結晶におけるLiイオン伝導

分子結晶

Li-ion conduction through molecular crystals

Mgイオン

られる性質をこれらの物質が有することが報告されており、固体 電解質の新たな候補として注目が高まりつつある。

Liイオン

結晶性有機物を固体電解質として展開するには、電解質として の特性を既存の電解液に匹敵する水準まで向上させることが必 要であり、そのためには特性向上に向けた材料設計指針を構築 することが重要である。このような観点から、我々は新規分子結 晶や柔粘性結晶の作製、結晶構造解析、イオン伝導性の評価に 取り組み、これらの構造一物性相関に関する基礎研究を進めてき た。本稿では、このなかでも我々が特に力を入れている、リチウム イオン伝導性を示す分子結晶電解質の研究開発事例について 概説する。また、最近見出したマグネシウムイオン伝導性分子結 晶電解質についても、併せて紹介する。

分子結晶電解質

結晶性有機物の固体電解質への展開に関する先駆的な研究 として、Bruceらによるポリエチレンオキシド(PEO)とリチウム 塩LiXF。(X = As, Sb)からなる結晶性高分子PEO。:LiAsF。の構 造解析とイオン伝導性に関する報告が良く知られている14).15)。 PEO。:LiAsF。とは、リチウムイオンとPEO中の酸素原子の数が1: 6の比となる条件でLiAsF。とPEOを反応させることによって得ら れた結晶性高分子電解質である。PEO。:LiAsF。の結晶格子中に は、2本のPEO鎖とリチウムイオンからなる、シリンダー状のイオ ン伝導パスに相当する構造が形成されており、この伝導パスを介 してリチウムイオンが選択的に伝導することが報告されている。 よく似たコンセプトに沿った研究例として、リチウムイオンを包摂 した15-crown-5とアニオン性金属錯体からなる結晶において も、伝導パスに相当するリチウムイオンの一次元配列が形成さ れ、結晶状態でリチウムイオン伝導が進行することが知られてい る¹⁶⁾。

イントロダクション

守谷 誠

MORIYA Makoto

KEYWORD

次世代蓄電池の有力な候補として全固体電池が大きな注目を 集めるなか、固体電解質の開発は重要な課題となっている¹⁾。固 体電解質は無機系材料と有機系材料に大きく二分される。また、 結晶質-非晶質という分類により整理することもできる。過去 数十年間にわたり、固体電解質の候補として研究開発が精力的 に行われてきた、セラミックス、ガラス、ポリマーを上記の指標に 沿って分類すると、図1のように整理される。

静岡大学学術院理学領域 講師

全固体電池

College of Science, Academic Institute, Shizuoka University Lecturer)

固体電解質



図1 主な固体電解質材料の分類

一方、我々は図1の第一象限にあたる結晶性有機物に注目し、特 に分子結晶2-10)と柔粘性結晶11-13)を固体電解質として応用するこ とを試みてきた。分子結晶は、結晶格子中における構成要素の規 則的な配列を利用することにより、イオン伝導に適した構造(イオ ン伝導パス)を構築することが可能という特徴を持つ。柔粘性結 晶は、結晶と液体の中間相の一つであり、構成要素が格子中で規 則的に配列しながら、動的挙動を示すことを特徴とする。結晶性 有機物は固体電解質として大きく注目されては来なかった。その ため、30年以上の歴史を有するポリマーやセラミックス、ガラス 電解質に比べて、固体電解質としての研究例は限られるのが現 状である。ただし最近の研究から、有機物に特有の適度な柔軟性 と高い成型性、結晶性に由来する格子中における構成要素の規 則的な配列を利用したイオン伝導性といった固体電解質に求め

ただし、これらの結晶性有機物が示すイオン伝導度は、全固体 電池の動作に求められる水準に到達していない。上記の結晶性 有機物では、伝導パスを介してリチウムイオンが伝導することか ら、リチウムイオン伝導の促進には、伝導パスの構造を変化させ ることが最も直接的な手段になると思われる。すなわち、伝導パ スの設計指針を得ることが分子結晶電解質の特性向上に向けた 近道になると考えられる。しかし、PEOやクラウンエーテルを用 いた既報の結晶性有機固体電解質における伝導パス形成は試 行錯誤的に行われており、伝導パスの形成条件が明らかになって いるとは言えない。そのため、これらの構成要素を用いる限りは 伝導パスの構築自体が容易ではなく、目標とするパスの構造制 御は極めて困難であると思われる。

