

解 説

結晶格子内の水が媒介するカリウム超イオン伝導

吉成 信人

大阪大学大学院理学研究科化学専攻

(受取日：2022年3月5日，受理日：2022年3月15日)

Potassium Superionic Conduction Mediated by Water Molecules in the Crystal Lattice

Nobuto Yoshinari

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University

(Received Mar. 5, 2022; Accepted Mar. 15, 2022)

While many superionic conductors for light alkali metal ions (Li^+ or Na^+) have been developed based on ceramics and metal-organic composite materials, fast ion conduction of larger K^+ ions in ambient conditions has long been a challenging target because of the large ionic radius of K^+ ion. Recently, our research group reported a unique supramolecular framework of the nanometer-sized spherical metal complex (K-NCIS), which shows excellent K^+ conduction of 13 mS/cm at room temperature. Although the presence of many solvated water molecules in the crystals accelerated the K^+ conductivity in K-NCIS, the mobility of K^+ was not frozen even below 0 °C owing to the anomalous behavior of water molecules filled in the crystal lattice. The high transport number (t) of K^+ for K-NCIS was proven by the NMR spectroscopy and ion-diffusion experiment in the solid-state. An ongoing study on constructing all-solid-state K^+ batteries using K-NCIS as solid-electrolyte will also be described.

Keywords: ionic conductor, K^+ ion, metal complex, nano-confined water molecules, all-solid-state battery

1. はじめに

安定化ジルコニアや β -アルミナなどの一部の無機固体は、固体状態でもイオン伝導性を示す「固体イオン伝導体」として振舞うことが知られており、 O_2 センサーや CO_2 センサーとして利用されている。近年では、固体イオン伝導体を固体電解質として利用することにより、リチウム二次電池やナトリウム二次電池の安全性や高エネルギー密度化を図る試みが広く検討されている。電解質を溶剤に溶かした既存の電解液は、陽イオンと陰イオンの両方が運動するため、電流全体に対する電池反応に関わるイオンの寄与（輸率 t ）は 0.5 かそれ以下になる。一方、固体イオン伝導体では、対象となる陽イオンのみが運動するため、その輸率 t はほぼ 1（シングルイオン伝導）となる（Fig.1）。このため、余分な副反応が起こらず、安全性や信頼性が向上することが期待されている。加えて可燃性の有機溶剤（エチレンカーボネートやプロピレンカーボネート）を必要とせず、難燃性であることもメリットである。さらに、固体電解質を薄膜化することにより、電池の厚みを低減し、積層化が可能となり、高エネルギー密度化にも寄与できる。

しかしながら、これまでに開発されている高性能な固体イオン伝導体の多くは非常に硬いセラミクスを媒体としている。このため、1000 °C を超える温度で焼成しなければ境界が消失せず、十分な導通性を確保できない。このため、正極材料や負極材料と接合する際に高い熱耐久性を要求す

るほか、製造エネルギー効率の面でも不利であるという問題を抱えていた。また、ナトリウムよりも大きいカリウムイオンを室温で導通する固体イオン伝導体はほとんど知られておらず、カリウムを伝導イオン種として用いた全固体電池も実現していなかった。

本稿では、著者らのグループが最近報告した、新しいカリウムイオン伝導体（非クーロン性イオン固体；K-NCIS）について紹介する。^{1,2)} K-NCIS は、ナノサイズのアニオン性金属錯体が結晶格子を形成し、その隙間を多数の水分子と伝導イオンである K^+ イオンが充填することにより、高速 K^+ 伝導を実現している。結晶格子を維持しているのは弱い水素結合のみであることから、K-NCIS は軟らかく、プレス操作により粒界のないペレットが成型できる。また、0 °C 以下の温度領域でも内部が凍結することなく $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を超える高いイオン伝導率を維持するという特徴を持つ。K-NCIS は、セラミクス伝導体と異なり、構造中に水を含む水和イオン伝導体である。このため、基本的なイオン伝導率測定以外に固体 NMR スペクトルの緩和時間の温度依存性やイオンの相互拡散の観測により、伝導イオン種が K^+ であると証明した。また、伝導率は 260 K 付近を境に活性化エネルギーが変化しており、結晶の間隙空間内に閉じ込められた構造水の熱相転移が関連していることも示唆された。以下では、K-NCIS の伝導イオン種の決定の過程や最近の全固体カリウム電池への応用研究について概説する。

