

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2007 ～ 2008
 課題番号：19750011
 研究課題名（和文）Rotator 相をマトリックスとした二次元型 Li⁺イオン伝導体の開発と物性
 研究課題名（英文）The development and physical properties of two-dimensional Li⁺ ionic-conductor used rotator phases as matrix
 研究代表者
 田中 晋 (TANAKA SUSUMU)
 米子工業高等専門学校・物質工学科・准教授
 研究者番号：40311063

研究成果の概要：

炭素数 4, 6, 8, 10, 12 の塩化 *n*-アルキルアンモニウムが融点直下で形成する二次元的なイオン伝導パスをもった rotator 相へ、ごく少量の LiCl を添加すると、アルキル鎖の短い塩化 *n*-アルキルアンモニウムほど電気伝導度が増加しやすく、LiCl 無添加物と比較して最大約 15 倍まで増加することを確認した。また、固体 NMR スペクトルからは、リチウムイオンがアルキルアンモニウムイオンの親水基末端付近にある 2 種の異なったサイトに位置することを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,600,000円	0円	1,600,000円
2008年度	1,700,000円	510,000円	2,210,000円
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000円	510,000円	3,810,000円

研究分野：物理化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：Rotator 相，イオン伝導体，塩化アルキルアンモニウム，電気伝導度，固体 NMR

1. 研究開始当初の背景

Rotator 相は、A. Muller らにより長鎖の *n*-パラフィンについて報告された固液中間相である^[1]。他の固液中間相である柔粘性結晶（プラスチック・クリスタル）相と液晶相と比べると、rotator 相はそれらの中間的性質をもっている。Rotator 相と柔粘性結晶では、分子が重心の位置に関する秩序を保って各格子点状に位置しており、同時に分子が自己拡散している点において共通している。一方、柔粘性結晶が等方的に回転しているほぼ球形の分子から形成されるのに対し、rotator 相

は長軸周りの一軸回転運動をする棒状の分子から形成され、分子が配向秩序を保っている点は液晶と共通している。Rotator 相を形成する物質の中でも、*n*-アルキルアンモニウム塩は、ラメラ型の二重層状構造をもっており、陽イオン、陰イオンともに、層の面方向に二次元的自己拡散をしていることが報告されている^[2]。申請者も塩化ドデシルアンモニウム (DACl) の融点直下に現れる rotator 相について、熱測定、固体 NMR 測定等を行い、その動的構造を明らかにした^[3]。

1999年に D. R. MacFarlane らが、ある柔粘

性結晶へ Li^+ イオンを添加すると、イオン伝導度が 1000 倍となることを報告しており¹⁴⁾、rotator 相においても、同様に Li^+ イオン添加によるイオン伝導度の増加が期待できた。

2. 研究の目的

Rotator 相は、イオンが等方的に自己拡散する柔粘性結晶とは異なり、ラメラ型層状構造の層面方向へイオン伝導がおもに生じるという特徴がある。本研究では、rotator 相を用いた異方性のある二次元的な高イオン伝導体の開発の基礎研究となることを目指し、rotator 相へごく少量の Li^+ イオンを添加したときの電気伝導や構造への影響を明らかにすることを研究の目的とした。

3. 研究の方法

(1) 試料の合成および二成分系試料の調整

炭素数 4, 6, 8, 10, 12 の塩化 *n*-アルキルアンモニウム (以下、それぞれ C_4Cl , C_6Cl , C_8Cl , C_{10}Cl , C_{12}Cl と記す) の粗結晶を、それぞれに対応する *n*-アルキルアミンのエタノール溶液へ塩酸:エタノール (4:1) 混合溶液を pH2~4 の塩酸小過剰となるまで滴下した後、溶媒を減圧蒸留によって取り除いて得た。粗結晶は、エタノール:ジエチルエーテル (1:1) 混合溶液でそれぞれ 3 回再結晶した後、五酸化二リン共存下のデシケータ内で約 3 週間乾燥させた。

