



Title	固体中のイオン伝導 水和カリウムイオンによる超イオン伝導金属錯体
Author(s)	Yoshinari, Nobuto; Konno, Takumi
Citation	セラミックス. 2021, 56(9), p. 582-585
Version Type	AM
URL	https://hdl.handle.net/11094/95452
rights	Copyright© CerSJ All Rights Reserved
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

水和カリウムイオンによる超イオン伝導金属錯体

Superionic conduction of metal complexes based on hydrated potassium ions

Key-words: Ionic conduction, Hydrate ions, Metal complexes

吉成 信人・今野 巧

Nobuto Yoshinari^{*1} and Takumi Konno^{*1}
(*¹Osaka University)

1. 金属錯体ベースのイオン伝導体

金属錯体は、設計性に富んだ有機配位子が多様な酸化状態と幾何構造をもつ金属イオンに配位結合した複合物である。そのため、金属イオンと有機配位子を適切に組み合わせることにより、各要素単独では発現しえない特異な構造や物性を生み出されることが、金属錯体研究の醍醐味である。金属錯体を媒体とする固体イオン伝導現象については、H⁺イオン伝導が古くから知られており、1960年代のルベアン酸銅の電気伝導性に遡る。¹⁾ 一方、アルカリ金属イオンの伝導については歴史が浅く、2011年のJ. Longらによるマグネシウム錯体 (Mg₂(dobdc)·0.05LiBF₄·EC·PC) におけるLi⁺イオン伝導が初報である。²⁾ 以来、Li⁺イオンやNa⁺イオンが伝導種となる金属錯体が、これまで50例ほど報告されている。一方、比較的大きなK⁺イオンに適した金属錯体ベースのイオン伝導体は、ほとんど報告例がない。³⁾

本稿では、イオン性金属錯体を基盤とする機能性固体材料の探索過程で発見された、新しいカリウムイオン伝導体について紹介する。^{4,5)} この化合物は、水和カリウムイオンをイオン伝導種としてもつ固体イオン伝導体であり、室温程度の温度領域でも超イオン伝導を示す。また、既存の金属錯体ベースのイオン伝導体が剛直な配位高分子構造^{*1}をもっているのに対して、本稿で紹介する化合物はディスクリートなアニオン性金属錯体^{*1}から構成されている。そのため、この化合物の固体は成型しやすく、接合剤を混ぜなくても別の固体材料と良好に接着する。この種の新しいタイプの

イオン伝導体の開発状況と展望について述べていく。

2. 特異な分子配列をもつロジウム-亜鉛錯体

我々の研究グループでは、様々な官能基を導入したイオン性のディスクリート金属錯体を合成し、クーロン力以外の分子間相互作用が固体構造を支配する新しいタイプのイオン性固体（非クーロン力支配型イオン性固体；NCIS）の開拓を進めてきた。⁶⁾ その過程で、L-システイン (L-H₂cys) を配位子としてもつロジウム(III)-亜鉛(II)八核錯体 ([Rh₄Zn₄(L-cys)₁₂O]⁶⁻；[1]⁶⁻) (図1)が、特徴的な結晶化挙動を示すことを見出した。⁴⁾

