

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：22701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23550230

研究課題名(和文) 固体電解層の開発を目指した新領域の柔粘性結晶の研究

研究課題名(英文) Investigation of new ionic plastic crystals in a new class of plastic crystal

研究代表者

本多 尚 (Honda, Hisashi)

横浜市立大学・生命ナノシステム科学研究科・准教授

研究者番号：30295505

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：柔粘性結晶は、柔らかい性質を持った結晶である。結晶が柔らかい性質を示すのは、結晶中で構成粒子が自己拡散運動を起こしているためである。つまり、イオン結晶で柔粘性を示す物質は、固体イオン伝導体材料に応用することができる。しかし、イオン結晶の場合、イオン間相互作用が大きい分子性結晶に比べ柔粘性結晶があまり多くは発見されていない。そこで、本研究では、電荷中心を離れたイオンをデザインし、イオン結晶でありながら分子性結晶に近い相互作用を持つ新領域の柔粘性イオン結晶の開発に取り組んだ。その結果、16種類の新規柔粘性イオン結晶を得た。また、約 10^{-3} S cm⁻¹の大きな伝導度を持つことも示した。

研究成果の概要(英文)：Plastic crystals are soft solid materials. Depending on their constituent particles, they can be classified as ionic or molecular plastic crystals. In both types, the constituents are isotropically rotated at each crystal-lattice point in either a NaCl- or CsCl-type cubic system. The particle has fused orientation, and the gravity point of each particle is ordered. This situation is the opposite of that seen in liquid crystals. In this study, 16 crystals were constructed in a new region of ionic plastic crystal, where the cations and anions are held together by weak interactions. In addition, these crystals showed high conductivities of ca. 10^{-3} S cm⁻¹ at around room temperatures.

研究分野：物性物理化学

キーワード：柔粘性結晶 柔粘性イオン結晶 イオン伝導体

1. 研究開始当初の背景

柔粘性結晶は、固体と液体の中間相に柔粘性結晶相を持つ結晶である。結晶なのに柔らかいという性質があるので、柔粘性結晶と呼ばれている。柔粘性結晶相中では、分子の重心位置が規則正しく並んでいる(結晶としての性質)が、分子配向がディスオーダーしている(液体の性質)ことが明らかになっている。結晶なのに柔らかいという性質が出現するのは、分子拡散に必要なポテンシャル障壁が小さく、結晶格子を保った状態で、分子が拡散するためである。柔粘性結晶の存在は、早くから見つかっており、1961年に Timmermans[1]が柔粘性結晶の定義を行った。このとき、柔粘性を示す物質は分子性結晶だけであったため、分子間力が小さいことが、柔粘性の要因と考えられてきた。しかし、分子間相互作用が大きなイオン結晶でも柔粘性結晶相を持つ物質が発見され、そのメカニズムの解明に注目が集まった。研究代表者は、固体 NMR や電気伝導度測定を行い、イオン結晶に柔粘性が出現するメカニズムを世界に先立ち解明してきた[2-6]。また、柔粘性イオン結晶でも、アルカリ金属イオンの拡散運動があることを検出し、高い伝導度を持つイオン伝導体として注目された。さらに、陽イオンと陰イオンのイオン半径比が、柔粘性結晶相を持つか否かに深く関係していることも明らかにした。この理論の下、新規柔粘性結晶の発見にも成功した[7]。しかし、単純にイオン半径だけを扱った理論では、イオン半径の小さい Li イオンを含む柔粘性イオン結晶は存在できないという結論になる。そのため、MacFarlaneらは、柔粘性イオン結晶に Li イオンをドーブしたりチウムイオン伝導体の開発を行い、いくつかの物質で高い伝導度を報告した[8]。その後、Li イオンをドーブした材料開発が行われ、高イオン伝導体が報告されてきた[9-13]。しかし、ドーブ法では、ドーブ量に限界があるため、高いイオン

伝導度を示しても、キャリアーの量が足りないという矛盾も含んでしまう。さらに、リチウムイオン電池の電解層に用いるには、リチウム以外の陽イオンがあると、それらも移動してしまい、電極の能力を低下してしまうという課題があった。

