

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22056

研究課題名(和文)スーパーオキシハライドの創製による新しい二次元量子磁性体の開拓

研究課題名(英文)New two-dimensional quantum magnets by creating superoxyhalides

研究代表者

北田 敦 (Kitada, Atsushi)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：30636254

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：嫌気性条件での低温混合による新物質合成について研究した。超酸化カリウム(KO<sub>2</sub>)と金属ハロゲン化物ならびにポリエーテル溶媒を混合したが、室温条件でも溶媒とKO<sub>2</sub>の分解が推測された。無溶媒での反応の研究を継続する。上記の知見をもとに、KO<sub>2</sub>を用いない新しいポリエーテル系電解液を検討し、(I)平滑アルミニウム電析(II)プロトン性溶媒和イオン液体における高速プロトン伝導(III)短鎖ポリエーテル系初の高速リチウムイオン伝導の3つの成果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超酸化物という耳慣れない物質についての理解を深めた。特にポリエーテル溶媒との反応性についての知見が得られた。ポリエーテル溶媒を用いるイオン性溶液についての理解も深まった。結果として本研究は当初予想していなかった展開を見せた。具体的な成果として、室温アルミニウムめっき液、高速プロトン伝導体、高速リチウムイオン伝導体の3つの新材料の発見に至った。これらは次世代めっき材料や次世代エネルギー材料として期待される。

研究成果の概要(英文)：New material synthesis by low-temperature mixing under anaerobic condition has been studied. Equimolar potassium superoxide (KO<sub>2</sub>), metal halides, and polyether solvents were mixed. However, solvents and KO<sub>2</sub> seems decomposed even at room temperature. Solventless reactions seem to work, which we will continue studying after ending this funding.

From our findings mentioned above, polyether-based concentrated electrolyte solutions were examined without using KO<sub>2</sub>. Our achievements are as follows: (I) We realized flat aluminum electrodeposition with good corrosion resistance and hardness. (II) We synthesized new materials named protic solvate ionic liquids and found the expression conditions of fast proton conduction. (III) We noticed expression of lithium ion hopping, as the first example for short-chain polyether system.

研究分野：無機材料科学

キーワード：電解液材料 超酸化物 ポリエーテル

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

超酸化物イオン (スーパーオキシドイオン、 $[O_2]^-$ ) は、酸素分子の1電子還元体である。不対電子を1個もつので、銅(II)イオンと同じくスピン 1/2 を担う磁性アニオンである。

量子効果の強いスピン 1/2 が二次元に配列してできる二次元量子磁性体は、 $CuO_2$  面をもつ銅酸化物高温超伝導体 (図1) のモデル系であり、超伝導転移温度 ( $T_c$ ) の更新と発現機構の解明に直結する理工学の重要なテーマの一つである。銅酸化物高温超伝導体では、図1のように磁性層と非磁性ブロック層が交互に積層した構造をとる。高温超伝導フィーバー以来30年がたち、その理論モデルは数多い。しかし、理論を検証できるモデル物質の数は、現在でも圧倒的に不足している。

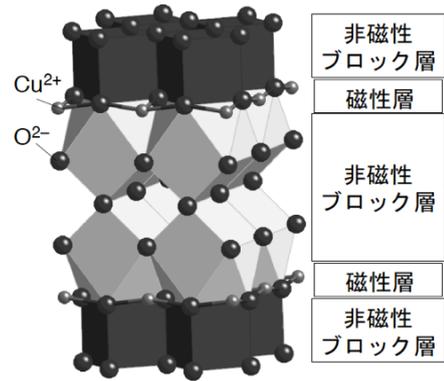


図1：銅酸化物高温超伝導体 (YBCO) における磁性層と非磁性ブロック層

2. 研究の目的

上記の背景のもと、非常識的な磁性イオンである $[O_2]^-$ を用いて新しい二次元量子磁性体を合成できれば、その磁気特性の理解によって高温超伝導の発現機構に迫ることができると着想した。これが本研究の当初の目的である。

