

THE CHEMICAL TIMES

2022 No.3 (通巻265号)
ISSN 0285-2446

特集

柔粘性結晶

02 柔粘性イオン結晶の構造研究

豊田理化学研究所 フェロー 西川 恵子

08 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

東京大学 大学院理学系研究科 助教 周 泓遥
東京大学 大学院理学系研究科 教授 山田 鉄兵

14 分子結晶におけるLiイオン伝導

静岡大学大学院理学領域 講師 守谷 誠



KANTO CHEMICAL CO., INC.

柔粘性イオン結晶の構造研究

Structure Study of Ionic Plastic Crystal

西川 恵子
Keiko Nishikawa

豊田理化学研究所 フェロー
Toyota Physical & Chemical Research Institute (fellow)

KEYWORD ▶

Ionic Plastic Crystal

X-ray Diffraction

Rotational Ion

はじめに

01

Wilkesらの報告以来¹⁾、イオン液体の基礎研究や社会実装までを視野に入れた応用・利用研究は爆発的な発展を遂げてきた。イオン液体の研究者達は、室温付近で液体状態の塩を合成することや特異な性質を持つ液体として基礎物性や機能解明、そしてその利用に注力してきた。しかし、様々な用途が見いだされる中で、機能性電解質として利用しようとする研究者達は、液体と結晶の中間的な状態(柔らかく形状を保つ状態)も求めるようになった²⁾。この目的に適ったイオン液体系物質群も数多く報告されており、イオンからなることを強調して柔粘性イオン結晶と呼ばれ、盛んに研究が進んでいる。

液晶と柔粘性結晶は、結晶と液体の中間状態として、しばしば対比される相である。分子やイオンの配向と重心位置が規則的に並んだ相が結晶であり、両者が融けている相が液体である。液晶は「配向秩序を持つが、重心位置の秩序が融けている相」であり、柔粘性結晶は「配向秩序は融けているが、重心位置は秩序だっている相」である。前者は棒状の分子やイオンにより、後者は球形に近い分子やイオンによって形成され、出現温度領域は液体と通常の秩序結晶の間となる。

柔粘性結晶の研究の歴史を簡単に振り返ってみる。ベルギーのJ. Timmermansは、種々の分子性物質の物性値をまとめている際に、分子形状が球形に近い場合、液体・結晶転移のエントロピーが小さく、さらに低温で結晶・結晶相転移をする物質群の存在に気づいた。そして、その中間相をplastic crystal と名付けた(1938年)³⁾。また、配向については融解しているので、融解エントロピーは通常の物質より低く、plastic crystal の判定基準を「5 e. u. 以下(e. u.:エントロピー単位)($\sim 21 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 以下)」とした⁴⁾。同時期に、大阪大学の仁田勇、関集三の研究グループは、この中間相に気づき、構造・熱物性・分子運動に着目し、数多くの柔粘性分子結晶の研究を展開している。また、plastic crystal を柔粘性結晶と日本語訳した。1940～1965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

研究が進められ、「plastic crystal研究の世界の中心」とも言われた⁵⁾。詳しくは、総説を参照願いたい⁶⁻¹⁰⁾。本解説では、これから柔粘性結晶(plastic crystal)をPCと、柔粘性イオン結晶(ionic plastic crystal)をIPCと略することにする。

発見当初は分子性のPCが一般的であり、この相をとる物質として、四塩化炭素、シクロヘキサン、アダマンタン、 C_{60} などのフラーレンなどを挙げるができる。当時は、液体と結晶の中間状態としての学術的興味が中心であった。イオン液体の発見以来、IPCが注目を集めている。イオンの形状が比較的球形に近い物質が、IPCとなる。具体的には比較的短いアルキル基のピロリジニウムカチオンやアンモニウムカチオンと、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $[\text{FSA}]^-$ 、 $[\text{NTf}_2]^-$ などの組み合わせがIPCの候補となる。

IPCは流動性においては液晶に劣るが、柔らかく、可塑性に富んでいる。また、隣接分子やイオンが、結晶格子を壊すことなく格子欠陥を移動することができる。IPCの場合、結晶中でイオンがジャンプすることに相当し、固体イオン伝導体として注目されている。特に、リチウムイオン電池の電解液を固体化する全固体電池として大きな関心を集めている。実際、MacFarlaneを中心とする研究グループはIPCを電解質として利用し、さらに機能を高めたLi塩をドーブしたリチウムイオン伝導体を発表している^{2,11-20)}。以来、彼らを中心としたオーストラリアのイオン液体研究グループが一大拠点を形成している。IPCを電解質として利用しようとする観点からの総説は、文献を参照願いたい^{12,14,21-23)}。

構造の議論に絞る。PCあるいはIPCでは、構成分子やイオンが回転もしくは方向が乱れているとされている。球状と近似できる分子やイオンが高速で回転しているのか、それとも様々な方向を向くdisorderなのか、議論のあるところである。分子やイオンによっても異なるし、個々の観測手段が得意とするタイムスケールの違いも考慮すべきである。比較的遅いダイナミクス測定を得意とするNMRでは分子やイオンは回転しているとみなせるし、X線結晶構造解析では様々な方向を向いた分子やイオンの平均と見るができるであろう。また、回転と述べたが、イオン全体の剛体的な回転やある軸周りの回転、更には最安定周りで

の秤動運動など様々な運動様式が考えられる。

物質科学で構造を議論する際に、最も利用され成果を上げているのがX線結晶構造解析である。しかし、PCあるいはIPCでは、構成分子やイオンが回転もしくは方向の大きな乱れのため、通常の結晶のようなルーティンでは構造解析ができない。日本の物性物理学者や物理化学者は、PCの回折パターンの解析に取り組んできた。その集大成は松原武生による総説²⁴⁾で紹介されている。彼らの関心の多くは、PC結晶の散漫散乱に注がれており、PCの逆格子点での強度解析には、触れられていない。また、我々も液体構造研究の延長としてCCl₄のPC相を扱っているが、散漫散乱に焦点を当てている²⁵⁾。最近、我々は構成イオンが回転もしくは乱れにより球対称とみなせるIPCの逆格子点での回折強度を定式化できることを示した²⁶⁾。trimethylethylammonium bis(fluorosulfonyl)amide ([N₁₁₁₂][FSA])のIPC相に適用し、強度解析に成功した。本解説では、これについて述べ、さらに、開発した回折強度式²⁶⁾を他試料への適用・発展させる試みを紹介する。

IPCの散乱強度

02

IPCの逆格子点での散乱強度に関する議論は、我々の最近の論文²⁶⁾まで報告はないと思われる。そこで、IPCの散乱強度の定式化について概説する。それに先立ち、一般の結晶の散乱強度をまとめておく。IPCにおいても格子は規則格子を形成しているので、逆格子点での強度を議論するには必須である。以下、散乱ベクトルとして \mathbf{s} またはその絶対値 s (散乱パラメータ)を用いて議論を進める。連続的な散乱現象を示す場合は \mathbf{s} または s が便利であり、結晶学でしばしば用いられる \mathbf{K} とは以下の関係にある。

$$\mathbf{s} = 2\pi\mathbf{K} \quad (1)$$

$$s = |2\pi\mathbf{K}| = 4\pi\sin\theta/\lambda \quad (2)$$

ここに、 2θ は散乱角、 λ は波長である。ちなみに $|\mathbf{K}|$ は散乱による運動量変化を波長単位で、 s は位相角単位で表したものである。

格子ベクトル \mathbf{a}_j ($j=1, 2, 3$)の結晶の構造因子 $F_{\text{all}}(\mathbf{s})$ は

$$\begin{aligned} F_{\text{all}}(\mathbf{s}) &= F_{\text{cell}}(\mathbf{s}) \times \prod_{j=1}^3 \sum_{n_j=1}^{N_j} \exp\{in_j(\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{s})\} \\ &= F_{\text{cell}}(\mathbf{s}) \times \prod_{j=1}^3 \sin\left\{\frac{N_j(\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{s})}{2}\right\} / \sin\left\{\frac{(\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{s})}{2}\right\} \end{aligned} \quad (3)$$

