

超マグネシウムイオン伝導性配位高分子におけるゲスト分子の役割

(東理大院理¹⁾) ○吉田 悠人¹・貞清 正彰¹

Role of Guest Molecules in a Super Magnesium Ion-Conducting Metal–Organic Framework
(¹Graduate School of Science, Tokyo University of Science) ○Yuto Yoshida,¹ Masaaki Sadakiyo¹

In recent years, there has been a lot of research on creating ionic conductors by using the nanospace of metal–organic frameworks (MOFs) as the ion-conducting pathways. We have focused on ionic conduction of magnesium ions (Mg^{2+}) in MOFs.¹⁾ Previously, we have demonstrated that a Mg^{2+} -included MOF, $\text{MIL-101} \rightarrow \{\text{Mg}(\text{TFSI})_2\}_x$ ($\text{TFSI}^- = \text{Bis}(\text{trifluoromethanesulfonyl})\text{imide}$), showed superionic conductivity of around $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ at room temperature by introducing optimal guest molecules that enhance Mg^{2+} conduction in its pores. However, the role of the guest molecules is still unclear. In this study, to clarify this point, we demonstrate the dependence of ionic conductivity on partial pressure of the guest vapor. The ionic conductivity of $\text{MIL-101} \rightarrow \{\text{Mg}(\text{TFSI})_2\}_{1.6}$ was evaluated by alternating current impedance measurements under the controlled vapor pressure of the optimal guest, acetonitrile (MeCN). The sample showed strong dependence of the conductivity on the vapor pressure and exhibited superionic conductivity around $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ above $0.5 P/P_0$ at room temperature. From the combination of the results of adsorption isotherms and the conductivity, we succeeded in clarifying the relationship between the number of adsorbed guest molecules and the ionic conductivity.

Keywords : Ionic conduction; Metal–organic framework; Magnesium ion

近年、配位高分子のナノ空間を伝導経路として利用し、イオン伝導体を創製する研究が盛んに行われている。我々は、次世代二次電池電解質としても重要なマグネシウムイオン(Mg^{2+})の伝導に着目して研究を行っている¹⁾。これまでに、 Mg^{2+} を細孔内に導入した配位高分子 $\text{MIL-101} \rightarrow \{\text{Mg}(\text{TFSI})_2\}_x$ ($\text{TFSI}^- = \text{Bis}(\text{trifluoromethanesulfonyl})\text{imide}$)の合成に成功し、この化合物が、最適なゲスト分子の蒸気存在下において、室温で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を超える超イオン伝導性を示すことを見出している。しかし、超イオン伝導性と細孔内に吸着されたゲスト分子との詳細な関連は不明であった。本研究では、超イオン伝導性におけるゲスト分子の役割を明らかにするため、イオン伝導度におけるゲスト分子の蒸気圧依存性を評価した。最適なゲスト分子であるアセトニトリル (MeCN) の蒸気存在下でその分圧を変化させながら交流インピーダンス測定を行い、イオン伝導度を評価したところ、イオン伝導度は低圧領域から著しく上昇し、 $0.5 P/P_0$ 以上で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の超イオン伝導性を示すことがわかった (図1)。MeCN 蒸気吸着等温線測定の結果と組み合わせることにより、細孔内に吸着されたゲスト分子の数とイオン伝導性の関係を明らかにすることに成功した。

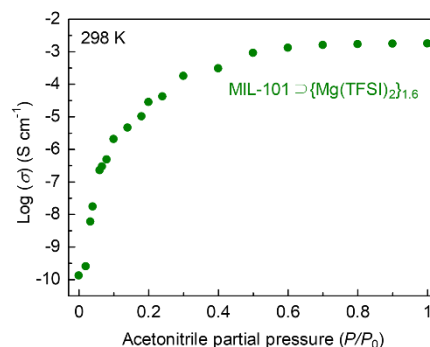


図 1. $\text{MIL-101} \rightarrow \{\text{Mg}(\text{TFSI})_2\}_{1.6}$ のイオン伝導度の MeCN 分圧依存性

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