

高イオン伝導性プラスチッククリスタルの開発に対する 結晶学的アプローチ

Crystallographic approach to highly conductive plastic crystals

京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻 助教 松本 一彦
Department of Fundamental Energy Science, Kyoto University, Kazuhiko Matsumoto

1. はじめに

近年、車載用など大型蓄電池の開発を念頭に置いた技術開発分野で、安全性・信頼性の向上のために、固体電解質の利用が注目されている [1]。これは、電解質量が多いため、液体電解質では事故の際に甚大な被害が予測されるためである。プラスチッククリスタル（柔粘性結晶ともよばれる）は液体と固体の間に見られる中間相の一つであり、その構成分子は三次元的に回転していることから、あたかも等方的な分子のように振舞う [2,3,4]。近年ではさらにイオン液体の研究からの展開としてイオン性プラスチッククリスタルが広く研究され始めている。イオン性プラスチッククリスタルでは球形に近い有機カチオンと各種アニオンを組み合わせることで、単純な結晶構造（例：岩塩構造）をとり、そのイオン伝導性から次世代固体電解質として注目を集めている。特長として①蒸気圧が無視できる程に低く、②難燃性であるなどが挙げられる。例としてはリチウム塩を添加した *N*-エチル-*N*-メチルピロリジニウム ビス(トリフルオロメチルスルフォニルアミド) 塩やテトラエチルアンモニウムチオシアネート塩などが室温付近で高イオン伝導性プラスチッククリスタルを形成することが知られている。一方で、液体電解質と比較してイオン伝導率が低い、プラスチック相を形成する温度範囲が狭いなどの欠点があり、これらを改善するための研究が行われている。

申請者はこれまでにフッ素系アニオンを含む化合物に関して基礎的研究と機能性材料として

の応用に取り組んできた。特に電解質の研究に最も重点を置いてきており、各種イオンの合成やそれらの組み合わせによる有機電解液用新規電解質および新規イオン液体の合成とキャラクター化を専門分野とする。これには報告されているものの中で最も高い導電率を示すフルオロハイドロジェネートイオン液体やリチウムイオン電池の電解質として工業的に重要性が指摘されているジフルオロリン酸アニオンを用いたイオン液体なども含まれる [5]。またフルオロハイドロジェネートイオン液体の研究からの発展としてフルオロハイドロジェネート系プラスチッククリスタルを合成し、その基礎的物性や構造を調べるとともに、電気二重層キャパシタへの応用を展開してきた。ここでは、このプラスチッククリスタルが添加物なしの系としては最高の導電率を示すこととヒ化ニッケル型構造を持つプラスチッククリスタル相であることを初めて同定した [6]。このような研究を行う中でプラスチッククリスタルの固体電解質としての応用が非常に有望であることを確信するに至ったが、プラスチッククリスタル相の構造とイオン伝導性の関連に関する報告はほとんどないことに気付いた。つまり、これまでに行われているプラスチッククリスタルのリチウムイオン電池用電解質としての応用研究においても構造とイオン導電性の因果関係は分かっていない。

以上のことから、プラスチッククリスタルのより広い応用を模索するためにはアニオン種を一般的なフッ素系のアニオンに拡張して、系統

的な研究を行う必要があるとの考えに至った。本研究ではイオン性プラスチック結晶の結晶構造を把握し、実用化への一歩として構造と電解質としての性質の関係を調べることを目的とする。

2. 実験方法

本研究で用いる有機カチオンの構造を図1に示す。対称性が高い有機カチオンが比較的低温でプラスチック結晶相を発現しやすいため、これら2種類のテトラアルキルアンモニウム系カチオン ($N(C_2H_5)_4^+$, $N(C_4H_9)_4^+$) と2種類のテトラアルキルホスホニウム系カチオン ($P(C_2H_5)_4^+$, $P(C_4H_9)_4^+$) を用いることとした。アニオンについては対称性の高いテトラフルオロボレートアニオン (BF_4^-) とヘキサフルオロフォスフェートアニオン (PF_6^-) を用いた。