ここに、 $F_{\text{cell}}(\mathbf{s})$ は単位格子の散乱振幅、 j は3次元実空間の3軸方向 \mathbf{a}_j を示す。添字 n_j は結晶試料の \mathbf{a}_j 方向のunit cellの番号付けである ($n_j = 1 \sim N_j$)。また、 N_j は \mathbf{a}_j 方向の単位格子の繰り返し回数である。

N_j が十分大きい場合、

$$F_{\text{all}}(\mathbf{s}) = F_{\text{cell}}(\mathbf{s}) \times \prod_{j=1}^3 N_j \delta(\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{s} - 2\pi m) \quad (4)$$

ここに、 δ は δ 関数、 m は整数である。(4)式は、

$$\mathbf{K} = h\mathbf{a}^*_1 + k\mathbf{a}^*_2 + l\mathbf{a}^*_3 \quad (5)$$

の逆格子点で回折が起こることと同義である。ここに、 \mathbf{a}^*_j は \mathbf{a}_j の逆格子ベクトルであり、 $(h k l)$ はMiller指数である。

なお、X線の散乱強度は、Thomson因子 I_T を用いて次式で与えられる。

$$I(\mathbf{s}) = I_T |F_{\text{all}}(\mathbf{s})|^2 \quad (6)$$

単位格子の散乱振幅 $F_{\text{cell}}(\mathbf{s})$ は

$$F_{\text{cell}}(\mathbf{s}) = \sum_l f_l(\mathbf{s}) \exp\{i(\mathbf{r}_l \cdot \mathbf{s})\} \quad (7)$$

ここに、 \mathbf{r}_l は格子点の原点からの l 番目原子の位置ベクトル、 $f_l(\mathbf{s})$ はその原子の原子散乱因子である。unit cellに含まれるすべての原子について、和をとる。

規則的な格子を作っている場合、 $\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{s}$ が同時に 2π の整数倍になる点(逆格子点)のみで、(7)式で与えられる単位格子からの散乱振幅を計算すればよい。

ここから、IPCの散乱強度へ議論を発展させる。まず、自由回転により球対称と見なせるイオン(あるいは分子)の散乱振幅を求める。式(7)の球面平均をとると、以下ようになる。

$$\begin{aligned} F_{\text{cell}}(\mathbf{s}) &= \sum_l f_l(\mathbf{s}) \langle \exp\{i(\mathbf{r}_l \cdot \mathbf{s})\} \rangle \\ &= \sum_l f_l(\mathbf{s}) \times \{\sin(sr_l)/(sr_l)\} \end{aligned} \quad (8)$$

\mathbf{r}_l と r_l は、回転中心からの l 番目の原子の位置ベクトルとその大きさである。熱振動による原子位置の変動を考慮して、free moleculeの構造を求める気体電子線回折で行われている熱因子を根平均二乗振幅 Δr_l として入れると

$$F_{\text{cell}}(\mathbf{s}) = \sum_l f_l(\mathbf{s}) \times \{\sin(sr_l)/(sr_l)\} \times \exp\left(-\frac{(\Delta r_l)^2 s^2}{2}\right) \quad (9)$$

IPCでよく見られるCsCl型とNaCl型の散乱振幅をまとめる。球状に方向平均化された2種の散乱(散乱振幅を $F_1(\mathbf{s})$ 、 $F_2(\mathbf{s})$)の中心が実格子点(0 0 0)と(1/2 1/2 1/2)に配置する場合、Miller指数 $(h k l)$ に対して、CsCl型においては

$$F_{\text{cell}}(\mathbf{s}) = F_1(\mathbf{s}) + (-1)^{h+k+l} F_2(\mathbf{s}) \quad (10)$$

NaCl型においては

$$F_{\text{cell}}(s) = 4\{F_1(s) + F_2(s)\} \quad (h, k, l \text{ すべてが偶数の場合}) \quad (11)$$

$$F_{\text{cell}}(s) = 4\{F_1(s) - F_2(s)\} \quad (h, k, l \text{ すべてが奇数の場合}) \quad (12)$$

となる。

[N1112][FSA]のIPC相の構造 03

3.1 Bravais latticeの決定

[N₁₁₁₂][FSA]は、実験した温度範囲では3つの結晶相が存在し、最高温度領域の相 (I 相) がIPCである。これから、I 相についての構造を議論する。

図1に、Cu Kα (λ = 1.542 Å) を用いて得られた[N₁₁₁₂][FSA]のIPC相の粉末X線回折パターンを示す。強い 2 本の回折線と、幅広い散漫散乱が観測されている。前者は結晶としての特徴を、後者は液体的な特徴を示している。数少ない回折線と散漫散乱は、PC あるいはIPCの典型的な散乱パターンである。図1は、次の3つの情報しか与えてくれない。

- (a) 2本の回折線の現れる散乱角。
- (b) 回折強度比。
- (c) 2本の回折線以外のピークは観測されない。

このように限られた情報であるため、通常のルーティーンワーク的な結晶構造解析はできず、化学的、結晶学的妥当性に基づいた試行錯誤と検証で構造を推測することになる。

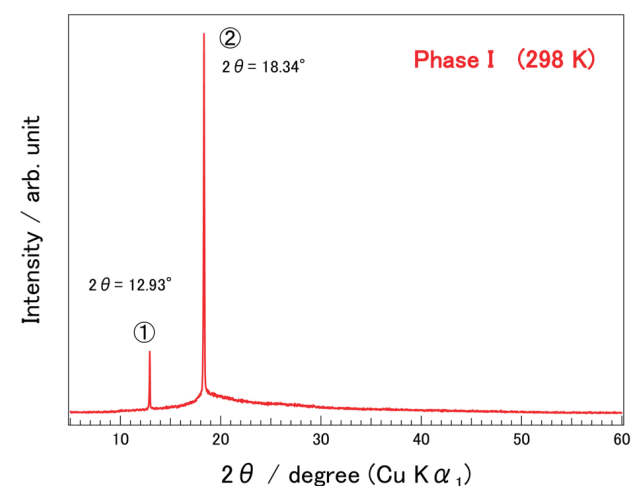


図1 [N₁₁₁₂][FSA] I相 (IPC相)の粉末X線回折パターン。

(a) の情報と、密度測定、イオンの大きさの見積もりから、[N₁₁₁₂][FSA]のIPC相の Bravais latticeは以下のように結論された。

・CsCl型の立方晶系 (空間群:*Pm* $\bar{3}$ *m*)

$$\cdot a = 6.84 \text{ \AA}, Z = 1, \rho_{\text{exp}} = 1.380 \text{ g cm}^{-3}, \rho_{\text{calc}} = 1.392 \text{ g cm}^{-3}$$

・指数付 ①:(1 0 0)、②:(1 1 0)

[N₁₁₁₂][FSA]が上記の構造を満たすためには、[N₁₁₁₂]⁺、[FSA]⁻ともに統計的に球状とみなせるように、自由回転していなければならない。なぜならば、カチオンの点群は C₁、アニオンの最も対称性の高い立体配座 (transoid) のときですら C₂ である。各イオンが位置する格子点での site symmetry が *m* $\bar{3}$ *m* (O_h) である。各イオンはそこに位置するためには、統計的似 *mm* (O_h) を満たさなければならない。この要請を満たすためには、アニオン、カチオンともに独立に自由回転していなければならないと結論できる。[N₁₁₁₂]⁺、[FSA]⁻ともに自由回転し、統計的には球状とみなせることを模式的に図2に示した。