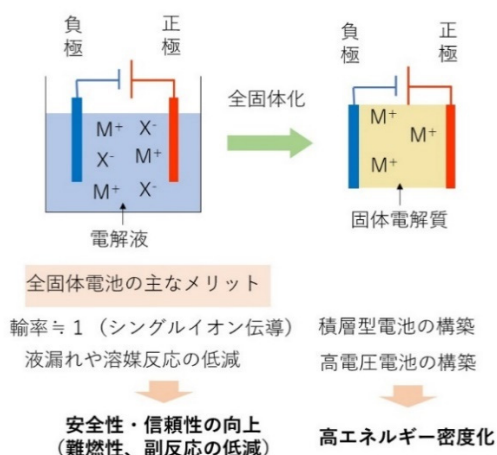


Fig.1 Advantage of all-solid-battery using solid-electrolyte. (Color online).

2. 間隙空間を利用したイオン伝導体の設計

まず、K-NCIS の分子設計指針を簡単に紹介したい。原子やイオン等の球状の剛体粒子が固体として集まる場合、空間は完全には充填されず、粒子配列に応じて間隙空間が形成されることはよく知られている。最密充填構造の充填率は 74 % であるから、あらゆる単一粒子固体は最低でも 26 % の間隙空間を有するといえる。水素吸蔵合金 (Ti/Mg-H₂) や Li 二次電池負極材料 (Li 導入グラファイト) などは、金属原子や炭素原子からなる結晶格子の間隙空間に H や Li⁺などを包接して高機能を発現している例である。しかしながら、これら単原子から構成される間隙空間はサイズが小さく、内部に侵入できる粒子は、ごく小さい原子やイオンに限られていた。

我々は、単原子の代わりに、大きな球状多核金属錯体を利用して格子構造を構築すれば、ナノメートル級の間隙空間をもつ固体が得られるのではないかと考えて、この種の金属錯体の集積固体の研究を進めてきた (Fig.2)³⁻⁵⁾。素材として金属錯体を採用した理由は、球対称に近い分子を比較的簡便に合成でき、構造調整も容易であるためである。この研究の過程で、球状多核金属錯体が負電荷をもち、対イオンとして、Na⁺イオンや K⁺イオンを伝導イオン種として導入でき、イオン伝導体にも展開できると着想した。

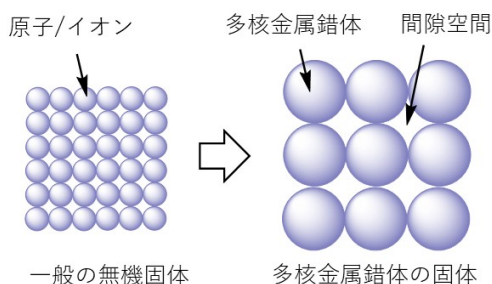


Fig.2 Automatic Formation of large inter-particle spaces in the crystal lattice of spherical metal complexes. (Color online).

一般に、物質のイオン伝導度 σ は、伝導イオン種の運動性 μ と固体密度 d の積に比例するため、高性能なイオン伝導体を得るためには、 μ と d の両方を同時に向上させる必要がある。そこで、イオン伝導体としての利用に適した金属錯体として、(1) K⁺や Na⁺などの伝導イオンが通過するのに十分な大きさの間隙空間を構築できること、(2) 大き

な負電荷をもち、内包する伝導イオンの密度を増加させることができること (d の向上)、(3) 水分子と親和性が高く、伝導イオンと金属錯体とのクーロン束縛を低減させることができること (μ の向上)、という 3 つの要件を満たす球状金属錯体の探索を行った。

