

柔粘性イオン結晶のアニオン選択: 構造への影響とデバイスへの応用

Selection of anion for ionic plastic crystal:
Effects on the structure and application to devices

松本 一彦
MATSUMOTO Kazuhiko

京都大学大学院エネルギー科学研究科(准教授)
Graduate School of Energy Science, Kyoto (Associate Professor)

KEYWORD ▶ Ionic Plastic Crystal Structure Electric double-layer capacitor

はじめに

01

イオン種のみからなる柔粘性結晶である柔粘性イオン結晶(IPC)は、構造が周期的に繰り返すという意味で結晶性材料といえるが、構成イオンは多くの場合格子内のある位置で乱れた運動をしていると考えられる^{1,2)}。図1に示す通り、イオン性の化合物という意味で、柔粘性イオン結晶はイオン結晶とイオン液体の間にある中間相である。同じ中間相であるイオン液晶は配向に秩序があり、位置に秩序が無いのに対して、柔粘性イオン結晶は配向に秩序が無く、位置に秩序がある³⁾。Li₂SO₄などの無機化合物は、回転運動を誘発するために高温が必要であるが、室温で発現

する柔粘性イオン結晶は、しばしばイオン液体を与えるイオン種と同様のもの構成される(多くの場合有機カチオンを含むため、有機柔粘性イオン結晶(organic IPC; OIPC)と呼ばれることもあるが、無機塩を含むことも多く、その定義は曖昧である)。

柔粘性結晶を構成するイオンは、イオン液体を構成するイオンと類似している。カチオンは高高い有機カチオンであることが多いが、環状構造の有無に関わらず側鎖長の組み合わせ数が多いため、種類は豊富である。一方でアニオンの選択肢は比較的限られており、図2に示すようなアニオンが主流である。BF₄⁻やPF₆⁻のような対称性の高いフルオロ錯アニオンは、後述の通り単純な結晶構造をとりやすい。これは特定の温度以上で運動性の高い状態になると(あるいは構造的に乱れ(ディスオーダー)が多い状