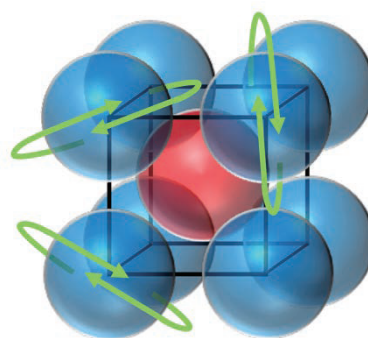


図2 [N₁₁₁₂][FSA] I相 (IPC相) の構造モデル。各イオンは球対称を保ち、自由回転。CsCl型の配置。

イオンを球状とみなして van der Waals 半径を求めると、この構造に無理なく収まる。大きさの観点からもCsCl型の自由回転モデルが支持された。

3.2 散乱強度解析

3.1節に示すように、[N₁₁₁₂][FSA]のIPC相では、アニオン[FSA]とカチオン[N₁₁₁₂]が、回転もしくは乱れにより球対称の散乱体としてCsCl型の構造をとっているとするのが妥当である。

次に、2節で紹介した方法で散乱振幅を求め、実験値と比べる。その際に行なった仮定、近似、導出の過程は、以下のとおりである。

- (1) site symmetry "*m* $\bar{3}$ *m* (O_h)" を満たすためには回転中心が格子点 (0 0 0) および(a/2 a/2 a/2) に位置しなければならない。回転中心をアニオン、カチオンともN原子とした。N原子からの各原子の距離はfree ion に対する量子力学的計算より、最も安定構造を与える値を採用した。(計算: Gaussian 09 B3LYP/6311G)
- (2) 熱振動などが原因として起こる減衰因子は、以下のように経験的に見積もった。*i*原子と*j*原子が直接結合している場合、多くのfree moleculeの解析結果からΔ*r*_{*ij*} (root mean square amplitude) は結合距離 *r*_{*ij*} の5~6%である。この経験的事実を参考に直接結合している場合は Δ*r*_{*ij*} = 0.06 *r*_{*ij*}、直接結合していない場合は Δ*r*_{*ij*} = 0.1 *r*_{*ij*} と

した。(本解析ではjをN原子に固定、以後 r_j および Δr_j と記す。)

(3) 水素は個別に考えるのではなく、CH₃基として扱う。すなわち、CH₃基の散乱振幅として、

$$F_{CH_3}(s) = f_C(s) + 3f_H(s) \times \sin(sr_{C-H}) / (sr_{C-H}) \times \exp\left(-\frac{(\Delta r_{C-H})^2 s^2}{2}\right) \quad (13)$$

とした。ここに、 $f_C(s)$ 及び $f_H(s)$ は炭素及び水素の原子散乱因子 s である。

式(9)を用いて [FSA]⁻ と [N₁₁₁₂]⁺ が統計的に球対称で、CsCl型をとる場合の単位格子の散乱振幅 F を計算し、図3の青の曲線 ($F(-)$)、橙色の曲線 ($F(+)$) で示した。[FSA]⁻ と [N₁₁₁₂]⁺ からの散乱波が同位相で働く場合 ($h+k+l$ が偶数) を $F(-)+F(+)$ 、反転する場合 ($h+k+l$ が奇数) を $F(-)-F(+)$ として、赤および濃紺のカーブで示した。図に示すように、一つの単位格子の散乱振幅は、 s に対して連続関数であるが、式(5) で与えられるように、逆格子点でのみ値を持つ。観測されている (1 0 0) と (1 1 0) の他に、本モデルではどのような強度になるかを示すため、 $s = 3$ までの逆格子点すべてを挙げている。実験で求めた回折パターン(図1)では、(1 0 0) と (1 1 0) 以外の回折線は出現する気配すらない。

Table 1にCsCl型モデルで計算される強度を、最も強い回折線(1 1 0) の強度を100とした場合の強度比 ($I-1$) で示した。ま

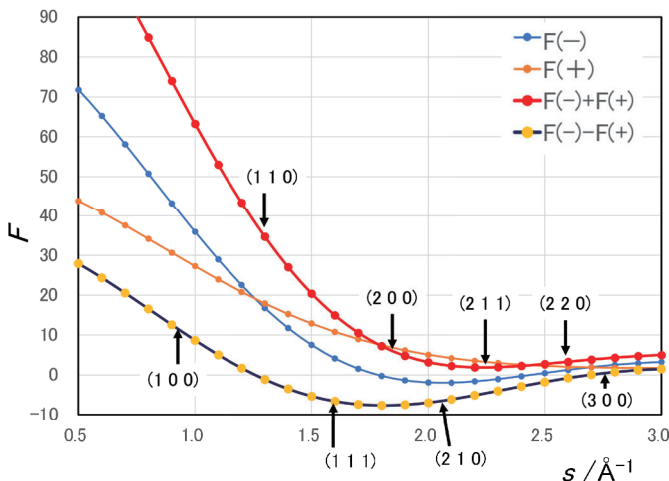


図3 [FSA]⁻ ($F(-)$, 青色) および [N₁₁₁₂]⁺ ($F(+)$, 橙色) の散乱振幅。それぞれが同位相と逆位相となる場合を赤色、濃紺色で示す。

h	k	l	s	$F(s)$	weight	$I-1$	$I-2$	I_{exp}
1	0	0	0.92	11.77	3	5.4	11.0	10.5
1	1	0	1.30	35.75	6	100.0	100.0	100.0
1	1	1	1.59	-6.33	4	2.1	1.4	-
2	0	0	1.84	5.51	3	1.2	0.6	-
2	1	0	2.05	-7.09	12	7.9	3.0	-
2	1	1	2.25	1.12	12	0.2	0.1	-
2	2	0	2.60	4.41	6	1.5	0.3	-
3	0	0	2.76	1.11	3	0.0	0.0	-

table1 各回折点での散乱強度。 $I-1$ は、正味の散乱強度。 $I-2$ は、実験値と比較するために偏光因子とLorentz 因子の補正を施した散乱強度。 I_{exp} は実験値。いずれも最も強い回折線 (1 1 0)強度に対する百分率で表示。

た実測値と比較するために偏光補正とLorentz 補正を施したものを $I-2$ として示した。 I_{exp} は、実験値である。

3.3 考察

IPCの場合、出現する回折ピークが少ないため、通常の構造解析で使われる最小二乗法などで構造を精密化することができない。このため、種々のモデルを立て、その妥当性を判断せざるを得ない。いくつかのモデルを立ててシミュレーションを行ったが、最適と思われるモデルの仮定が3.2節 (1)~(3)に示した仮定である。

以後、実測データとモデルから計算される結果を比較しながら、「回折パターンの特徴と概要」と「強度の再現性」を議論する。

まず、回折パターンを定性的に概観する。図1に示すように、実測で観測されるのは (1 0 0) と (1 1 0) であり、(1 1 1) 以降の高次の項では出現の気配すらない。これを、計算値はよく再現している。

次に、主要な回折ピークとして (1 0 0) と (1 1 0) しか出ないことを式(9)を基に考察する。 s が大きくなるに連れての回折強度の減少として、以下の寄与が挙げられる。すなわち、scattering factorの s の増加に伴う減少、方向平均化の寄与 ($\sin(sr)/(sr)$ 項)、熱振動因子 ($\exp(-(\Delta r_{ij})^2 s^2/2)$) の寄与である。scattering factorsの減少は一般の結晶でも同じである。特にIPCでは、 $\sin(sr)/(sr)$ 項に注目すべきである。この項は減衰への寄与が大きく、アニオン及びカチオンが自由回転するとしてモデルより出てくる項で、IPCの特徴を表す項そのものである。また、減衰因子 ($\exp(-(\Delta r_{ij})^2 s^2/2)$) は、 s が大きくなるに連れてその寄与が大きくなる。自由イオンにおいて、N原子からの根二乗平均振幅を仮定したが、イオン液体を構成するイオンはダイナミックにそのコンフォメーションを変えており、実際は更に大きい可能性が高い。これら、特に $\sin(sr)/(sr)$ 項の寄与が、高次の回折線が出ない原因と考えられる (Table 1 参照)。以上より、(1 1 1) 以上の高次の回折線の強度が非常に弱くなり、実験的には観測されないことが、アニオン及びカチオンが自由回転しCsCl型に配置しているモデルで確かめられた。

