また、 $C_{12}N_{3}CB$ の電気伝導度 σ は $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近で $1.0 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ であり、 $C_{10}N_{3}CB$ は一桁程度高い値を得られたことが分かった。したがって、アルキル鎖が短くなることでイオンがより拡散し、電気伝導度が高くなると考えられる。

3.6 C10N3CB/H₂O 二成分系試料における相図

$C_{10}N_{3}CB/H_2O$ 二成分系試料の濃度変化による DSC 曲線を図6に示す。また、DSC 測定において熱吸収を示した温度をプロットして相図を作成した(図7)。

DSC 曲線では、融解エントロピー変化 ΔS_{mp} は、40、60、80 wt% 試料でそれぞれ 5.75 、 4.51 、 $2.42 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と濃度が上がるにつれて小さな値となった。

相図では、無水の $C_{10}N_{3}CB$ で見られた $132.6 \text{ }^\circ\text{C}$ の融点は、水が加わることによって低温側へ移動し、10 wt% 以上では融点は水の濃度によらず $76 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近で一定となった。 $C_{10}N_{3}CB$ に水を加え、 $76 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上まで加熱すると、均一な溶液であることは肉眼観察で確認した。また、無水における $50 \text{ }^\circ\text{C}$ の熱吸収は 10 wt% 以上になっても温度変化が見られなかった。

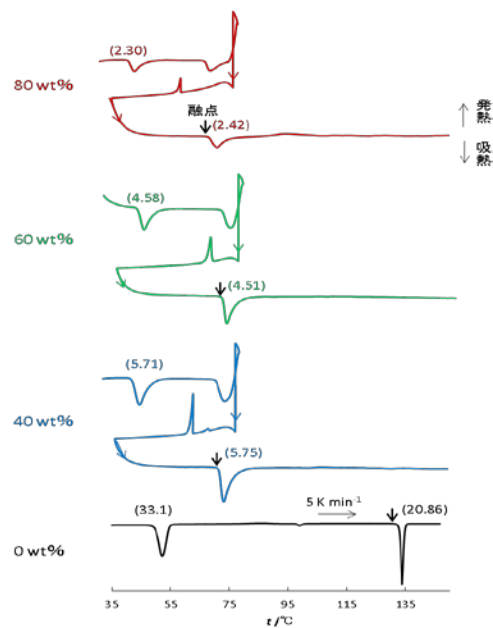


図6 $C_{10}N_{3}CB/H_2O$ における DSC 曲線
括弧内の数値はエントロピー変化 $\Delta S / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

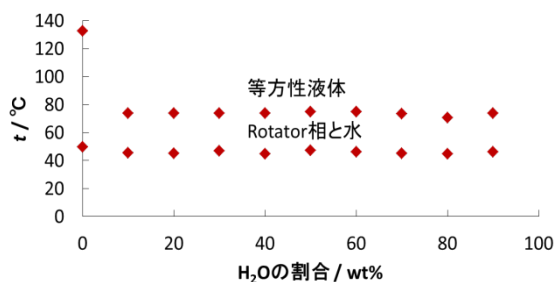


図7 C10N3CB/H₂O 二成分系試料の相図

3. 7 薄膜の形成

C10N3CB 微粉末試料 0.1 g を 100 mL 蒸留水に加えたところ、ほとんど溶解しなかったが、約 80 °C まで加熱すると溶解し、均一で透明度の高い水溶液となった。そして、これを放冷すると、水面上に透明な薄膜が形成されることを肉眼で確認した。また、再び加熱すると薄膜は溶解し、放冷すると再び薄膜は形成された。この可逆的な薄膜形成は C12N3CB と同様であった。水面上に形成された薄膜は爪楊枝ですくい取り、自立薄膜 (図 8 (a)) とすることができた。また、C12N3CB 同様、水面から薄膜を取り除くと、水面にはまた新たな薄膜が形成されることも確認できた。さらに C10N3CB の薄膜は室温まで放冷しても薄膜状態を保つことができた。これは、C12N3CB 薄膜が 65 °C 以上でないと維持できなかったことと比べると大きな違いである。これにより、室温で薄膜の構造を測定、調査できることとなった。薄膜表面の電子顕微鏡写真を図 8(b) に示す。薄膜の表面は均一でなめらかな状態であることが分かった。

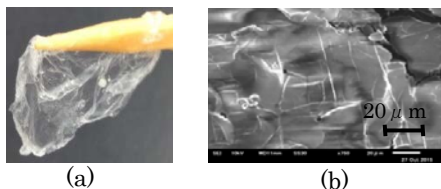


図8 C10N3CB 薄膜の外観
(a) 薄膜 (b) 薄膜の電子顕微鏡写真

C10N3CB 水溶液にガラス基板を浸して、水面に薄膜が形成されたとき、ガラス基板を引き上げることでガラス基板の表面に薄膜を付着させることができた。できたガラス基板を XRD 測定に用いた。

薄膜の XRD パターン (図 9) は、いずれの固相でも等間隔にピークが見られた。約 $d=20 \text{ \AA}$ の低角度のピークが高次反射まで観測できたことより、層状構造が形成されていることが分かった。

また、形状も微粉末試料に比べ先鋭化しており、 $2\theta = 4^\circ$ のピークを (001) としたとき、 $2\theta = 8^\circ$ の (002)、 12° の (003) を観測することができた。したがって、膜面にイオンが水平で均一に形成されたホメオトロピックな層状構造が形成されていると考察する。

一方で、薄膜の XRD 測定に用いたガラス基板は、C10N3CB をベンゼン: THF (2:5) 混合溶液で溶解したものをスピコートで作製したガラス基板も同様の測定結果を得ることができた。よって、薄膜は

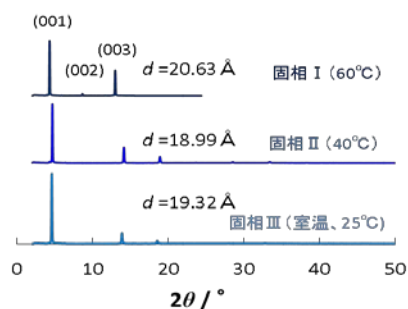


図9 C10N3CB 薄膜における XRD パターン

有機溶媒を用いたとき、水が無くても形成できることが分かった。

C10N3CB の粉末と薄膜の IR スペクトルを図 10 に示す。ここでは参考のため、原料である *n*-臭化デシルトリメチルアンモニウム (以下 C10N3Br と記す) と、トリフルオロメチルトリフルオロホウ酸カリウム (以下 $\text{K}[\text{CF}_3\text{BF}_3]$ と記す) の IR スペクトルも並べて示した。

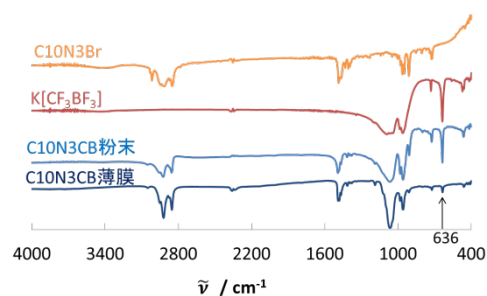


図10 C10N3CB 粉末、薄膜の IR スペクトル

636 cm^{-1} 付近の吸収は -BF_3 基の F-B-F の変角振動に帰属できる⁷⁾。この吸収ピークは薄膜では粉末に比べて非常に小さく、 -BF_3 基が薄膜形成時に新たな結合形成に関与しているものと考えられる。よって、薄膜形成にあたっては、陰イオンが新たな結合様式を形成し、陽イオンはそれにもなって自己組織化して配列すると類推される。

