

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655182

研究課題名(和文) 柔軟性結晶を用いた色素増感型太陽電池用電解質の開発

研究課題名(英文) Synthesis of novel organic ionic plastic crystals for dye sensitized solar cells

研究代表者

守谷 誠 (Moriya, Makoto)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・助教

研究者番号：70452208

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：四級アンモニウムイオンと環状スルホニルアミドアニオンを構成要素として有する種々の有機イオン柔軟性結晶を合成した。本研究では、色素増感型太陽電池向け固体電解質への応用を目的に、四級アンモニウムイオンのアルキル基へのシアノ基導入やアンモニウムイオンの多価カチオン化を行った。得られた試料の結晶構造解析、電気化学測定から構造と特性の相関に関して知見を得た。

研究成果の概要(英文)：Novel organic ionic plastic crystals (OIPCs) composed of tetraalkyl ammonium cation and cyclic perfluorosulfonylamide anion were synthesized. We investigated the introduction of cyano group to ammonium moiety or the use of dicationic ammonium ions to modify the structure of OIPCs aiming to the application as a solid electrolyte of dye sensitized solar cells. Structure-function relationship of the OIPCs was evaluated by crystallographic study and electrochemical measurements.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

キーワード：柔軟性結晶 プラスティッククリスタル イオン伝導 固体電解質

1. 研究開始当初の背景

柔粘性結晶（柔軟性結晶）は結晶と液体の中間相の一つであり、分子が位置に関する秩序は保っている一方で配向に関する秩序を失った状態を指す。柔粘性結晶相にある物質は流動性を示すことなく格子内で分子運動を起こすことから、この特徴をイオン伝導に利用した新たな固体電解質の開発が期待されている。一方、色素増感型太陽電池では有機溶媒からなる電解液の使用が、漏液や揮発による電池の短寿命化や生産プロセスの煩雑化といった実用化を阻む要因となっている。このことから、色素増感型太陽電池の長寿命化とロール・ツー・ロール法による生産性の大幅な向上を可能にする新たな電解質材料が求められており、その候補として柔粘性結晶に注目が集まっている。

これまでにイオン液体と類似の有機イオン対やスクシノニトリルにヨウ化物イオンを含む塩を利用したものが色素増感型太陽電池用の柔粘性結晶電解質として報告されている。柔粘性結晶を色素増感型太陽電池用電解質として用いるには、融点が十分に高く実用的な利用温度域で固体として存在すること、さらに電解液を用いた際と同等の発電効率を得られることが必要となる。現状では柔粘性結晶を色素増感型太陽電池に応用している研究例は存在するものの、このような要求を満たす材料は見出されておらず、電解質としての特性と融点の両者を向上させることが柔粘性結晶の固体電解質への応用に向けた課題となっている。

一方、我々はリチウムイオン電池(LIB)用固体電解質材料の開発に取り組む中で、種々の柔粘性結晶の合成と伝導性の評価を進めてきた(例 Moriya M. et al. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 6311, *RSC Adv.* **2012**, 2, 8502)。このなかで、有機イオン柔粘性結晶の構成要素となるアニオンとカチオンの分子構造を立体的特徴と電子的特徴の両面から整理し、分子設計に反映させることにより-30度から250度程度という広範な温度範囲で柔粘性結晶として振る舞う新規材料を得ている。このように広範な利用可能温度域を持つ柔粘性結晶材料は極めて稀であることから、これまでのLIB向け電解質の開発によって得られてきた知見を色素増感型太陽電池開発へも展開したいということが本研究課題の着想に至った背景である。

2. 研究の目的

先にも述べた通り、色素増感型太陽電池への柔粘性結晶の応用には耐熱性と伝導性の両者を向上させることが課題となっている。しかし、有機イオン柔粘性結晶は材料として有用かつ興味深い特徴を持つにもかかわらず、研究グループは国内外を見ても限られておりその特性制御を可能にする合成指針も

確立されておらず、研究開発は試行錯誤的に進められているのが現状である。これに対し、我々は他に類を見ない非常に高い耐熱性を持つ柔粘性結晶を得ることに成功していることから、この材料を出発点に構成要素の分子構造を修飾あるいは制御に取り組みすることで、伝導特性と耐熱性を効率的に上昇させることを本研究の目的とした。

