

## イオンチャネルを有する[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>塩のリチウムイオン伝導制御

<sup>1</sup>広島大院理, <sup>2</sup>広島大キラル国際研究拠点, <sup>3</sup>広島大先進セ, <sup>4</sup>北大院環境科学院,  
<sup>5</sup>東北大多元研, <sup>6</sup>北大電子研

○市橋克哉<sup>1</sup>, 今野大輔<sup>1</sup>, マリユニナクセニヤ<sup>1,2</sup>, 井上克也<sup>1,2,3</sup>, 豊田和弘<sup>4</sup>,  
芥川智行<sup>5</sup>, 中村貴義<sup>6</sup>, 西原禎文<sup>1,2,3</sup>

## Control of Lithium Ion Conduction for [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> Salts Having Ion Channel Structures

○Katsuya Ichihashi<sup>1</sup>, Daisuke Konno<sup>1</sup>, Kseniya Maryunina<sup>1,2</sup>, Katsuya Inoue<sup>1,2,3</sup>,  
Kazuhiro Toyoda<sup>4</sup>, Tomoyuki Akutagawa<sup>5</sup>, Takayoshi Nakamura<sup>6</sup>, Sadafumi Nishihara<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science, Hiroshima University, Japan

<sup>2</sup> Chirality Research Center (CResCent), Hiroshima University, Japan

<sup>3</sup> Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima University, Japan

<sup>4</sup> Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, Japan

<sup>5</sup> Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Japan

<sup>6</sup> Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, Japan

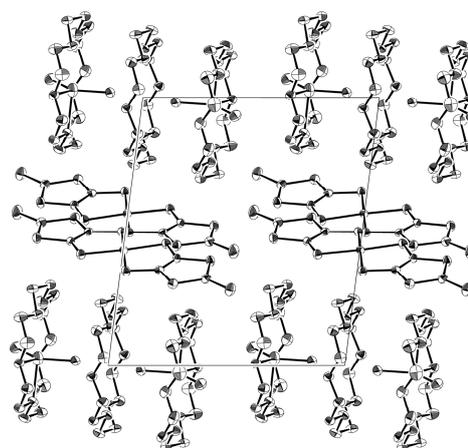
**【Abstract】** Recently, we have succeeded in the preparation of two isomorphous salts, Li<sub>2</sub>([18]crown-6)<sub>3</sub>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> (**1**) and Li<sub>2</sub>([15]crown-5)<sub>3</sub>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (**2**), both of which possess ion channel structure formed by a one-dimensional array of supramolecular cations composed of crown ethers, Li<sup>+</sup>, and crystalline water molecules. For **1**, the Li<sup>+</sup> ionic conductivity at 293 K in the crystalline state was enhanced from 1.89×10<sup>-8</sup> S·cm<sup>-1</sup> to 2.46×10<sup>-7</sup> S·cm<sup>-1</sup> via dehydration. In addition, analysis of Li<sup>+</sup> ionic conductivities of **2**, which incorporated a crown ether with a smaller cavity size, at the same temperature both before and after dehydration revealed values of 1.93×10<sup>-8</sup> S·cm<sup>-1</sup> and 7.01×10<sup>-7</sup> S·cm<sup>-1</sup>, respectively. In this presentation, control of Li<sup>+</sup> ionic conduction and electronic conduction will be discussed in detail.

### 【序】

開殻電子構造を有する平面π共役系の[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>δ-</sup>錯体は、磁氣的・電氣的性質を与える分子として広く知られている。例えば、 $\delta=1$ のときは $S=1/2$  スピンに由来する磁性を示す一方で、 $0 < \delta < 1$ の状態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、2種類の同形塩 Li<sub>2</sub>([18]crown-6)<sub>3</sub>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> (**1**, Fig. 1)と Li<sub>2</sub>([15]crown-5)<sub>3</sub>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (**2**)の作製に成功している。これらの塩は、クラウンエーテルとリチウムイオン、結晶水からなる超分子カチオンが一次元に積層することで形成されたイオンチャネル構造を有していることが明らかとなった。

一方で、カウンターアニオンとして存在する[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>錯体は系内でダイマーを形成しており、これが一次元に配列してラダ