3. 研究の方法

一般にアニオンは三次元的に配列するので、アニオンとして $[O_2]^-$ のみを用いると、高温超伝導体のような二次元配列は期待できない。そこで、層状化合物の形成が期待できるハロゲン化物イオンとの複合化 (スーパーオキシハライド) を検討することにした。すなわち、超酸化物イオンの二次元配列化のためにスペーサーを用いることを着想した。

超酸化物イオンは強い酸化力があるため、スペーサーとして酸化耐性の大きいFやCl、もしくはフッ素系有機アニオンを用いた。超酸化物として唯一高純度で市販されている超酸化カリウム ( $KO_2$ ) を用いた。混合のために、ポリエーテル溶媒を用いた。

本研究経費により購入した備品は、精密水素酸素混合ガス発生装置(サンウェル製 SW-123)およびポテンショ/ガルバノスタット(BioLogic 製 SP-50-MK)の2品目である。前者は、反応容器作製のためのバーナーとして使用し、後者は電解液の電気化学的評価に用いた。

4. 研究成果

(1)研究の推移

研究の推移を図2に示す。超酸化物に着目したのち、二次元化のためのスペーサーを着想した。次にその混合方法を検討した。ポリエーテルの分解を防ぐため、室温での混合を検討したが、室温条件でも溶媒と  $KO_2$  の分解が推測された。このため新たなアプローチとして、無溶媒法を検討した。この場合  $KO_2$  とスペーサーを加熱する必要があるが、 $KO_2$  は大気中だけでなく真空中でも加熱により分解してしまう。このため嫌気性条件下での常圧密閉が最良であるとの結論に至った。

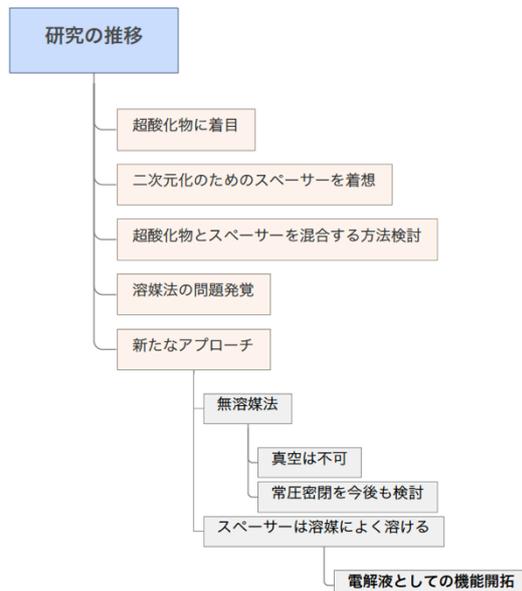


図2：研究の推移

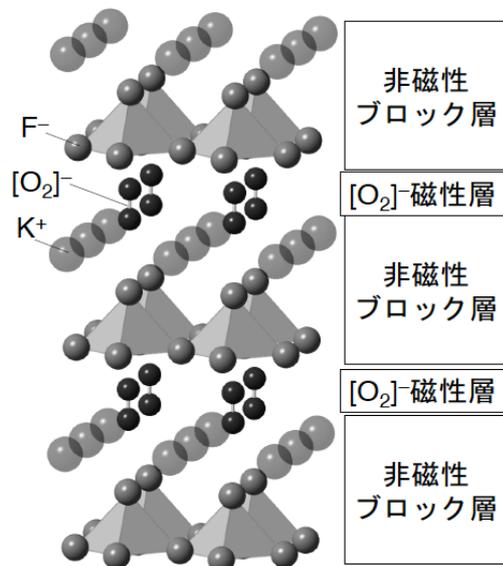


図3：F-との複合による $[O_2]^-$ 磁性層の構築

(2)主な成果

①溶媒法

等モルの超酸化カリウム(KO<sub>2</sub>)と金属ハロゲン化物ならびに溶媒を室温で混合し、新物質を合成することを試みた。溶媒としてクラウンエーテルを、金属ハロゲン化物としてフッ化ニオブ(V)または塩化鉄(III)を選択したところ、混合直後は粘稠な液体が得られた。しかし、一日放置したところ固化し、再混合しても固体のままであった。溶媒のクラウンエーテルを等モル追加しても固化したままであり、KO<sub>2</sub>の分解が推測された。

