柔粘性イオン結晶への非対称性の 導入によるダイナミクスの制御

Control of ion dynamics by asymmetry of plastic ionic crystals



東京大学 大学院理学系研究科 助教 Faculty of Science, The University of Tokyo (Assistant Professor)

東京大学 大学院理学系研究科 教授 Faculty of Science, The University of Tokyo (Professor)

KEYWORD > 柔粘性結晶

柔粘性イオン結晶

熱化学電池

はじめに

柔粘性結晶相は固相と液相の中間の相で液晶と対比される。液 晶は一般に異方的な配向と構成分子・イオンの運動性により定 義される一方、柔粘性結晶は回転運動による無秩序な配向と規 則配列に伴うBragg回折の存在により定義づけられる。イオンで 構成された柔粘性結晶相にある物質を柔粘性イオン結晶と呼ぶ (図1)。(1)



図1 非対称性の導入による柔粘性結晶の展開

これらの中間相の研究は、当初は純粋な学術的な興味として発展してきたが、近年では特にリチウムイオン電池の電解質として 柔粘性イオン結晶の利用が検討されている。(2)また固相から柔 粘性結晶相への大きな相転移潜熱を利用して、圧力誘起相転移 による蓄熱・熱輸送材料としての応用も検討されている。(3) 剛体・慣性回転の仮定の下で、分子は3次元の回転の自由度と3 次元の位置の自由度を有する。ナイーブに考えると、柔粘性結晶 は構成イオンの配置が3次元的に固定され、3次元の自由回転を している一方、液晶では回転運動が制限され、配置は3次元の自 由度を有している。しかし実際には必ずしも3次元的に等方的な 回転をする必要はなく、例えばロウなどの長鎖アルキル鎖は一 次元の回転の自由度を有するローテーター相と呼ばれる状態を とる。またスメクチック液晶の構成要素はさらに低い位置の自由 度を有する複数の相をとることがある。同様に柔粘性イオン結晶 もしばしば複数の中間相を有する。このように回転運動や配置の 自由度が中途半端に制限された多数の中間相の存在を考えるこ とができる。

これらの中途半端な配向の固定化は、興味深い物性へとつながる。北海道大学の原田らはキヌクリジニウムを構成要素とする柔粘性結晶が強誘電性を示すことを報告した。(4)この強誘電性はキヌクリジニウムカチオンの配向が一次元にそろい、「中途半端な回転運動の自由度」により非対称な分極を生じることで発現する。このような分極にともなう電場勾配の他にも、磁場、熱拡散、物質拡散、濃度勾配などの様々な非対称性が「分子の中途半端な回転・並進自由度」により生じると期待される。

我々は非対称なイオン種で柔粘性結晶イオン結晶相を作り出 すことで、回転運動が中途半端に制御された、いくつかの中間相 が生じることを見いだした。また非対称な温度勾配の場にイオン 対を配置することでイオンの濃度勾配とそれに伴う起電力を生 じさせることにも成功した。本稿ではこれらの研究を概説し、柔 粘性結晶相のもつ魅力に迫りたい。

柔粘性イオン結晶を用いた熱電変換

近年、排熱を利用した発電やウェアラブルデバイスを体温で駆 動する技術として熱電変換が注目を集めている。熱電変換材料 の例として金属やセラミクスを用いた熱電材料があるが、この材 料は電荷キャリア(電子またはホール)の移動度が温度によって 変化するために、材料中に温度勾配が存在すると電荷密度の差 が生まれ、電圧が生じるという仕組みである。(5)一方、熱化学電 池とはイオンの酸化還元電位が温度によって変化することを利 用して電圧を生み出す技術である。(6)熱化学電池は電解液に2 本の電極(多くは白金または炭素材料)を挿入し、片方の電極を 加熱し、他方を冷却すると電極間に電圧が生じるというシンプル な構成からなる。熱化学電池に頻繁に用いられるイオン対はへ キサシアノ鉄(Fe(CN)。3-/4-)であり、単位温度差あたりに生じる 電圧(ゼーベック係数)は−1.4 mV K⁻¹を示し、熱電材料と比べて 一桁大きいのが利点である。(7)近年熱化学電池のゼーベック係 数は着々と向上しており、筆者らの研究グループから6 mV K⁻¹ を超えた例も報告されている。(8)