C10N3CB 薄膜の温度変化における ^1H MAS NMR スペクトルを図 11 に示す。 $\delta=1.5 \text{ ppm}$ 付近に見られるピークは、固相 III から II へ移った際、先鋭化した。粉末試料の固相 II では、まだ先鋭化がおこっていないことから、薄膜化することで固相 II においてもアルキル鎖の疎水基側末端が乱れた運動をすることが分かった。

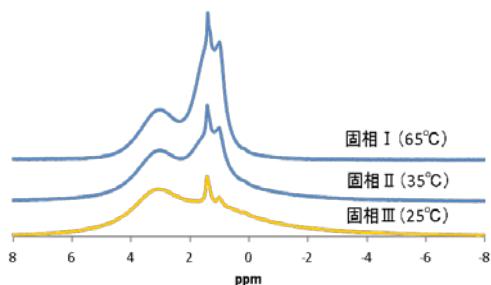


図11 C10N3CB 薄膜における ^1H MAS NMR

C10N3CB 粉末、薄膜における ^{13}C MAS NMR スペ

クトルを図 12 に示す。粉末、薄膜のともにそれぞれのピークが陽イオンの炭素に帰属することができた。粉末は固相 I から、薄膜は固相 II から $\delta = 30$ ppm 付近のピークが先鋭化していることが分かった。

薄膜における $\delta = 55$ ppm 付近のピークは、固相 III から固相 I を比べると高磁場へシフトしていた。固相 II においては固相 III と固相 I のピークと考えられる二本のピークを観測されており、固相 III と固相 I の二つの状態が存在している。これは、固相 III から固相 I へ温度が上がるとともに電子密度が上がっていると考える。つまり、アルキル鎖の親水基末端には新たな結合様式が生じているのではないかと類推する。

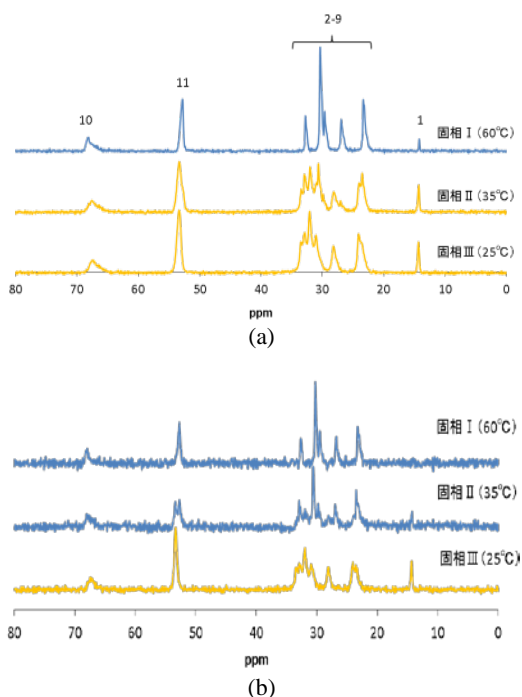


図 12 C10N3CB 各試料における ^{13}C MAS NMR スペクトル
(a)粉末 (b)薄膜

4. まとめ

先行研究の化合物よりも高い電気伝導度をもつ rotator 相化合物を得ることを目的とし、C10N3CB を合成した。この化合物は微粉末状の固体で吸湿性がなく、室温で半透明の自立薄膜を形成することが分かった。

C10N3CB は 49.6°C から 132.6°C の範囲における固相 I において構成イオンの重心位置の秩序が保たれており、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分かった。特に NMR の結果より、固相 I が格子点上でより激しく運動していることが分かった。交流インピーダンス測定からは固相 I、固相 II でイオンの自己拡散に起因すると考えられる電気伝導を観測できた。よって固相 I、II において rotator 相であると考えられる。また、電気伝導度 σ は C12N3CB よりも一桁高い $1.0 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ を示し、より自己拡散をおこなうことが分かった。

C10N3CB 薄膜は、粉末 XRD 測定にて配向の揃っ

た陽イオンによって層状構造が形成されていることが明らかになった。

5. 参考文献

- 1) J. Timmermans, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **44**, 17(1935).
- 2) S. Iwai et al., *Can. J. Chem.*, **66**, 1961(1988), M. Hattori et al., *Can. J. Chem.*, **86**, 3777(1990).
- 3) 小田原妙子, 第 19 回高専シンポジウム予稿集, p391(2014).
- 4) ムハンマド ファドリル, 小田原 妙子, 田中 晋, 日本化学会第 95 回春季年会 (2015)
- 5) J. H. Van Vleck, *physical Review*, **74**, 1168-1183(1948).
- 6) 板垣昌幸, 電気化学インピーダンス法, 丸善 (2008).
- 7) Thomas A. Ford, *Journal of Molecular Structure*, **1090**, 7-13(2015)

6. 謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導を頂いた田中晋准教授に感謝致します。

パーフルオロボレート系一級アンモニウム塩の Rotator 相におけるイオン伝導

物質工学科 田口 淳敏
(指導教員：田中 晋)

吸湿性が低く、かつ rotator 相を形成する化合物を得るため、 $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3[\text{CF}_3\text{BF}_3]$ (以下 C12NCB と記す) を合成し、rotator 相形成の有無を調べた。熱測定、粉末 XRD、 ^1H NMR スペクトル線幅の二次モーメント M_2 測定から、C12NCB は 30.3–48.5 °C の温度域において rotator 相を形成していることが分かった。特に電気伝導度は 40 °C で $1.3 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ となり、C12NCB よりも陽イオンの大きい $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3[\text{CF}_3\text{BF}_3]$ (以下 C12N3CB と記す) と比べ 2–3 桁高い値となった。また C12N3CB は熱水上で自立薄膜を形成するという特徴を持ち、類似化合物である C12NCB においても薄膜化についての調査を行った。C12NCB は室温では水に難溶であるが、40 °C で均一に拡散した溶液となった。しかし、放冷しても薄膜は形成されなかった。

1. 緒言

近年、新しい固体電解質としてイオン性化合物による柔粘性結晶が注目されている。柔粘性結晶のイオン伝導度は、フルオロハイドロジェネート系の化合物 (図 1a) において 50 °C で $5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の高い値を持つことが榎本らによって報告されている¹⁾。また、柔粘性結晶は添加物によって伝導度を向上させることができ、MacFarlane らは図 1b に示すような化合物の柔粘性結晶相に Li 塩を 4.8% 添加すると、伝導度は 60 °C で $2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ まで増加することを明らかにしている²⁾。

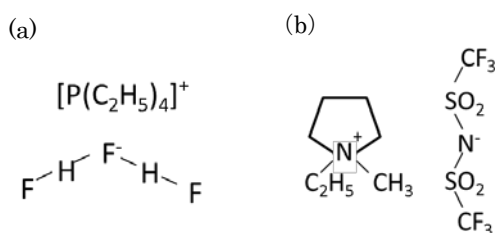


図 1 柔粘性結晶のイオン伝導度
(a) tetraethylphosphonium fluorohydrogenate
(b) ethylmethylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

