

2P051

パーフルオロボレイトを用いた Rotator 相化合物の自立薄膜化とイオン伝導

(米子高専物質工学科) ○田中 晋・ムハンマド ファドリル・小田原 妙子

The Formation of Free-standing Thin-film and ionic conductivity of novel rotator-phase compounds using perfluoroborate

Susumu Tanaka, Muhammad Fadhlil and Taeko Odawara

Department of Materials Science, National Institute of Technology, Yonago College,

4448 hikona-cho, Yonago-shi, Tottori-ken 683-8502, Japan

吸湿性の低い rotator 相化合物を得る目的でパーフルオロボレイトを用いた $C_{12}H_{25}N(CH_3)_n(C_2H_5)_{n-3}[CF_3BF_3]$ ($n = 1-3$) を合成し、DSC、XRD、交流インピーダンス、 1H NMR スペクトル線幅の二次モーメントなどの測定から、これらの試料が融点直下において rotator 相を形成することを明らかにした。また、 $n = 3$ の化合物については、約 $90^\circ C$ 以上の熱水上に滴下するラングミュア法によって半透明の自立薄膜化が可能であることを見出し、この薄膜における分子構造を調べた。

【緒言】

近年、球状イオンによって形成される柔粘性結晶や棒状イオンによって形成される rotator 相といった固液中間相が、柔らかくかつ高いイオン伝導を持った新しい固体電解質材料として見直されている。特に、松本らがパーフルオロボレイトを用いて合成した新規柔粘性結晶 $C_3H_7N(C_2H_5)CH_3[CF_3BF_3]$ は、耐酸化性が高く、透明な樹脂塊状となることから、光学分野などへの応用も期待されている¹⁾。アルキルアンモニウム塩の多くは吸湿性をもつが、このパーフルオロボレイトを用いることで、吸湿性が低いことも特徴である。本研究では、これらの性質を rotator 相でも実現するため、アルキル鎖を長くした $C_{12}H_{25}N(CH_3)_n(C_2H_5)_{n-3}[CF_3BF_3]$ ($n = 1-3$, 以下 $C_{12}N_nCB$ と記す) を合成し、分子構造や運動を調べた。Rotator 相はラメラ型の層状構造をもち、イオンが層面に沿った二次元的な自己拡散を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。また、今回、 $n = 3$ の化合物 $C_{12}N_3CB$ について、熱水上で半透明な自立薄膜を形成することを見出した。水分を含んだ状態でのみこの薄膜の形状が保たれていることから、本研究では、 $C_{12}N_3CB$ に水を加えた二成分系について分子構造を調べ、自立薄膜形成のメカニズムや液晶相の有無について明らかにした。

【実験】

$n-C_{12}H_{25}N(CH_3)_n(C_2H_5)_{n-3}Cl$ ($n = 1-3$) 水溶液を陰イオン交換樹脂に通した後、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、溶媒を減圧留去して $C_{12}N_nCB$ ($n = 1-3$) の白色微粉末状試料を得た。試料はベンゼン: THF(5:1) 混合溶液を用いて再結晶を 2 回行った。各試料については、ラングミュア法を用いて熱水上で薄膜の形成を試みた。また、 $C_{12}N_3CB$ については、種々濃度の水との二成分系試料を作製した。これらの試料について DSC、XRD、 1H MAS NMR スペ

クトル、および $^1\text{H NMR}$ スペクトル線幅の二次モーメント M_2 、スピナー格子緩和時間 T_1 などの測定を行った。また、二成分系試料については偏光顕微鏡観察を、水を含まない粉末試料については、円盤ペレット状に成型し交流インピーダンス測定を行った。