これまでの熱化学電池は液体電解質を用いたものが中心であり、固体電解質を用いた例は稀であった。固体電解質は電解液の液漏れや揮発の問題を解決することができる利点がある。2016年、筆者らはヨウ素(I2)をレドックス種に用いた液体熱化学電池(9)とヨウ化コリン(Chl)の柔粘性結晶相への相転移挙動を同時に研究していた。Chlはコリンカチオンとヨウ化物アニオン(I)から構成されるイオン結晶であり(図2a)、100°C付近において柔粘性結晶へ相転移することが知られている。(10)そこで筆者ら

はChlにl」を少量ドープすることで、レドックス活性な柔粘性イオ ン結晶を合成し、固体熱化学電池へ応用することを考えた。(11) l2はlと強い親和性をもつため、ドープしたl2はChl 中においてl こと結合し、laことして存在すると考えられる。ChlおよびChl にlaを 1 mol%ドープしたChl0.99(I3)0.01のイオン伝導度をそれぞれ評価 したところ、Chlは柔粘性結晶相への転移前はイオン伝導度が 低く、相転移後に著しい増加を示した(図2b)。柔粘性結晶相へ の転移前はCh⁺およびI⁻の分子運動が強い静電相互作用により 大きく制限されているが、柔粘性結晶への相転移によって分子 の回転自由度が大きくなり、イオン伝導度が増加したと考えられ る。一方、Chl0.99(l3)0.01は柔粘性結晶相への転移前においてChlよ りも顕著に高いイオン伝導度を示した。」。つように大きなイオン をドープすると、周囲の結晶構造に歪みが生じ静電相互作用が 弱まるため、Ch⁺やl⁻と比べてl₃⁻の移動度が大きくなることが予 想される。したがって、Chlog(la)ootは選択的にla⁻を輸送すること が可能となる。

Chl_{0.99}(I₃)_{0.01}固体電解質を用いた熱化学電池の模式図を図2c に示す。電解質の片側を加熱するとSoret効果により高温側から 低温側へI₃⁻が集まり、電解質両端においてI₃⁻の濃度勾配が生じ るため、濃淡電池と同じ原理で電圧が生じると考えられる。この 現象を実験的に確かめるため、Chl_{0.99}(I₃)_{0.01}固体電解質の両端に 酸化インジウムスズ(ITO)電極を貼り付け、一方の電極を室温に 保ちながら他方をラバーヒーターによって加熱すると、開放電圧 (Voc)の上昇が観察された(図2d)。温度差(Δ T)が45 K以下 の範囲において、ゼーベック係数は-0.87 mV K⁻¹と評価され た。一方、ChlとI₂の混合水溶液のゼーベック係数は+0.55 mV K⁻¹と評価され、固体状態と水溶液とではゼーベック係数の符号



図2 (a)ヨウ化コリン(Chl)の結晶構造。(b) Chl単体およびヨウ素をドープしたChl。99(l3)001のイオン伝導度。 (c)Chl099(l3)001を用いた固体熱化学電池。(d) Chl099(l3)001に加えた温度差と開放電圧の上昇。(5)

が逆になることが明らかとなった。固体中においては、しっの選択 的輸送とSoret効果により」。の還元が低温側において有利にな り、負のゼーベック係数を示したと考えられる。反対に水溶液中 においては 1,-の運動の自由度が元々大きく、Soret効果により も、l₃⁻の還元に伴うエントロピー増加(l₃⁻ + 2e⁻ ⇒ 3l⁻)が高温 において有利に働くことが正のゼーベック係数を示すことに繋 がる。ΔTが45 Kを超えると、高温側がChlの柔粘性結晶への相 転移温度を超え、イオン伝導度の結果から分かるように「と」。の 移動度の差が小さくなり(図2b)、ゼーベック係数は-0.14 mV K⁻¹へと減少した。Ch⁺の他にも様々な有機カチオンと□を組み 合わせてイオン結晶を作製し、固体熱化学電池としての可能性 を探索したところ、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアン モニウム、およびテトラブチルアンモニウムを用いた場合はイオ ン抵抗が大きく、熱起電力を計測することができなかったが、」2を ドープしたヨウ化テトラメチルアンモニウムはChl0.99(I3)0.01と同 様な結果を示した。