固体と液体の中間的な性質を持つ柔粘性結晶において、イオンは格子点上に位置し、外見は固体状態であるが、格子欠陥を伝って自己拡散するといった液体的な性質を併せ持っている。等方回転もまた、柔粘性結晶の一種である rotator 相は、棒状の分子によって構成され、分子の長軸周りの一軸回転運動をしている³⁾。しかし、rotator 相を形成するアルキルアンモニウム塩の多くは吸湿性が高く、取り扱いが難しいという欠点がある。そこで、吸湿性の低いパーフルオロボレート $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3[\text{CF}_3\text{BF}_3]$ (以下 C12N3CB と記す) が合成された⁴⁾。この化合物は室温から 65–153 °C の間で rotator 相を形成し、 $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ 程度のイオン伝導度を示す。さらに、熱水上で半透明な薄膜となることを見出した。この薄膜は、85 °C 以上で水に溶解、放冷すると再び形成されるといった

特徴を持っている。ただし、この薄膜は 60 °C 以上の高温でのみ形成されるため各種測定が困難であり、薄膜の形成メカニズムの調査が進んでいない。そこで、本研究では、より高いイオン伝導度をもつ rotator 相を形成する化合物を探索することにより、低温で薄膜を形成できる化合物の探索をすることを目的とし、C12N3CB のメチル基をプロトンに置き換え、親水基末端が小さく分子量が小さい一級アンモニウム塩 $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3[\text{CF}_3\text{BF}_3]$ (以下 C12NCB と記す) について分子構造や運動を調べて、rotator 相形成の有無や薄膜化の可否について調査した。

2. 実験

2. 1 $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3[\text{CF}_3\text{BF}_3]$ の合成

ドデシルアミン (和光純薬製 95%) にトリフルオロメチルトリフルオロホウ酸を加えて中和し、減圧留去によって溶媒を除去し、C12NCB の粗結晶を得た。トリフルオロメチルトリフルオロホウ酸は、 1 mol L^{-1} 塩酸、純水を順に通して調製した強酸性陰イオン交換樹脂 (オルガノ社製 IR120 NA) にトリフルオロメチルトリフルオロホウ酸カリウム (東京化成社製 98.0%) を通して得たものを用いた。C12NCB の粗結晶をエタノール : THF(6:4) 混合溶液を用いて再結晶し、C12NCB 試料とした。

2. 2 測定

熱重量-示差熱分析 (TG/DTA) は Hitachi High-Tech Science 社製 TG/DTA7300 を、示差走査熱量 (DSC) 測定は、Seiko Instruments 社製熱分析装置 DSC6200 を用いて行った。いずれの熱測定も昇温速度は 5 K min^{-1} とし、試料は開放型アルミニウムパンに入れ、標準試料を α -アルミナとした。測定温度は TG/DTA では室温から 350 °C、DSC では室温から 140 °C とした。

粉末 X 線回折 (XRD) は、Rigaku 社製 X 線回折装置 MiniFlex において CuK α 線を線源として用いて測定した。回折角度 2θ は 2–50 °、走査速度は 1° min^{-1} とした。Rigaku 社製 MiniFlex600 を用い、室温での測定の他に、温度可変測定を行った。温度可変測定にはペルチェ素子を利用した自家製温度

コントローラを用い、31 °Cでの測定を行った。回折角度 2θ は 3–50 °、走査速度は 20 ° min⁻¹とした。

交流インピーダンススペクトルは HIOKI 社製ケミカルインピーダンスメータ 3532–80 を用いて測定した。試料は粉末状のものを 15 MPa の圧力で 10 分間加圧し、直径 10 mm、厚さ約 0.6 mm の円盤状ペレットに成形して用いた。測定は二端子法を用いて、室温から 48 °C の温度範囲で行った。測定に用いた交流の周波数は 4 Hz–1 MHz、電圧は 0.1 V とした。

¹H MAS NMR スペクトルは、Bruker 社製 AVANCE III HD400 を用いて測定した。¹H 核のラーモア周波数は 400 MHz、MAS 速度は 12 kHz、積算回数 64 回とした。ケミカルシフトの二次標準試料にはシリコンゴムを用いた。

NMR スペクトル線幅の二次モーメント M_2 は、Bruker 社製固体 NMR 装置 SXP-100 を用い、90°_x– τ –90°_y パルスシーケンスによるソリッドエコー法によって測定した。¹H 核のラーモア周波数は 59.4 MHz、繰り返し時間は 10 秒、測定温度範囲は –170 °C から 44 °C とし、温度測定にはクロメル–コンスタンタン熱電対を用いた。

また、C12NCB の薄膜化の可否について調べるために、蒸留水約 50 mL に C12NCB 約 0.1 g を加え、加熱放冷し、肉眼観察した。SEM 観察には薄膜の表面観察は、JEOL 社製走査型電子顕微鏡 JSM-6610 を用いて行った。試料は非蒸着のまま使用し、観測に用いた加速電圧は 10 kV、スポットサイズは 30、焦点距離は 9 mm とし、倍率を 1000 倍で観察した。

3. 結果および考察

3. 1 DSC 測定

C12NCB における DSC 測定では、30.3 および 48.5 °C に熱吸収が見られ (図 2)、肉眼観察より、48.5 °C が融点であることが分かった。C12N3CB の融点は 153 °C であることから、親水基末端が小さくなったことで 105 K も低くなったことになる。以下、これらの C12NCB の固相を高温側から固相 I、固相 II と記す。

融解エントロピー変化 ΔS_{mp} は 85.6 J mol⁻¹ K⁻¹ と比較的大きな値であった。固液中間相から等方性液体へ変化するとき、この値は 20 J mol⁻¹ K⁻¹ 以下となることが Timmermans によって報告されている⁵⁾。そのため、 ΔS_{mp} から判断すると固相 I は固液中間相でないことになる。しかし、イオン性結晶については ΔS_{mp} が非常に大きな例外も報告されているため、中間相を形成するか否かは他の測定と合わせて考察することにする。

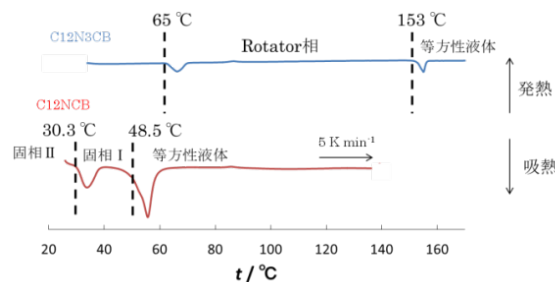


図 2 C12NCB と C12N3CB における DSC 曲線

3. 2 XRD 測定

C12NCB における粉末 XRD パターンを図 3 に示す。固相 I に相当する 31 °C での XRD パターンで $2\theta = 4.3, 8.6, 12.7$ ° にピークが等間隔で現れ、20 ° 付近には小さなピークが複数見られた。このことから、固相 I においてはイオンの重心位置は格子点上にあって、その秩序は保たれているといえる。室温においても固相 I と同様なピークが見られ、20 ° 付近では、固相 I に比べシャープなピークが見られた。