これらの8種類の有機カチオンを含む塩は市販品を用いるか目的アニオンのカリウム塩と有機ハライド塩のイオン交換によって合成した。

熱的な挙動は熱重量分析と示差走査熱量分析で調べた。密度測定は温度制御装置内でピクノメータを用いて行った。結晶構造解析は温度可変式粉末X線回折装置を用いて行った。

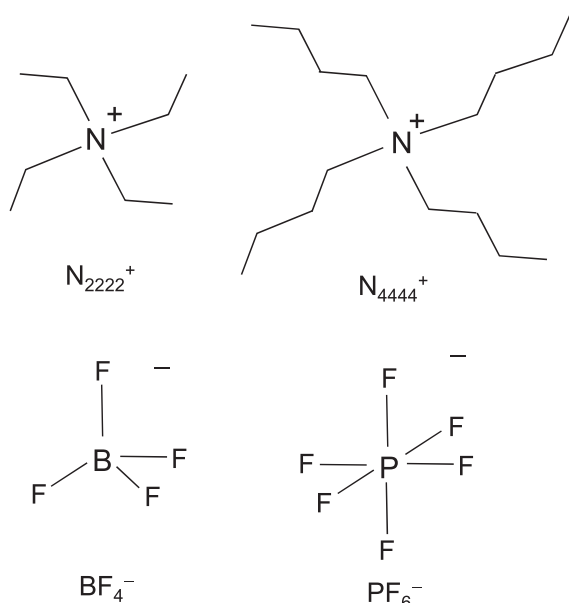


図1 N_{2222}^+ 、 N_{4444}^+ 、 BF_4^- 、 PF_6^- イオンの構造。 P_{2222}^+ 、 P_{4444}^+ の構造は N_{2222}^+ 、 N_{4444}^+ の中心元素をNからPに置き換えたものである。

3. 実験結果

3.1 熱挙動

各塩の熱重量測定結果を図2に示す。すべての場合において200°C以上で分解する挙動が観察された。

BF_4 塩については、アルキル鎖が短い方が、アンモニウム塩よりフォスホニウム塩の方が熱的に安定であった。一方で PF_6 塩の場合は挙動が異なり、分解開始温度としては N_{2222} 塩より P_{4444} 塩の方が高いことが分かった。この熱分解温度以下がこれらの塩をイオン伝導性材料として安定に利用できる温度範囲となる。