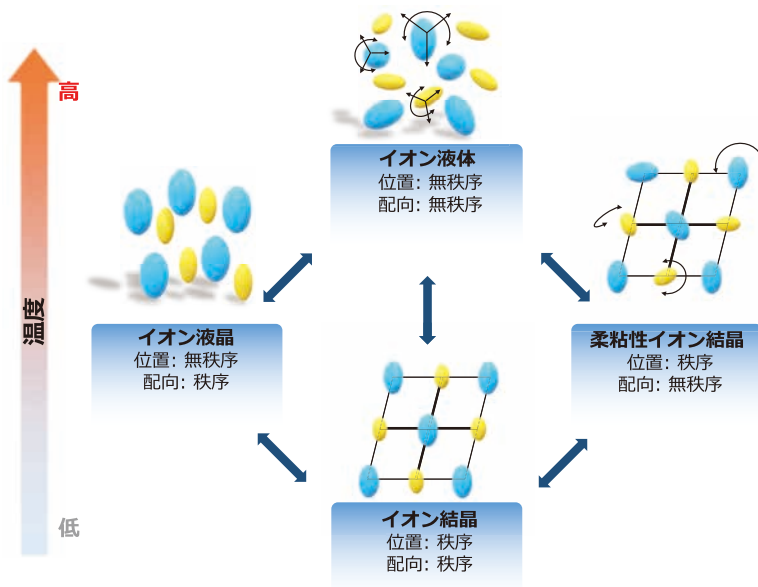


図1 温度とイオン結晶、柔粘性イオン結晶、イオン液晶、イオン液体の構造的秩序性を模式的に表した図。RSCの許可を得て転載³⁾。

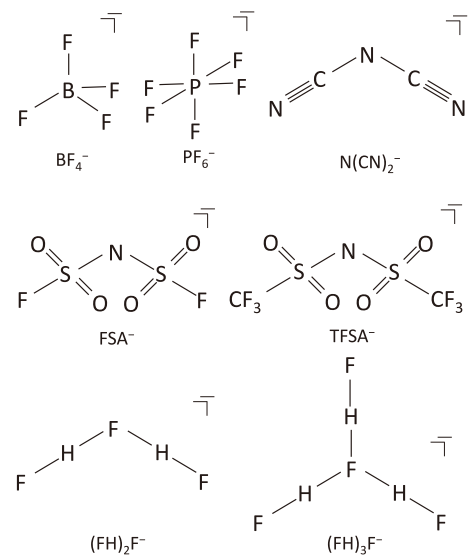


図2 柔粘性イオン結晶を発現するアニオン種の例

態になると、これらのアニオンが格子中で球体(あるいはそれに近い高い対称性を持つ状態)と見なせるからである。イオン性の固体は温度が上がるにつれて、相転移してイオンの運動性が上がり、やがて融解する(もしくは融解することなく熱分解する)が、X線回折法、核磁気共鳴分光法、示差走査熱量分析法などの分析手法を組み合わせることでこの過程を追跡することができる。例として $[P_{12214}][PF_6]$ (P_{12214} = diethylmethylisobutylphosphonium)の温度による運動性の変化を図3に示す⁴⁾。低温相で乱れない構造をとるこの物質は、温度が上がるにつれてカチオンのメチル基とエチル基が徐々に回転するとともに、アニオンも等方的に回転する状態となる。さらに温度が上昇すると、カチオンはまず一軸回転し、次に等方的に回転し始め、アニオンの拡散が起こりやすい状態になる。最も高温の相ではカチオンとアニオンの両方が拡散し、その融解エントロピーは $5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と極めて小さな値となる(固体ではあるが、液体に近い乱れた状態にあると

いえる)。このような柔粘性イオン結晶中におけるイオンの運動性は空孔とともにイオン伝導性と深く関係しており、結晶格子がそのフレームを担っている。イオン伝導性の詳細については、本号に掲載されている藤田先生の記事をご覧ください。本稿では柔粘性イオン結晶の構造について、アニオン種に着目し概説する。また、特に高イオン伝導性柔粘性結晶の電気化学キャパシタへの応用について紹介する。

アニオンの種類と構造

02

図4(a)に対称性の高い BF_4^- や PF_6^- とすべての側鎖長が同じであるテトラアルキルアンモニウム(N_n^+)及びテトラアルキルホスホニウムカチオン(P_n^+)の組み合わせで得られる柔粘性イオン結