既報の柔粘性結晶に関する報告では、分子構造制御により伝導特性が向上しても融点は低下してしまうといったジレンマに陥る例がしばしば見られる。これに対し、我々の開発した柔粘性結晶では高解離度で嵩高いアニオンを用いつつことで、試料の融点を上昇させることに成功しているため、伝導度向上に特化した分子設計をカチオン側の構造制御を通して進められるという特徴を有する。

3. 研究の方法

我々が過去に得た有機イオン柔粘性結晶は四級アンモニウムイオンと環状パーフルオロスルホニルアミドアニオン(CPFSA)からなる。この有機イオン柔粘性結晶が広範な温度範囲で柔粘性結晶相を示す要因として、アニオンが高い解離度を示すとともに環状構造を取ることで分子運動が抑制されていることが挙げられている。この知見を基に、本研究ではアニオンはCPFSAに固定し、カチオンである四級アンモニウムイオンの構造を変化させることにより、高い伝導特性と耐熱性を両立する新規有機イオン柔粘性結晶の開発に取り組むこととした。カチオンの構造制御として、窒素上のアルキル鎖への官能基導入とアンモニウムイオンのジカチオン化の二通りの手法について検討した。

官能基導入による新規有機イオン柔粘性結晶の合成では、シアノ基の導入に関して集中的に検討した。これは、色素増感型太陽電池に関する報告で電解液にニトリルが用いられた場合に比較的良好な特性が得られていることを参考にしたことによる。

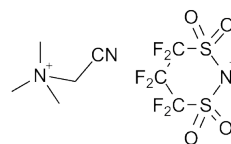


Figure 1. 本研究で開発した有機イオン柔粘性結晶の例

シアノ基を含む有機イオン柔粘性結晶 $[N(CH_3)_3(CH_2CN)][CPFSA]$ (1) は $[N(CH_3)_3(CH_2CN)]I$ と $LiCPFSA$ との間でアニオン交換反応を行うことにより得た。なお出発原料の $[N(CH_3)_3(CH_2CN)]I$ は $N(CH_3)_2(CH_2CN)I$ に CH_3I を作用させ合成した。出発原料と基質を適宜変化させ、同様の手順を適用し $[N(CH_3)_2(CH_2CH_3)(CH_2CN)][CPFSA]$ (2),

$[N(CH_3)_2(CH_2CN)_2][CPFSA]$ (**3**)を得た。得られた試料は、イオン交換水で洗浄した後、アルコールを結晶化溶媒とした再結晶、減圧下での乾燥を経て、いずれも白色粉末として収率70%程度で得られた。

カチオン部にジカチオン性アンモニウム塩を用いた有機イオン柔粘性結晶は、 $(H_3C)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$ に代表されるジアミンを原料に、二倍モル量のアルキルハライドとの反応を行い四級アンモニウム塩とした後、 $LiCPFSA$ を用いたアニオン交換を行うことにより合成した。用いるジアミンの構造、ハロゲン化アルキルの鎖長を変化させることで、多様な構造を持つジカチオン性化合物を得ている。試料の精製は、シアノ基を含む試料を合成した際と同様の手法を取った。

得られた化合物はNMR、元素分析、X線回折、示差走査型熱量測定(DSC)、交流インピーダンス法によるイオン伝導度測定を行い、構造と特性との相関を調べた。また、良好な単結晶が得られた試料については、単結晶X線構造解析を行いその結晶構造を明らかにした。

4. 研究成果

本研究ではシアノ基を有するアンモニウムイオン、あるいはジカチオン性アンモニウム塩を用いた有機イオン性化合物の合成を行ったが、ここでは主にシアノ基含有アンモニウムイオンからなる有機イオン化合物について述べる。

得られた柔粘性結晶1の 1H NMRスペクトルでは、3.23 ppmのピークはカチオン中心の窒素原子上のメチル基、4.83 ppmのピークはシアノ基に隣接するメチレン基に由来するシグナルが観測された。 ^{13}C NMRスペクトルからは52.9, 53.5, 111.2 ppmにシングレットのピーク、109.4, 112.5 ppmにはそれぞれダブルトリプレットのピークが観察された。このうち、52.9 ppmのピークはカチオン中心の窒素原子上のメチル基に由来し、53.5 ppmのピークはシアノ基に隣接するメチレン基、そして、112.5 ppmのピークはシアノ基に帰属されるものである。また、また、109.4, 112.5 ppmのダブルトリプレットのピークはCPFSAアニオンの炭素に由来する。これらの果はカチオン部位にメチル基とシアノ基が導入されていることを示し、目的とした $[N(CH_3)_3(CH_2CN)][CPFSA]$ が生成していることを支持するものである。同様に、2, 3やジカチオン性アンモニウムイオンを構成要素とする柔粘性結晶に関しても、NMRからその生成を支持する結果を得た。また、元素分析測定の結果も計算値と実測値で良い一致が見られており、この結果からも目的生成物が得られていることが支持された。

