

# THE CHEMICAL TIMES

2023 No.1 (通巻267号)  
ISSN 0285-2446

02 新年を迎えて 代表取締役社長 野澤 学

特集

柔粘性結晶および電池材料

03 有機金属錯体からなる柔粘性イオン結晶

神戸大学大学院理学研究科/先端膜工学研究センター 教授 持田 智行

09 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

京都大学大学院エネルギー科学研究科 准教授 松本 一彦

15 柔粘性イオン結晶を用いた固体電解質  
および全固体電池の開発

上智大学理工学部物質生命理工学科 教授 藤田 正博

19 金属アザフタロシアニン誘導体による  
燃料電池・空気電池用触媒の開発

東北大学材料科学高等研究所 ジュニア主任研究者 准教授 藪 浩



KANTO CHEMICAL CO., INC.



# 新年を迎えて

代表取締役社長 野澤 学

あけましておめでとうございます。

「THE CHEMICAL TIMES」の読者の皆様におかれましては、つつがなく良い新年を迎えられたこととお慶び申し上げます。

新型コロナウイルス感染症の世界的流行から3年が過ぎました。日本政府は、試行錯誤を経て感染対策と経済社会活動の両立に向け、行動制限の緩和を進めておりますが、やはり医療体制を着実に強化した出口戦略が肝要であります。一方、昨年はロシアによるウクライナ侵攻により、世界的なエネルギー価格高騰、化学原料の供給不足が懸念され、さらに中国における強力なコロナ対策が追い打ちをかけ、世界経済の雲行きは一気に怪しくなりました。我が国においても食料や生活必需品の値上がりが目立ち、さらに原油高は家計や企業経営を圧迫しております。エネルギーの安定供給に資する電源構成のあり方や予算配分、総合的な税制政策を政府に期待しております。

さて、2022年のノーベル化学賞はキャロリン・ベルトツィ教授、モーテン・メルダル教授、バリー・シャープレス教授の3名が受賞されました。九州大学第1号の栄誉教授であられるシャープレス教授は、今回2度目の受賞で、1度目は2001年「遷移金属触媒を用いた立体選択的な酸化反応=不斉合成法の確立」で、野依良治氏と共同受賞され、今回の受賞は、狙い通りの物質を化学的に効率良くつくり出す「クリックケミストリー」を開発した功績によるもので、この手法によって作ることが出来る分子の種類が大幅に増え、抗がん剤研究などの医療分野や材料の開発など、幅広い分野で応用されています。受賞された皆様の栄誉にお慶び申し上げますとともに、さらなるご活躍をお祈り申し上げます。

当社ではこれまでWebコンテンツの充実を図って参りました。ホームページ上のピックアップのカテゴリーには新技術や法改正の特集記事を充実させ、光学活性アミンの効率的合成法を示した動画による解説など情報提供にも取り組んでおります。また、ご好評を頂いておりますメールマガジン・Webセミナーは、コロナ禍においても皆さまと多くのコミュニケーションが図れるため、今後も頻度を増やして取り組んで参ります。

当社は総合試薬メーカーとして、基礎研究用試薬から最先端の科学技術の研究に必要な高機能性薬品、素材・材料の開発に至るまで積極的に取り組んでおります。蓄積した技術にとどまる事なく、先端企業や大学、公的研究機関との連携を通じて、今後もさらに技術を磨き、幅広い分野に対して品揃えを拡充していく所存です。ご利用頂けましたら幸いです。

最後に、本誌は1950年の創刊以来、今号で267号となりました。読者の皆様に対して興味深いテーマを挙げ、関連する論文を紹介してより判りやすく提供するよう取り組んで参ります。ご期待頂ければと思います。

この一年が皆様にとって光輝に満ちた幸多い年でありますように祈念しております。

2001年野依良治先生がノーベル化学賞受賞後、先生より頂戴したストックホルム市庁舎での晩餐会で先生が使われたものと同じシャングラスと受賞記念DVD入り盾(当社草加工場 玄関ロビーに展示)



# 有機金属錯体からなる 柔粘性イオン結晶

Organometallic Ionic Plastic Crystals

持田 智行  
MOCHIDA Tomoyuki

神戸大学大学院理学研究科/先端膜工学研究センター(教授)  
Graduate School of Science & Research Center for Membrane and Film Technology, Kobe University (Professor)

KEYWORD ▶ 柔粘性イオン結晶    サンドイッチ型錯体    相転移

はじめに

01

## 1.1. 柔粘性イオン結晶

柔粘性イオン結晶とは、イオン性物質(塩)で構成された柔粘性結晶であり、近年、それらを素材とした新たな機能物質開発の試みが内外でなされている。本稿では、筆者らが開発を進めてきた、有機金属錯体からなる柔粘性イオン結晶の相挙動と結晶構造について述べる。

まず背景として、中性分子からなる典型的な柔粘性結晶について触れる。分子性固体は一般に、低温では異方性のある結晶構造を持ち、融点で液体に相転移する。ところが、異方性結晶相と液相の間で固液中間相(主に液晶相または柔粘性結晶相)を示す物質がある(図1a)<sup>1)</sup>。液晶相は棒状または平板状分子で多く見られ、分子配向が秩序性を有する。対照的に、柔粘性結晶相は球形に近い分子(アダマンタンやC<sub>60</sub>など)で多く発現し、分子が重心位置を保ちつつ、激しい再配向運動(あるいは回転)を起こす配向無秩序状態(配向無秩序結晶)となる。そのため立方晶など対称性の高い結晶格子を持ち、かつ分子の自己拡散が激しいため、しばしば塑性が発現する。このほか、棒状分子からなる異方的中間相としてローテーター相があり、ここでは分子が重心位置を保った状態で異方的回転を起こしている。いずれの中間相も、融解エントロピーが小さい。

一方、アニオンとカチオンの塩からなる柔粘性イオン結晶は、イオン結晶とイオン液体の中間にある物質ともみなすことができ(図1b)、実際、四級塩などイオン液体と関連の深い物質で多く見出されている<sup>2)</sup>。これらについては、イオン伝導性(固体電解質)、相転移(誘電体)、蓄熱材料などの観点から精力的に物質開発が進められている。なお中間相における配向自由度や、粒界等の非晶質成分の割合は物質によっても様々である。そのため、柔粘性イオン結晶には、塑性に乏しいものも多くみられ、また、より広義の物質が柔粘性イオン結晶に含まれている場合もみられる。

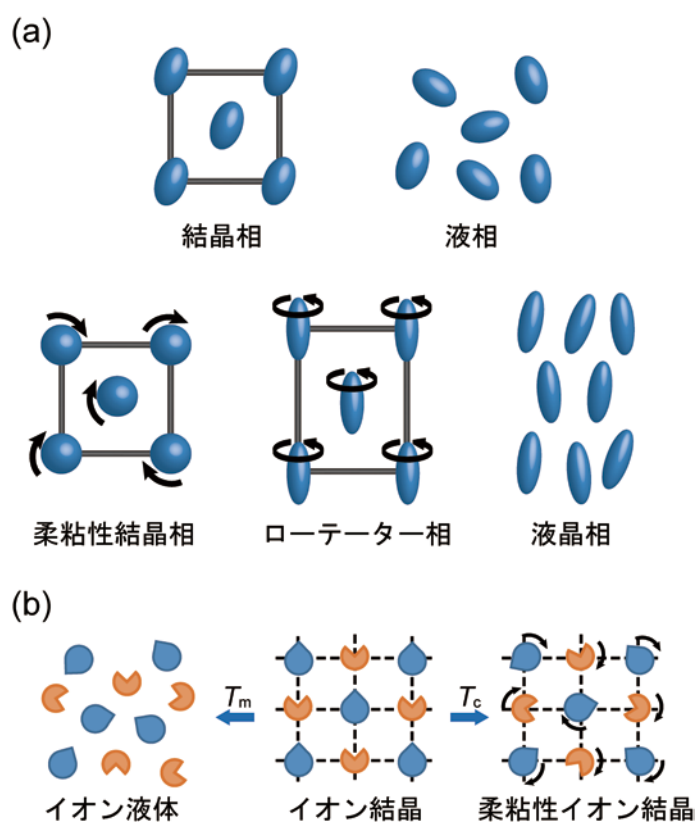


図1 (a) 中性分子からなる結晶相・液相(上)、および固液中間相(下)における典型的な分子配列の模式図

(b) イオン性物質からなるイオン結晶、イオン液体、および柔粘性イオン結晶におけるアニオン・カチオン配列の模式図

## 1.2. 有機金属柔粘性イオン結晶

従来知られている分子性の柔粘性イオン結晶は、その多くが有機カチオンからなる四級塩である。一方筆者らは、種々の有機金属錯体(サンドイッチ型錯体)をカチオンとする柔粘性イオン結晶を開発してきた。有機金属錯体は分子種が多様であるため、それらの物質開拓は、柔粘性イオン結晶の物質系を大きく広げることの意味している。また、これらは柔粘性イオン結晶として

の特性に加え、金属イオン由来の電子物性や反応性を併せ持つ利点がある。

サンドイッチ型錯体とは、金属イオンが環状配位で挟まれた有機金属化合物であり、代表例はフェロセン ( $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ )である。これらの分子は球形に近いので、結晶中で容易に再配向運動を起こす。実際、ホルミルフェロセンなどのフェロセン誘導体分子は柔粘性結晶を与える<sup>3)</sup>。サンドイッチ型錯体をカチオンとする塩でも、柔粘性イオン結晶となるものがいくつか知られており、相転移や結晶工学の側面から注目されてきた<sup>1,4)</sup>。例えばフェロセン、コバルトセン、および  $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_6)$  (以下CpRu錯体と略記)の  $\text{PF}_6^-$  塩(図2)は、それぞれ347、314、および333 Kで配向無秩序相(柔粘性イオン結晶相)に転移する<sup>5-7)</sup>。しかしながら、それらは相転移温度が高い上に、分子形状と柔粘性相発現の関係も不明だった。そこで筆者らは、この領域の物質開拓を進めるべく、種々のカチオン・アニオンを組み合わせた塩を系統的に合成し、①相転移温度と分子形状の関係を探ることとした。さらに、②相挙動と結晶構造の相関を調べ、③柔粘性イオン結晶とイオン液体との関係性を検討した。次節では、それぞれの概要を述べる。