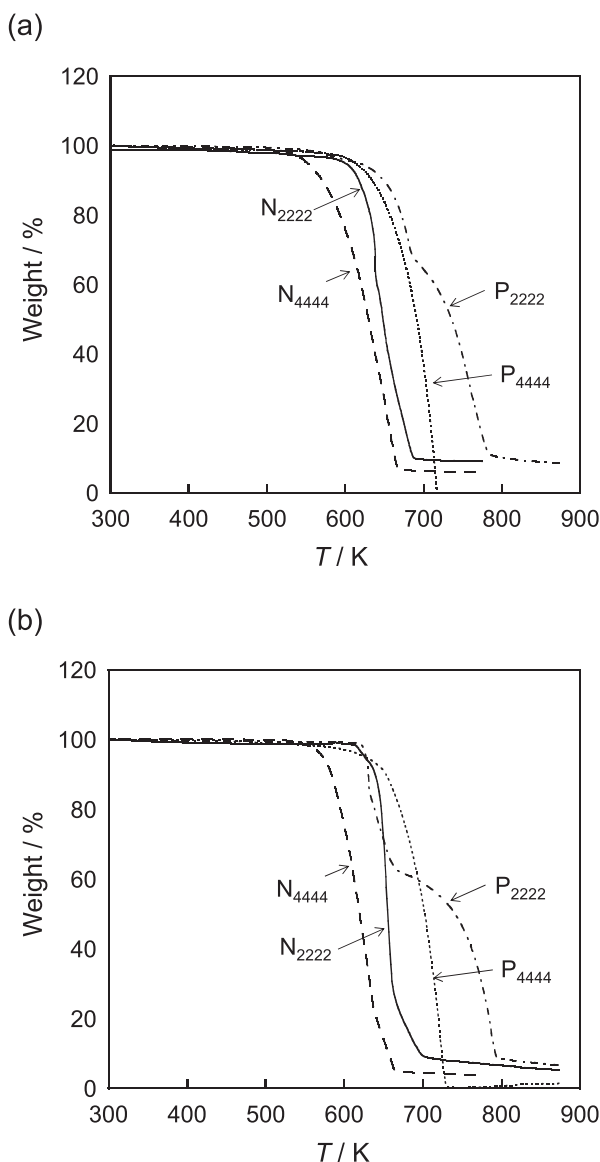


図2 (a) BF_4 系塩 ($[N_{2222}][BF_4]$ 、 $[P_{2222}][BF_4]$ 、 $[N_{4444}][BF_4]$ 、 $[P_{4444}][BF_4]$) 及び (b) PF_6 系塩 ($[N_{2222}][PF_6]$ 、 $[P_{2222}][PF_6]$ 、 $[N_{4444}][PF_6]$ 、 $[P_{4444}][PF_6]$) の熱重量測定曲線。

示差走査熱量分析の結果を図3と図4に示す。これらの塩は一つまたは複数の相転移を経て融解することが分かった。 $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{BF}_4]$ では2個の固相、 $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4][\text{BF}_4]$ では4個の固相、 $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{PF}_6]$ では2個の固相、 $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4][\text{PF}_6]$ では3個の固相、 $[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{BF}_4]$ では3個の固相、 $[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4][\text{BF}_4]$ では3個の固相、 $[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{PF}_6]$ では3個の固相、 $[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4][\text{PF}_6]$ では2個の固相があることが分かった。一般的な傾向として、同じカチオンの場合を比較すると BF_4 塩よりも PF_6 塩の方が、融点が低いあるいはほぼ同じということが分かった。一方で同じアニオンで比較すると融点のカチオン依存性は $\text{N}_{2222} \approx \text{P}_{2222} > \text{N}_{4444} > \text{P}_{4444}$ の序列となった。後述のX線回折の結果からわかるようにどの塩場合でも最も温度が高い固相はプラスチックリスタル相であり、プラスチックリスタル相から液相への転移におけるエントロピーの値は小さい値となった。分子性のプラスチックリスタルについては Timmermans の経験則から融解のエントロピーは $20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ よりも小さいとされるが、イオン性のプラスチックリスタルの場合には必ずしもこの経験則が当てはまらないことが、過去の研究で示唆されており、今回の場合でも $30 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 程度の融解エントロピーを示す物質も多数見られた。すべての構成イオンについて液体状態に近いほどの回転運動が起きていないからであるということも考えられる。

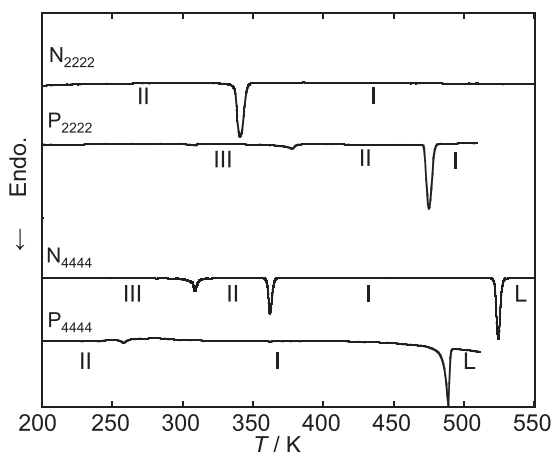


図3 $[\text{N}_{2222}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{P}_{2222}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{N}_{4444}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{P}_{4444}][\text{BF}_4]$ の示差走査熱量分析曲線。

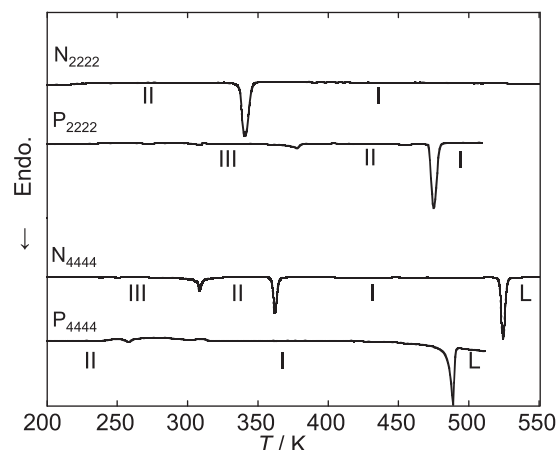


図4 $[\text{N}_{2222}][\text{PF}_6]$ 、 $[\text{P}_{2222}][\text{PF}_6]$ 、 $[\text{N}_{4444}][\text{PF}_6]$ 、 $[\text{P}_{4444}][\text{PF}_6]$ の示差走査熱量分析曲線。

