

## 柔粘性結晶における分子構造の対称性と相挙動

(九大院工<sup>1</sup>, 九大分子システム科学センター(CMS)<sup>2</sup>, 京大院理<sup>3</sup>) ○松木 昌也<sup>1</sup>, 山田 鉄兵<sup>1,2</sup>,  
出倉 駿<sup>3</sup>, 北川 宏<sup>3</sup> 君塚 信夫<sup>1,2</sup>

### Systematic study on structural symmetry of ionic plastic crystalline ionic pairs and their phase behaviors

(Graduate School of Engineering., Kyushu Univ.<sup>1</sup>, CMS<sup>2</sup>, Graduate School of Science., Kyoto Univ.<sup>3</sup>)  
○Masaya Matsuki<sup>1</sup>, Teppei Yamada<sup>1,2</sup>, Shun Dekura<sup>3</sup>, Hiroshi Kitagawa<sup>3</sup>, Nobuo Kimizuka<sup>1,2</sup>

【序】固相と液相の中間相である柔粘性結晶は、構成分子やイオンの重心位置は規則的で周期構造を有するが、その回転は自由におこり、分子配向に秩序がない相と定義される。近年、イオン性の柔粘性結晶が高いイオン伝導性を示すことから、電池の固体電解質への応用が期待されている。<sup>1)</sup> 固体中のイオン伝導性を制御するためには二つの要素が重要である。一つはイオンが通る空間、もう一つはイオンそのものの運動性である。柔粘性結晶はイオンが回転運動しているためイオン間相互作用が弱く、イオンの運動性は十分に高いと考えられる。そのため、伝導度を向上させるためにはイオンが通る空間の設計が必要となる。我々は、イオンの対称性を変化させれば、イオンの伝導空間を制御でき、ひいてはイオン伝導性を向上することができると考えた。そこで今回、不斉四級アンモニウムである ethylmethylpropylisopropylammonium bis(trifluoromethylsulfoniyl)amide (N<sub>1233</sub>, TFSA, ラセミ体) を新規に合成し、対称性の低い柔粘性結晶の合成を試みた。またこの化合物の相挙動を類似の化合物 (N<sub>1223</sub> および N<sub>123'4</sub> TFSA) と比較するなど、柔粘性結晶の相挙動を系統的に探索し、イオン伝導度を向上する新たな方法論を見いだしたので報告する。

【実験・結果及び考察】N<sub>1233</sub>, TFSA 及び類似の化合物を Fig. 1 のスキームに従って合成した。DSC 測定により N<sub>1233</sub>, TFSA が多段階の相転移を示すことがわかった (Fig. 2 中段)。温度可変 X 線回折測定の結果、I~III相は明瞭な回折ピークを示し、その晶系はすべて三斜晶と、柔粘性結晶では珍しい対称性の低い晶系となった。

さらに温度可変固体 NMR 測定によって種々のカチオン及び TFSA の運動挙動を調べた。Fig. 3 のように鋭いピークと幅広いピークが共存することがわかったため、幅広いピークの線幅からイオンの回転様式を推定した。N<sub>1233</sub>, TFSA の結

