

奨励金No.1579

# 非晶質劣化を受けない水和超イオン伝導材料の 機構解明と新材料探索

吉成 信人  
大阪大学 教授

## Mechanism elucidation of hydrated superionic conductors that maintain their performance in the amorphous phase and exploration of new materials

Nobuto Yoshinari  
The University of Osaka, Professor



超イオン伝導体 K-NCIS およびその関連化合物に対する放射光 PDF 解析により、ペレット化後も分子構造が完全に保持されている一方で、分子間距離に乱れが生じることが確認された。さらに、新たに設計された混合金属三核錯体の7種類の多型結晶では、アモルファス化を経てもなおペレット化後の結晶構造体積に応じた固体イオン伝導性を示した。これらの結果は、分子間に多数の水素結合相互作用をもつイオン伝導化合物は、非晶質転移の後にも性能を棄損しにくい性質をもつことを示唆している。

In this study, the synchrotron PDF analysis of the superionic conductor K-NCIS and its related compounds revealed that the molecular structure remains intact after pelletization, although intermolecular distances become more disordered. Complementary EXAFS analysis confirmed variations in the coordination environments of different alkali ions. Furthermore, seven newly designed mixed-metal trinuclear complexes exhibited solid-state ionic conductivity that correlated with their crystal structure volume after pelletization, despite undergoing amorphous transformation. These results demonstrate that molecular packing and hydrogen-bonding interactions play a crucial role in governing the functional properties of ionic molecular crystals.

### 1. 研究内容

#### 1.1 研究の背景と目的

全固体イオン二次電池のセパレーターである固体イオン伝導体は、結晶粒界や非晶質転移による伝導率低下を示すため、高温での焼成プロセスを必要とする。一方、研究代表者らのグループは、2019年に水和カリウムイオンを移動種とする金属錯体系のカリウム超イオン伝導体「K-NCIS (K-Non-Coulombic Ionic Solid;  $K_6[Rh_4Zn_4(L-cys)_{12}O]$ )」を発見した (Chem. Sci. 2019)。K-NCIS は、室温で加圧すると、結晶相から非晶質相へ転移するもの

の、結晶粒界が消失し結晶相と同じイオン伝導率を示すことが明らかになっている。この K-NCIS の特異な性質は、圧力印加による非晶質転移の際に局所構造が維持された、ガラス様の超秩序構造へと非可逆変化したと仮定すると矛盾なく説明される。本研究では、(i) K-NCIS ペレットにおける非晶質構造を確定し、(ii) 「加圧により超秩序構造を発現する分子性結晶の設計指針」を提唱、実証することを目的とした。まず、非晶質構造を確定させるため本実験では、K-NCIS とその類似体のペレットの X 線回折データを元に PDF 解析を行い、

結晶状態とペレット状態の相互比較を行い、非晶質状態での分子構造や分子間配列の差異を調査した。さらに、EXAFS測定によりデータ補完を行った。次に、超秩序構造を発現しうる分子構造として、多数の水素結合サイトを持つ分子系（ $[M_3(LCo)_2](NO_3)_3$ ）を新たに設計し、イオン伝導特性を調査した。

## 1.2 K-NCISとその類似体のPDF解析およびEXAFS分析の結果

PDF測定の対象とした化合物は、K-NCISおよびその構成元素を同族元素に入れ替えた以下の5種である。Rb<sub>6</sub>[Rh<sub>4</sub>Zn<sub>4</sub>(L-cys)<sub>12</sub>O]（Rb-NCIS）、Cs<sub>6</sub>[Rh<sub>4</sub>Zn<sub>4</sub>(L-cys)<sub>12</sub>O]（Cs-NCIS）、K<sub>6</sub>[Ir<sub>4</sub>Zn<sub>4</sub>(L-cys)<sub>12</sub>O]、Rb<sub>6</sub>[Ir<sub>4</sub>Zn<sub>4</sub>(L-cys)<sub>12</sub>O]、Cs<sub>6</sub>[Ir<sub>4</sub>Zn<sub>4</sub>(L-cys)<sub>12</sub>O]、これらの合成手順はK-NICSに準じて行い、NMR、IR、元素分析、EDX分析により同定を行った。さらに単結晶を作成した上で、単結晶X線構造解析を実施し、その固体構造がK-NCISと同じ結晶系に属し、格子定数もほぼ一致することを確認した。

