

大細孔径の配位高分子中におけるマグネシウムイオン伝導機構の検証

(東理大院理¹⁾) ○江利川 貴大¹・貞清 正彰¹

Verification of Mechanism of Magnesium Ion Conduction in Metal–Organic Frameworks Having Large-Sized Pores

(¹Graduate School of Science, Tokyo University of Science) ○Takahiro Erikawa,¹ Masaaki Sadakiyo¹

Metal–organic frameworks (MOFs) are the crystalline porous solids showing various functionalities. In the field of ion-conductive MOFs, proton (H⁺) and lithium ion (Li⁺)-conductive MOFs have been widely studied. However, multivalent ion-conductive MOFs was rarely reported. We have focused on magnesium ion (Mg²⁺) conduction in MOFs. In this study, we synthesized a Mg²⁺-conductive MOF for verification of the proposed mechanism and the important factors of Mg²⁺ conduction in MOFs under the presence of guest vapors. We synthesized MOF-808 $\rightarrow$ {Mg(TFSI)₂}_x, having larger pores compared to previous report. Ionic conductivity measurements, adsorption measurements, and *In-situ* IR measurements revealed that high ionic conductivity was caused by formation of coordinated Mg²⁺ carriers under guest vapors, which was proposed in the previous study.

Keywords : Ionic Conductor; Metal–Organic framework; Magnesium Ion

配位高分子(PCP または MOF)は、金属イオンと有機配位子が自己組織化することで形成される多孔性の結晶性固体である。配位高分子のナノ細孔に電荷担体を導入したイオン伝導体の研究は広く行われているが、我々はマグネシウムイオン(Mg²⁺)に着目して研究を行っている。これまでに先行研究として、MIL-101 を母骨格に用いた Mg²⁺含有配位高分子がゲスト分子である MeCN の蒸気存在下で $1.9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の超イオン伝導性を示すことが報告され、細孔内の Mg²⁺に MeCN 分子が配位した化学種が生成することで高イオン伝導性を示すことが示唆されていた¹⁾。本研究では、配位性の Mg²⁺キャリアが伝導しやすいと考えられる、より細孔径の大きな配位高分子である MOF-808 を母骨格に用いることで、Mg²⁺伝導において重要な因子を明らかにするとともに、先行研究で提案された Mg²⁺伝導機構の妥当性について検証した。

既報²⁾に従い合成した MOF-808 に、マグネシウム塩である Mg(TFSI)₂ (TFSI⁻ = Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)を導入した試料 MOF-808 $\rightarrow$ {Mg(TFSI)₂}_xを合成した。合成した試料のイオン伝導度測定および蒸気吸着等温線測定より、MIL-101 と類似の機構により、より高いイオン伝導度を示すことがわかった。また、*in-situ* IR 測定の結果(図1)、Mg²⁺と MeCN 分子の相互作用に起因する吸収端のシフトが確認されたことから、Mg²⁺に MeCN が配位したキャリアが生じていることがわかり、これまで提唱されていたゲスト分子の蒸気存在下における高 Mg²⁺伝導性の発現機構が正しいことがわかった。

1) Y. Yoshida, M. Sadakiyo et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 8669–8675.

2) H. Furukawa et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369–4381.

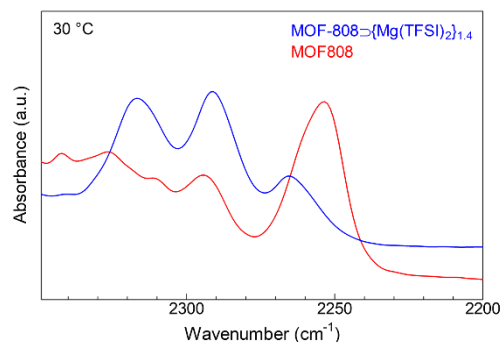


図 1. MeCN 蒸気下における MOF-808 と MOF-808 $\rightarrow$ {Mg(TFSI)₂}_{1.4} の *in-situ* IR スペクトル