これらの研究成果は、柔粘性イオン結晶を利用することで選択 的にレドックス活物質を輸送させられることを示しており、固体熱 化学電池への可能性が開拓された。

非対称なイオン種を用いた 柔粘性イオン結晶と非対称運動転移

柔粘性結晶相は固相や液相と同様に濃厚相であり、構成要素は 互いに接触している。柔粘性イオン結晶であれば対イオンと静 電的に強く引き合って接触した状態で回転運動を行うため、カウ ンターイオンの幾何学構造の影響を強く受ける。よって非対称 性の高いイオンを用いた柔粘性イオン結晶相を構築すればイオ ンの回転運動を非対称にできると期待される。

非対称性構造には様々なものが考えられるが、我々はキラリ ティを導入した柔粘性イオン結晶相の構築を目指した。キラル材 料は反転対称性を有しないため、イオンの回転方向や拡散方向 を異方的にし、それによってイオンを一方向に流すイオンの整流



図3 N₁₂₃₃-TFSAのイオン伝導度の温度依存性(12)

作用や誘電特性、また相転移エントロピーの制御などが期待できる。

まず初めに、我々はキラルイオンとして非常に小さなイオンの 合成を行った。4級アンモニウムイオンの側鎖としてメチル基、 エチル基、プロピル基およびイソプロピル基を導入したN₁₂₃₃イ オンを合成し、それらを用いた柔粘性イオン結晶を作製した。 N₁₂₃₃ TFSA塩は-5°Cで相転移を示し、柔粘性結晶相を取ること がわかった(図3)。(*12*)しかし、N₁₂₃₃・イオンのR体とS体との分離 には至らなかった。柔粘性イオン結晶相を構築するためには回転 運動しやすい球状に近い形状で、かつ分子間相互作用が小さい イオンを用いる。N₁₂₃₃も球形に近く、R体とS体の構造の差は小 さい。そのため、ラセミ体の光学分割は容易ではない。

そこで次にエナンチオピュアなアミノ酸を原料として生成した イオンを用いた柔粘性イオン結晶の検討を行った。アミノ酸を安 定イオンへと変換してイオン液体を構築する例は大野らにより 行われており(13)、基本的な戦略としては同様である。イオンと してはアミノ酸を還元して得たアミノアルコールの窒素をトリメ チル化したものを用いた。これは、柔粘性イオン結晶相を構築す るコリンがグリシンの還元・トリメチル化体であることを参考にし た。10数種のコリン誘導体を用いて柔粘性結晶を構築したとこ ろ、アラニン・バリン・プロリンの誘導体が柔粘性結晶イオン相と 思われる中間相をとることがわかった。これらによりホモキラル なキラル柔粘性イオン結晶のライブラリを得た。

またキラルイオン源としてキラリティを誘起する構造として 様々な構造物性化学に利用されているカンファー骨格に着目し た。カンファースルホン酸塩を用いたイオン対も種々合成し、そ の相挙動を調べたところ、テトラエチルアンモニウム(N2222)のカ ンファースルホン酸塩が複数の中間相を有することがわかった。 (14)DSCからは0 ℃以下の固相(III相)と、0~60 ℃の間に存在す る中間相(II相)、そして60 ℃以上の高温相(I相)の3つの相が確 認された(図4a)。高温相も見た目は固体である。単結晶X線構造 解析より、低温相がP21212、高温相がP21のキラルな空間群を有 することがわかった(図4b-d)。高温相では結晶が反転対称性を 失っており、結晶のb軸に沿って右向きと左向きが区別される、異 方性を有したイオン対であることがわかった。興味深いことに、 中間相は30 ℃程度までは低温相と同じ空間群を有しているの に対し、30 ℃以上では明瞭な回折ピークが見られなくなった。何 らかのディスオーダーが生じたためと考えられるが、詳細は不明 である。l相の結晶構造において、カンファースルホン酸塩は110 °程度ずれた2つの配置のディスオーダーが見られた。後に示す ようにカンファースルホン酸塩はスイング運動をしており、それ が単結晶X線構造においてディスオーダーとして観測されたも のと考えられる。

