

令和元年6月12日現在

機関番号：13801

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14460

研究課題名(和文) 全固体マグネシウム硫黄電池への展開を目指した分子結晶電解質の開発

研究課題名(英文) Development of molecular crystalline electrolytes for all-solid magnesium sulfur batteries

研究代表者

守谷 誠 (Moriya, Makoto)

静岡大学・理学部・講師

研究者番号：70452208

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、全固体マグネシウム硫黄電池の実現を目的として、以前から我々が着目してきたイオン伝導パスを有する超分子結晶をマグネシウムイオン伝導体として展開することを検討した。マグネシウム電池の動作が確認されている電解液の構成要素を参考に、マグネシウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドを出発原料とした分子結晶の合成に取り組み、新規イオン伝導性分子結晶の合成と結晶構造解析、伝導性の評価に成功した。また、アルミニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドと種々の有機基質を構成要素とした新規イオン伝導性分子結晶の合成も行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

セラミックスに代表される無機系固体電解質材料からなるマグネシウムイオン伝導体やアルミニウムイオン伝導体では、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。一方、本研究で得られた分子結晶は、いずれも室温付近の温度域で結晶状態を保ちながらイオン伝導性を示している。これらの結果は、イオン伝導が困難とされている多価イオン伝導性固体電解質の開発において、分子結晶の活用が有効であることを示唆するものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we attempted to apply supramolecular crystals with ion conduction paths, which we have focused on before, as a magnesium ion conductor for an all-solid magnesium-sulfur battery. We synthesized novel ion-conductive molecular crystals by using magnesium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide as a starting material, based on the components of the previously reported electrolyte of rechargeable magnesium battery. We also succeeded in the crystal structural analysis of the obtained molecular crystals and evaluation of their solid-state ion conductivity. Additionally, we fabricated molecular crystals containing aluminum ions by the reaction of aluminum bis(trifluoromethanesulfonyl) amide and various organic substrates.

研究分野：材料化学

キーワード：固体電解質 マグネシウム 分子結晶 固体イオニクス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

エネルギーの高効率利用と社会の持続的発展に向け、安全、安価、大容量という三つの要素を高い水準で満たす電池が社会から求められている。このような電池の候補として、MgS 電池は魅力的な特徴を有することが知られている。これは、この電池がユビキタス元素であり取り扱いも容易なマグネシウムを負極に用いるとともに、正極にも資源量が豊富な硫黄を利用すること、さらにこのような正極と負極の組合せにより希少元素を必要とせず、現行のリチウムイオン電池を凌駕する理論容量を持つという特徴に由来する。

一方、MgS 電池には実用化に向けた課題が多いのも事実である。中でも、「正極活物質が充放電過程で電解液へと溶出し、実容量が理論容量よりも大幅に低下する」ことが大きな問題となっている。この課題には、電解液の替わりに固体電解質を用いることが有効である。ただし、多価イオンであるマグネシウムイオンの固体中での拡散は著しく困難であり、既報のセラミック電解質やガラス電解質ではマグネシウムイオン伝導性の発現に数百度の加熱を要するのが現状である。そのため、既報材料の改良とともに、既存の常識にとらわれない新材料の提案が MgS 電池用固体電解質の開発におけるブレイクスルーには不可欠である。

2. 研究の目的

我々は分子や有機イオンを構成要素とする結晶や柔粘性結晶に着目し、これらの構成要素の自己集積化や結晶化を利用した高次構造の構築と機能発現を検討することにより、無機物と有機物の長所を併せ持つ新しい固体電解質材料の開発を試みてきた。古くから精力的な研究が行われているセラミック電解質では、構成中のイオンの規則的配列によって高速イオン拡散を可能にする伝導パスが構築されている。これを参考に、金属イオン、対アニオン、小分子を組み合わせながら、それらの自己集積化を利用すれば、構造多様性に富む分子の規則的配列による伝導パスの構築と、伝導パスの構造制御を分子レベルでの行うことが可能になるという着想のもと、種々の新規分子結晶の合成をこれまで進めてきた。その結果、「有機固体構造中でのイオン伝導はほとんど知られていない」という常識を覆し、「リチウムイオンを選択的に伝導させる分子結晶」を新たな固体電解質として得ることに成功している。