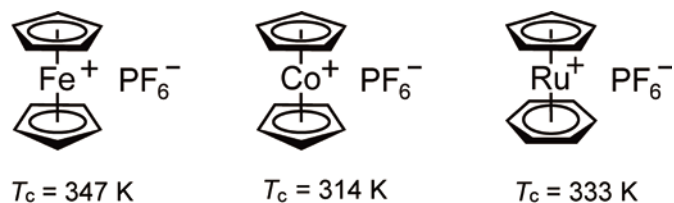


図2 柔粘性イオン結晶相を発現するサンドイッチ型錯体の塩の構造式、およびそれぞれの相転移温度

した<sup>10)</sup>。最も転移温度が低かったオクタメチルフェロセンに対して、種々のアニオンを組み合わせた結果、室温以下で柔粘性イオン結晶相に相転移する塩がいくつか見出された。系統性として、アニオンサイズが大きいくほど転移温度が下がる傾向があった(図4a)。この図の横軸には、カチオン、アニオンの分子を球状とみなして算出したイオン半径比 $\rho$ (この場合はアニオン半径/カチオン半径)がとっており、右側ほどアニオン半径が大きくなる。さらに、このうちOTf塩の転移温度( $T_c = 289 \text{ K}$ )が特に低いことに着目し、OTfと形状が類似した各種のアニオンとフェロセン誘導体からなる塩の相転移を調べた<sup>11,12)</sup>。その結果、 $\text{CF}_3\text{BF}_3^-$ アニオンを用いた場合、多くの場合に室温以下( $T_c \sim 270 \text{ K}$ 付近)で柔粘性イオン結晶相が発現し、このアニオンがきわめて有用であることがわかった。

第三に、カチオン体積が小さいコバルトセンおよびCpRu錯体の塩の相転移を検討した(図4b)<sup>13)</sup>。これらの多くが柔粘性イオン結晶相を示したが、相転移温度は概ね高く、室温以下で転移するものはわずかだった。また、前項の塩とは逆に、この半径比領域では、相転移温度はおおむねアニオンサイズ減少に伴って低下する傾向があった。

有機金属由来の機能発現を目的として、いくつかの塩の磁性を検討した。フェロセン類のカチオンは常磁性であるため、それらを含む柔粘性結晶は、いずれも磁性柔粘性イオン結晶となった<sup>10-12)</sup>。柔粘性結晶相から異方性結晶相への相転移に伴って、分子配列に応じて、結晶全体として磁気異方性が生じる。ただし、この相転移に伴う磁化率変化は概してわずかであり、強磁場下でも磁場配向性はほとんどみられなかった。磁場効果が小さいことは原理的にやむを得ないが、この点は、いくつかの柔粘性結晶において、電場配向性が実現していることとは対照的である<sup>14)</sup>。

## 有機金属柔粘性イオン結晶の相挙動

# 02

### 2.1. 相転移温度と分子形状の関係を探る

有機金属錯体の塩の相挙動を解明する目的で、筆者らは第一に、デカメチルフェロセン ( $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ )、デカメチルコバルトセン ( $[\text{Co}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ )、およびオクタメチルフェロセン ( $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2]$ )の塩の相転移と結晶構造を検討した<sup>8)</sup>。カチオンはこの順で体積が小さくなる。対アニオンとしては、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、OTf、および $\text{Tf}_2\text{N}^-$ を用いた。このうちオクタメチルフェロセンの $\text{BF}_4^-$ 塩については、409 Kで柔粘性イオン結晶相への転移が報告されていた<sup>9)</sup>。いずれの塩も、高温で光学的等方相(柔粘性イオン結晶相)に相転移し、転移温度は、カチオンサイズが小さく、アニオンサイズが大きくなると概ね低下した(図3a)。結晶構造解析の結果、いずれも低温では秩序相を取るが、相転移を起こしてアニオンがディスオーダーした後、より高温で柔粘性結晶相に相転移することがわかった(図3b)。この相系列は以下で議論する他の有機金属塩でもほぼ共通しており、四級塩からなる柔粘性イオン結晶で観測されている相挙動とも類似している。

第二に、この結果を踏まえ、転移温度を下げるアニオンを探索

### 2.2. 柔粘性イオン結晶相の発現条件を探る

前節に挙げた一連の塩の結晶構造の検討を通じて、サンドイッチ型錯体における柔粘性イオン結晶相の構造的特徴と、その発現条件が明らかになった。概要をまとめると以下のようになる。

#### (1) イオン半径比と構造の相関

柔粘性イオン結晶相の構造(イオンの配置)は、上述のいずれの塩においても、単純にイオン半径によって決まっていた。結晶構造は無機イオン性結晶における半径比則に良好に合致しており、アニオンとカチオンの半径比( $\rho$ )に応じて、両者の半径が近いもの( $\rho > 0.73$ )は塩化セシウム型構造を取り、より差が大きいもの( $0.73 > \rho > 0.41$ )は塩化ナトリウム型もしくは逆ヒ化ニッケル型構造を有していた(図5a)。半径比と相転移温度の相関を見てみると、全体のおおまかな傾向としては、 $\rho = 0.73$ 付近の塩で極小となり、半径比がそこから離れるにつれて増加する傾向が見られた(図4)<sup>13)</sup>。これは、半径比に基づく構造変化を反映しているようにも見えるが、理由は必ずしも明確ではなく、むしろ物質系(分子形状)の違いに由来している可能性もある。

#### (2) 分子配列との相関

柔粘性イオン結晶相を示す塩について、低温相の結晶構造解析

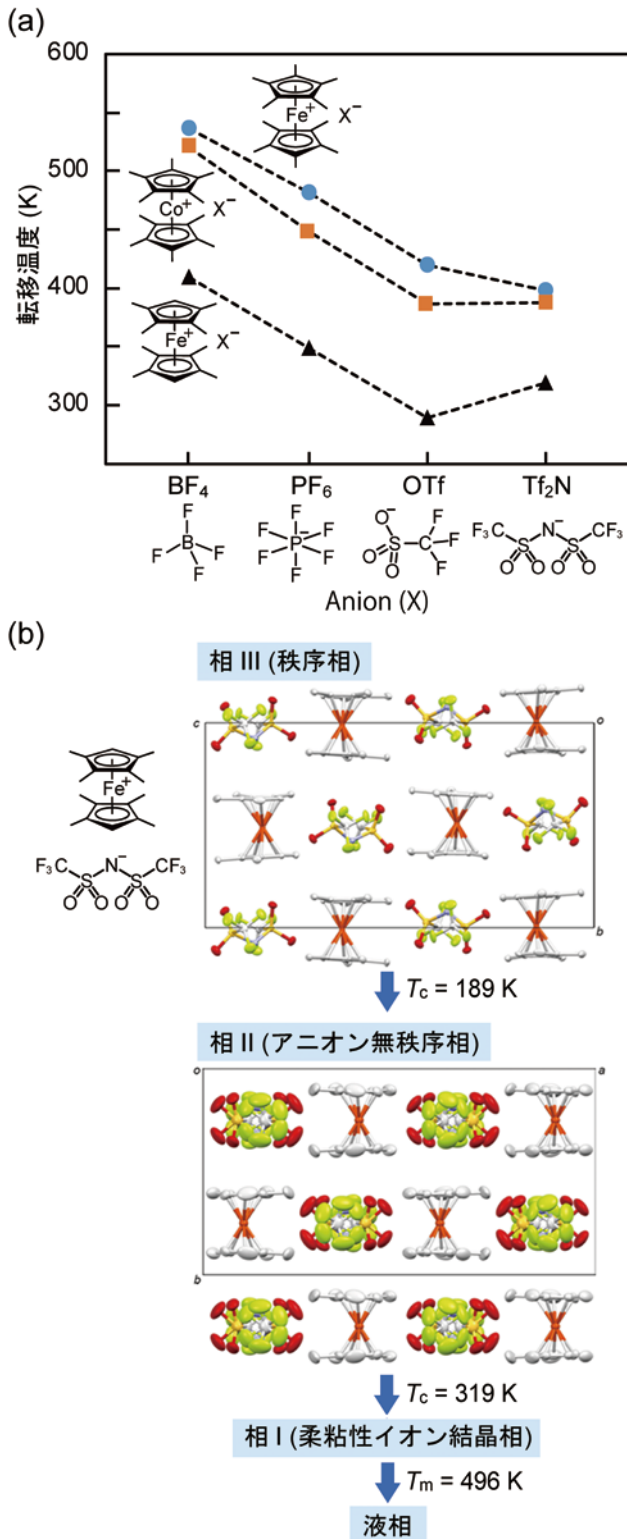


図3 (a) デカメチルフェロセン、デカメチルコバルトセン、およびオクタメチルフェロセンの塩の柔粘性イオン結晶相への相転移温度のアニオン依存性 (b) オクタメチルフェロセン-Tf<sub>2</sub>N塩の結晶構造の温度変化

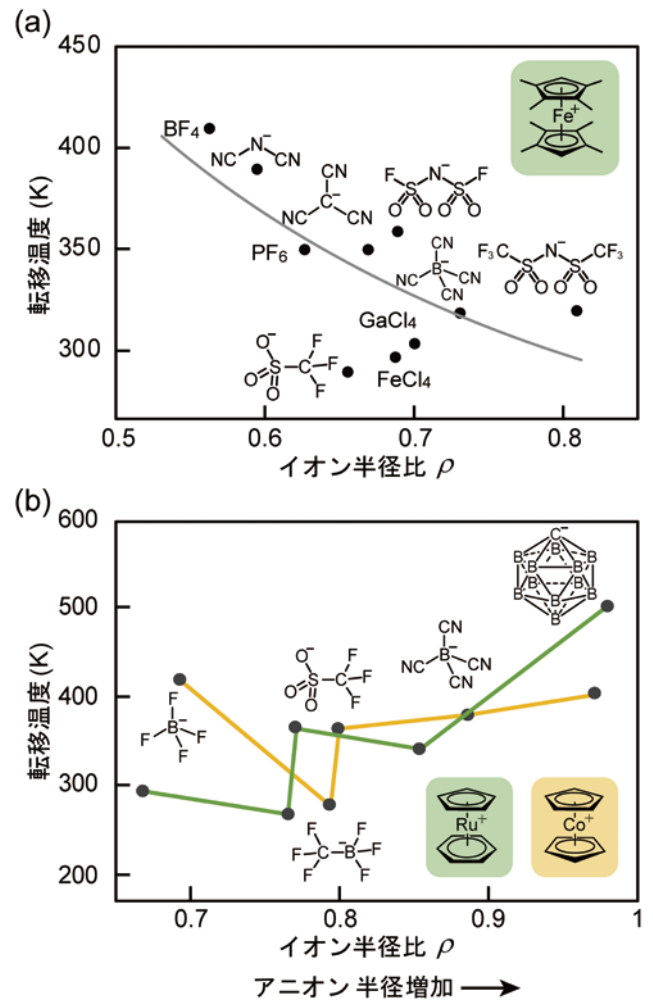


図4 (a) オクタメチルフェロセンの塩、および(b) コバルトセン、CpRu錯体の塩における相転移温度のイオン半径比依存性

を行うと、いずれもカチオンとアニオンが交互に配列した構造を持っていた。一方、合成した塩の中には、カチオンとアニオンがそれぞれ別々に積層した分離積層構造をなす物質もみられたが、これらの塩はいずれも柔粘性イオン結晶相を示さなかった。この相関は、以下の検討によってさらに明確となった。