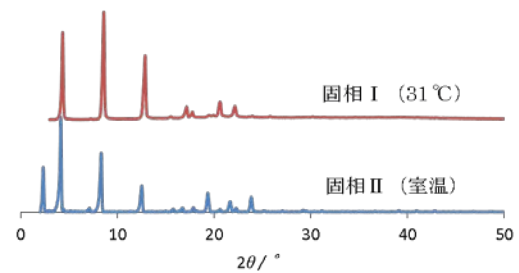


図 3 C12NCB における XRD パターン

3. 3 電気伝導度

C12NCB における交流インピーダンススペクトルを図 4 に示す。横軸は複素インピーダンスの実部 R_s 、縦軸は虚部 X である。インピーダンス Z は高周波数側から容量性半円を描くように周波数変化し、さらに低周波数側に向かって他の容量性半円の左側半分を描くように変化した。本測定で用いた試料は微粒子状のものを加圧成型したものであるため、粒子内と粒子間では伝導機構も異なっている。そこで、高周波数側の半円を粒子内、低周波数側の半円を粒子間の伝導によるものと帰属した。粒子内および粒子間での伝導は、インピーダンススペクトルが何れも容量性半円を描いたことから、それぞれ抵抗 R と容量 C が並列に接続された等価回路で表現することができる。この回路のインピーダンスは式(1)の理論式⁶⁾を用いて、カーブフィッティングすることで、試料粒子内の抵抗値 R_b を求めた。ただし、観測された容量性半円は真円から歪んでいたため、容量 C の代わりに CPE (Constant Phase Element) 定数 T 、CPE 指数 P を用いた。

$$Z = \frac{R_b}{1 + (i\omega)^{P_b} R_b T_b} + \frac{R_{gb}}{1 + (i\omega)^{P_{gb}} R_{gb} T_{gb}} \quad (1)$$

ω : 角周波数 i : 虚数
 T : CPE 定数 P : CPE 指数

さらに求めた R_b から、電気伝導度 σ を式(2)を用いて求めた。

$$\sigma = \frac{d}{R_b \times a} \quad (2)$$

a : 電極の面積 d : 円盤状試料の厚さ

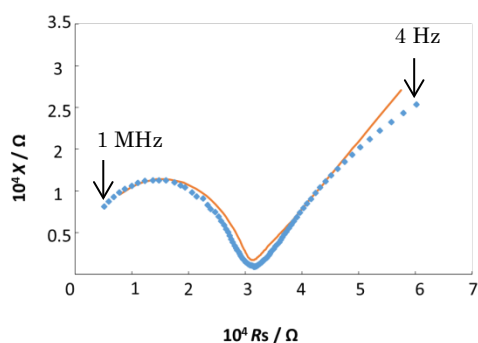


図4 C12NCBの交流インピーダンススペクトル
実線は理論曲線

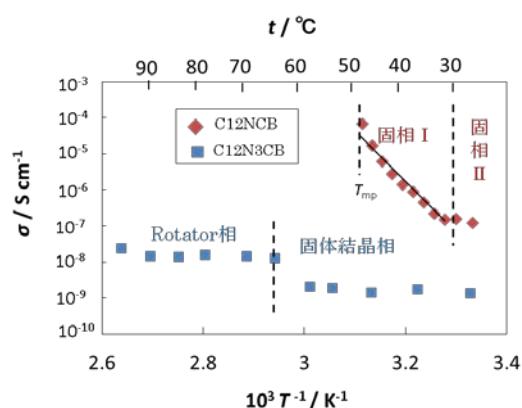


図5 C12N3CBとC12NCBにおける電気伝導度 σ

C12NCBにおける電気伝導度 σ の温度変化をC12N3CBとともに図5に示す。固相Iにおける σ は $1.5 \times 10^{-7} \sim 6.6 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ となったことから、イオンの自己拡散が起こっていると考えられる。また、C12N3CBと伝導度を比較すると2-3桁高くなっていることがわかった。これは、親水基末端を小さくすることにより、陽イオンが軽くなったことに起因すると考えられる。

温度とともに電気伝導度が直線的に増加した固相Iについて、アレニウスの関係式(3)を用いて活性化エネルギー E_a を計算したところ、 290 kJ mol^{-1} の比較的大きな値となった。

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

R : 気体定数 ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
 T : 絶対温度 (K)
 σ_0 : 定数

3. 4 ^1H NMR スペクトル線幅の二次モーメント M_2

C12NCBにおける ^1H NMR スペクトル線幅の二次モーメント M_2 は、NMRにおいて観測された自由減衰(FID)信号に式(4)を当てはめて最適化し、算出した。

$$F(t) = 1 - \frac{M_2}{2!} t^2 + \frac{M_4}{4!} t^4 \quad (4)$$

t は時間、 M_4 は四次モーメントである。信号強度 $F(t)$ が極大になる点を $t = 0$ とし、 $F(0) = 1$ となるよう規格化を行った。

C12NCBについて求めた M_2 の温度変化を図6に示す。C12NCBの M_2 は固相IIから固相Iに移ると大きく減少し、 0.065 mT^2 程度の値となった。

陽イオンのアルキル鎖周りの一軸回転運動について M_2 をプロトン間の双極子-双極子相互作用と分子内における回転運動を考慮したVanVleckの式(4)⁷⁾を用い、計算したところ 0.055 mT^2 となった。ただし、式(5)を用いた計算では r が明確な陽イオン $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3$ 内における ^1H - ^1H 双極子相互作用しか計算に含んでいないため、分子間の M_2 を 0.01 mT^2 と見積もって加え、アルキル鎖周りの一軸回転運動の全 M_2 を 0.065 mT^2 とした。

$$M_2(\text{分子間}) = \frac{3}{5} \gamma^4 \hbar^4 I(I+1) \frac{1}{N} \sum_{i \neq j}^N r_{ij}^{-6} \frac{(3 \cos \theta - 1)^2}{4} \quad (5)$$

γ : ^1H 核の磁気回転比 I : ^1H 核のスピン量子数
 N : 1分子中の ^1H 数
 r : 分子中の ^1H 間距離
 θ : ^1H - ^1H と回転軸のなす角

C12NCBの固相Iにおける M_2 の実測値は計算値より小さいことから、固相Iでは一軸回転以上の乱れた運動が励起されていることが分かった。

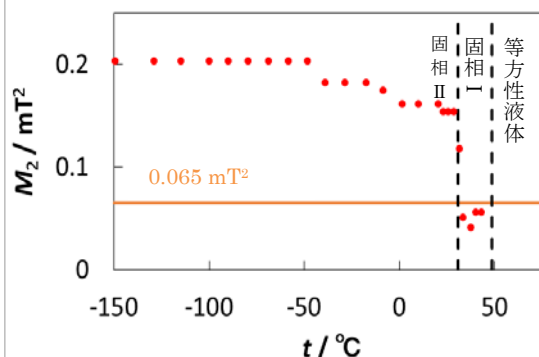


図6 C12NCBにおける M_2 の温度変化

3. 5 ^1H MAS NMR スペクトル測定

C12NCBの固相I、IIにおける ^1H MAS NMR スペクトルを図9に示す。1、2、3、5 ppm付近のピークはそれぞれ陽イオンのアルキル鎖末端のメチル基、疎水基側のアルキル鎖、親水基側のアルキル鎖、親水基末端のプロトンに帰属することができた。固相Iから固相IIに移ると、2 ppm付近のピークがややシャープになっている。一方、3、5 ppm付近のピークには変化は見られなかった。このことから、アルキル鎖の回転運動は、疎水基側より激しく運動していると考えられる。親水基末端側は陰イオンに運動を束縛されているのに対し、アルキル鎖の先端はキック構造を含んで激しく運動していると考えられる。

