

1940~1960年代、大阪大学を中心とした関西で、柔粘性結晶の物性・構造の系統的かつ多角的な研究が進められ、日本の研究者がplastic crystal(柔粘性結晶)の研究で世界を牽引していた¹⁾。2000年代になり、国内外を問わず、柔粘性結晶および柔粘性イオン結晶の研究が再び活発化した。これは、Monash大学のMacFarlane先生やForsyth先生(現在はDeakin大学)らが、N-ethyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide(1)(図1)に少量のLi塩を添加した複合体が、室温で10⁵ S cm⁻¹程度のイオン伝導度を示し、Liイオン伝導体として機能することを1999年に報告した ことが契機であろう。それ以来、彼らの研究グループが柔粘性 結晶、特に柔粘性イオン結晶の研究を牽引している。国内にお いては、柔粘性結晶研究のさらなる発展の礎とするため、2022 年に柔粘性結晶研究会が発足した³⁾。(豪州の研究グループは organic ionic plastic crystalという呼称を積極的に使用して いるものの、当該研究会では、有機・無機の区別は不要であろう との議論から、ionic plastic crystal(柔粘性イオン結晶)の使用 を推奨している。)

柔粘性イオン結晶(IPC)は固体であることから漏液のリスクが 低いだけでなく、電気化学的安定性および耐熱性に優れており、 電解質材料として理想的である。さらに、分子構造のバリエー ションが多く、カチオンとアニオンの組み合わせを変化させるこ とにより、化合物の化学的および物理的性質をチューニングでき



るため、Liイオン電池に限らず、種々の電気化学デバイスの電解 質として活発に研究されている⁴⁻⁶⁾。本稿では、IPCを用いたLiイオ ン伝導体およびLiイオン電池の開発について、筆者らの取り組み を中心に紹介する。

Liイオン伝導体



MacFarlaneらの報告以降、種々のピロリジニウム塩がリチウ ムイオン伝導体として報告されている⁷。我々は、アニオン構造に 着目し、N-ethyl-N-methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl) amide (2) (図1)を合成した⁸⁾。2のDSC曲線を図2に示す。固 相間転移温度が-70と-22 ℃に観測され、融点が205 ℃に観 測された。融点以下の温度域で発現した固相を高温側から順 にPhase I、II、IIIと定義し、各固相間転移温度を $T_{\rm EI}$ 、 $T_{\rm EIII}$ と表記 する。2の融解エントロピー変化(ΔS_i)は11 J K⁻¹ mol⁻¹であり、 Timmermansの基準値(< 20 J K⁻¹ mol⁻¹)に合致したことから ⁹⁾、2は-22から205 ℃の広い温度範囲においてIPCであること が示唆された。図3に2の外観を示す。室温で極めて柔らかく、力 を加えると容易に変形した。写真のように、自立性のあるフィル ムに加工することもでき、得られたフィルムは自在に曲げること ができた。



図2 2のDSC曲線とイオン伝導度の温度依存性



図3室温における2の外観

2のイオン伝導度の温度依存性を図2に示す。2のPhase IIIにお けるイオン伝導度は10°S cm⁻¹以下の低い値であったが、*T*_{EI}に おいて約一桁増加した。Phase IIからIへの相転移に伴いイオン の回転および並進運動が活発になり、構成成分の高い拡散性に つながったと考えられ、柔粘性結晶相(Phase I)が高イオン伝導 性の発現に重要であることを示唆している。Phase IIにおける2 のイオン伝導度は、温度の上昇に伴い直線的に増加し、アレニウ ス型の温度依存性を示したことから、イオンが固体中をホッピン グ伝導していることが示唆された。2のイオン伝導度は、25°Cに おいて1.23×10°S cm⁻¹であり、1よりも約2桁高い値であった。 アニオンを変化させることで、イオン伝導度が大幅に向上した。

