

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：13801

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21045

研究課題名(和文) 超分子の規則的配列を用いたイオン伝導パス構築とユビキタス金属イオン伝導体への展開

研究課題名(英文) Development of molecular crystalline electrolytes with ubiquitous ion conductivity using supramolecular assembly

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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ユビキタス元素を用いた全固体電池の実現に貢献することを目的として、マグネシウム塩と種々の有機基質からなる分子結晶に着目し、構成要素の自己集積化と規則的配列を利用したイオン伝導パスの構築とイオン伝導体としての展開を検討した。マグネシウムビス(トリフルオロメタンスルホンイル)アミドと種々のエーテル化合物との反応から一連の新規分子結晶を得るとともに、生成物の結晶構造を明らかにすることに成功した。融点が比較的高い試料については結晶状態でのイオン伝導性の測定に成功した。また、ここで得られた知見を利用し、ナトリウム塩、リチウム塩、プロトン酸を利用した分子結晶イオン伝導体の開発も行った。

研究成果の概要(英文)：We investigated the construction of ion conduction paths in molecular crystals composed of magnesium salt and organic compounds using self-assembly and crystallization process to obtain novel solid electrolyte materials for all-solid batteries based on ubiquitous elements. Molecular crystals containing magnesium ions were synthesized by the reaction of $Mg\{N(SO_2CF_3)_2\}_2$ and ether solvents such as glyme, THF, 2-Me THF, or cyclopentyl methyl ether. Crystal structure of the obtained compounds were revealed using single crystal X-ray diffraction study as a model of the solvated structure of magnesium ions in electrolyte solution and the solid state ionic conductivity of these molecular crystals were also estimated by ac impedance method. We also developed molecular crystalline electrolytes using sodium or lithium salts and protic acid as a starting material.

研究分野：材料化学

キーワード：固体電解質 分子結晶 マグネシウム 自己集積化 超分子

1. 研究開始当初の背景

電力の高効率利用や再生可能エネルギーの有効活用に向け、安全かつ安価でエネルギー容量に優れた次世代二次電池が強く求められている。特に「海水中に豊富に含まれるナトリウムイオンやマグネシウムやアルミニウムといったクラーク数が上位にある多価金属イオンの利用」と「固体電解質の利用」を組み合わせた全固体ユビキタス金属二次電池は価格低下と容量増加、安全性向上といった観点から大いに期待されている。しかし、このような電池向けの固体電解質に関する研究の歴史は浅く、特性改善に向けた知見は十分に蓄積されていない。また多価金属イオンに関しては電解質中で大きな静電相互作用が働くためイオン伝導が本質的に困難である。このため既報材料の特性改善に関する研究とともに、革新的な固体電解質の開発指針構築が望まれている。

これに対し、申請者は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の合成と結晶化によりこのチャンネルが連結したイオン伝導パスを形成することに成功しており、さらにこの伝導パスを介したりチウムイオンの選択的な伝導性の発現も見出している。これは超分子を構成要素とする分子結晶が新しい固体電解質材料として有望であることを示唆する結果といえる。

2. 研究の目的

申請者が開発してきた分子結晶電解質は、金属イオン、対アニオン、小分子という三種類の要素からなり、用いる対アニオンや小分子の種類に応じて伝導パスの構造制御を分子レベルで行うことが可能である。さらに、これらの構成要素は構造多様性に富むため、パスの構造を大幅に変化させることも、精密に制御することも極めて容易である。

本研究課題では分子結晶の持つこの様な特徴を活用し、イオン伝導パスを有するユビキタス金属イオン伝導体の合成と、伝導パスの構造制御と電解質としての特性評価を基軸とした構造-物性相関解明に取り組み、革新的な固体電解質材料を開発するための指針原理を構築することを目指すこととした。