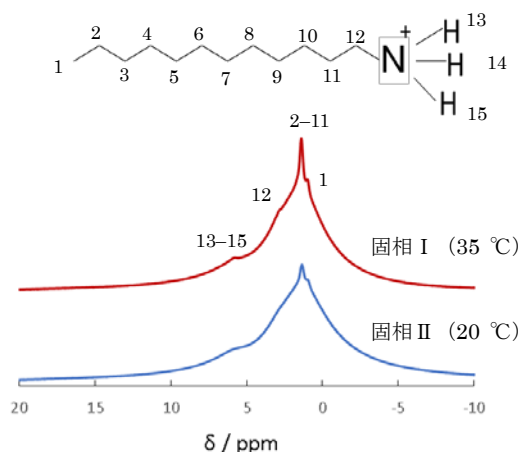


図7 C12NCBにおける¹H MAS NMR スペクトル
 $\nu_0=400$ MHz、MAS 12 kHz、積算 64 回

以上のことから、格子点上にあるイオンが一軸回転運動し、かつ、自己拡散しているという rotator 相の定義を満たしたため、固相 I は rotator 相であることが分かった。

3. 6 薄膜化の調査

C12NCB は室温で水に難溶であったが、約 40 °C まで加熱すると C12NCB は溶液中で均一に広がり、白濁したコロイド状の溶液となった(図 8)。しかし、これを放冷しても水面に微粉末状の浮遊物が生じたが、薄膜は形成されなかった。

この水溶液中のコロイド粒子が、C12NCB によるミセル粒子であるとする、C12N3CB の自立薄膜同様、自立したミセル構造を転写できると期待し、SEM 観察を行った。試料は、C12NCB コロイド水溶液にガラス板を浸して引き上げたものを用いた。SEM 観察では、10–20 μm 程度の結晶微粒子が観察



図8 C12NCB 水溶液の外観 (40 °C)

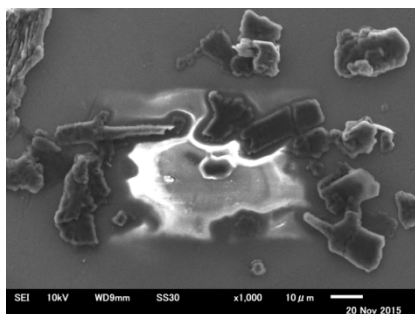


図9 C12NCB 水溶液中の SEM 画像

されたが、球状のコロイド粒子そのものは観察できず、自立したミセル球を得ることはできなかった。

4. まとめ

高いイオン伝導度を持つ rotator 相化合物の探索と、室温付近で薄膜形成する化合物を探索することを目的とし、C12NCB を合成した。電気伝導度は C12N3CB よりも 2–3 桁高い値となった。C12NCB は室温で水に難溶であり、薄膜の形成には至らなかった。

C12NCB は 30.8–48.5 °C までの固相 I において、構成イオンの重心位置の秩序が保たれており、陽イオンはその長軸周りの一軸回転運動以上の乱れた運動状態にあることが分かった。一方、交流インピーダンス測定から固相 I で、イオンの自己拡散に起因すると考えられる電気伝導が観測できた。

C12NCB の電気伝導度は C12N3CB よりも 2–3 桁高い値となった。これは、親水基末端が小さくなったことによって、陽イオンが軽くなり、自己拡散が激しくなったためだと考えられる。

以上のことから、C12NCB の固相 I では rotator 相が形成されていることが明らかとなった。

5. 参考文献

- 1) T. Enomoto, S. Kanematsu, K. Tsunashima, K. Matsumoto and R. Hagaiwa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 12536 (2011).
- 2) D. R. MacFarlane, J. Huang and M. Forsyth, *Nature*, **402**, 792 (1999).
- 3) S. Iwai et al., *Can. J. Chem.*, **66**, 1961 (1988).
M. Hattori et al., *Can. J. Chem.*, **86**, 3777 (1990).
- 4) ムハンマドフアドリル, 小田原妙子, 田中晋, 日本化学会 第 95 春季年会 (2015).
- 5) J. Timmermans, *Bull. Soc. Chem., Belg.*, **44**, 17 (1935).
- 6) 板垣昌幸, 電気化学インピーダンス法, 丸善 (2008).
- 7) J. H. Van Vleck, *Physical Review*, **74**, 1168–1183 (1948).

6. 謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導を頂いた田中晋准教授に感謝致します。

パーフルオロボレート系 Rotator 相における 陰イオンの大きさとイオン伝導の相関

物質工学科 若槻千晶
(指導教員：田中 晋)

低吸湿性の rotator 相を形成するパーフルオロボレート $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3[CF_3BF_3]$ の類似塩として、比較的大きな陰イオンをもつ $n-C_{12}H_{25}N(CH_3)_3X$ ($X^- = C_2F_5BF_3^-$, $CF_3SO_3^-$ 、以下、それぞれ C12N3C2B、C12N3CS と記す) について分子構造やイオン伝導を調べた。DSC、粉末 XRD、 1H NMR スペクトル線幅の二次モーメント測定から、C12N3C2B は 13.6–138.9°C、C12N3CS は 58.5–168.2°C の幅広い温度において構成イオンの重心位置の秩序を保ちながらも棒状の陽イオンはその長軸回りの一軸回転運動か、それ以上の乱れた運動をしていることが分かった。交流インピーダンスから求めた電気伝導度は C12N3C2B は 120°C で $1.9 \times 10^{-6} S cm^{-1}$ 、C12N3CS は 120°C で $1.2 \times 10^{-7} S cm^{-1}$ とやや低い値ではあるが、イオンが自己拡散していると考えられる。以上のことからいずれの化合物も融点直下の幅広い温度域で rotator 相を形成していることが分かった。また、これらのうち C12N3C2B は水と混合すると室温から 90°C において水面上で透明の薄膜を形成することが分かった。

1. 緒言

柔粘性結晶は、3 次元的位置に規則性があり、粒子の配向に規則性がない状態のものである。近年、柔粘性結晶やその一種である rotator 相といった固液中間相が、高分子電解質や酸化物系電解質に次ぐ第三の固体電解質として注目されている。これらを用いた固体電解質は他の固体電解質とは違い、液体を必要としないため液漏れなどの危険性を少なくすることができ、ジルコニアなどの従来の酸化物による固体電解質と比べ柔らかく加工が容易であるといった利点がある。Rotator 相は構成する棒状のイオンの重心が格子点上に位置するため、一見すると固体状態にあるが、長時間外形を保つことができない。これは構成するイオンや分子が格子欠陥を伝ってイオンが伝導するという液体的な性質も持ち合わせているためである。また、分子自身も回転運動しており、長軸回りを一軸回転運動しちるといった特徴も持っている。^{1, 2)} rotator 相を形成するアルキルアンモニウム塩の多くは吸湿性が高く、取り扱いが煩雑であるため、小田原らは吸湿性が低い rotator 相を形成する $n-C_{12}H_{25}N(CH_3)_3[CF_3BF_3]$ (以下、C12N3CB と記す) を合成し、80°C で約 $10^{-8} S cm^{-1}$ の電気伝導度を示すことを明らかにした³⁾。また、C12N3CB より小さな陰イオンを用いた $n-C_{12}H_{25}N(CH_3)_3X$ ($X = BF_4^-$, PF_6^- : それぞれ、C12N3BF, C12N3PF と記す) を合成し、C12N3PF は 120°C で $10^{-7} S cm^{-1}$ 、C12N3BF は 140°C で $10^{-7} S cm^{-1}$ の電気伝導度を示し、C12N3CB よりも高い値となった⁴⁾。