3. K⁺超イオン伝導体 (K-NCIS) の合成と構造

前項の要件を満たす化合物として、天然アミノ酸である L-システイン (L-H₂cys) を含むロジウム—亜鉛混合金属錯体 ([Rh₄Zn₄(L-cys)₁₂O]⁶⁻; 以下, [1]⁶⁻と称する) に注目した。この錯体は、今野らが、異種金属多核錯体の構造研究を目的として、1994 年に報告した化合物である。⁶⁾ この錯体は、直径が約 1.6 ナノメートルであり、一般的な単原子アニオン (直径 0.3-0.4 ナノメートル) よりも 4 倍以上大きい。また、6 価の負電荷をもち、水に対する親和性も高く、前項で述べた高イオン伝導体の要件に合致するものであった。

K-NCIS は、この錯体 [1]⁶⁻ のカリウム塩 (K₆[1]) の水和物であり、L-システイン、塩化ロジウム、塩化亜鉛、水酸化カリウムという汎用市販試薬から、2 段階の合成手順により水中で合成される (Fig.3)。水酸化カリウムの代わりに、水酸化リチウムや水酸化ナトリウムを用いた場合には、リチウム塩 (Li₆[1]; Li-NCIS) およびナトリウム塩 (Na₆[1]; Na-NCIS) がそれぞれ得られる。

100 K (-173 °C) に急速凍結した単結晶の X 線構造解析の結果、K-NCIS, Na-NCIS, および Li-NCIS は、全て P2₁3 空間群で結晶化し、金属錯体 [1]⁶⁻ が面心立方格子構造に配置していることが判明した。隣接する金属錯体同士は、水素結合によりゆるやかに連結されている。

K-NCIS の格子構造には、三次元状に広がった間隙空間が存在しており、その内部は、錯体 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。K⁺イオンや水分子の位置は固定されておらず、多数の構造乱れが観測された。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。K⁺イオンは、水分子に配位されたアква錯体 ([K(H₂O)_n]⁺) の状態で存在していた。K⁺イオンに配位していない多数の水分子は、最大 2 ナノメートル径の空間に閉じ込められており、凝固温度が 0 °C よりも低くなっていることが予想される。このことが、後述するように、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。

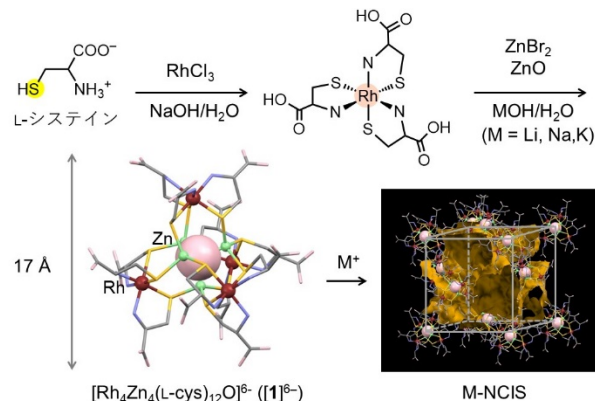


Fig.3 Synthetic route and crystal structure of M-NCIS. Orange area indicates the inter-particle space in M-NCIS. (Color online).

4. K-NCIS のイオン伝導特性

固体イオン伝導率 σ は式(1)で定義される。(R: 試料の抵抗値, d: 試料の厚み, S: 試料の断面積)

$$\sigma [\text{S cm}^{-1}] = d [\text{cm}] / (R [\Omega] \times S [\text{cm}^2]) \quad (1)$$

σ は温度に大きく依存することが知られていることから、測定はいくつかの温度条件で行うことが一般的である。固体イオン伝導体の R の測定には、交流インピーダンス法が広く用いられている。これは、粒界抵抗や界面抵抗などの寄与を区別して測定できるためである。測定結果は横軸に実部 ($\text{Re}(Z)$)、縦軸に虚部 ($\text{Im}(Z)$) をとった Nyquist 図を作成して分析する。イオン伝導体の伝導挙動は、遅延成分であるコンデンサ成分 (C) と遅れない抵抗成分 (R) を含む RC 並列回路 (Fig.4(a)) として記述できることが知られており、Nyquist 図は半円状のプロットとして現れる。このとき、半円の実部直径がサンプルの抵抗 R [Ω] に相当し、半円の頂点に相当する周波数は、遮断周波数 $f_c = 1/(2\pi RC)$ に対応する。さらに、低周波極限では拡散現象に由来する抵抗 (Warburg インピーダンス; ZW) の寄与が大きくなり、直線状の応答として観測される。