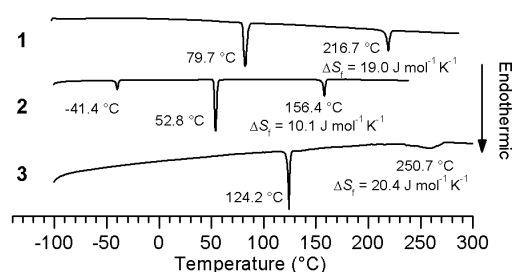


Figure 2. 得られた試料1-3のDSC曲線

生成物1-3の相転移挙動をDSCにより評価した (Figure 2)。1は79.7 °Cに固相間相転移による吸熱のピークが、216.7 °Cに融点とみられる吸熱のピークが観察された。また、216.7 °Cのピークから求めた融解エントロピーは $S_m = 19.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、Timmermansの経験則 ($S_m < 20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)に従っていることから1には柔粘性結晶相が存在すると考えられる。2のDSC曲線には-41.4, 52.8 °Cに固相間相転移に伴う吸熱ピークが観測され、156.4 °Cには融点と見られるピークが表れていた。このピークから算出した融解エントロピーは $S_m = 10.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、こちらもTimmermansの経験則に従っていることから2も柔粘性結晶として振る舞うものと考えられる。一方、 $[N(CH_3)_2(CH_2CN)_2][CPFSA]$ のDSC曲線には融点と見られるピークが123.2 °Cに観測されたのみであったことから、3には柔粘性結晶相は存在しないことが示された。1, 2が柔粘性結晶相を示し、3にはそのような相が存在しないことから、カチオン構造の非対称性制御が柔粘性結晶の合成に大きな役割を果たしていることが分かる。

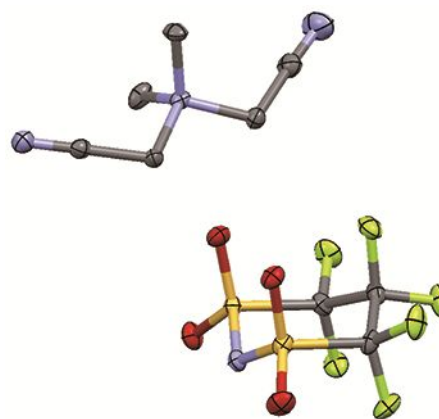


Figure 3. 化合物3の結晶構造 (C: 灰、O: 赤、N: 水色、F: 緑、S: 黄)

結晶性化合物として得られた3については良好な単結晶が得られたことから単結晶X線構造解析を行った (Figure 2)。3の結晶中におけるシアノ基の炭素原子と窒素原子の結合長は1.14 Åと一般的なシアノ基の炭素原子と窒素原子の結合長の範疇にあった。カチオン部位の二つのシアノ基を含むアルキル鎖は全て ac 平面上に存在してお

り、二つのメチル基は ac 平面を挟んで上下に張り出していた。ac 平面内では、二つのカチオンが向かい合うような形で存在していることが分かる。また、結晶格子中で CPFSA は全て椅子型で存在していることが明らかとなった。なお我々が知る限り、この結果は CPFSA アニオンの結晶構造を明らかにした初めての例である。