3. 研究の方法

本研究では上述のイオン伝導パス構築法をナトリウム、マグネシウム塩を出発原料に用いた分子結晶の合成に適用することにより、これらのユビキタス金属イオンを選択的に伝導させる新規電解質材料を開発することを試みた。革新的二次電池としての関心が高まっているマグネシウム二次電池に注目し、ここではマグネシウム塩を構成要素とする分子結晶の合成を集中的に検討した。

その際、様々な様式のイオン伝導パスを構

築するため、伝導パスを構成する小分子としてエーテルに特に焦点を当てた。様々な置換基を持つエーテル分子を基質として用いることにより、多様な構造を持つ分子結晶を系統的に合成し電解質としての評価を系統的に進めた。また、得られた分子結晶の単結晶 X 線構造解析を行い、形成されるイオン伝導パスの構造を明らかにするとともに、金属塩の対アニオンや合成に用いる有機分子の種類が伝導パスの構造に与える影響を整理することにより、分子結晶電解質の設計指針構築に取り組んだ。

また、マグネシウムイオン伝導体の開発と平行し、リチウム、ナトリウム、プロトン伝導性分子結晶の開発にも取り組んだ。こちらについても、得られた試料の結晶構造解析とイオン伝導度測定を行い、構造と伝導性との相関解明と特性向上に向けた材料設計指針の構築を試みた。

4. 研究成果

(1) マグネシウム塩を出発原料としたイオン伝導性分子結晶

$\text{Mg}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}_2$ に対し、鎖長の異なるグライム、THF、2-メチル THF あるいはシクロペンチルメチルエーテルを作用させることにより、一連の分子結晶化合物を無色透明の単結晶として得た。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。

グライムについてはモノグライム、ジグライム、トリグライムの三種類の鎖長について検討した。これらの分子結晶については、融点が室温付近に存在するため、結晶状態でのイオン伝導性を正確に測定することはできなかったが、単結晶 X 線構造解析によりその構造を明らかにすることに成功した。以下に生成物の結晶構造について特徴をまとめる。

・ $\text{Mg}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}_2$ とモノグライムからなる分子結晶

この結晶は $[\text{Mg}(\text{monoglyme})_3][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2$ として得られた。六配位八面体構造をとるマグネシウム中心に対して三分子のグライムがエーテル酸素を介して配位した構造をとっており、 $\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}_2$ アニオンは遊離した構造となっていた。

・ $\text{Mg}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}_2$ とジグライムからなる分子結晶

ジグライムと $\text{Mg}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}_2$ との反応から得た生成物については、結晶の質が十分ではなく構造の精密化には至らなかったものの、 $[\text{Mg}(\text{diglyme})_3][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2$ という組成であることを確認した。モノグライム、との反応から得られた試料とほぼ同様に、六配位のマグネシウム中心に二分子のジグライムが配位した構造となっていた。

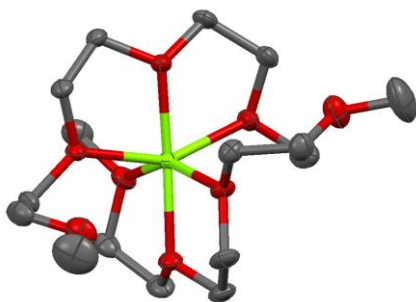


図1. $[\text{Mg}(\text{triglyme})_3][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2$ のカチオン部位の結晶構造 (Mg: 緑, O: 赤, C: 灰, N: 青, F: 黄緑, S: 黄,)

・ $\text{Mg}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}_2$ とトリグリムからなる分子結晶

トリグリムとの反応により得た生成物は $[\text{Mg}(\text{triglyme})_3][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2$ として得られた。上述の二種類の化合物と同様に、 $\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}_2$ アニオンはマグネシウム中心から遊離していた。またマグネシウムイオンには二分子のトリグリムがそれぞれ二つのグリムユニットを介して配位することで、こちらも六配位構造をとっていることを確認した(図1)。また、ここで得られた構造は理論計算から示されている $\text{Mg}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}_2$ のトリグリム中での溶媒和構造と良く似たものとなっていた。この結果は、我々が取り組んでいる「分子結晶を利用した新規固体電解質材料の開発」に関する研究が、電解液の溶媒構造理解に対しても貢献できることを意味するものともいえる。