イオンの運動状態は、固体NMRスペクトル測定により調べた。 特に重水素のNMRピークの形状は異方性に敏感なため、運動 モードの議論に適する。N2222を重水素化してイオン対を構築し温 度可変固体NMR測定を行ったところ、図5a-dに示すようにピー ク形状が温度により変化した。このNMRスペクトルをシミュレー ションと比較検討することでN2222の回転モードを調べた。N2222を



図4 N2222カンファースルホン酸塩の相挙動と結晶構造。(a) DSC曲線。(b)~(d) N2222カンファース ルホン酸塩の(b) -170 ℃(皿相)、(c) 20 ℃(II.相)、および(d) 81 ℃(I相)における結晶構造。(14)



図5 (a) -30から100 [°]Cにおける温度可変2H NMRスペクトル。(b) ~ (d) 各温度におけるスペクトルの実測値(赤丸)とシミュレーション結果(実線)。(e) カチオン(N₂₂₂₂)およびアニオン(カンファースルホン酸塩)の運動モードのまとめ。(*14*)

模式的に正四面体構造と考えた場合、低温側のスペクトルは四面体の2本の軸の中心を結んだ線を中心に回転する2回軸対称性の回転運動を行っていた。一方、40 ℃以上では面の中心と対角にある頂点の間を結ぶ線を中心に回転する3回軸対称性の回転運動を行っていることがわかった。

結晶構造から、低温相は反転対称性のある構造をしており、上 記の鼓状の回転運動が優位であるのに対し、高温相では反転対 称性を失っているために、コーンの様な構造で回転している状態 が好まれると推察された。

カンファースルホン酸塩の運動モードは、N2222を重水素化した サンプルの軽水素のNMRの線幅から議論した。低温では、¹H NMRスペクトルのピークの線幅は、カンファースルホン酸塩のメ チル基やメチレン部位の回転のみが存在すると考えて求めた線 幅と同程度であった。一方高温相では分子全体が110°程度の角 度を行ったり来たりするスイング運動をしている際の線幅と同程 度であった。これは単結晶X線構造と矛盾しない結果であった。

以上をまとめると図5eの通りである。カンファースルホン酸と N2222の塩は、「III相があり、またII相にも低温側(IIL相)と高温側 (IIL相)の2つの相があると考えられる。III相ではアニオンは固 定され、左右対称に並んでいる。その空間をカチオンが二回軸回 転をしている。これがIIL相に転移すると、アニオンの振動が見ら れるようになるものの、対称性には大きな変化が無い。大きな変 化が見られるのはIIL相へ転移した後で、結晶構造は不明なもの の、カチオンの運動が非対称な3回軸対称の回転運動に変わる。 そしてI相への相転移に伴って、再び結晶構造がはっきりし、アニ オンはスイング運動をしながら、全てのカルボニル基が右を向い た非対称性を持つようになる。このように等方回転をしていない 相は柔粘性イオン結晶と呼ぶべきか不明であるが、結晶構造や パッキングの対称性を制御することで一軸回転にも複数のモー ドが存在し、その間で相転移することが示された。

