

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：13801

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21079

研究課題名（和文）分子結晶中の秩序構造を利用した室温マグネシウムイオン拡散と固体電解質への展開

研究課題名（英文）Room-temperature magnesium ion diffusion using ordered structure in molecular crystals and its application to solid electrolytes

研究代表者

守谷 誠（Moriya, Makoto）

静岡大学・理学部・准教授

研究者番号：70452208

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：Mgイオン伝導性固体電解質の開発を目的として、Mg塩を構成要素とし、イオン伝導パスを有する新規分子結晶電解質の合成を検討した。出発原料としてMg{N(SO₂CF₃)₂}₂を用い、種々の有機基質やイオン液体類縁体との反応から、新規分子結晶電解質を作製した。得られた分子結晶の構造を単結晶X線構造解析により明らかにした。また、電気化学測定により、固体状態におけるそれぞれの分子結晶のイオン伝導性とMgイオン輸率を評価した。得られた分子結晶電解質の結晶構造とMgイオン伝導特性の相関について精査することにより、高Mgイオン伝導性分子結晶に向けた材料設計指針の基礎となる知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Mgイオン伝導性固体電解質が大きな注目を集めているが、二価カチオンであるMgイオンはアニオン部位と強固な相互作用を形成するため、固体中での高速拡散は容易ではなかった。一方、本研究では、室温下でMgイオン伝導性を示す新規分子結晶電解質を複数得るとともに、それらの詳細な結晶構造を明らかにすることに成功した。これは、Mgイオン伝導性固体電解質の新たな探索領域として、分子結晶に大きな可能性があることを示すとともに、全固体Mg電池の開発に新たな方向性を示す結果として、学術的にも産業的にも意義の大きな研究成果といえる。

研究成果の概要（英文）：We investigated the synthesis of novel molecular crystalline electrolytes with Mg-ion conduction paths to develop Mg ion-conductive solid electrolytes. In this study, we employed Mg{N(SO₂CF₃)₂}₂ as a starting material, and the novel molecular crystalline electrolytes were obtained from the reactions with various organic molecules and ionic liquid analogs. The structure of the obtained molecular crystals was elucidated by a single-crystal X-ray diffraction study. The ionic conductivity and Mg ion transference numbers of the molecular crystals in the solid state were evaluated by electrochemical measurements. The relationship between the crystal structures of the obtained molecular crystalline electrolytes and the Mg ionic conductivity properties was carefully investigated, and the fundamental information for the material design guideline toward the high Mg ionic conductive molecular crystals was obtained.

研究分野：材料科学

キーワード：固体電解質 分子結晶 マグネシウム イオン伝導 結晶構造

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

室温下で Mg イオンを高速に拡散させる固体電解質の開発は、安全かつ小型軽量、大容量という特徴を有する全固体マグネシウム二次電池の実現につながる課題である。しかし、二価である Mg イオンには大きな静電相互作用が働くため、このような固体電解質を得ることは容易ではない。

そのようななか、近年、特に優れたマグネシウムイオン伝導性を示す固体電解質として、Materials Informatics (MI) を駆使して得られた MgSc_2Se_4 が報告されている。しかし、Sc の生産量は全世界で年間 15t 程度に過ぎず、Mg と比較すると極めて高価である。そのため、電池材料としての大量利用は現実的では無い。にもかかわらず、Sc の利用が提案されていることは「MI を活用しても現実的なコストでの全固体マグネシウム電池の実現は困難である」ことを示唆しているとも考えられる。

このような視点から、全固体マグネシウム電池の実現には、これまで注目されてきた無機固体化学から飛躍した新たな探索空間で固体電解質開発に取り組むことが必要であると我々は考えてきた。

2. 研究の目的

上述の通り、固体電解質開発の新たな探索空間を切り拓くことが必要であると我々は考えている。我々はこのような探索空間として超分子に注目し、分子で伝導パスを構築することを検討している。複数種の分子が自己集積化した超分子は構造と構成元素の両者の多様性に富む。このような超分子を、結晶格子中で規則的に配列させ伝導パスを構築し超分子結晶電解質とすれば、従来の無機固体化学を基盤とした固体電解質材料とは一線を画す材料開発につながる。