・ $\text{Mg}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}_2$ とグリム以外のエーテル化合物からなる分子結晶

THF, 2メチル THF, シクロペンチルメチルエーテルといったエーテル化合物を $\text{Mg}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}_2$ に作用させることでも、これらの基質がマグネシウムイオンに配位した新規分子結晶を得ることに成功している。グリムを作用させた場合とは異なり、ここで得られた試料のマグネシウムイオンには、有機基質とともに $\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}_2$ アニオンも配位していた。

これらの基質は配位可能な酸素原子を一箇所しか持たないため、マグネシウムイオンに対して、グリムのようなキレート配位をすることができない。このような有機基質に見られる配位様式の違いによってマグネシウム周りの構造に大きな変化がもたらされたものと考えている。

また、用いる有機基質の立体的なサイズが大きくなるにつれ、 $\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}_2$ アニオンのマグネシウムイオンへの配位が促進される傾向があることも見出した。基質のサイズ増

大に伴う立体反発もマグネシウム周りの構造に大きな影響を与える要素となっていることが示唆される。

ここで得られた三種類の分子結晶については、グリムとの反応から得られた試料に比べて、高い融点を有することを確認している。またこの結果に基づき、結晶状態での交流インピーダンス測定を行ったところ、 $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 程度ではあるものの、室温付近でイオン伝導性を示すことを確認した。セラミック電解質を中心にマグネシウム二次電池向け固体電解質の開発が精力的に行われているが、既報の電解質材料ではイオン伝導性の発現に加熱を要するのが現状であり、今回我々が得た試料のように室温でイオン伝導性を示す例は皆無である。今後、輸率の測定を行うことにより、伝導種の特異性と分子結晶中でのマグネシウムイオン伝導の詳細理解を進める予定である。

(2) リチウム、ナトリウム、プロトン伝導性の発現を目的とした新規分子結晶の開発

セラミックス電解質に見られる伝導パスを介したイオン拡散とポリマー電解質のような構造多様性を両立した、新しい様式の固体電解質の開発を目指し、分子性アニオンを有する金属塩の固溶体を用いた固体電解質の開発を試みた。サイズや構成元素、価数の異なる金属塩を用いて固溶体を合成することにより、イオン伝導に必要な空隙構造をその構造中に構築することを検討した。 $\text{Li}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}$ と $\text{Mg}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}_2$ あるいは $\text{Mg}\{\text{CF}_3\text{SO}_3\}$ からなる結晶性化合物を合成し、交流インピーダンス法によりそのイオン伝導度を測定したところ 150° C で 0.5 mS cm^{-1} という比較的高いイオン伝導性を示す試料を得ることに成功した。また、種々のアミン類と分子性アニオンを有する固体酸との反応から、加熱条件下で柔粘性結晶相をとり、その状態でイオン伝導性を示す一連の有機イオン柔粘性結晶を得ることに成功した。

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1件)

- ① Makoto Moriya, Daiki Kato, Yoshiko Hayakawa, Wataru Sakamoto, Toshinobu Yogo, Crystal structure and solid state ionic conductivity of molecular crystal composed of bis(trifluoromethanesulfonyl)amide and 1,2-dimethoxybenzene in a 1:1 molar ratio, Solid State Ionics, 2016, 285, 29-32. 査読有

[学会発表] (計13件)