【結果・考察】

$\text{C12N}_n\text{CB}$ における DSC 測定では、 $n = 1-3$ のいずれの試料も融解エントロピー変化 ΔS_{mp} が $20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 以下の小さな値であることが確認でき、融解までに部分融解を経て固液中間相を形成している可能性が明らかとなった (Fig. 1)。それぞれの固相を高温側から固相 I、II とする。 C12N1CB については、偏光顕微鏡観察から融点直下に液晶相を形成していることが確認できた。各試料の固相 I における XRD パターンからは、イオンの重心位置が格子点上に位置して秩序を保っていることが分かった。同時に、交流インピーダンス測定から得られた電気伝導度は、約 10^{-10} から $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ とやや低い部分があるものの、イオンが自己拡散していることを示しており、さらに、 $^1\text{H } M_2$ 測定より、陽イオンの一軸回転運動に相当する分子運動の存在が確認できたことから、固相 I はいずれも rotator 相であることが分かった。

C12N3CB については、THF などに溶かしたものを約 90°C の熱水上に滴下すると半透明な薄膜が形成され (Fig. 2)、XRD 測定より、これが層間隔 $21.19 \pm 0.04 \text{ \AA}$ の層状構造をもち、微結晶試料よりもピークが鋭いことからイオンの配向秩序が高い状態にあることが分かった。この薄膜は温度が約 60°C 以下に下がったり、高温で放置して水分が蒸発したりすると崩壊し、微結晶状態となることが分かった。 C12N3CB に水を 10–50 wt% 加えた二成分系について DSC 測定、偏光顕微鏡観察を行ったところ、いずれも約 60°C 以下で微結晶と水がほぼ分離した状態、約 60 から 85°C で液晶相、 85°C 以上で等方的液体となることが分かった。熱水上に薄膜が形成される際、大気に晒されている薄膜表面と熱水に接触した部分の間には、温度勾配があると考えられることから、薄膜表面は 60°C 以下の二成分系に見られるような微結晶状態に近く、熱水側は液晶状態となり微結晶を繋ぎ止める役割を果たして薄膜が形成されたと類推される。

1) Z. B. Zhou and H. Matsumoto, *Electrochem. Commun.*, **9**, 1017(2007).

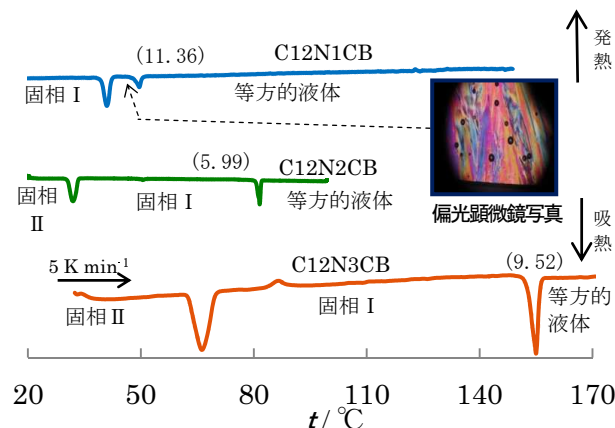


Fig. 1 DSC curves of $\text{C12N}_n\text{CB}$ ($n = 1-3$). The numbers in () are $\Delta S_{\text{mp}} / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.



Fig. 2 The free-standing thin film of C12N3CB .

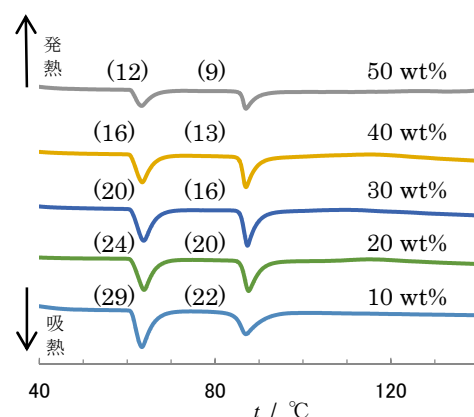


Fig. 3 DSC curves of $\text{C12N3CB}/\text{H}_2\text{O}$ system. The numbers in () are $\Delta S / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.