

## 多価金属イオンの高速拡散を目指した固液共存型高次構造の構築

静岡大学 理学部化学科 守谷 誠

Makoto Moriya

Department of Chemistry, Faculty of Science, Shizuoka University

本研究では、革新的二次電池として期待されるユビキタス元素を用いた全固体電池の実現に向け、マグネシウムやアルミニウムに代表される多価金属イオンを室温近傍で固体状態を保ったまま拡散させる新規分子結晶の合成を試みた。これらの多価金属イオンを固体中で拡散させるには、伝導パスを構築するとともに結晶格子中でこれらの金属イオンに働くクーロン相互作用を低減させることが必要である。このような課題に応えるため、本研究では高い解離度を有し配座自由度にも富む  $N(SO_2CF_3)_2^-$  (TFSA) に注目し、 $Mg(TFSA)_2$  や  $Al(TFSA)_3$  と小分子の規則的配列を利用したイオン伝導パスの構築を試みた。一連の反応から、室温付近において、固体状態を保ったままイオン伝導性を示す種々のマグネシウム化合物やアルミニウム化合物を得ることに成功した。

In this research, we investigated the synthesis of novel crystalline organic materials showing magnesium or aluminum ion conductivity at ambient temperature for solid-state batteries using ubiquitous elements expected as an innovative secondary battery. In order to diffuse these polyvalent metal ions in the solid state, it is necessary to form ion conduction paths and to reduce the interaction between these metal ions and other elements in the crystal lattice. Hence, we focused on  $N(SO_2CF_3)_2^-$  (TFSA), which has a high ionicity and conformational flexibility, as a component unit of the crystalline organic materials to construct molecule-based ion conduction paths using self-assembly of  $Mg(TFSA)_2$  or  $Al(TFSA)_3$  and small molecules. In this study, we succeeded in obtaining magnesium or aluminum-based crystalline organic compounds with solid-state ion conductivity at around room temperature.

## 1. はじめに

社会の持続的発展に向け、蓄電池の果たす役割は大きくなっている。例えば、従来は小型電子機器類を中心に使用されていたリチウムイオン電池であるが、現在では再生可能エネルギーの有効利用や自動車の電動化といった大型用途においても活用されるようになってきている。このように、蓄電池の用途拡大が進むにつれ、安全性がより高く、エネルギー容量にも優れ、さらに安価かつ資源的な制約を受けにくいといった、従来のリチウムイオン電池を凌駕する特徴を持つ革新的蓄電池への期待が高まっている。

マグネシウムやアルミニウムを利用した多価金属電池は、革新的蓄電池の有力な候補の一つとして知られている。<sup>1</sup>これは、マグネシウムやアルミニウムが地殻中に豊富に存在する元素であり、リチウムに比べて価格も安価であることに由来する。また、これらの金属を電池に活用した場合、リチウムイオン電池に比べて電位は低くなるものの、多電子移動が可能であるため現行のリチウムイオン電池を大幅に上回る理論容量を持つ電池の作製

が可能であるという点からも大きく注目されている。また、このような多価金属電池に対し、固体電解質を適用することができれば、全固体電池の長所である安全性の向上やパック内部での直列積層構造構築によるエネルギー密度の大幅な向上といった特徴を、多価金属電池に付与することも可能になると期待される。

ただし、固体中でのマグネシウムイオンやアルミニウムイオンの高速拡散は、一価金属イオンの拡散に比べると著しく困難である。実際、リチウムイオン電池に使用されている電解液を上回る  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  程度のイオン伝導性を示すセラミック電解質<sup>2</sup>がすでに開発されているのに対し、セラミック電解質におけるアルミニウムイオン伝導には伝導性の発現に高温を要する。例えば、アルミニウムイオン伝導性を示すことが知られているセラミック電解質  $(\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})_{20/19}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ <sup>3</sup> のイオン伝導度は、 $300^\circ\text{C}$ において  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  程度であることが報告されている。このように、固体中における多価金属イオンの拡散が困難である理由は、多価金属イオンとアニオンとの間に強力な相互作用が形成され、格子中でのイオンホッピングが阻害されることに由来する。

