

平成21年4月7日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19750112

研究課題名（和文） 錯体ナノ空間に孤立した高分子鎖のダイナミクスとイオン伝導性

研究課題名（英文） Molecular Dynamics and Ion Conductivity of Polymer Chains Isolated in Coordination Nanospaces

研究代表者

植村 卓史 (UEMURA TAKASHI)

京都 大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：50346079

研究成果の概要：多孔性金属錯体のナノ細孔中にイオン伝導性高分子である PEG を導入し、その運動性について検討を行った。細孔サイズや表面状態を変化させることで、PEG の融点が変わり、いずれにおいてもバルク状態の PEG に比べて低い融点を示した。これらの錯体-PEG 複合体に Li イオンをドーブしてイオン伝導性の測定も行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,400,000	0	2,400,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	270,000	3,570,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質科学

キーワード：ナノ空間、多孔性金属錯体、PEG、融点、イオン伝導

## 1. 研究開始当初の背景

典型的な電子伝導体は金属のように多くの場合、固体であるのに対し、イオン伝導体の典型例は電解質溶液や熔融塩のように液体である場合が多い。これはイオン移動が物質移動であるため、イオンが速く拡散するためには系の高い自由度を必要とするからである。しかし、実際の電解質電池への応用を考えたとき、液体状態の伝導体では液漏れや可燃性溶媒による発火などの問題があり、固体電解質材料への転換が強く望まれている。このような背景の下、有機高分子や無機ガラスなどの固体材料をイオン伝導体として用いる研究が世界中で活発に行われてきた。特に、有機高分子系材料の代表格であるポリエ

チレンオキシド(PEO)は無機材料にはない1) 高イオン導電性、2) 成型の容易性、3) 低コスト、4) 軽量性などの多くの長所を有しており、基礎から応用まで幅広い研究が展開されている。これら高分子系電解質においては、高分子鎖の局所運動と共同的なイオンの局所運動が必須の過程となるために、例えば、PEOはその結晶相の融点(約60℃)以上で高分子のセグメント運動が激しくなり、高い伝導性を示すが、結晶化度が高くなる室温付近での伝導率は $10^{-8}$  S/cm程度と著しく低くなる。したがってPEOセグメントを有するくし型高分子や共重合体の合成により、アモルファス化が試みられてきたが、問題点として、融点が低いアモルファス高分子材料は低い

力学的性質を示すことや液状化してしまうことが挙げられている。

## 2. 研究の目的

金属イオンと有機配位子との自己集合で得られる多孔性金属錯体の細孔中に PEO を導入する。これにより、PEO 鎖同士の絡まりあいを解き、PEO の結晶化を抑制することができるので、室温以下の低温条件でも PEO の高いモビリティが確保され、高伝導率の達成が期待できる。多孔性金属錯体の特徴として細孔のサイズ、形状、表面状態をチューニングできることから、細孔中に取り込まれる PEO の本数を自在に制御でき、その運動状態のコントロールも可能になる。すなわち、導入される PEO の本数や細孔と PEO 鎖との相互作用を綿密にコントロールすることで、PEO のセグメント運動の制御（つまりイオン伝導性の制御）につながる研究となる。ここでは特に細孔中の PEO がどのような運動や転移挙動を示すのかについて調べる。

## 3. 研究の方法

多孔性金属錯体  $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{triethylenediamine})]_n$  のジカルボキシレート配位子 L を系統的に変化させ、細孔サイズ及び表面環境の異なる一連の錯体を合成した。PEO ( $M_w = 600$ ) のアセトニトリル溶液にそれぞれの錯体を浸漬した後、真空下で  $90^\circ\text{C}$  に加熱して PEG を細孔内へと導入した。同定は粉末 X 線回折 (XRPD)、窒素吸着測定、SEM、 $^{13}\text{C}$  MAS NMR などを用いて行い、多孔性骨格を保持したまま細孔内に PEO を定量的に取り込んだことを確認した。DSC により各細孔中での PEO の融点を測定した。

## 4. 研究成果

細孔サイズが異なる細孔中での PEO の融点を測定したところ、細孔サイズに強く依存し、かつ極小値を持って変化することが分かった。つまり、ここでは高分子数本程度の集合体の融点を初めて観測し、また細孔サイズの依存性、すなわち高分子の本数に依存した融点の変化を明らかにした。これらの細孔は疎水性であり、親水性の高分子である PEO とは強い化学的相互作用はない。また、細孔内において PEO は分子鎖数本程度という非常に小さな断面積の結晶を形成しており、不安定な結晶状態となっている。そのため、細孔内においてバルク状態より融点は低くなることがわかった。一方、細孔サイズを  $7\text{\AA}$  よりも小さくすると、融点が上昇することが分かった。これは、より小さな細孔では PEO 分子が細孔表面により強く吸着され、PEO の結晶が安定化されるためと考えられる。また、最も細孔サイズの小さい空間中 (ca.  $4\text{\AA}$ ) では融点は観測されなかった。これは、PEO が単

分子鎖の状態に取り込まれており、融解という協同的な現象を発現できなかったことを示している。

次に、細孔サイズはほぼ同じであるが、配位子 L の置換基が異なる細孔中での PEO の融点の比較を行った。それぞれの錯体の細孔表面と PEO との相互作用が強いほど細孔表面に強くトラップされ、融点が上昇することが分かった。つまり、細孔表面の修飾により高分子の集合状態を大きく変えることが可能であることが示された。このような細孔表面の修飾は活性炭やゼオライトなど既存の多孔体では困難であり、多孔性金属錯体の高い設計性により初めて可能となった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① T. Uemura, S. Horike, K. Kitagawa, M. Mizuno, K. Endo, S. Bracco, A. Comotti, P. Sozzani, M. Nagaoka, S. Kitagawa, "Conformation and Molecular Dynamics of Single Polystyrene Chain Confined in Coordination Nanospace" *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6781-6788 (2008) 査読有
- ② T. Uemura, D. Hiramatsu, K. Yoshida, S. Isoda, S. Kitagawa, "Sol-Gel Synthesis of Low-Dimensional Silica within Coordination Nanochannels" *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 9216-9217 (2008) 査読有
- ③ N. Yanai, T. Uemura, M. Ohba, Y. Kadowaki, M. Maesato, M. Takenaka, S. Nishitsuji, H. Hasegawa, S. Kitagawa, "Fabrication of Two-Dimensional Polymer Arrays: Template Synthesis of Polypyrrole between Redox-Active Coordination Nanoslits" *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 9883-9886 (2008) 査読有

[学会発表] (計 2 件)

- ① 植村卓史 「錯体ナノ空間を舞台とした高分子化学」名古屋大学 GCOE プログラム 第 2 回物質化学フロンティアセミナー、2009/3/12 名古屋大
- ② 植村卓史 「ビルドアップ型ナノ空間での高分子鎖工学」第 88 回日本化学会春季年会、2008/3/30 立教大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

植村 卓史 (UEMURA TAKASHI)  
京都大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：50346079

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：