また、計算値を見ると「 $(h+k+l)=奇数$ 」の系列の回折線が「 $(h+k+l)=偶数$ 」の回折線に比べ弱い傾向にある。これは、以下のように解釈できる。

($h+k+l$)が偶数の場合:カチオンの寄与とアニオンの寄与の位相がそろう ($F(-) + F(+)$)。

($h+k+l$)が奇数の場合:カチオンの寄与とアニオンの寄与の位相が反転 ($F(-) - F(+)$)。

s が小さいところでは、 $F(-)$ も $F(+)$ も正の値を採る。(1 1 0) が「 $(h+k+l)=偶数$ 」、 $F(-) + F(+)$ として大きな値を採るのに対して、(1 0 0) が「 $(h+k+l)=奇数$ 」、 $F(-) - F(+)$ となり、小さな値となる。(1 0 0) が(1 1 0) に比べ、圧倒的に弱いのはこのためである。また、 s が大きくなるに連れ、各イオンの散乱振幅は中心原子と設定したN原子の散乱振幅の寄与が大きくなり、ほぼ同じ程度の値となる。これは、ちょうど、単一粒子のbcc格子の消滅則に相当する。このため、「 $(h+k+l)=奇数$ 」すなわち $F(-) -$

$F(+)$ 項の減衰は大きい。

これらの考察により、(1 1 1) 以上の高次の回折線の強度が非常に弱くなり、実験的には観測されないこと、および出現する (1 0 0) と (1 1 0) の強度の特徴が、各イオンが自由回転している CsCl 型モデルで確かめられた。

さらに、実験で観測されている (1 0 0) と (1 1 0) の強度について、定量的に議論する。

Table 1 に示すように、(1 0 0) と (1 1 0) の強度比は自由回転の CsCl モデルでよく再現されている。(2 1 0) が、計算値では有意な値を持つが、このことを含めて以下に考察する。

3.2 節の仮定(3)で、炭素及び水素の散乱振幅をまとめてメチル基の散乱振幅として取り扱ったが、この経緯と妥当性について議論する。当初、水素原子の寄与を無視したモデルで計算を行ったが、(1 0 0) と (1 1 0) の強度比が説明できなかった。(1 0 0) と (1 1 0) の s の領域では、水素の原子散乱因子の s に対する減衰も意外に小さく、また、カチオン中の水素の数も多く無視することはできない。また、メチル基の回転運動も激しいことが知られているので、個別に水素の位置を割り当てるのではなく、メチル基として、炭素と水素をひとまとめにして考えることが妥当と考え、式(14)の原子団散乱振幅を用いることとした。この設定で、(1 0 0) と (1 1 0) の強度比の定量的な説明にも成功した。3.2 節の仮定(3)の取り扱いには構造化学的にも矛盾はなく、本物質の構造解析において適切であると考えられる。

3.2 節の仮定(1) および(2)の妥当性を考察するために、構造モデルに以下の事柄を検討しなければならない。

- (a) イオンの採りうる立体配座の多様性。
- (b) 回転中心を N 原子としていること。
- (c) アニオン、カチオンとも回転中心の N 原子は、中性 N の原子散乱因子を用いていること。
- (d) 熱振動などが原因として起こる減衰因子の見積もり。

(a) について考察する。イオン液体を構成するイオンは一般的に flexible で、様々なコンフォメーションをとり、それらを容易に行き来する。特に、相変化とコンフォメーションの変化は連動している。まさに、これらがイオン液体をイオン液体たらしめている特徴である。扱っている [FSA]⁻ は cisoid 及び transoid の安定構造及びその中間状態が考えられる。また [N₁₁₁₂]⁺ については、エチル基の末端メチル基の回転が考えられる。散乱強度のシミュレーションでは、最も安定なコンフォメーションについて N 原子からの距離を用いて $(\sin(sr)/(sr))$ 項を計算した。しかし、各原子と N 原子の距離は、どのようなコンフォメーションをとっていても同じである。すなわち、N 原子を中心原子すなわち回転中心と仮定する限り、イオンのコンフォメーションの多様性は、散乱振幅には影響を及ぼさない。

(b) については、計算結果への影響が考えられる。第一に、N 原子を回転中心として設定していることである。回転中心としたことにより散乱振幅への N 原子の寄与は N の原子散乱因子そのものである。もし、各イオンの重心を回転中心とした場合、振幅の s 増大に伴う減衰はもっと大きくなる。アニオン、カチオンの両方において、重心と N 原子のズレを最大 0.2 Å 程度ずれていると

して、N 原子の散乱振幅の減衰因子として計算を試みた。3.2 節の仮定を基にした計算結果と比べてみると、(1 0 0) と (1 1 0) の強度比については大きな差はなく、(2 1 0) を含めた高次の回折強度は小さくなる傾向を示した。このことは、高次の回折強度が、Table 1 に示した値よりも更に弱くなる可能性を示している。

次は、(c) についてである。アニオン、カチオンの N 原子の電子構造は明らかではないが、最大の場合として、N⁻ と N⁺ が見積もられる。N⁻ と N⁺ についての原子散乱因子 s は調べた限りでは見つからなかったため、N⁻ として O 原子、N⁺ として C 原子の原子散乱因子 s を代用して強度計算を行った。その結果、(1 0 0) と (1 1 0) の強度比については 3.2 節の仮定の計算結果と大きな差はなかったが、(2 1 0) と (1 1 0) の強度比は、3.2 節の仮定の計算結果(3%)に比べ、

$$I_{\text{calc}}(2\ 1\ 0)/I_{\text{calc}}(1\ 1\ 0) < 0.01$$

となった。 s の小さな領域の (1 0 0) や (1 1 0) では、S(イオウ) や多くの C や H の寄与が大きく N の影響は少ないが、 s が大きくなるに連れ、(2 1 0) では、N 上の電子分布が目に見える形で働くと思われる。

(d) について考察する。熱振動を原因とする減衰因子として free ion の常識的な値(根二乗平均振幅)を用いた。イオン液体を構成するイオンは、前述したように、コンフォメーションをドラスティックにかつ容易に変化させる。このため、計算に用いた値よりは、この減衰項が遥かに大きく作用することが予想される。 s が大きくなるにつれ、 $(\exp(-\Delta r_{ij}^2 s^2/2))$ として働くので、(1 0 0) や (1 1 0) の比にはほとんど影響はないが、(2 1 0) を始めとする高次項には大きな影響がある。

以上、3.2 節の仮定から外れた可能性を調べたが、(1) は強度比の概要に影響を及ぼさず、(2)~(4) の可能性は、(1 0 0) や (1 1 0) の比にはほぼそのまま、(2 1 0) の (1 1 0) に対する強度比を小さくするように働く。すなわち、構造モデルは、3.2 節の仮定で示したモデルが適切で、それでは十分説明できない細かな補正を加えることにより、(2 1 0) の消失を説明できると考える。

また、散乱強度の観点からも、[FSA]⁻ アニオンと [N₁₁₁₂]⁺ カチオンは、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していると結論される。

このような形で、柔粘性イオン結晶はもとより IPC の逆格子点での強度解析は初めての試みと思われる。

おわりに

04

[N₁₁₁₂]⁺[FSA]⁻ を例²⁶⁾として取り上げ、IPC の構造解析の特徴や、難しさを解説した。構造を議論する場合、出発点は粉末 X 線回折データである。これまでは、Bravais lattice の決定にとどまっていたが、分子やイオンが置かれる位置の site symmetry を議論することにより、そのダイナミクスについての情報が得られる場

合もある。今回は、球対称の自由回転であったが、ある特定の軸回りの回転や、平衡位置を中心とした大きな秤動運動などの可能性も議論できる²⁷⁾。また、球対称自由回転の系に限られるが、比較的簡単に散乱強度データを計算することができる。IPCの構造解析が進むことにより、それらの機能と結びつけた議論が進むことを願っている。