この知見を基礎に、本研究では MgS 電池の課題解決に向けた分子結晶電解質の開発を目的に、新規マグネシウムイオン伝導性分子結晶の開発と結晶構造解析、電解質としての特性評価に取り組んだ。また、多価金属電池としてマグネシウムと同様に期待されているアルミニウムにも着目し、アルミニウム塩を出発原料とした新規分子結晶の合成とイオン伝導性の評価も検討した。

3. 研究の方法

これまでの検討から、優れたイオン伝導性を示す分子結晶の構成要素には、次の特徴があることを見出している。

- ・対アニオン：解離度が高く、伝導種に対して多点的に相互作用することが可能である。
- ・有機基質：伝導種との相互作用が小さい。また、立体的なサイズが小さい。

この知見を参考に、上記の要件を満たす $\{N(SO_2CF_3)_2\}$ を持つマグネシウム塩と有機分子との自己集積化を利用した新規分子結晶の合成と構造解析を行った。また、上記要件を満たす他の構成要素として、ポロヒドリドイオンにも注目し、 $Mg(BH_4)_2$ を構成要素とするマグネシウム塩の合成と構造解析を行った。結晶構造解析に成功した試料については、交流インピーダンス測定を行うことにより、結晶状態でのイオン伝導性を評価した。また、本研究から得られた成果をアルミニウムイオン伝導体へと展開することを目論み、 $Al\{N(SO_2CF_3)_2\}_3$ を出発原料とした新規分子結晶の合成と伝導性の評価も併せて試みた。

4. 研究成果

(1) $Mg\{N(SO_2CF_3)_2\}_2$ とイオン液体からなる新規分子結晶の合成と構造解析

$Mg\{N(SO_2CF_3)_2\}_2$ に対し、比較的融点の高いイオン液体として振舞うことが知られる $[N(CH_3)_4][N(SO_2CF_3)_2]$ 、 $[N(CH_3)_2(CH_2CH_3)_2][N(SO_2CF_3)_2]$ を作用させることにより、一連の分子結晶 $[N(CH_3)_4][Mg\{N(SO_2CF_3)_2\}_3]$ 、 $[N(CH_3)_2(CH_2CH_3)_2][Mg\{N(SO_2CF_3)_2\}_3]$ を無色透明の単結晶としてそれぞれ得た。この単結晶を用いて X 線構造解析を行うことにより、生成物の構造を明らかにした。以下に生成物の結晶構造について特徴をまとめる。

- ・ $[N(CH_3)_4][Mg\{N(SO_2CF_3)_2\}_3]$ の合成と構造解析
 $Mg\{N(SO_2CF_3)_2\}_2$ と $[N(CH_3)_4][N(SO_2CF_3)_2]$ をアルゴン雰囲気下で混合し、 $[N(CH_3)_4][N(SO_2CF_3)_2]$

が融解するまで加熱した。融解した $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ に $\text{Mg}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}_2$ が完全に溶解したことを確認した後、反応容器を室温まで冷却し静置することにより、 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Mg}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}_3]$ を無色透明の板状結晶として得た。

得られた単結晶を用いて X 線結晶構造解析を行うことにより、 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Mg}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}_3]$ の構造を明らかにした。結晶構造中のマグネシウムイオンは全て六配位構造をとっており、全ての配位座は $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ アニオンのスルホニル基上の酸素によって占められていた。また、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ は窒素原子の両端にあるスルホニル基を介して、二つのマグネシウムイオンを架橋することにより、マグネシウムイオンが三本の $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ により連結されたポリアニオン性一次元鎖構造を構築していることが確認できた。格子中では、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ アニオンとマグネシウムイオンが作る一次元鎖が六角形上に配列し、その間に $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ カチオンが充填された構造をとっていることを確認した。