- ① 太田隆明, 守谷誠 : エーテル系溶媒の立体的特徴がマグネシウムイオンの溶媒和構造に与える影響, 電気化学会第 84 回大会(2017年3月25日 首都大学東京 東京都八王子市)
- ② 大洞貴仁, 守谷誠 : Coordination behavior of $\{N(SO_2CF_3)_2\}$ anions toward magnesium centers in organic ionic matrix, 第 26 回日本 MRS 年次大会 (2016年12月20日 横浜市開港記念館 神奈川県横浜市)
- ③ 太田隆明, 守谷誠 : Solvation structure of magnesium ions in cyclopentyl methyl ether, 第 26 回日本 MRS 年次大会 (2016年12月20日 横浜市開港記念館 神奈川県横浜市)
- ④ Yui Oki, Makoto Moriya : Lewis acid modification of thiocyanate anion in ionic liquids and sodium salt to fabricate solid ion conductor, The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016) (2016年12月16日 福岡国際会議場 福岡県福岡市)
- ⑤ 太田隆明, 守谷誠 : マグネシウム塩を用いた分子結晶の合成と結晶状態におけるイオン伝導性, 第 42 回固体イオニクス討論会 (2016年12月6日 名古屋国際会議場 愛知県名古屋市)
- ⑥ 大洞貴仁, 守谷誠 : マグネシウム塩への異種カチオン・アニオンの導入によるイオン伝導性の向上, 第 47 回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (2016年11月6日 豊橋技術科学大学 愛知県豊橋市)
- ⑦ Makoto Moriya : Molecular ionics in supramolecular assemblies with ion conduction paths containing lithium ions, EMN meeting on metal organic framework (invited) (2016年6月14日 中国 青島)
- ⑧ 守谷誠, 埜勇太郎, 鍋野昇平, 坂本涉, 余語利信 : 分子結晶の融解を利用した新規擬固体電解質 (salty-gel 電解質) の開発と二次電池への応用, 電気化学会第 83 回大会(2016年3月31日 大阪大学 大阪府吹田市)
- ⑨ 太田隆明, 守谷誠 : マグネシウム塩を用いた新規分子結晶の合成と電解質材料への応用, 電気化学会第 83 回大会 (2016年3月29日 大阪大学 大阪府吹田市)
- ⑩ Makoto Moriya, Shohei Nabeo, Yutaro Hanawa, Wataru Sakamoto, Toshinobu Yogo : Development of novel quasi-solid electrolytes composed of lithium, sodium, or magnesium salts and small amount of organic solvent, Pacifichem2015 (2015年12月19日 米国ハワイ))
- ⑪ 守谷誠 : Molecular ionics using ordered arrangement of supramolecules in

crystal lattices, 第 25 回日本 MRS-J 年次大会(依頼講演) (2015年12月8日 横浜市開港記念館 神奈川県横浜市)

- ⑫ 大木結以, 守谷誠 : Lewis Acid Modification of Counter Anions in Ionic Liquids for Novel Solid Electrolytes, 第 25 回日本 MRS-J 年次大会 (2015年12月8日 横浜市開港記念館 神奈川県横浜市)
- ⑬ Makoto Moriya, Shohei Nabeo, Yutaro Hanawa, Wataru Sakamoto, Toshinobu Yogo : Development of Salty-Gel Electrolytes Composed of Metal Salt and Small Amount of Organic Solvent as a New Concept for Organic Solid Electrolytes, 20th International conference on Solid State Ionics (2015年6月16日 米国キーストーン)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称 : プロトン伝導性電解質及び燃料電池
 発明者 : 守谷誠、加藤昌杜
 権利者 : 国立大学法人静岡大学
 種類 : 特許
 番号 : 特願 2017-037033
 出願年月日 : 2017年2月28日
 国内外の別 : 国内

名称 : 電解質材料、及びこれを用いた二次電池
 発明者 : 守谷誠、太田隆明
 権利者 : 国立大学法人静岡大学
 種類 : 特許
 番号 : 特願 2016-054245
 出願年月日 : 2016年3月17日
 国内外の別 : 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]
 ホームページ等

静岡大学 守谷研究室 ウェブサイト
<http://www.ipc.shizuoka.ac.jp/~tp648242/index.html>

6. 研究組織

(1) 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