

アルミニウムイオン含有配位高分子におけるイオン伝導度の蒸気分圧依存性

(東理大院理¹) ○中島 涼¹・貞清 正彰¹

Dependence of Ionic Conductivity of an Aluminum Ion-Containing Metal–Organic Framework on Partial Vapor Pressure

(¹ Graduate School of Science, Tokyo University of Science) ○Ryo Nakashima,¹ Masaaki Sadakiyo¹

Ionic conduction in solids has been actively studied in recent years because of its potential applications in solid-state batteries. However, most of the reported cases are monovalent ionic conduction (e.g. lithium ion conduction). There are few reports of high conductivity at room temperature with multivalent cations such as aluminum ion (Al^{3+}) because of their strong electrostatic interactions. We previously presented that Ni-MOF-74 containing aluminum salt inside its pores exhibits high conductivity under organic guest vapor. In this study, we aimed to elucidate the conduction mechanism in this compound. We measured adsorption isotherms and partial pressure dependence of ionic conductivity under methanol vapor. As a result, it was confirmed that the conductivity drastically increased when the sample adsorbed approximately more than six methanol molecules per Al^{3+} . In addition, IR measurements under guest vapor revealed that the included Al^{3+} are coordinated with the included guest molecules. These results suggest that the efficient ionic conduction of Al^{3+} was achieved by formation of the coordinated ionic carriers.

Keywords: Ionic Conduction, Metal–Organic Framework, Aluminum Ion

固体中のイオン伝導は固体電池などへの応用が期待されることから近年盛んに研究されている。しかし、報告例の多くはリチウムイオンなどの一価のイオン伝導であり、二価以上の多価イオンは強い静電相互作用により、固体中を伝播しづらく、特に三価のアルミニウムイオンでは、常温で高い伝導度を示す化合物の報告例はない。そこで本研究では、広い空隙を持つ配位高分子 (PCP または MOF) に着目した。これまでに、既報に従い合成した Ni-MOF-74¹⁾ にアルミニウム塩であるトリフルオロメタンスルホン酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{OTf})_3$) (OTf = trifluoromethanesulfonate) を導入した化合物 $\text{Ni-MOF-74}\{\text{Al}(\text{OTf})_3\}_{0.52}$ がメタノール蒸気下で $8.9 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の高い伝導度を示すことを確認している²⁾。本研究では、さらなる伝導度の向上に向けて、その伝導機構を解明することを目指した。そのために、Ni-MOF-74 $\{\text{Al}(\text{OTf})_3\}_{0.52}$ で高イオン伝導性を示したメタノール溶媒蒸気下でイオン伝導度の蒸気分圧依存性を測定し、伝導度と導入されるゲスト分子数の関係性を調べた (図 1)。その結果、アルミニウムイオン 1 原子当たり約 6 分子程度以上のメタノール分子が導入されると急激に伝導度が上昇することがわかった。また、高イオン伝導性を示すゲスト分子の一つであるアセトニトリル蒸気下での IR 測定を行ったところ、アルミニウムイオンにゲスト分子が配位していることがわかった。これらの結果から、アルミニウムイオンにゲスト分子が配位したイオンキャリアが形成されたことにより、イオン伝導度が向上したことが示唆された。

1) P. D. C. Dietzel, B. Panella, et. al., *Chem. Commun.* **2006**, 9, 959–961.

2) 中島涼, 貞清正彰, 日本化学会第 102 回春季年会, 2022. 03.

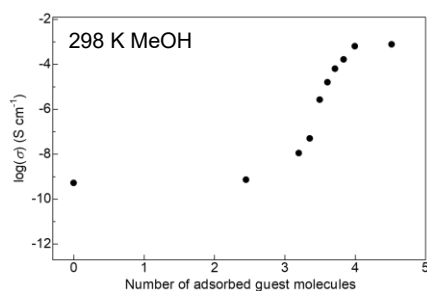


図 1. Ni-MOF-74 $\{\text{Al}(\text{OTf})_3\}_{0.52}$ の伝導度とゲスト分子数の関係