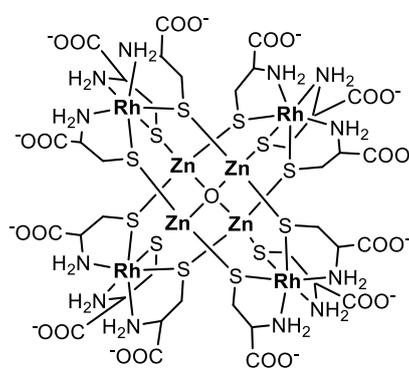


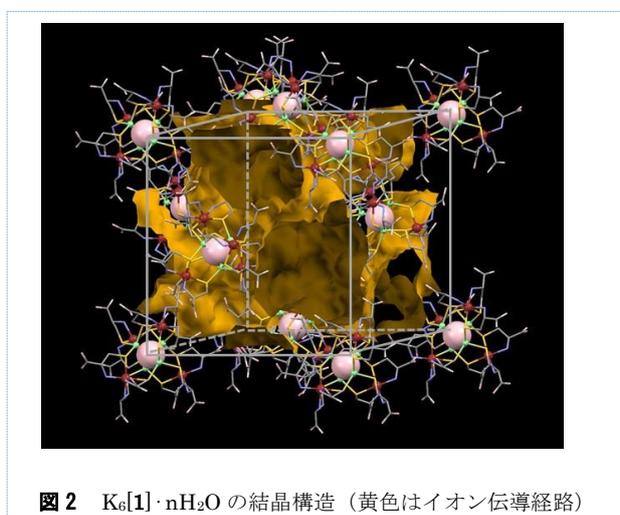
図1 ロジウム(III)-亜鉛(II)八核錯体 ([1]⁶⁻) の分子構造

この錯体は、6価の負電荷をもつ球状の分子構造であり、表面にシステインに由来する12個のカルボキシレート基 (-COO⁻) と12個のアミノ基 (-NH₂) をもつ。通常、カルボキシレート基をもつ多核錯体は、金属イオンと配位結合し、配位高分子を形成する傾向にある。しかし、この錯体は、どのような金属イオンを対カチオンとして用いても、分子間水素結合が優先され、ディスクリートな状態を保つ。

代表例として、[1]⁶⁻のカリウム塩 (K₆[1]·nH₂O) の結晶構造を図2に示す。アニオン[1]⁶⁻は、面心立方格子状に配列した最密充填構造をもち、アミノ基とカルボキシレート基間の水素結合により互いに連結されている。K₆[1]·nH₂Oの格子構造中には、3次元に広がった空間が存在しており、その内部には、錯体アニオ

*1 金属錯体は、錯体どうしの結合の次元性により、1~3次元の無限構造をもつ「配位高分子」と錯体どうしの結合をもたない「ディスクリート金属錯体」に大別される。配位高分子はMetal-organic Framework (MOF) と呼ばれ、均質なナノ細孔空間をもつ多孔性材料として知られている。一方、ディスクリート金属錯体の固体構造は脆弱であり、固体材料との利用例は少ないが、溶媒可溶性であり成型性にも優れることから、発光性材料や触媒として利用例が多い。

ン1分子あたり、55個の水分子と6個の K^+ イオンで満たされている。興味深いことに、100 K (-173°C)まで冷却した状態においても、 K^+ イオンの位置は固定されず、激しい構造乱れ（ディスオーダー）が観測された。これは、 K^+ イオンが結晶状態においても、高い運動性を有していることを示唆している。結晶中において、 K^+ イオンは、水分子に配位されたアクアイオン ($[K(H_2O)_n]^+$) の状態で存在している。 K^+ イオンに配位していない多数の水分子は、ナノメートルサイズの空間に閉じ込められ、いわゆる「ナノ構造水」の特性をもち、氷点下の温度でも凍結しない性質をもつ。このことが、後述するように、0°C以下の低温領域においても、この物質が超イオン伝導を示す鍵となる。



3. 固体電解質としての特性

$K_6[1] \cdot nH_2O$ のイオン伝導度は、単結晶交流インピーダンス法により評価した。イオン伝導性評価は、粉体やペレットを用いて実施する例が多いが、粒界抵抗の影響を取り除くためには、単結晶法が適している。クラックの入っていない良質な単結晶にカーボンペースト電極を取り付け、クライオスタットとインピーダンスアナライザを用いて、190 K (-83°C) から 340 K (67°C) までの温度範囲で、イオン伝導度を測定した。同様に得られるナトリウム塩 $Na_6[1] \cdot nH_2O$ とリチウム塩 $Li_6[1] \cdot nH_2O$ のデータと合わせて図3に示す。

カリウム塩 $K_6[1] \cdot nH_2O$ は、300 K において、 $\sigma = 0.013$ S/cm という高い伝導率を示した。この値は、固体電解質として実用的とされるイオン伝導度の指標 10^{-3} S/cm を大きく超えており、「超イオン伝導体」に分類される。温度上昇にとまらぬ、 $K_6[1] \cdot nH_2O$ の伝

導率は増加するが、260 K 以上の高温領域での増加率は、190 K (4.2×10^{-8} S/cm) から 260 K (3.1×10^{-3} S/cm) までの増加率に比べて穏やかになる。アレニウスプロット（図3右）から、イオン伝導の活性化エネルギー (E_a) は、190-260 K の低温領域では 0.69 eV と大きく、260-340 K の室温近辺の温度領域では、 $E_a = 0.17$ eV と小さくなっていることがわかる。この変化は、固体中に含まれるナノ構造水の 260 K (-13°C) 付近でのガラス転移に由来すると考えられる。すなわち、260 K 以上では、結晶空間内の結晶水は溶解し、液体のように運動性を有していると推定される。室温付近の E_a の値は、KCl や NaBr などの電解質水溶液 ($E_a = 0.1-0.2$ eV) や伝導性セラミクスである NASICON や KSICON などの値 ($E_a = 0.05-0.3$ eV) に匹敵する。 E_a が小さいことは、イオン伝導度の温度変化が小さいことを意味しており、室温近辺の温度変化に対して安定なイオン伝導体であるといえる。