さらにこの結晶のイオン伝導度を直流法で調べたところ、予備 的な結果としてII_H相において右向きと左向きとで伝導度に差が 生じた。しかし、イオン伝導性に不純物の影響があることがわか り、不純物を取り除いたサンプルでは伝導度が低すぎて測定不 能であった。非対称な構造により、非対称なイオンの運動が誘起 されたことが示唆されており、いくつかのサンプルを用いて今後 検証していく予定である。 とで回転運動の対称性にも影響を与えられることを示した。 エネルギーは圧力差、温度差、電位差などの、示量変数の差とし て蓄えられる場合が多い。これらを変換したり利用したりするた めに、イオン運動の非対称性を媒介するのが有用である。多様な 非対称運動性を創造することは、基礎科学として興味深いと考え ている。

参考文献

- 1. S. Das, A. Mondal, and C. M. Reddy. Harnessing molecular rotations in plastic crystals: a holistic view for crystal engineering of adaptive soft materials. Chem. Soc. Rev. 2020, 49, 8878-8896.
- 2. A. Basile, M. Hilder, M. Forsyth, et al. Ionic Liquids and Organic Ionic Plastic Crystals: Advanced Electrolytes for Safer High Performance Sodium Energy Storage Technologies. Adv. Energy Mater. 2018, 1703491.
- B. Li, Y. Kawakita, S. O. Kawamura, Z. Zhang, et al. Colossal barocaloric effects in plastic crystals. Nature. 2019, 567, 506– 510.
- 4. J. Harada, T. Shimojo, T. Inabe, et al. Directionally tunable and mechanically deformable ferroelectric crystals from rotating polar globular ionic molecules. Nat. Chem. 2016, 8, 946–952.
- 5. X. L. Shi, J. Zou, and Z. G. Chen. Advanced Thermoelectric Design: From Materials and Structures to Devices. Chem. Rev. 2020, 120, 7399-7515.
- 6. H. Zhou, T. Yamada, and N. Kimizuka. Supramolecular Thermocells Based on Thermo-Responsiveness of Host-Guest Chemistry. Bull. Chem. Soc. Jpn. 2021, 94, 1525–1546.
- 7. H. Im, T. Kim, Y. H. Kim, et al. High–efficiency electrochemical thermal energy harvester using carbon nanotube aerogel sheet electrodes. Nat. Commun. 2016, 7, 10600.
- B. Guo, Y. Hoshino, T. Yamada, et al. Thermocells Driven by Phase Transition of Hydrogel Nanoparticles. J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 41, 17318–17322.
- 9. H. Zhou, T. Yamada, and N. Kimizuka. Supramolecular Thermo-Electrochemical Cells: Enhanced Thermoelectric Performance by Host-Guest Complexation and Salt-Induced Crystallization. J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 33, 10502-10507.
- Y. F. Wang, J. M. Zhang, J. H. Zeng, et al. A novel organic ionic plastic crystal electrolyte for solid-state dye-sensitized solar cells. Electrochimica Acta. 2013, 112, 247-251.
- T. Shimono, T. Yamada, N. Kimizuka, et al. Selective Ionic Conduction in Choline Iodide/Triiodide Solid Electrolyte and Its Application to Thermocells. Chem. Lett. 2018, 47, 261–264.
- M. Matsuki, T. Yamada, N. Kimizuka, et al. Enhancement of Ionic Conductivity in Organic Ionic Plastic Crystals by Introducing Racemic Ammonium Ions. Chem. Lett. 2018, 47, 497-499.
- 13. H. Ohno and K. Fukumoto. Amino Acid Ionic Liquids. Acc. Chem. Res. 2007, 40, 11, 1122–1129.
- 14. M. Matsuki, T. Yamada, N. Kimizuka, et al. Nonpolar-to-Polar Phase Transition of a Chiral Ionic Plastic Crystal and Switch of the Rotation Symmetry. J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 1, 291– 297.

おわりに

柔粘性イオン結晶は第一義的には等方的に回転するイオンからなる相であるが、本稿ではこのイオン運動に非対称性を導入することで現れる様々な現象について述べた。2章では、イオン結晶を非対称な温度勾配の存在する場に導入することで、イオン伝導性を介して電場勾配へと変換できることを示した。3章では光学活性なイオンを用いて柔粘性イオン結晶を作ることが出来ることを示し、イオンが非対称にパッキングした構造を取るこ