

## 結晶内に空孔を有する x-LiPc の誘電特性とガス吸脱着特性

(熊本大院・自然<sup>1</sup>, 東北大・多元研<sup>2</sup>, 北大・電子研<sup>3</sup>)○西 美樹<sup>1</sup>, 星野 哲久<sup>2</sup>, 野呂 真一郎<sup>3</sup>, 芥川 智行<sup>2</sup>, 松田 真生<sup>1</sup>

## Dielectric property and gas adsorption and desorption characteristics of a porous x-LiPc crystal

(Kumamoto Univ.<sup>1</sup>, Tohoku Univ.<sup>2</sup>, Hokkaido Univ.<sup>3</sup>)○Miki Nishi<sup>1</sup>, Norihisa Hoshino<sup>2</sup>, Shin-ichiro Noro<sup>3</sup>, Tomoyuki Akutagawa<sup>2</sup>, and Masaki Matsuda<sup>1</sup>

【序】大きな $\pi$ 共役系化合物である Phthalocyanine (Pc) が一電子酸化され、その中心に Li イオンが導入された  $\text{Li}^+(\text{Pc})^-$  ラジカルは、一次元のカラム構造を形成し、積層様式によって $\alpha$ -、 $\beta$ -および x-form の3つの多形を示すことが知られている (Figure 1)。我々は現在までに、 $\alpha$ -および $\beta$ -Li(Pc)の誘電率測定より、高温領域においてLiイオンの運動を示唆する誘電緩和の発現を見出している。Cole-Cole プロットも高温部でのみ擬半円形の軌跡を示したことから、温度増加に伴ってLiイオンが動的になり、電場印加により電気双極子モーメントが誘起されているのではないかと考えられる<sup>1)</sup>。

多くの金属 Pc は $\alpha$ -、 $\beta$ -form の積層を示すが、Li(Pc)はNi(Pc)Iなどのカウンターアニオンをもつ高導電性部分酸化塩で見られるような<sup>2)</sup>、x-form と呼ばれる多形ももつ珍しい系である。Figure 2 に示すように x-Li(Pc)はカラム間に空孔を有しており、酸素の有無によって Pc ラジカル間の磁氣的相互作用が変化することが報告されているが<sup>3)</sup>、詳細なガス吸着挙動を評価した例はない。本研究では、x-Li(Pc)に特化し、Li イオンの運動に起因した誘電応答や、x-Li(Pc)に存在する空孔へのガス吸脱着特性のガス種依存性を評価すべく実験を行った。

【実験】 $\text{Li}_2(\text{Pc})$ を原料に TBAP を支持電解質として電気分解法にて x-Li(Pc)を作製した。X線構造解析により、目的の x-Li(Pc)が得られていること確認した。単結晶またはペレットを用いて 1k-1M Hz の周波数領域での交流インピーダンスを測定し、誘電応答の評価を行った。

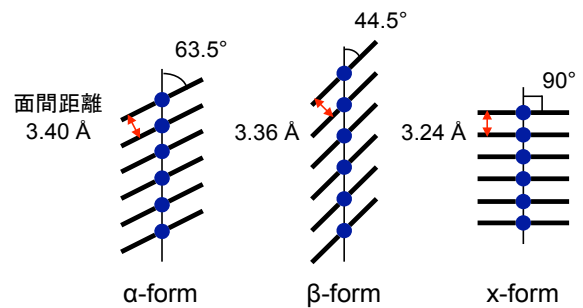
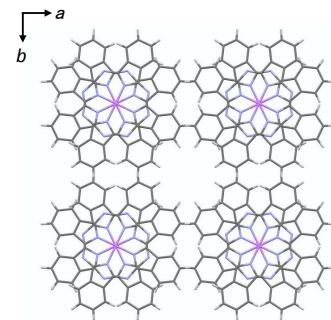
Figure 1  $\alpha$ -、 $\beta$ -および x-Li(Pc)の積層様式。

Figure 2 x-Li(Pc)の結晶構造 (//c)。

また、室温、77 K における酸素、窒素ガスの吸脱着特性を評価した。

【結果と考察】 x-Li(Pc)の 150-450 K における誘電率測定をロータリーポンプ使用真空下で行ったところ、昇温過程において 280 K 付近に誘電率の異常が観測された (Figure 3)。このピークは単結晶、ペレットのいずれにおいても再現よく見られたが、測定温度領域を 250-450 K に変えたところ、280 K 付近のピークは消失し、さらに、より真空到達度の高いターボ分子ポンプを用いた場合にもこのピークは消失した。また、他の 2 つの多形である  $\alpha$ -、 $\beta$ -Li(Pc)

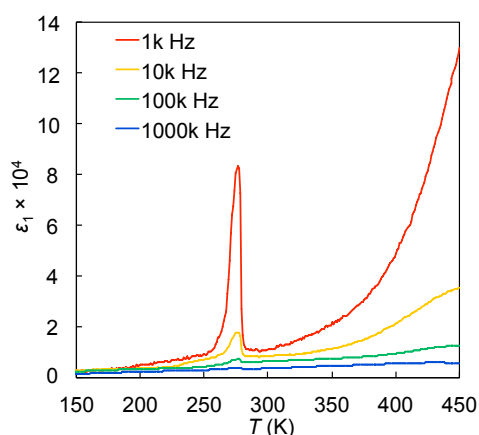


Figure 3 x-Li(Pc)のロータリーポンプ使用真空下での誘電率の温度依存性。

を用いて同条件下 (150-450 K、ロータリーポンプ) で測定を行った際にはピークが観測されなかったことから、280 K 付近の誘電率の異常は測定室内にわずかに残留していた極性分子である水が x-Li(Pc)の空孔内に吸着しているために生じたものだと考えられる。そこで、x-Li(Pc)の室温での単結晶 X 線構造解析を見直したところ、空孔内に水分子の存在が確認され (Figure 4)、 $R$  値も減少した。また、窒素吹き付けにて冷却した 100、200 K における構造解析では空孔内に窒素分子の存在が確認され、 $R$  値は劇的に減少した。

空孔内に酸素分子が取り込まれる可能性が指摘されていたにも関わらず、これまでに報告されている x-Li(Pc)の結晶構造において空孔内にガス分子が存在する例はなく、我々も誘電率測定を行い空孔内の水分子に由来した異常を観測するまでは水分子の存在を見落としていた。このことから、x-Li(Pc)の高いガス吸着能が見過ごされているのではないかと考え、窒素、酸素ガスの吸脱着測定を行ったところ、77 K において x-Li(Pc) 1 mol あたり窒素分子 0.8 mol、酸素分子 1 mol の吸脱着が見られた。窒素分子よりも酸素分子に対して明確に高い吸着能を示している点について、x-Li(Pc)の  $\pi$  ラジカルが常磁性酸素分子と磁気的な相互作用をした結果である可能性に注目している。その他、詳細については当日報告する。

#### 【参考文献】

- 1) 分子科学討論会 2015, 西美樹等.
- 2) T. Inabe, and H. Tajima, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5503.
- 3) M. Brinkmann, *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 675.

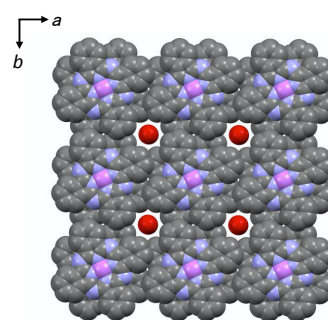


Figure 4 空孔内に水分子を含む x-Li(Pc)の結晶構造 ( $//c$ ).