コバルトセンに対して、CF<sub>2</sub>鎖長の異なる一連のFSA類似アニオン(N(SO<sub>2</sub>C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>)<sub>2</sub>, n = 0-4)を組み合わせた塩(図5b左)では、炭素鎖数nが偶数の塩のみが高温で配向無秩序相を示した<sup>15)</sup>。それに対して、nが奇数の塩は配向無秩序相を示さず、融解エントロピーも大きかった。低温相における結晶構造解析の結果、nが偶数の塩は交互配列構造、奇数の塩は分離積層構造を形成していることが判明した(図5b右)。分子構造と関連した構造の偶奇性は、直鎖アルカンやアルキルイミダゾリウム塩でもみられるが、ここでは結晶構造に劇的な相違が生じている。この結果も、柔粘性イオン結晶相の発現には、カチオンとアニオンの交互配列構造が必須であることを示している。

### (3) カチオン形状との相関

以上の検討に用いたカチオンは、いずれも平面的な環状配位子を有している。カチオン形状が相挙動に与える効果を調べるため、比較として、非平面配位子(1,5-シクロオクタジエン)を有する一連のRh錯体の塩(図5c上)の相挙動を検討した<sup>16)</sup>。対アニオンとしてSbF<sub>6</sub>、FSA、カルボランなどを用いた。これらの塩の多くが逐次相転移を起こし、ディスオーダー相を示した(図5c下)。しかし、いずれの相も光学的異方性を持ち、柔粘性イオン結晶相は発現しなかった。これは分子形状が若干細長いためである。固体NMR測定の結果、これらのカチオンは結晶中で分子長軸周りの異方的回転運動を示しやすく、一部は室温でローター相を示すことがわかった。

この結果は、サンドイッチ型錯体における柔粘性イオン結晶相の発現には、カチオン形状が決定的に重要であることを示唆している。一方、前節で見たように、アニオン形状に関しては許容度が大きく、球形からかなり外れたものでも柔粘性イオン結晶相を発現する。なお興味深いことに、上述のRh錯体は、単結晶状態を維持したまま配位子交換反応を起こすことがわかった。こうした現象は、動的結晶相における化学反応への展開の足がかりとして有望である。

## 2.3.柔粘性イオン結晶とイオン液体の関係性を探る

前節までは主としてアニオンの効果を調べたが、ここではCpRu錯体におけるカチオンの置換基の効果について述べる。結論から述べると、エチル基以上の長さの置換基を導入した場合は、柔粘性イオン結晶ではなく、室温イオン液体が生成した。

ここでは、カチオンの置換基が異なる一連の塩(図6a)の相挙動を調べた<sup>17)</sup>。対アニオンとしてPF<sub>6</sub>、FSA、B(CN)<sub>4</sub>、およびC(CN)<sub>3</sub>を用いた。これらの塩では、無置換体およびメチル体の多くが室温あるいは高温で柔粘性イオン結晶相を発現し、融解することなく高温で分解した。一方、エチル体およびブチル体は、PF<sub>6</sub>塩を除いて、すべて室温でイオン液体となった。このように、これらの塩では、置換基の運動自由度に応じて、イオン液体と柔粘性イオ

ン結晶の間に境界があることがわかった。なおC(CN)<sub>3</sub>塩は例外的に、無置換体およびメチル体の場合でも柔粘性イオン結晶相は発現せず、イオン液体となった。これは前項でも触れたように、この塩が分離積層構造を形成していることが原因である。

筆者らはさらにキラリティーの効果に興味を持ち、キラル置換基C\*H(Me)OMeを有するカチオンの塩(図6b)の相挙動を調べた<sup>18)</sup>。キラル分子のラセミ体は、一般にはラセミ混合物、ラセミ化合物、または固溶体のいずれかの結晶を形成する。カルボランCB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>の塩では、ラセミ体の塩の結晶相はS体とR体の固溶体となり、鏡像体過剰率によらず同じ構造を示したが、キラル体とラセミ体では転移温度が異なり、それぞれT<sub>c</sub> = 340 Kおよび353 Kで柔粘性イオン結晶相に相転移した。ここでは置換基が長いいため、カルボラン塩のみが柔粘性イオン結晶相を発現し、よりアニオンサイズが小さいCPFSA、CF<sub>3</sub>BF<sub>3</sub>、PF<sub>6</sub>塩はイオン液体となった。カルボランは球形に近く、柔粘性イオン結晶の発現に適しているが、サイズが大きすぎるためか、柔粘性イオン結晶相への転移温度は、四級塩でもかなり高温となる<sup>19)</sup>。

## おわりに

03

本稿では、有機金属錯体をカチオンとする柔粘性イオン結晶の構造的特徴について記した。筆者らはこの研究と並行して、同じく有機金属錯体をカチオンとするイオン液体の開発も進めてきた<sup>20,21)</sup>。この液体開発の着想には、もともとフェロセン類の塩が柔粘性イオン結晶相を示すことが念頭にあった。すなわち分子を低対称化して、柔粘性結晶相を不安定化すれば液化するだろうと予想したことがその端緒である。こうした問題意識から、柔粘性イオン結晶についても種々の物質開発を進めた結果、それらの構造的特徴を理解し、室温で柔粘性イオン結晶となる物質も見出すことができた。ただし、これらの物質系は依然として柔粘性結晶相を示す温度範囲が高めであり、また多くの塩は塑性に乏しいため、固体電解質等には向きにくい。しかし、有機金属錯体には、四級塩では不可能な化学反応性や物性を示す利点がある。そのため、これらは柔粘性イオン結晶の新たな側面を拓く物質系となりうるだろう。こうした観点から、筆者らは現在、有機金属錯体由来の反応性・機能性を備えた柔粘性イオン結晶の開拓を進めている。

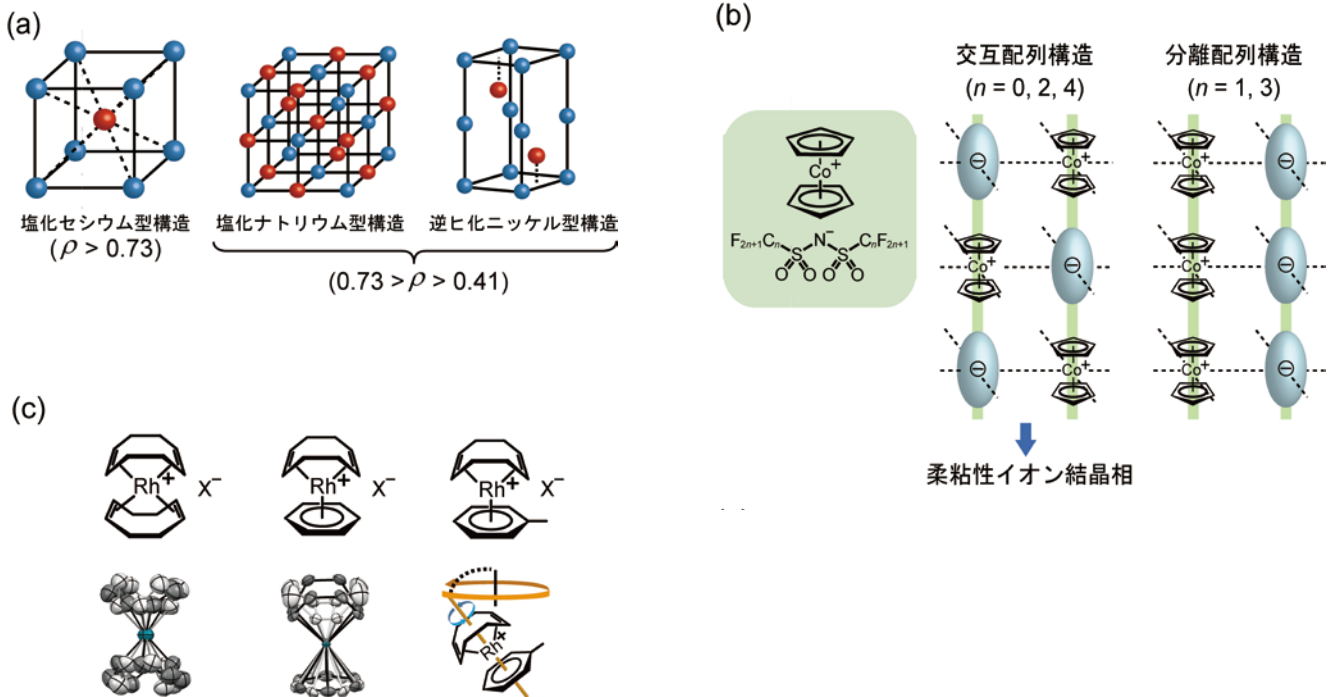


図5 (a) 有機金属系柔粘性イオン結晶相で観測された典型的なアニオン・カチオン配列の模式図  
 (b) [コバルトセン] $[N(SO_2C_nF_{2n+1})_2]$ の構造式、および積層構造の模式図  
 (c) 非平面配位子を持つRh錯体の塩の構造式(上)、およびそれぞれのカチオンの結晶中でのディスオーダー様式(下)

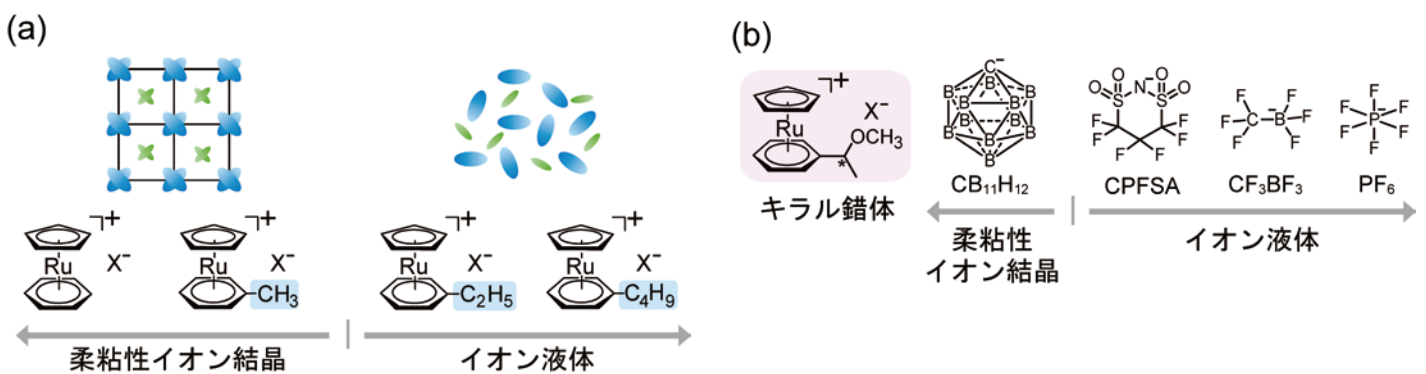


図6 (a) CpRu錯体における相挙動の置換基依存性  
 (b) キラル置換基を有するCpRu錯体の構造式(左)、および相挙動のアニオン依存性(右)

