

大細孔径を有する金属有機構造体を利用した 固体マグネシウムイオン伝導体の開発

東京理科大学 理学部第一部応用化学科 貞清正彰

Creation of Solid-State Magnesium Ion Conductors using Metal–Organic Frameworks
with Large Pores

Masaaki Sadakiyo

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science Division I,
Tokyo University of Science

本研究では、大細孔径を有する金属有機構造体の細孔をイオン伝導経路として用いることにより、常温で約 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の実用領域の超イオン伝導性を示す固体 Mg^{2+} 導体の創出に成功した。大細孔を有する MIL-101 の細孔内に Mg^{2+} を含む化合物 $\text{MIL-101} \supset \{\text{Mg}(\text{TFSI})_2\}_{1.6}$ ($\text{TFSI}^- =$ ビストリフルオロメタンスルホニルイミド) を合成し、各種有機ゲスト分子の蒸気存在下におけるイオン伝導度を評価したところ、最適なゲスト分子 (MeCN) の蒸気下において、室温 (25°C) で $1.9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の超イオン伝導性を示すことを明らかとした。これはすべての Mg^{2+} 含有結晶性固体化合物の中で最も高い値であった。 Mg^{2+} の輸率は 0.41 と算出され、固体中での Mg^{2+} の伝播を確認した。吸着等温線、イオン伝導率の圧力依存性、および赤外分光測定により、配位性のイオンキャリアの生成が効率的な Mg^{2+} の伝播に寄与していることを明らかとした。

We report on a novel solid-state Mg^{2+} conductor showing superionic conductivity above $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ at room temperature with a porous metal–organic framework (MOF) as ion-conducting pathways. We synthesized $\text{MIL-101} \supset \{\text{Mg}(\text{TFSI})_2\}_{1.6}$ ($\text{TFSI}^- =$ bis (trifluoromethanesulfonyl) imide) containing Mg^{2+} in its pores, which showed a superionic conductivity of $1.9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ at 25°C , under the vapor of optimal guest (MeCN). This is the highest value among all Mg^{2+} -containing crystalline compounds. The transport number of Mg^{2+} ($t_{\text{Mg}^{2+}}$) was estimated to be 0.41, confirming the migration of Mg^{2+} . Adsorption isotherms, pressure dependence of ionic conductivity, and FT-IR measurements revealed that the presence of coordinated Mg^{2+} carriers deeply contributes to the high ionic conductivity.

1. はじめに

固体イオン伝導体は、燃料電池や二次電池などのエネルギーデバイスの分野において重要な材料である。二価カチオンであるマグネシウムイオン (Mg^{2+}) 伝導体は、次世代二次電池の電解質として重要であるが、その報告例は少なく、実用領域である $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の伝導度を示す固体材料は未だ報告されていない。これは、一価イオンと比較して、二価イオンである Mg^{2+} は、固体中で隣接するアニオンと強く静電相互作用するためであると考

えられており¹、 Mg^{2+} の効率的な伝播は、ほぼ最密に充填された従来性の固体材料の中では困難であると考えられている。

この問題を解決するため、本研究では、密な充填構造を持たない金属有機構造体(MOF)または多孔性配位高分子(PCP)と呼ばれる物質群に着目した。MOFの細孔空間は、二価のイオンキャリアと骨格部分が十分な距離をとることを可能にするだけでなく、余剰な空間にイオンの伝播を促進するゲスト分子を伝導媒体として導入することも可能である。我々はこれまでの研究により、メタノール(MeOH)などの有機小分子がMOF中の Mg^{2+} 伝導を促進することを見出しており、比較的小さな一次元細孔($\sim 13\text{\AA}$)を有するMg-MOF-74に Mg^{2+} キャリアとして $Mg(TFSI)_2$ ($TFSI^-$ = ビストリフルオロメタンスルホンイミド)を包接した試料 $Mg-MOF-74 \supset \{Mg(TFSI)_2\}_{0.15}$ がMeOH蒸気下で $2.6 \times 10^{-4} S cm^{-1}$ の超イオン伝導性を室温で示すことを報告した²。また、この際、細孔内に吸着されたゲスト分子により形成された配位性のイオンキャリアが伝導を担っていることが示唆されたが、その存在やイオン伝導機構、最適なイオン伝導経路などは不明であった。そこで本研究では、更なるイオン伝導度の向上と、より詳細な高イオン伝導の発現機構の解明を目指して、イオン伝導経路として細孔サイズと次元性が大きく異なるMOFを母骨格として用いた。具体的には、大細孔径の三次元細孔($\sim 32\text{\AA}$)を有するMIL-101を母骨格として用い、 Mg^{2+} を内包した試料を合成し、そのイオン伝導特性を評価した。

