

イオン性 Disordered Crystal における指向的イオン伝導

(九州大院・工¹, 分子システム科学センター², JST さきがけ³, 京都大院・理⁴,
高輝度光科学研究センター⁵)

○ 松木 昌也¹, 山田 鉄兵^{1,2,3}, 出倉 駿⁴, 北川 宏⁴, 安田 伸広⁵, 君塚 信夫^{1,2}

Rectified ionic conduction in ionic disordered crystals

(Graduate School of Engineering, Kyushu Univ.¹, the Center for Molecular Systems, Kyushu University², PREST, JST³, Graduate School of Science, Kyoto University⁴, Japan Synchrotron Radiation Research Institute⁵) ○Masaya Matsuki¹, Teppei Yamada^{1,2,3}, Shun Dekura⁴, Hiroshi Kitagawa⁴, Nobuhiro Yasuda⁵, Nobuo Kimizuka^{1,2}

【序】 イオンの運動方向を制御することはエネルギー変換や信号伝達系の構築において重要な因子の一つである。その中でもイオンの運動方向を一方向のみに指向的に制御する整流作用を人工系において設計するための指針は未だに得られていない。そこで本研究ではイオンの整流作用を示すイオン伝導システムの開発を目標とした。

整流作用を発現させるために、我々はラチェット構造と Disordered Crystals に着目した。

ラチェットとは周期的な非対称構造によって動作方向を一方向に制限する仕組みで、近年、分子の一方向輸送に応用されている¹⁾。また Disordered Crystals は分子が周期的に配列していながらその配向に自由度を有する物質のことで、近年イオン性 Disordered Crystals においてイオン伝導性が報告されている。²⁾ つまり分子スケールでイオン伝導パスの構造を決めることができる。そこで我々はラチェット構造を有するイオン伝導パス(Fig. 1)を構築すべく、イオン性 Disordered Crystals にキラリティを導入し、そのイオン伝導特性を評価した。

昨年テトラエチルアンモニウムと D-10-カンファースルホン酸から成るイオン対 **1** (Fig. 2) についてイオンの運動性を電気化学測定によって検討した結果、イオンの拡散運動が結晶中で指向性を有していることが示唆された。³⁾

指向的なイオン伝導の機構及び一般性を調べるため、本発表において我々は系統的な構造の違いに伴う物性評価を目的とした。イオン対 **1** の類似体としてテトラメチルアンモニウムを用いたイオン対 **2** (Fig. 2) について結晶構造とイオンの運動性について報告する。

【実験】

すべてのプロトン为重水素化したテトラメチルアンモニウムヒドロキシドと D-10-カンファースルホン酸を水中で混合し、再結晶することにより、イオン対 **2** を得た。相転移温度を DSC により評価した。また各相の結晶構造を単結晶 X 線構造解析、イオンの運動挙動を固体 NMR 及びイオン伝導度測定によって評価した。

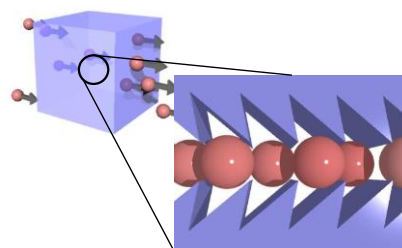


Fig. 1 ラチェット構造の伝導パス

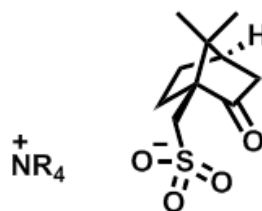


Fig. 2 イオン対の構造式 (**1**: R=Et, **2**: R=Me)

【結果及び考察】

DSC 測定の結果 (Fig. 3)、イオン対 **2** は 4 つの結晶相を有していることがわかった。

次に固体 NMR によりイオン対 **2** の運動性を評価した。 ^1H NMR によってアニオン、 ^2H NMR によってカチオンの運動性をそれぞれ別々に評価した。 ^1H NMR (Fig. 4) において、III 相でスペクトルの先鋭化が観測され、カンファースルホン酸アニオンが長軸方向を軸にスイング運動していることがわかった。一方 ^2H NMR (Fig. 5) より、カチオンはすべての相で等方的に回転しており、イオン対 **2** が Disordered Crystal であることが示された。

