

# 四級アンモニウム塩型非晶質POSSイオン液体の 合成およびイオン伝導特性

## Preparation and Ionic Conductive Property of Quaternary Ammonium Salt Type Amorphous POSS Ionic Liquid

H29助自27

代表研究者 金子 芳 郎 鹿兒島大学 学術研究院理工学域工学系 准教授  
Yoshiro Kaneko Associate Professor, Research Field in Engineering,  
Science and Engineering Area, Research and Education Assembly,  
Kagoshima University

In this study, we investigated the preparation of ionic liquids containing amorphous POSS structures with ammonium groups in the side chains. Since POSSs are often crystalline, amorphization of POSSs is important for indicating the properties of ionic liquids at lower temperatures. Therefore, we studied the correlation between the combination of side-chains and crystalline-amorphous structures on the POSSs containing two kinds of ammonium side-chain groups, and the properties as ionic liquids. These POSSs were prepared by the hydrolytic condensation of a mixture of two starting materials, which were selected from the organotrialkoxysilanes containing primary, secondary, and tertiary amines and quaternary ammonium salt, in DMSO in the presence of bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (HNTF<sub>2</sub>) and water. The resulting POSSs combining primary and tertiary, primary and quaternary, and secondary and quaternary ammonium side-chain groups were amorphous and indicated the property of ionic liquids with fluidity at relatively lower temperatures (45, 60, and 45 °C, respectively). Furthermore, to prepare aprotic ionic liquids containing POSS structure with ammonium side-chain groups, the preparation of POSS with two kinds of quaternary ammonium side-chain groups was performed. In the DSC measurements of this POSS,  $T_g$  was 5 °C and  $T_m$  was not observed, indicating that it was found to be an amorphous compound. In addition, the flow temperature of this compound was 45 °C, which was relatively low.

### 研究目的

イオン液体は高イオン伝導性・難燃性・揮発性などの特性をもち、近年非常に注目されている化合物である。イオン液体は塩であるが、融点( $T_m$ )を100°C以下まで低下させるためには、強固な結晶構造を形成しにくくする必要があり、そのためにイオン液体を構成するカチオン種およびアニオン種の少なくともどちら

か一方は、電荷が非局在化しやすい有機イオンとなっている。イオン液体は前述の優れた特性より、リチウムイオン電池の電解液として利用が期待されているが、イオン液体の大部分は有機成分であるため、さらなる耐熱性・難燃性の向上のためには無機成分を含むイオン液体の開発が重要である。

そこで本研究では、かご型オリゴシルセスキオキサン(POSS: polyhedral oligomeric

silsesquioxaneの略称)に着目し、特に電気化学的に安定なアンモニウム基含有POSS構造を含むイオン液体の合成を目的に検討を行った。よく知られるPOSSはかご型8量体であり結晶性であるものが多いが、イオン液体の性質を示すアンモニウム基含有POSSを合成するためにはPOSSの非晶質化が重要であると考え、主に2つの戦略により非晶質化を検討した。1つ目は非晶質な10量体POSS構造を含むイオン液体の合成で、2つ目は2種の置換基が側鎖にランダムに配置された8量体POSS構造を含むイオン液体の合成である。

## 概 要

100℃以下(150℃以下という定義もある)で液体として存在するカチオンとアニオンのみから構成される塩であるイオン液体は、高イオン伝導性・難燃性・不揮発性などの優れた特性を有し、特に電気化学分野で注目されている。イオン液体の $T_m$ を100℃以下まで低下させるためには、強固な結晶構造を形成しにくいカチオン種およびアニオン種の組み合わせが必要であり、電荷が非局在化しやすい有機イオンが主な構成成分となっている。一方で、無機含有量の高い耐熱性・難燃性が期待されるイオン液体の開発も望まれ、これまでにPOSS構造を含むイオン液体が開発されてきた。しかしながら、熱的・電気化学的に安定なアンモニウム基含有POSS構造を含むイオン液体に関する研究は報告されていなかった。そこで本研究では、アンモニウム基を側鎖に有し、シラノール基の存在しない非晶質なPOSS構造を含むイオン液体の合成について検討を行った。

低温でも流動するPOSSイオン液体の合成において、POSSの非晶質化は重要である。筆者らはこれまでに $T_{10}$ -POSSの割合の高い一級アンモニウム基含有POSSが非晶質であることを明らかにしている。そこでまず、ビス(トリフルオロメ

タンスルホニル)イミド( $HNTf_2$ )を触媒に用いた四級アンモニウム基含有ランダム型オリゴシルセスキオキサン構造の構造変換反応による $T_{10}$ -POSS構造含有イオン液体の合成を検討した。しかし、反応溶媒および反応温度を種々検討したが、主生成物は $T_8$ -POSSであり $T_{10}$ -POSSを得ることはできなかった。また、生成物は100℃以下で固体でありイオン液体の性質を示さなかった。

POSSの非晶質化のための別の方法として、筆者らはこれまでに2種の側鎖置換基含有POSSの合成について報告してきた。そこで、2種のアンモニウム側鎖置換基含有POSSの置換基の種類と結晶・非晶構造の相関性を明らかにし、さらにイオン液体の性質を示すPOSSの創製を目的に、一級アミン、二級アミン、三級アミンおよび四級アンモニウム塩を有する有機トリアルコキシシランから、様々な組み合わせで2種ずつ原料に用いて、 $HNTf_2$ のDMSO溶媒中で加水分解/縮合反応を行った。一級アミンと三級アミン、一級アミンと四級アンモニウム塩、および二級アミンと四級アンモニウム塩含有有機トリアルコキシシランの組み合わせによって得られた $T_8$ -POSSは非晶質な化合物であり、さらにこれらのPOSSはそれぞれ約45℃、60℃および45℃で流動性を示し、比較的低い流動温度を示すプロトン性イオン液体であることが確認された。これは2つの異なる側鎖がランダムに配置したことで分子の対称性が低下したためと思われる。一方、一級アミンと二級アミン、二級アミンと三級アミン、および三級アミンと四級アンモニウム塩含有有機トリアルコキシシランの組み合わせによって得られた $T_8$ -POSSは結晶性の化合物であり、これらのPOSSはそれぞれ約140℃、95℃および95℃まで加熱しないと流動性を示さず、比較的高い流動温度を示すプロトン性イオン液体であった。すなわち、これらのPOSSにおける2種の側鎖構造の違いはメチル基1つの差の

みであるため、POSSの分子対称性はあまり低下せず、結晶性のPOSSが得られたと考えている。また、これらの化合物のTG測定を行ったところ、いずれも370℃を超える5%熱重量減少温度( $T_{d5}$ )を示した。これらのPOSSの側鎖置換基と同じ構造を有するイオン液体に比べて高い値であり、プロトン性イオン液体であるにもかかわらず、比較的高い熱安定性を有することがわかった。

さらに、非プロトン性のアンモニウム基含有POSSイオン液体の合成を目的に、2種の四級アンモニウム基が側鎖にランダムに配置したPOSSの合成も検討した。具体的には、3-(トリメチルアンモニウム)プロピル基と3-(トリエチルアンモニウム)プロピル基をそれぞれ含むトリアルコキシシランの混合物を出発原料に用いて、前述と同様の反応条件により $T_g$ -POSSの合成を行った。この生成物のガラス転移点( $T_g$ )は5℃であり、 $T_m$ は観測されず非晶質な化合物であることがわかり、この化合物の流動温度は45℃であり比較的低いことがわかった。

－以下割愛－