2. 実験

まず、MIL-101 ($Cr_3O(NO_3)(H_2O)_2(C_8O_4H_4)_3$)の細孔内にマグネシウム塩である $Mg(TFSI)_2$ を包接したMIL-101 $\supset \{Mg(TFSI)_2\}_x$ ($x=0-1.7$)を含浸法により合成した(Fig.1a)³。得られた試料は、粉末X線回折(XRPD)および N_2 吸着等温線測定(77K)により同定し、 N_2 下および種々の有機ゲスト分子の蒸気存在下で交流インピーダンス測定を行い、そのイオン伝導度を評価した。さらに、高イオン伝導の発現機構を明らかにするため、蒸気吸着等温線測定(298K)およびゲスト分子の蒸気下における赤外分光測定を行った。

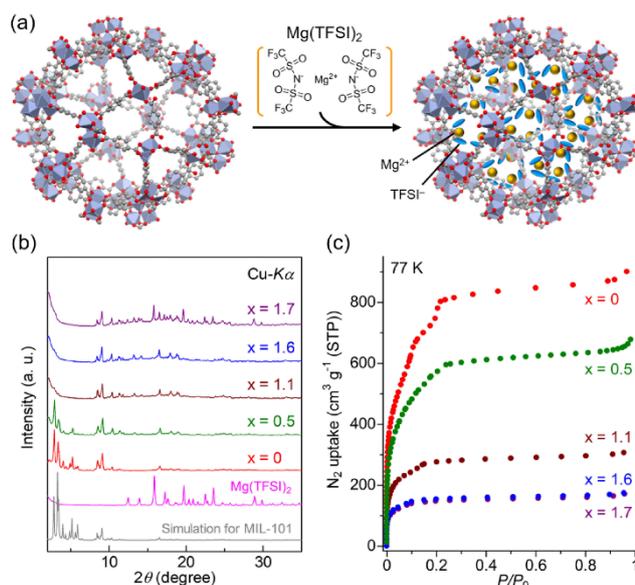


Fig. 1 (a) MIL-101 $\supset \{Mg(TFSI)_2\}_x$ の合成の概略図 (b)XRPD パターン (c) N_2 吸着等温線

3. 結果と考察

3.1 合成と同定

得られた試料のXRPD測定の結果をFig.1bに示す。 $x=1.6$ 以下の試料では、 $Mg(TFSI)_2$ を導入していない $x=0$ の試料と同一の回折パターンを示す一方で、 $x=1.7$ 以上の試料ではバルクの $Mg(TFSI)_2$ の析出によるピークが見られたことから、 $x=1.6$ 以下の試料では細孔の内部に $Mg(TFSI)_2$ が導入されていることが示唆された。なお、 $x=1.1$ 以上の試料では低角部分の回折強度が弱くなっているが、試料を純粋な溶媒に長時間浸漬して含有塩

を完全に除去することにより回折強度が回復することが確認されたことから、これは骨格の分解によるものではなく、細孔内の電子密度の変化や、塩の含有によって生じた骨格の長距離秩序の乱れなどに由来していることが示唆された。77 Kにおける N_2 吸着等温線測定の結果 (Fig. 1c)、 $x=1.6$ の試料では、 $x=0$ の試料と比較して大幅な吸着量の減少が見られたことから、細孔の内部 $Mg(TFSI)_2$ が導入されていることが確認された。