この課題を解決する一つの鍵が、分子結晶の構成要素として小 分子を活用することであると我々は考えている。小分子は構造 多様性に富む。そのため、構成要素として用いる小分子の種類を 変化させれば、分子結晶電解質の構造、すなわち伝導パスの構 造を多彩に変化させることが可能であると考えられる。実際、過 去には鎖長の異なる種々のグライム(CH₃O(CH₂CH₂O),CH₃; 1 \leq n \leq 12)やDMFなどの配位性官能基を有する溶媒と、LiPF₆, LiAsF₆, LiSbF₆, LiBF₄, LiClO₄などのリチウム塩との反応が検討 され、様々な構造を有する分子結晶電解質が得られている¹⁷⁾。た だし、これらの報告は分子結晶電解質の単発的な合成事例に関 する内容となっており、分子結晶電解質の構造一物性(イオン伝 導性)相関に関する広い理解には至っていない。したがって、分子 結晶電解質の特性向上に向けたイオン伝導パスの設計指針に相 当する知見は得られていなかった。

我々の研究開発:伝導パスの精密な 03 構造制御と高イオン伝導性分子結晶の探索

上述の背景を参考に、我々は分子結晶電解質の構成要素として用いる小分子の種類を系統的に変化させながら、小分子とリチウムイオン、対アニオンの自己集積化と結晶化を利用した伝導パスの構築と精密な構造制御を試みてきた(図2)。また、得られた分子結晶の結晶構造解析と電気化学特性を組み合わせ、分

子結晶電解質の構造とイオン伝導性との相関に関する知見を 蓄積している。具体的には、エーテル、アミン、ニトリルを官能基 として有する小分子と、高い解離度を有するスルホニルアミドア ニオンを有するリチウム塩(例えば、Li{N(SO₂CF₃)₂} (LiTFSA), Li{N(SO₂F)₂} (LiFSA))からなる分子結晶電解質の合成と評価に 取り組んできた。その結果、分子結晶電解質のイオン伝導性向上 に向けた材料設計指針を得るとともに、室温で10⁻⁴ S cm⁻¹という 高いリチウムイオン伝導性を示す分子結晶電解質を発見してい る。また、この分子結晶を固体電解質とした全固体電池の動作に も成功している。これらの検討に関する概要を、以下に紹介する。 また、ここで得た知見に基づき、最近ではマグネシウムイオン伝 導性を示す分子結晶電解質の開発にも取り組んでいる。こちら についても併せて紹介する。

(1) LiTFSAとエーテル化合物からなる分子結晶電解質:伝導パ ス構築の手法確立

分子結晶電解質の構造とイオン伝導性の相関を理解するには、 伝導パスの構築と構造制御を可能にする手法が必要である。そ のため、我々は自己集積化と結晶化を組み合わせることで伝導 パスを構築することを試みた。具体的には、①構成要素として用 いるリチウムイオンと対アニオン、小分子の間での自己集積化に よりリチウムイオンを内包したチャネル構造を持つ超分子化合物 を作製、②超分子化合物の結晶化によりチャネル構造を規則的 に配列させる、という手順によりイオン伝導パスを有する分子結 晶の作製を検討した。

上記の方針に沿って伝導パスを構築する際、スルホニルアミド アニオンが持つ高い解離度と配位能は非常に有効に機能するも のと考えられる。そのため、構成要素としてTFSAアニオンにまず 着目した。また、前述の結晶性高分子電解質に関する研究例を参 考に、小分子には伝導パス構築に有効と考えられるエーテル化 合物を用いることとした。

このような考えのもと、LiTFSAと様々なエーテル化合物と の反応を検討した結果、Li[B(C₆H₄O₂){O(CH₂CH₂O)₃CH₃}₂]、 1,2-ジメトキシベンゼン、1,2-ジフルオロ-4,5-ジメトキシ ベンゼンを構成要素とする分子結晶電解質Li₃[B(C₆H₄O₂) {O(CH₂CH₂O)₃CH₃}₂][N(SO₂CF₃)₂]₂ (**1**), [Li{N(SO₂CF₃)₂} {C₆H₄(OCH₃)₂}₂] (**2**), [Li{N(SO₂CF₃)₂}{C₆H₄(OCH₃)₂}] (**3**),



図2 分子結晶電解質中へのイオン伝導パス構築の概念図(左)と作製した分子結晶の外観(右)

