

マグネシウムイオン含有配位高分子における水蒸気下超イオン伝導

(東理大理¹) ○谷口 香¹・貞清 正彰¹

Superionic Conduction in a Magnesium-Ion-Containing Metal–Organic Framework under Water Vapor (¹*Faculty of Science, Tokyo University of Science*) ○Kaori Taniguchi,¹ Masaaki Sadakiyo¹

Metal–organic frameworks (MOFs) are porous solids formed by self-assembly of metal ions and organic ligands. In recent years, there has been much interest in the development of ionic conductors using the nanospace of MOFs as conduction pathways. Especially, we have focused on creation of highly magnesium ion (Mg^{2+})-conductive MOFs. We previously reported that MOFs containing $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ ($\text{TFSI}^- = \text{Bis}(\text{trifluoromethanesulfonyl})\text{imide}$), $\text{Mg-MOF-74} \rightarrow \{\text{Mg}(\text{TFSI})_2\}_x$ and $\text{MIL-101} \rightarrow \{\text{Mg}(\text{TFSI})_2\}_x$, exhibit high ionic conductivity under the vapor of various organic guest molecules. There was a tendency that the ionic conductivity improves with decreasing the size of guest molecules, and MIL-101 sample showed $1.9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ at room temperature under optimal condition. In this study, we aimed to improve the conductivity of Mg^{2+} in the MOF. We measured its ionic conductivity under controlled pressures of water that is one of the smallest polar guest molecules. As a result, superionic conductivity of $2.5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ was observed under 100% relative humidity.

Keywords : Ionic Conductor; Metal; 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集積して形成される化合物群である。近年、配位高分子のナノ細孔を伝導経路として利用したイオン伝導体の研究開発が注目されており、我々は特に高マグネシウムイオン (Mg^{2+}) 伝導体の創製を目的として研究を行っている。先行研究としてこれまでに、配位高分子の細孔内に $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ ($\text{TFSI}^- = \text{Bis}(\text{trifluoromethanesulfonyl})\text{imide}$) を導入した試料である $\text{Mg-MOF-74} \rightarrow \{\text{Mg}(\text{TFSI})_2\}_x$ や $\text{MIL-101} \rightarrow \{\text{Mg}(\text{TFSI})_2\}_x$ が、特定の有機ゲスト分子の蒸気存在下で高イオン伝導性を示すことがわかっている^{[1][2]}。また、このときゲスト分子のサイズが小さくなるほどイオン伝導度が向上する傾向があることが示唆されており、 $\text{MIL-101} \rightarrow \{\text{Mg}(\text{TFSI})_2\}_x$ では室温で最大 $1.9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の超イオン伝導を示すことを報告している^{[1][2]}。本研究では、更なる Mg^{2+} の伝導性向上を目指し、最もサイズの小さい極性ゲスト分子の一つである水分子の存在下におけるイオン伝導度の評価を行った。測定は、水蒸気分圧を変化させた環境下で、交流インピーダンス法により行った。その結果、相対湿度 70%以上の領域で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を超える超イオン伝導性を示すことがわかり、相対湿度 100%では室温で $2.5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ と先行研究を超えるイオン伝導度を示すことが明らかとなった。

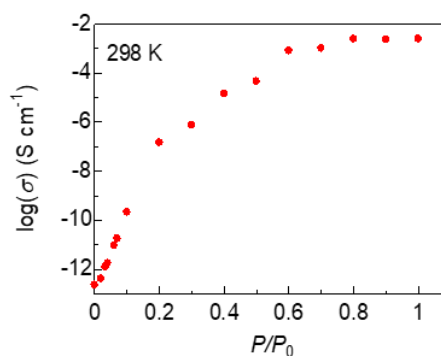


図1. $\text{MIL-101} \rightarrow \{\text{Mg}(\text{TFSI})_2\}_x$ の伝導度の水蒸気分圧依存性

[1] Y. Yoshida, M. Sadakiyo, et al., *J. Phys. Chem. C* **2021**, 125, 21124–21130.

[2] Y. Yoshida, M. Sadakiyo, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 8669–8675.