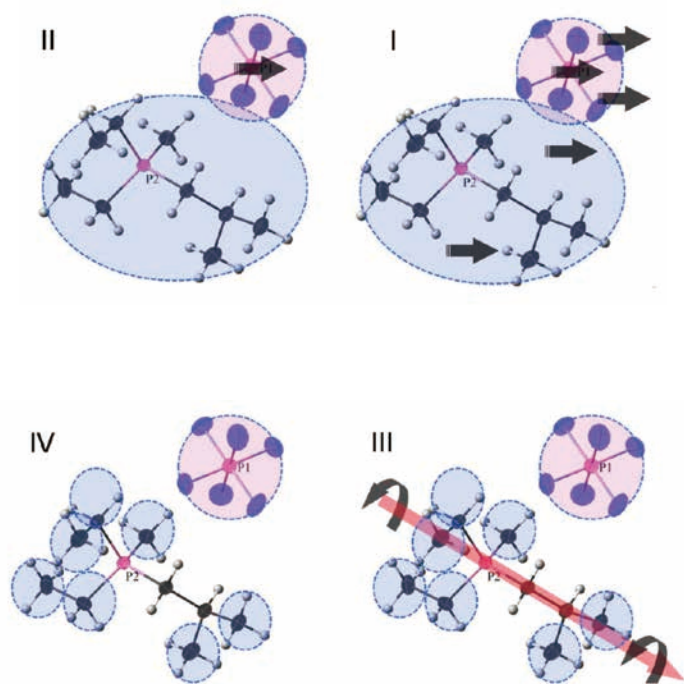


図3 柔粘性イオン結晶相を発現する $[P_{12214}][PF_6]$ 塩の温度上昇に伴う運動性の変化。ACSの許可を得て転載⁴⁾。

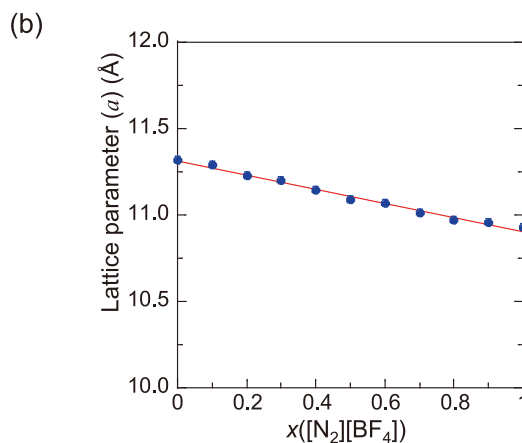
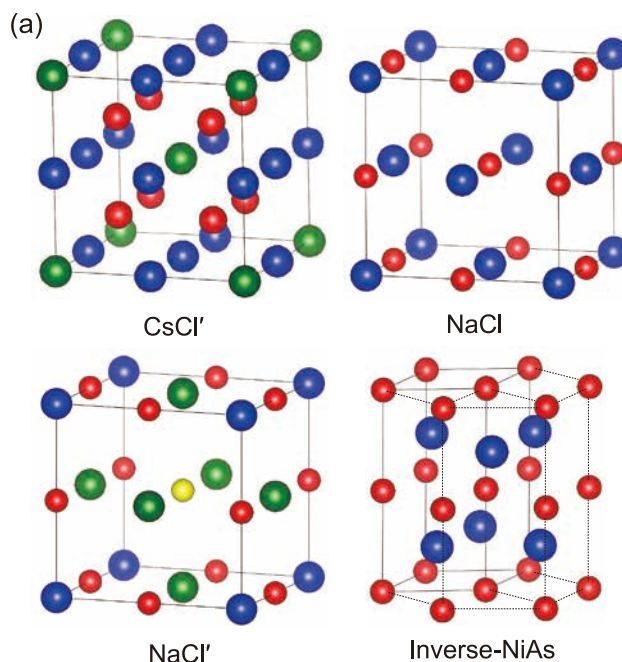


図4 (a) 単純な構造をとる柔粘性イオン結晶で見られる結晶構造の例。カチオンとアニオンの半径比によって異なる構造をとる⁵⁾。(b) $[N_2][BF_4]_{1-x}[N_2][PF_6]_x$ 二元系柔粘性イオン結晶の組成とX線回折測定から決定した立方晶系格子定数 a の変化⁶⁾。組成に対して a は直線的に変化し、ヴェガード則が成立している。

晶の構造タイプを示す(n はアルキル鎖中の炭素数。例えば N_1^+ はテトラメチルアンモニウム)⁵⁾。アルキル鎖が短い $[P_1][PF_6]$ 塩の場合、塩化セシウム(CsCl)型構造となるが、その単位胞は $Z = 1$ (Z は単位胞に含まれる式量単位の数)ではなく、 $Z = 8$ である(この値は格子定数と式量単位体積から計算される)。これは本来のCsCl型構造では等価である位置にあるイオンの配向が異なるため、格子定数を二倍大きくとった単位胞が繰り返し単位となっているためと考えられる(CsCl'型格子)。 $[N_1][BF_4]$ 、 $[N_1][PF_6]$ 、 $[P_1][BF_4]$ はすべて、柔粘性結晶相を発現することなく熱分解する。このことから、あまりアルキル鎖が短いと対称性は高くとも柔粘性結晶相を発現しにくくなるのがわかる。アルキル鎖がエチル基である $[N_2][BF_4]$ 、 $[N_2][PF_6]$ 、 $[P_2][BF_4]$ 、 $[P_2][PF_6]$ はすべて、最も温度が高い固相で岩塩(NaCl)型構造を持つ。アルキル鎖がさらに長い N_3^+ 塩と P_3^+ 塩ではアニオンによって挙動が異なり、 $[N_3][PF_6]$ では岩塩型構造であるものの、イオンの対称性がサイトによって異なるため、空間群も異なる(NaCl'型格子)。 $[P_3][PF_6]$ のX線回折パターンは六方格子で指数付け可能であったが、一般的に六方晶に属する1-1塩ではウルツ鉱型とヒ化ニッケル型の二つの構造が知られている。今回の指数付データの消滅則からはこれらを判別できなかったが、格子定数の c 軸長と a 軸長の比を計算すると $c/a = 1.33$ であり、理想的なウルツ鉱型構造の1.63よりかなり小さく、ヒ化ニッケル構造であることが推定されるが、一般的なヒ化ニッケル構造とは異なり、今回の場合はカチオンの方が大きいため、逆ヒ化ニッケル構造といえる。 $[N_3][BF_4]$ と $[P_3][BF_4]$ は、さらにアルキル鎖の長い N_4^+ や P_4^+ 塩と同じ乱れた構造をとるが、その詳細はわかっておらず、柔粘性結晶相と呼んでよいものかわからない。ここで示したような立方格