得られた試料をSPRING-8（兵庫県佐用町）のBL04B2ビームラインに持ち込み、単結晶とペレット検体をいずれも2.0 mm径のポロシリケートキャピラリーに封入して測定した。通常は減圧下で行うが、脱溶媒による分解を防ぐため大気中で測定した。回折像を解析し、物質中の原子間距離を示す関数G(r)を算出した。使用したアルカリ金属種にかかわらず、G(r)には2.3、3.1、3.9、5.9、6.6、8.5 Åのシグナルが共通して現れた（図1）。これらは、それぞれRh-S、Zn-Zn（分子内）、Rh-Zn（最近接および第二近接）、Rh-Rh（分子内および分子間）に対応し、強度比は原子数や電子密度とよく一致した。分子内距離に関するシグナルは、単結晶とペレット間で差がなく、構造が保持されていることを示す。一方、8.5 Åの分子間距離に対応するピークは、単結晶では明瞭だったが、ペレットではブロード化し、距離のば

らつきが確認された。これは分子間配置の乱れを示唆する。また、K、Rb、Csの配位結合距離については明確な傾向は見られず、これら原子が高度にディスオーダー状態にあることを示唆していた（図2）。

PDF分析では、アルカリ金属イオンの周辺原子

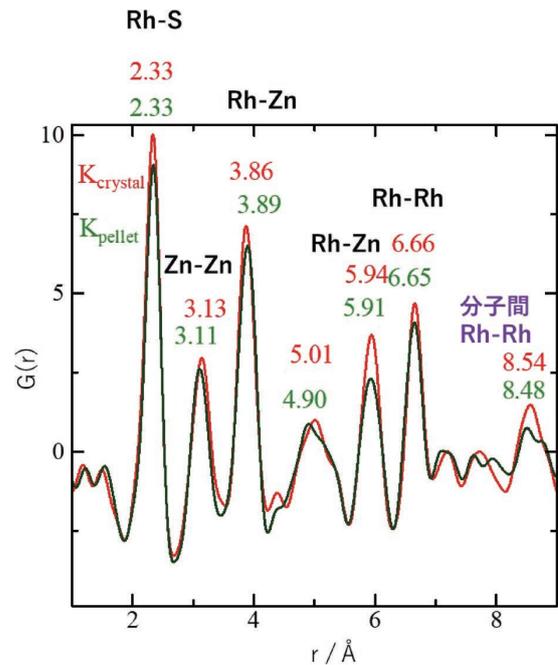


図1. K-NCISのPDF分析の結果（緑線：ペレット；赤線：単結晶）

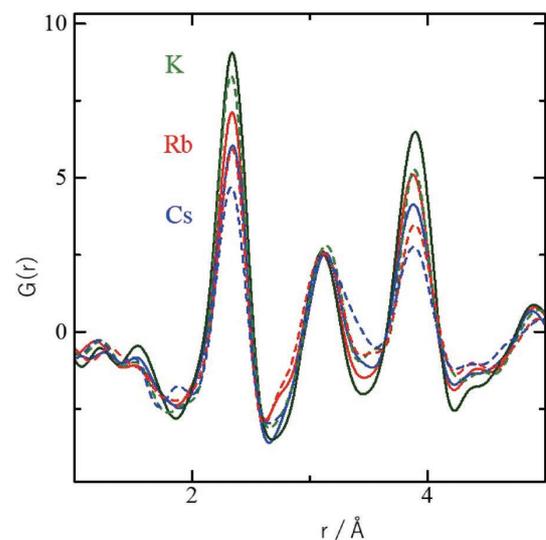


図2. K-NCIS（緑）/Rb-NCIS（赤）/Cs-NCIS（青）のPDF分析の結果

の運動性の差異がはっきりと観測できなかったため、補完データを得るために高エネルギー加速器研究機構(KEK)におけるEXAFS測定を実施した。XAFSの場合、原子由来の吸収を直接観測するため、試料を窒化ホウ素(BN)に希釈して測定する必要がある。このため、ペレット単結晶の形態の違いを直接比較することはできないが、アルカリ金属イオンの配位数や構造に関する情報を得ることができる。Rb-K端、Cs-L<sub>3</sub>端、K-K端を用いてそれぞれX線吸収端を測定し、標準試料と比較することによりN値(配位数)とM-O結合距離(R)を求めた。その結果、K-NCISはN=7.4(11)、R=2.66(6) Å、Rb-NCISはN=6.2(11)、R=2.84(2) Å、Cs-NCISはN=7.8(9)、R=3.08(6) Å、という結果が得られた。結合距離Rはアルカリ金属イオンの半径大きくなるのに対応して順当に大きくなっているがRbのみ、配位数が小さいという結果になった。現時点ではこの原因は不明であるが、イオン伝導測定において、Rb-NCISはK-NCISやCs-NCISに対して明らかに小さいイオン伝導率を示していることから、何らかの原因でRbイオンの水和数が少ない環境になっており、超秩序構造が形成されていない可能性が示唆された。