ピロリジニウムカチオンの側鎖構造が相転移温度やイオン 伝導度におよぼす影響を調べた。2のアルキル側鎖長を変化 させることで、ピロリジニウムカチオンの対称性を高めたN,Ndimethylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide(**3**) と N,N-diethylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide(4)を 合成した¹⁰⁾。3と4はどちらも固相間転移を示し、∠S_tは20 J K⁻¹ mol¹以下であったことから、IPCであることが示唆された。3につ いて、粉末X線回折測定による詳細な構造解析が西川らによって 進められた¹¹⁾。その結果、3のIPC相のBravais latticeはCsCl型 の立方晶系(空間群:Pmm)であることがわかった。さらに、散乱 強度の観点から、3を構成するカチオンとアニオンは、独立に回 転もしくは方向の乱れにより球対称を保ってCsCl型で配置して いることを強く支持する結果が得られ、3はIPCであることが明ら かとなった。西川らが開発した手法^{1,12)}を種々のIPCに適用・発展 させることで、構造解析が進み、機能との相関について理解が深 まるものと期待される。

アルキル側鎖長の異なるピロリジニウム塩のイオン伝導度のア レニウスプロットを図4に示す。いずれのピロリジニウム塩のイ オン伝導度もPhase Iにおいてアレニウス型であった。一方、T→ において、イオン伝導度の急激な向上が観測された。どちらの挙 動も、IPCのイオン伝導度の温度依存性の特徴と一致した。25 ℃における2、3、4のイオン伝導度は、それぞれ1.23×10⁶、1.3× 10⁻⁸、1.3×10⁵ S cm⁻¹であり、4、2、3の順に高い値を示した。ア ルキル鎖の伸長に伴いイオン伝導度が向上した。さらに、アレニ



図4 アルキル側鎖長の異なるピロリジニウム塩のイオン伝導度の アレニウスプロット

ウスプロットの傾きから求めた2、3、4のイオン伝導度の活性化 エネルギーは、それぞれ38.2、44.6、21.0 kJ mol⁻¹であり、イオ ン伝導度の高い順に低い値を示した。これら3種のピロリジニウ ム塩2、3、4にlithium bis(fluorosulfonyl)amide(LiFSA)を5 mol%添加したところ、25℃におけるイオン伝導度は、それぞれ 1.1×10⁻⁵、2.8×10⁻⁶、5.8×10⁻⁴ S cm⁻¹であり、IPC自身のイオン 伝導度と同じ順で高い値を示した。いずれの系においても、未添 加系と比較してイオン伝導度が一桁程度向上した。

Li対称セルを用いて、インピーダンス測定と直流分極測定を 行い、Liイオン輸率(t_{Li+})を求めた。4/LiFSA(5 mol%)の t_{Li+} は、0.27であった¹⁰。4と類似の化学構造をもつイオン液体、 *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl) amideとLiFSAの複合体の t_{Li+} は0.14であり¹³、IPCである4の方 が高い値を示した。固体であるIPCは、イオン液体よりもLiイオン 輸送に優れていることが明らかとなった。さらに、サイクリックボ ルタンメトリー(CV)により、Liの酸化還元挙動を調べた。60 °C における4/LiFSA(5 mol%)のCV測定結果を図5に示す。Liの 酸化還元に基づく電流密度が繰り返し観測されたことから、4は Liイオン伝導体として機能することが明らかとなった。



