

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 20 日現在

機関番号：32644

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23750246

研究課題名(和文)無機-有機ハイブリッド層状結晶による次世代型リチウムイオン伝導体の創製

研究課題名(英文)Syntheses of novel lithium-ion conductors by using inorganic-organic hybrid layered crystals

研究代表者

伊藤 建 (Ito, Takeru)

東海大学・理学部・講師

研究者番号：50376935

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：タングステン、モリブデン、バナジウムのポリオキソ酸水溶液と界面活性剤溶液を用いたソフト溶液プロセスにより、10種以上の新規なハイブリッド層状結晶を単結晶として合成し、構造解析を行った。ハイブリッド層状結晶の層間に、ナトリウムやセシウム、銀、ルビジウム等の金属イオンおよびプロトンを導入することにも成功した。これらは、100～200 の中温領域で伝導性を示し、ナトリウムイオンやプロトンなどのイオン伝導性固体電解質として期待される。

研究成果の概要(英文)：Inorganic-organic hybrid crystals containing polyoxometalate inorganic cluster anion and cationic surfactant were successfully synthesized by a simple cation-exchange solution process. These hybrid crystals, which are rare series of materials, consisted of alternate stacking manner of polyoxometalate inorganic layers and surfactant organic layers. In addition, polyoxometalate-surfactant hybrid crystals containing metal ions or protons were obtained. These hybrid crystals exhibited anhydrous conductivity at intermediate temperature range over 373 K, and are promising candidates for ion-conductive solid electrolytes.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：ハイブリッド材料 ポリ酸 層状結晶 界面活性剤 伝導性

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池は、省エネルギーや環境負荷低減の観点から、今後の需要増が見込まれるが、現行のリチウムイオン電池では、発火等の危険性がある有機溶媒電解質を用いている。これを熱安定性の高い固体電解質にできれば安全性が飛躍的に向上し、次世代型リチウムイオン電池の開発が可能となる。しかし、従来の無機結晶系固体電解質、ガラス系固体電解質、高分子固体電解質には、イオン伝導性が十分でないものが多く、合成コストや電気化学的安定性、電池セルへの加工し難さといった難点もある。

申請者らは、構造制御しやすい有機物に界面活性剤を、熱安定性・耐還元性にすぐれた無機物にポリ酸イオンを用いて、伝導性の発現に有利な層状構造をハイブリッド層状結晶として構築してきた。これらの層状結晶は申請者らが開拓してきた世界的にも新しい物質群である。イオンの組み合わせを変えることで、組成や構造、機能を設計・制御しやすく、室温で水溶液から合成するためコストも低い。加えて、ハイブリッド層状結晶内にナトリウムイオンを導入できることも見出している。

2. 研究の目的

本研究では、ポリ酸 - 界面活性剤ハイブリッド層状結晶の層間にナトリウムイオンが効率的に導入されることを踏まえ、イオン伝導性固体電解質としての展開をめざし、各種金属イオンやプロトンを導入したポリ酸 - 界面活性剤ハイブリッド層状結晶を創製することを目的とした。

3. 研究の方法

pH を制御したタングステン、モリブデン、バナジウムのオキソ酸水溶液中へ界面活性剤溶液を加え、ハイブリッド層状結晶を合成した。得られたハイブリッド層状結晶の沈殿を再結晶すること、もしくは沈殿をろ別した後の溶液を適切な条件で静置することにより、単結晶を得た。得られた単結晶について X 線構造解析を行った。また、100~250、不活性ガス雰囲気下で交流インピーダンス測定を行い、伝導性を検討した。

4. 研究成果

(1) X 線構造解析の結果から、合成したポリ酸 - 界面活性剤ハイブリッド層状結晶はいずれも新規な物質であることが明らかとなった。層状結晶中では、ポリ酸アニオンと界面活性剤カチオンが交互に積層した層状構造を有していた。合成に用いる界面活性剤の親水部の分子構造や炭素鎖の長さを変化させることにより、ポリ酸アニオンの分子構造や組成を精密に制御してハイブリッド層状結晶を合成できる条件を見出した。