合成した塩化 *n*-アルキルアンモニウムには約 1~10 wt% の割合で塩化リチウムを加え、テトラヒドロフラン:エタノール混合溶液に溶解させた後、減圧蒸留にて溶媒を取り除き、種々濃度の塩化 *n*-アルキルアンモニウム/LiCl 二成分系試料を得た。

(2) 示差熱カロリメトリー (DSC)

LiCl 添加による転移温度および転移エントロピー変化への影響を観測するためにセイコーインスツルメンツ社製熱分析装置 DSC 6200 を用いて示差走査カロリメトリーを測定した。試料は開放型 Al パンに入れ、昇温速度を 5 K min^{-1} として Ar 雰囲気下にて測定した。標準試料にはアルミナを用いた。

(3) 粉末 X 線回折

LiCl 添加による構造への影響を調べるために理学電機社製 X 線回折装置 MiniFlex を用い、粉末 X 線回折を測定した。線源には $\text{CuK}\alpha$ を用い、回折角 2θ の測定範囲は $2-50^\circ$ 、掃引速度は 1° min^{-1} とした。試料の温度は、秋月電子通商社製のペルチェ温度コントロールキットおよび自作セルを用いて制御した。また、吸湿性の LiCl を含む二成分系試料には厚さ $7.5 \mu\text{m}$ のカプトン膜を被せて測定した。

(4) 交流インピーダンス測定

電気伝導度を調べるために、HIOKI 社製ケミカルインピーダンスメータ 3532-80 を用い、二端子法にて周波数範囲 $4 \text{ Hz}-1 \text{ MHz}$ で電圧 0.010 V の交流を印加し、交流インピーダンスを測定した。試料は直径 10 mm の円盤状ペレットに成形し、両面に Chemtronics 社製銀ペースト CW2400 を塗って銅電極を接触させたものを用いた。電気伝導度 σ は次式を用いて求めた。

$$\sigma = \frac{d}{|Z| \times a}$$

d : 試料の厚さ (m) $|Z|$: インピーダンス (Ω)

a : 試料と電極の接触面積 (m^2)

(5) 固体 NMR スペクトル

二成分系試料中におけるアルキルアンモニウムイオンおよび Li^+ イオンを観測するために、Bruker 社製核磁気共鳴装置 DRX600 を用いて、 ^1H および ^7Li MAS NMR スペクトルを室温から 285 K の温度範囲で測定した。 ^1H 核、 ^7Li 核のラーモア周波数は、それぞれ 600.131500 MHz 、 233.233407 MHz とした。測定には $\phi 4 \text{ mm}$ ジルコニウム製ロータを用い、MAS 速度は $10-30 \text{ kHz}$ とした。また、 ^7Li および ^1H 核の化学シフトの標準には、それぞれ LiCl とアダマンタンの固体を用いた。

4. 研究成果

(1) DSC 測定

図 1、2 に $\text{C}_6\text{Cl}/\text{LiCl}$ 、 $\text{C}_{12}\text{Cl}/\text{LiCl}$ 二成分系について測定した DSC 曲線を示す。

$\text{C}_6\text{Cl}/\text{LiCl}$ では、LiCl を含まない $0 \text{ wt}\%$ 試料で 221°C に観測された融点は、LiCl 添加とともに低温側へ移動し、 $9.2 \text{ wt}\%$ LiCl 添加試料では室温から融点までの rotator 相となる温度領域が $0 \text{ wt}\%$ 試料に比べて約 60 K 狭くなった。また、これらの融点におけるエンタルピー変化は、LiCl 濃度とともに小さくなる傾向が観測された。更に、融点以下の約 $46-61$ 、 137 、 144°C 付近に複数の新たな熱吸収が見られた。このうち、 $5.0-9.2 \text{ wt}\%$ LiCl 添加試料で見られた約 $46-61^\circ\text{C}$ の熱吸収は、LiCl の TG/DTA 測定結果から、吸湿性の LiCl によって取り込まれていた結晶水の脱離によるものと考えられる。