②無溶媒法

アルミニウムパンに、KO<sub>2</sub>とフッ化アルミニウムの等モル混合物を入れてカシメたものを反応容器とした。示唆熱量分析装置中での、室温と600°Cの間での加熱冷却サイクルにおいて、再現性のあるピークを確認した。この結果から、図3のようなKAlF<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>)の生成を推測している。

③電解液としての機能開拓

上記の知見をもとに、KO<sub>2</sub>を用いないポリエーテル系濃厚電解質溶液についての研究を展開し、以下の成果を得た。

(I)塩化アルミニウム(AlCl<sub>3</sub>)—ジグリム(G2)溶液の濃厚電解液を作製した。従来の2倍の塩濃度にまで濃厚化することによって中性アルミニウム化学種が消失すること、平滑アルミニウム電析が可能になること(図4)、平滑化によって電析物の耐食性とナノインデンテーション硬度が向上すること(図5、6)の3点を明らかにした。

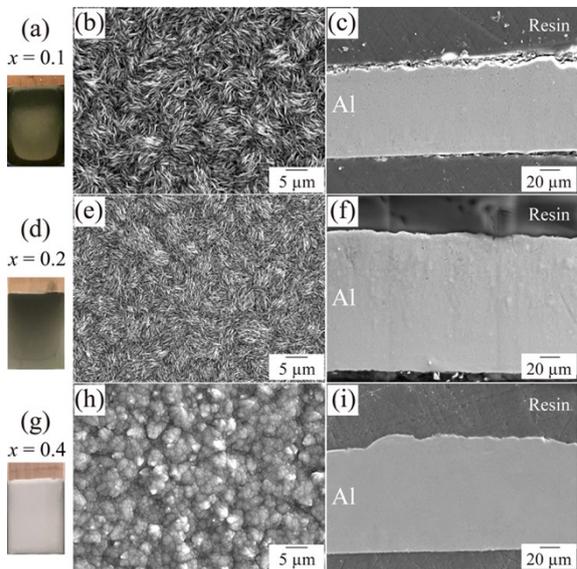


図4 塩化アルミニウム(AlCl<sub>3</sub>)—ジグリム(G2)溶液(x = AlCl<sub>3</sub>/G2 by mol)からのアルミニウムめっきの実体写真と表面および断面電子顕微鏡像

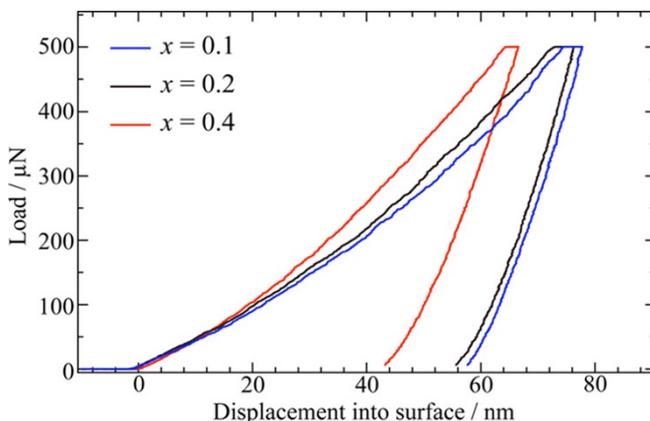


図6 塩化アルミニウム(AlCl<sub>3</sub>)—ジグリム(G2)溶液(x = AlCl<sub>3</sub>/G2 by mol)からのアルミニウムめっき物のナノインデンテーションプロファイル

x = 0.1, 0.2 の比較的希薄なグリム溶液から得られるめっき物は、黒色外観を示した。これは表面電子顕微鏡像が示すように、ボイドの多い疎な電析物であることによる。一方で濃厚化した x = 0.4 では平滑性の高い白色外観が得られ、電子顕微鏡像も密な電析物であることを示した。その結果、ナノインデンテーション硬度の増大と、腐食電位の貴へのシフトおよび腐食電流の減少が確認された。