参考文献

1. J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, 965-967.
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. J. Timmermans. Un nouvel état mésomorphe les cristaux organiques plastiques. *J. Chim. Phys.* 1938, 35, 331-344.
4. J. Timmermans. Plastic crystals: A historical review. *J. Phys. Chem. Solids*. 1961, 18, 1, 1-8.
5. J. Timmermans and Dunning. "plastic crystals" 国際会議, 1961.
6. I. Nitta. On the orientational and rotational disorder in molecular crystals. *Zeitschrift für Kristallographie*, Bd. 1959, 112, 234-254.
7. W. J. Dunning. Crystallographic studies of plastic crystals. *J. Phys. Chem. Solids*. 1961, 18, 1, 21-27.
8. 関集三. 結晶の相転移. 結晶学会誌. 1962, 4, 3, 2 - 16
菅宏, 関集三. 化学と工業. 日本化学会. 1962, 15, 10.
9. L. A. K. Sravery. Phase Transitions in Plastic Crystals. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1962, 13, 351 - 368.
10. 新中康弘. 高度に分子配向の乱れた結晶. 日本結晶学会誌. 1982, 24, 122-131.
11. D. R. MacFarlane, P. Meakin, M. Forsyth, et al. Pyrrolidinium Imides: A New Family of Molten Salts and Conductive Plastic Crystal Phases. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 20, 4164-4170.
12. J. M. Pringle, P. C. Howlett, M. Forsyth, et al. Organic ionic plastic crystals: recent advances. *J. Mater. Chem.* 2010, 20, 2056-2062.
13. L. Jin, K. M. Naim, J. M. Pringle, et al. Structure and Transport Properties of a Plastic Crystal Ion Conductor: Diethyl(methyl)(isobutyl)phosphonium Hexafluorophosphate. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 23, 9688-9697.
14. J. M. Pringle. Recent progress in the development and use of organic ionic plastic crystal electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 1339-1351.
15. L. Jin, S. deLeeuw, Maria Forsyth, et al. Molecular insights: structure and dynamics of a Li ion doped organic ionic plastic crystal. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 19570-19574.
16. L. Jin, K. M. Naim, J. M. Pringle, et al. Conformational Dynamics in an Organic Ionic Plastic Crystal. *J. Phys. Chem. B* 2017, 121, 21, 5439-5446.
17. Y. Zhou, X. Wang, P. C. Howlett, et al. N-ethyl-N-methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide-electrospun polyvinylidene fluoride composite electrolytes: characterization and lithium cell studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017, 19, 2225-2234.
18. L. Jin, P. C. Howlett, M. Forsyth, et al. An organic ionic plastic crystal electrolyte for rate capability and stability of ambient temperature lithium batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 3352-3361.
19. H. Yamada, Y. Miyachi, M. Y. Fujita, et al. Pyrrolidinium-based organic ionic plastic crystals: Relationship between side chain length and properties. *Electrochimica Acta*, 2019, 303, 293-298.
20. D. Al-Masri, R. Yunis, A. F. Hollenkamp, J. M. Pringle. Designing Solid-State Electrolytes through the Structural Modification of a High-Performing Ionic Liquid. *ChemElectroChem* 2020, 7, 19, 4118-4123.
21. D. R. MacFarlane and M. Forsyth. Plastic Crystal Electrolyte Materials: New Perspectives on Solid State Ionics. *Adv. Mater.* 2001, 13, 12-13, 957-966.
22. H. Zhu, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, et al. Organic Ionic Plastic Crystals as Solid-State Electrolytes. 2019, 1, 1, 126-140.
23. J. Hwang, K. Matsumoto, C. Y. Chen, R. Hagiwara. Pseudo-solid-state electrolytes utilizing the ionic liquid family for rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.* 2021, 14, 5834-5863.
24. T. Matsubara, Bulletin of Institute for Chemical Research, Kyoto University, 41, 131 - 158 (1963). Original Paper; "X線" (日本結晶学会誌). 1949.
25. K. Nishikawa and K. Tohji. The intermolecular arrangement in the plastic crystal (phase Ia) of carbon tetrachloride studied by x - ray diffraction. *J. Chem. Phys.* 1981, 74, 5817.
26. K. Nishikawa, T. Yamada, T. Endo, et al. Formulation of Diffraction Intensity of Ionic Plastic Crystal and Its Application to Trimethylethylammonium Bis(fluorosulfonyl)amide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2021, 94, 2011-2018.
27. K. Nishikawa, K. Fujii, T. Yamada, M. Yoshizawa-Fujita, K. Matsumoto, *Chem. Phys. Lett.* (submitted).

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

周 泓遥

Hongyao Zhou

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

山田 鉄兵

Teppey Yamada

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

01

柔粘性結晶相は固相と液相の間相と対比される。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)

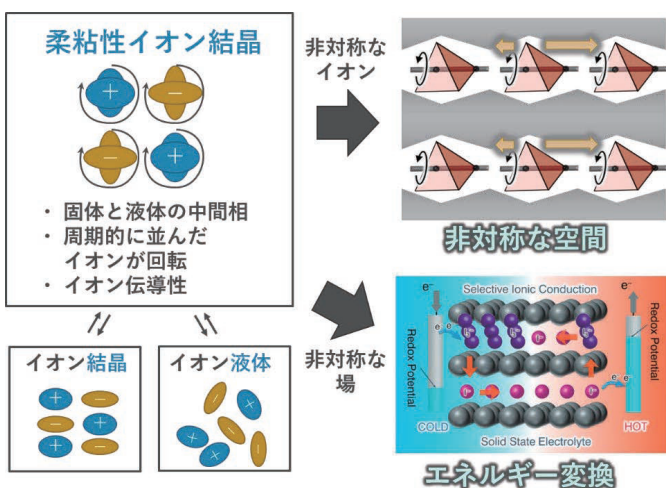


図1 非対称性の導入による柔粘性結晶の展開

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

02

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。熱化学電池に頻りに用いられるイオン対はヘキサシアノ鉄($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$)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(I_2)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(ChI)の柔粘性結晶相への相転移挙動を同時に研究していた。 ChI 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相へ相転移することが知られている。(10)そこで筆者ら

は ChI に I_2 を少量ドーピングすることで、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) I_2 は I^- と強い親和性をもつため、ドーピングした I_2 は ChI 中において I^- と結合し、 I_3^- として存在すると考えられる。 ChI および ChI に I_2 を1 mol%ドーピングした $\text{ChI}_{0.99}(\text{I}_3)_{0.01}$ のイオン伝導度をそれぞれ評価したところ、 ChI 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、柔粘性結晶相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、 $\text{ChI}_{0.99}(\text{I}_3)_{0.01}$ は柔粘性結晶相への転移前において ChI よりも顕著に高いイオン伝導度を示した。 I_3^- のように大きなイオンをドーピングすると、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 I^- と比べて I_3^- の移動度が大きくなることが予想される。したがって、 $\text{ChI}_{0.99}(\text{I}_3)_{0.01}$ は選択的に I_3^- を輸送することが可能となる。

$\text{ChI}_{0.99}(\text{I}_3)_{0.01}$ 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 I_3^- が集まり、電解質両端において I_3^- 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、 $\text{ChI}_{0.99}(\text{I}_3)_{0.01}$ 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(V_{oc})の上昇が観察された(図2d)。温度差(ΔT)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、 ChI と I_2 の混合水溶液のゼーベック係数は $+0.55 \text{ mV K}^{-1}$ 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