そこで我々は、金属塩を構成するアニオンの立体的・電子的特徴を変化させることにより、格子中で働く多価金属イオンとアニオンとの間の相互作用を低減することを試みた。具体的には、高い解離度を持ち配座自由度にも富む  $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  アニオン (TFSA アニオン) を有するマグネシウム塩、アルミニウム塩を用いた新規固体電解質の合成を検討した。本研究に先立ち、我々は  $\text{LiTFSA}$  と種々の小分子との間での自己集積化と結晶化を利用しイオン伝導パスを有する結晶性有機物を得るとともに、これらが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。<sup>4</sup> この知見を参考に、本研究では上記の TFSA アニオンを有する  $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ 、 $\text{Al}(\text{TFSA})_3$  と小分子との反応を検討し、結晶格子中における小分子の規則的配列を利用したイオン伝導パスの構築を試みた。以下に、得られた新規結晶性有機物の結晶構造解析の結果とイオン伝導性について報告する。

## 2. 結果と考察

### 2.1 $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ を構成要素とする結晶性有機物

以前に我々が得たりチウムイオン伝導性結晶性有機物に関する構造-伝導性の相関から、単座配位子として機能する小分子を構成要素に選択することが、イオン伝導性の向上に対し有効に働く傾向があることを見出している。この知見を参考に、本研究では単座配位子として機能することが予想される種々の基質と  $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$  との反応を検討した。その結果、テトラヒドロフラン (THF)、2-メチルテトラヒドロフラン (2Me-THF)、シクロペンチルメチルエーテル (CPME) を作用させた際に、 $[\text{Mg}(\text{TFSA})_2(\text{THF})_4]$  (1)、 $[\text{Mg}(\text{TFSA})_2(2\text{Me-THF})_2]$  (2)、 $[\text{Mg}(\text{TFSA})_2(\text{CPME})_2]$  (3) をそれぞれ無色透明の単結晶として得ることに成功した。

これらの単結晶を用いた X 線構造解析を行った結果を Fig. 1 に示す。構造解析の結果、 $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$  と THF はモル比 1:4 で反応していたのに対し、2Me-THF と CPME は 1:2 のモル比で反応していることが明らかになった。3つの分子結晶におけるマグネシウムイオンはどれも八面体型構造をとっているが、THF を配位子として有する 1 では TFSA アニオンが単座配位で2つの配位座を占めているのに対し、2-MeTHF、CPME を配位子とする 2、3 では TFSA アニオンがキレート配位することにより4つの配位座を占めている。このようにマグネシウム周りの構造に違いが生じた理由として、THF に比べて 2-MeTHF

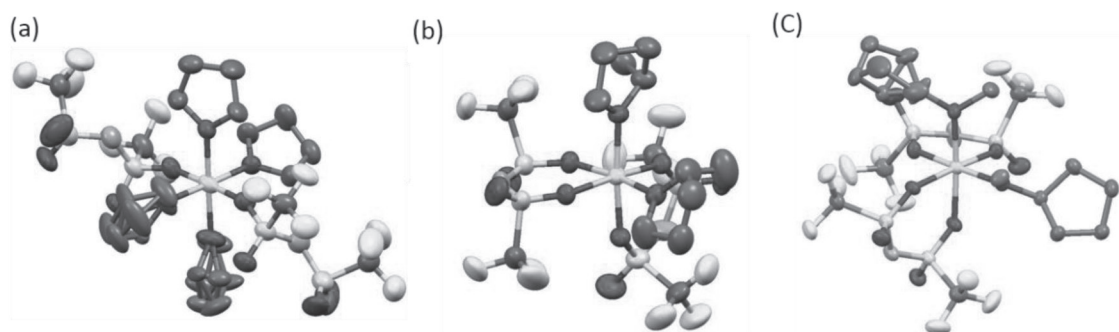


Figure 1 単結晶X線構造解析によって明らかにした分子結晶の結晶構造 (a)  $[\text{Mg}(\text{TFSA})_2(\text{THF})_4]$  (1), (b)  $[\text{Mg}(\text{TFSA})_2(2\text{Me-THF})_2]$  (2), (c)  $[\text{Mg}(\text{TFSA})_2(\text{CPME})_2]$  (3)