$\text{C}_{12}\text{Cl}/\text{LiCl}$ おいても、LiCl を含まない $0 \text{ wt}\%$ 試料で 181.1°C に観測された融点は、LiCl 添加とともに低温側へ移動し、 $4 \text{ wt}\%$ LiCl 添加試料では 69°C 付近から融点までの rotator 相となる温度領域が $0 \text{ wt}\%$ 試料に比べて約 40 K 狭くなった。また、LiCl 添加により、 $92-126^\circ\text{C}$ に、新たな転移が複数現れ、これらの転移エンタルピー変化は LiCl 濃度とともに増加した。

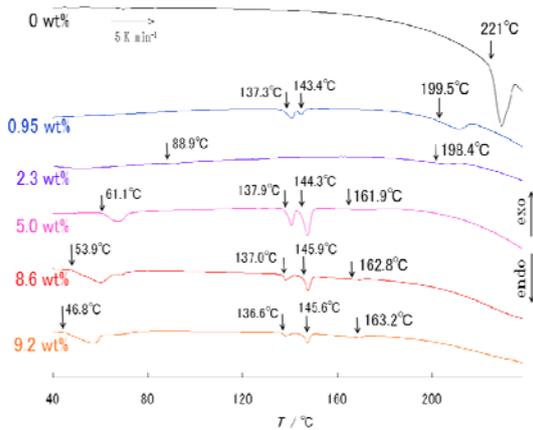


図1. C6Cl/LiCl 二成分系における DSC 曲線
図中の矢印は転移点、数値は転移温度。

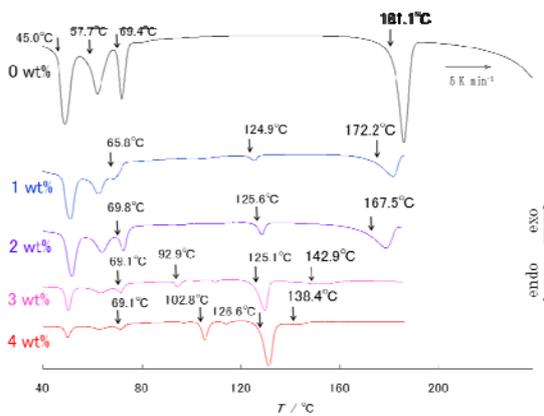


図2 C12Cl/LiCl 二成分系における DSC 曲線
図中の矢印は転移点、数値は転移温度。

(2) X 線回折

C4, 6, 8, 10, 12Cl/LiCl 二成分系試料の rotator 相について室温から約 90°C までの温度範囲で測定した粉末 X 線回折の結果からは、LiCl 添加した試料も、無添加試料と同様、正方晶系の結晶構造をもっていることが分かった。いずれの二成分系試料においても、LiCl を添加による格子定数の変化はほとんどないことから、LiCl 添加が構造には大きな影響をおよぼしていないことが確認できた。

(3) 電気伝導度

いずれの二成分系試料においても、電気伝導度は温度とともに増加し、また、少量の LiCl の添加によって電気伝導度が増加することも確認できた。

図3に、C6Cl/LiCl 0, 5.0 wt% 試料について 1kHz の交流を用いて測定したインピーダンスから求めた電気伝導度 σ の温度変化を示す。30°C の rotator 相での電気伝導度は、0 wt%