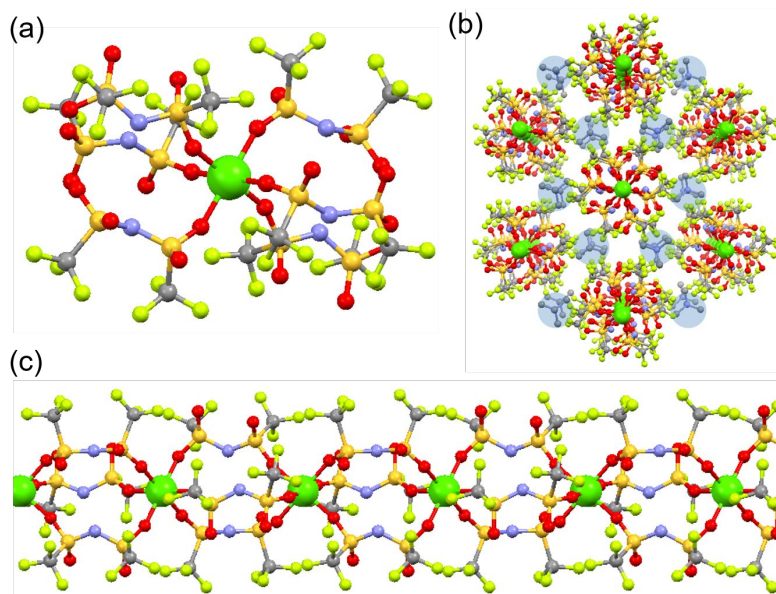


図 1 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Mg}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}_3]$ の結晶構造解析 (a) マグネシウム周りの構造、(b) マグネシウムイオンと $\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}$ アニオンが形成する一次元鎖構造、(c) パッキング図 (水色の部分は $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ カチオン) (Mg: 緑、C: 灰、O: 赤、N: 青、F: 黄緑、S: 黄、図の簡略化のため水素原子は省略した。)

・ $[\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2][\text{Mg}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}_3]$ の合成と構造解析

出発原料に $[\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2][\text{Mg}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}_3]$ を用い、 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Mg}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}_3]$ の合成手順と同様の手法により、 $[\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2][\text{Mg}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}_3]$ を無色透明の板状結晶として得た。こちらの試料についても単結晶 X 線構造解析により、その結晶構造を明らかにすることに成功した。 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Mg}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}_3]$ と同じく、 $[\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2][\text{Mg}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}_3]$ のマグネシウムイオンも六配位構造をとっており、全ての配位座は $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ アニオンのスルホニル基上の酸素によって占められていた。しかしながら、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ アニオンの配位様式には、この二つの試料の間で大きな違いがみられた。 $[\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2][\text{Mg}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}_3]$ では、二分子の $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ アニオンがマグネシウムイオンに対してキレート配位子として振る舞っており、残りの 1 分子の $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ アニオンが二つのマグネシウムイオンを cis 位で架橋する構造をとっていた。このように、こちらの試料ではマグネシウムイオンが一本の $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ により連結されたジグザグ状のポリアニオン性一次元鎖構造を構築し、この一次元鎖がラメラ状に配列し、その間に $\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ カチオンが充填された構造をとっていることを確認した。

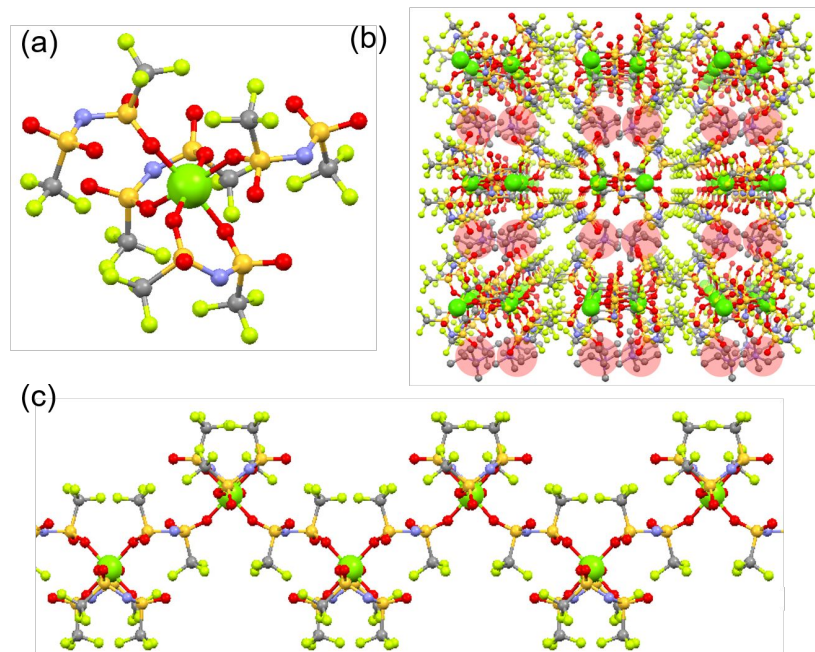


図 2 $[N(CH_3)_2(CH_2CH_3)_2][Mg\{N(SO_2CF_3)_2\}_3]$ の結晶構造解析 (a) マグネシウム周りの構造、(b) マグネシウムイオンと $\{N(SO_2CF_3)_2\}$ アニオンが形成する一次元鎖構造、(c) パッキング図(薄赤色の部分は $N(CH_3)_4$ カチオン)(Mg: 緑、C: 灰、O: 赤、N: 青、F: 黄緑、S: 黄、図の簡略化のため水素原子は省略した。)