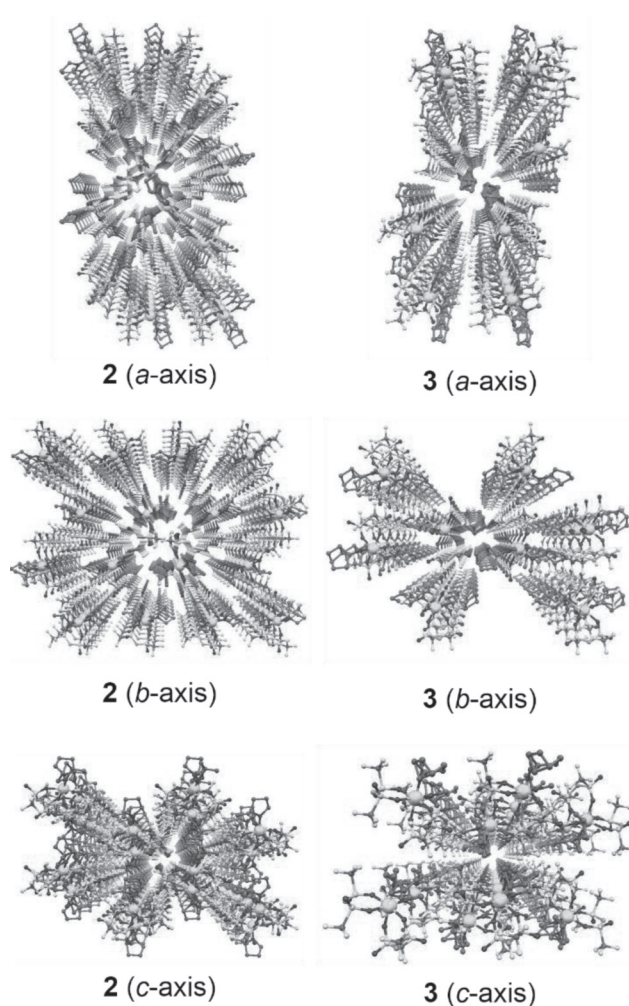


Figure 2  $[\text{Mg}(\text{TFSA})_2(2\text{Me-THF})_2]$  (2),  $[\text{Mg}(\text{TFSA})_2(\text{CPME})_2]$  (3)のパッキング図

と CPME は立体的に酸素原子周りの立体障害が大きいという特徴を有しており、その結果、これらの有機基質がマグネシウムイオンに接近しにくくなっていることが考えられる。これは、溶媒分子の酸素原子周りの嵩高さが増大すると、マグネシウムイオンに対する TFSA アニオンの配位が促進される傾向があることを示すものといえる。また、得られた

試料のうち 2, 3 のパッキング図(Fig. 2)をみると、*a*, *b*, *c* 軸の各方位に沿って、イオン伝導パスと見なすことができるマグネシウムイオンの規則的な配列が形成されていることが分かる。

この結果を参考に、2, 3 のイオン伝導度測定を行った。固体状態での伝導度を算出するため、まず各試料について示差走査型熱量測定(DSC)を行い、融点を明らかにした。その結果、2, 3 はそれぞれ 86.8, 66.3°C に融解に起因する吸熱ピークを与えることを確認した。これを参考に、それぞれの試料の融点以下の温度域で交流インピーダンス測定を行った。測定は単結晶をアルゴン雰囲気下で粉碎し、油圧プレスを用いて円盤状に成型した試料を密閉式二極セル内に設置し SUS 電極を用いることにより行った。

合成した 2, 3 のイオン伝導度測定の結果を Fig. 3 に示す。輸率の測定を行っていない

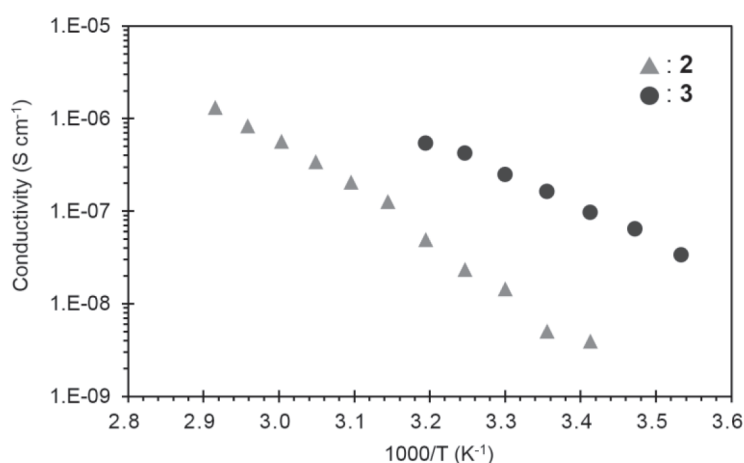


Figure 3 [Mg(TFSA)<sub>2</sub>(2Me-THF)<sub>2</sub>] (2), [Mg(TFSA)<sub>2</sub>(CPME)<sub>2</sub>] (3) のイオン伝導度測定結果