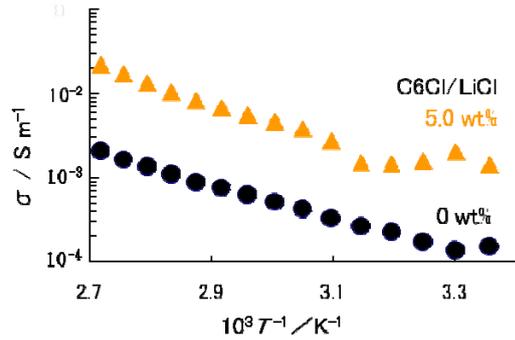


図3 C6Cl/LiCl の rotator 相における電気伝導度

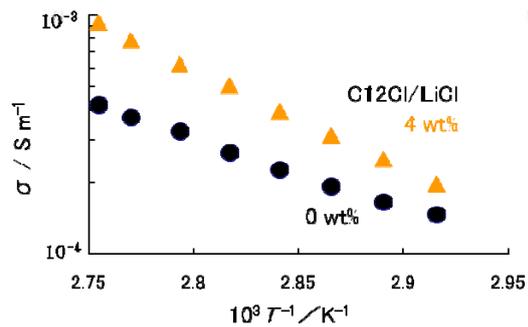


図4 C12Cl/LiCl の rotator 相における電気伝導度

試料で $1.39 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ 、5.0 wt% 試料で $2.02 \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$ となり、5 wt% の LiCl 添加によって電気伝導度が約 15 倍向上することが分かった。

一方、アルキル鎖が長い C12Cl/LiCl 二成分系試料については、rotator 相の低温部分となる 70°C 付近で 4 wt% 試料の電気伝導度は、0 wt% 試料の 1.3 倍、高温側の 90°C 付近で 2.2 倍となり、アルキル鎖のより長い塩化アルキルアンモニウムでは、LiCl 添加による電気伝導度の増加が小さい傾向にあることが明らかとなった。

(4) NMR スペクトル

① ^7Li MAS NMR スペクトル

室温以上で rotator 相を形成する C6Cl/LiCl 5 wt% 試料における ^7Li MAS NMR スペクトルでは、室温付近の 33°C で 1.2 ppm 付近に半値幅約 0.7 ppm の幅広いピークが観測された。温度が上昇すると、この幅広いピークは高磁場側へ僅かにシフトし、63°C 以上では徐々に鋭いピークへ置き換わっていった。この鋭いピークも温度上昇とともに面積が小さくなる傾向にあった。また、63°C 以上では 0.6 ppm 付近にも新たな鋭いピークが現れ、温度上昇とともに低磁場側へ僅かにシフトしながら、そのピーク面積は大きくなっていった (図6)。同様の傾向は他の二成分系試料の rotator 相についても観測された。特に、C8Cl/LiCl 4.5wt%

