

研究報告書

「イオン伝導パスを有する分子結晶電解質の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 4 月～平成 26 年 3 月

研究者: 守谷 誠

1. 研究のねらい

本研究の狙いは次世代二次電池の実現に貢献する革新的な固体電解質を開発することである。固体電解質を用いた全固体電池は二次電池の安全性を向上させ、電池の小型軽量化に貢献することが期待されることから、セラミックス（無機系結晶質）、ガラス（無機系非晶質）、ポリマー（有機系非晶質）といった材料が主要な候補として研究されてきたが、有機系結晶質材料を用いた固体電解質の開発はこれまでほとんど検討されていなかった。これは同じく有機系材料であるポリマー電解質において、結晶化は避けるべき課題として認識されてきたことに由来する。ポリマー電解質では、高分子鎖のセグメント運動を駆動力としてイオン伝導が起きていることから、この分子運動の凍結を意味する結晶化は絶縁体となることを意味するためである。

その一方、無機結晶性材料であるセラミック電解質では、結晶構造中にイオン伝導パスが構築されることにより現行のリチウムイオン電池に使用されている電解液と同等のイオン伝導特性を示す材料が得られている。これを考慮すると、たとえ有機物であっても結晶化により高速イオン伝導を可能にするパスが構築されれば、既報の材料とは一線を画す固体電解質が得られることとなり革新的な二次電池の実現に貢献することが期待される。

このような観点から、本研究では結晶性を示す有機物として分子結晶と柔粘性結晶に着目し、これらを固体電解質として応用することを試みた。具体的には、構造多様性に富む分子を用い、結晶化を利用して秩序的な配列構造を構築することにより、適度な柔軟性とイオン伝導パスを併せ持ち内部抵抗と界面抵抗の両者が抑制された分子結晶・柔粘性結晶電解質を開発することを目指した。

分子結晶に関しては合成例自体が非常に稀であることから、イオン伝導パスを構築するための基本概念を構築すること、さらに伝導パスの構造と伝導特性の相関を調べることにより材料設計指針を確立することを検討した。また結晶と液体の中間相である柔粘性結晶に関しては、相転移挙動が材料としての特性を決定する重要な要素となっていることから、構造と相転移挙動の相関を精査し広範な温度範囲で柔粘性結晶として振る舞う材料を得るための指針を得ることを試み、そのうえで固体電解質用マトリックス材料としての特性評価を検討した。

2. 研究成果

(1)概要

本研究では固体電解質としてこれまで注目されることの無かった分子結晶と柔粘性結晶を用いることを試みた。これは、既存の固体電解質材料であるセラミックス、ガラス、ポリマーといった材料の特性改善を試みるのではなく、これらの材料とは一線を画す材料を開発することを目的としたためである。