合成時にヘテロ環式界面活性剤を用いると、ナトリウム、セシウム、ルビジウム、銀

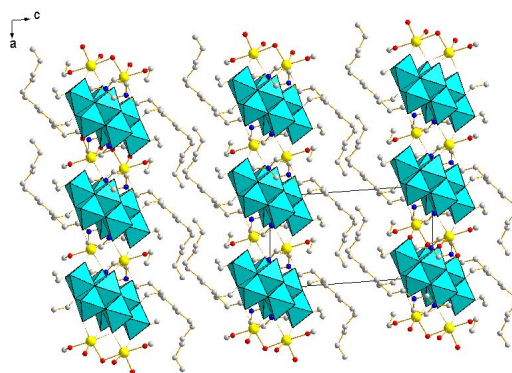


図 1 ナトリウムイオンが導入されたポリモリブデン酸 - ヘテロ環式界面活性剤ハイブリッド層状結晶の結晶構造。ポリ酸イオンは多面体表示、黄:ナトリウム、灰色:炭素、青:窒素。水素原子は省略。

など金属イオンを層間に取り込んだポリモリブデン酸ハイブリッド層状結晶を効率的に合成できることを見出した(図1)。特に、イミダゾリウム環を有するイオン液体系界面活性剤とポリモリブデン酸を用いると、層間に取り込まれるナトリウムイオンの数を制御してハイブリッド層状結晶を合成できることが明らかとなった。

一方、ポリバナジン酸や還元型ポリモリブデン酸を用いてハイブリッド層状結晶を合成すると、プロトンが結晶中に取り込んだハイブリッド層状結晶が合成でき、構造解析に成功した(図2)

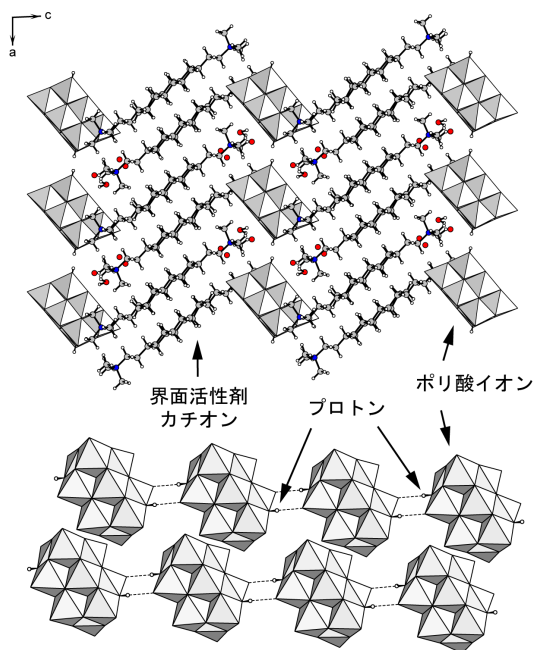


図 2 プロトンが導入されたポリバナジン酸 - 界面活性剤ハイブリッド層状結晶の結晶構造。ポリ酸イオンは多面体表示、灰色:炭素、青:窒素、赤:酸素。

研究期間全体を通じて、10 種以上の新規なポリ酸 - 界面活性剤ハイブリッド層状結晶の合成と構造解析に成功した。これらを含め既報のポリ酸 - 界面活性剤ハイブリッド層状結晶は、我々が報告したものが6割以上を占めている。ナトリウムやセシウムといった種々の金属イオンを層間に導入させたハイブリッド層状結晶を合成することにもはじめて成功した。さらに、ポリバナジン酸やポリモリブデン酸のハイブリッド層状結晶については、プロトンを取り込んだハイブリッド層状結晶が合成できることを見出した。

(2) 合成したポリタングステン酸やポリモリブデン酸のハイブリッド層状結晶の電気伝導性を検討したところ、 $150 \sim 250$ で電気伝導性を示すことを見出した。とくにヘテロ環式界面活性剤とポリモリブデン酸から合成したハイブリッド層状結晶について、交流インピーダンススペクトル(図3)から見積もった導電率は $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ オーダーであり、ポリ酸 - 界面活性剤ハイブリッド層状結晶では最高の値である。これは、ポリ酸アニオンが還元されて電子がキャリアとして注入されることにより伝導性が増大したことによると考えられる。一方、ポリバナジン酸ハイブリッド層状結晶については、 100 以上の中温領域・無加湿条件下で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ オー