[Li{(NSO₂CF₃)₂}{C₆F₂H₂(OCH₃)₂}₂] (**4**)を得ることに成功 した^{2),3),5)}。単結晶X線構造解析により明らかにした**1-4**の結晶構 造を図3に示す。



分子結晶電解質1-4の結晶構造と1のパッキング図

この結果から、いずれの分子結晶についてもイオン伝導パスに 相当するリチウムイオンの規則的配列が格子中に形成されてい ることがわかる。なお、分子結晶電解質2,3は、構成要素である LITFSAと1,2-ジメトキシベンゼンのモル比がそれぞれ1:1と1:2 となっている点に違いがある。これは、構成要素として用いる小 分子の構造だけでなく、モル比を変えることでも分子結晶電解 質の構造(イオン伝導パスの構造)を変化させられることを意味 している。





このようにして得られた分子結晶電解質**1-4**を粉砕し、加圧成型 することにより作製したペレットについて交流インピーダンス測 定を行うことにより、イオン伝導度を算出した(図4)。その結果、 いずれの分子結晶も直線的なArrhenius プロットを与えること が確認された。このような直線的なArrheniusプロットは、ホッピ ング機構によってリチウムイオンが拡散することが知られている セラミック電解質や上述の結晶性高分子電解質でも確認されて いる。また、**1-3**についてポリマー電解質における測定手法を参考にリチウムイオン輸率(t_{u+})を測定したところ、いずれの試料も $t_{u+} = 0.9程度の高い値を示すことが確認された。以上の結果から、得られた分子結晶の内部ではホッピング機構により、リチウム$ イオンが選択的に伝導していることが強く示唆される。

なお、図4をみると、1に比べて2-4の方が高いイオン伝導度を 示す傾向があることがわかる。ここから、結晶中におけるリチウ ム周りの構造がイオン伝導性に大きな影響を与えていることが 考えられる。1では、リチウムに対してエーテル分子が四座配位子 として働いているのに対し、2-4では二座配位子として働いてい る。一般に、多座配位子では大きなキレート効果により金属イオ ンを強固に捕捉する傾向がある。したがって、四座配位子を有す る1では、二座配位子を有する2-4に比べて、リチウムイオンには 大きなキレート効果が働きうる構造となっている。配位子による リチウムイオンの強固な捕捉は、リチウムイオンのホッピングの 阻害につながる。このような理由から、1では2-4に比べて低いイ オン伝導度が観測されたものと思われる。

(2) LiTFSAとジアミン化合物からなる分子結晶電解質:パスの 構造と伝導性の相関理解

前項で述べたキレート効果と伝導性との関係性は、リチウムイ オンと配位子との間に働く相互作用低減がリチウムイオン伝導 の促進につながることを意味するものといえる。この結果をもと に、イオン伝導パスのより詳細な設計指針を得ることを目的とし て、分子結晶電解質の精密な構造制御に取り組んだ。



図5 分子結晶電解質5-7の結晶構造(上段)と 合成に用いたジアミンの分子構造(下段)

ここでは、構造がわずかに異なるN,N,N',N'-テトラメチルエチ レンジアミン(TMEDA)とその類縁体であるN,N,N',N'-テトラ メチル-1,2-ジアミノプロパン(TMEDA')、N,N,N',N'-テトラエ チルエチレンジアミン(TEEDA)を分子結晶の構成要素として 用い、LiTFSAとの反応を検討した。LiTFSAとTMEDAとの反応 からは、二核構造を有する[Li(TFSA)(TMEDA)] (5)が得られる ことが報告されている¹⁸⁾。これを参考に、TMEDA', TEEDAと LiTFSAとの反応を試みたところ、5とほぼ同じ原子配列を有する [Li(TFSA)(TMEDA')] (6), [Li(TFSA)(TEEDA)] (7)が得られ ることが明らかになった(図5)⁴⁾。6,7ともに5と同様の二核構造 をとっており、ジアミンやTFSAの配位様式も5と変わらない。ま た、Li-O, Li-N間の平均距離もいずれも2.1 Å程度であり、5, 6, 7 の間で大きな違いは見られなかった。このように5-7の分子構 造はほぼ同一であるといえる。一方、格子中における、これらの 分子配列には差異があることが明らかとなった。分子配列を比較 するため、パッキング図から分子間における最近接Li-Li間距離を 求めたところ、5の6.65 Åに比べ6, 7では8.19, 8.35 Åと著し く伸長していることが明らかとなった。6, 7では構成要素である TMEDA', TEEDAが、5のTMEDAに比べて嵩高い。そのため、 分子間の立体反発が大きくなり、このような結果が得られたもの と思われる。なお、5-7の構造を比較すると、構成要素の適切な 選択により、分子結晶の精密な構造制御を分子構造と分子配列 という観点から行うことが可能であることが示されたといえる。