本研究では粒界抵抗の影響を極力除外するため、単結晶 2 端子での交流インピーダンス法を実施した。K-NCIS の単結晶 ($0.40 \text{ mm} \times 0.40 \text{ mm} \times 0.40 \text{ mm}$) の 2 つの面に導電性ペーストである DOTITE と金線 ($\phi = 25 \mu\text{m}$) を取り付け、さらにエポキシ系接着剤で多重にコーティングを行った。接着剤によるコーティングは、K-NCIS の単結晶に含まれる水和水が真空測定中に脱離することを防ぐための操作である。ここで、コーティング作業中の脱水和の影響は、各データをいずれも最適条件における単結晶を用いた測定を行うことで除外している。また、非イオン伝導体を用いた実験により、バルク伝導に対して界面伝導の寄与は十分小さいことを確認している。

このようにして準備した電極付き単結晶をクライオスタットに導入した上でインピーダンスアナライザに接続し、190 K ($-83 \text{ }^\circ\text{C}$) から 340 K ($67 \text{ }^\circ\text{C}$) までの温度範囲で、10 K ずつ昇温させながら 2.51 MHz から 0.04 Hz の周波数範囲で交流インピーダンスを測定した。

代表例として 200 K, 230 K, 300 K の Nyquist 図を Fig.4(b)-(d) に示した。200 K のチャートには、高周波数側にバルク伝導による半円状の応答と、低周波数側に ZW による直線状の応答が観測された。一方、230 K のチャートでは半円の左端が消失しており、300 K では完全に消滅している。これは、温度上昇により抵抗 R が小さくなり、遮断周波数 f_c が大きくなった結果、測定周波数範囲に半円が観測されなくなったことを意味する。このため、240 K 以上の温度領域では、ZW の直線部分の x 切片を抵抗値 R とした。このようにして求めた K-NCIS の伝導率を片対数プロットにしたものが Fig.4(e) である。ナトリウム塩 Na-NCIS とリチウム塩 Li-NCIS のデータも同時に掲載している。

K-NCIS は、300 K において、 $\sigma = 1.3 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 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 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を大きく超えており、「超イオン伝導体」に分類される。温度上昇にともない、K-NCIS 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 ($4.2 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$) から 260 K ($3.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) 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 (Fig.4(f)) を作成したところ、K-NCIS の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、 $E_a = 0.17 \text{ eV}$ と 1/4 程度に小さくなっていることがわかった。この変化の原因を断定することは現時点では困難であるが、間隙空間内に閉じ込められた構造水が 260 K ($-13 \text{ }^\circ\text{C}$) 付近で運動を停止することに由来すると考えている。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。260 K 以上での

E_a の値は、塩化カリウム水溶液や臭化ナトリウム水溶液などの電解質水溶液 ($E_a = 0.1\text{-}0.2 \text{ eV}$) や伝導性セラミクスである NASICON や KSICON などの値 ($E_a = 0.05\text{-}0.3 \text{ eV}$) 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。

K-NCIS が 240 K ($-33 \text{ }^\circ\text{C}$) 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 水溶液は、氷点付近で凍結が始まり、電解液としての利用は困難になる。一方、K-NCIS では、水分子の運動の停止が徐々に進行すると考えられるため、氷点下においても高い伝導性を保持している。

K-NCIS のイオン伝導度を Na-NCIS と Li-NCIS のものと比較すると、300 K において、 $M = \text{K}^+ (1.3 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}) > \text{Na}^+ (5.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}) > \text{Li}^+ (1.6 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1})$ の順に低下している。これは、間隙空間の細孔が K^+ のイオン半径よりも十分大きく、 K^+ の表面電荷密度が最も低いことにより説明できる。また、Li-NCIS では 260 K 付近での伝導率の屈曲が見られない点も異なっている。これは、 Li^+ イオンの水和半径が大きく、伝導の律速過程が K^+ イオンや Na^+ イオンの場合とは異なることに起因していると考えている。