## 参考文献

1. 徂徠道夫. 相転移の分子熱力学. 朝倉書店. 2007.
2. H. Zhu, D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, et al. Organic Ionic Plastic Crystals as Solid-State Electrolytes, Trends Chem. 2019, 1, 126-140.
3. K. Sato, M. Iwai, H. Sano, et al. Plastic Phase of Formylferrocene Studied by X-Ray Diffraction and Mössbauer Spectroscopy, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1984, 57, 634-638.
4. D. Braga and F. Grepioni. Organometallic polymorphism and phase transitions. Chem. Soc. Rev. 2000, 29, 229-238.
5. R. J. Webb, M. D. Lowery, Y. Shiomi, et al. Ferrocenium Hexafluorophosphate: Molecular Dynamics in the Solid State. Inorg. Chem. 1992, 31, 5211-5219.
6. F. Grepioni, G. Cojazzi, S. M. Draper, et al. Crystal Forms of Hexafluorophosphate Organometallic Salts and the Importance of Charge-Assisted C-H...F Hydrogen Bonds. Organometallics 1998, 17, 296-307.
7. F. Grepioni, G. Cojazzi, D. Braga, et al. Crystal architecture of the cocrystalline salt  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-trans-PhCH=CHPh})][\text{PF}_6] \cdot 0.5\text{trans-PhCH=CHPh}$  and the reversible order-disorder phase transition in  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)][\text{PF}_6]$ . J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1999, 553-558.
8. T. Mochida, Y. Funasako, M. Ishida, et al. Crystal Structures and Phase Sequences of Metallocenium Salts with Fluorinated Anions: Effects of Molecular Size and Symmetry on Phase Transitions to Ionic Plastic Crystals. Chem. Eur. J. 2016, 22, 15725-15732.
9. H. Schottenberger, K. Wurst, U. J. Griesser, et al.  $^{57}\text{Fe}$ -Labeled Octamethylferrocenium Tetrafluoroborate. X-ray Crystal Structures of Conformational Isomers, Hyperfine Interactions, and Spin - Lattice Relaxation by Moessbauer Spectroscopy. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 6795-6801.
10. T. Mochida, M. Ishida, T. Tominaga, et al. Paramagnetic ionic plastic crystals containing the octamethylferrocenium cation: counteranion dependence of phase transitions and crystal structures. Phys. Chem. Chem. Phys. 2018, 20, 3019-3028.
11. H. Kimata, T. Sakurai, H. Ohta, et al. Phase Transitions, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Ferrocenium Ionic Plastic Crystals with  $\text{CF}_3\text{BF}_3$  and Other Anions. ChemistrySelect 2019, 4, 1410-1415.
12. H. Kimata and T. Mochida. Phase transitions and crystal structures of organometallic ionic plastic crystals comprised of ferrocenium cations and  $\text{CH}_2\text{BrBF}_3$  anions. J. Organomet. Chem. 2019, 895, 23-27.
13. H. Kimata and T. Mochida. Effects of Molecular Structure on Phase Transitions of Ionic Plastic Crystals Containing Cationic Sandwich Complexes. Cryst. Growth Des. 2018, 18, 7562-7569.
14. J. Harada, T. Shimojo, H. Oyamaguchi, et al. Directionally tunable and mechanically deformable ferroelectric crystals from rotating polar globular ionic molecules. Nat. Chem. 2016, 8, 946-952.
15. T. Mochida, Y. Funasako, T. Inagaki, et al. Crystal Structures and Phase-Transition Dynamics of Cobaltocenium Salts with Bis(perfluoroalkylsulfonyl)amide Anions: Remarkable Odd-Even Effect of the Fluorocarbon Chains in the Anion. Chem. Eur. J. 2013, 19, 6257-6264.
16. R. Sumitani, D. Kuwahara, and T. Mochida. Structures, Thermal Properties, and Reactivities of Cationic Rh-cod Complexes in the Solid State (cod = 1,5-cyclooctadiene). Manuscript submitted.
17. T. Tominaga, T. Ueda, and T. Mochida. Effect of substituents and anions on the phase behavior of Ru(II) sandwich complexes: exploring the boundaries between ionic liquids and ionic plastic crystals. Phys. Chem. Chem. Phys. 2017, 19, 4352-4359.
18. T. Mochida, R. Sumitani, and T. Yamazoe. Thermal properties, crystal structures, and phase diagrams of ionic plastic crystals and ionic liquids containing a chiral cationic sandwich complex. Phys. Chem. Chem. Phys. 2020, 22, 25803-25810.
19. H. Kimata, R. Sumitani, and T. Mochida. Phase Transitions and Crystal Structures of Ionic Plastic Crystals Comprising Quaternary Ammonium Cations and Carborane Anion. Chem. Lett. 2019, 48, 859-862.
20. 持田智行. 金属錯体の液化に挑む: イオン液体科学に基づく多彩な展開. イオン液体研究会サーキュラー. 2019, 13, 19-24.
21. 持田智行. ユニークな機能を持つ有機金属系イオン液体の開発. 日本結晶学会誌. 2016, 58, 2-6.



# 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<sup>1,2)</sup>。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<sup>3)</sup>。Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>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。BF<sub>4</sub><sup>-</sup>やPF<sub>6</sub><sup>-</sup>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

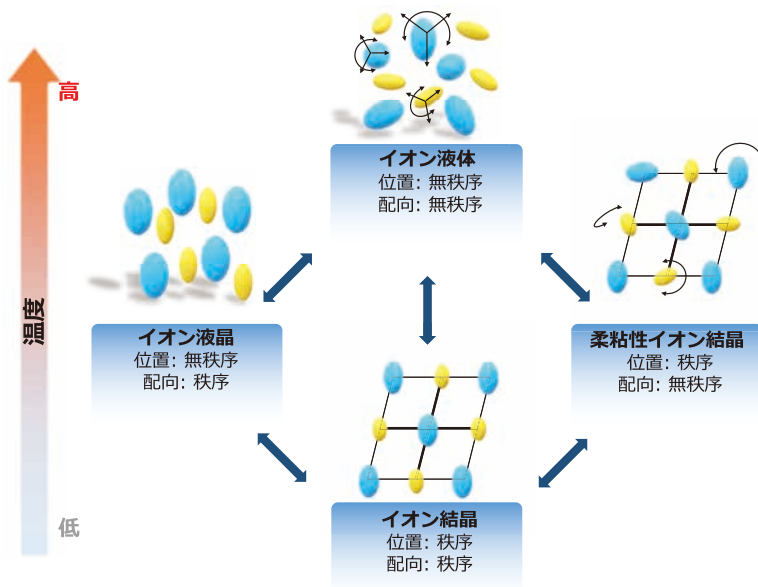


図1 温度とイオン結晶、柔粘性イオン結晶、イオン液晶、イオン液体の構造的秩序性を模式的に表した図。RSCの許可を得て転載<sup>3)</sup>。

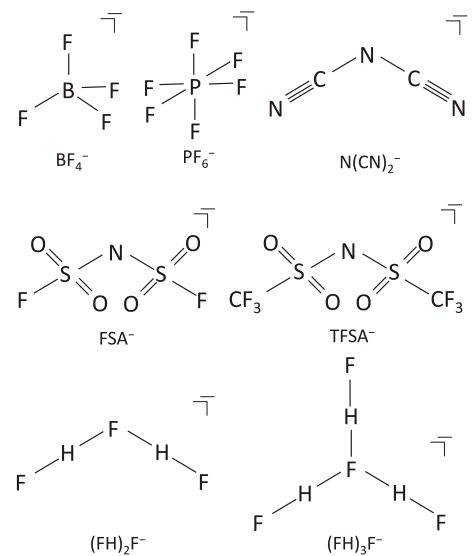


図2 柔粘性イオン結晶を発現するアニオン種の例

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<sup>4)</sup>。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

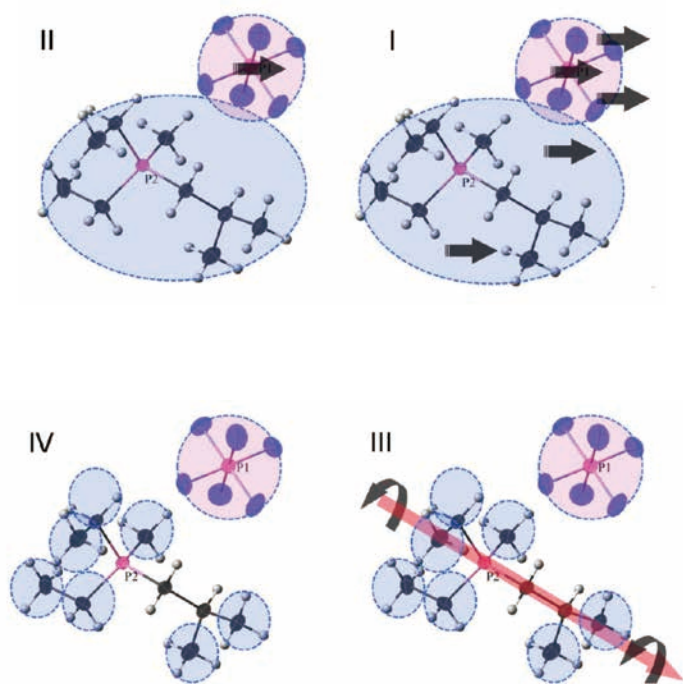


図3 柔粘性イオン結晶相を発現する $[P_{12214}][PF_6]$ 塩の温度上昇に伴う運動性の変化。ACSの許可を得て転載<sup>4)</sup>。

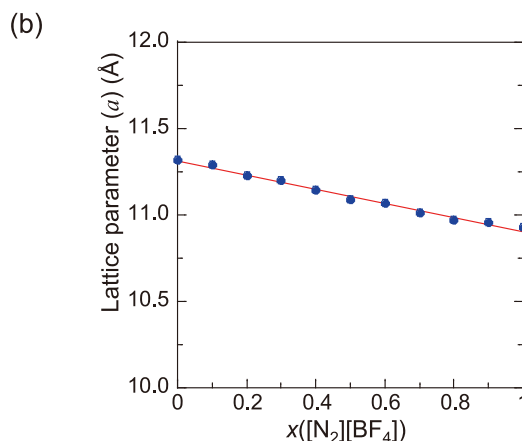
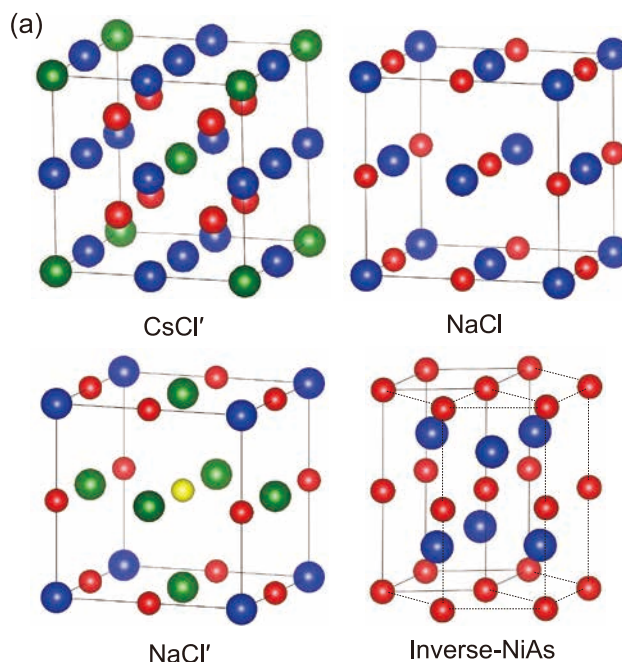


図4 (a) 単純な構造をとる柔粘性イオン結晶で見られる結晶構造の例。カチオンとアニオンの半径比によって異なる構造をとる<sup>5)</sup>。(b)  $[N_2][BF_4]_{1-x}[N_2][PF_6]_x$ 二元系柔粘性イオン結晶の組成とX線回折測定から決定した立方晶系格子定数 $a$ の変化<sup>6)</sup>。組成に対して $a$ は直線的に変化し、ヴェガード則が成立している。

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)<sup>5)</sup>。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))<sup>6)</sup>。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<sup>7)</sup>。

ビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミド(TFSA<sup>-</sup>)やビス(フルオロスルホニル)アミド(FSA<sup>-</sup>)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<sup>7)</sup>)。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)<sup>8)</sup>。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<sup>a)</sup>

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

<sup>a)</sup>  $r^+$ : カチオン半径,  $r^-$ : アニオン半径,  $T$ : 温度, CN: 配位数.

