

マグネシウムイオンを内包した MOF-808 のイオン伝導特性

(東理大理¹) ○江利川 貴大¹・貞清 正彰¹

Ion-Conductive Property of MOF-808 Including Magnesium Ions (¹*Faculty of Science Division I, Tokyo University of Science*) ○Takahiro Erikawa¹, Masaaki Sadakiyo¹

Metal–Organic Frameworks (MOFs) are porous solids consisting of metal ions and organic ligands, which have recently been widely studied on various research fields. We have focused on ionic conduction of multivalent ions such as magnesium ion (Mg^{2+}) in MOFs, which are expected to be used as electrolytes for next generation secondary batteries. We previously reported high Mg^{2+} conductivity around $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ in Mg-MOF-74 having one-dimensional pores. In this study, we employed MOF-808 as a mother framework, having three-dimensional pores, to improve the Mg^{2+} conductivity. The magnesium salt, $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ ($\text{TFSI}^- = \text{Bis}(\text{trifluoromethanesulfonyl})\text{imide}$), was introduced inside the pores of MOF-808 as Mg^{2+} carrier. The compound was characterized and the ionic conductivity was evaluated by alternative current impedance measurements under the presence of various guest vapors. The results showed that the ionic conductivity strongly depended on the size of guest molecules and that the superionic conductivity over $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ was observed at room temperature under acetonitrile vapor.

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集積して形成される多孔性固体であり、そのナノ細孔を利用したイオン伝導体の研究が近年注目されている。中でも、我々は、次世代二次電池の電解質として期待されるマグネシウムイオン(Mg^{2+})を伝播する新規イオン伝導体の開発を行っている。これまでに、一次元細孔を有する Mg-MOF-74 の細孔内にマグネシウム塩を導入した化合物が室温で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の高 Mg^{2+} 伝導性を示すことを報告している^[1]。本研究では、更なる Mg^{2+} 伝導性の向上を目指し、大細孔径の三次元細孔を有する MOF-808 を母骨格として用いることにより、新たな高 Mg^{2+} 伝導体の創出を試みた。既報に従い MOF-808 を合成し^[2]、そこにマグネシウム塩として $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ ($\text{TFSI}^- = \text{Bis}(\text{trifluoromethanesulfonyl})\text{imide}$)を導入した配位高分子 $\text{MOF-808} \rightarrow \{\text{Mg}(\text{TFSI})_2\}_x$ を合成した。図1の XRPD パターンから $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ を導入した後でも骨格構造を維持していることが確認され、 $x = 2.0$ 以下の試料では、 $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ が細孔内に包接されていることが示唆された。合成した試料を用いて、様々なゲスト分子存在下で交流インピーダンス測定を行ない、そのイオン伝導特性を評価した。 Mg-MOF-74 と同様にイオン伝導度はゲスト分子の種類に大きく依存し、サイズの小さなゲスト分子の存在下では高イオン伝導性を示すことがわかった。また、最適なゲスト分子であるアセトニトリル下においては、室温で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を超える超イオン伝導を示すことがわかった。

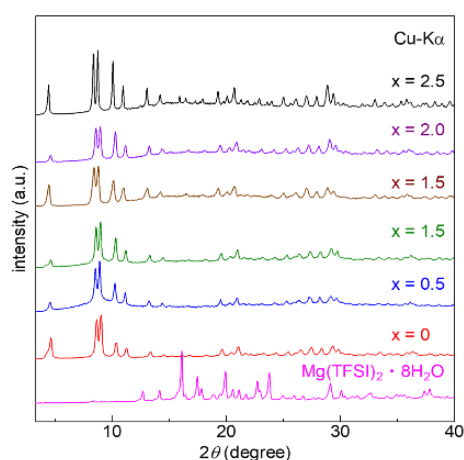


図1. $\text{MOF-808} \rightarrow \{\text{Mg}(\text{TFSI})_2\}_x$ の XRPD パターン

[1] Y. Yoshida, M. Sadakiyo et al., *J. Phys. Chem. C*, **2021**, 125, 38, 21124–21130.

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