

分子性ナノチャネル細孔に内包された 超イオン伝導体PEG-M⁺複合体の構造と性質

東理大理

○久保田果那, 八木菜々美, 亀渕 萌, 田所 誠

Crystal Structure and Properties of Superionic Conductor PEG-M⁺ Confined to 1-D Molecule-Based Nanochannels

○Kana Kubota, Nanami Yagi, Hajime Kamebuchi, Makoto Tadokoro
Faculty of Science, Tokyo University of Science, Japan

【Abstract】 A composite material composed of polyethylene glycol (PEG) and an alkali metal salt (MX) is known as a superionic conductor. In our previous work, we have succeeded in obtaining single crystals of $\{[\text{Ni}(\text{Hbim})_3](\text{PEG-M})\}_n$ in which anionic hydrogen bonding complexes $[\text{Ni}(\text{Hbim})_3]^-$ are self-organized to chiral nanochannels incorporated to cationic complexes (PEG-M⁺). Such crystals have no counter anion X⁻ which interferes with the ionic conduction of cations (M⁺), hence high ionic conductivity can be expected. In the case of M⁺ = K⁺, polymorphic transformation from a hexagonal prism to a rhombic crystal has been observed. In this study, we have investigated the X-ray crystal structure, ionic conductivity and other physical properties of the rhombic crystals. Since the rhombic crystals are unstable under the air, all operations should be carried out at low temperature for physical measurements. The single crystal has an ionic conductivity of $5.1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ at 278 K, but rapidly decomposes over 278 K.

【序】 ポリエチレングリコール (PEG) とアルカリ金属イオン塩 (MX) からなる PEG(#600)-M⁺ 複合体は、固体高分子電解質などに使用される超イオン伝導体である。このイオン伝導体の伝導性を向上させるためには、PEG-M⁺ 複合体のみを導入でき、カウンターアニオン X⁻ の影響を受けないナノ多孔質結晶の開発が重要である。我々は、Fig. 1. に示すようなアニオン性の水素結合型錯体 $[\text{Ni}(\text{Hbim})_3]^-$ (Hbim⁻ = 2,2'-biimidazole monoanion) を自己組織化させることで、アニオン性の一次元キラルナノチャ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 $\{[\text{PEG}(\#600)\text{-M}_2][\text{Ni}(\text{Hbim})_3]_2\}_n$ (PEG(#600) = 平均分子量 600 の PEG, M⁺ = Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺) を合成することに成功した。このような物質は、イオン伝導性を妨害する X⁻ の影響がなく、イオン伝導度の増大が見込まれる。しかし、結晶内に溶媒である MeOH を含んでいるために、空気中では結晶性を失ってしまい高温領域でのイオン伝導度の測定をすることが難しい。サンプリングを液体窒素雰囲気下の低温で行うことで、MeOH の希散を防ぐことができ、交流インピーダンス測定に成功した。

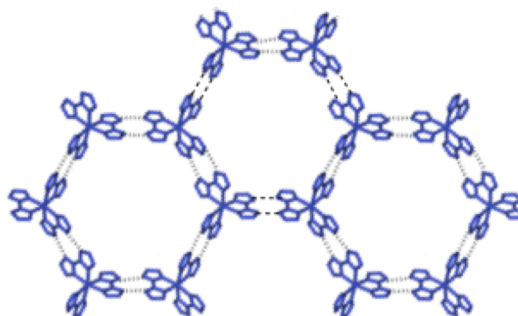


Fig. 1 Substructure of H-bonded honeycomb sheet network by $[\text{Ni}(\text{Hbim})_3]^-$.