・ $[N(CH_3)_2(CH_2CH_3)_2][Mg\{N(SO_2CF_3)_2\}_3]$ のイオン伝導性

交流インピーダンス法により、 $[N(CH_3)_2(CH_2CH_3)_2][Mg\{N(SO_2CF_3)_2\}_3]$ の結晶状態におけるイオン伝導性を測定した。先に記した手法により得た単結晶をアルゴン雰囲気下で粉碎したのち、円盤状に加圧成型した試料を用いて伝導度測定を行った。電極には金板を用いた。その結果、 $[N(CH_3)_2(CH_2CH_3)_2][Mg\{N(SO_2CF_3)_2\}_3]$ は $20\text{ }^\circ\text{C}$ から $70\text{ }^\circ\text{C}$ の範囲で伝導性を示し、その値は $1.6 \times 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$ (at $70\text{ }^\circ\text{C}$) に達することを確認した。また、Arrhenius プロットから活性化エネルギーを算出したところ、その値はおおよそ 90 kJ mol^{-1} と算出された。なお、 $70\text{ }^\circ\text{C}$ を超える温度域では、この試料は融解することも確認している。伝導種は明らかではないが、結晶構造中ではマグネシウムイオンと $\{N(SO_2CF_3)_2\}$ が配位結合を介してアニオン性の一次元鎖状構造を形成していたのに対し、 $[N(CH_3)_2(CH_2CH_3)_2]$ はアニオンから遊離した構造をとっていることから、 $[N(CH_3)_2(CH_2CH_3)_2]$ が格子中を拡散しているものと現段階では考えている。

(2) $Al\{N(SO_2CF_3)_2\}_3$ と有機基質からなる分子結晶の合成と構造解析、イオン伝導性の評価

$\{N(SO_2CF_3)_2\}_2$ アニオンを有するリチウム塩やマグネシウム塩などの種々の金属塩と有機基質から一連のイオン伝導性分子結晶が得られたことをもとに、 $Al\{N(SO_2CF_3)_2\}_3$ と有機基質からなる分子結晶の合成と構造解析を検討した。出発原料となる $Al\{N(SO_2CF_3)_2\}_3$ は脱水クロロホルム中で無水 $AlCl_3$ と $H\{N(SO_2CF_3)_2\}$ を 1:3 のモル比で混合し、加熱還流を行った後、減圧下で溶媒を濃縮し、その後冷却することにより無色の単結晶として収率 80% 程度で得た。このようにし得た $Al\{N(SO_2CF_3)_2\}_3$ をアセトニトリルや種々のエーテル系溶媒に溶解させ、飽和溶液を調製したのち、 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ に冷却することで、結晶化を試みた。このうち、アセトニトリルとシクロペンチルメチルエーテル ($CH_3OC_5H_{10}$) との反応から結晶を得るとともに、予備的な結果ではあるものの、これらの試料の結晶構造解析を行うことに成功した。アセトニトリルとのについては反応からは $[Al(CH_3CN)_6][N(SO_2CF_3)_2]_3$ が得られ、一方シクロペンチルメチルエーテルとの反応からは $[Al\{N(SO_2CF_3)_2\}_3(CH_3OC_5H_{10})]$ が得られた。なお、 $[Al\{N(SO_2CF_3)_2\}_3(CH_3OC_5H_{10})]$ についてはイオン伝導度測定にも成功しており、 $40\text{ }^\circ\text{C}$ で 10^{-7} S cm^{-1} 程度のイオン伝導性を示すことを確認している。今後、固体 NMR の測定などを通し、この分子結晶中でアルミニウムイオン伝導が起きているかを確認する予定である。

(3) $Mg(BH_4)_2$ とグライムからなる分子結晶の合成と構造解析、イオン伝導性の評価

以前のリチウムイオン伝導性分子結晶の合成に関する検討から、比較的サイズが小さく、伝導種となる金属イオンとの相互作用が小さい官能基を有する構成要素を用いることが、高い伝導性を示す分子結晶を得るうえで重要であることを見出している。このような要件を満たすアニオンとしてボロヒドライドイオンに着目し、 $Mg(BH_4)_2$ を出発原料とした新規分子結晶の合成を