<sup>b)</sup> 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<sup>9)</sup>。興味深いことにTFSA<sup>-</sup>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、SCF<sub>3</sub>基の位置はほとんど変わらず(S-C軸周りにCF<sub>3</sub>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[N<sub>2</sub>][TFSA]と[C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>pip][TFSA] (C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>pip<sup>+</sup> = *N*-エチル-*N*-メチルピペリジニウム)結晶中のTFSA<sup>-</sup>でも観測されており<sup>10, 11)</sup>、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)<sub>2</sub><sup>-</sup>)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<sup>12, 13)</sup>。[N<sub>1</sub>][N(CN)<sub>2</sub>]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<sup>12)</sup>。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<sup>14)</sup>。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

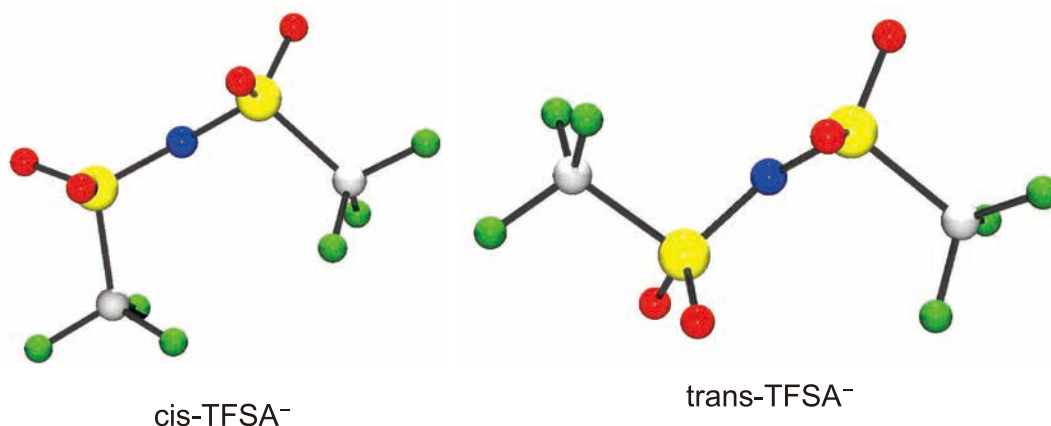


図5 cis-TFSA<sup>-</sup>とtrans-TFSA<sup>-</sup>の構造。両者を比較するとS-N-Sに対するCF<sub>3</sub>基の位置が反対になっている。真空ではエネルギー的にtrans-TFSA<sup>-</sup>の方が安定とされる。

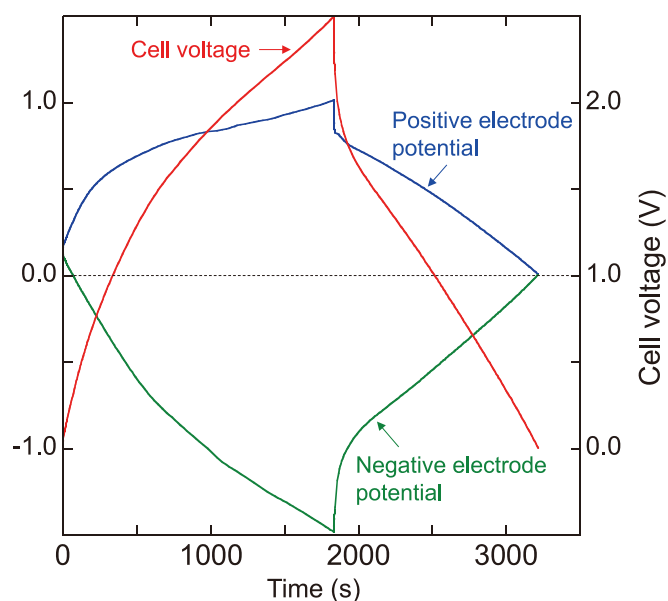


図6 [C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FH<sub>2</sub>F]柔粘性イオン結晶電解質と活性炭電極を用いた電気化学キャパシタの充放電曲線<sup>20)</sup>。

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<sup>15)</sup>。

## 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<sup>3, 16)</sup>。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)<sub>n</sub>F<sup>-</sup>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(C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im<sup>+</sup>)との組み合わせでは[C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][FH]<sub>2.3</sub>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([C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][FH]<sub>2.3</sub>Fは室温で4.9 mPa sの粘性率と100 mS cm<sup>-1</sup>イオン伝導率を示す)<sup>17)</sup>。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[C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FH]<sub>2.3</sub>Fや[C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FH]<sub>2.3</sub>F(C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>pyrr<sup>+</sup>: *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)<sub>n</sub>F<sup>-</sup>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<sup>18, 19)</sup>。[C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FH]<sub>2</sub>Fや[C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FH]<sub>2</sub>F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[C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FH]<sub>2</sub>Fでは10.3 mS cm<sup>-1</sup>、[C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FH]<sub>2</sub>Fでは14.4 mS cm<sup>-1</sup>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[C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FH]<sub>2</sub>F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[C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FH]<sub>2</sub>F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<sup>20)</sup>。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][BF<sub>4</sub>], [Nn][PF<sub>6</sub>], [Pn][BF<sub>4</sub>], and [Pn][PF<sub>6</sub>] 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(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>] and [N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>] 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)<sub>n</sub>F<sup>-</sup> 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.

# 柔粘性イオン結晶を用いた固体電解質 および全固体電池の開発

Development of solid electrolytes  
and all-solid-state batteries using ionic plastic crystals

藤田 正博

Masahiro Yoshizawa-Fujita

上智大学理工学部物質生命理工学科(教授)

Department of Materials and Life Sciences, Sophia University(Professor)

KEYWORD ▶

柔粘性イオン結晶

固体電解質

全固体電池

Liイオン電池

はじめに

01

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<sup>1)</sup>。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 $10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup>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<sup>2)</sup>。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<sup>3)</sup>。(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

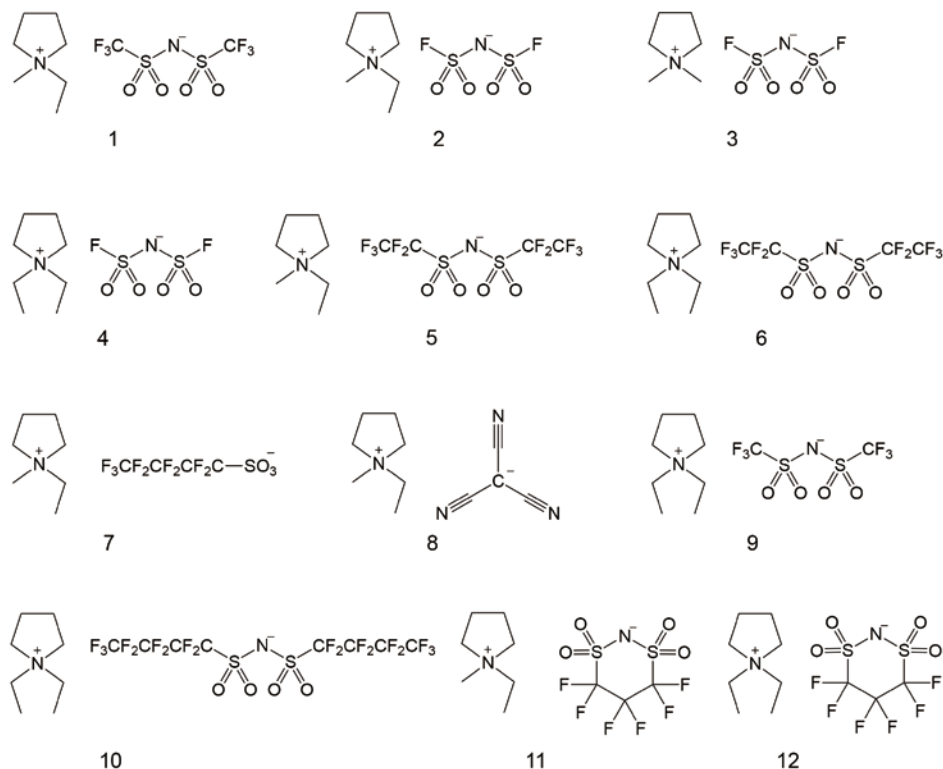


図1 ピロリジニウム系柔粘性イオン結晶の構造

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<sup>4,6)</sup>。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

## 02

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<sup>7)</sup>。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<sup>8)</sup>。**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 $T_{I-II}$ 、 $T_{II-III}$ と表記する。**2**の融解エントロピー変化( $\Delta S_f$ )は $11 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、Timmermansの基準値( $< 20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )に合致したことから<sup>9)</sup>、**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。