【方法】

H₂bim と NiCl₂·6H₂O および PEG(#600), *t*-BuOK を MeOH 中で加熱還流させ、one-pot で結晶の合成を行った。ここで得られた溶液を 2~3 日静置することで薄青紫色単結晶 {[PEG(#600)K₂][Ni(Hbim)₃]₂}_n (A form) を得た。ここから室温でさらに 2 週間ほど静置すると、結晶の形状が六角柱状晶 (A form) から菱形晶 (B form) に変態をおこした。交流インピーダンス測定は、単結晶を用いた 2 端子法により行った。結晶崩壊を防ぐために、端子付けは液体窒素を利用した低温で行い、結晶に導電性グリース (KS-660) を用いて金線 (φ 25 μm) を張り付けた。測定は 223 K から 293 K の範囲にて 1 K ずつ昇温過程で行い、100 Hz から 10 MHz までの周波数変化をさせて測定した。

【結果・考察】

単結晶 X 線構造解析を行った結果、B form の構造は Fig. 1 に示すように [Ni(Hbim)₃]⁻ の Δ 体と Λ 体が交互に水素結合しており、PEG を媒介としたハニカムシート構造から作られていることがわかった。2 つの K⁺ がこの 1 つの空孔単位内に挿入されていた。PEG-K⁺ 複合体はディスオーダーが大きいいため、原子間の結合距離の束縛を行って解析した。また、Fig. 2 に示すように、差 Fourier 電子密度マップを用いて骨格内の PEG-K⁺ 複合体の構造を示した。この PEG-K⁺ 複合体がクラウンエーテルの一種である Cryptand のような立体的な形状を有しており、二つの K⁺ が一つの長い PEG 鎖に 3 次的に閉じ込められた構造をとっているものが見えているが、ディスオーダーが激しいため完全な解析には至っていない。

交流インピーダンス測定を行って、Fig. 3 に示すように K⁺ を内包した菱形結晶 (B form) のイオン伝導度を測定した。235 K 以下の低温領域で $\sim 1.0 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ 以下の低い値をとった。しかし、235 K から徐々に伝導度が上昇していき、278 K 付近にて最大値 $5.1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ を示した。

これは、温度が上昇したことにより結晶内の PEG の運動性が徐々に増加する、セグメント運動がしやすくなり、K⁺ の移動度が増したためだと考えられる。また、278 K 以上の温度では結晶内の MeOH が希散し、結晶が崩壊したことにより急激に伝導度が低下した。一方、交流の比誘電率 “ ϵ_r ” は測定した最も低い周波数である 100 Hz において 278 K で 240008 となり、大きな誘電体物性を示すことがわかった。

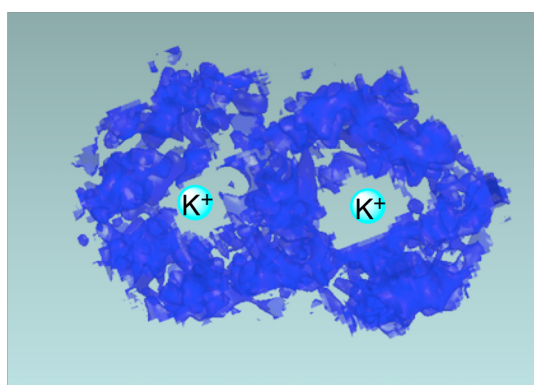


Fig. 2 Electron density map of [PEG(#600)K₂]

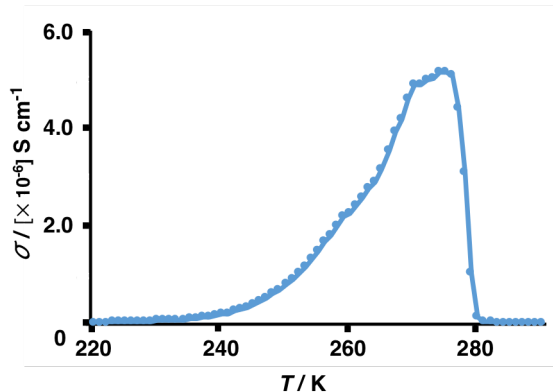


Fig. 3 Temperature dependence of ionic conductivity.