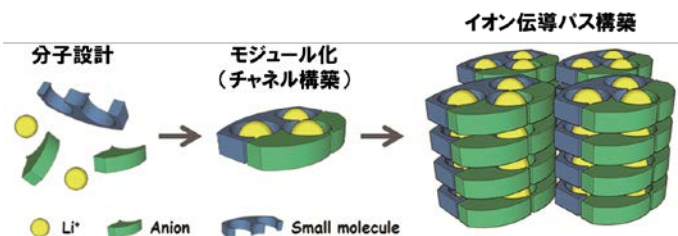


Figure 1. 分子結晶での伝導パス構築の概念図

分子結晶にイオン伝導性を発現させるためには、イオン伝導パスを構築することが必須と考えられることから、伝導パスを構築する一般性の高い手法を確立することを本研究の第一の課題とした。そのうえで、伝導パスの構造と伝導特性の相関を詳細に比較し、伝導特性を向上させるための材料設計指針を得ることを第二の課題とした。このような考えに基づき、まず伝導パスを効率良く構築するため、リチウム塩と配位子として働く分子の自己集積化を利用しリチウムイオンを内包したチャンネル構造を持つモジュールを構築するとともに、結晶化を利用しこのモジュールを配列させることによりチャンネルが連結した構造を生み出すことによりイオン伝導パスを形成させるという手法を確立した(Figure 1)。この手法を用い、構成要素となる分子や塩の種類を変化させることにより、種々の分子結晶をその構造を系統的に変化させながら合成することに成功した。得られた分子結晶のイオン伝導特性を詳細に評価したところ、分子結晶中では選択的なリチウムイオン伝導がホッピング機構によって起きるという、既報のポリマー電解質とは全く異なる挙動を示すことを確認した。また、モジュールの構造や配列とイオン伝導特性の関係を精査した結果、伝導特性を向上させる指針として伝導パスの径を広げながらモジュール間の間隔を狭めることが重要であるという知見が得られた。

柔粘性結晶については広範な温度範囲で利用可能な材料の開発を目的に、結晶から柔粘性結晶への相転移点を室温以下に示しながら融点は 150 度以上に示す試料の合成を試みた。このような相転移挙動を示す試料を得るため、有機イオン柔粘性結晶の構造制御を検討した。既報の有機イオン柔粘性結晶のほとんどは融点が 100 度付近にあるため、固体電解質として利用するには不十分であったが、環状構造を有するスルホニルアミドアニオンを利用することにより、-30 度から 250 度という広範な温度領域で柔粘性結晶として振る舞い、固体状態でイオン伝導性を示す材料を得ることに成功した。

(2) 詳細

研究テーマ A「分子結晶電解質の開発」

分子結晶中にイオン伝導パスを構築するため、伝導パスの構成要素となるグライム鎖と結晶化を促進する部位として芳香環に着目し、分子そのものをリチウム塩にするという考えのもと、この二種類の成分をホウ素で連結したリチウムボレート $[\text{Li}\{\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\{(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3\}_2]$ (1)を合成した(Figure 2)。この化合物 1 は極めて粘性の高い液体となったことから、ここへリチウム塩を添加することを検討した。その結果、1 に対して二倍モル量の $\text{Li}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\}$ (LiTFSA) を作用させたところ、結晶化が徐々に進行し白色粉末として生成物 $[\text{Li}_3(\text{TFSA})_2\{\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\{(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3\}_2]$ (2)が得られることを見出した。この試料の X 線構造解析から、Figure 3 のようにリチウムイオンを内包したチャンネル構造がグライム鎖によって形成されていることが確認された。この結晶のパッキング図には、結晶格子中でこのチャンネル構造が規則的に配列した結果、イオン伝導パスに相当する構造が構築されている様子が見られた。種々の電気化学測定から得られた 2 は室温で $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ 程度のイオン伝導性と 0.9 という高いリチウムイオン輸率を示したことから、室温下、固体状態で選択的なリチウムイオン伝導性を示すことを明らかにした。