子や六方格子は空間群による制約から、イオンが配置されるサイトの対称性が高く、ディスオーダーのない形で配置することはできないため、構成イオンは極めて乱れた状態で存在していると考えられる。

無機固体では結晶格子の構成イオンを球体ととらえて、その結晶構造の型は構成イオンの半径比で決まるという考え方(半径比則)がある。その適合範囲については議論が分かれるが、ここではイオンがすべて剛体球であるとして、柔粘性イオン結晶における半径比則の適合性を検討した。ここで半径比を求めるには、イオンの半径を何らかの方法で見積もらねばならないが、アルカリ金属のような無機カチオンの塩では、既知のカチオン半径を用いて、アニオン半径を見積もることができる。この手法で、柔粘性イオン結晶と同様にアニオンがディスオーダーしたNaCl型構造をとる無機 PF_6 塩($K[PF_6]$ 、 $Rb[PF_6]$ 、 $Cs[PF_6]$)の格子パラメータを用いて、イオン間距離からカチオン半径を差し引くことで、ディスオーダーした PF_6^- の半径を計算した。上述のアルキルアンモニウムとアルキルホスホニウム塩について半径比と結晶構造の種類を分類した結果を表1に示す。この結果からわかるように、イオンを剛体球としたこのモデルは半径比則で説明できることがわかり、柔粘性イオン結晶についても無機固体と同様にカチオンとアニオンのサイズが結晶構造を決定するファクターとなっていることがわかる。筆者らはさらにこの考え方を拡張して、同じ型の構造をとる結晶構造であればイオンが異なる場合でも固溶体を形成し、格子サイズをコントロールできるのではないかと考え、NaCl型構造に属する $[N_2][BF_4]$ と $[N_2][PF_6]$ を10%ずつ変化させた比率で混合し、その結晶構造パラメータを調べた(図4(b))⁶⁾。得られた結果から、立方晶の格子定数 a は混合の比率に対して線形に変化し、ヴェガード則が成立することがわかる。この組み合わせでは格子定数変化は10%にも満たないが、よりイオン半径の差が大きい柔粘性結晶を混合することでさらに大きな格子定数の変化を導くことができれば、材料設計上興味深い物性が期待される。これらの研究に関連して、最近の研究において、 $[N_2][PF_6]$ を含む柔粘性イオン結晶の粉末X線回折パターンの強度を、格子点におけるイオンが球対称であるとしてフィッティングできることが示されており、今後さらに精密なモデルの構築が期待される⁷⁾。

ビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミド(TFSA⁻)やビス(フルオロスルホニル)アミド(FSA⁻)は乱れた構造をとりやすいアニオンであり、非等方的な構造を持つためアニオンが結晶格子中で等方的な状態でなくとも、比較的低温で柔粘性結晶になることが知られている(等方的であると見なせる例として $[N_{1112}][FSA]$ (N_{1112}^+ = トリメチルエチルアンモニウム)がある⁷⁾)。等方的でない場合、結晶構造は上記の BF_4^- や PF_6^- アニオンの場合とは異なり、対称性の低い空間群をとる。この理由の一つには配座異性体の存在がありうる。これらのスルホニルアミドアニオンはシス型とトランス型の配座をとることが知られており、エネルギー的にはトランス型の方が安定であるとされる(図5)⁸⁾。単結晶X線回折法によって決定された $[C_2C_1pyrr][TFSA]$ ($C_2C_1pyrr^+$ = *N*-エチル-*N*-メチルピロリジニウム)の結晶構造に

表1 いくつかの $[N_n][BF_4]$ 、 $[N_n][PF_6]$ 、 $[P_n][BF_4]$ 、 $[P_n][PF_6]$ 塩の半径比則の適合性^{a)}