3.2 構造解析

今回測定の対象とした塩のうち $[\text{P}_{2222}][\text{PF}_6]$ のX線回折パターンを図5に示す。温度が323K、423 K、493 Kの回折パターンは示差走査熱量分析の結果における相 (I)、相 (II)、相 (III) に対応する温度域にあり、各相の構造を反映しているといえる。温度が高くなるにつれて、分子の運動が激しくなることから格子対称性が上昇することがわかる。図6にテトラエチルアンモニウム及びテトラエチルフォソニウムカチオンを対カチオンとする塩の最も温度が高い固相 (I) 相におけるX線回折パターンを示す。(I) 相はこれら比較的小さなカチオンの場合 ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ 及び $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$) は低角度側から4本あるいは5本の回折線が観測された。これらは立方晶の格子として指数付けすることができ (指数 111, 200, 220, 311, 222)、 hkl がすべて奇数または偶数であるという消滅則より空間群 $Fm-3m$ に属する塩化ナトリウム型の結晶構造をとることが分かった (図7)。カチオンがディスオーダーしており、また、その温度因子が極めて大きいことから、球体のように振る舞い、このような対称性の高い構造をとったと考えられる。

より大きなカチオン ($\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ 及び $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$) の場合は BF_4 塩も PF_6 塩も NaCl 型ではない立方晶の格子をとり、消滅則からこれらは空間群 $Pm-3n$ に属することが分かった。一般的なカチオンとアニオンが1:1の比率で

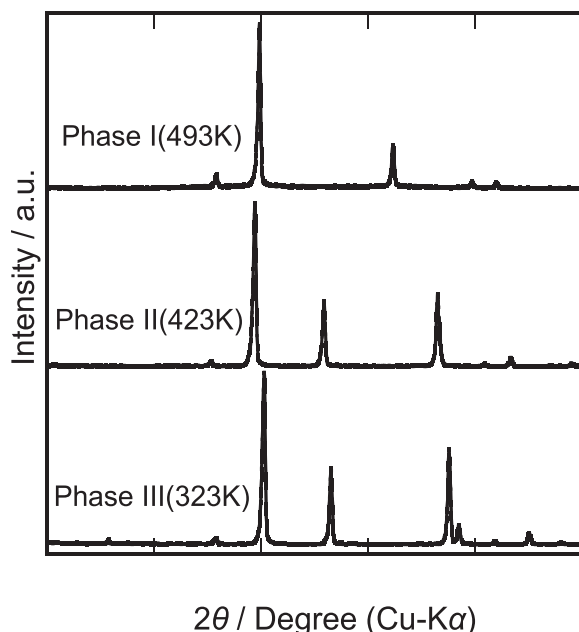


図5 $[P_{2222}][PF_6]$ の X 線回折パターン.

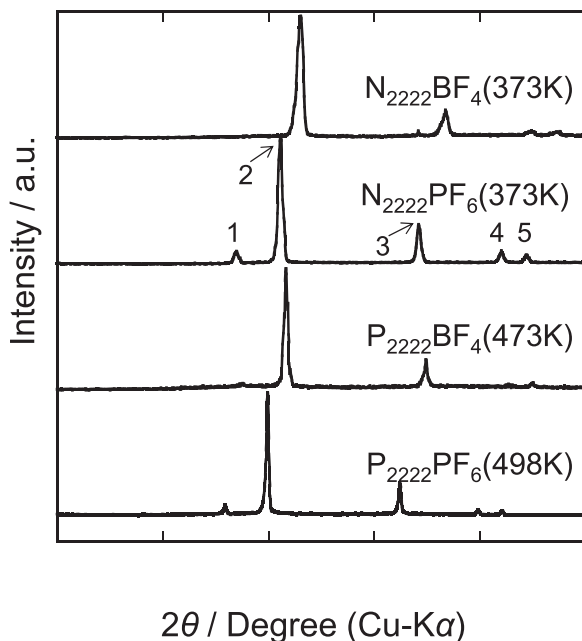


図6 $[N_{2222}][BF_4]$ 、 $[N_{2222}][PF_6]$ 、 $[P_{2222}][BF_4]$ 、 $[P_{2222}][PF_6]$ の X 線回折パターン.