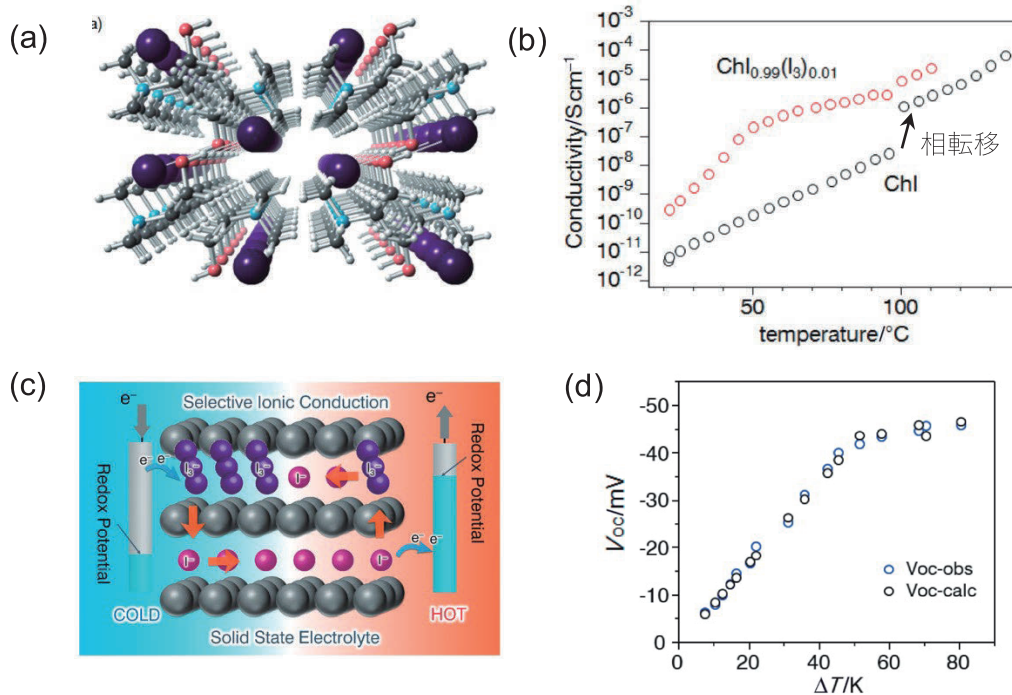


図2 (a)ヨウ化コリン(ChI)の結晶構造。(b) ChI 単体およびヨウ素をドーピングした $\text{ChI}_{0.99}(\text{I}_3)_{0.01}$ のイオン伝導度。(c) $\text{ChI}_{0.99}(\text{I}_3)_{0.01}$ を用いた固体熱化学電池。(d) $\text{ChI}_{0.99}(\text{I}_3)_{0.01}$ に加えた温度差と開放電圧の上昇。(5)

が逆になることが明らかとなった。固体中においては、 I_3^- の選択的輸送とSoret効果により I_3^- 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 I_3^- の運動の自由度が元々大きく、Soret効果によりも、 I_3^- の還元に伴うエントロピー増加($I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$)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ChI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 I^- と I_3^- 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 I^- を組み合わせることで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、 I_2 をドーパしたヨウ化テトラメチルアンモニウムは $ChI_{0.99}(I_3)_{0.01}$ 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。

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、我々はキラリ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 N_{1233} 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。 N_{1233} 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、 N_{1233} 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。 N_{1233} 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リなキラリ柔粘性イオン結晶のライブラリを得た。

またキラリ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(N_{2222})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°C 以下の固相(III相)と、 $0\sim 60^\circ\text{C}$ の間に存在する中間相(II相)、そして 60°C 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 $P2_12_12$ 、高温相が $P2_1$ のキラリ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°C 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°C 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。I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。 N_{2222} 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 N_{2222} の回転モードを調べた。 N_{2222} を

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 03

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。キラリ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方向に流すイオンの整流

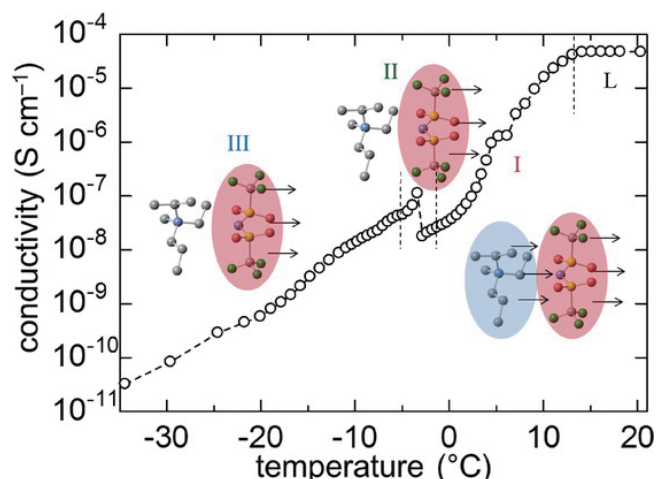


図3 N_{1233} TFSAのイオン伝導度の温度依存性(12)

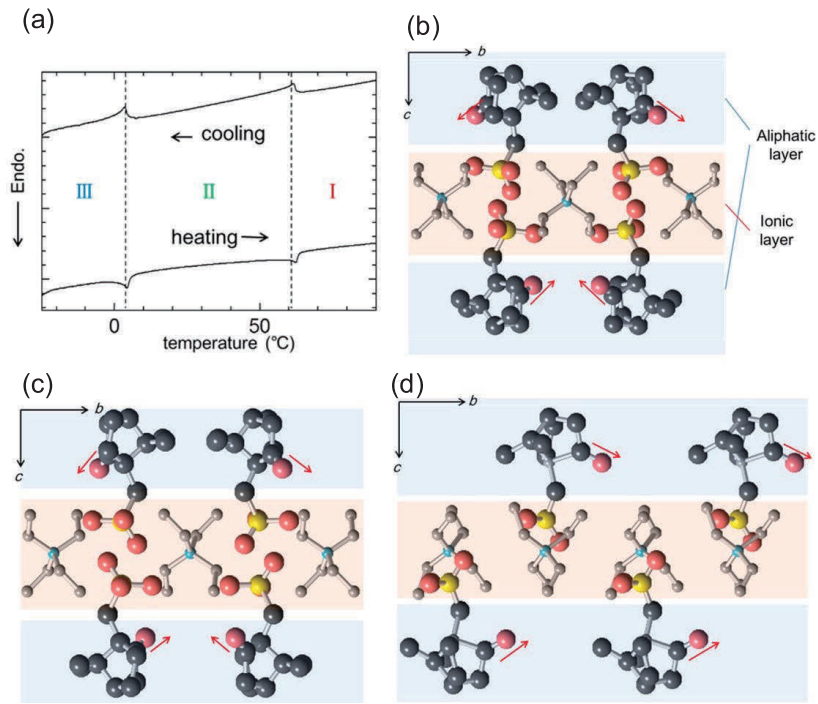


図4 N_{222} カンファースルホン酸塩の相挙動と結晶構造。(a) DSC曲線。(b)~(d) N_{222} カンファースルホン酸塩の(b) $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ (III相)、(c) $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (II相)、および(d) $81\text{ }^{\circ}\text{C}$ (I相)における結晶構造。(14)