構造		半径比 r^+/r^{+b}
$[N_1][PF_6]$	CsCl' (CN = 8, $T = 290^\circ\text{C}$)	0.74
$[N_2][BF_4]$	NaCl (CN = 6, $T = 100^\circ\text{C}$)	0.62
$[N_2][PF_6]$	NaCl (CN = 6, $T = 100^\circ\text{C}$)	0.69
$[P_2][BF_4]$	NaCl (CN = 6, $T = 200^\circ\text{C}$)	0.57
$[P_2][PF_6]$	NaCl (CN = 6, $T = 220^\circ\text{C}$)	0.64
$[N_3][PF_6]$	NaCl' (CN = 6, $T = 220^\circ\text{C}$)	0.62
$[P_3][PF_6]$	逆NiAs (CN = 6, $T = 200^\circ\text{C}$)	0.56

^{a)} r^+ : カチオン半径, r^- : アニオン半径, T : 温度, CN: 配位数.

^{b)} 半径比則: CN = 3 ($0.155 < r^+/r^- < 0.225$), CN = 4 ($0.225 < r^+/r^- < 0.414$), CN = 6 ($0.414 < r^+/r^- < 0.732$), CN = 8 ($0.732 < r^+/r^-$).

よると、低温で空間群 $P2_1/c$ に属するこの物質は、 $-120\text{ }^\circ\text{C}$ においてカチオンとアニオンともに乱れない構造をとるが、 $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ではカチオンとアニオンともにディスオーダーしている⁹⁾。興味深いことにTFSA⁻のディスオーダーはシーストランス間ではなく、トランストランス間であり、SCF₃基の位置はほとんど変わらず(S-C軸周りにCF₃基が回転してはいる)、NとOの位置のみが変化する。同様のディスオーダーは[N₂][TFSA]と[C₂C₁pip][TFSA] (C₂C₁pip⁺ = *N*-エチル-*N*-メチルピペリジニウム)結晶中のTFSA⁻でも観測されており^{10, 11)}、スルホニルアミドアニオンについて、安定なトランス配座だけでもディスオーダーが引き起こされ、さらに高温の柔粘性結晶相でも同様のディスオーダーが起きていると考えられる。やはりトランストランス間ではあるが、これらとは異なるディスオーダーの様式が金属錯イオンを

含む塩で確認されており、実際の柔粘性結晶相ではさらに複雑な状態にあると考えられる。

ジシアナミド (N(CN)₂⁻)は屈曲型の構造を持ち、イオン液体にも用いられる安定性の高いアニオンである。柔粘性イオン結晶としては、いくつかの有機カチオンとの組み合わせで、比較的初期に高いイオン伝導性を示すことが報告されていた^{12, 13)}。[N₁][N(CN)₂]については、低温で乱れないイオンで構成された結晶構造が得られている¹²⁾。この物質はいくつかの固相-固相転移を経て177 $^\circ\text{C}$ 付近で融解するが、カチオンは低温でもある程度の運動性を持つことが示されており、分子動力学シミュレーションによると、相転移を通じてアニオンが非等方的な運動性を高めていくとされている¹⁴⁾。別のシミュレーションでは127 $^\circ\text{C}$ でやはり非等方的な回転が示唆されており、完全な球体とはみな