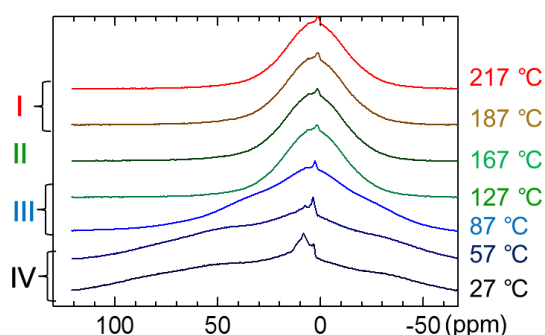


Fig. 4 イオン対 **2** の固体 ^1H NMR

また単結晶 X 線構造解析の結果 (Fig. 6) 空間群はキラルな空間群となり、その結晶構造はアニオンのカンファー部分のカルボニル基が矢印のように $+b$ 軸方向に傾いて配列した、ラチェット状構造である。このような構造はイオン対 **1** においても確認されており、イオン伝導の整流性が期待できる。またこのような構造は IV~II 相で確認され、広い温度領域でのラチェット効果が期待できる。

当日はこれらのデータをイオン対 **1** と比較しながら考察し、さらにイオン伝導の整流性についても議論する。

【参考文献】

- 1) T. Katagiri, et al., *Nanoscale*, **5**, 1298-1300 (2013).
- 2) D. R. MacFarlane, et al., *Adv. Mater.*, **13**, 957-966 (2001).
- 3) 松木昌也, et al., 第 9 回分子科学討論会, 4P045 (2015)

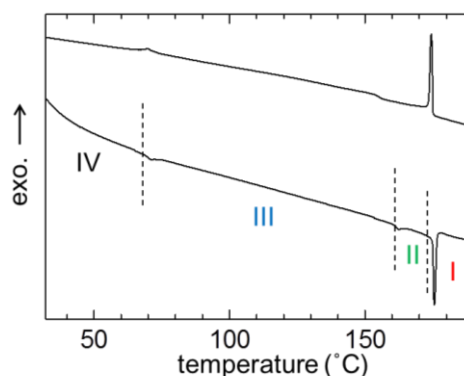


Fig. 3 イオン対 **2** の DSC 曲線

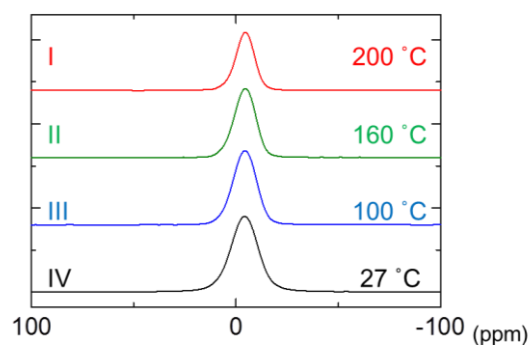


Fig. 5 イオン対 **2** の固体 ^2H NMR

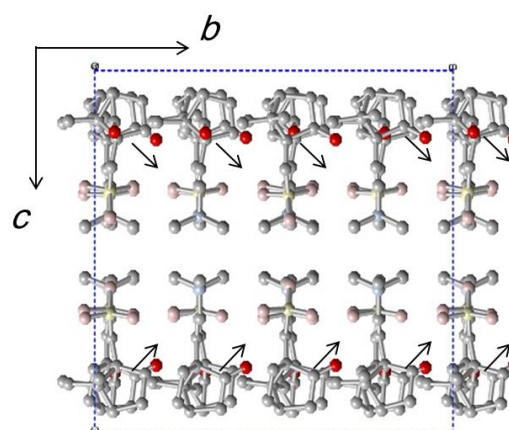


Fig. 6 イオン対 **2** の結晶構造