実際、我々はリチウム塩と小分子の自己集積化と結晶化を利用して得た超分子結晶が、伝導パスを有するとともに、選択的なりチウムイオン伝導性を示すことを見出してきた(例えば *Sci. Technol. Adv. Tech.*, 2017)。これを参考に、本研究ではマグネシウム塩と分子種との伝導パス構築と、超分子結晶の構造制御を通じた電解質特性の向上を検討し、全固体マグネシウム電池の実現を視野に入れる新たな固体電解質を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、これまでの Li イオン伝導性分子結晶電解質の開発に関して蓄積してきた知見を参考に、以下の二項目について重点的に取り組むこととした。

【合成：リチウムイオン伝導性分子結晶の知見を応用】 マグネシウム塩と小分子の自己集積化の利用

- ・マグネシウム塩と小分子の自己集積化と結晶化により伝導パスを有する新規分子結晶を合成する。
- ・得られた分子結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行うことにより、分子結晶中の分子構造や配列、さらにはイオン伝導パスに相当する構造上の特徴を、原子レベルで明らかにする。
- ・得られた分子結晶の相転移挙動を評価し、分子結晶の熱挙動について知見を得るとともに、イオン伝導度測定の測定条件を決定する際の情報として活用する。

【評価：既存固体電解質で確立された手法の活用】 イオン伝導度とマグネシウムイオン輸率の測定

- ・Li イオン伝導性分子結晶の評価でも用いた手法を活用し、分子結晶を粉碎した後に加圧成型することにより得たペレットを用いて、得られた Mg 塩含有分子結晶電解質の固体状態におけるイオン伝導性を評価する。
- ・上述の Li イオン伝導性分子結晶で用いた手法や、既報の Mg イオン伝導性ポリマー電解質で検討されている手法を参考に、電位窓、マグネシウムイオン輸率を測定し、固体電解質としての特性を評価する。

最終的には、単結晶構造解析より得られる分子結晶の構造に関する知見と、電気化学測定から得られる電解質としての特性に関する知見を組み合わせ、Mg イオン伝導性分子結晶電解質の構造 - 物性相関の理解を深める。さらに、この構造 - 物性相関をもとに、電解質として優れた特性を有する分子結晶の作製に向けた材料設計指針を得ることを試みる。

4. 研究成果

一年目は、我々が過去に作製した $\text{Mg}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}_2$ (以下、 $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$) とシクロペンチルメチルエーテル (以下、CPME) からなる新規分子結晶 $\text{Mg}(\text{TFSA})_2(\text{CPME})_2$ に着目し、結晶状態でのイオン伝導度とマグネシウムイオン輸率の評価を実施した。その結果、室温付近において、 $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 程度ではあるものの、この分子結晶がマグネシウムイオンを選択的に伝導させることを明らかにした。この結果は、分子結晶における室温下でのマグネシウムイオン伝導を確認した初めての例であり、マグネシウム伝導性固体電解質の開発において重要な知見を提供するものと位置付けられるものである。

Li イオン伝導性分子結晶電解質の開発においては、分子結晶中において Li イオン周りの相互作用が強固ではないこと、Li イオンのホッピング距離が短いことが Li イオン伝導性を向上させる重要な要素となっていることが見出されている。本研究で一年目に得られた知見と、上記の Li イオン伝導性分子結晶に関する検討から得られた知見を組み合わせ、二年目は $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ とイオン液体、あるいは室温では固体として振る舞うイオン液体類縁体との反応による Mg イオン伝導性新規分子結晶の開発を試みることにした。

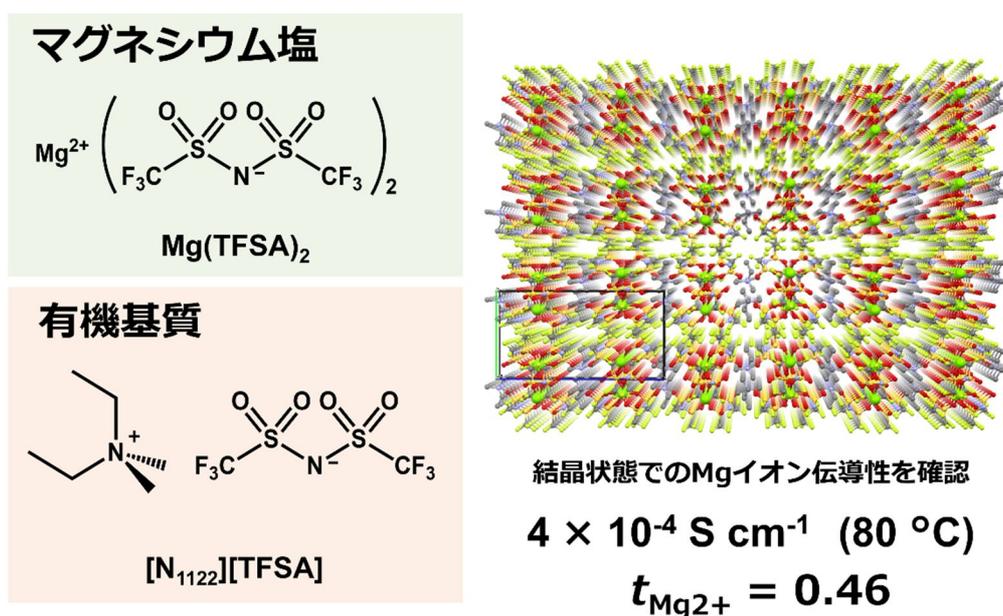


図1. $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$, $[\text{N}_{1122}][\text{TFSA}]$ の分子構造、Mg イオン伝導性分子結晶 $[\text{N}_{1122}][\text{Mg}(\text{TFSA})_3]$ の結晶構造 (パッキング図) と電解質としての特性 (イオン伝導度と Mg イオン輸率)

その結果、 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ ($[\text{N}_{1111}][\text{TFSA}]$)、または $[\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ ($[\text{N}_{1122}][\text{TFSA}]$) と $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ との反応により、分子結晶 $[\text{N}_{1111}][\text{Mg}(\text{TFSA})_3]$, $[\text{N}_{1122}][\text{Mg}(\text{TFSA})_3]$ が得られることを新たに見出した。また得られた分子結晶の単結晶構造解析に成功した (図1)。結晶格子中では Mg イオンが一次的に配列しており、イオン伝導パスに相当する構造が構築されていることが確認された。また、熱重量分析によりここで得られた生成物は、有機物でありながら大気下、300 度付近まで分解することなく安定に存在するという、極めて高い熱的安定性を有することを確認した。これらの生成物について、結晶状態におけるイオン伝導度とマグネシウムイオン輸率の評価を実施することにより、 $[\text{N}_{1122}][\text{Mg}(\text{TFSA})_3]$ が室温近傍でマグネシウムイオンを選択的に伝導させることを明らかにした (図2)。

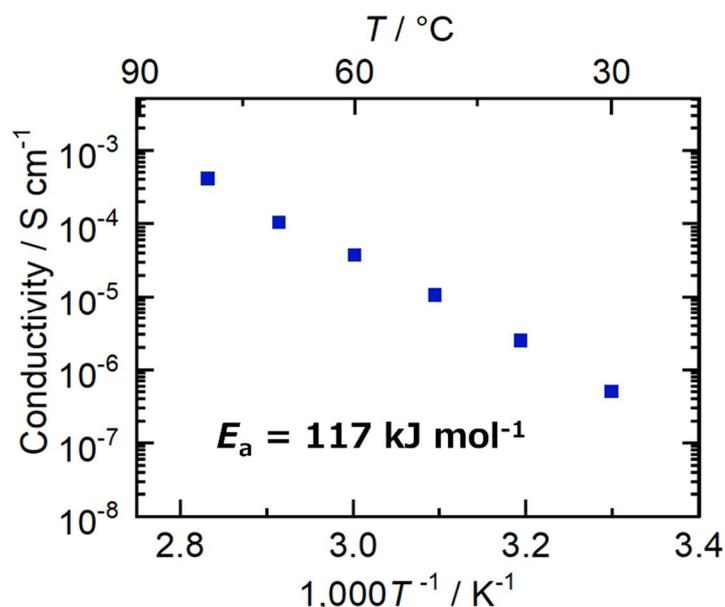


図 2. $[N_{1122}][Mg(TFSA)_3]$ の結晶状態におけるイオン伝導度

本研究で得られた分子結晶 $[N_{1111}][Mg(TFSA)_3]$, $[N_{1122}][Mg(TFSA)_3]$ は、いずれもイオン液体とMg塩のみからなることを特徴としている。この特長から、有機系でありながら極めて高い熱的安定性、難燃性を有する。このように、イオン液体を構成要素とした分子結晶の開発が可能であるとともに、イオン種のみを構成要素としていながらも比較的高いMgイオン輸率を示すことは、分子結晶電解質の設計指針に新たな方向性を示すものとして興味深いものと考えている。なお、本結果はInorganic Chemistry誌で報告し、Supplementary coverにも採択されたことから、この分野において注目を集める結果であることが伺い知れる。

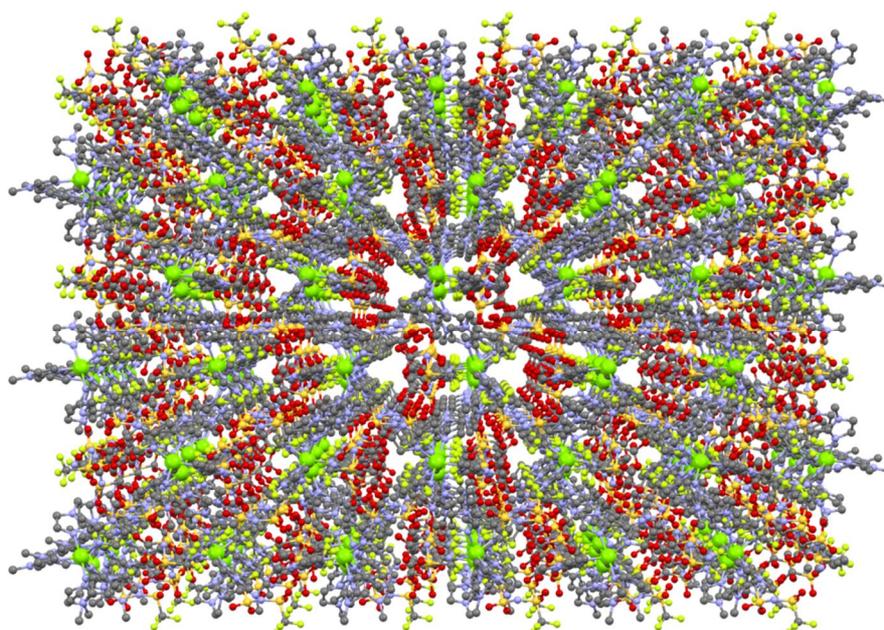


図 3. $Mg(TFSA)_2(Me_2Im)_5$ の結晶構造 (パッキング図)

最終年度には、より伝導性の高い分子結晶の開発を目的として、 $Mg(TFSA)_2$ と組み合わせる分子種の探索を広範に行った。HSAB則においてMgイオンは固い酸に分類される。そのため、伝導パスの構成要素となる有機分子には、柔らかい塩基となる官能基を用いることが有効であると考えた。柔らかい塩基を用いることで、固い酸であるMgイオン周りの相互作用を低減させ、Mgイオンの伝導性を向上させるという目論みである。

その結果、ジメチルイミダゾール(Me_2Im)を構成要素とした新規分子結晶 $Mg(TFSA)_2(Me_2Im)_5$ を得ることに成功した。また、このようにして得た $Mg(TFSA)_2(Me_2Im)_5$ の単結晶構造解析にも成

功した (図 3)。 $\text{Mg}(\text{TFSA})_2(\text{Me}_2\text{Im})_5$ については、室温に近い融点を持つという課題はあるものの、 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ を超える伝導性が 30 度付近で確認された。Mg イオン輸率の測定が必要ではあるが、酸化物や硫化物、水素化物といった既報の無機系 Mg イオン伝導性固体電解質と比較しても、高いイオン伝導性が観測されている。以上から、分子結晶が Mg イオン伝導性固体電解質の候補として、大きな可能性を有していることが本研究によって確認されたものと考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 守谷誠	4. 巻 6
2. 論文標題 リチウムイオン伝導性分子結晶の開発と固体電解質としての展開	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 溶融塩および高温化学	6. 最初と最後の頁 61-65
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 -
1. 著者名 守谷誠、一杉太郎	4. 巻 6
2. 論文標題 固体電解質に向けた有機イオン柔粘性結晶の分子設計	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 マテリアルステージ	6. 最初と最後の頁 17-21
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 -
1. 著者名 守谷誠	4. 巻 56
2. 論文標題 分子結晶電解質の開発と高速Li イオン伝導性の発現	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 599-602
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 -
1. 著者名 Ota Takaaki, Uchiyama Shota, Tsukada Keiichi, Moriya Makoto	4. 巻 9
2. 論文標題 Room-Temperature Mg-Ion Conduction Through Molecular Crystal $Mg\{N(SO_2CF_3)_2\}_2(CH_3OC_5H_9)_2$	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Frontiers in Energy Research	6. 最初と最後の頁 640777
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3389/fenrg.2021.640777	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 Tanaka Kenjiro, Tago Yusuke, Kondo Mitsuru, Watanabe Yuki, Nishio Kazunori, Hitosugi Taro, Moriya Makoto	4. 巻 20
2. 論文標題 High Li-Ion Conductivity in Li{N(SO ₂ F) ₂ }(NCCH ₂ CH ₂ CN) ₂ Molecular Crystal	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 8200 ~ 8204
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.0c03313	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 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 守谷誠、鈴木洋介
2. 発表標題 塩化リチウムを用いた分子結晶電解質の合成とイオン伝導性の評価
3. 学会等名 第47回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 守谷誠、太田隆明、内山翔太、盛佐和子、塚田圭一、大洞貴仁、生木泉圭
2. 発表標題 マグネシウムイオンを有する分子結晶の合成・構造制御とイオン伝導性の評価
3. 学会等名 第53回溶融塩化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 守谷誠
2. 発表標題 高速かつ選択的なリチウムイオン伝導性を示す分子結晶固体電解質の開発と全固体電池への展開
3. 学会等名 第52回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Makoto Moriya
2. 発表標題 Fabrication of Molecular Crystals Showing Solid-State Magnesium Ion Conductivity
3. 学会等名 International Conference on Materials Science and Engineering 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木洋介、守谷誠
2. 発表標題 塩化リチウムと配位性有機基質からなるイオン伝導性分子結晶の開発
3. 学会等名 第52回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 塚田圭一・太田隆明・内山翔太・守谷誠
2. 発表標題 Mg{N(SO ₂ CF ₃) ₂ } ₂ とシクロペンチルメチルエーテルからなる分子結晶の合成とイオン伝導性の評価
3. 学会等名 第52回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山内智史、守谷誠
2. 発表標題 Li{N(SO ₂ F) ₂ }とマロノニトリル骨格を用いた新規分子結晶電解質の作製とリチウムイオン伝導性の評価
3. 学会等名 第52回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Makoto Moriya
2. 発表標題 Molecular Crystalline Electrolytes with Ion Conduction Paths for Solid-State Li-Ion Diffusion
3. 学会等名 JSCC symposium 'Coordination chemistry for energy conversion/storage technology' (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 守谷 誠、盛 佐和子、大洞貴仁、生木泉圭
2. 発表標題 イオン液体類縁体を構成要素とする マグネシウムイオン伝導性分子結晶の開発
3. 学会等名 2021年電気化学会秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木洋介、守谷誠
2. 発表標題 LiClを用いたイオン伝導性分子結晶の開発
3. 学会等名 第18回ホストゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 守谷誠
2. 発表標題 リチウムイオン伝導性分子結晶の開発と固体電解質としての展開
3. 学会等名 電気化学会溶融塩委員会第205回定例委員会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 守谷誠、太田隆明、内山翔太
2. 発表標題 室温マグネシウムイオン伝導性を示す分子結晶 $Mg\{N(SO_2CF_3)_2\}_2(CH_3OC_5H_9)_2$ の合成
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中健二郎、多湖祐輔、近藤満、渡邊佑紀、西尾和記、一杉太郎、守谷誠
2. 発表標題 高速リチウムイオン伝導性分子結晶電解質 $Li\{N(SO_2F)_2\}(NCCH_2CH_2CN)_2$ による全固体電池の動作
3. 学会等名 第46回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

静岡大学 守谷研究室 ホームページ https://sites.google.com/view/moriyalab/home Moriya Lab. Shizuoka Univ. https://sites.google.com/view/moriyalab/home

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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------