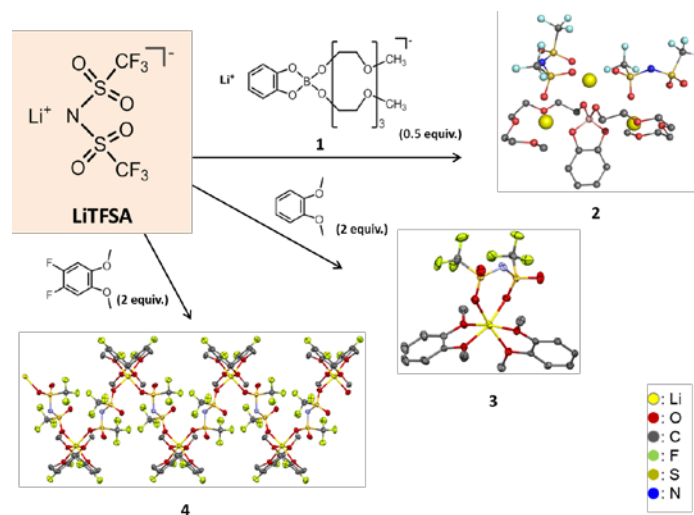


Figure 2 開発した分子結晶電解質の結晶構造

この結果を基に、用いる分子の構造を変化させ伝導パスの構造を制御することによりイオン伝導特性の特性向上を試みた。2の伝導度が $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ 程度となっている理由として、グライム鎖が四座配位子として機能していることからキレート効果が大きくなり、リチウムイオンがチャンネル構造中に強く捕捉されイオン伝導が阻害されていることが考えられる。これを参考に、この四座配位子を二つの二座配位子に置き換えキレート効果を低減することで、伝導度を上昇させることを目論んだ。二座配位子として機能する分子として、ジメトキシベンゼン骨格に着目し、これを用いて分子結晶を合成したところ、リチウム塩には先ほどと同様に LiTFSA を用い、ここへ二倍モル量の 1,2-ジメトキシベンゼンまたは 1,2-ジフルオロ 4,5-ジメトキシベンゼン を作用させた際に、新規分子結晶 $[\text{Li}(\text{TFSA})\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2\}_2]$ (3), $[\text{Li}(\text{TFSA})\{\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2(\text{OCH}_3)_2\}_2]$ (4)をそれぞれ得ることに成功した。単結晶 X 線構造解析の結果

から、3 は単核構造をとるが 4 は配位高分子となっていることを確認した(Figure 2)。イオン伝導度は 3 のほうが 4 よりも 10 倍弱高く室温でおおよそ $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ となっており、一方でイオン伝導に関する活性化エネルギーは同程度の値となっていた。3, 4 の構造を詳しくみると、リチウム周りの構造を表すリチウムの配位数や Li—O 間距離には大きな差は見られないが、3 の最近接位にある分子間の Li—Li 間距離と 4 の Li—Li 間距離の間には 1 オングストロームほどの差が見られた。これらの結果から、分子結晶中でのリチウムイオン伝導では、リチウム周りの構造に反映されるモジュールの構造が活性化エネルギーを左右し、Li—Li 間距離が表すモジュールの配列がイオン伝導度に大きな影響を与える因子となっていることが示唆される。これは、伝導特性の向上にはモジュール内に形成させるチャンネルの径を拡大し、モジュール間距離は短縮させることが伝導特性向上には有効であるという材料設計指針に相当するものである。

このほかに、エチレンジアミン骨格を持つ分子と LiTFSA から新規分子結晶を合成し、ジアミン上の置換基を種々変化させることでモジュールの構造と配列をより精密に制御することで、構造と伝導性との相関を調べた。その結果からも、モジュールの構造が活性化エネルギーに関与し、配列が伝導度を左右する要因となっていることを支持する結果を得ている。なお、本研究で検討している分子の構造と配列の制御というコンセプトはイオン伝導体の開発に限らず、機能発現の手法として応用範囲の広いものと考えられる。このような観点から、新規配位高分子の開発も試み、非線形光学効果や圧電性を示す試料を得ることに成功している。

研究テーマ B「柔粘性結晶電解質の開発」

柔粘性結晶とは結晶と液体の中間相にあたり、位置に関する秩序は保ちながら、配向に関する秩序を失った状態を指す。この柔粘性結晶を、動的機能を有する結晶性化合物としてとらえ、柔粘性結晶の持つ構成要素の規則的配列と動的機能の両者をイオン伝導に応用するため、新規有機イオン柔粘性結晶の開発を検討した。既報の有機イオン柔粘性結晶の開発では、イオン液体でも広く用いられている TFSA アニオンが広く利用されている。これはこのアニオンが示す高い解離度が伝導度の向上に有効に働くことに由来する。しかし、TFSA アニオンの持つ鎖状構造は立体配座の自由度が高く、これは融点低下を招く要因となる。二次電池用固体電解質材料として利用するには、開発した有機イオン化合物が -30 度付近から 150 度以上の温度範囲で柔粘性結晶として振る舞うことが求められるが、既報の TFSA を有する柔粘性結晶では融点が 100 度以下にあるものがほとんどとなっている。