図5 4/LiFSAのサイクリックボルタモグラム

Liイオン電池



最近、IPC/高分子複合体を用いたデバイス作製が主流となって いる。デバイスの安全性が向上するだけでなく、IPCのイオン伝 導性も向上するなど興味深い知見が報告されているためであろ う¹⁴⁾。我々は、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)ナノファイバー膜と 2の複合体を用いた固体電解質の作製を行った。複合体は、2よ りも高いイオン伝導度を示し¹⁵⁾、従来の知見と一致した。PVDF は自発的に分極している強誘電性のポリマーである。PVDFとイ オンの相互作用によりIPCの分子配列が乱れたことで、PVDF表 面の欠陥/空孔が増加し、カチオンおよびアニオンの回転運動/ 並進運動が促進されたためと考えられる。これらの結果は、IPC/ PVDF複合体におけるIPCの物性向上には、PVDFの表面積が重要な因子となることを示唆している。そこで、ポリマーの表面積を増加させるため、PVDFの形状をファイバーから微粒子に変更し、IPCとの複合体を作製した¹⁶⁾。PVDF微粒子と2を複合化したところ、ファイバー系と同様に、PVDF微粒子複合体のイオン伝導度は2よりも向上した。非導電性ポリマーであるPVDFとの複合化により、IPCの機械的強度のみならずイオン伝導性も向上する現象は興味深い。

2/LiFSA(物質量比9:1)とPVDF微粒子(40 wt%)の複合体 を用いてLi/LiFePO₄セルを作製した。図6(a)に、作製したLi/ LiFePO₄セルの充放電容量とクーロン効率のCレート依存性を 示す¹⁶⁾。50 ℃、C/10におけるセルの放電容量は124 mAh g⁻¹ であり、C/2において128 mAh g⁻¹に増加した。1、2、5Cにお ける放電容量は、それぞれ127、124、115 mAh g⁻¹であり、放 電容量におよぼすCレートの影響は小さかった。さらに、室温、 2Cにおいてサイクル試験を行った。サイクル初期の放電容量 は106 mAh g⁻¹であった。1200サイクル後の放電容量は約 80 mAh g⁻¹であり、クーロン効率はほぼ100%を維持していた。 電解液であるLP30を用いたサイクル試験では、初期の放電容量 は同程度であったが、630サイクル後には約70 mAh g⁻¹に低下 した。IPC/PVDF微粒子複合体の優位性が明らかとなった。 正極活物質としてLiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂(NCM111)を用いたリ



図6 2/LiFSA/PDVF複合体を用いた(a)Li/LiFePO₄セルの 充放電容量とクーロン効率のレート依存性および(b)Li/ NCM111セルの充放電曲線

チウム二次電池の開発を行った。2の電位窓は5.35 V vs. Li/Li⁺ であり¹⁰、NCMのような高電圧系正極材料が適用可能である。 2/LiFSA(物質量比9:1)とPVDF微粒子(40 wt%)の複合体を 用いてLi/NCM111セルを作製し、2.5 ~ 4.6 Vのカットオフ電 圧で充放電試験を行った¹⁶。図6(b)に、Li/NCM111セルの充放 電曲線を示す。50℃におけるLi/NCM111セルの放電容量は、 C/15のとき178 mAh g⁻¹であり、1Cのとき113 mAh g⁻¹であっ た。正極活物質としてNCM111を用いることで、低Cレートでは Li/LiFePO₄セルよりも高い放電容量が得られた。

おわりに



IPCを用いた固体電解質および全固体電池の開発は着実に進 展しているものの、現在報告されているIPCのイオン伝導度は、 電解液や無機固体電解質と比較して低いため、さらなる向上が 必要である。IPCの化学構造とイオン伝導度の相関について理 解を深める取り組みにも着手している17.18)。合成したピロリジニ ウム塩(図1)のカチオンとアニオンのイオン半径比(の)は0.73よ り大きく、CsCl型構造に帰属される。図7に25℃におけるイオン 伝導度との関係を示す18。10を除き、のの低下に伴いイオン伝 導度が向上した。これらの解析を進め、さらに構造解析に基づく 精緻な分子設計指針を得ることで、高イオン伝導性IPCを実現で きるものと考えている。別の選択肢として、IPCと高分子の複合 化によるシナジー効果のように、IPCと各種材料との複合化も高 イオン伝導性IPCの実現には効果的であると考えている。以上述 べたように、化学構造と物理化学的性質の相関解明や異種材料 の組み合わせの最適化を進め、従来系を凌駕する高性能IPCを 開発することで、全固体蓄電デバイスへのIPCの実装が達成され るものと期待している。