3.2 イオン伝導度

最大のキャリア濃度を持つ試料 MIL-101 $\{Mg(TFSI)_2\}_{1.6}$ について、各種有機ゲスト分子の蒸気存在下におけるイオン伝導度を測定した結果を Fig. 2 に示す。測定は、試料に吸着された水分子の影響を無くするため、事前に試料を N_2 下 $130^\circ C$ で加熱乾燥した後に行なった。測定の結果、炭酸ジエチル (DEC)、炭酸プロピレン (PC)、および N_2 下においては、絶縁体領域の伝導度を示したのに対し、アセトニトリル (MeCN)、MeOH、エタノール (EtOH)、テトラヒドロフラン (THF) の蒸気存在下では劇的なイオン伝導度の上昇が観測され、ゲスト誘起イオン伝導を示すことがわかった。MeCN 蒸気下で最大のイオン伝導度を示し、室温で $1.9 \times 10^{-3} S cm^{-1}$ の超イオン伝導性を示すことを明らかにした³。これはすべての Mg^{2+} 含有結晶性固体化合物の中で最も高い値であった。一方で、細孔中には Mg^{2+} と $TFSI^-$ の両方が含まれているため、このイオン伝導度が Mg^{2+} の伝播に由来するかどうかは自明ではなかった。そこで、イオン伝導度に対する Mg^{2+} 伝導の寄与を明らかにするため、非ブロッキング電極を用いた直流分極測定により輸率を評価したところ、 Mg^{2+} の輸率は 0.41 と算出された。これにより、試料のイオン伝導度の概ね半分程度が Mg^{2+} の伝播に由来していることがわかり、輸率を考慮した上での Mg^{2+} 伝導度は室温で $0.8 \times 10^{-3} S cm^{-1}$ であることがわかった。最適なゲスト分子である MeCN 蒸気下でのイオン伝導度の活性化エネルギーは 0.18 eV であり、これまでに報告されている Mg^{2+} 含有固体化合物 (0.8–1.6 eV)⁴ と比べて遥かに低く、最も優れた Mg^{2+} 伝導性結晶性無機固体である $MgSc_2Se_4$ (0.2 eV)⁵ に類似した値であった。これより、MOF 細孔内に効率的なイオン伝導経路が形成されているが示唆された。

このような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に、MeCN 蒸気吸着等温線の測定を行った結果を Fig. 3 に示す。 Mg^{2+} を含まない MIL-101 は、低圧領域で多量の MeCN 吸着を示した。一方で、 Mg^{2+} を含有した MIL-101 は吸着挙動は異なるものの、多量の MeCN を吸着することがわかり、超イオン伝導性の発現は、細孔内

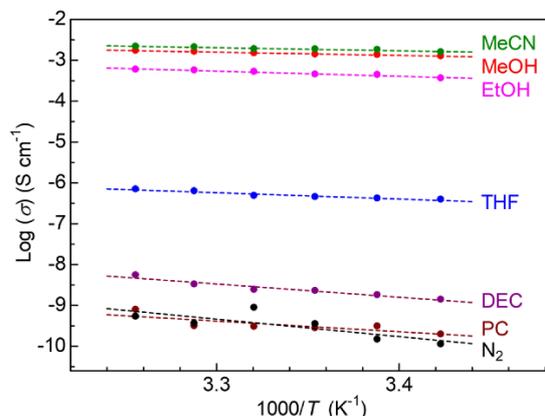


Fig. 2 各種有機溶媒の蒸気存在下における MIL-101 $\{Mg(TFSI)_2\}_{1.6}$ のイオン伝導度

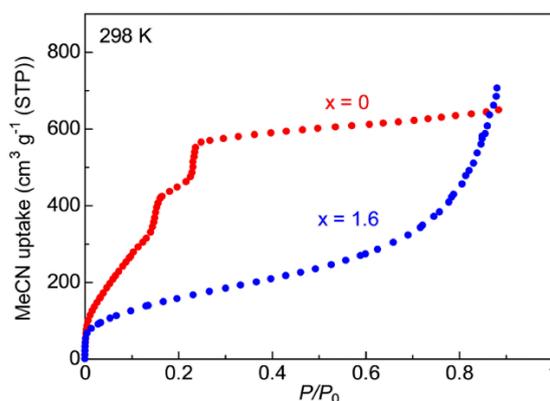


Fig. 3 MIL-101 $\{Mg(TFSI)_2\}_x$ の MeCN 蒸気吸着等温線 (298 K)

