

アルミニウム塩を導入した配位高分子におけるゲスト誘起イオン伝導性

(東理大院理¹⁾ ○中島涼¹・貞清正彰¹

Guest-Induced Ionic Conduction in Metal-Organic Frameworks Including Aluminum Salts
(¹Graduate School of Science, Tokyo University of Science) ○Ryo Nakashima¹, Masaaki Sadakiyo¹

Solid-state ionic conductors have been widely studied because of their potential applications for secondary batteries. However, most of the reported ionic conduction in solids is derived from the migration of monovalent ions. We have focused on creating novel multivalent ion conductors. In this study, we synthesized metal-organic frameworks (MOFs) in which salts of aluminum ion (Al^{3+}) were introduced as ionic carrier. We employed two different MOFs, Ni-MOF-74 and HKUST-1, which showed high stability for Al^{3+} , as the mother frameworks. The aluminum salt, $\text{Al}(\text{OTf})_3$ (OTf = trifluoromethanesulfonate), was introduced into the pores by impregnation method to obtain $\text{Ni-MOF-74} \rightarrow \{\text{Al}(\text{OTf})_3\}_x$ and $\text{HKUST-1} \rightarrow \{\text{Al}(\text{OTf})_3\}_y$. The results of nitrogen adsorption isotherms at 77 K confirmed that $\text{Al}(\text{OTf})_3$ was introduced into their pores. The ionic conductivity was measured under various guest vapors or dry nitrogen. The ionic conductivity under optimal guest molecule was much higher than that under the dry nitrogen.

Keywords : Ionic conduction, Metal-organic framework, Aluminum ion

固体イオン伝導体は二次電池電解質などへの応用が期待されることから、盛んに研究されている。一方で、報告されているイオン伝導の多くは、プロトンやリチウムイオンなどの一価イオンの伝播によるものであり、二価以上の価数を持つ多価イオンの効率的な伝播は困難であるとされている。我々は新規な多価イオン伝導体の創出を目指して研究を行っている。本研究では、三価カチオンであるアルミニウムイオン(Al^{3+})を含む塩を、イオンキャリアとして細孔内に導入した配位高分子(PCP または MOF)の合成と、そのイオン伝導性の評価を行った。母骨格として、 Al^{3+} に対する高い安定性を示した Ni-MOF-74 および HKUST-1 を用いた。それぞれの MOF を既報¹⁾²⁾に従い合成し、含浸法により細孔内にアルミニウム塩 $\text{Al}(\text{OTf})_3$ (OTf = trifluoromethanesulfonate)を導入することにより試料 $\text{Ni-MOF-74} \rightarrow \{\text{Al}(\text{OTf})_3\}_x$ および $\text{HKUST-1} \rightarrow \{\text{Al}(\text{OTf})_3\}_y$ を得た。77 K における窒素吸着等温線測定の結果、 $\text{Al}(\text{OTf})_3$ を導入した試料は吸着量の減少がみられたため、 $\text{Al}(\text{OTf})_3$ が細孔内に導入されていることを確認した。窒素雰囲気下及び様々なゲスト分子の蒸気存在下でイオン伝導度を測定したところ、MeCN などの特定のゲスト分子存在下において高イオン伝導性を示すことがわかった (図 1)。

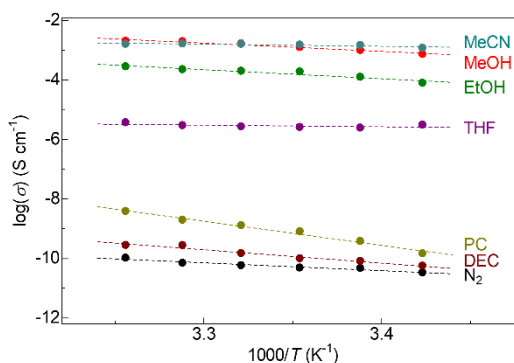


図 1 Ni-MOF-74 $\rightarrow\{\text{Al}(\text{OTf})_3\}_{0.5}$ のイオン伝導度

1) Stephen S.Y. Chui, Samuel M.F. Lo, et. al., *Science*, **1999**, 283, 1148–1151.

2) Pascal D. C. Dietzel, Barbara Panella, et. al., *Chem. Commun.*, **2006**, 959–961.