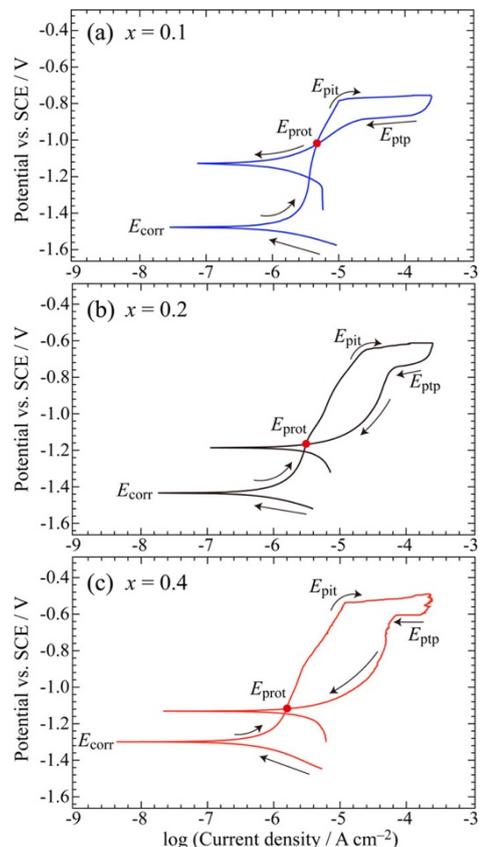


図5 塩化アルミニウム(AlCl<sub>3</sub>)—ジグリム(G2)溶液(x = AlCl<sub>3</sub>/G2 by mol)からのアルミニウムめっき物の3.5wt%NaCl水溶液中でのサイクリックボルタモグラム

(II) グライムまたはクラウンエーテルを用いて、プロトン性溶媒和イオン液体の合成と物性解明を行った。ヒドロニウム溶媒和イオン液体について、クラウンエーテル系におけるプロトン高速伝導の発現と、グライム系での消失を確認した。親水疎水領域の明瞭な区別がつく環状リガンドが高速プロトン伝導の発現に重要であるとわかった (図7)。このほか、アンモニウム溶媒和イオン液体および銀溶媒和イオン液体という新物質を、低温混合により合成した。

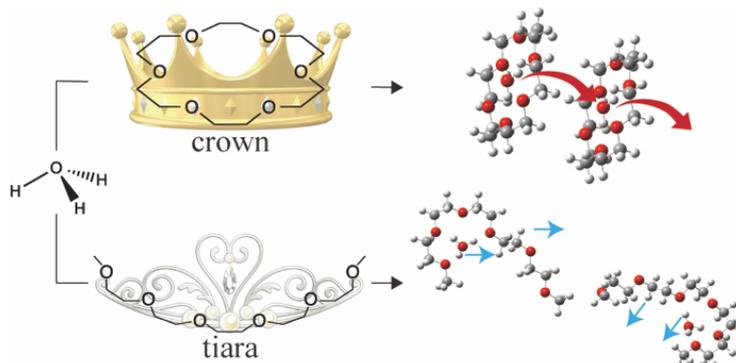


図7 ヒドロニウム溶媒和イオン液体における、リガンドとイオン伝導の関連のイメージ図

(III) グライム-リチウム系濃厚溶液を探索し、グライム系では初のリチウムイオンホッピングの発現を確認した。図8において、自己拡散係数はそれぞれのプロットの傾きの絶対値に対応する。図のようにリチウムイオン (紫) の傾きが溶媒のペンタグライム (G5; 緑) の約2倍大きい。このように溶媒よりもリチウムイオンが速く動く系というのは、長鎖ポリエーテル系のようなセグメント運動が顕著でない短鎖ポリエーテル系では報告がなく、異なる伝導機構の存在を強く示唆するという点で画期的である。