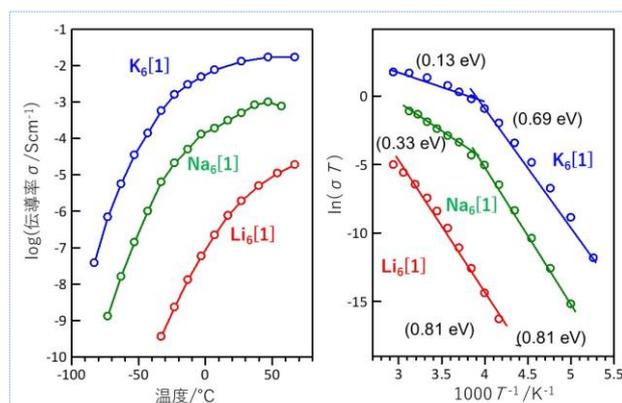


図3 (左) $M_6[1] \cdot nH_2O$ ($M = Li, Na, K$) の伝導率の温度依存性と (右) アレニウスプロット (カッコ内は活性化エネルギー)。

240 K (-33°C) においても超イオン伝導レベルにあることは、特筆すべき点である。バルクの KCl 水溶液では、氷点付近以下で凍結が始まり、電解液としての利用は困難になる。一方、 $K_6[1] \cdot nH_2O$ は、ナノ構造水の不凍効果により、氷点下においても高い運動性を保持している。

$K_6[1] \cdot nH_2O$ のイオン伝導度を $Na_6[1] \cdot nH_2O$ と $Li_6[1] \cdot nH_2O$ のものと比較すると、300 K において、 $M = K^+ (1.3 \times 10^{-2}$ S/cm) $> Na^+ (5.0 \times 10^{-4}$ S/cm) $> Li^+ (1.6 \times 10^{-6}$ S/cm) の順に低下している。これまでに報告されている配位高分子ベースの固体イオン伝導体では、イオン半径に反比例して $K^+ < Na^+ < Li^+$ の

順で大きくなる傾向にあった。³⁾ 一方、このイオン性固体では、最も大きな K^+ イオンが最も高いイオン伝導率を示す結果となっており、セラミクスや高分子伝導体に多く見られる挙動である。

4. 伝導イオン種の決定

$K_6[1] \cdot nH_2O$ のように、多数の水分子が含まれるイオン伝導体の場合、伝導イオン種が H^+ である可能性を考慮する必要がある。一般的な固体イオン伝導体の場合、カリウムのノンブロッキング電極として金属カリウムを利用して輸率を決定する。一方、水和カリウムイオン伝導体の場合には、金属カリウムと水分子が直ちに反応して分解してしまうことから、適切なノンブロッキング電極の候補が無く、別の方法で伝導種を決定した。

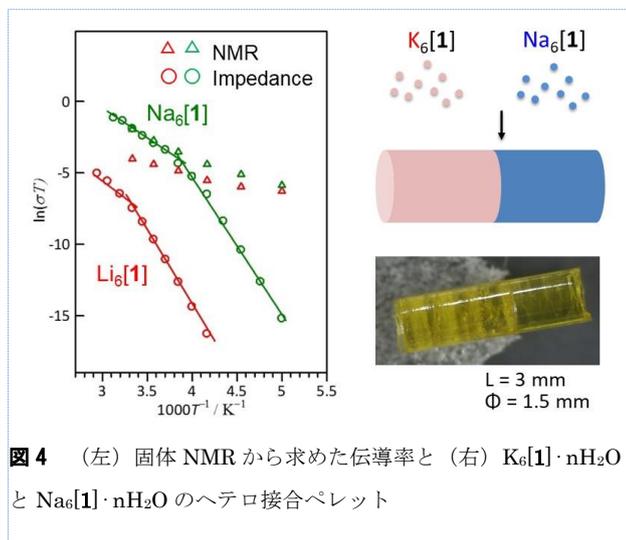


図4 (左) 固体 NMR から求めた伝導率と (右) $K_6[1] \cdot nH_2O$ と $Na_6[1] \cdot nH_2O$ のヘテロ接合ペレット