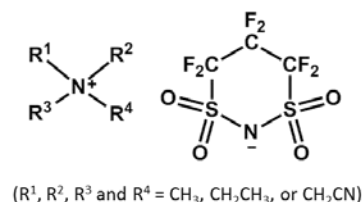


Figure 3 開発した有機イオン柔粘性結晶の分子構造(左)と外観(右)

そこで本研究では、アニオンの解離度は高く保ったまま立体配座に制約を与えることを目論み、環状構造を持つスルホニルアミドアニオン $\{N(\text{SO}_2\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\}^-$ (CPFSA)を構成要素とす

ることを検討した。ここでは、四級アンモニウムイオンをカチオンとし、アニオンに CPFSA を持つ新規有機イオン $[N(CH_3)_n(CH_2CH_3)_{4-n}][CPFSA]$ (5a: $n = 1$, 5b: $n = 2$, 5c: $n = 3$)を一般的なアニオン交換反応を利用して合成した。得られた試料は柔軟性を示す白色粉末として得られ、この粉末は加圧することにより容易に柔軟性を示す自立膜に加工可能であることを確認した (Figure 3)。5a の示差走査型熱量測定から、この試料は-30 度から 250 度という非常に広範な温度領域で柔粘性結晶として振る舞うことを確認した。また、この試料は柔粘性結晶相となる温度範囲で安定に存在し固体状態のままイオン伝導性を示すことから、固体電解質用マトリックスとしては魅力的な材料が得られたといえる。シアノ基を導入したアンモニウム塩を用いた系の合成も行っており、こちらの試料では単結晶 X 線構造解析を行いその構造を確認した。これは、CPFSA アニオンの結晶構造を明らかにした初めての例である。

3. 今後の展開

本研究では、これまでイオン伝導体としてほとんど注目されることが無かった分子結晶を利用し、選択的なリチウムイオン伝導性を示す材料を得ることに成功した。さらに、その分子構造や配列が伝導特性に与える影響を精査することにより、分子結晶を用いた電解質開発について一定の指針を得ることができた。柔粘性結晶の開発に関しては、構成要素の立体的特徴という従来の分子設計では見落とされていた項目に着目することで、既報の柔粘性結晶には見られない非常に広範な温度範囲でマトリックス材料として利用可能な材料を得た。

セラミック電解質では複数種の原子が組み合わさってイオン伝導パスが生みだされており、その構成要素となる原子を変化させることで伝導パスの構造制御と伝導特性の向上が果たされてきた。本研究で取り組んだ分子結晶電解質開発の根幹をなす「分子の構造制御と秩序配列によって伝導パスを生み出す」という概念は、セラミックスに見られる「原子の組み合わせ」を分子によって置き換えることで元素戦略に貢献しようと提案したものである。

分子の特徴はその構造多様性にある。この特徴を活かしながら、これまでに得られた知見を基に、分子結晶、柔粘性結晶ともに、構成要素の分子構造と配列が機能に与える影響の評価と構造最適化を進めることにより、固体電解質としての特性を実用化の目安と言われる水準まで向上させる。さらに、開発した電解質材料を用いたデバイスの作製にも着手し、材料としての特性評価に留まらず、デバイスとして利用する際に必要な課題の収集にも取り組む。

4. 評価

(1) 自己評価

分子の自己集積によってチャンネル構造をもつモジュール生み出し、結晶化を利用しモジュール内のチャンネルを配列させることによりイオン伝導パスを生み出すという、従来の固体電解質の開発には見られない新たなコンセプトを確立することができた。得られた分子結晶のイオン伝導度は未だ十分ではないものの、構成要素となる分子を系統的に変化させながら分子結晶の構造と伝導度の相関を精査することにより、特性改善の指針も得られている。柔粘性結晶に関しては、分子構造と配列制御といった観点から材料設計を行った結果、従来の有機イオン柔粘性結晶には見られない広範な温度範囲で利用可能な材料を得ることもできた。未発表