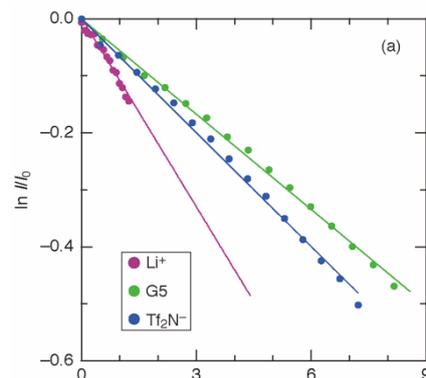


図8 リチウムビストリフルオロホルホニルアミド-ペンタグライム濃厚溶液における、自己拡散係数測定結果

### (3) 位置づけとインパクト

超酸化物という耳慣れない物質の反応性についての理解を深めた。特にポリエーテル溶媒との反応性についての知見が得られた。ポリエーテル溶媒を用いるイオン性溶液についての理解も深まった。図2に示したように、本研究は当初予期していなかった電解液への展開を見せた。具体的な成果として、室温アルミニウムめっき液、高速プロトン伝導体、高速リチウムイオン伝導体の3つの新材料の発見に至った。次世代めっき材料や次世代エネルギー材料として期待される。加えて、期間内で得られた知見として無溶液法による  $KAlF_3(O_2)$  の生成を推定しているが、期間後もこの研究を継続することで世界初のスーパーオキシハライドが世に送り出されると期待される。

### (4) スーパーオキシハライドに関する今後の展望

2原子でイオンが構成される  $[O_2]^-$  では、その配向性を外部刺激によってコントロールできるので、多様な応答性が期待できる。磁性イオンとしてアニオンを用いることで初めて生まれる磁気相互作用もある。以下に、スーパーオキシハライドで予想される結果と意義を述べる (図9)。

① 既存の超酸化物は、三次元磁気構造のアルカリ金属化合物に限られていた。複合アニオン化により、二次元量子磁気構造をもつ新しい化合物群を生み出す。

② ダンベル構造をもつ  $[O_2]^-$  イオンの配向性がもたらす効果が期待できる。外部刺激 (温度、圧力、光、磁場、電場など) に応答した  $[O_2]^-$  ダンベルの回転によって、氷の結晶構造の相図のように、多様な構造相転移が現れる。

③ 磁性体では、磁性金属カチオンがアニオン (通常は非磁性) を介して相互作用 (超交換相互作用) することによって集団現象として磁気秩序状態を発現する。従って本研究は、アニオンに磁性がある場合の超交換相互作用という新しい学理を提供する。