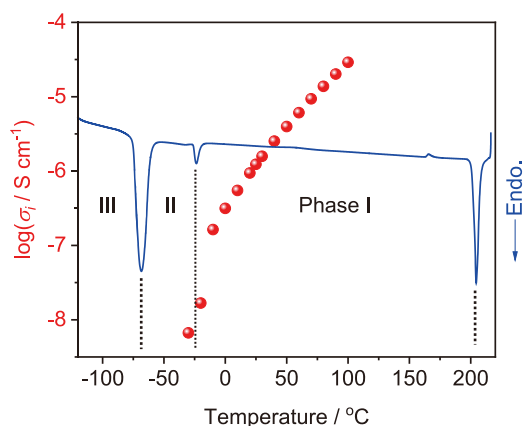


図2 **2**のDSC曲線とイオン伝導度の温度依存性

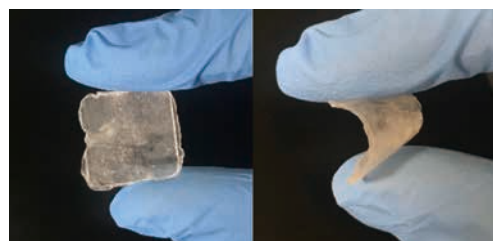


図3 室温における**2**の外観

**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 $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ 以下の低い値であったが、 $T_{I-II}$ 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℃において $1.23 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 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,N*-dimethylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide (**3**)と*N,N*-diethylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide (**4**)を合成した<sup>10)</sup>。**3**と**4**はどちらも固相間転移を示し、 $\Delta S_f$ は $20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 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<sup>11)</sup>。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<sup>11,12)</sup>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 IIにおいてアレニウス型であった。一方、 $T_{I-II}$ 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 $1.23 \times 10^{-6}$ 、 $1.3 \times 10^{-8}$ 、 $1.3 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 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

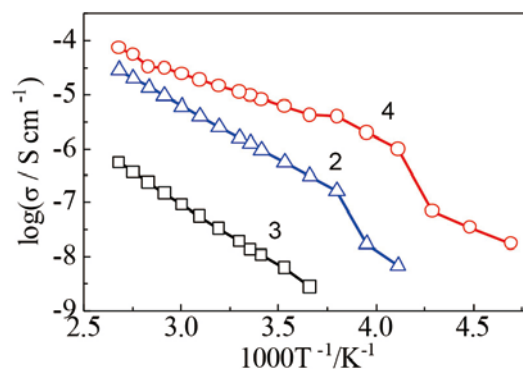


図4 アルキル側鎖長の異なるピロリジニウム塩のイオン伝導度のアレニウスプロット



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<sup>-1</sup>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°Cにおけるイオン伝導度は、それぞれ $1.1 \times 10^{-5}$ 、 $2.8 \times 10^{-6}$ 、 $5.8 \times 10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup>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<sup>10</sup>。**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<sup>13</sup>、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ムメトリー(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。

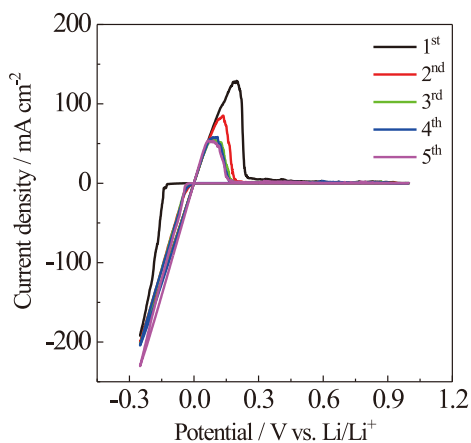


図5 **4**/LiFSAのサイクリックボルタムグラム

## Liイオン電池

## 03

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る<sup>14</sup>。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<sup>15</sup>、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<sup>16</sup>。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 (物質比9:1)とPVDF微粒子 (40 wt%)の複合体を用いてLi/LiFePO<sub>4</sub>セルを作製した。図6(a)に、作製したLi/LiFePO<sub>4</sub>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<sup>16</sup>。50°C、C/10におけるセルの放電容量は124 mAh g<sup>-1</sup>であり、C/2において128 mAh g<sup>-1</sup>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<sup>-1</sup>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<sup>-1</sup>であった。1200サイクル後の放電容量は約80 mAh g<sup>-1</sup>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<sup>-1</sup>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<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> (NCM111)を用いたり

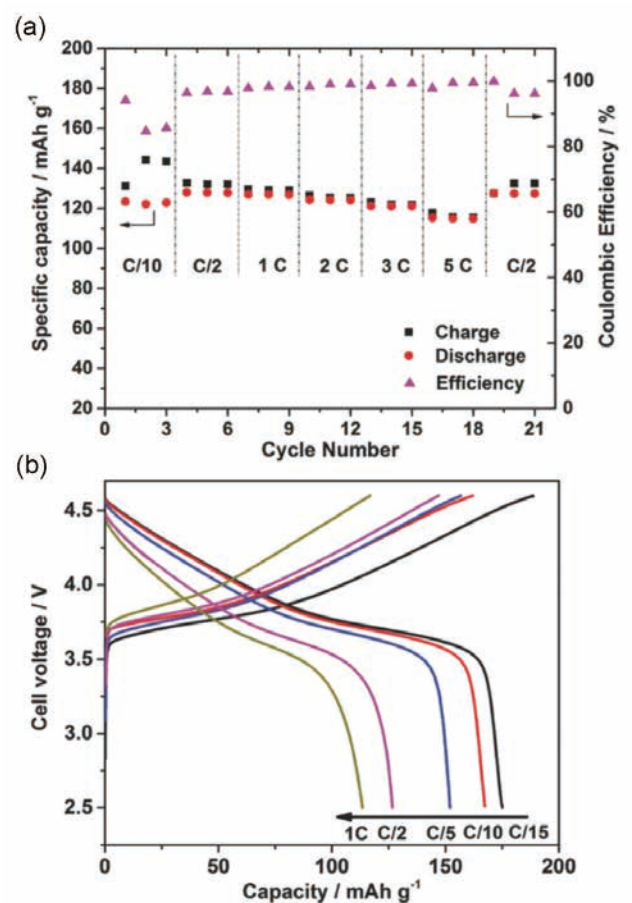


図6 **2**/LiFSA/PVDF複合体を用いた(a)Li/LiFePO<sub>4</sub>セルの充放電容量とクーロン効率のCレート依存性および(b)Li/NCM111セルの充放電曲線

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<sup>+</sup>であり<sup>10</sup>、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<sup>16</sup>。図6(b)に、Li/NCM111セルの充放電曲線を示す。50°CにおけるLi/NCM111セルの放電容量は、C/15のとき178 mAh g<sup>-1</sup>であり、1Cのとき113 mAh g<sup>-1</sup>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/LiFePO<sub>4</sub>セルよりも高い放電容量が得られた。

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/>
4. 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.
5. 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.
7. 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-methylpyrrolidinium 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
10. 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.
11. 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.
13. D. Al-Masri, R. Yunis, A. F. Hollenkamp, et al. The influence of alkyl chain branching on the properties of pyrrolidinium-based ionic electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020, 22, 32, 18102-18113.
14. P. C. Howlett, F. Ponzio, J. Fang, et al. Thin and flexible solid-state organic ionic plastic crystal-polymer nanofibre composite electrolytes for device applications. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 33, 13784-13789.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. 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.

おわりに 04

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<sup>17,18</sup>。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( $\rho$ )は0.73より大きく、CsCl型構造に帰属される。図7に25°Cにおけるイオン伝導度と $\rho$ の関係を示す<sup>18</sup>。**10**を除き、 $\rho$ 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。

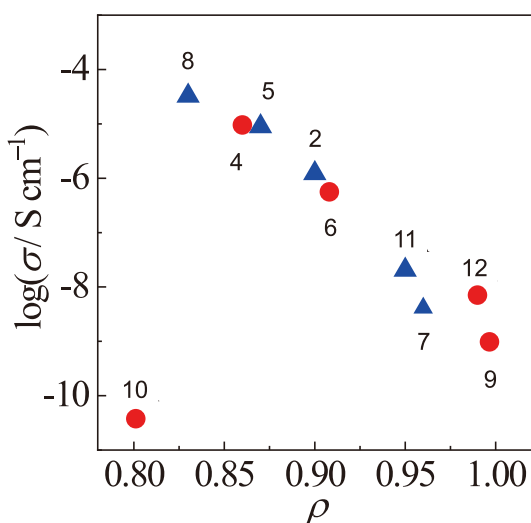


図7 種々のピロリジニウム塩の25°Cにおけるイオン伝導度とイオン半径比の関係

# 金属アザフタロシアニン誘導体による 燃料電池・空気電池用触媒の開発

Development of electrocatalysts for fuel cells and metal-air batteries based on metal azaphthalocyanine derivatives

藪 浩  
Hiroshi Yabu

東北大学材料科学高等研究所 ジュニア主任研究者(准教授)  
Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University (Jr. PI (Associate Professor))

KEYWORD ▶ Azaphthalocyanine fuel cells metal-air batteries

## はじめに

## 01

低炭素社会の実現に向けて、さまざまなエネルギーデバイスの開発が進められている。特にリチウムイオン電池 (LIB) に代表される二次電池の研究開発はより安全性と高出力を求めて固体電解質の研究を中心に活発に研究開発がなされており、我々も高性能な高分子固体電解質の開発を進めている<sup>1)</sup>。一方、各工

ネルギーデバイスをエネルギー密度と出力密度の観点から比較したいわゆるRagoneプロット(図1)によれば、LIBよりも燃料電池や金属空気電池がより大きなエネルギー密度を持つことがわかる<sup>2)</sup>。スマートフォンやモバイルPCの様に小型で高容量・閉鎖系のシステムが必要である場合はLIBが最適解であると思われる一方で、開放系でも良く、ドローンや自動車の様にモーターを駆動する様な大容量・高出力が求められる用途には、燃料電池や金属空気電池が向いている。実際に燃料電池車 (FCV) は一般

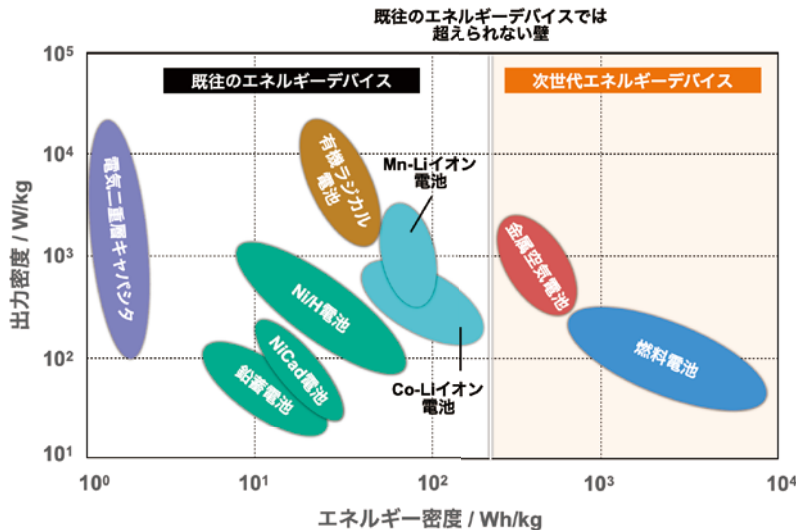


図1. Ragoneプロット

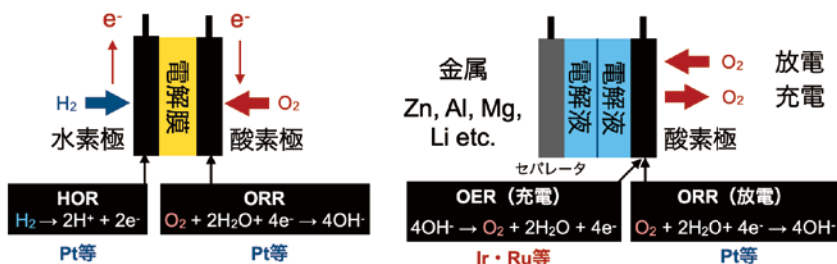


図2. 燃料電池(左)と金属空気電池(右)の模式図

的に電気自動車(EV)に比較して航続距離が長いという特徴があり、これはEVでは電池容積を増やすしか改善する方法がないため、大きなアドバンテージであると考えられる。