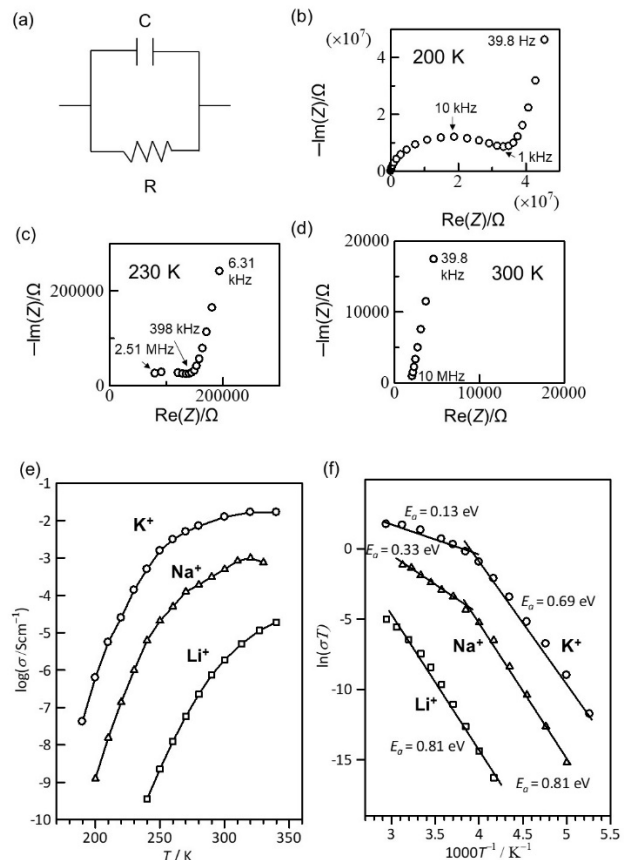


Fig.4 (a) RC circuit and (b) Nyquist plot of K-NCIS at 200 K, (c) 230 K, and (d) 300 K. (e) Temperature dependence of the ionic conductivity of M-NCIS and their (f) Arrhenius plots.

5. K-NCIS の伝導イオン種の調査

全固体電池の固体電解質としてイオン伝導体を利用する際は、イオン伝導率 σ 以外に輸率 t も重要な要素となる。イオン伝導体の伝導率 σ には標的イオン種 M^+ の伝導率 σ_M 以外に、目的外イオン種 N^+ の伝導率 σ_N 、電子伝導の寄与 σ_e 、アニオン成分の伝導率 σ_A など含まれる。輸率 t は、全伝導率 σ のうち、標的イオン種の伝導率の割合であり、

以下のように定義される。

$$t = \sigma_M / \sigma = \sigma_M / (\sigma_M + \sigma_N + \sigma_e + \sigma_A + \dots) \quad (2)$$

冒頭に述べた通り、高効率な全固体二次電池を作成するためにはこの輸率が1に近い理想的な固体イオン伝導体を用いる必要がある。輸率を求める方法としては、標的イオンと同種の金属を材質とする電極（活性化電極あるいはノンブロッキング電極）を用いて σ_M を直接評価する手法が確立している。本研究でのK-NCISの場合、カリウムイオン伝導に対応する活性化電極は金属カリウムである。しかしながら、金属カリウム箔は結晶中の水分子と直ちに反応して水酸化カリウムと水素に分解してしまうため、活性化電極を用いた輸率 t の決定は不可能であった。

σ_K を直接求めることができないことから、本研究では、間接的な方法として、 σ_K 以外の項が十分小さいことを示す実験をいくつか実施した。まず、K-NCISの電子伝導率 σ_e は、定常状態での直流抵抗値から、 $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ 以下の絶縁体であると見積もった。一方、結晶内に存在する水分子の電離による H^+ イオン伝導の寄与 σ_H については、 H^+ の活性化電極である水素ガス充填下の白金カーボン電極(PtC/ H_2)を利用して評価を行った。その結果、水素ガス導入前後でNyquist図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(Fig.5)。また、K-NCISを構成するアニオン種は分子量が 2119 g mol^{-1} の重い金属錯体であり、これが伝導種となる寄与 σ_A は明らかに無視できる。以上の結果から、K-NCISの高いイオン伝導への、 σ_e , σ_H , σ_A の寄与は σ_K よりも十分小さく、主に K^+ イオン伝導に由来することが支持された。