以上の結果はいずれも、当初仮説したようにペレット形成することにより元の分子構造を維持したまま分子間相互作用が組み変わり、超秩序構造を形成した、という事実と一致している。ただし、直接の証拠が得られているわけではないため、計算科学シミュレーションを用いた研究を継続していく計画である。

### 1.3 多数の水素結合サイトを持つ分子系での検証結果

K-NCISは12個のカルボキシレート基と12個のアミノ基が存在し、その水素結合が自在に組み変わることで超秩序構造を実現していると考えられる。今回、アミノチオレート配位子をもつコバルト

錯体(LCo)を配位子としてもつ、2種類の硫黄架橋錯体[Ag<sub>3</sub>(LCo)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(I)および[Au<sub>3</sub>(LCo)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(II)を合成した。錯体Iと錯体IIを水中で混合し、その溶液に水素結合アクセプターである天然アミノ酸20種を添加して、疑似的に多数の水素結合をもつ結晶を作成した。その結果、添加したアミノ酸の種類や結晶化条件により、7種類の異なる集積構造の生成を確認した。

得られた結晶の単結晶X線解析により、いずれもLCoを含む三核錯体[Ag<sub>x</sub>Au<sub>3-x</sub>(LCo)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>を含んでいたが、分子間の金属間相互作用やパッキング様式には差が見られた。たとえば、アラニンやアルギニンを加えた結晶は反対向きの4回らせんが共存するラセミ構造、アスパラギン酸を加えた結晶は12回らせんのホモキラル構造、メチオニンを加えた結晶は波状構造、フェニルアラニンを加えた結晶はらせんを基盤とする網目構造を形成し、恒温条件でアルギニンを加えた結晶では相互貫入型の構造も確認された。これらの構造の違いは、アミノ酸側鎖の官能基による水素結合やCH-π相互作用によるものであると考えられる。

さらに、これらの結晶をペレット化したところ、全て非晶質へと転移することが確認された。このペレットについて、交流インピーダンス測定を行った結果、すべてにイオン伝導特性が確認された。格子体積を内包分子数で割ったV/Zと伝導率には正の相関が見られ、分子密度が低い構造ほど高い伝導率を示した。これらの成果は、金属錯体の集積構造をアミノ酸で調整することで、固体機能を制御できることを示す新たな知見である。

### 1.4 まとめ

以上、本研究では、K-NCISおよびその類似体のPDF解析ならびにEXAFS分析を行い、超イオン伝導状態のペレット中で錯体の分子構造は保持され、単結晶状態とは異なり分子間距離にばらつきが生じている事実を明らかにした。これは、研究で仮説した超秩序構造と一致する。さらに、多数

の水素結合を形成しうる三核錯体を設計したところ、その化合物のペレットは全て非晶質転移を示し、さらにペレット成型前の結晶構造に応じて異なるイオン伝導率を示し、格子内の分子密度と伝導率に相関が見られた。新たに見いだされた化合物も含め、水素結合型の超秩序構造について、当グループでは現在も検討を進めている。

大阪大学工学研究科の植竹裕太先生にEXAFS測定を実施していただきました。この場を借りて御礼申し上げます。

## 2. 発表（研究成果の発表）

- 1) 中西将司・吉成信人、「トリス（2-アミノエタンチオラト）コバルト（III）錯体配位子をもつ混合金属  $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{I}}_{3-x}$  錯体の結晶化挙動」、第74回錯体化学会討論会（岐阜大学、2024年）1PA-49
- 2) Supaphorn THAMMAKAN, Takumi KONNO, Nobuto YOSHINARI 「Post-synthetic installation of  $\text{Ln}_4(\text{OH})_4$  cubane clusters into L-cysteinato  $\text{Ir}_4\text{Zn}_4$  metallosupramolecular frameworks」第74回錯体化学会討論会（岐阜大学、2024年）、1PA-35
- 3) Nobuto YOSHINARI, Momoka SHIHARA, Masaki NOJIRI, Po-Min CHUANG, Masahiro KOUNO, Hui-Ling SUNG, Yasuhiro FUNAHASHI 「Synthesis and properties of a D-penicillaminato 14-nuclear copper cluster with a central sulfide ion」第74回錯体化学会討論会（岐阜大学、2024年）、3PA-01（poster）