

テーマ

Rotator相化合物を用いた中低温域用固体電解質等の開発

研究者

田中 晋 (米子工業高等専門学校 物質工学科)

概要

実用例が少ない100°C付近の中低温域で動作する固体電解質をフッ化ホウ酸塩が形成する固液中間相「rotator相」を利用して開発することを目指した。 $C_{10}H_{21}N(CH_3)_3[CF_3BF_3]$ については、100°C付近で、比較的高い伝導度を示し、リチウム塩を添加することで、 $10^{-3} S cm^{-1}$ 程度の実用できる伝導度を示すことが分かった。アルキル鎖を短くしたり、陽イオンの親水基末端の大きさなどを変えることで、伝導度が増加することも系統的に調査した。また、 $C_{10}H_{21}N(CH_3)_3[CF_3BF_3]$ などは、水に加えて加熱・放冷するだけで半透明な自立薄膜を形成するため、新たな有機薄膜作製法としての活用も考えられる。

研究内容

背景 実用化されている主な固体電解質

◎ 廃熱を利用した燃料電池で発電！



提案 固体と液体の中間状態 Rotator相 を利用！

Rotator相を利用する利点

・柔らかいので電極との接触面積が大きく、電気伝導のロスが少ない。

・自己組織化により連続したイオン伝導パスが簡単に形成される。

⇒ 層に沿って二次元的に伝導しやすいので異方性をもった固体電解質となる。

イオン性化合物による Rotator相の定義

- ① イオンの重心は格子点上にある
外見は固体状態
- ② イオンは一軸回転運動をする
棒状イオンから形成される
- ③ イオンは自己拡散する
◎ 高いイオン伝導度をもつ

例: アルキルアンモニウム塩など ⇒ × 吸湿性が高いものが多く、空気中での取り扱いが難しい。 ➡ 吸湿性の低いRotator相の探索

結果

$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3[CF_3BF_3]$ とその類塩についてDSC, XRD, 固体NMRスペクトル, インピーダンスを測定各試料について、rotator相の温度域/電気伝導度 σ /薄膜形成の可否を示す。

<p>$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3[CF_3BF_3]$ 63-153°C / $1 \times 10^{-8} S cm^{-1}$ @ 100°C 薄膜形成○</p> <p>↓ アルキル鎖長短く</p> <p>$C_{10}H_{21}N(CH_3)_3[CF_3BF_3]$ 27-132.6°C / $1 \times 10^{-7} S cm^{-1}$ @ 100°C 薄膜形成○</p> <p>⇒ LiCl 20 mol%添加で伝導度は120-10,000倍</p> <p>↓ 陰イオン変更</p> <p>$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3 BF_4$ 87-ca.200°C / $3 \times 10^{-8} S cm^{-1}$ @ 100°C 薄膜形成×</p> <p>$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3 PF_6$ 106-ca.200°C / $1 \times 10^{-6} S cm^{-1}$ @ 120°C 薄膜形成×</p>	<p>親水基末端変更</p> <p>$C_{12}H_{25}NH_3[CF_3BF_3]$ 31-48°C / $2 \times 10^{-8} S cm^{-1}$ @ 40°C 薄膜形成×</p> <p>$C_{10}H_{21}NH_3[CF_3BF_3]$ 25-60°C / $2 \times 10^{-5} S cm^{-1}$ @ 40°C 薄膜形成×</p>	<p>$C_{10}H_{25}N(C_2H_5)_3[CF_3BF_3]$ 37-42°C / $8 \times 10^{-5} S cm^{-1}$ @ 40°C 薄膜形成×</p> <p>$C_{12}H_{25}P(C_4H_9)_3[CF_3BF_3]$ 4-39°C / $1.0 \times 10^{-5} S cm^{-1}$ @ 37°C 薄膜形成×</p> <p>$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3[C_2F_5BF_3]$ 13.6-138.9°C / $1.0 \times 10^{-8} S cm^{-1}$ @ 100°C 薄膜形成○</p>
--	--	---

$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3[CF_3BF_3]$ 類塩において、分かったこと

- いずれも、融点直下の温度域でrotator相を形成。
- 次のとき、電気伝導度が増加が見られた。
 - ・アルキル鎖がより短いとき。
 - ・親水基末端がトリメチルアンモニウム基より小さいとき or 大きいとき(中心元素をPとしたときも含む)
 - ⇒ ただし、同時に融点も低下するため、中低温域で固体電解質とすることは不可。
- $C_{10}H_{21}N(CH_3)_3[CF_3BF_3]$ は、中低温域で比較的高い電気伝導度を持ち、LiClの添加で、実用的な $10^{-3} S cm^{-1}$ 程度の伝導度を示す。
- 以下の条件で、自立薄膜の形成が確認できた。
 - ・陰イオンが、 $[CF_3BF_3]^-$ or $[C_2F_5BF_3]^-$
 - ・親水基末端が、トリメチルアンモニウム基
 - ・アルキル鎖の炭素数が、10から12
 - ⇒ 自己組織化する際の空間的な障害、親水基における電荷密度などが影響していると考えられる。

応用分野

電池材料(固体電解質)・有機薄膜作製・光化学反応場

連絡先

米子工業高等専門学校 物質工学科 教授 田中 晋
s-tanana@yonago-k.ac.jp、電話 0859-24-5159