柔粘性結晶は、分子配向のディスオーダーが3次元的であり、分子拡散も3次元である。しかし、電池材料は、必ずしも3次元的な拡散が必要とは限らない。そこで、2次元の柔粘性結晶である Rotator 結晶も本研究では取り扱った。Rotator 結晶は、*n*-アルキルアンモニウムイオンを含む塩でよく知られており、アルキルアンモニウムイオンがその長軸方向を中心に回転し、2次元的な配向ディスオーダーをしている。また、イオンは2次元方向に拡散できることが知られている[14]。研究代表者は、Rotator 結晶中のイオンの分子運動を固体 NMR で観測し、炭素鎖の偶奇性がイオンの運動性に大きな影響を及ぼすことを明らかにした[15]。Rotator 結晶の場合、炭素鎖の長さや、置換基の種類、対イオンの種類など、パラメーターが多いため、Rotator 結晶になる条件やイオン拡散のメカニズムが十分解明されていない。そこで、本研究では、高いイオン伝導体を示す Rotator 結晶の開発にも取り組んだ。

参考文献

- [1] J. Timmermans, *J. Phys. Chem. Solids*, **18**, 1(1961).
- [2] M. Kenmotsu, H. Honda, H. Ohki, *et. al.*, *Z. Naturforsch.*, **49a**, 247(1994).
- [3] H. Honda, M. Kenmotsu, H. Ohki, *et. al.*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99**, 1009(1995).
- [4] H. Honda, S. Ishimaru, N. Onoda-Yamamuro, and R. Ikeda, *Z. Naturforsch.*, **50a**, 871(1995).
- [5] H. Honda, M. Kenmotsu, N. Onoda-Yamamuro, *et. al.*, *Z. Naturforsch.*, **51a**, 761(1996).
- [6] H. Honda, S. Ishimaru, and R. Ikeda, *Z.*

Naturforsch., **54a**, 519(1999).

[7] H. Honda, Z. Naturforsch., **62a**, 633(2007).

[8] D. R. MacFarlane, J. Huang, and M. Forsyth, *Nature*, **402**, 792 (1999).

[9] Y. Shekibi, J. M. Pringle, J. Sun, *et. al. J. Mat. Chem.*, **20**, 338(2010).

[10] Y. Shekibi, S. J. Pas, N. M. Rocher, *et. al.*, *J. Mat. Chem.* **19**, 1635(2009).

[11] S. Long, D. R. MacFarlane, and M. Forsyth, *Solid State Ionics*, **175**, 733(2004).

[12] S. Long, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *Solid State Ionics*, **161**, 105(2003).

[13] M. Forsyth, J. Huang, and D. R. MacFarlane, Douglas R., *J. Mat. Chem.*, **10**, 2259(2000).

[14] R. Ikeda, *Recent Research Develop. Chem. Phys.*, **5**, 257(2004).

[15] H.Honda, Z. Naturforsch., **58a**, 623(2003)..

2. 研究の目的

本研究では、新領域の柔粘性イオン結晶の開発を目的としている。つまり、陽イオンに Li イオンなどを含む柔粘性イオン結晶を作成するには、これまでとは別の領域を開発する必要がある。研究代表者は、イオン結晶であるが相互作用は分子間力のように弱い新規領域を提案し、この研究期間、イオン伝導体の開発を行ってきた。また、2次元柔粘性結晶である Rotator 結晶の開発も行い、リチウムイオン伝導体の研究開発を行った。

3. 研究の方法

具体的な物質として、陽イオンにアルキルアンモニウムを、陰イオンにアルキルボレートを用いた。目的のアルキルアンモニウムは、 NR_3 と $\text{R}'\text{X}$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}, \text{Pen}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) を混合し加熱乾留法で合成した。陰イオンは RLi を用い合成した。なお、合成の際、 MeLi は空気中で発火するので、グローブボックスを用い、窒素雰囲気下で合成を行った。陽イオンは約 8 種類、陰イオンは 3 種類合成したので、約 24 種類の化合物について研究を行

った。

測定は、示唆走査カロリメトリー(DSC)、粉末 X 線回折(XRD)測定、核磁気共鳴(NMR)法、電気伝導度測定を行った。DSC では融解時や固相間相転移のエントロピー変化を観測し、運動の自由度の変化を調べた。XRD 測定は、柔粘性結晶が対称性の良い立方晶をとることが多いので、結晶構造の対称性を調べるために測定した。NMR は分子の運動性を評価するために測定を行い、電気伝導度は、イオン伝導度を観測する目的で行った。なお、NMR スペクトルを解析するために量子科学計算も行った。分光器は、DSC は Shimadzu DSC-60、XRD は Bruker D8 ADVANCE、NMR は Bruker Avance 600 を用いた。伝導度測定は自作装置を用い、Andou AG-4303 LCR で抵抗値を測定した。