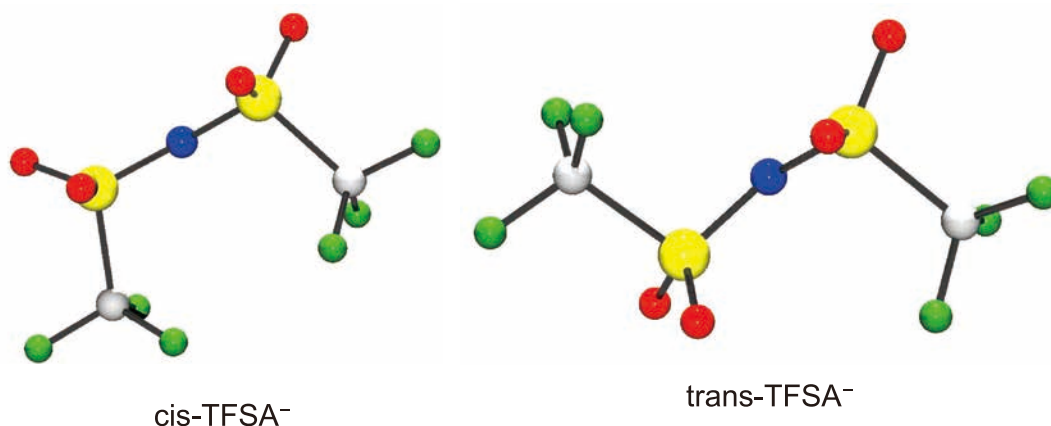


図5 cis-TFSA⁻とtrans-TFSA⁻の構造。両者を比較するとS-N-Sに対するCF₃基の位置が反対になっている。真空ではエネルギー的にtrans-TFSA⁻の方が安定とされる。

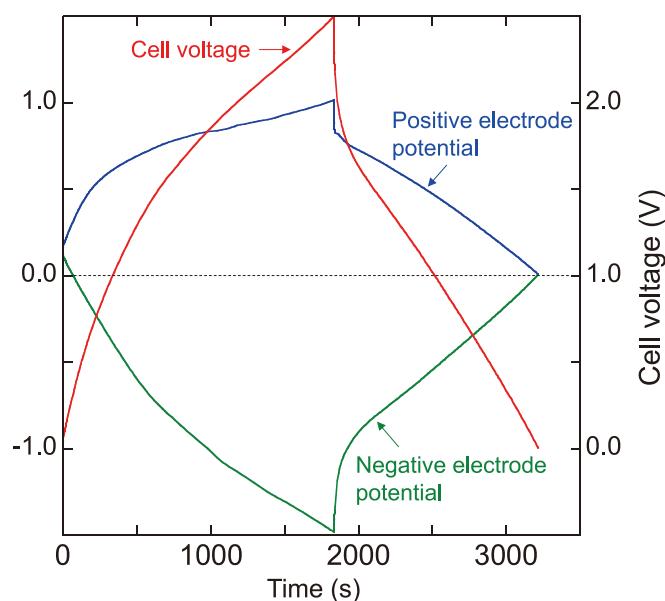


図6 [C₁C₁pyrr][*(FH)*₂F]柔粘性イオン結晶電解質と活性炭電極を用いた電気化学キャパシタの充放電曲線²⁰⁾。

せないようであるが、高いイオン伝導性を示すという点で興味深い¹⁵⁾。

フルオロハイドロジェネート柔粘性結晶と電気二重層キャパシタ用電解質としての応用

03

柔粘性イオン結晶の電気化学デバイス用電解質としての応用は広く検討されている。最も報告が多いものはリチウムイオン電池であり、ナトリウムイオン電池についても報告がある^{3, 16)}。これらの応用ではTfSAやFSA塩が主流であり、ポリマーとコンポジット化したものも含めて、実際に評価セルを用いた電池の性能まで報告されている。ここではフルオロハイドロジェネート柔粘性イオン結晶の構造と性質を述べ、報告例の少ない電気二重層キャパシタへの応用について述べる。

組成(FH)_nF⁻で表されるフルオロハイドロジェネートアニオンは、フッ化物イオンとフッ化水素分子が結合した錯イオンであり、フッ化水素としての性質はあまり示さず、安定な塩を形成する(図2)。これはフッ化物イオンとフッ化水素が強い水素結合といわれる共有結合性のある結合で結ばれているからであるが、イオン液体を形成するアルキルイミダゾリウムカチオンなどと組み合わせると低融点で室温での解離圧の無視できるイオン液体となる。このとき多くのカチオンについてHF組成*n*は2.3となり、例えば1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン(C₂C₁im⁺)との組み合わせでは[C₂C₁im][FH]_{2.3}F塩となる。フルオロハイドロジェネートイオン液体の特徴は低い粘度であり、したがってそのイオン伝導率も高い([C₂C₁im][FH]_{2.3}Fは室温で4.9 mPa sの粘性率と100 mS cm⁻¹イオン伝導率を示す)¹⁷⁾。柔粘性イオン結晶のアニオン選択という意味では、イオン液体として高いイオン伝導率を示すフルオロハイドロジェネートアニオンは興味深い。実際に室温イオン液体となる[C₁C₁pyrr][FH]_{2.3}Fや[C₂C₁pyrr][FH]_{2.3}F(C₁C₁pyrr⁺: *N,N*-ジメチルピロリジニウム)を加熱してフッ化水素を取り除く((FH)_nF⁻の*n*を小さくする)ことで液相線温度が変化し、柔粘性結晶相が発現する^{18, 19)}。[C₁C₁pyrr][FH]₂Fや[C₂C₁pyrr][FH]₂Fの組成ではX線回折測定の結果、NaCl型構造をとることが分かっている。これは上記の通り、ディスオーダーしたカチオンとアニオンの半径比から、単純な1-1塩の構造をとっていると考えられる。これらの柔粘性イオン結晶は可塑性のある固体であり、イオン伝導率を測定すると[C₁C₁pyrr][FH]₂Fでは10.3 mS cm⁻¹、[C₂C₁pyrr][FH]₂Fでは14.4 mS cm⁻¹という非常に高い値を持つことがわかる。磁場勾配NMR法による拡散係数測定によると、これらの柔粘性イオン結晶はアニオンが主たる伝導イオン種であり、そもそもカチオンより小さなアニオンが、アニオン間で交換されるフッ化水素分子の影響で見かけ上さらに小さくなるため、格子内の高速拡散を可能としていると考えられる。

このように、フルオロハイドロジェネート柔粘性結晶は通常のイオン液体並みにイオン伝導率が高い。そこで、柔粘性イオン結晶[C₁C₁pyrr][FH]₂Fを電解質に用いて電気化学キャパシタを作製し、その充放電挙動を調べた。電気二重層キャパシタは二次電

池とは異なり、インターカレーションやコンバージョンのような化学反応を伴わず、イオンの電極への吸脱着のみで電解質と電極界面にエネルギーを貯めるため、二次電池と比較して早い充放電を得意とする電気化学デバイスである(早い充放電を得意とするため、電解質の抵抗は特に低い必要がある)。また、このような機構を生かすためにはイオンの吸着するサイトをできるだけ多くとる必要があり、表面積の大きな電極が必要であるため、活性炭がよく用いられる。柔粘性イオン結晶[C₁C₁pyrr][FH]₂Fを電解質として用いた電気化学キャパシタの充放電曲線を図6に示す²⁰⁾。ここでは正極と負極の電位変化を分けて観察できるように三電極式セル(正極と負極以外に参照極を用いたセル)で測定を行った。その結果、正極と負極いずれにおいてもセル電圧が大きくなるとファラデー反応(電気二重層における物理的な吸脱着ではなく電荷移動を伴う反応)の寄与が大きくなることが分かった。これらの反応は各々活性炭とフッ化物イオンの酸化的反応、活性炭とプロトンの還元的反応に帰属されると考えられるが、詳細は不明である。特に正極側でファラデー反応の影響は強く、この反応メカニズムはフルオロハイドロジェネートイオン液体を用いた電気化学キャパシタですでに提案されているものと同じである。つまりこのデバイスは純粋な電気二重層キャパシタ(物理的なイオンの吸脱着のみで作動する)ではなく、電位依存性があるファラデー反応がエネルギー貯蔵にある程度関与することがわかった。以上のことから同じアニオン種を含むイオン液体電解質と同様の反応メカニズムで柔粘性イオン結晶電解質もデバイスを作動させることができることが示されたとともに、柔粘性イオン結晶を電解質として用いることで、液漏れのない全固体電気化学キャパシタの構築が可能となることが確認された。

謝辞:

本研究を遂行するにあたり、ご協力いただいた卒業生各位および京都大学大学院エネルギー科学研究科の萩原理加教授に感謝申し上げます。

参考文献

1. J. M. Pringle. Recent progress in the development and use of organic ionic plastic crystal electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 1339-1351.
2. J.M. Pringle, P.C. Howlett, D.R. MacFarlane, et al. Organic ionic plastic crystals: recent advances. *J. Mater. Chem.* 2010, 20, 2056-2062.
3. J. Hwang, K. Matsumoto, C.Y. Chen, et al. Pseudo-solid-state electrolytes utilizing the ionic liquid family for rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.* 2021, 14, 5834-5863.
4. L.Y. Jin, K.M. Naim, C.M. Forsyth, et al. Structure and Transport Properties of a Plastic Crystal Ion Conductor: Diethyl(methyl)(isobutyl)phosphonium Hexafluorophosphate. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 9688-9697.
5. K. Matsumoto, U. Harinaga, R. Tanaka, et al. The structural classification of the highly disordered crystal phases of [Nn][BF₄], [Nn][PF₆], [Pn][BF₄], and [Pn][PF₆] salts (Nn+ = tetraalkylammonium and Pn+ = tetraalkylphosphonium). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 23616-23626.
6. K. Matsumoto, R. Nonaka, Y. S. Wang, et al. Formation of a solid solution between [N(C₂H₅)₄][BF₄] and [N(C₂H₅)₄][PF₆] in crystal and plastic crystal phases. *Phys. Chem. Chem. Phys.*

- 2017, 19, 2053-2059.
7. K. Nishikawa, K. Fujii, T. Yamada, et al. Free ionic rotators on crystal lattice points - Structures of ionic plastic crystals. *Chem. Phys. Lett.* 2022, 803, 139771.
 8. P. Johansson, S.P. Gejji, J. Tegenfeldt, et al. The imide ion: potential energy surface and geometries. *Electrochim. Acta.* 1998, 43, 1375-1379.
 9. W. A. Henderson, V. G. Young, S. Passerini, et al. Plastic Phase Transitions in N-Ethyl-N-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. *Chem. Mater.* 2006, 18, 934-938.
 10. W. A. Henderson, M. Herstedt, V. G. Young, et al. New Disorder Mode for TFSI- Anions: The Nonequilibrium, Plastic Crystalline Structure of Et4NTFSI. *Inorg. Chem.* 2006, 45, 1412-1414.
 11. W. A. Henderson, V. G. Young, Jr., W. Pearson, et al. Thermal phase behaviour of N-alkyl-N-methylpyrrolidinium and piperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide salts. *J. Phys. Condens. Matter.* 2006, 18, 10377-10390.
 12. A. J. Seeber, M. Forsyth, C. M. Forsyth, et al. Conductivity, NMR and crystallographic study of N,N,N,N-tetramethylammonium dicyanamide plastic crystal phases: an archetypal ambient temperature plastic electrolyte material. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003, 5, 2692-2698.
 13. G. Annat, J. Adebahr, I. R. McKinnon, et al. Plastic crystal behaviour in tetraethylammonium dicyanamide. *Solid State Ionics* 2007, 178, 1065-1071.
 14. J. Adebahr, F. C. Grozema, S. W. deLeeuw, et al. Structure and dynamics of the plastic crystal tetramethylammonium dicyanamide—a molecular dynamics study. *Solid State Ionics* 2006, 177, 2845-2850.
 15. J. B. Hooper, O. Borodin. Molecular dynamics simulations of N,N,N,N-tetramethylammonium dicyanamide plastic crystal and liquid using a polarizable force field. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, 4635-4643.
 16. H. J. Zhu, D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, et al. Organic Ionic Plastic Crystals as Solid-State Electrolytes. *Trends Chem.* 2019, 1, 126-140.
 17. R. Hagiwara, K. Matsumoto. Novel Fluoroanion Salts, in: H. Ohno (Ed.), *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, John Wiley & Sons Inc., Chap. 18, Hoboken, New Jersey, 2011, pp. 281-291.
 18. R. Taniki, K. Matsumoto, R. Hagiwara, et al. Highly Conductive Plastic Crystals Based on Fluorohydrogenate Anions. *J. Phys. Chem. B.* 2013, 117, 955-960.
 19. R. Taniki, K. Matsumoto, R. Hagiwara. Effects of HF content in the (FH)_nF⁻ anion on the formation of ionic plastic crystal phases of N-ethyl-N-methylpyrrolidinium and N,N-dimethylpyrrolidinium fluorohydrogenate salts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 1522-1528.
 20. R. Taniki, K. Matsumoto, T. Nohira, et al. All solid-state electrochemical capacitors using N,N-dimethylpyrrolidinium fluorohydrogenate as ionic plastic crystal electrolyte. *J. Power Sources.* 2014, 245, 758-763.