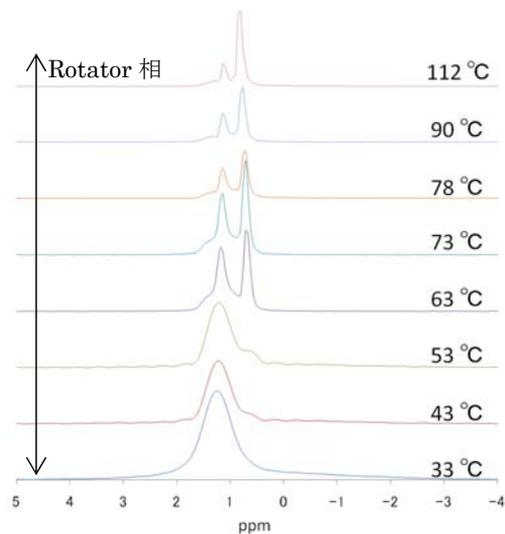


図5 C6Cl/LiCl 5 wt%試料における⁷Li MAS NMR スペクトル

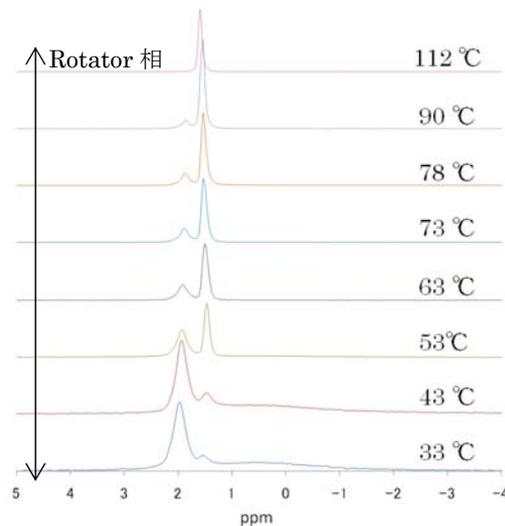


図6 C8Cl/LiCl 4.5 wt%試料における⁷Li MAS NMR スペクトル

試料では、1.9 ppm 付近の鋭いピークは、温度上昇とともに高磁場側へシフトしながら小さくなり、対照的に0.5 ppm 付近の鋭いピークは温度上昇とともに低磁場側へシフトしながら大きくなっており、112°Cでは0.5 ppm 付近のピークのみが観測された (図6)。これらのスペクトルから、C4, 6, 8, 10, 12Cl/LiCl 二成分系試料の rotator 相では、2種類以上の Li⁺イオンが存在し、温度上昇とともに、高磁場側に対応する成分が増加すること、また、これらの間の化学交換速度が速くなっていることが明らかとなった。

② ¹H MAS NMR スペクトル

図10に、C10Cl/LiCl 4 wt%試料の rotator 相における¹H MAS NMR スペクトルを示す。67°Cでは、親水基末端側のα位¹Hに帰属できるピークが3.3 ppm 付近と3.7 ppm 付近に2本観測され、末端アンモニウム基の¹Hに帰属できたピークも8.1 ppm 付近の成分の他に僅かであるが7.5 ppm 付近の成分が存在している。これら2本ずつあるピークは、温度上昇とともにいずれも高磁場側の成分が増加し、低磁場側の成分が減少する傾向が見られ、⁷Li MAS NMR スペクトルで観測された傾向ともよく一致した。アルキル鎖疎水基側¹Hに帰属できる2 ppm 以下のピークについてはLiCl 無添加試料のスペクトルと比較しても2種類以上の成分に分かれている様子は観測出来なかったことから、Li⁺イオンはこの rotator 相において、アルキルアンモニウムイオンの親水基末端付近にある2種類の異なるサイトに存在しており、温度上昇とともにこれら2サイト間の交換が速くなっていること、また一方のサイトが占める割合が増加する傾向にあることが分かった。C10以外のC4, 6, 8, 12Cl/LiCl 二成分系試料の rotator 相についても同様の結果が得られた。

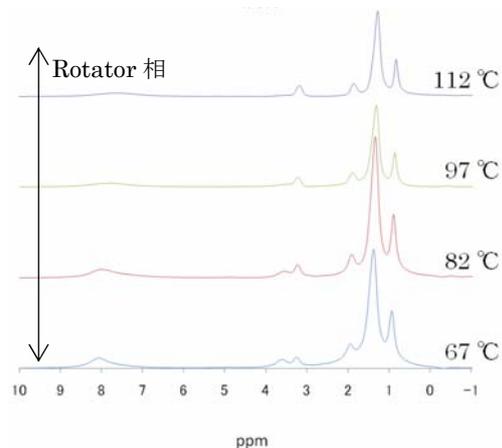


図7 C10Cl/LiCl 4 wt%試料における

(5) 謝辞

固体NMRスペクトルの測定につきましては、横浜市立大学大学院国際総合科学研究科 本多 尚准教授に協力をいただきました。ここにお礼申し上げます。

(6) 参考文献

- [1] A. Muller, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **138**, 514(1932).
- [2] S. Iwai, M. Hattori, D. Nakamura and R. Ikeda, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 827(1993).
- [3] S. Tanaka, N. Onoda-Yamamuro, S.

Ishimaru and R. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2981(1997).

[4] D. R. MacFarlane, J. Huang and M. Forsyth, *Nature*, **402**, 792(1999).

5. 主な発表論文等
なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

田中 晋 (TANAKA SUSUMU)
米子工業高等専門学校・物質工学科
・准教授

研究者番号： 40311063