

平成20年度 研究戦略プロジェクト事業 研究成果報告書

平成21年6月30日

公立大学法人横浜市立大学
理事長 様

平成20年度 研究戦略プロジェクト事業 (W20014) で行った研究成果等は下記のとおりです。

記

1 研究者情報	研究代表者氏名 (所属・職位)	本多 尚 (国際総合科学研究科・准教授)			
2 事業情報	新規・継続の分け				
	研究費の区分	若手人材育成推進費 (自然科学)			
	研究課題名	固液中間相等を利用した超リチウムイオン伝導体の開発			
	研究実施期間	平成20年7月1日 ~ 平成21年3月31日			
	研究ユニットの構成 <small>※研究代表者も含む ※研究計画書と相違のないようにご注意ください。</small>	所属名・企業名等	役職名	氏名	役割
	国際総合科学研究科	准教授	本多 尚	研究代表者	

3 研究概要
<p>固体中でイオンが液体のように流れるイオン伝導体は、リチウムイオン電池の電解層として期待されている。これまでに用いられてきた電解層は液体のため、液漏れなど安全性に難がある。そこで、固体電解層の開発が期待されている。本研究では、固体と液体の性質を兼ね備えている固液中間相に着目し、イオン伝導体の開発に取り組んだ。固体と液体の中間相には、液晶や柔粘性結晶がある。これら中間相では、イオンが拡散運動していることから、イオン伝導体として活用できる可能性がある。本研究では、亜硝酸リチウムと <i>n</i>-ブチルアンモニウム塩化物に塩化リチウムと水を導入した液晶を中心に、固体 NMR および電気伝導度測定を行った。その結果、亜硝酸リチウムは柔粘性結晶相をとらないが、リチウム伝導が観測できた。また、液晶の方でもリチウム伝導が観測できたが、その伝導度はあまり大きくなかったが、中間相を用いたリチウム伝導体の研究方向が明らかになった。今後は、本研究をベースにリチウム伝導体の研究を展開していく。</p>

4 研究成果

※研究成果については、2,000 字程度で記入して下さい。(絵、図入りも可)

※地域貢献促進費の方は課題提案者に提出する報告書(必須)をご提出頂きますので、この欄は記載しないで結構です。その他の方は別紙を用意せず、この枠の中に記入するようにして下さい。(枚数は問いません)

柔粘性結晶と液晶は、固体と液体の中間相である。柔粘性結晶は、分子の重心位置が結晶のように規則正しく配列しているが、分子配向が液体のように乱れている物質である。また、柔らかいという性質を持った結晶である。一方、液晶は、分子が一定の方向にそろっているが、重心位置は液体のように乱れている物質である。柔粘性結晶は分子配向が 3 次元方向で乱れている物質と、1 次元方向の配向だけ乱れていない物質がある。後者は Rotator 相と呼ばれ、柔粘性結晶と区別されることがある。これは、Rotator 相が液晶と柔粘性結晶の中間的な位置にあり、液晶と柔粘性結晶の性質を部分的に示すことがあるからである。柔粘性結晶の中でもイオン結晶からなるものを柔粘性イオン結晶と呼んでいる。柔粘性相ではイオンが拡散するため、柔らかいという性質が派生する。この特性を利用して、Li 伝導体の開発に取り組んだ。