本研究では、C12N3CB より大きな陰イオンを用いた $n-C_{12}H_{25}N(CH_3)_3X$ ($X = C_2F_5BF_3^-$, $CF_3SO_3^-$: それぞれ、C12N3C2B, C12N3CS と記す) を合成して、陰イオンの大きさがイオン伝導や分子構造におよぼす影響を調べた。

また、C12N3CB は 60–85°C の熱水上で半透明な薄膜が形成されることを見出している。この薄膜は高温下かつ水分が必要で、水面から引き上げると自立薄膜とすることが可能であることが分かった。また、C12N3BF, C12N3PF とともに同様の操作を行ったが薄膜は形成されなかった。薄膜形成のメカニズムを調べるため、C12N3C2B, C12N3CS についても薄膜化の可否を調査した。

2. 実験

2.1 試料の合成

強塩基性イオン交換樹脂 (オルガノ社製、IRA402BL CL) に、 $1 mol L^{-1}$ 水酸化ナトリウム水溶液 300ml、純水 300ml を順に通して溶液中に存在するイオンを OH^- に取り替え、 n -塩化ドデシルトリメチルアンモニウム (東京化成社製、98%) の $0.1 mol L^{-1}$ 水溶液 50ml を通した。また、強酸性イオン交換樹脂 (オルガノ社製、IRA402BL CL) に、 $1 mol L^{-1}$ 塩酸 300ml、純水 300ml を順に通して溶液中に存在するイオンを H^+ に取り替え、ペンタフルオロエチルトリフルオロホウ酸 (Frontier Scientific、95%) の $0.1 mol L^{-1}$ 水溶液 50ml を通した。陰イオン交換樹脂を通した試料に陽イオン交換樹脂を通した試料またはトリフルオロメタンスルホン酸 (東京化成社製、98%) の $0.1 mol L^{-1}$ 水溶液 50ml を加えて中和し、溶媒を減圧留去した後に再結晶を行い、それぞれの白色微粉末試料を得た。これらの試料は、ベンゼン : THF = 2 : 5 混合溶液を用いて 1 回再結晶し、それぞれを C12N3C2B、C12N3CS 試料とした。

2.2 測定

熱重量/示差熱分析 (TG/DTA) 測定は、日立ハイテクサイエンス社製示差熱・熱重量同時測定装置 TG/DTA7300 を、示差走査熱量 (DSC) 測定は、日立ハイテクサイエンス社製熱分析装置 DSC7020 を用いて行った。いずれの熱測定も昇温速度は $5 K min^{-1}$ とし、試料は開放型アルミニウムパンに入れ、 α -アルミナを標準試料とした。TG/DTA の測定温度は室温から 350°C、DSC の測定温度は -40°C から 150°C もしくは 200°C とした。

肉眼観察による融点測定は試料を内径約 1mm のガラス管に入れ、油浴でこれを加熱し、目視で試料が融けて透明になる点を調べた。

粉末 X 線回折 (XRD) は、リガク社製 X 線回折装置 MiniFlex 600 において $CuK\alpha$ 線を線源として用いて測定した。回折角度 2θ は $2-50^\circ$ 、走査速度は $1^\circ min^{-1}$ とした。温度可変測定にはペルチェ素子による加熱冷却が可能な自家製温度コントローラを用いた交流インピーダンススペクトルは HIOKI 社製ケミ

カルインピーダンスメータ 3532-80 を用いて 1kHz で測定した。試料は粉末状のものを、4 MPa の圧力で 10 分間加圧し、直径 10 mm、厚さ約 0.5 mm の円盤状ペレットに成型して用いた。測定は二端子法を用いて、室温から 150°C と 160°C の温度範囲で行った。電圧は 0.1V とした。

^1H MAS NMR, ^{13}C CP/MAS NMR スペクトルは、Bruker 社製 AVANCE IIIHD400 を用いて測定した。 ^1H , ^{13}C 核のラーモア周波数はそれぞれ 400, 100.6MHz, MAS 速度は 12 kHz、積算回数は 1H では 32, ^{13}C は 256. とした。 ^1H ではシリコンゴム、 ^{13}C ではアダマンタンをケミカルシフトの二次標準試料とした。

NMR スペクトル線幅の二次モーメント M_2 は、Bruker 社製固体 NMR 装置 SXP-100 を用い、 $90^\circ x - \tau - 90^\circ y$ パルスシーケンスによるソリッドエコー法によって測定した。 ^1H 核のラーモア周波数は 59.4 MHz、繰り返し時間は 3 秒、測定温度範囲は C12N3C2B では -170°C から 120°C、C12N3CS では -170°C から 140°C とし、温度測定にはクロメル-コンスタンタン熱電対を用いた。

薄膜化の調査では、C12N3C2B もしくは C12N3CS を 0.05 g、水に加えて 90°C まで加熱し、放冷することで薄膜を形成するか調べた。

フーリエ変換赤外線分光高度計 (FT-IR) は日本分光株式会社 FT/IR - 4100 を使用して測定した。試料は粉末状のものは KBr を加え、20 MPa の圧力で 30 秒間分圧し、直径 10 mm の円盤状ペレットに成型した。薄膜状のものはそのまま使用し測定を行った。

3. 結果および考察

3. 1 熱分析測定

図 1 に C12N3C2B と C12N3CS の TG-DTA 曲線を示す。C12N3C2B は 200°C 付近、C12N3CS は 230°C 付近から重量が減少しはじめたことから、これらの温度で熱分解することがわかった。(図 1) DTA 曲線では、C12N3C2B で 50°C、140°C の 2 つの熱吸収が見られ、C12N3CS で 55°C、80°C、170°C の 3 つの熱吸収が見られた。

C12N3C2B および C12N3CS の DSC 曲線には、いずれも室温以上で 4 つの熱吸収が観測された (図 2)。さらに、肉眼による融点測定により C12N3C2B の融点は 138.9°C、C12N3CS の融点は 168.2°C であることが分かった。以下、それぞれの固相は高温側から固相 I、II、III、IV と記す。転移エントロピー変化 ΔS は C12N3C2B は $30.10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、C12N3CS は $24.97 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と比較的大きい値であった。

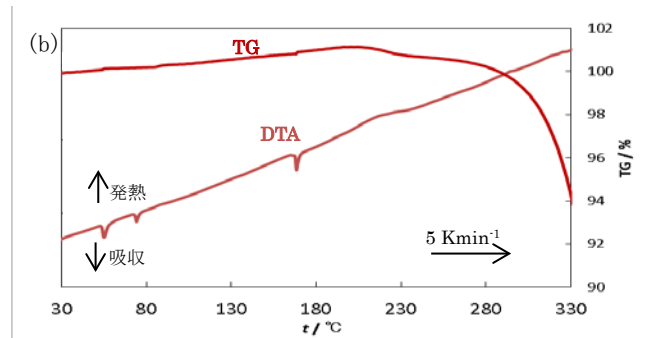
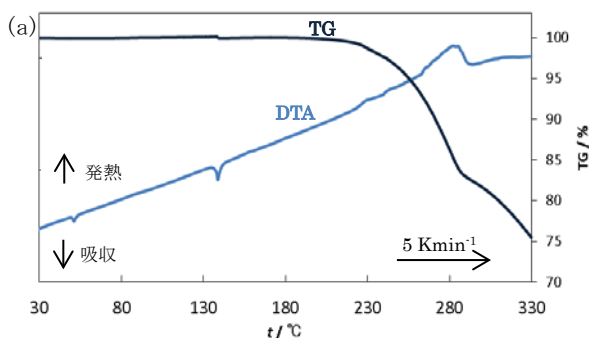