図6 分子結晶電解質5-7のイオン伝導度測定結果

この結果をもとに、得られた5, 6, 7についてイオン伝導度を 測定した(図6)。この結果から、Arrheniusプロットの傾きより算 出される活性化エネルギーが、5, 6, 7でほぼ同一(5: 39.1 kJ mol⁻¹, 6: 43.8 kJ mol⁻¹, 7: 47.3 kJ mol⁻¹)であることが見 て取れる。一方で、伝導度は5 > 6 ~ 7となっていることがわか る。イオン伝導度は頻度因子と活性化エネルギーを含む項の積 として与えられることを考慮すると、5, 6, 7の結晶構造とイオン 伝導性の間には、①分子構造は活性化エネルギーに関係する、② 格子中での分子配列は頻度因子に影響を与える、という関係が あることが示唆される⁶⁾。また、分子配列と伝導性との影響に注 目すると、リチウムイオン伝導性の向上には伝導パス中における リチウムーリチウム間距離の短縮が有効であることが推察さ れる。

(3) LiFSAとニトリル化合物からなる分子結晶電解質:高イオン 伝導性分子結晶

ここまでに挙げた内容から、リチウム周りの相互作用を弱めること、リチウムーリチウム間距離を短くすること、の二点がリチウム イオン伝導性の向上には重要であることが示唆されている。この ような知見をもとに、LiFSAとスクシノニトリル(SN)との反応を 試みた。FSAアニオンは、これまで我々が用いてきたTFSAに比 べてサイズが小さいことから、Li-Li間距離の短縮に有効である と考えられる。またHSAB則においてリチウムがハードな酸に分類されることを参考に、ソフトな塩基として分類されるニトリルを用いることで、リチウムイオン周りの相互作用を弱めることを目論んだ。加熱条件下におけるニトリル分子の揮発を抑制するため、サイズが小さいながらも沸点が高いジニトリルとして、スクシノニトリルに注目した。



図7 分子結晶電解質8の結晶構造(パッキング図)とイオン伝導度測定の結果

LiFSAとSNをモル比1:2で反応させることにより、Li(FSA)(SN)₂ (8)を無色透明の単結晶として得た⁷。単結晶X線構造解析により 明らかにした8の構造を図7に示す。8の格子中にはLiイオンとス クシノニトリルによってダイヤモンド構造によく似た三次元骨格 形成されている。また、この三次元骨格の空隙中にFSAアニオン が存在していることが確認できた。この結晶構造解析の結果か ら、リチウムは四配位構造であり、Li-N間距離は2.04 Å、最近接 Li-Li間距離は5.03 Åと算出された。この結果を先述の5-7と比 較すると、8のLi-N間距離は若干短いものの、配位数は一つ少 ない。また、最近接Li-Li間距離については、5に比べて8では大幅 に短縮されている。これらの結果から、8のイオン伝導特性は5-7 に比べて向上していることが期待される。

これらを参考に**8**のイオン伝導度を測定した。その結果、30°C で10⁻⁴ S cm⁻¹、-20°Cにおいても10⁻⁵ S cm⁻¹という高いイオ ン伝導性が得られることを確認した(図7)。また、8のイオン伝導 の活性化エネルギー(E_a)は28 kJ mol⁻¹と算出された。なお、こ れは我々が合成してきた分子結晶電解質の中でも最も小さな活 性化エネルギーの値であり、既報の硫化物系セラミックス電解質 (例えばLi₁₀GeP₂S₁₂: $E_a = 24$ kJ mol⁻¹, $t_{L+} = 1.0$)¹⁹に匹敵す る数値となっている。以上の結果は、分子結晶の構成要素として ニトリルを利用することが、リチウムイオンに働く相互作用を弱 め、活性化エネルギーの低減に有効に働くことを示唆するものと いえる。

8におけるイオン伝導の詳細について知見を得るため、金属リ チウムを電極とした交流インピーダンス測定と直流分極測定 からリチウムイオン輸率(t_{L1+})の算出を試みた。その結果、t_{L1+} = 0.95という極めて高い値であることを確認した。この結果は、8 の結晶格子中をリチウムイオンが選択的に伝導していることを 示すものである。