め伝導種の詳細は明らかではないが、既報のマグネシウムイオン伝導性固体電解質の多くがイオン伝導性の発現に高温条件が必要(Mg(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>): 10<sup>-6</sup> S cm<sup>-1</sup> at 150 °C, MgZr<sub>4</sub>P<sub>6</sub>O<sub>24</sub>: 10<sup>-12</sup> S cm<sup>-1</sup> at 200°C)<sup>5</sup>であるのに対し、2, 3 はより低温域である室温近傍から伝導性を示すことを確認した。また、アレニウスプロットが直線的であることから、得られた結晶 2, 3 ではホッピング機構によってイオン伝導が起きていることが示唆される。なお、このプロットの傾きから活性化エネルギーを算出したところ、2, 3 について 102.6, 68.5 kJ mol<sup>-1</sup> という値がそれぞれ求められた。この値は、我々が以前に報告しているリチウムイオン伝導性分子結晶で観測された活性化エネルギーと同程度の値であった。<sup>6</sup>

## 2.2 Al(TFSA)<sub>3</sub>を構成要素とする結晶性有機物

Mg(TFSA)<sub>2</sub>と種々の有機基質との反応から得られた結果を参考に、Al(TFSA)<sub>3</sub>を用いたイオン伝導性結晶性有機物の合成も検討した。先に述べた Mg(TFSA)<sub>2</sub>については市販品を出発原料として用いていたが、Al(TFSA)<sub>3</sub>に関しては既報の合成法<sup>7</sup>を改良した手法を用いて得た。具体的には、アルゴン雰囲気下において、脱水クロロホルム中で AlCl<sub>3</sub>と HTFSA をモル比 1:3 で攪拌し無色の溶液を得た後、溶媒を濃縮し - 30 °C で静置することにより、無色透明の単結晶として Al(TFSA)<sub>3</sub>を収率 78% で得た。

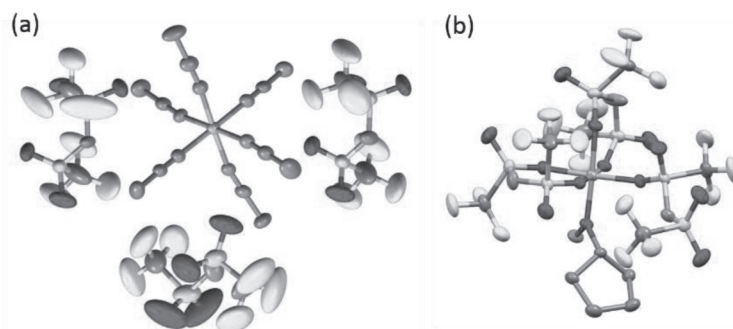


Figure 4  $[\text{Al}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{TFSA}]_3$  (4),  $[\text{Al}(\text{TFSA})_3(\text{CPME})]$  (5)の結晶構造

この  $\text{Al}(\text{TFSA})_3$  と種々の有機基質との反応を検討したところ、アセトニトリル、シクロペンチルメチルエーテル(CPME)との反応から  $[\text{Al}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{TFSA}]_3$  (4),  $[\text{Al}(\text{TFSA})_3(\text{CPME})]$  (5)を得ることに成功した。予備的な結果ではあるが、それぞれの結晶構造を Fig. 4 に示す。4 のアルミニウムイオンには6分子のアセトニトリルが配位し、TFSA アニオンはアルミニウムイオンと相互作用を形成していない。一方、5 のアルミニウムイオンには一分子の CPME が配位し、残り5箇所の配位座は TFSA アニオンによって占められている。このように、4, 5 のアルミニウムイオンはともに八面体型構造をとっているものの、その配位環境には大きな違いが見られた。