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

一構造を有していた。本研究では、結晶内部のイオンチャンネル構造を利用して、チャンネル内部のリチウムイオン伝導度制御を目指した。

### 【実験】

1, 2 塩それぞれの単結晶について、イオンチャンネルの方向に沿って金電極を貼り、真空下で温度及び周波数依存性インピーダンススペクトルを測定した。電子伝導とイオン伝導両方の寄与を考慮に入れた等価回路を用いて得られたスペクトルを解析し、リチウムイオン伝導度を見積もった。

### 【結果・考察】

1 塩のインピーダンス( $Z$ )を測定したところ、温度の上昇とともに  $Z$  が減少していくことが明らかになり、303 K 以上で2成分系の半円が確認された(Fig. 2)。また、348 K まで昇温後、真空下で試料を放置したところ、時間の経過とともに  $Z$  が減少していく様子が観測された。この温度周辺で 1 塩中から結晶水が脱離し始めることが熱重量分析から確認されているため、 $Z$  の減少はチャンネル内部に存在する水分子の脱離に起因すると考えられる。半日経過時点で  $Z$  の減少が収束したことから、348 K から 273 K まで、5 K 毎に降温過程を測定した(Fig. 3)。その結果、昇温過程とは異なり、インピーダンスの低周波数側に直線が観測された。この直線はワールブルグインピーダンスと呼ばれており、電子-イオン混合伝導体でイオン伝導が支配的な時に観測されることが知られている<sup>[1]</sup>。293 K のインピーダンススペクトルから 1 塩の脱水前後でのリチウムイオン伝導度を見積もったところ、それぞれ  $1.89 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、 $2.46 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  であった。また、アレニウスプロットを作成し活性化エネルギーを求めたところ、脱水前後でそれぞれ 718 meV、433 meV と見積もられた。以上の結果から、脱水によりリチウムイオン伝導度を向上させることに成功した。固体  $^7\text{Li-NMR}$  スペクトル測定からも、1 塩中のリチウムイオン伝導を確認できた。脱水によるリチウムイオン伝導度の向上は、より小さな内径のイオンチャンネルを含む 2 塩でも確認されており、その時のリチウムイオン伝導度は 293 K において脱水前後で  $1.93 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、 $7.01 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  と見積もられた。当日は、1, 2 塩それぞれのリチウムイオン伝導の詳細に加え、1 塩のもつ固相イオン交換機能と、それを応用した電子及びイオン伝導の制御に関する議論も行う。

### 【参考文献】

[1] (a) E. Warburg, *Ann. Phys. Chem.* **67**, 493 (1899); (b) J. Jamnik and J. Maier, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 4183 (1999); (c) R. A. Huggins, *Ionics*, **8**, 300 (2002).

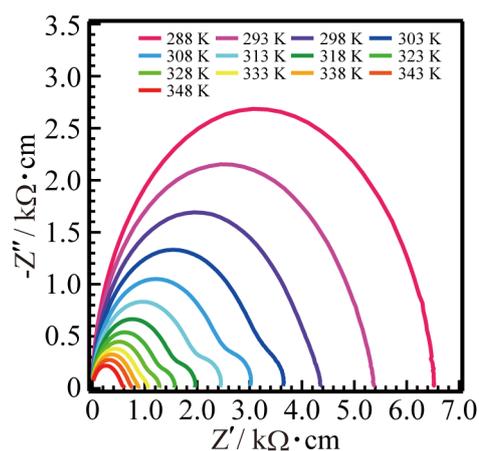


Fig. 3. Temperature-dependent impedance spectra of 1 during heating process.

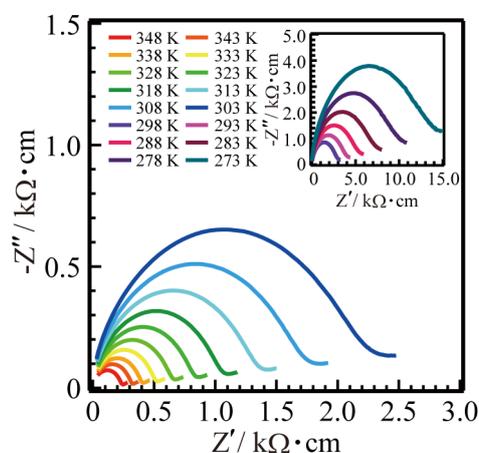


Fig. 3. Temperature-dependent impedance spectra of completely dehydrated 1 during cooling process.