粉末X線回折測定、示差走査型熱量測定の結果から、Li(FSA)

(SN)₂を加熱条件下において融解させた後に、室温で再固化させた場合にも、図7に示した結晶構造が再構築されることが確認された。詳細は省略するが、この融解一結晶化の挙動を利用し、正極にLiCoO₂、負極に金属Liを用いた薄膜全固体電池を作製し、安定的に動作させることに成功している⁷⁷。また、Li(FSA)(SN)₂の結晶格子中におけるイオン伝導機構についての理論計算から、Li(FSA)(SN)₂の結晶格子中におけるリチウムイオン伝導では、格子中のLi空孔の存在と、スクシノニトリルのtrans-gaucheの立体配座の変換が大きな役割を果たしていることを報告している⁹⁰。これらの結果は、革新的な固体電解質の候補として、分子結晶電解質に大きな可能性があることを示すものである。

(4) Mg(TFSA)2を構成要素とする分子結晶電解質:マグネシウ ムイオン伝導性分子結晶



図8分子結晶電解質9,10の結晶構造と10のパッキング図

ここまでに記したリチウムイオン伝導性分子結晶電解質の開発 から得られた知見をもとに、我々のグループではマグネシウム イオン伝導体の開発にも取り組んでいる。例えば、Mg(TFSA)2 とシクロペンチルメチルエーテル(CPME)との反応から、新規分 子結晶電解質として[Mg(TFSA)2(CPME)2] (9)を得ている⁸⁾。ま た、イオン液体[N(CH₃)₂(CH₂CH₃)₂][N(SO₂CF₃)₂] (N₁₁₂₂TFSA) とMg(TFSA)₂からなる分子結晶電解質の合成も検討しており、 [N₁₁₂₂][Mg(µ-η¹-η¹-TFSA)(η¹-η¹-TFSA)₂] (**10**)を得ることに成 功している¹⁰。これらの分子結晶電解質9,10については、単結 晶X線構造解析により、イオン伝導パスに相当するマグネシウム イオンの規則的な配列が格子中に形成されていることを見出し ている(図8)。また、9,10についての電気化学測定から、得られ た分子結晶が室温付近でイオン伝導性を示すことを明らかにし ている。特に10については、交流インピーダンス測定、マグネシ ウムイオン輸率の測定から、80°C程度の温和な加熱条件下で 10⁻⁴ S cm⁻¹以上の高いマグネシウムイオン伝導性を示すことを 明らかにしている。

本来、マグネシウムイオンは二価カチオンであるため、一価カチ オンであるリチウムイオンに比べると、固体中での拡散は容易で はない。実際、酸化物や水素化物などからなる既報のマグネシウムイオン伝導性無機固体電解質の多くは、イオン伝導性の発現に数百度の加熱を要することが一般的である²⁰⁾。一方、今回得られた**10**は、80 ℃という比較的温和な条件で10⁻⁴ S cm⁻¹という高いイオン伝導性を示している。これは、分子結晶電解質がマグネシウムイオン伝導体としての可能性も有していることを示す結果であり、非常に興味深い。



ここまでに記した通り、分子結晶電解質では構成要素を変化さ せることにより、イオン伝導パスの構築と構造制御が可能である ことを見出した。さらに、構成要素を適切に選択すれば、高イオン 伝導性を発現させ、全固体電池を動作させることが可能である ことも示した。また、構成要素にマグネシウム塩を用いた場合に は、マグネシウムイオン伝導性を示す電解質材料の開発が可能 であることも明らかにした。これらの結果は、セラミックス、ガラ ス、ポリマーに続く第四の固体電解質として分子結晶が大きな可 能性を持っていることを示している。

分子結晶の構成要素となる小分子は構造多様性に富むことが 特徴である。また、小分子のみならず、イオン液体を分子結晶電 解質の構成要素として用いることができることも明らかとなっ た。このように、構成要素の構造多様性と組み合わせの多様性が あることを考えると、分子結晶は設計自由度が非常に高い電解 質材料として位置づけられる。分子結晶電解質のさらなる構造 制御と特性向上を推し進めることにより、全固体電池の実現と普 及につながる革新的な固体電解質の開発に大きな貢献ができる と考えている。