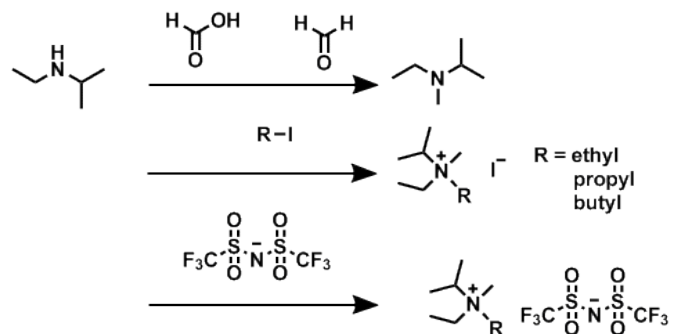


Fig. 1 N<sub>1233</sub>, TFSA 及び類似の化合物の合成スキーム

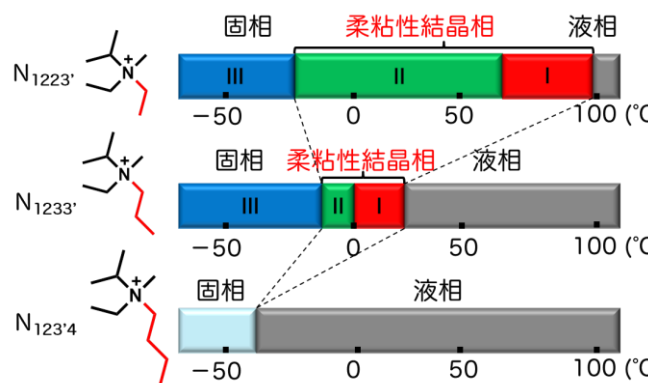


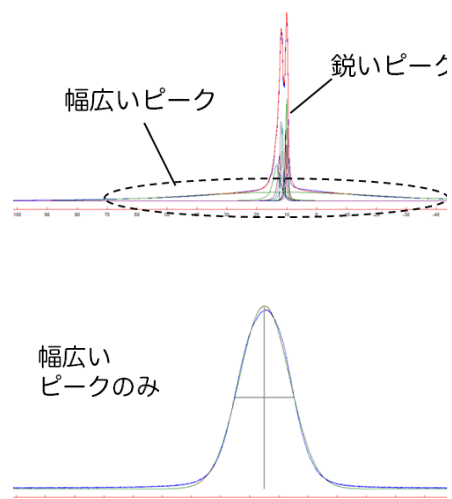
Fig. 2 N<sub>1233</sub>, TFSA 及び類似の化合物の相図

果を **Table 1** に示す。N<sub>1233'</sub>TFSA においてI・II相は柔粘性結晶相であることがわかった。同様に N<sub>1223'</sub>TFSA のI・II相も柔粘性結晶相であることがわかった (**Table 2**)。さらに鋭いピークを拡散しているイオン種に由来するものと仮定して、その割合を比べたところ、N<sub>1233'</sub>TFSA はIII相において拡散イオンが現れるのに対して N<sub>1223'</sub>TFSA は固相及びII相において拡散イオンが検出されなかった。このことから N<sub>1233'</sub>TFSA は N<sub>1223'</sub>TFSA に比べてイオンが移動しやすいことがわかった。

次に、交流インピーダンス法によりイオン伝導度を測定した (**Fig. 4**)。N<sub>1233'</sub>TFSA は N<sub>1223'</sub>TFSA に比べて、低温で高いイオン伝導度を示すことがわかった。固体 NMR の結果より、N<sub>1233'</sub>TFSA の柔粘性結晶相は N<sub>1223'</sub>TFSA のものに比べて拡散しているカチオン種の割合が多くなっており、それによってイオン伝導度が上がったと考えられる。この結果は N<sub>1233'</sub>TFSA においてイオンが移動する空間が拡大または増加したことにより、イオンが伝導しやすくなったことを示唆している。

**【結論】** イオンに不斉部位を導入して対称性を低下させることによって、柔粘性結晶相におけるイオン移動空間を拡大または増加させ、イオン伝導度を向上することができた。このような方法によるイオン伝導度の向上はさまざまな柔粘性結晶においても応用できると考えられる。今後室温で安定な固体電解質として用いるには、柔粘性結晶相の温度範囲を広げる必要がある。また N<sub>1233'</sub>TFSA の固相から柔粘性結晶相への相転移点において、温度上昇によりイオン伝導度が低下するという珍しい現象が確認された。当日この現象について詳細を報告する。

**【参考文献】** D. R. MacFarlane, et al., *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 957



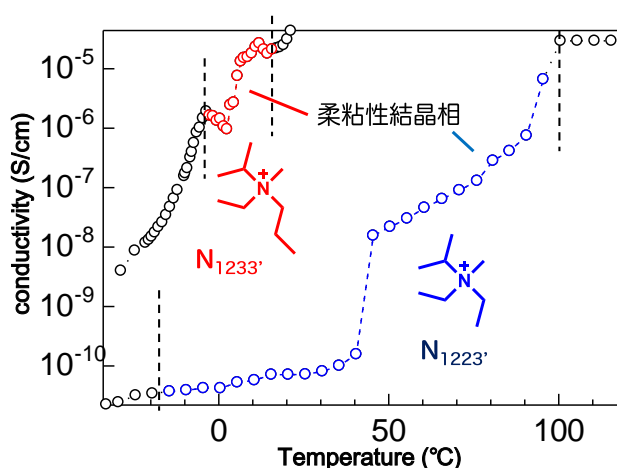
**Fig. 3** -3°Cにおける N<sub>1233'</sub>TFSA (上) 及び N<sub>1223'</sub>TFSA (下) の固体 NMR スペクトル

**Table 1** N<sub>1233'</sub>TFSA の線幅と拡散イオンの割合

	III	II	I
線幅 (kHz)	31~	30~27	~25
拡散イオンの割合(%)	0~46	48~66	72~100
主な回転様式	メチル基回転	メチル基・一軸回転	等方的回転

**Table 2** N<sub>1223'</sub>TFSA の線幅と拡散イオンの割合

	III	II	I
線幅 (kHz)	41~	9~6	~2
拡散イオンの割合(%)	0	0~100	100
主な回転様式	メチル基回転	等方的回転	等方的回転



**Fig. 4** N<sub>1223'</sub>TFSA と N<sub>1233'</sub>TFSA のイオン伝導度