4. 研究成果

約 24 種類の化合物の DSC, XRD, NMR 測定の結果、新たに 16 種類の新規柔粘性イオン結晶を発見した(化合物名や詳細な測定データは雑誌論文に投稿し、公開されているので、ここでは省略する)。さらに、これらすべてが室温で柔粘性を示し、約 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ と大きな伝導度を持つことも明らかになった(図 1)。

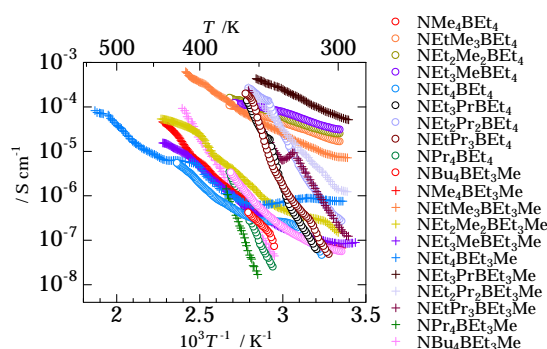


図 1 得られた伝導度の一部

つまり、イオン間の相互作用が分子性に近づいた柔粘性イオン結晶の新領域の開拓に成功し、多くの新規柔粘性イオン結晶を短期間で発見することができた。なお、柔粘性を示

さない物質でも、図1に示すようなイオン伝導度を持つことも明らかになったので、今後のイオン伝導度研究の方向性を示すことに貢献できた。なお、この研究を通して球状イオンが柔粘性を示し、大きなイオン伝導度を示すことも明らかとなったので、本研究では、新領域をさらに発展させ、籠形イオンからなるイオン結晶の研究を行った。その結果、さらに4種類の柔粘性イオン結晶の発見につながった。化合物名は、1-methyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2,2,2]octane と 1-ethyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2,2,2]octane の BEt_3Me と BEt_4 塩である（測定データなどは雑誌論文への投稿準備中である）。

Rotator 結晶の方では、アルキル硫酸エステルのリチウム塩でリチウムイオン伝導体を発見した（雑誌論文として公開されているので、詳細なデータはここでは省略する）。伝導度としては $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ と小さかったが、Liイオンを陽イオンとして含むRotator結晶を含めた柔粘性結晶は、ほとんど知られていないことから、非常に貴重なデータを提供することに成功したと言える。また、KやNaイオンのRotator結晶の合成に成功し、イオン伝導度も測定した(図2)。

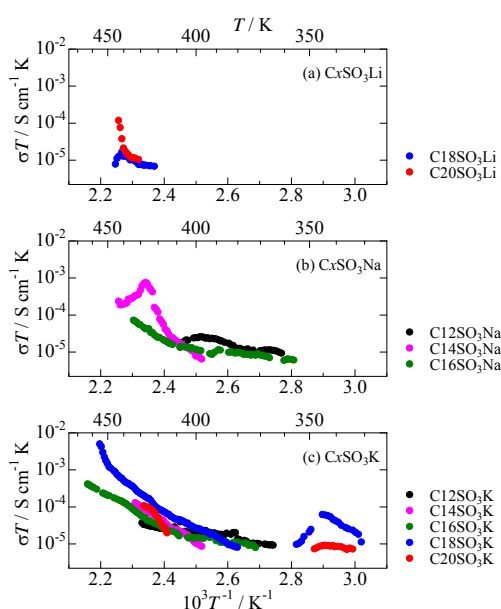


図2 Rotator 結晶のイオン伝導度

以上のように、本研究では柔粘性イオン結晶の新領域を開拓し、アルキルアンモニウムで16種類、籠状イオンで4種類の柔粘性イオン結晶を発見した。また、Rotator結晶では、Liを陽イオンとするRotator結晶を発見した。このように新領域を中心に研究を進めることで、多くの柔粘性イオン結晶および、イオン伝導体を発見してきた。これらの成果は、まだ発見されていない2価イオンを含む柔粘性イオン結晶をこの新領域で発見できる可能性を示しており、今後の研究に大きく貢献できる成果であったと言える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計6件)