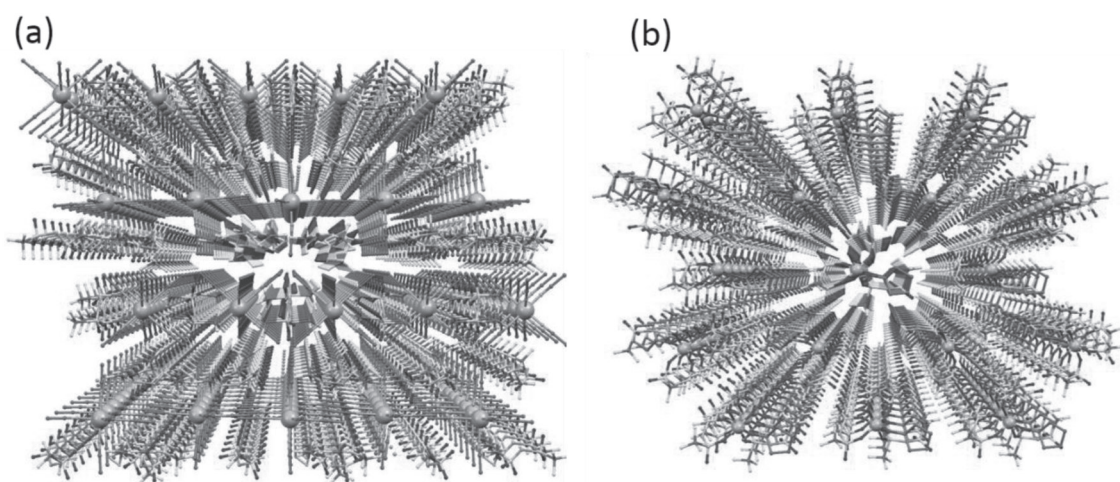


Figure 5  $[\text{Al}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{TFSA}]_3$  (4),  $[\text{Al}(\text{TFSA})_3(\text{CPME})]$  (5)のパッキング図

パッキング構造についても4と5で大きな違いが確認された。Fig. 5 に示した4のb軸方向のパッキング構造から、アルミニウムイオンが紙面の奥行き方向に向かって一次元的に配列した層と、二次元的に配列した層が交互に積層した秩序構造を形成していることがわかる。一方、5のパッキング図では、一次元的なアルミニウムイオンの規則的配列のみが認められる。

4, 5についてもイオン伝導パスに相当するアルミニウムイオンの配列構造が確認されたことから、結晶を粉碎し、ペレット状に成型した試料を用い、融点近傍でのイオン伝導度を測定した。その結果、4は  $60^\circ\text{C}$  で  $2.2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 、5は  $40^\circ\text{C}$  で  $7.8 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  の

イオン伝導度を示すことを確認した。先述のとおり、既報のセラミックスからなるアルミニウムイオン伝導体ではイオン伝導性の発現に高温条件が必要であるのに対し、今回得られた4, 5はともに室温近傍の温度域でイオン伝導性を示している点は注目すべき点といえる。伝導種の詳細については更なる検討が必要であるが、これらの結果は多価金属イオン伝導性を示す固体電解質を開発するうえで、結晶性有機物が高いポテンシャルを有していることを示す結果であると考えている。

### 3. 結論

Mg(TFSA)<sub>2</sub>, Al(TFSA)<sub>3</sub>を出発原料として、エーテルあるいはニトリル基を有する有機基質との反応を行うことにより、多価金属イオンを構成要素とする分子結晶1-5を得るとともに、それらの単結晶X線構造解析に成功した。また、伝導種については不明な点も残るものの、得られた結晶のうち2-5については、室温近傍の温度域で固体状態でのイオン伝導性を示すことを明らかにした。

### 4. 謝辞

本研究は、平成28年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

### 5. 参考文献

1. J. Muldoon, C. B. Bucur, T. Gregory, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 11683.
2. Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, R. Kanno, *Nat. Energy*, **2016**, *1*, 16030.
3. N. Imanaka, S. Tamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **2011**, *84*, 353.
4. M. Moriya, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2017**, *18*, 634.
5. (a) S. Higashi, K. Miwa, M. Aoki, K. Takechi, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 1320. (b) M. Adamu, G. M. Kale, *J. Phys. Chem. C.*, 2016, *120*, 17909.
6. (a) M. Moriya, D. Kato, W. Sakamoto, T. Yogo, *Solid State Ionics*, **2016**, *285*, 29. (b) M. Moriya, K. Nomura, W. Sakamoto, T. Yogo, *CrystEngComm*, **2014**, *16*, 10512. (c) M. Moriya, D. Kato, W. Sakamoto, T. Yogo, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13554. (d) M. Moriya, H. Kitaguchi, E. Nishibori, H. Sawa, W. Sakamoto, T. Yogo, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15305.
7. N. M. Rocher, E. I. Izgorodina, T. R  ther, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, T. Rodopoulos, M. D. Horne, A. M. Bond, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3435.