まず、 H^+ ノンブロッキング電極である PtC/H_2 を利用してインピーダンス測定を行うと、伝導挙動に有意な変化がなく、 H^+ イオン伝導の寄与は無視できる程度であることが示された。次に、 7Li , ^{23}Na , および ^{39}K 固体 NMR スペクトルを測定したところ、シャープなシグナルが観測され、さらに、緩和時間から計算される伝導率が実験値とよく一致した (図 4 左)。また、 $K_6[1] \cdot nH_2O$ と $Na_6[1] \cdot nH_2O$ のヘテロ接合ペレットを作成し (図 4 右)、 K^+ と Na^+ の自然拡散の様子を原子吸光測定により調査したところ、拡散距離と拡散時間から、相互拡散定数 D が $5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ と求められた。この拡散定数の値は、固体 ^{23}Na NMR から求められた拡散定数 $7.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ と良い一致を示したことから、固体中のアルカリ金属イオン運動は、バルク拡散によ

るものであることが示された。加えて、溶液相と固相の間のイオン交換挙動なども総合して、 $K_6[1] \cdot nH_2O$ における主要な伝導イオン種が水和カリウムイオンであることを決定した。

より直接的に K^+ イオン伝導性を証明するために、現在、 $K_6[1] \cdot nH_2O$ を固体電解質として用いて、 K^+ イオン全固体二次電池の試作を進めている。詳細は割愛するが、水に対して安定な正極/負極活物質を選択することにより、サイクル特性に優れた充放電挙動が確認できている。

5. イオン輸送メカニズム

$K_6[1] \cdot nH_2O$ の高いイオン伝導率を理解するために、微視的な駆動機構について簡単に解説しておく。単結晶 X 線構造解析結果を見返すと、伝導経路となる結晶内空間の最も狭い部分はおおよそ 400 pm であり、水和カリウムイオンの直径 (464 pm) よりも狭い。これは、水和カリウムイオンがそのまま固体中を拡散することが困難であることを示している。このため、我々は、カリウムイオンが脱水和し、 $[1]^{6-}$ に存在する多数のカルボキシレート基と結合交換しながら透過する機構を提案している (図 5)。実際、 $K_6[1] \cdot nH_2O$ の結晶構造中には、アクアカリウム錯体 $[K(H_2O)_n]^+$ の他に、直接カルボキシレート基が結合した K^+ イオンも観測されている。従って、イオン伝導においては、カリウムイオン上の配位子置換反応が律速過程であると推定される。アルカリ金属イオンの配位子置換反応速度は、一般に、表面電荷密度に反比例することが知られている。従って、イオン半径が最も小さい Li^+ イオンが最も運動性が低く、イオン半径の大きい K^+ イオンが最も運動性が高いという事実も矛盾なく説明できる。

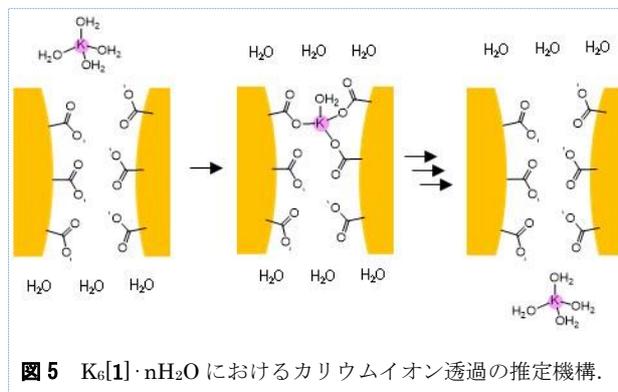


図5 $K_6[1] \cdot nH_2O$ におけるカリウムイオン透過の推定機構。

カリウムイオンがカルボニル基によって脱溶媒しながら狭小部位を通過する拡散機構は、天然系の

K⁺チャンネルタンパク質⁷⁾と酷似している。イオンチャネルの機能を模倣する人工物質として、イオノフォアが知られている。しかし、K⁺チャンネルを構造的に模した結晶性の人工物質は知られておらず、この化合物が初めての例と思われる。

6. カリウム超イオン伝導体の開発状況

本稿で紹介した RhZn 系水和カリウム超イオン伝導体をカリウム二次電池の固体電解質として使用する際には、伝導率のさらなる向上が求められる。そこで、最後に、著者らが取り組んでいる類似体開発について簡単に紹介する。

今回報告した $K_8[1] \cdot nH_2O$ の室温伝導率 (0.013 S/cm) は単結晶におけるデータであり、実際に材料として利用するペレットや粉末形態では、粒界抵抗による伝導率低下が起こる。これを克服するためには、さらなる高イオン伝導体の開発が必要である。そこで、我々は、金属クラスター錯体の負電荷を増大させ、固体中の伝導イオン密度を増加させる分子設計に取り組んでいる。最近、錯体 $[1]^{6-}$ を構成する2種類の金属イオンのうち、四面体型 Zn^{II} イオンを Ag^I イオンに置き換えたアニオン性金属クラスター ($[Rh_4Ag_4(L-cys)_{12}]^{8-}$; $[2]^{8-}$) の開発に成功した (図6)。⁸⁾ クラスター $[2]^{8-}$ は、 $[1]^{6-}$ とほぼ同一の分子サイズでありながら、8価の負電荷を有している。予備的実験では、錯体 $[2]^{8-}$ のカリウム塩 ($K_8[2] \cdot nH_2O$) は、ペレット成型した状態においても、伝導率 σ が 10^{-3} S/cm を超える超イオン伝導レベルに達していることを確認している。⁵⁾