一方、燃料電池や金属空気電池は、レアメタルを大量に使用するという課題がある。図2に燃料電池や金属空気二次電池の模式図を示す。固体高分子型燃料電池(PEFC)では、負極において水素を酸化し、正極において酸素を還元することにより発電を行う。負極における水素の酸化反応は速やかに進行するため、PEFCの性能を左右するボトルネックとなるのは正極における酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction, ORR)である。ORRを効率的に進めるため、白金ナノ粒子を高比表面積のカーボンブラックに担持した白金炭素(Pt/C)触媒が一般的に用いられている。

金属空気二次電池では負極にイオン化傾向の高い亜鉛やマグネシウム、アルミニウムなどの金属を用い、正極では空気中の酸素を酸化還元することにより充放電を行う。正極では空気中の酸素を使用するため、電池体積のほとんどを負極材料で充填することが可能であり、このことが高いエネルギー密度を実現している。正極においては空気中の酸素を還元するORRによって放電を行い、充電時は電解質中の水から酸素発生反応(Oxygen Evolution Reaction, OER)により酸素を発生する。これらの反応が金属空気電池の性能を左右するため、効率的なORR・OERを実現することが重要である。そのため放電時にはPEFCと同様にPt/C触媒が、充電時にはOERを効率的に触媒するIrナノ粒子をカーボンに担持したIr/C触媒などが使用されている。

しかしながら、これら白金族レアメタル(Platinum Group Metal, PGM)は埋蔵量が限られるために資源制約がある上、産地が限定されているため地政学上のリスクがある。特に昨今の国際情勢から、その調達コストは年々上がっている。そのため、PEFCや金属空気電池の普及のためには、PGMに代わる代替触媒の開発が急務となっている。既にマンガン酸化物などの無機酸化物ナノ粒子をカーボンに担持した代替触媒<sup>3)</sup>や、さまざまなヘテロ元素を炭素網面に導入したヘテロ元素ドーパカーボンアロイ<sup>4)</sup>などが報告されている。特に鉄イオンを四つのピリジン環で錯化したFeN<sub>4</sub>構造を保つカーボンアロイは、高いORR活性を示すことが知られている<sup>5)</sup>。本稿では、FeN<sub>4</sub>構造を分子内に保つ鉄フタロシアニン(FePc)誘導体の一種である鉄アザフタロシアニン(FeAzPc)を炭素に分子担持した、Azaphthalocyanine Unimolecular Layer (AZUL)触媒について、その発見の経緯と特徴について紹介する。

ポルフィリン類と比較して化学的・熱的・電気化学的安定性が高いことから、ORR触媒の候補として検討されてきた<sup>8)</sup>。その多くは金属フタロシアニン類を炭素と混合し、乳鉢等ですり潰すなど微粉化したり、焼成してカーボンアロイ化したりすることで触媒を調製する試みがほとんどであった。しかしながらレアメタル触媒や従来のカーボンアロイ触媒の性能・耐久性に及ばないものがほとんどであった。

筆者らは前駆体と反応触媒を封入したナノミセルを形成し、UV光照射により金属フタロシアニン類のナノ粒子を合成する独自プロセスの開発を行ってきた<sup>9)</sup>。金属フタロシアニンは発色性や耐候性が高い顔料であるため、ナノ粒子化することで光散乱を抑制し、カラーフィルターなどの着色剤として応用することが期待されている<sup>10)</sup>。しかし、金属フタロシアニン類は平面性が高く、 $\pi$ 電子相互作用が強いため結晶化しやすく、有機溶媒等に溶解することが難しい。そのためナノ粒子化の手法は濃硫酸などに溶かした後貧溶媒中に再沈殿させるアシッドペーストなどに限られていた。筆者らが見出したナノミセルを反応場として用い、UV光照射で反応させる手法は、簡便な手法で濃硫酸などの危険な薬品を使わず金属フタロシアニンナノ粒子を得られる有効な手法である。本手法を用いて、青色から緑色に発色する金属フタロシアニン類ナノ粒子の合成を進めてきた。

その過程で、金属アザフタロシアニンに着目した。亜鉛アザフタロシアニンは溶解すると赤色の鮮やかな蛍光を発するため、強酸領域(pH<1)でのpH指示薬として機能する<sup>11)</sup>。また、通常金属フタロシアニン類は有機溶媒にほとんど分子溶解しないが、金属アザフタロシアニン類はピリジン基の極性により、ジメチルスルホキシド(DMSO)などの極性有機溶媒に溶解する。そこで、鉄アザフタロシアニンを有機溶媒に溶解させ、炭素に分子吸着させることができれば、単純に炭素と混合した場合よりも活性点数の向上や触媒-炭素間の電子のやり取りがスムーズになることから、触媒活性自体の向上が期待できるのではないかと考えた。

そこで、酸化処理した多層カーボンナノチューブ(MWCNT)あるいは代表的なカーボンブラック(CB)の一種であるケッチェンブラック(KB)に鉄アザフタロシアニンをDMSO中で吸着させることにより、触媒の調製をおこなった(図3)<sup>12)</sup>。酸化処理したMWCNTを使用したのは、CNT合成触媒として鉄ナノ粒子が使用されることが多く、そういった混合物が触媒性能に影響を与えることを避けるためである。

図4に回転リングディスク電極を用いてpH 13 KOH水溶液中で測定したカーボン電極、市販のPt/C触媒、およびAZUL触媒のリニアスイープボルタンメトリー(LSV)測定結果を示す。測定サンプルはカーボン電極上にNafion<sup>®</sup>をバインダーとして用いたインクを滴下し、風乾して触媒電極を作製した。Pt/C触媒はカーボン電極に対し、有意に高い電位から電流が流れ、高いORR触媒活性があることがわかる。同様にAZUL触媒はPt/Cと同様の電位付近から電流が流れ始め、その傾きはPt/Cよりも大きかった。

ORRにより電流が流れ出す電位を開始電位と呼び、最大電流値の半分の値に到達する際の電位を半波電位と呼ぶ。開始電位は触媒活性そのものを、半波電位は触媒反応により生じた電子が

## AZUL触媒の発見

# 02

FeN<sub>4</sub>構造は生体内で酸素の吸脱着を担うヘム鉄にも共通する化学構造である。そのため、ヘム鉄そのもの<sup>6)</sup>や、ヘム鉄を吸着した炭素<sup>7)</sup>によりORR触媒を開発する試みがなされていた。また、青色顔料として知られる金属フタロシアニン類は、ヘム鉄などの

どれだけ効率よく伝達されるかを示し、電池にした場合の出力に関係する。LSV測定の結果から、AZUL触媒はPt/Cと同等の開始電位、Pt/Cを上回る半波電位を示した。この結果は、AZUL触媒がPt/Cと同等以上の触媒活性を持つことを示している。この発見から、金属アザフタロシアニン誘導体を炭素に担持したAZUL触媒の研究開発と実用化に向けた検討を開始した。

## AZUL触媒の特徴

# 03

AZUL触媒はレアメタルを用いず安価で資源が豊富な遷移金属を用い、カーボンアロイの様に焼成プロセスを必要とせず、触媒分子を溶液中で炭素に分子担持することで得られるという特徴をもつ。この特徴は、資源制約があり、採掘時に重金属の流出等を伴うレアメタルを用いないという環境問題の観点からだけでなく、産地に限られるレアメタルを用いないという観点から、エネルギー・資源安全保障上の観点やコストの観点からも重要である。さらに、高温プロセスを用いないことから、ライフサイクルアセスメント(LCA)の観点からも優位性があると考えられる。

また、本手法の特徴は、炭素によらず触媒分子の設計と溶液中での分子担持プロセスにより、高活性なORR触媒が実現可能であることである<sup>13)</sup>。MWCNTやKBを使用しても、同様の触媒活性が得られる。さらに、AZUL触媒は、金属アザフタロシアニンを分子担持することにより、同じ分子でもナノ粒子を混合した場合と比較して活性が向上する点がナノ粒子を用いた触媒系と異なる。これは分子レベルで触媒分子が炭素上に吸着することにより、触媒活性点の数が増えるだけでなく、触媒分子と炭素との相互作用によるものである。触媒分子のデザインや中心金属のORR活性への影響を検討するために、ピリジン基の窒素の導入位置を変更した鉄アザフタロシアニンの構造異性体や銅やニッケルを中心金属として用いた金属アザフタロシアニンを合成した。これらの分子は、3,4-pyridinedicarboxylic acidとそれぞれの中心金属塩を少量のammonium molybdate tetrahydrateなどの触媒と共に尿素中で加熱することで簡単に合成できる(図5)。それらの触媒分子をKBに分子担持することで、触媒活性の検討をおこなった結果を図6に示す。開始電位と半波電位を比較すると、構造異性体の影響はあまり小さくなく、中心金属の影響が大きいことが明らかとなった。これらの触媒の電子状態を、紫外光電子分光(UPS)により測定したところ、触媒

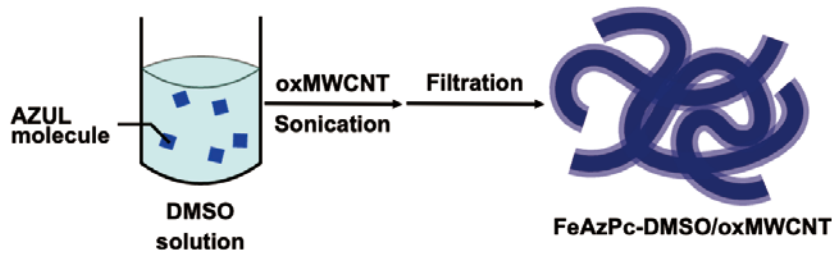


図3 AZUL触媒調製の模式図

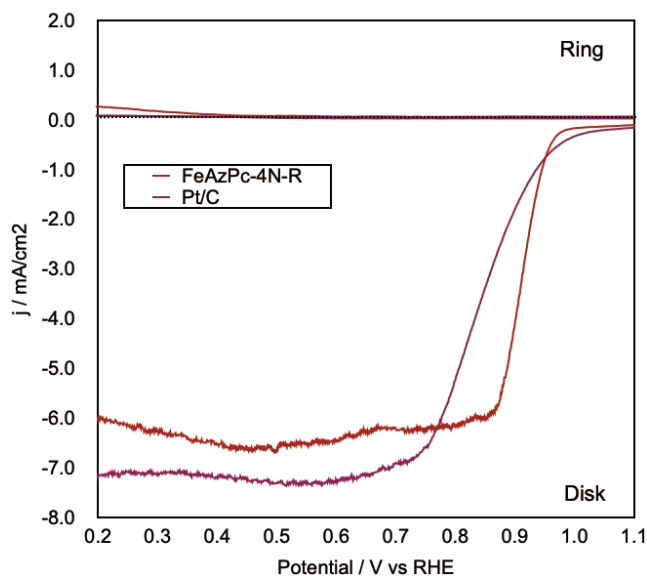


図4 Pt/C(紫)およびAZUL(赤)のLSV測定結果

単体の結晶状態と比較して、炭素に分子担持されると炭素との相互作用により電子状態が変化しており、しかも炭素に担持した触媒の電子状態と触媒活性は良い相関を示した(図6)。このことから、炭素上に触媒分子を担持することは、活性点を増やす効果だけでなく、ORR活性に最適な電子状態が実現されることで、高い触媒活性が実現されていると考えられる。また、これらの結果は第一原理計算によっても確かめられている。