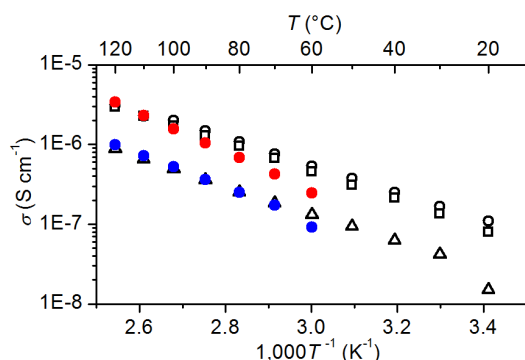


Figure 4. 1, 2 と以前に開発した CPFSA アニオンを有する柔粘性結晶 $[N(CH_3)_n(CH_2CH_3)_{4-n}] [CPFSA]$ のイオン伝導度 (青: 1, 赤: 2, Δ : $[N(CH_3)_3(CH_2CH_3)] [CPFSA]$, \square : $[N(CH_3)_2(CH_2CH_3)_2] [CPFSA]$, \square : $[N(CH_3)(CH_2CH_3)_3] [CPFSA]$)

柔粘性結晶相を有する試料 1, 2 について交流インピーダンス法によってイオン伝導度を評価した (Figure 4)。1 は相転移温度近傍の 60 °C からイオン伝導性が観察され、100 °C で $5.2 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ 程度のイオン伝導度を示した。2 も固相間相転移点に近い 60 °C からイオン伝導性を示し、100 °C で $1.6 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ 程度のイオン伝導度を示した。これより、1, 2 とともに比較的大きな吸熱ピークとして観測されている 60 °C 前後の固相間相転移点がいオン伝導特性に大きな影響を与えており、この固相間相転移点においてイオン種の運動性が大きくなっていることが示唆される。具体的には、イオン種の束縛回転運動やそれに伴う欠陥の増加が起こっていると考えられる。また、過去に我々が合成した CPFSA からなる有機イオン柔粘性結晶と比較したところ、有機イオン柔粘性結晶自体のイオン伝導度には大きな変化は生じていなかった。キャリア種をドーブした際の伝導性の変化を今後評価する必要があるが、この結果からは官能基導入を行っても特性が低下することはないことを示すものである。

なお、窒素上の置換基の種類とイオン伝導度との相関を見ると、60 °C 以上の温度域では 2 の方が 1 よりも 2 倍程度大きくなっていた。これは、2 のカチオン部位のエチル基の構造の自由度が 1 のメチル基よりも大きいためと考えられる。したがって、官能基導入を用いた材料設計の際にも、分子構造の対称性に加え分子運動の自由度を考慮する必要があることが示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

{ 雑誌論文 } (計 1 件)

Makoto Moriya, Takaaki Watanabe Shohei Nabeno, Wataru Sakamoto, Toshinobu Yogo, *Chemistry Letters*, **2014**, *43*, 108-110. 査読有 DOI: 10.1246/cl.130874.

{ 学会発表 } (計 7 件)

守谷誠, 鍋野昇平、渡邊隆明、坂本渉、余語利信、有機イオン柔粘性結晶を利用したイオン伝導性材料の開発、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 27 日、名古屋大学

鍋野昇平、守谷誠、坂本渉、余語利信、自アンモニウムカチオンとスルホニルアミドアニオンからなる有機イオン柔粘性結晶の合成と固体電解質への応用、第四回イオン液体討論会、2013 年 11 月 20 日、慶応義塾大学

鍋野昇平、守谷誠、坂本渉、余語利信、ジカチオン性柔粘性結晶の合成とイオン伝導性の評価、第 3 階 C S J 化学フェスタ、2013 年 10 月 23 日、タワーホール船堀

守谷誠、分子の規則的配列を利用した新しい固体電解質材料の開発、高分子同友会勉強会、2013 年 2 月 20 日、高分子同友会会議室

渡邊隆明、守谷誠、坂本渉、余語利信、柔軟性結晶イオン伝導体の開発、第 2 回 C S J 化学フェスタ、2012 年 10 月 17 日、東京工業大学

渡邊隆明、守谷誠、坂本渉、余語利信、柔軟性結晶イオン伝導体における種々リチウム塩の添加効果、第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2012 年 11 月 11 日、名古屋工業大学

守谷誠、渡邊隆明、坂本渉、余語利信、環状スルホニルアミドアニオンとアンモニウムカチオンからなる柔軟性結晶イオン対の固体リチウムイオン伝導体としての応用、第 3 階イオン液体討論会、2012 年 12 月 7 日、沖縄県男女共同参画センターにいる

{ 図書 } (計 0 件)

{ 産業財産権 }
出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

{ その他 }

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

守谷 誠 (MORIYA, Makoto)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・助教

研究者番号：70452208