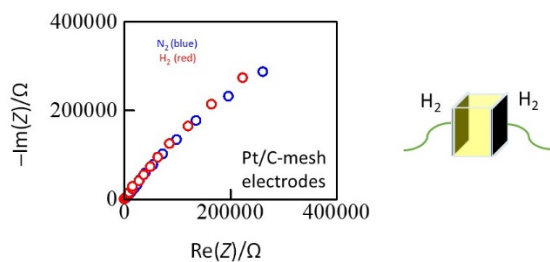


Fig.5 Nyquist plots of K-NCIS with Pt/C electrodes under N_2 and H_2 atmosphere. (Color online).

6. 固体 NMR スペクトル測定および相互拡散実験

イオン伝導体 M-NCIS の内部でアルカリ金属イオン M^+ が素早く拡散する様子は ^7Li (116.6 MHz), ^{23}Na (79.35 MHz), および ^{39}K (28.0 MHz) 固体 NMR スペクトルでも観察された。これらの固体スペクトルは、いずれも分裂を示さず、等方的なシグナル1つのみが観測された (Fig.6(a))。このようなスペクトル挙動は、塩化ナトリウムのような高対称な場にあるアルカリ金属イオンを除けば、素早い運動性を示す溶液相において観測されるものであり、伝導イオン種がアルカリ金属イオンであることを示唆するものである。

さらに、Li-NCIS と Na-NCIS については、NMR シグナルの縦緩和時間 (T_1) の温度依存性を 10 K 刻みで測定し、既存の手法に従い分析を行った。すなわち、 T_1 の測定値を下記の BPP 式(3)⁷⁾とアレニウス式(4)にフィッティングすることによりジャンプレート τ と活性化エネルギー E_a を求めた。

$$T_1^{-1} = C [\tau(1 + \omega^2\tau^2) + 4\tau/(1 + 4\omega^2\tau^2)] \quad (3)$$

(ω : ラーモア周波数, C : 比例係数)

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/k_B T) \quad (4)$$

さらに、式(5)を用いてジャンプレート τ を拡散係数 D に

変換し、さらに式(6)を用いて伝導率 σ を算出したところ、特に Na-NCIS について実験値とよく一致する結果となった (Fig.6(b))。

$$D = l^2/6\tau \quad (l: \text{M}^+ \text{のイオン半径}) \quad (5)$$

$$\sigma = NDe^2/k_B T \quad (6)$$

(N : 伝導イオン密度, e : 電気素量, k_B : ボルツマン定数)

なお、NMR から算出した伝導率のグラフ (Fig.6(b)中の Δ 印)には屈曲が見られない。これは、 τ の導出に用いた温度1点について伝導率を算出し、その他の温度での伝導率は、活性化エネルギー E_a が一定であるという前提を用いてプロットを作成したためである。

加えて、K-NCIS と Na-NCIS のヘテロ接合ペレットを作成し、 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。拡散距離と拡散時間から、これらのイオンの相互拡散定数 D が $5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 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 $7.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 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強く支持された。以上の結果から、K-NCIS における主要な伝導イオン種が K^+ イオンであると決定した。