試料は亜硝酸リチウムと *n*-ブチルアンモニウム塩化物を中心に研究を行った。亜硝酸リチウムはイオン交換法を用い、塩化リチウムと亜硝酸ナトリウムから合成した。柔粘性結晶の場合、固相間の転移のエントロピー変化が通常の結晶より大きく、融解のエントロピー変化が小さい。これは、固相間の転移で大きな運動の自由度を獲得するためである。そこで、熱測定を行ったところ、固相間転移は 180 K 以上では観測されず、36 J K⁻¹ mol⁻¹ と大きな融解のエントロピー変化が観測された。また ⁷Li NMR 測定を行ったところ、四極子核特有のサテライトを伴った線形が得られた。これらの結果から、亜硝酸リチウムは柔粘性相を持たないと考えられるが、温度を上げて NMR 測定を行ったところ、サテライトと信号の差が温度上昇に伴い小さくなった。そして 400 K 以上でサテライトが観測できなくなり、中心線の線幅も小さくなった。これは、融点付近で Li⁺イオンが拡散していることを示唆している。そこで、電気伝導度測定を行ったところ、融点近傍で 4 × 10⁻³ S m⁻¹ であった。これは、柔粘性結晶である MNO₂ (M = K, Rb, Cs, Tl) の値 10⁻² S m⁻¹ に近い値であった。今回の系の問題は、柔粘性結晶相を持たないという点であるが、リチウム伝導で説明できる実験結果が得られた。つまり、亜硝酸リチウムを他の固体物質に導入することでリチウム伝導体を実現できる可能性が、本研究で得られた。今後は、本研究のデータをベースに、ホストになる物質とブレンドの条件を検討し、10⁻² S m⁻¹ より大きな伝導度を示す物質の開発に取り組んでいく。

次に、Rotator 相を持つ *n*-ブチルアンモニウム塩化物に塩化リチウム水溶液を混合した液晶の結果を記す。Rotator 相は、2 次元拡散が期待できるが、イオン結合部分が交互に入り込んだ構造をとっているため、伝導率が小さいと予想される。そこで、*n*-ブチルアンモニウム塩化物に水を少量加え、2 次元の水の層を結晶中に導入した。塩化リチウムは親水性なので、この水の層に溶け込み、2 次元伝導を起こすと予想した。試料は、*n*-ブチルアンミンに塩酸を加え、塩を得た。これに塩化リチウム水溶液を加え、目的物を得た。偏光顕微鏡と X 線回折測定で、この化合物が Rotator 相ではなく液晶であることを確認した。この化合物の ⁷Li NMR 測定を行ったところ、四極子核特有のサテライトは観測されず、線幅の大きな信号が得られた。亜硝酸リチウムのときと同様に温度を上げたところ、幅広い信号の中からシャープな信号が得られ、その比は温度上昇に伴い大きくなった。これは、Li⁺イオンの運動性が大きくなった結果であると考えられる。また、運動に関する情報を得るために、スピン-格子緩和時間 T₁ の温度変化測定を行った。その結果、310 K 付近を境に温度上昇に伴い T₁ 値が減少した。Li 核は四極子核であるが T₁ 値が数十秒と非常に長いことから、緩和のメカニズムは双極子-双極子相互作用の寄与が大きいことが考えられる。温度上昇に伴い、T₁ が減少することも考慮すると、この緩和は、Li⁺イオンの拡散によるものと考えられる。しかし、伝導度測定を行ったところ、10⁻⁴ S m⁻¹ 程度であり期待していた伝導度は得られなかった。これは、Li⁺イオンの表面電荷密度が大きいため、水分子と強く相互作用することが原因であると考えられる。そこで、カウンターイオンとして Li⁺を含むステアリン酸やパルミチン酸リチウムの合成を行った。また、ゼオライト中の水がバルク水と異なることから、数種類の Li 型ゼオライトを合成した。ステアリン酸やパルミチン酸リチウムは、熱測定の結果、複数の固相間相転移があ

ることが明らかになった。さらに、融解のエントロピー変化が $20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 程度であったことから、柔粘性結晶相を有する可能性がある。今後、伝導度測定などを行い、 n -ブチルアンモニウム塩化物+塩化リチウムの系と比較を行う予定である。ゼオライトの方は、粒径が大きく、微粉末にすることが難しいため、ペレットの成形が難しく、伝導度測定に至っていない。今後は、粉碎方法の見直し等を行い、伝導度測定を行う予定である。

5 研究成果の活用（予定）

例) 平成 22 年度 科学研究費補助金（基盤 S）に申請予定

例) 第〇会 〇〇学会に論文発表予定

例) 研究成果が横浜市〇〇事業に活用され、当該事業の PR イベントが開催された際に広報チラシ等に「横浜市立大学 研究戦略プロジェクト事業」との関連を記載した。

平成 22 年度 科学研究費補助金（基盤 C）に申請予定

※ページ数は増えても構いません。

以上