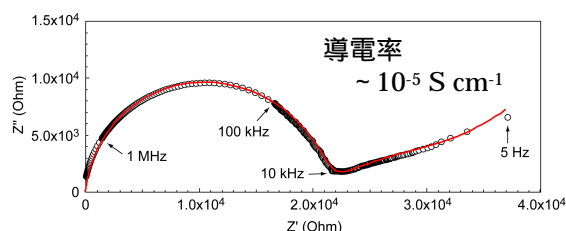


図3 ポリモリブデン酸 - ヘテロ環式界面活性剤ハイブリッド層状結晶の交流インピーダンススペクトル。赤線は等価回路によるフィッティング結果。

ダーの比較的高いプロトン伝導性が発現することを見出した。

ポリ酸 - 界面活性剤ハイブリッド層状結晶の伝導性を検討したのは、本研究が初めてである。ポリモリブデン酸を用いたハイブリッド層状結晶では、 200 以上で $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ オーダーの安定した電気伝導性を示し、無機 - 有機ハイブリッド電気伝導体の新しいカテゴリーとして期待される。一方、プロトンを取り込んだポリバナジン酸ハイブリッド層状結晶は、 100 以上の中温領域・無加湿条件下で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ オーダーのプロトン伝導性を示すので、燃料電池向けプロトン伝導体としての展開が見込まれる。また、ナトリウムイオンを含むポリ酸 - 界面活性剤ハイブリッド層状結晶については、伝導性の検討には至っていないが、ナトリウムイオン伝導性固体電解質として期待できる。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計9件)

- T. Ito, K. Mikurube, K. Hasegawa, T. Matsumoto, K. Kosaka, H. Naruke, S. Koguchi, "Structural Variation in Polyoxomolybdate Hybrid Crystals Comprising Ionic-Liquid Surfactants", *Crystals*, **4**, 42-52 (2014). DOI:10.3390/cryst4010042. (査読有)
- T. Ito, R. Ide, K. Kosaka, S. Hasegawa, K. Mikurube, M. Taira, H. Naruke, S. Koguchi, "Polyoxomolybdate-Surfactant Layered Crystals Derived from Long-Tailed Alkylamine and Ionic-Liquid", *Chem. Lett.*, **42**, 1400-1402 (2013). DOI:10.1246/cl.130683. (査読有)
- K. Mikurube, K. Hasegawa, H. Naruke, T. Ito, "Hybrid Layered Crystal Comprising Polyoxometalate and Surfactant Synthesized from Reduced Mo-Blue Species", *J. Chem.*, **2013**, Article ID 208075, 6 pages (2013). DOI:10.1155/2013/208075. (査読有)
- T. Ito, "Polyoxometalate-Surfactant Hybrids as a Building Strategy for Two-Dimensional Molecular Arrays", *Polyoxo. Chem.*, **1**, 6-14 (2012). DOI:10.2478/polchem-2013-0001. (査読有)
- T. Ito, K. Mikurube, M. Taira, H. Yoshioka, H. Naruke, "Hybrid Layered Crystal Composed of Polyoxoalkoxymetalate and Pyridinium Surfactant", *Polyoxo. Chem.*, **1**, 1-5 (2012). DOI: 10.2478/polchem-2012-0001. (査読有)
- T. Ito, M. Taira, K. Fukumoto, K. Yamamoto, H. Naruke, K. Tomita, "Polyoxovanadate-Surfactant Hybrid Layered Crystal Containing One-Dimensional Hydrogen-Bonded Cluster Chain", *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **85**, 1222-1224 (2012). DOI:10.1246/bcsj.20120157. (査読有)
- T. Ito, N. Fujimoto, S. Uchida, J. Iijima, H. Naruke, N. Mizuno, "Polyoxotungstate-Surfactant Layered Crystal toward Conductive Inorganic-Organic Hybrid", *Crystals*, **2**, 362-373 (2012). DOI: 10.3390/cryst2020362. (査読有)
- T. Ito, K. Mikurube, K. Hasegawa, M. Kurasawa, H. Naruke, T. Ozeki, "Polyoxomolybdate-Surfactant Hybrid Layered Crystal with Unusually Long Periodicity", *Chem. Lett.*, **40**, 626-628 (2011).