謝辞

本研究を実施するにあたり、名古屋大学の澤博先生、西堀英二 先生(現在は筑波大学)、東京工業大学の一杉太郎先生、物質・材 料研究機構の館山佳尚先生に共同研究者として大変お世話にな りました。心から感謝申し上げます。

参考文献

- C. Sun, J. Liu, D. J. Zhang, et al. Recent advances in all-solidstate rechargeable lithium batteries. Nano Energy. 2017, 33, 363-386.
- M. Moriya, H. Kitaguchi, T. Yogo, et al. Molecular Ionics in Supramolecular Assemblies with Channel Structures Containing Lithium Ions. Chem. Eur. J. 2012, 18, 15305–15309.
- M. Moriya, D. Kato, T. Yogo, et al. Structural Design of Ionic Conduction Paths in Molecular Crystals for Selective and Enhanced Lithium Ion Conduction. Chem. Eur. J. 2013, 19, 13554-13560.
- 4. M. Moriya, K. Nomura, T. Yogo, et al. Precisely controlled supramolecular ionic conduction paths and their structureconductivity relationships for lithium ion transport. CrystEngComm. 2014, 16, 10512-10518.
- 5. M. Moriya, D. Kato, T. Yogo, et al. Crystal structure and solid state ionic conductivity of molecular crystal composed of lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide and 1,2-dimethoxybenzene in a 1:1 molar ratio. Solid State Ion. 2016, 285, 29-32.
- 6. M. Moriya. Construction of nanostructures for selective lithium ion conduction using self-assembled molecular arrays in supramolecular solids. Sci. Technol. Adv. Mater. 2017, 18, 1, 635-643.
- K. Tanaka, Y. Tago, M. Moriya, et al. High Li-Ion Conductivity in Li{N(SO₂F)₂}(NCCH₂CH₂CN)₂ Molecular Crystal. Nano Lett. 2020, 20, 8200 – 8204.
- T. Ota, S. Uchiyama, M. Moriya, et al. Room-Temperature Mg-Ion Conduction Through Molecular Crystal Mg{N(SO₂CF₃)₂}₂(CH₃OC₅H₉)₂. Front. Energy Res. 2021. 640777.
- R. Sasaki, M. Moriya, Y. Tateyama, et al. Peculiarly fast Liion conduction mechanism in a succinonitrile-based molecular crystal electrolyte: a molecular dynamics study. J. Mater. Chem. A. 2021, 9, 14897-14903.
- 10. S. Mori, T. Obora, M. Moriya, et al., Manuscript submitted
- M. Moriya, T. Watanabe, T. Yogo, et al. Combination of organic cation and cyclic sulfonylamide anion exhibiting plastic crystalline behavior in a wide temperature range. RSC Adv. 2012, 2, 8502-8507.
- 12. M. Moriya, D. Kato, T. Yogo, et al. Plastic crystalline lithium salt with solid-state ionic conductivity and high lithium transport number. ChemComm. 2011, 47, 6311-6313.13.
- M. Moriya, T. Watanabe, T. Yogo, et al. Crystal Structure and Solid-state Ionic Conductivity of Cyclic Sulfonylamide Salts with Cyano-substituted Quaternary Ammonium Cations. Chem. Lett. 2014, 43, 108–110.
- 14. G. S. MacGlashan, Y. G. Andreev, and P. G. Bruce. Structure of the polymer electrolyte poly(ethylene oxide)₆:LiAsF₆. Nature.1999, 398, 792–794.
- Z. Gadjourova, Y. G. Andreev, P. G. Bruce, et al. Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes. Nature. 2001, 412, 520-523.
- T. Nakamura, T. Akutagawa, R. H. Friend, et al. A molecular metal with ion-conducting channels. Nature. 1998, 394, 159– 162.
- C. Zhang, Y.G. Andreev, and P. G. Bruce. Crystalline Small-Molecule Electrolytes. Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 16, 2848-2850.
- M. G. Davidson, P. R. Raithby, P. D. Bolton, et al. Structural Diversity in Lewis-Base Complexes of Lithium Triflamide. Eur. J. Inorg. Chem. 2003, 18, 3445-3452.
- J. Evans, C. A. Vincent, and P. G. Bruce. Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes. Polymer. 1987, 28, 13, 2324-2328.
- H. Shuai, J. Xu, and K. Huang. Progress in retrospect of electrolytes for secondary magnesium batteries. Coord. Chem. Rev. 2020, 422, 1, 213478.