ある塩ではその結晶構造は立方晶なら塩化セシウム型（配位数：8）、塩化ナトリウム型（配位数：6）、閃亜鉛鉱型（配位数：4）などが知られており、六方晶ではヒ化ニッケル型（配位数：6）、ウルツ鉱型（配位数：4）などが知られている。テトラエチルアンモニウムカチオンやテトラエチルホスホニウムカチオンの場合との違いとして、テトラブチルアンモニウムカチオンやテトラブチルホスホニウムカチオンではカチオンが大きくなるため、カチオンとアニオンの

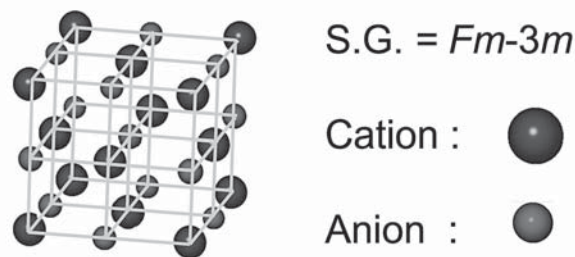


図7 塩化ナトリウム型構造の模式図

半径の比 (r^+ / r^- ; r^+ = カチオン半径、 r^- = アニオン半径) は大きくなる。一般的に、半径比が小さければ配位数の大きな塩化セシウム型を取り、半径比が大きくなるにつれ、配位数の小さな塩化ナトリウム型やヒ化ニッケル型が現れ、半径比が大きく異なると、閃亜鉛鉱型やウルツ鉱型が現れる。今回の場合はカチオンとアニオンの各々を球体と考えた場合、その半径比は非常に大きくなるため、閃亜鉛鉱型もしくはウルツ鉱型の構造となるはずであるが、実際には単純立方晶の格子が観測された。テトラブチルアンモニウムとテトラブチルフォスホニウムのアルキル鎖が長く、回転に対する立体的な障害が大きくなってしまいうため、球体として振る舞うことができず、カチオンの構造がある程度固定された状態となったと考えられる。なお、 $[P(C_4H_9)_4][PF_6]$ についてピクノメータを用いて密度測定を行ったところ、その値はこの結晶格子の単位胞に含まれるイオン対の数 Z が6であることを示していた。単純立方晶で $Z=6$ の格子は単純な無機イオン結晶では見られないものである。

謝辞

本研究は京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻の田中涼氏、萩原理加教授との共同研究で行われました。また、本研究の遂行にあたりご助成いただきました公益財団法人京都技術科学センターに感謝いたします。

参考文献

- [1] 辰巳砂昌弘監修「全固体電池開発の最前線」シーエムシー出版 (2011).

- [2] J. M. Pringle, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *J. Mater. Chem* 20 (2010) 2056.
- [3] J. M. Pringle, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 1339.
- [4] D.R. MacFarlane, M. Forsyth, *Adv. Mater.* 13, (2001) 957.
- [5] R. Taniki, K. Matsumoto, T. Nohira, R. Hagiwara, *J. Electrochem. Soc.*, 160 (2013) A734–A738.
- [6] T. Enomoto, S. Kanematsu, K. Tsunashima, K. Matsumoto, R.

Hagiwara, *Phys. Chem Chem. Phys.* 13 (2011) 12536–12544.

研究成果発表

- 1) 田中涼、小山輝、松本一彦、萩原理加、第3回イオン液体討論会、2012年12月7日—8日、「 BF_4^- 及び PF_6^- 系柔粘性結晶の構造」.
- 2) 松本一彦、田中涼、小山輝、萩原理加、第93回日本化学会、2013年3月22日—25日、「フルオロアニオン系柔粘性イオン結晶の相挙動と構造」.