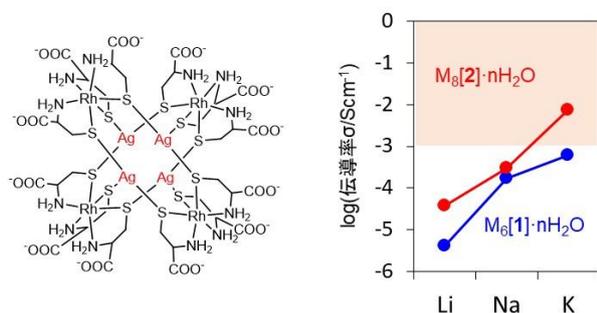


図6 (左) $[2]^{8-}$ の分子構造と(右) $M_6[1] \cdot nH_2O$ と $M_8[2] \cdot nH_2O$ の伝導率の比較 (300 K, ペレット成型状態)。

本稿では、新概念をもつイオン性固体であるNCISの開発過程で見出された水和カリウム超イオン伝導体

について、その特徴を概説した。水和イオンが高速伝導する結晶性材料はこれまでほとんど知られておらず、水に対して安定な小型二次電池などへの応用が期待される。また、純粋学術分野においては、これまで溶液系でのみ可能であった水和イオンの自由運動に由来する物性研究が固体でも可能となり、未知の固体物性の発見も期待される。⁹⁾

謝 辞 本研究は、JST-CREST 事業「新機能創出を目指した分子技術の構築」領域および日本学術振興会科学研究費助成事業の支援を得て実施されました。本研究を共同で実施した、中澤康浩教授 (大阪大学)、山下智史助教 (大阪大学)、福田陽祐博士 (大阪大学卒)、山下右京氏 (大阪大学卒) に深く感謝致します。

文 献

- 1) S. Kanda, S. Kawaguchi, J. Chem. Phys. 34, 1070 (1961).
- 2) B. M. Wiers, M.-L. Foo, N. P. Balsara, J. R. Long, J. Am. Chem. Soc., 133, 14522-14525 (2011).
- 3) N. Yoshinari, T. Konno, Chem. Lett., 50, 697-710 (2021).
- 4) N. Yoshinari, S. Yamashita, Y. Fukuda, Y. Nakazawa, T. Konno, Chem. Sci. 10, 587-593 (2019).
- 5) 今野巧, 吉成信人, 「イオン性固体」, WO/2018/079831.
- 6) Nobuto Yoshinari, Takumi Konno, "Coordination Molecular Technology" in "Molecular Technology, Volume 4: Synthesis Innovation (Ed. H. Yamamoto, T. Kato)", 2019, pp. 199-230, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- 7) J. H. Morais-Cabral, Y. Zhou, R. MacKinnon, Nature, 414, 37-42 (2001).
- 8) Y. Fukuda, N. Yoshinari, T. Konno, Inorg. Chem. 60, 468-475 (2021).
- 9) 今野巧, 山下智史, 中澤康浩, 吉成信人, 「熱電変換素子」, WO/2019/208753.

筆 者 紹 介

吉成 信人 (よしなり のぶと)
大阪大学・准教授

略歴 2010年大阪大学大学院理学研究科博士後期課程修了, 2010年大阪大学助教, 2015年同講師, 2019年同准教授(現職)。研究テーマ: 金属クラスターおよびその集積体の構築と機能開拓。



[連絡先] 〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1 大阪大学大学院理学研究科
E-mail: nobuto@chem.sci.osaka-u.ac.jp

今野 巧 (この たくみ)
大阪大学・教授

略歴 1985年筑波大学大学院化学研究科博士課程修了, 1987年筑波大学助手, 1994年同講師, 1997年群馬大学助教授, 1998年同教授, 2000年大阪大学教授, 2013年~2020年CREST研究代表者。研究テーマ: チオラト錯体をベースとする多核および超分子金属錯体の開発。



[連絡先] 〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1 大阪大学大学院理学研究科
E-mail: konno@chem.sci.osaka-u.ac.jp