となっている成果も含めると、当初計画の7割程度は達成していると考えている。論文での発表が遅れている結果に関しては、成果発表を急ぎ行う。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

二次電池用の革新的な固体電解質を、構造多様性に富む有機系の分子性結晶や柔粘性結晶という結晶質材料を用いて実現することを目的とした研究。当初のストーリーを検討する過程で、新しいタイプの複合電解質が、高いイオン導電率を持つ固体と同様のハンドリングが可能という利点を併せ持つことを見出したことは興味深い。室温付近でかなり高いナトリウムイオン伝導度を示す物質も見出しているため、特性を維持できる温度範囲の拡大なども課題の解決とともに優れた伝導特性をもつこのタイプの電解質を見出して欲しい

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Makoto Moriya, Takaaki Watanabe, Shohei Nabeno, Wataru Sakamoto, Toshinobu Yogo, "Crystal Structure and Solid-state Ionic Conductivity of Cyclic Sulfonylamide Salts with Cyano-substituted Quaternary Ammonium Cations" *Chemistry Letters*, **2014**, *1*, 108-110.
2. Makoto Moriya, Daiki Kato, Wataru Sakamoto, Toshinobu Yogo, "Structural Design of Ionic Conduction Paths in Molecular Crystals for Selective and Enhanced Lithium Ion Conduction" *Chemistry A European Journal*, **2013**, *19*, 13554-13560.
3. Makoto Moriya, Hiro Kitaguchi, Eiji Nishibori, Hiroshi Sawa, Wataru Sakamoto, Toshinobu Yogo. "Molecular ionics in supramolecular assemblies with channel structures containing lithium ions" *Chemistry A European Journal*, **2012**, *18*, 15305-15309.
4. Makoto Moriya, Takaaki Watanabe, Wataru Sakamoto, Toshinobu Yogo. "Combination of organic cation and cyclic sulfonylamide anion exhibiting plastic crystalline behavior in a wide temperature range" *RSC Advances*, **2012**, *2*, 8502-8507.
5. Makoto Moriya, Shingo Tominaga, Takayoshi Hashimoto, Kazuki Tanifuji, Tsuyosi Matsumoto, Yasuhiro Ohki, Kazuyuki Tatsumi, Junichi Kaneshiro, Yoshiaki Uesu, Wataru Sakamoto, Toshinobu Yogo. "Non-centrosymmetric coordination polymer with a highly hindered octahedral copper center bridged by mandelate" *Inorganic Chemistry*, **2012**, *51*, 4689-4693.

(2) 特許出願

研究期間累積件数:1件

1.

発明者: 守谷 誠、坂本 渉、余語 利信

発明の名称: イオン伝導性固体電解質およびそれを用いたリチウムイオン電池

出願人: 名古屋大学、三菱化学株式会社

出 願 日：2013/3/8

出 願 番 号：特許公開 2013-214510

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. Makoto Moriya, Kuniyoshi Nomura, Wataru Sakamoto, Toshinobu Yogo, “Lithium ion conductive molecular crystals composed of lithium salt with diamine” The 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19), June 2-7, 2013 Kyoto, Japan

2. Makoto Moriya, Kuniyoshi Nomura, Wataru Sakamoto, Toshinobu Yogo, “Lithium conductive molecular crystals having diamine and bis(trifluoromethanesulfonyl)amide framework” International symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (8-ISMSC), July 7-11, 2013 Arlington, USA

3. Makoto Moriya, Takaaki Watanabe, Wataru Sakamoto, Toshinobu Yogo, “Synthesis of Organic Ionic Plastic Crystals Using Cyclic Sulfonamide Anion” The 3rd Asian-Pacific Conference on Ionic Liquids and Green Processes (APCIL' 12), September 16-19, 2012, Beijing, China (The excellent poster presentation award)