行った。これまでに検討してきた $\{N(SO_2CF_3)_2\}$ を構成要素とする金属塩を用いた分子結晶の合成法を参考に、 $Mg(BH_4)_2$ を種々のエーテル系溶媒に溶解させたのち、 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ に冷却することで $Mg(BH_4)_2$ と有機基質からなる分子結晶の作製を試みた。その結果、種々のエーテル系溶媒と $Mg(BH_4)_2$ との間で錯形成が進行するとともに、ここで生じた結晶が固体状態でイオン伝導性を示すことを確認した。得られた結晶の結晶構造やイオン伝導性の詳細については、研究期間終了後に引き続き詳しく検討する。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

Makoto Moriya, "Construction of nanostructures for selective lithium ion conduction using self-assembled molecular arrays in supramolecular solids", Science and Technology of Advanced Materials, 18, 634-643 (2017). 査読有

守谷誠、イオン伝導パスを有する分子結晶の構築選択的なリチウムイオン伝導、6, 482-493, (2017). 査読有

[学会発表](計13件)

内山翔太、守谷誠、 $Al\{N(SO_2CF_3)_2\}_3$ と有機基質から成る新規分子結晶の結晶構造解析とイオン伝導性の評価、電気化学会第86回大会、2019年

多湖裕輔、守谷誠、 $Na\{N(SO_2CF_3)_2\}$ とジアミンを構成要素とした新規分子結晶の合成と伝導性の評価、2018年電気化学会秋季大会、2018年

多湖裕輔、守谷誠、分子性アニオンを有する種々のリチウム塩を用いたイオン伝導性分子結晶の合成、第44回固体イオニクス討論会、2018年

Makoto Moriya, Supramolecular Crystalline Electrolytes with Ion Conduction Paths for Selective Lithium Ion Diffusion, The 3rd International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials, (ICEAN 2018), 2018年

盛佐和子、守谷誠、 $Mg[N(SO_2CF_3)_2]_2$ と $[N(CH_3)_2(C_2H_5)_2][N(SO_2CF_3)_2]$ を用いた一次元鎖構造を有する新規分子結晶の合成とイオン伝導性、電気化学会第85回大会、2018年

横澤一生、加藤昌杜、守谷誠、環状構造を持つスルホニルアミドアニオンを有する新規プロトン性有機イオン性柔粘性結晶の合成と無加湿条件下での固体状態でのイオン伝導性、電気化学会第85回大会、2018年

加藤昌杜、守谷誠、環状スルホニルアミドアニオンを用いたプロトン性有機イオン柔粘性結晶の合成と中温無加湿条件下におけるイオン伝導性の評価、第43回固体イオニクス討論会、2017年

加藤昌杜、守谷誠、環状構造を持つスルホニルアミドアニオンを構成要素とするプロトン性有機イオン柔粘性結晶の合成とイオン伝導性の評価、2017年電気化学会秋季大会、2017年

多湖裕輔、守谷誠、環状スルホニルアミドアニオンを持つリチウム塩を用いた分子結晶の合成と伝導性の評価、2017年電気化学会秋季大会、2017年

Yui Oki, Moriya Makoto, Synthesis of Ion Conductive Organic Ionic Crystals by Increasing Steric Bulkiness of Counter Anion in Ionic Liquids Using $B(C_6F_5)_3$ as Lewis Acid, IUMRS-ICAM 2017

多湖裕輔、守谷誠、リチウムスルホニルアミド塩を用いたイオン伝導性分子結晶の合成とアニオンの構造が伝導性に及ぼす影響、第8回イオン液体討論会、2017年

太田隆明、守谷誠、 $Mg\{N(SO_2CF_3)_2\}_2$ とエーテル溶媒を用いた新規分子結晶の合成とそのイオン伝導性、第8回イオン液体討論会、2017年

多湖裕輔、守谷誠、種々のスルホニルアミドアニオンを有するリチウム塩を用いたイオン伝導性分子結晶の合成、第7回CSJ化学フェスタ2017、2017年

〔その他〕
ホームページ等
Moriya Lab. Shizuoka Univ.
<https://sites.google.com/view/moriyalab/home>

6. 研究組織

(1)研究分担者
なし

(2)研究協力者
なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。