1. Tomoyuki Hayasaki, Hisashi Honda, and Satoru Hirakawa, "Electrical Conductivity, DSC, XRD, and ^7Li NMR Studies of Rotator Crystals $n\text{-C}_{21}\text{H}_{43}\text{COOLi}_x\text{K}_{(1-x)}$ ($0.33 \leq x \leq 0.50$), $n\text{-C}_m\text{H}_{(2m+1)}\text{COOLi}$, and $n\text{-C}_m\text{H}_{(2m+1)}\text{COOK}$ ($m = 13, 15, 17, 19,$ and 21)", *Hyperfine Interactions*, **222**, 27-42 (2013).
2. Tomoyuki Hayasaki, Satoru Hirakawa, and Hisashi Honda "New Ionic Plastic Crystals of $\text{NR}_4\text{BEt}_3\text{Me}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) and $\text{NR}_x\text{R}'_{4-x}\text{BEt}_3\text{Me}$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{R}' = \text{Me}, \text{Pr}, x = 1-3$) in a New Class of Plastic Crystals" *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86**, 993-1001 (2013).
3. Tomoyuki Hayasaki, Satoru Hirakawa, and Hisashi Honda, "Investigation of New Ionic Plastic Crystals in NR_4BBu_4 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}, \text{Pen}$)", *Am. Chem. Sci. J.*, **4**, 745-758, (2014).
4. Tomoyuki Hayasaki, Satoru Hirakawa, and Hisashi Honda, "Investigation of New Ionic Plastic Crystals in Tetraalkylammonium Tetrabuthylborate", *Z. Naturforsch.* **69a**, 433-440 (2014).

5. Satoru Hirakawa, Yoshiaki Morimoto, and Hisashi Honda, "Electrical Conductivity, Differential Scanning Calorimetry, X-ray Diffraction, and ^7Li Nuclear Magnetic Resonance Studies of $n\text{-C}_x\text{H}_{(2x+1)}\text{OSO}_3\text{Li}$ ($x = 12, 14, 16, 18, \text{ and } 20$)", *Hyperfine Interactions*, **230**, 101-113 (2015).
6. Satoru Hirakawa and Hisashi Honda, " ^1H and ^{13}C NMR and Electrical Conductivity Studies on New Ionic Plastic Crystals of Tetraalkylammonium Tetraethylborate", *Z. Naturforsch. in Press*.
- [学会発表](計 6件)
1. 早崎智之・本多尚 「テトラアルキルホウ酸テトラアルキルアンモニウム塩を用いた新規有機イオン柔粘性結晶の物性」 春年会 慶應大学大学 2012年3月
 2. Tomoyuki Hayasaki, Hisashi Honda, and Satoru Hirakawa, "Electrical Conductivity, DSC, XRD, and ^7Li NMR Studies of Rotator Crystals $n\text{-C}_{21}\text{H}_{43}\text{COOLi}_x\text{K}_{(1-x)}$ ($0.33 \leq x \leq 0.50$), $n\text{-C}_m\text{H}_{(2m+1)}\text{COOLi}$, and $n\text{-C}_m\text{H}_{(2m+1)}\text{COOK}$ ($m = 13, 15, 17, 19, \text{ and } 21$)", 4th Joint International Conference on Hyperfine Interactions and International Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions, Beijing, Sept. 2012.
 3. 平川悟・早崎智之・本多尚 NMR 討論会「固体 NMR における BEt_3Me 塩を用いた柔粘性結晶の物性研究」 第 51 回 NMR 討論会 2012 年 11 月 ウィンクあいち
 4. 平川悟・本多尚 「二価イオンを用いた新規柔粘性イオン結晶の開発」 第 7 回分子科学討論会 京都テルサ 2013 年 9 月
 5. Satoru Hirakawa, Yoshiaki Morimoto, and Hisashi Honda, "Electrical Conductivity, Differential Scanning Calorimetry, X-ray Diffraction, and ^7Li Nuclear Magnetic Resonance Studies of

$n\text{-C}_x\text{H}_{(2x+1)}\text{OSO}_3\text{Li}$ ($x = 12, 14, 16, 18, \text{ and } 20$)", The 5th Joint International Conference on Hyperfine Interactions and Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions in Canberra, 21-26 September 2014

6. 平川悟・早崎智之・本多尚, 「球状イオンを用いた新規柔粘性イオン結晶の開発」 第 8 回分子科学討論会 広島大学 2014 年 9 月

[図書](計 0件)

[産業財産権]
出願状況(計 0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織
(1)研究代表者
本多 尚 (HONDA Hisashi)
横浜市立大学・生命ナノシステム科学研究科・准教授
研究者番号: 30295505

(2)研究分担者
()

研究者番号:

(3)連携研究者
()

研究者番号: