

## イオン交換法によりマグネシウムイオンを導入したアニオン性配位高分子の合成

(東理大理<sup>1)</sup> ○丹羽 真太郎<sup>1</sup>・貞清 正彰<sup>1</sup>

Synthesis of an Anionic Metal–Organic Framework Including Magnesium Ion through Ion Exchange Method (<sup>1</sup>*Faculty of Science Division I, Tokyo University of Science*) ○Shintaro Niwa,<sup>1</sup> Masaaki Sadakiyo<sup>1</sup>

Porous metal–organic frameworks (MOFs) have attracted much attention because of their potential applications such as gas storage, separation, and conductive materials. We have focused on creating novel multivalent ion conductors using MOFs, which are expected to be applied for electrolytes of next generation secondary batteries.<sup>1)</sup> In this study, we tried to create a single magnesium-ion ( $\text{Mg}^{2+}$ ) conducting MOF using anionic framework. We employed MOF-688 as a mother framework, having an anionic framework with the counter cation, tetrabutylammonium ( $\text{TBA}^+$ ), in its pores.<sup>2)</sup> We introduced  $\text{Mg}^{2+}$  into the pores of MOF-688 through ion exchange reaction and evaluated ionic conductivity of the prepared sample. The X-ray powder diffraction pattern of the sample after the ion exchange suggested a loss of crystallinity. However, after the sample was immersed in the  $\text{TBA}^+$  solution, the original pattern was slightly recovered, indicating that the framework of  $\text{Mg}^{2+}$ -included MOF was not collapsed. Ionic conductivity of the  $\text{Mg}^{2+}$ -included MOF was evaluated by alternating current impedance measurements.

**Keywords :** Ionic conductor; Metal–organic framework; Magnesium ion

多孔質材料である配位高分子 (PCP または MOFs) は、ガス貯蔵や分離、イオン伝導材料としての応用が期待されており、近年盛んに研究されている。我々は配位高分子を用いた新規な多価イオン伝導体の創製を目指し、次世代二次電池電解質として重要であるマグネシウムイオン ( $\text{Mg}^{2+}$ ) 伝導体に着目し、研究を行っている<sup>1)</sup>。本研究では、 $\text{Mg}^{2+}$  のシングルイオン伝導体を創出することを指向し、母骨格として、アニオン性フレームワークを有し、対カチオンであるテトラブチルアンモニウム ( $\text{TBA}^+$ ) が細孔内に存在する MOF-688<sup>2)</sup> を用い、 $\text{Mg}^{2+}$  含有配位高分子の合成を試みた。 $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$  ( $\text{TFSI}^- = \text{Bis}(\text{trifluoromethanesulfonyl})\text{imide}$ ) のアセトニトリル溶液に MOF-688 を浸し、細孔内の  $\text{TBA}^+$  をイオン交換することにより、 $\text{Mg}^{2+}$  を導入した。得られた試料の ICP-AES 測定の結果、細孔内に存在する  $\text{TBA}^+$  が  $\text{Mg}^{2+}$  と化学量論的にイオン交換していることがわかった。イオン交換前後での粉末 X 線回折 (XRPD) 測定の結果、 $\text{Mg}^{2+}$  にイオン交換した試料では、結晶性が失われることがわかった (図 1)。一方で、イオン交換後の試料を再び  $\text{TBA}^+$  を含む溶液に浸し、再度  $\text{TBA}^+$  を導入した試料では、母骨格と類似した XRPD パターンが見られた (図 1)。このことから、 $\text{Mg}^{2+}$  を導入した試料は、非晶質であるものの、配位高分子の骨格構造は崩壊していないことが示唆された。得られた試料のイオン伝導度は交流インピーダンス測定により評価し、 $\text{Mg}^{2+}$  を導入した試料がイオン伝導性を示すことを確認した。

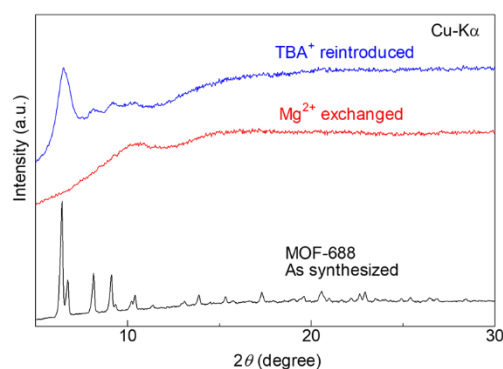


図 1. MOF-688 のイオン交換前後の XRPD パターン

- 1) Y. Yoshida, M. Sadakiyo, et al., *J. Phys. Chem. C* **2021**, 125, 38, 21124-21130.
- 2) W. Xu, O. M. Yaghi, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 17522-17526.