

## 大細孔径を有する配位高分子におけるゲスト誘起超マグネシウムイオン伝導

(東理大院理<sup>1)</sup> ○吉田 悠人<sup>1</sup>・貞清 正彰<sup>1</sup>

Guest-induced Superionic Conduction of Magnesium in Metal–Organic Framework with Large Pore Size (<sup>1</sup>*Graduate School of Science, Tokyo University of Science*) ○Yuto Yoshida,<sup>1</sup> Sadakiyo Masaaki<sup>1</sup>

In recent years, there has been a lot of research on creating ionic conductors using the nanospace of metal–organic frameworks (MOFs)<sup>1)</sup>. We have focused on ionic conduction of magnesium ions ( $\text{Mg}^{2+}$ ) in MOFs. In our previous study<sup>2)</sup>, a magnesium salt,  $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$  ( $\text{TFSI}^- = \text{Bis}(\text{trifluoromethanesulfonyl})\text{imide}$ ) was introduced into the pores of  $\text{Mg-MOF-74}$  having one-dimensional pores. We evaluated ionic conductivity under various guest vapors and revealed that  $\text{Mg-MOF-74} \supset \text{Mg}(\text{TFSI})_2$  showed superionic conductivity of around  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  under methanol vapor at room temperature.

In this study, we focus on a MOF, MIL-101, having larger pore size to achieve higher ionic conductivity. We synthesized MIL-101 including  $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$  ( $\text{MIL-101} \supset \text{Mg}(\text{TFSI})_2$ ) using the similar method for  $\text{Mg-MOF-74} \supset \text{Mg}(\text{TFSI})_2$ . The drastic difference in adsorption amount observed in  $\text{N}_2$  adsorption isotherms measurement (77 K) revealed that the  $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$  was successfully introduced inside the pores of MIL-101 (Fig.1). The ionic conductivity was estimated by AC impedance measurements under dry nitrogen or various guest vapors after dehydration of the sample. The results showed that the ionic conductivity strongly depends on guest species. Under acetonitrile vapor, the sample showed superionic conductivity around  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  at room temperature.

**Keywords :** Ionic conduction, Metal–organic framework, Magnesium ion

近年、配位高分子のナノ空間を利用してイオン伝導体を創製する研究が盛んに行われている<sup>1)</sup>。我々は、次世代二次電池電解質としても重要な  $\text{Mg}^{2+}$  の伝導に着目して研究を行っている。これまでの研究で<sup>2)</sup>、直径  $13 \text{ \AA}$  の一次元細孔を有する  $\text{Mg-MOF-74}$  の細孔内にマグネシウム塩の  $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$  ( $\text{TFSI}^- = \text{Bis}(\text{trifluoromethanesulfonyl})\text{imide}$ ) を導入した配位高分子が、メタノール蒸気存在下で  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  程度の超イオン伝導性を示すことを見出している。

本研究では、より高いイオン伝導性の発現を目指し、より細孔径の大きな配位高分子 MIL-101 を母骨格として用いて同様の  $\text{Mg}^{2+}$  含有試料を合成し、種々のゲスト分子存在下でのイオン伝導度を評価した。図1に示す 77 K における窒素吸着等温線測定により、 $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$  導入後の MIL-101 試料で大幅な吸着量の減少がみられたことから、 $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$  が細孔の内部に導入されていることが確認された。試料を加熱脱水した後、窒素下および種々の溶媒蒸気存在下での交流インピーダンス測定を行い、これらのイオン伝導度を評価したところ、ゲスト分子の種類により伝導度は大きく異なることがわかり、アセトニトリル下では最大で  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  程度の超イオン伝導性を示すことが分かった。

1) L. Shen, H. B. Wu, et al., *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1707476.

2) 吉田悠人, 山田鉄兵, 貞清正彰, 日本化学会第 100 春季年会, 2020 年 3 月 25 日

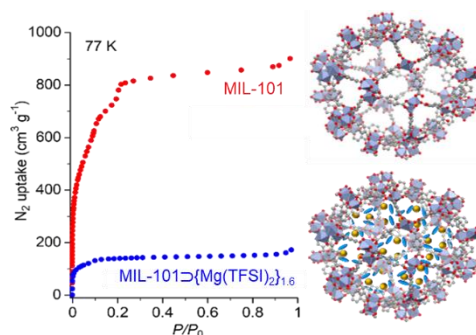


図 1.  $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$  導入前後の試料の窒素吸着等温線