

イオン伝導を示す $\text{Li}_2([\text{18}]\text{crown-6})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_4$ の熱伝導性評価の試み

¹広島大院理, ²広島大IAMR, ³広島大キラル国際研究拠点
 ○西村拓巳¹, 市橋克哉¹, 今野大輔¹, マリュニナクセニヤ^{1,3}, 井上克也^{1,2,3},
 西原禎文^{1,2,3}

Measurement of thermal conductivity for $\text{Li}_2([\text{18}]\text{crown-6})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_4$ exhibiting ionic conductivity

○Takumi Nishimura¹, Katsuya Ichihashi¹, Daisuke Konno¹, Kseniya Maryunina^{1,3},
 Katsuya Inoue^{1,2,3}, Sadafumi Nishihara^{1,2,3}
¹ Graduate School of Science, ²Institute for Advanced Materials Research,
³Chirality Research Center, Hiroshima University, Japan

【Abstract】 Recently, we succeeded in the preparation of single crystal which has an ion channel composed of [18]crown-6 and lithium ion. In addition, lithium ion conduction in the ion channel was observed from impedance and solid-state ⁷Li-NMR spectra.^[1] In this study, we aimed to investigate the correlation between thermal and ionic conduction in the crystal. For achievement of this purpose, we have developed desirable devices for thermal conductivity measurements under electric field using microcrystals. On the prototype device, the qualitative evaluation of thermal properties was accomplished via the steady-state measurement method, but the heat loss was too large compared to the thermal conductivity of a target sample. In order to solve the problems, the modified device was fabricated. On this device, the measurement of standard and objective samples can be observed simultaneously, and the exact thermal conductivity of the objective sample can be calculated from the obtained values^[2].

【序】

平面 π 共役系の開殻電子構造を有する $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^\delta$ 錯体は、磁氣的・電氣的性質を与える分子として知られている。この錯体は、 $\delta=1$ のとき $S=1/2$ スピンに由来する磁性を示す。一方で、部分酸化された状態 ($0 < \delta < 1$) では電気伝導性を示すことから、分子磁性体や有機導電体のビルディングブロックとして広く用いられてきた。

実際に当研究グループでは、リチウムイオンと [18]crown-6 からなる超分子カチオンを有する単結晶 $\text{Li}_2([\text{18}]\text{crown-6})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (**1**) の作製に成功している (Fig. 1)。**1** 塩の結晶中では、超分子カチオンが b 軸方向に一次元に積層して、イオンチャネル構造を形成していた。また、インピーダンスや固体 ⁷Li-NMR 測定から、イオンチャネル内のリチウムイオン伝導が観測されている^[1]。本研究では、**1** 塩中のリチウムイオン伝導と熱伝導の相関を明らかにするため、微小結晶用の熱伝

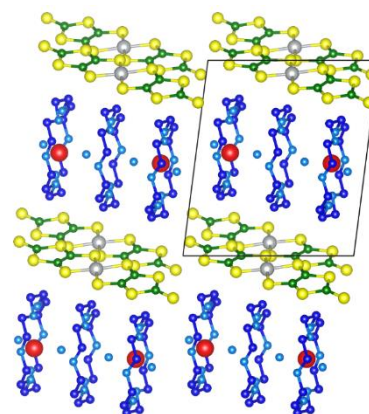


Fig. 1 The crystal structure of **1** viewed along the a -axis.

導率測定装置を開発し、**1** 塩の熱伝導率を精密に評価することを目指した。

【理論】

本研究では、電場を印加した状態で微小結晶の測定ができる熱伝導率測定装置の開発を目指した。測定では、試料を真空断熱層に浮かし、一次元方向の熱流を一定時間印加した。この時の試料内の二点間の温度差 (ΔT) を式 1 でフィッティングし、熱伝導率を算出した (定常法)。

$$\Delta T_{\text{model}} = \Delta T_{\infty} \times \left\{ 1 - \left[\tau_1 \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - \tau_2 \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] / (\tau_1 - \tau_2) \right\} \quad (1)$$

【結果・考察】

開発した測定装置の性能を評価するため、熱伝導率が明らかになっている石英ガラスと銅を用いて測定した (Fig. 2)。いずれの測定においても、定常法における理想的な ΔT の振る舞いを示し、式 1 で再現することができた。しかし、算出された熱損失率が大きく、定量的に試料の熱伝導率を求められないという問題が発生した。これは測定系中に、熱の流出経路が複数存在しているためであると考えられる。この問題を解決するため、新たな測定装置を設計・開発した (Fig. 3, 4)。

新たに開発した測定装置では、ヒーター、温度計、基板の接触箇所を極力減らすとともに、基板の一部に熱伝導率の低い木材を使用した。これにより、熱流出の経路を最小限に抑えることが可能になると考えられる。また、ヒーター(A)から測定試料(C)への熱リード線として、熱伝導率標準材料である電解鉄棒を用いた。これにより、標準試料(B)と測定試料(C)を同時に測定することができる。具体的には、標準試料(B)の二点間の温度差を、温度計(D1)と温度計(D2)から算出し、標準試料の熱伝導率を求める。一方、測定試料(C)の二点間の温度差を、温度計(D2)と温度計(D3)を用いて測定し、目的物質の熱伝導率を求める^[2](Fig. 4)。上記のような測定装置を用いることで、標準試料の熱伝導率から、測定試料に流れる熱流束を正確に見積もることが可能となった。

当日は、新たに開発した測定装置を用いた標準試料の測定結果と、**1** 塩の単結晶における熱伝導率の軸依存性について詳細に議論する予定である。

【参考文献】

- [1] K. Ichihashi *et al.* submitted.
 [2] 飯田嘉宏、重田治彦. 任意加熱による熱物性値の測定法による研究. 日本機械学会論文集 (B 編) 1981. Vol. 47, No. 424 p. 2324-2332

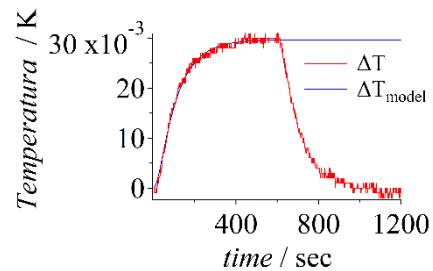


Fig. 2 Thermal conductivity measurement result of standard sample (Quartz glass).

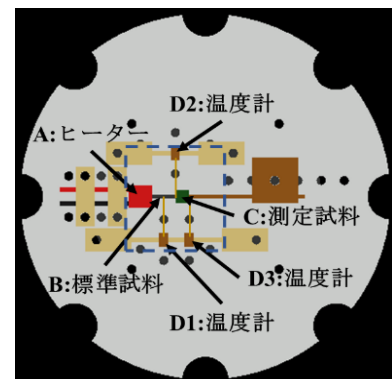


Fig. 3 Schematic diagram of measuring device.

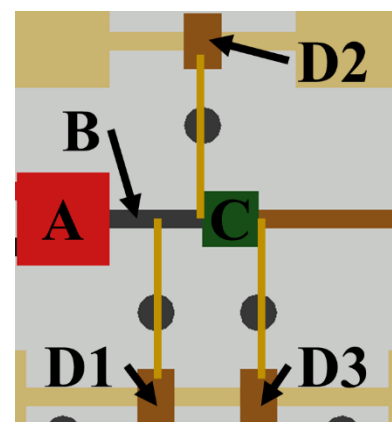


Fig. 4 Detailed view of measuring device.