図 1 C12N3C2B と C12N3CS の TG-DTA 曲線 (a)C12N3C2B (b)C12N3CS

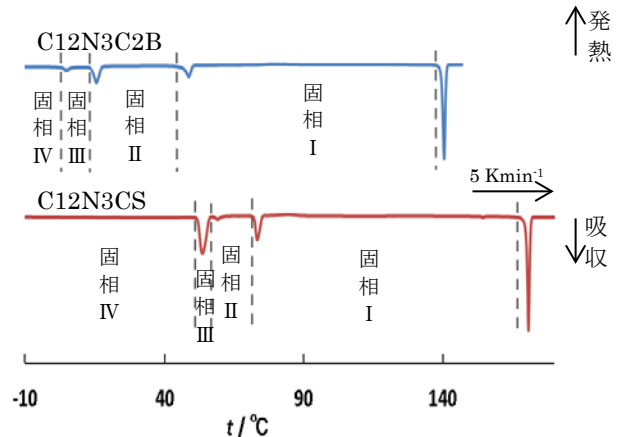


図 2 C12N3C2B と C12N3CS の DSC 曲線

3. 2 粉末 XRD パターン

C12N3C2B と C12N3CS のそれぞれの固相における粉末 XRD パターンを図 3 に示す。いずれも明確なピークをもっており、アルモファス状態ではなく、イオンの重心位置は格子点上に存在していると言える。

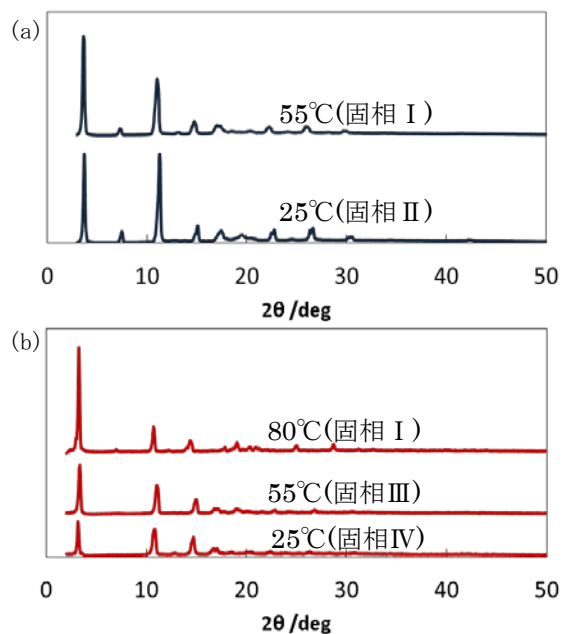


図 3 C12N3C2B と C12N3CS の XRD パターン (a)C12N3C2B (b)C12N3CS

3. 3H NMR スペクトル線幅の二次モーメント M_2

C12N3C2B および C12N3CS における ^1H NMR スペクトル線幅の二次モーメント M_2 は、NMR において観測された自由誘導減衰 (FID) 信号に対して式 (1) を用いて最適化して求めた。

$$F(t) = 1 - \frac{M_2}{2!} t^2 + \frac{M_4}{4!} t^4 \quad (1)$$

t は時間、 M_4 は四次モーメントである。FID 信号は、 $F(t)$ が最大になる時間を $t=0$ とし、大きさを規格化して 1 とした。

M_2 の温度変化を図 4 に示す。いずれの試料も M_2 は -100°C 付近で約 0.15 mT^2 であったが、温度が上昇するにつれて減少し、固相 I においていずれの化合物も 0.01 mT^2 程度の値となった。

アルキル鎖まわりの一軸回転運動における M_2 の計算値は ^1H - ^1H 間の双極子-双極子相互作用と分子内における回転運動を考慮した VanVleck の式(2)⁵ から陽イオンのアルキル鎖まわりの一軸回転運動における M_2 の計算値を求めた。

$$M_2 = \frac{3}{5} \gamma^4 \hbar^4 I(I+1) \frac{1}{N} \sum_{i \neq j}^N r_{ij}^{-6} \frac{(3 \cos \theta - 1)^2}{4} \quad (2)$$

γ : ^1H 核の磁気回転比 I : ^1H 核のスピン量子数
 N : 1 分子中の ^1H 数
 r : 分子中の ^1H - ^1H 間距離
 θ : スピン-スピンベクトルと回転軸のなす角度

ただし、式(2)からは陽イオン $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 内における ^1H - ^1H 双極子相互作用を考慮した分子内 M_2 を計算し、分子間の ^1H - ^1H 双極子相互作用による M_2 には経験値として 0.01 mT^2 を使い、これらを足し合わせてアルキル鎖周りの一軸回転運動における M_2 の計算値を 0.087 mT^2 とした。

固相 I、II における M_2 の測定値は 0.087 mT^2 を下回る小さな値であった。C12N3C2B は固相 II で 0.02 mT^2 、固相 III で 0.04 mT^2 と 0.087 mT^2 より小さな値となった。C12N3CS は固相 II で 0.02 mT^2 、固相 III で 0.04 mT^2 となり、C12N3C2B 同様に 0.087 mT^2 より小さな値となった。また、いずれも、固相 III は固相 I、II より穏やかな運動をしていることが分かった。以上のことから、どちらの試料とも固相 I、II の温度域では一軸回転運動以上の乱れた運動をしていることが分かった。

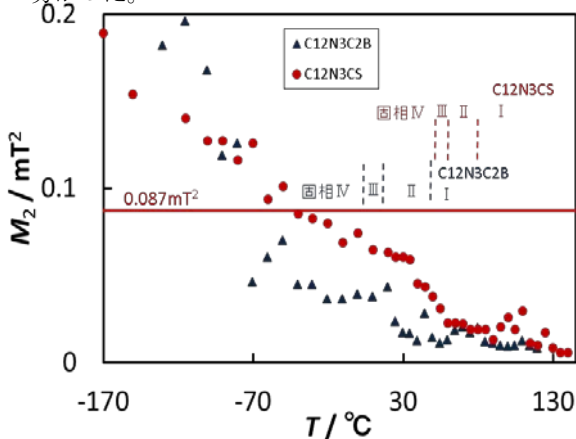


図 7 C12N3C2B と C12N3CS の M_2

3. 4 電気伝導度

測定した交流インピーダンス $|Z|$ から電気伝導度 σ を式(3)⁶ を用いて求めた。

$$\sigma = \frac{d}{|Z| \times a} \quad (3)$$

a : 試料が二端子の電極に接触している面積
 d : 円盤状試料の厚さ

求めた σ の温度変化を図 4 に示す。固相 I における σ は、C12N3C2B で $10^{-8} - 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 、C12N3CS では $10^{-8} - 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ の値を示し、絶縁状態ではないことからイオンの自己拡散が存在すると言える。また、C12N3C2B は 120°C で $1.9 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 、C12N3CS は 120°C で $1.2 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ となった。以前に合成した化合物の電気伝導度は、C12N3CB では 115°C で $8.3 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ 、C12N3PF は 120°C で $9.1 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 、C12N3PF は 120°C で $3.2 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ であり、電気伝導度を比較すると C12N3C2B はどの化合物より、比較的高い伝導度を示したことが分かった。