図7 種々のピロリジニウム塩の25℃におけるイオン伝導度とイ オン半径比の関係

参考文献

- 1. K. Nishikawa. Structure study of ionic plastic crystal. The Chemical Times. 2022, 3, 265, 2-7.
- 2. D. R. MacFarlane, J. Huang, and M. Forsyth. Lithium-doped plastic crystal electrolytes exhibiting fast ion conduction for secondary batteries. Nature, 1999, 402, 792-794.
- 3. http://plastic-crystal.net/
- J. M. Pringle, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, et al. Organic ionic plastic crystals: recent advances. J. Mater. Chem. 2010, 20, 11, 2056-2062.
- J. M. Pringle. Recent progress in the development and use of organic ionic plastic crystal electrolytes. Phys. Chem. Chem. Phys. 2013, 15, 5, 1339-1351.
- 6. M. Yoshizawa-Fujita, S. Kubota, and S. Ishimoto. All-Solid-State High-Voltage Supercapacitors Using an Ionic Plastic Crystal-Based Electrolyte. Front. Energy Res. 2022, 10, 854090.
- H. Zhu, D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, et al. Organic Ionic Plastic Crystals as Solid-State Electrolytes. Trends Chem. 2019, 1, 1, 126-140.
- 8. M. Yoshizawa-Fujita, E. Kishi, M. Suematsu, et al. A Plastic Electrolyte Material in a Highly Desirable Temperature Range: N-Ethyl-N-methylpyrrolidium bis(fluorosulfonyl)amide. Chem. Lett. 2014, 43, 12, 1909-1911.
- 9. J. Timmermans. Plastic crystals: A historical review. J. Phys. Chem. Solids. 1961, 18, 1, 1-8
- H. Yamada, Y. Miyachi, Y. Takeoka, et al. Pyrrolidinium-based organic ionic plastic crystals: Relationship between side chain length and properties. Electrochim. Acta. 2019, 303, 293-298.
- 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.
- 12. K. Nishikawa, T. Yamada, K. Fujii, et al. Formulation of Diffraction Intensity of Ionic Plastic Crystal and Its Application to Trimethylethylammonium Bis(fluorosulfonyl)amide. Bull. Chem. Soc. Jpn. 2021, 94, 8, 2011-2018.
- D. Al-Masri, R. Yunis, A. F. Hollenkamp, et al. The influence of alkyl chain branching on the properties of pyrrolidiniumbased ionic electrolytes. Phys. Chem. Chem. Phys. 2020, 22, 32, 18102-18113.
- 14. P. C. Howlett, F. Ponzio, J. Fang, et al. Thin and flexible solidstate organic ionic plastic crystal-polymer nanofibre composite electrolytes for device applications. Phys. Chem. Chem. Phys. 2013, 15, 33, 13784-13789.
- Y. Zhou, X. Wang, H. Zhu, et al. Solid-state lithium conductors for lithium metal batteries based on electrospun nanofiber/ plastic crystal composites. ChemSusChem. 2017, 10, 15, 3135-3145.
- X. Wang, H. Zhu, G. W. Greene, et al. Organic ionic plastic crystal-based composite electrolyte with surface enhanced ion transport and its use in all-solid-state lithium batteries. Adv. Mater. Technol. 2017, 2, 7, 1700046.
- S. Yamaguchi, H. Yamada, Y. Takeoka, et al. Synthesis of pyrrolidinium-based plastic crystals exhibiting high ionic conductivity at ambient temperature. New J. Chem. 2019, 43, 10, 4008-4012.
- M. Yoshizawa-Fujita, H. Yamada, S. Yamaguchi, et al. Synthesis and Characteristics of Pyrrolidinium-Based Organic Ionic Plastic Crystals with Various Sulfonylamide Anions. Batteries & Supercaps. 2020, 3, 9, 884-891.