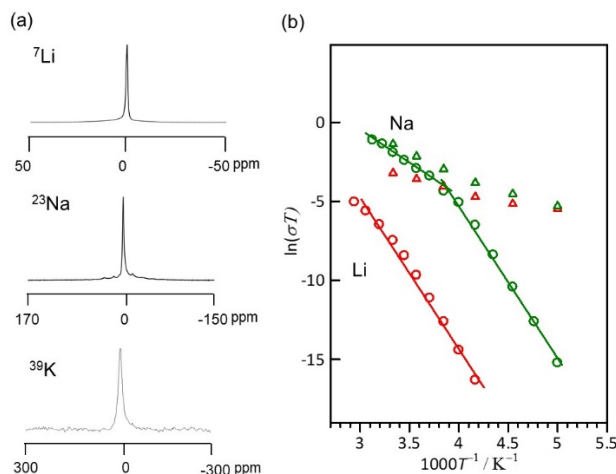


Fig.6 (a) Solid-state ^7Li , ^{23}Na , and ^{39}K NMR spectra of M-NCIS and (b) the ionic conductivities calculated from the solid-state NMR spectral data (Δ) and the AC-impedance measurements (\circ) for Na-NCIS and Li-NCIS. (Color online).

7. 天然カリウムチャネルとの類似性

K-NCIS の高いイオン伝導率を理解するために、我々が推定している分子レベルの伝導機構について、簡単に説明する。単結晶 X 線構造解析結果によると、伝導経路となる結晶内空間の最も狭い部分はおよそ 400 pm であり、 $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ の直径 (464 pm) よりも狭い。これは、 $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ 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、 $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ が脱水和し、金属錯体アニオン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 (Fig.7)。実際、K-NCIS の結晶構造中には、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、 K^+ 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。

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^+ チャネルタンパク質⁸⁾ と酷似している。イオンチャネルの機能を模倣する人工的な物質として、イオノフォアが知られている。し

かし、 K^+ チャ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。

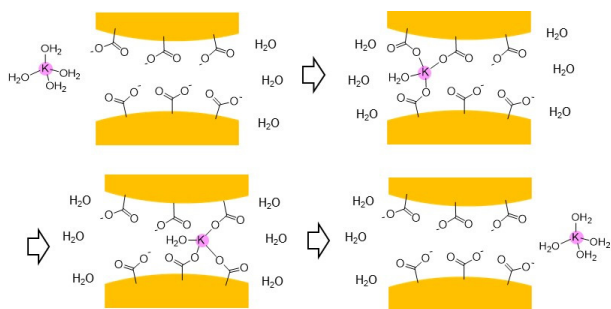


Fig.7 Proposed conducting mechanism of K^+ ions in K-NCIS. The coordinated water molecules were smoothly exchanged with carboxylate arms from metal complexes. (Color online).

8. K-NCIS を組み込んだ全固体電池の開発状況

Fig.1 に示したように、全固体電池を構成するためには、固体電解質に加えて、正極材料と負極材料が必要である。一般的なリチウム二次電池は、金属リチウムあるいはリチウムのインターカレーション材料を負極材料に固定して、正極材料を様々に変更して電池の高容量化を図っている。しかしながら、先に述べた通り、K-NCIS は内部に水を含むため、金属カリウム等を負極に用いることはできない。そこで、水分子により分解しない材料を新たに選定して負極および正極の活物質に使用することにより、K-NCIS を固体電解質として用いた二次電池の試作をおこなった。いくつかの候補物質から絞り込みを行い、プルシアンブルー類似体である $K_nNi[Fe(CN)_6]$ を正極材料に、有機酸化還元剤である $C_6Cl_4O_2$ を負極材料に用いた場合に、全固体カリウム二次電池が構築できることが確認されている (**Fig.8**)。⁹⁾ 構築した二次電池の初回放電容量は 20 mA h^{-1} 、起電力は 0.5 V 程度と、既存のリチウムイオン二次電池よりもその性能ははるかに低い。しかしながら、この二次電池は -40°C でも可逆に動作することが確認された。対応する水溶液系電池は同じ温度で凍結してしまうことから、優れた低温特性を示すことがわかった。この低温特性は、氷点下でも凍結しない K-NCIS 中の K^+ イオンの高い運動性が寄与しているものと考えられる。

