

アニオニックな分子性ナノ多孔質骨格で安定化された

伝導性 PEG-M⁺ 複合体の構造と性質

(東理大院・理¹, 日大・文理²)○八木 菜々美¹, 西村 僚太¹, 田中 康子¹,
亀渕 萌¹, 尾関 智二², 田所 誠¹

Crystal structure and properties on ionic conductor of PEG-M⁺ complexes stabilized in anionic molecular nanoporous frameworks

(TUS¹, Nihon Univ.²) ○Nanami Yagi¹, Ryota Nishimura¹, Yasuko Tanaka¹, Hajime Kamebuchi¹, Tomoji Ozeki², Makoto Tadokoro¹

【序】PEG#600 (polyethylene glycol) とアルカリ金属イオン塩 (MX) からなる複合体は、電池材料の固体高分子電解質などに使用されている超イオン伝導体である。一般に、このような超イオン伝導体の高伝導性を向上させるためには、対イオンがない PEG-M⁺ 複合体のみを導入できるアニオン性のナノ多孔質結晶の開発が求められている。

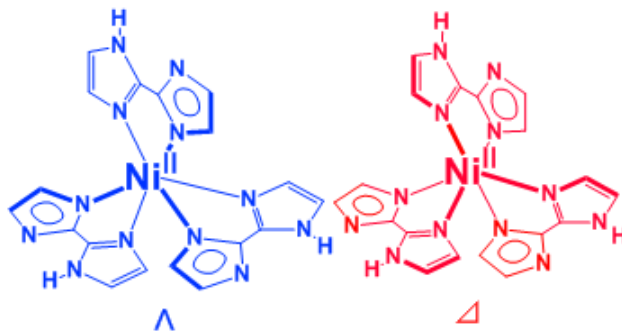


図1 [Ni(Hbim)₃]⁻ のΛ体とΔ体

私たちは、図 1 に示すようなアニオン性の水素結合型の構築素子 [Ni(Hbim)₃]⁻ (Hbim⁻ = 2,2'-biimidazolate monoanion) を自己組織化することでアニオン性の 1 次元ナノチャンネル空孔をもつ分子結晶を組み上げ、その多孔質空孔内に PEG-M⁺ 複合体のみを導入した結晶 { [M₂·(PEG#600)][Ni(Hbim)₃]₂·3MeOH }_n (M = K⁺(1), Rb⁺(2)) を合成することに成功した。この物質は、アニオニックな多孔質構造を有するため、伝導性を妨害するカウンターアニオンの効果を防ぐことができ、イオン伝導度の増大が見込まれる。しかし、これらの結晶は MeOH も空孔内に含まれているため、常温では失透してしまいイオン伝導性の測定はできなかった。今回、新たなサンプリング方法を考案することにより、結晶 1 と 2 の交流インピーダンス測定に成功した。構造解析の結果から、1, 2 ともに [Ni(Hbim)₃]⁻ の光学異性体である Δ 体と Λ 体が交互に水素結合することにより、まず 2 次元ハニカムシート構造を形成し、それらが c 軸方向に 6₅らせんあるいは 6₁らせんを形成した 6 枚 1 組で積層することによって、一次元キラルなナノチャンネル空孔を有していた。結晶 2 の場合、単結晶 X 線構造解析によっ

て $[\text{Rb}_2 \cdot (\text{PEG}\#600)]^{2+}$ 錯体の構造解析にも成功し、 Rb^+ イオンのまわりに配位した PEG の配位構造を決定することに成功した。このチャンネル方向に対して交流インピーダンス測定を行い、基礎物性や単結晶 X 線構造解析の結果とともにそのメカニズムについて検討したので報告する。

【実験】良質な青色単結晶 **1** と **2** は、 H_2bim と $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および $\text{PEG}\#600$ を M^+ イオンを含む強塩基性 MeOH 中で反応させた後、そのろ液を室温で静置することによって得た。交流インピーダンス測定は、単結晶を用いた 2 端子法により、導電性グリース(信越シリコン)を用いて行った。どちらの結晶も、希散しやすい MeOH を内包しており、空気中にさらすと失透してしまうため、端

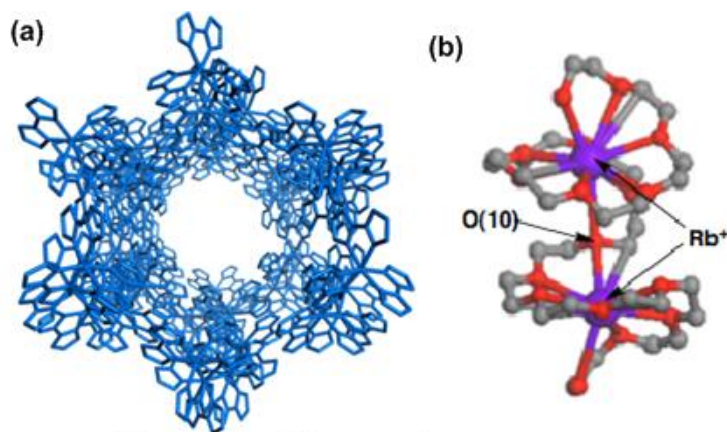


図2 結晶**2**の (a) 骨格のチャンネルと (b) 骨格内の $[\text{Rb}_2 \cdot (\text{PEG}\#600)]^{2+}$ の構造

子付けをするために測定装置にセットする直前まで測定セルごと液体窒素で冷却した。結晶 **2** は、六角柱状晶であり、その長軸方向に対して c 軸の 1 次元キラルチャンネルが形成されている。六角形の底面に対して導電性グリースを用いて金線を張り付けた。測定温度は昇温過程における 223 K

から 293 K の範囲で 1 K ずつ行い、交流インピーダンスは 100 Hz から 1 MHz までの周波数変化で測定した。

【結果と考察】結晶 **2** の伝導度は、240 K 以下の低温領域では、 $\sim 1.0 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ 以下の低い値となった。しかし、240 K 以上では、徐々に伝導度が上昇していき、273 K 付近にて最大値 $2.29 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ を観測した。これは、低温で固まっていた結晶内の PEG が温度上昇により徐々に融解していき、 M^+ イオンのホッピングの自由度が増加したものと考えられる。また、それ以上の温度では著しく伝導度が低下した。これは、結晶内の MeOH が抜けて多孔質構造が失われたためと考えられる。

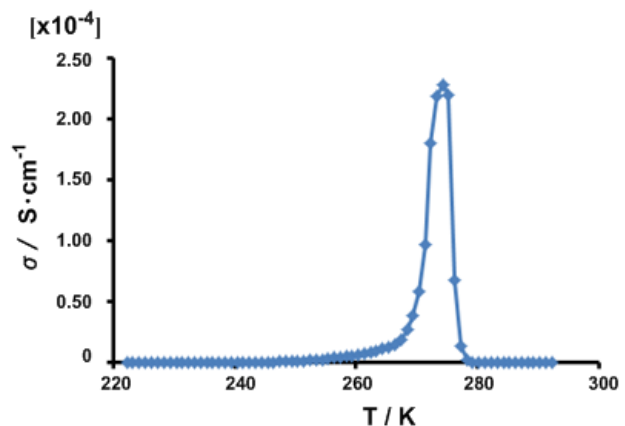


図3 結晶**2**のチャンネル方向における伝導度の温度依存性