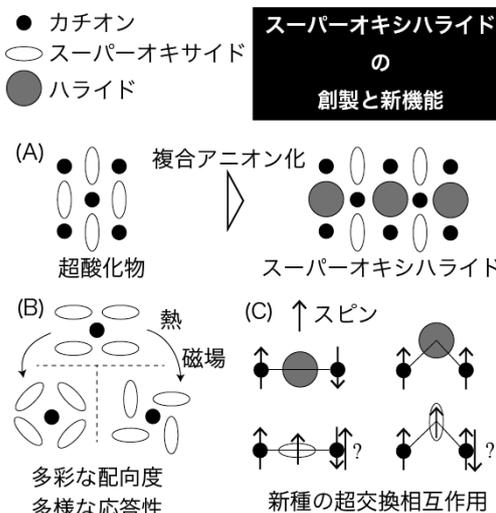


図9 スーパーオキシハライドで予想される結果と意義

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Zhang Zelei, Kitada Atsushi, Gao Si, Fukami Kazuhiro, Tsuji Nobuhiro, Yao Zhengjun, Murase Kuniaki	4. 巻 12
2. 論文標題 A Concentrated AlCl <sub>3</sub> -Diglyme Electrolyte for Hard and Corrosion-Resistant Aluminum Electrodeposits	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 43289 ~ 43298
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.0c12602	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Kawata Kio, Kitada Atsushi, Tsuchida Naoki, Saimura Masayuki, Nagata Takashi, Katahira Masato, Fukami Kazuhiro, Murase Kuniaki	4. 巻 23
2. 論文標題 Proton conduction in hydronium solvate ionic liquids affected by ligand shape	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 449 ~ 456
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cp05025c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kitada Atsushi, Kawata Kio, Shimizu Masahiro, Saimura Masayuki, Nagata Takashi, Katahira Masato, Fukami Kazuhiro, Murase Kuniaki	4. 巻 168
2. 論文標題 Ligand Exchange Conduction of Lithium Ion in a Pentaglyme-Lithium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide Super-Concentrated Electrolyte	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 016506 ~ 016506
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/abda03	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Kawata Kio, Kitada Atsushi, Fukami Kazuhiro, Saimura Masayuki, Nagata Takashi, Katahira Masato, Murase Kuniaki	4. 巻 168
2. 論文標題 An Ammonium Solvate Ionic Liquid	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 026515 ~ 026515
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/abe512	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kawata Kio, Kitada Atsushi, Fukami Kazuhiro, Murase Kuniaki	4. 巻 98
2. 論文標題 Ammonium・18-crown-6 bis(trifluoromethylsulfonyl)amide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 471～475
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/09810.0471ecst	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 森 崇裕、北田 敦、土田直輝、深見一弘、邑瀬邦明
2. 発表標題 グライム系銀溶媒和イオン液体からの銀電析
3. 学会等名 イオン液体ワークショップ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川田稀士、北田 敦、深見一弘、才村正幸、永田 崇、片平正人、邑瀬邦明
2. 発表標題 Ammonium・18-crown-6 bis(trifluoromethylsulfonyl)amide
3. 学会等名 イオン液体ワークショップ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Zelei Zhang, Atsushi Kitada, Kazuhiro Fukami, Kuniaki Murase
2. 発表標題 Electrodeposition of Void-free Nanostructured Aluminum from AlCl <sub>3</sub> -diglyme Electrolyte
3. 学会等名 PRIME2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takahiro Mori, Atsushi Kitada, Naoki Tsuchida, Kazuhiro Fukami, Kuniaki Murase
2. 発表標題 Ag Electrodeposition from Silver Solvate Ionic Liquid
3. 学会等名 PRiME2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kio Kawata, Atsushi Kitada, Kazuhiro Fukami, Kuniaki Murase
2. 発表標題 Ammonium・18-crown-6 bis(trifluoromethylsulfonyl)amide
3. 学会等名 PRiME2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	張 澤磊  (Zhang Zelei)		
研究協力者	川田 稀士  (Kawata Kio)		
研究協力者	森 崇裕  (Mori Takahiro)		

## 6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	邑瀬 邦明  (Murase Kuniaki)		
研究協力者	深見 一弘  (Fukami Kazuhiro)		
研究協力者	土田 直輝  (Tsuchida Naoki)		
研究協力者	姚 正軍  (Yao Zhengjun)		
研究協力者	辻 伸泰  (Tsuji Nobuhiro)		
研究協力者	高 斯  (Gao Si)		
研究協力者	清水 雅裕  (Shimizu Masahiro)		
研究協力者	片平 正人  (Katahira Masato)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	才村 正幸  (Saimura Masayuki)		
研究協力者	永田 崇  (Nagata Takashi)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
中国	南京航空航天大学			