また、アルカリ条件下でのクロノアンペロメトリの結果、AZUL触媒はPt/Cに比べ高い安定性を示すことが明らかとなった。このことは、AZUL触媒がレアメタルフリーで資源制約が無く、安価な原料から合成可能で、しかも高いORR活性と安定性を持つことを示している。

7月に設立した。本触媒は燃料電池におけるPtの使用量低減に繋がると期待され、燃料電池の低コスト化に重要な役割を果たす。一般的に金属空気電池においてはアルカリ環境下で使用されるため、単純にMn系触媒の代わりに使用するだけで金属空気電池の高性能化に寄与することが期待される。すでに実験室内の自作セルを用いた検討では、安価でレアメタルフリーかつ高い性能を持つAZUL触媒を正極に組み込んだ金属空気電池において、高い放電性能が得られている。

また、本触媒は高いORR活性を示すというだけで無く、有機合成可能で安価かつ構造制御可能な有機顔料分子を炭素担体に担持することも重要な特徴の一つである。触媒を必要とする電気化学反応は多く、たとえば再生可能エネルギーを用いた水電解による水素発生反応においても、水素極・酸素極ではそれぞれ効率の良い水素発生・酸素発生を行うためのHER(Hydrogen Evolution Reaction)・OER(Oxygen Evolution Reaction)触媒が必要となる。また、OERは充電時の金属空気二次電池における電気化学反応であり、効率の良い安価な金属空気二次電池を実現するための重要なピースの一つである。AZUL触媒はその分子設計の多様性から、適切な触媒分子を有機合成的に合成し、炭素に分子担持することでHER、OER、二酸化炭素還元、窒素

## AZUL触媒の実用化に向けた検討 04

筆者らはAZUL触媒が次世代の燃料電池や金属空気電池のORR触媒として有望であると考え、その実用化を進めるために東北大学発ベンチャーとしてAZUL Energy株式会社を2019年

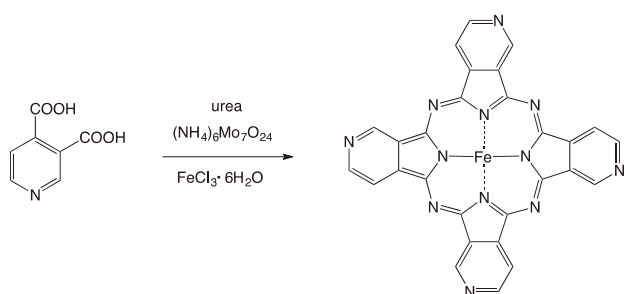


図5 代表的な金属アザフタロシアニンの合成方法

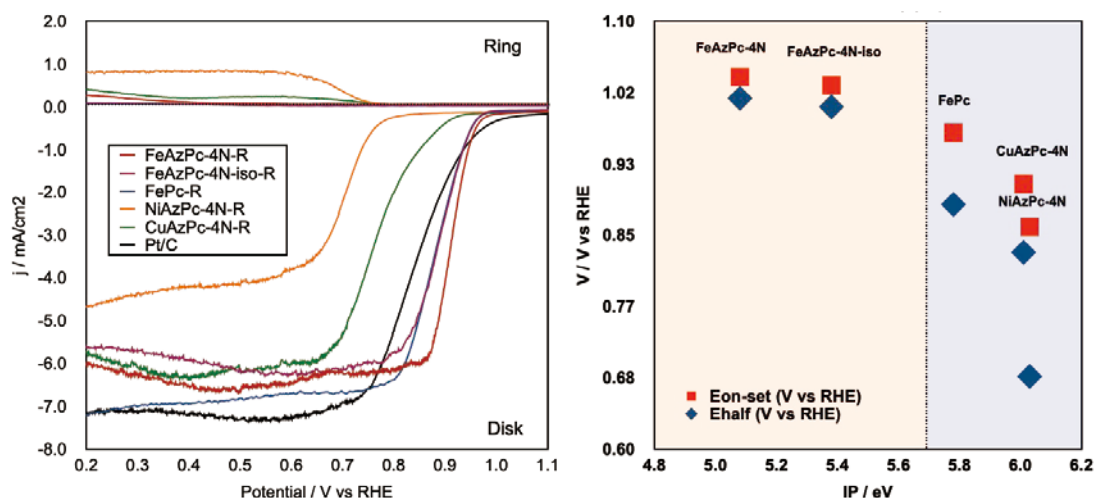


図6 FeAzPc構造異性体と中心金属を変更したAzPc誘導体を担持したAZUL触媒のORR活性を評価したLSV測定結果(左)、AZUL触媒の電子状態(UPS測定によって得られたイオン化傾向)と触媒活性との相関(右)

固定化など多様な電気化学反応における触媒の開発につながる概念である。AZUL触媒技術を用いたこれらの電気化学反応触媒の開発は地球レベルの低炭素社会の実現に向けて重要であると考えている。

## まとめ

## 05

AZUL触媒の発見からその特徴と実用化に向けた展開を紹介した。金属アザフタロシアニン類に限らず、多様な金属錯体触媒にAZUL触媒のコンセプトは展開できると考えており、様々な触媒材料についての研究開発が期待される。また、電気化学触媒に限らず、レアメタルを代替する材料として、金属アザフタロシアニン類が応用できる例もいくつか見出されてきており、今後の展開が期待される。

## 参考文献

1. M. S. Grewal, S. Orimo, H. Yabu, et al. Increasing the ionic conductivity and lithium-ion transport of photo-cross-linked polymer with hexagonal arranged porous film hybrids. *iScience*. 2022, 25, 104910.
2. S. C. Lee and W. Y. Jung. Analogical understanding of the Ragone plot and a new categorization of energy devices. *Energy Procedia*. 2016, 88, 526-530.
3. H. Miao, B. Chen, S. Li, et al. All-solid-state flexible zinc-air battery with polyacrylamide alkaline gel electrolyte. *J. Power Sources*. 2020, 450, 227653.
4. R. Hao, J. T. Ren, X. W, et al. N-doped porous carbon hollow microspheres encapsulated with iron-based nanocomposites as advanced bifunctional catalysts for rechargeable Zn-air battery. *J. Energy Chem*. 2020, 49, 14-21.
5. J. H. Kim, Y. J. Sa, H. Y. Jeong, et al. Roles of Fe – Nx and Fe – Fe<sub>3</sub>C@C Species in Fe – N/C Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017, 9, 9567-9575.
6. H. S. Kim, J. Lee, J. H. Jang, et al. Waste pig blood-derived 2D Fe single-atom porous carbon as an efficient electrocatalyst for zinc-air batteries and AEMFCs. *Appl. Surf. Sci*. 2021, 563, 150208.
7. V. Vij, J. N. Tiwari, W. G. Lee, et al. Hemoglobin-carbon nanotube derived noble-metal-free Fe 5 C 2-based catalyst for highly efficient oxygen reduction reaction. *Sci. Rep*. 2016, 6, 1-8.
8. A. Kumar, G. Yasin, R. M. Korai, et al. Boosting oxygen reduction reaction activity by incorporating the iron phthalocyanine nanoparticles on carbon nanotubes network. *Inorg. Chem. Commun*. 2020, 120, 108160.
9. Y. Saito, T. Higuchi, H. Sugimori, et al. One-Pot UV-Assisted Synthesis of Metal Phthalocyanine Nanocrystals. *ChemNanoMat*. 2015, 1, 92-95.
10. Y. Hirai, B. Sawano, T. Takaki, et al. Metal Phthalocyanine Derivative Nanocrystals: Color-controlled and Transparent Dispersions by a One-pot UV-assisted Synthetic Process. *Chem. Lett*. 2017, 46, 695-698.
11. Y. Hirai, B. Sawano, T. Takaki, et al. A Fluorescence Indicator at Extreme Low pH Region Based on Dissolution of Zn Tetra-2,3-Pyridoporphyradine (TPP) Nanocrystal Suspension. *J. Nanosci. Nanotechnol*. 2018, 18, 455-458.
12. H. Abe, Y. Hirai, S. Ikeda, et al. Fe azaphthalocyanine unimolecular layers (Fe AzULs) on carbon nanotubes for realizing highly active oxygen reduction reaction (ORR) catalytic electrodes. *NPG Asia Mater*. 2019, 11, 57.
13. H. Yabu, K. Nakamura, Y. Matsuo, et al. Pyrolysis-Free Oxygen Reduction Reaction (ORR) Electrocatalysts Composed of Unimolecular Layer Metal Azaphthalocyanines Adsorbed onto Carbon Materials. *ACS Appl. Energy Mater*. 2021, 4, 12, 14380-14389.

# キーワード解説

## Plastic Crystal

プラスチッククリスタルは、分子長軸方向に規則的に整列した三次元結晶格子から構成され、分子種もしくは分子イオンのレベルでは配向的、回転的な無秩序さが存在する物質として定義されています。

## metal-air batteries (空気電池)

metal-air batteries (空気電池)とは正極活物質として空気中の酸素、負極活物質として金属を用いる電池の総称です。金属空気電池とも呼ばれ、燃料電池の一種として分類されます。次世代エネルギーデバイスとして期待されています。

## イオン液体

### 特徴

難揮発・難燃性

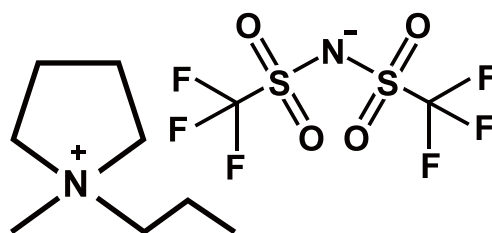
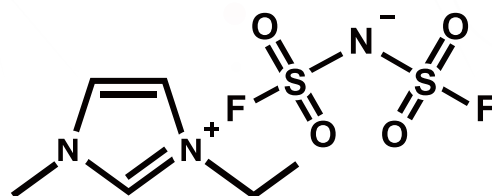
蒸気圧がほとんどない

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/>

2次元バー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

2023年1月発行