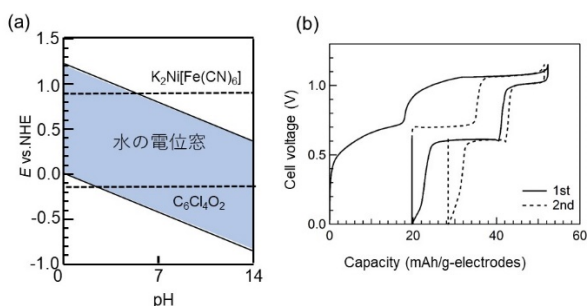


Fig.8 (a) Potential window of water molecules and the redox potentials of $K_2Ni[Fe(CN)_6]$ and $C_6Cl_4O_2$. (b) Charge-discharge profile of the all-solid battery using K-NCIS, $K_2Ni[Fe(CN)_6]$, and $C_6Cl_4O_2$. (Color online).

9. まとめと展望

本稿では、我々のグループで開発したカリウム超イオン伝導体 K-NCIS について、その特徴を概説した。K-NCIS の内部には三次元ナノ空間が広がっており、その中に大量の

水分子とともにカリウムイオンが分布し、イオン伝導を担っている。水が媒介するイオン伝導であるにもかかわらず、 -40°C 付近でも高い K^+ イオン伝導率を保持することは驚異的である。熱測定分野では、狭い空間内に閉じ込められた水分子の示す特異な相転移現象が調査されている。今後、K-NCIS の精密な熱測定により、K-NCIS 内部の水の挙動に関する正確な知見が得られるものと期待される。

水和状態の金属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。ただし、本稿で紹介した K-NCIS は、重量の約 14 % を貴金属であるロジウムが占める。ロジウムは近年急激に価格が高騰しており、K-NCIS の製造単価は 4800 万円/kg と非常に高額である。そこで我々のグループでは、ロジウムを同族のコバルトに置換した新たな材料を開発し、1/100 以下まで製造コストを低廉化することに挑戦している。²⁾

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。実際、K-NCIS に電圧付加することにより、イオンの変位に由来する大きな温度勾配を生じる現象が見出されている。¹⁰⁾

謝 辞

本稿は、日本学術振興会科学研究費助成事業 (19K05496) および、JST-CREST 事業「新機能創出を目指した分子技術の構築」領域 (研究代表者: 今野巧教授) により支援を受け得られた知見をもとに執筆いたしました。本研究を共同で実施した、今野巧教授 (大阪大学)、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) N. Yoshinari, S. Yamashita, Y. Fukuda, Y. Nakazawa, and T. Konno, *Chem. Sci.* **10**, 587-593 (2019).
- 2) 今野巧, 吉成信人, 「イオン性固体」, WO/2018/079831.
- 3) N. Yoshinari, A. Igashira-Kamiyama, and T. Konno, *Chem. Eur. J.* **16**, 14247-14251 (2010).
- 4) K. Igawa, N. Yoshinari, M. Okumura, H. Ohtsu, M. Kawano, and T. Konno, *Sci. Rep.* **6**, 26002(1-8) (2016).
- 5) S. Surinwong, N. Yoshinari, T. Kojima, and T. Konno, *Chem. Commun.* **52**, 12893-12896 (2016).
- 6) T. Konno, K. Okamoto, and J. Hidaka, *Inorg. Chem.* **33**, 538-544 (1994).
- 7) N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679-712 (1948); N. Yoshinari and T. Konno, *Chem. Lett.* **50**, 697-710 (2021).
- 8) D. A. Doyle, J. M. Cabral, R. A. Pfuetzner, A. Kuo, J. M. Gulbis, S. L. Cohen, B. T. Chait, and R. MacKinnon, *Science* **280**, 69-77 (1998); J. H. Morais-Cabral, Y. Zhou, and R. MacKinnon, *Nature* **414**, 37-42 (2001).
- 9) R. Sakamoto, K. Nakamoto, A. Inoishi, M. Ito, N. Yoshinari, T. Konno, Y. Hara, T. Fujii, and S. Okada, *Materials Research Meeting 2021*, E1-PR17-22 (2021).
- 10) 今野巧, 山下智史, 中澤康浩, 吉成信人, 熱電変換素子, WO/2019/208753.



吉成 信人
Nobuto Yoshinari
E-mail: nobuto@chem.sci.osaka-u.ac.jp