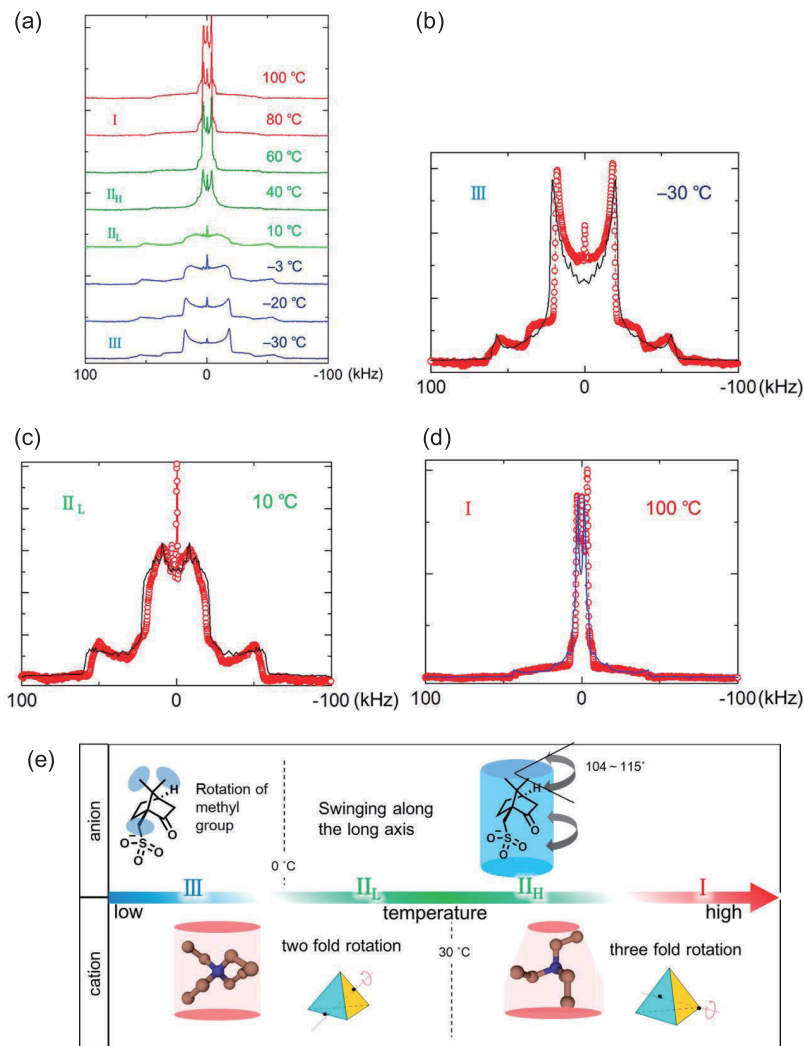


図5 (a) -30 から $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ における温度可変 2H NMRスペクトル。(b) ~ (d) 各温度におけるスペクトルの実測値 (赤丸) とシミュレーション結果 (実線)。(e) カチオン (N_{222}) およびアニオン (カンファースルホン酸塩) の運動モードのまとめ。(14)

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 °C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、 N_{2222} 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 N_{2222} の塩は、I[~]III相があり、またII相にも低温側(II_L相)と高温側(II_H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II_L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II_H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_L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られている。

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.
3. 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.
8. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.

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

分子結晶におけるLiイオン伝導

Li-ion conduction through molecular crystals

守谷 誠
MORIYA Makoto

静岡大学大学院理学領域 講師
College of Science, Academic Institute, Shizuoka University Lecturer)

KEYWORD ▶

全固体電池

固体電解質

分子結晶

Liイオン

Mgイオン

イントロダクション

01

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。

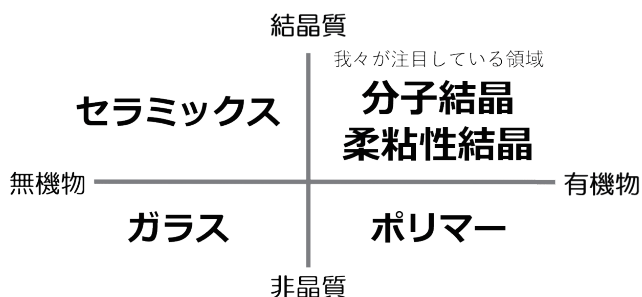


図1 主な固体電解質材料の分類

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

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。

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-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

02

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_6 ($X = \text{As}, \text{Sb}$)からなる結晶性高分子 $\text{PEO}_6:\text{LiAsF}_6$ 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)}。 $\text{PEO}_6:\text{LiAsF}_6$ 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_6 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。 $\text{PEO}_6:\text{LiAsF}_6$ 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⁾。

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ないとも言えない。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($\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$; $1 \leq n \leq 12$)やDMFなどの配位性官能基を有する溶媒と、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 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-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:伝導パスの精密な構造制御と高イオン伝導性分子結晶の探索 03

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、 $\text{Li}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}$ (LiTFSA)、 $\text{Li}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2\}$ (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 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 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ン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ン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TFSAA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、 $\text{Li}\{\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3\}_2\}$ 、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 $\text{Li}_3\{\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3\}_2\}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2$ (**1**)、 $[\text{Li}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2\}_2]$ (**2**)、 $[\text{Li}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2\}]$ (**3**)、

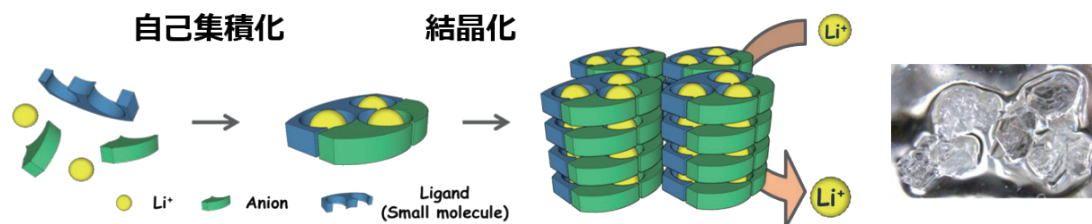


図2 分子結晶電解質中へのイオン伝導パス構築の概念図(左)と作製した分子結晶の外観(右)

[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。

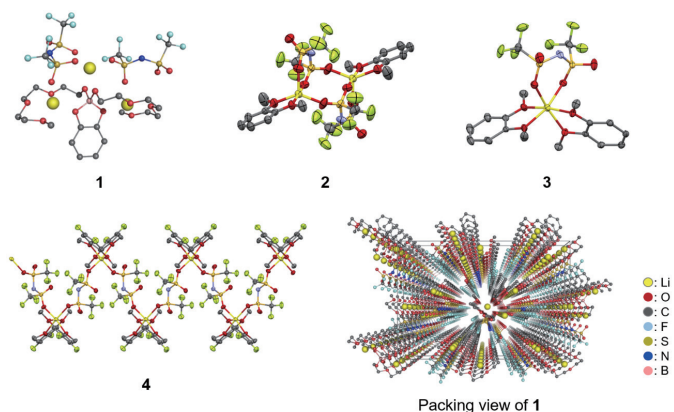


図3 エーテル分子を用いた合成した分子結晶電解質**1-4**の結晶構造と**1**のパッキング図

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。

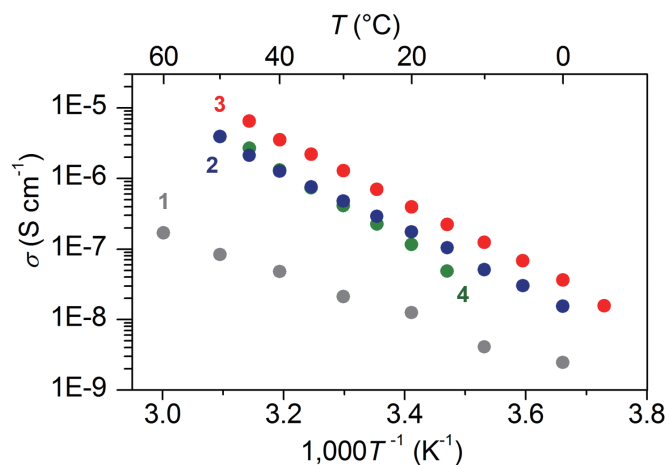


図4 分子結晶電解質**1-4**のイオン伝導度測定結果

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_{Li^+})を測定したところ、いずれの試料も $t_{Li^+} = 0.9$ 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。