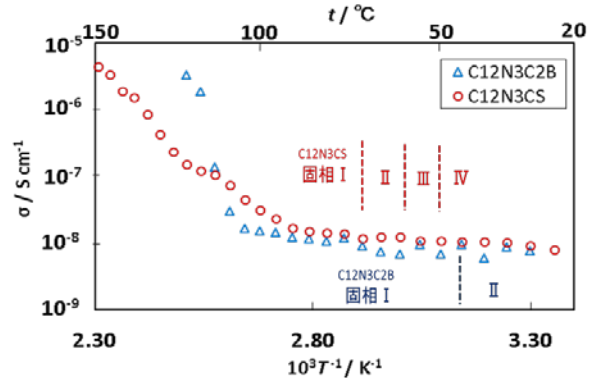


図 4 C12N3C2B と C12N3CS の電気伝導度 σ

3. 5 ^1H , ^{13}C MAS NMR スペクトル

C12N3C2B の固相 I、II における ^1H MAS NMR スペクトルを図 8 に示す。 20°C から 50°C になると 1.5 ppm 付近のピークは先鋭化するが、 3.0 ppm 付近のピークはほとんど変化しない。前者のピークは陽イオンの疎水基末端に、後者はアルキル鎖の親水基側の水素に帰属できるため、疎水基側がより乱れた運動をしていることが分かった。 ^{13}C MAS NMR スペクトルを図 9 に示す。 20°C と 50°C を比較してもほとんど変化はみられないが、 30 ppm 付近のピークが先鋭化していることがわかる。この 30 ppm 付近のピークはアルキル鎖の疎水側の炭素に帰属できるため、アルキル鎖の炭素がより乱れた運動をしていることが分かった。また、 ^1H MAS NMR スペクトルから固相 II から固相 I になると分子の運動が激しくなっていることがわかった。

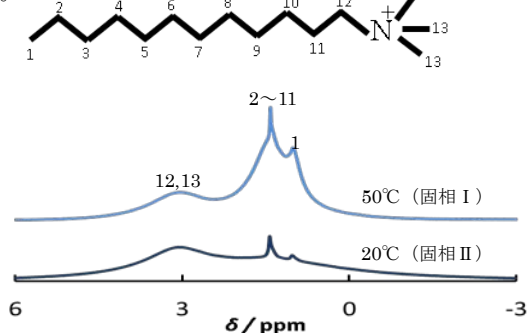


図 8 C12N3C2B の ^1H MAS NMR スペクトル

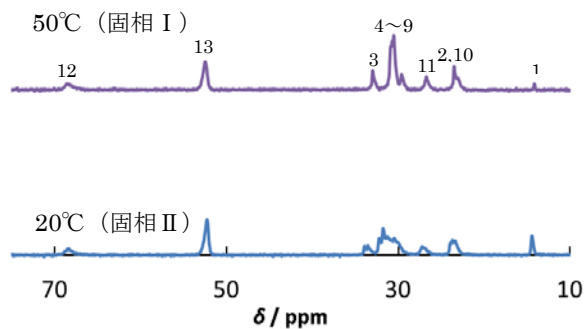


図9 C12N3C2Bの¹³C MAS NMR スペクトル

3. 6 薄膜化の調査

C12N3C2B もしくは C12N3CS を蒸留水に加えたところ、両試料は室温において水に難溶であったが、これを加熱すると、C12N3C2B は約 90°C で、C12N3CS は約 50°C で水に溶けた。さらに、C12N3C2B は約 90°C から放冷すると水面にフィルムのような薄膜が形成された。形成した薄膜を図 10 に示す。この薄膜は C12N3CB と同様、一度取り除いても繰り返し水面上に薄膜を形成することがわかった。また、先行研究の C12N3CB の薄膜は室温では崩壊してしまうが、この薄膜は室温でもその薄膜状態を維持することができ、室温での各種測定が可能となった。

一方、C12N3CS は水に溶解する約 50°C から放冷したが、薄膜は形成されなかった。



図10 C12N3C2B が形成した薄膜

3. 8 IR スペクトル

C12N3C2B の薄膜と粉末試料における IR スペクトルを図 11 に示す。

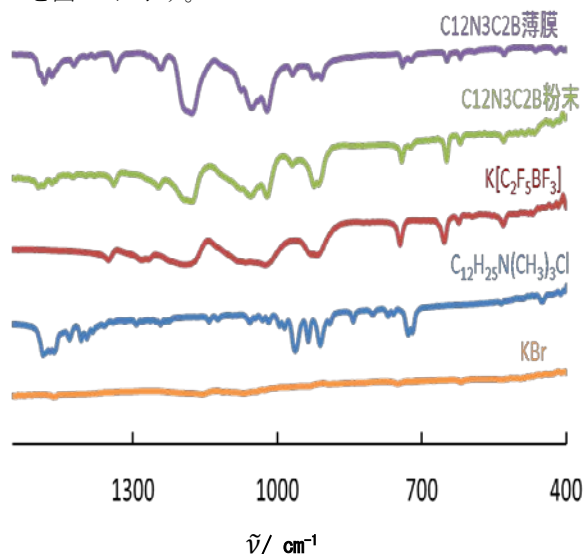


図11 C12N3C2B における IR スペクトル

C12N3C2B 粉末の 650 cm^{-1} 付近に見られるピークは原料の $\text{K}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]$ にも見られ、 $-\text{BF}_3$ 基における F-B-F 変角に帰属した。このピークは C12N3C2B 薄膜においても見られたが、その強度はやや小さくなった。よって、薄膜を形成には、 $-\text{BF}_3$ 基がイオン同士をつなぎとめるのに関与しており、薄膜形成時に F-B-F 変角が抑えられたため、ピークが減少したと推測される。

4. まとめ

C12N3C2B および C12N3CS は融点直下の幅広い温度域において、構成イオンの重心位置の秩序が保たれており、陽イオンはその長軸回りの一軸回転運動で乱れた運動状態にあることが分かった。電気伝導度では C12N3C2B は 120°C で $1.9 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 、C12N3BF は 120°C で $1.2 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ の値となり、やや低い値ではあるがイオンが自己拡散していると言える。以上のことから、いずれの試料とも固相 I と II は rotator 相を形成していると言える。また、薄膜形成について C12N3C2B のみが薄膜を形成し、室温でも薄膜状態を維持することが分かった。また、薄膜形成には $-\text{BF}_3$ 基が関与していることも分かった。

5. 参考文献

- 1) J. Timmermans, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **44**, 17(1935).
- 2) S. Iwai et al., *Can. J. Chem.*, **66**, 1961(1988), M. Hattori et al., *Can. J. Chem.*, **86**, 3777(1990).
- 3) 小田原 妙子, 第 19 回高専シンポジウム予稿集, p. 391(2014)
- 4) 山本陽菜美・田中晋, 第 20 回高専シンポジウム in 函館米講演要旨集 (2015).
- 5) J. H. Van Vleck, *Physical Review*, **74**, 1168-1183(1948).
- 6) 板垣昌幸, 電気化学インピーダンス法, 丸善(2008).

6. 謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導を頂いた田中晋准教授に感謝いたします。