DOI:10.1246/cl.2011.626. (査読有)
伊藤 建, 「リチウムイオン複合型無機
-有機ハイブリッド層状結晶の創製と次
世代型固体電解質への展開」, *Annual
Report of The Murata Foundation (ISSN
0919-3383)*, **25**, 287-294 (2011). (査
読無)

[学会発表](計9件)

平良 みなこ, 佐藤 寛泰, 成毛 治朗,
伊藤 建 「デカバナジン酸 界面活性
剤ハイブリッド層状結晶の構造と伝導特
性」 日本化学会第 93 春季年会 2013
年 3 月 22 日 立命館大学びわこ・くさつ
キャンパス.

平良 みなこ, 福本 和弘, 成毛 治朗,
伊藤 建 「デカバナジン酸 界面活性
剤ハイブリッド層状結晶の合成と結晶構
造」 第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012 年
10 月 16 日 東京工業大学大岡山キャン
パス.

M. Taira, K. Fukumoto, H. Naruke, T.
Ito, "Inorganic-Organic Hybrid
Layered Crystals Composed of
Decavanadate and Cationic
Surfactant", *IACIS 2012 (14th
International Association of Colloid
and Interface Scientists, Conference)*,
Sendai (Japan), 2012, May 16th.

伊藤 建, 井出 龍太, 長谷川 信輔,
成毛 治朗, 「長鎖アルキルアミン - ポ
リ酸ハイブリッド層状結晶の構築」 日
本化学会第 92 春季年会 2012 年 3 月 27
日 慶応義塾大学日吉キャンパス.

T. Ito, "Inorganic-Organic Hybrid
Crystals Composed of Polyoxometalate
Clusters and Surfactants", *7th
National Symposium and Conference on
Solid State Chemistry and Allied Areas
(ISCAS-2011)*, New Delhi (India), 2011,
November 25th.

三廻部 啓輔, 成毛 治朗, 伊藤 建
「メトキシ基を有するポリモリブデン酸
を用いた無機 - 有機ハイブリッド層状結
晶の合成」 日本化学会第 5 回関東支部
大会 2011 年 8 月 31 日 東京農工大学
小金井キャンパス.

角 俊幸, 成毛 治朗, 伊藤 建 「ユ
ーロピウム含有ポリ酸 - 界面活性剤複合
体の合成と発光特性」 日本化学会第 5
回関東支部大会 2011 年 8 月 31 日 東
京農工大学小金井キャンパス.

平良 みなこ, 山本 和広, 成毛 治朗,
富田 恒之, 伊藤 建 「デカバナジン
酸 - 界面活性剤ハイブリッド層状結晶の
合成と光反応特性」 日本化学会第 5 回
関東支部大会 2011 年 8 月 31 日 東京
農工大学小金井キャンパス.

T. Ito, K. Mikurube, K. Hasegawa, M.
Kurasawa, H. Naruke, T. Ozeki,
"Hybrid Inorganic-Organic Layered

Crystals Constructed by Oxide Clusters
and Surfactant", *IUCr 2011*, Madrid
(Spain), 2011, August 27-28th.

[図書](計0件)

[産業財産権]
出願状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]

ホームページ等
http://kyousho.pr.tokai.ac.jp/index.php?p=l&ygyg_shoc=852010&tsc_shoc=&cmp_sho_kubun_cd=100&ygyg_bu_cd=2180

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 建 (ITO, Takeru)
東海大学・理学部化学科・講師
研究者番号: 5 0 3 7 6 9 3 5

(2) 研究協力者

尾関 智二 (OZEKI, Tomoji)
東京工業大学・理工学研究科・准教授
研究者番号: 6 0 2 1 4 1 3 6

成毛 治朗 (NARUKE, Haruo)
東京工業大学・資源化学研究所・准教授
研究者番号: 4 0 2 3 7 6 2 3