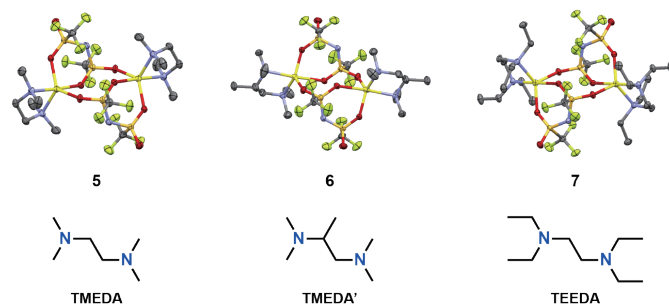


図5 分子結晶電解質**5-7**の結晶構造(上段)と合成に用いたジアミンの分子構造(下段)

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。

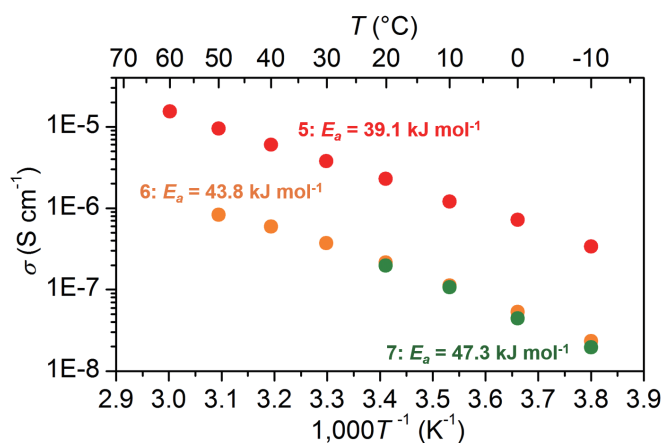


図6 分子結晶電解質**5-7**のイオン伝導度測定結果

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** \approx **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-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-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。

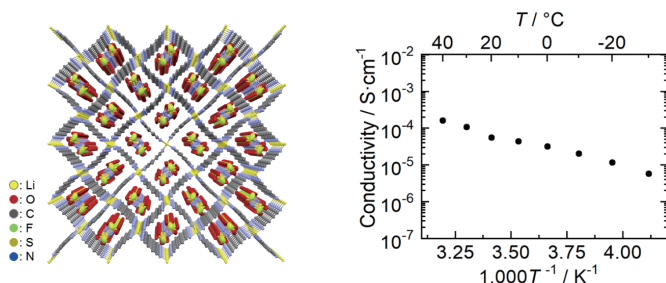


図7 分子結晶電解質**8**の結晶構造(パッキング図)とイオン伝導度測定の結果

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 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 、-20°Cにおいても $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 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: $E_a = 24 \text{ kJ mol}^{-1}$, $t_{\text{Li}^+} = 1.0$)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_{Li^+})の算出を試みた。その結果、 $t_{\text{Li}^+} = 0.95$ 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—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⁷⁾。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⁹⁾。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

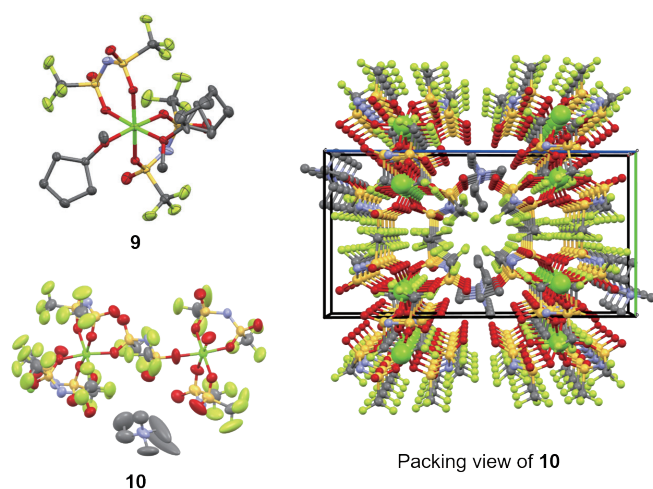


図8 分子結晶電解質9, 10の結晶構造と10のパッキング図

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] (N₁₁₂₂-TFSA)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 °C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。

まとめ

04

ここまで記した通り、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

1. C. Sun, J. Liu, D. J. Zhang, et al. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries. *Nano Energy*. 2017, 33, 363-386.
2. 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.
3. 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 structure-conductivity 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.
7. K. Tanaka, Y. Tago, M. Moriya, et al. High Li-Ion Conductivity in $\text{Li}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2\}(\text{NCCCH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$ Molecular Crystal. *Nano Lett.* 2020, 20, 8200 – 8204.
8. T. Ota, S. Uchiyama, M. Moriya, et al. Room-Temperature Mg-Ion Conduction Through Molecular Crystal $\text{Mg}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}_2(\text{CH}_3\text{OC}_5\text{H}_9)_2$. *Front. Energy Res.* 2021. 640777.
9. R. Sasaki, M. Moriya, Y. Tateyama, et al. Peculiarly fast Li-ion 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
11. M. Moriya, T. Watanabe, T. Yogo, et al. Combination of organic cation and cyclic sulfonamide 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.
13. M. Moriya, T. Watanabe, T. Yogo, et al. Crystal Structure and Solid-state Ionic Conductivity of Cyclic Sulfonamide 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) $_x$:LiAsF $_6$. *Nature*.1999, 398, 792-794.
15. Z. Gadjourova, Y. G. Andreev, P. G. Bruce, et al. Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes. *Nature*. 2001, 412, 520-523.
16. T. Nakamura, T. Akutagawa, R. H. Friend, et al. A molecular metal with ion-conducting channels. *Nature*. 1998, 394, 159-162.
17. C. Zhang, Y.G. Andreev, and P. G. Bruce. Crystalline Small-Molecule Electrolytes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 16, 2848-2850.
18. 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.
19. J. Evans, C. A. Vincent, and P. G. Bruce. Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes. *Polymer*. 1987, 28, 13, 2324-2328.
20. H. Shuai, J. Xu, and K. Huang. Progress in retrospect of electrolytes for secondary magnesium batteries. *Coord. Chem. Rev.* 2020, 422, 1, 213478.

キーワード解説

■ 熱化学電池

熱化学電池は、酸化還元反応を使って電子のやり取りを「平衡」状態(化学反応の正反応と逆反応が行ったり来たりしている状態)にし、両端に温度差をつけるとイオンが低温側に動くことから電気を取り出そうとする装置です。

■ 全固体電池

一般的な電池は、「電極」と「液体電解質」で構成され、全固体電池とは、電解質が固体で構成されている電池で、安全面の観点から、昨今盛んに研究が進められている電池です。

イオン液体

特徴

難揮発・難燃性

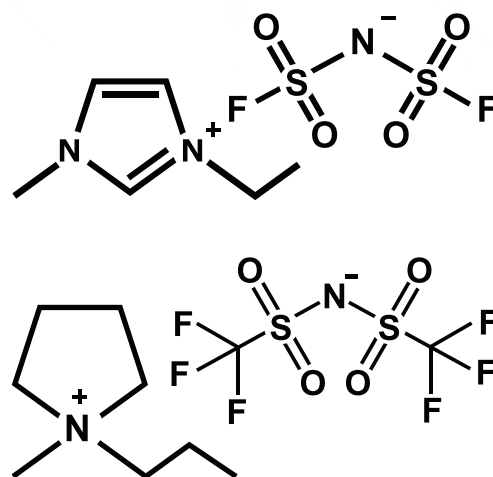
蒸気圧がほとんどない

高い熱安定性

液体温度範囲が広い

優れた電気化学特性

イオン伝導性が高い



受託合成

ご依頼・
ご相談



検討・
お見積り



ご注文



合成



納品



当社HPでは、ケミカルタイムス最新号、バックナンバーを公開しております。

ケミカルタイムス URL
<https://www.kanto.co.jp/times.html>

関東化学 URL
<https://www.kanto.co.jp/>

QRコードはこちらです▶▶▶



※無断転載および複製を禁じます。

 関東化学株式会社

〒103-0022 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
室町東三井ビルディング

電話(03)6214-1090 FAX(03)3241-1047

E-mail : chemiti-info@kanto.co.jp 編集責任者：湯浅 隆秀

2022年6月発行