に吸着した MeCN により引き起こされることが示唆された。次に、イオン伝導度の MeCN 蒸気圧依存性を測定した結果を Fig.4 に示す。バルクの $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ や Mg^{2+} を含まない MIL-101 と比較して、 Mg^{2+} を含有する MIL-101 は、低圧から劇的なイオン伝導度の上昇を示すことがわかった。さらに、これらの吸着等温線とイオン伝導度の蒸気圧依存性を組み合わせることで、イオン伝導度と吸着分子数の関係をプロットしたものを Fig.5 に示す。これより、①吸着分子数が少なくイオン伝導度が上昇しない領域、②イオン伝導度が吸着分子数とともに急激に上昇する領域、③イオン伝導度の上昇が完了した領域、の3つの領域が存在することがわかった。先行文献より、 Mg^{2+} は MeCN と六配位八面体型の錯体を形成することが知られており⁶、 $\text{MIL-101} \supset \{\text{Mg}(\text{TFSI})_2\}_{1.6}$ 中の Mg^{2+} が六配位錯体を形成するのに必要な MeCN 分子数は 9.6 分子であると考えられる。Fig.5 を見ると、MeCN の化学吸着により錯形成が起きると考えられる領域である 9.6 分子前後において、急激にイオン伝導度が上昇していることから、MeCN の配位により、 Mg^{2+} が骨格や TFSI⁻ との静電相互作用から解放され、効率的な伝播が可能になっていると考えられた。

このような配位性のイオンキャリアの形成を実験的に観測するため、MeCN 蒸気下における赤外吸収分光測定を行った結果を Fig.6 に示す。文献より、MeCN 分子は、 $2250\text{--}2350\text{ cm}^{-1}$ の領域に特徴的な2つ吸収帯を与えることが知られている。液体中での実験においては、非配位の状態の MeCN の吸収ピークは、それぞれ 2253 および 2293 cm^{-1} 付近で観測されるのに対し、 Mg^{2+} に配位した MeCN は、それぞれ 2287 および 2315 cm^{-1} 付近にシフトされた吸収帯を与える⁷。測定結果を見ると、 Mg^{2+} を含まない試料では非配位の状態の MeCN に相当する低波数側にピークが見られる一方で、 Mg^{2+} を含む試料では、主に高波数側にシフトしたピークからなるスペクトルが観測された。これは、MeCN 蒸気存在下において、細孔内に吸着された MeCN 分子が、細孔内に存在する Mg^{2+} に配位した状態で存在していること

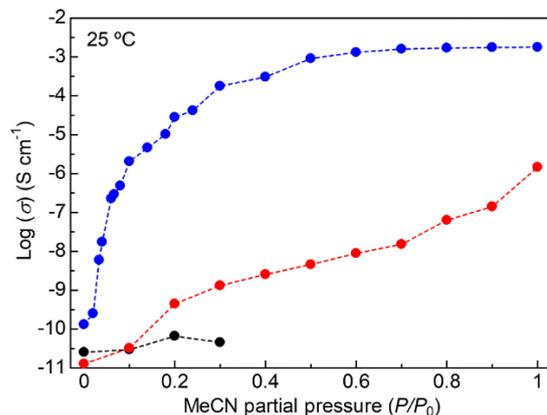


Fig.4 イオン伝導度の MeCN 蒸気圧依存性 (青: $x=1.6$, 赤: $x=0$, 黒: $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$)

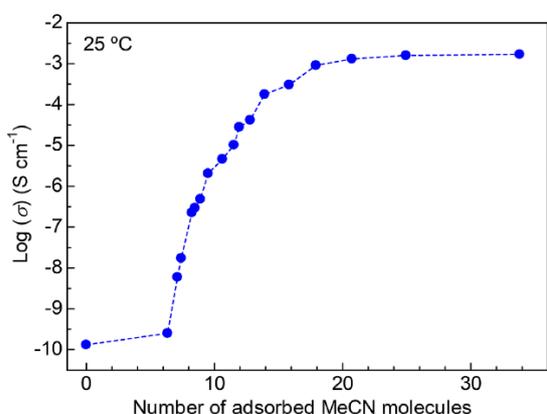


Fig.5 イオン伝導度と吸着ゲスト分子数との関係

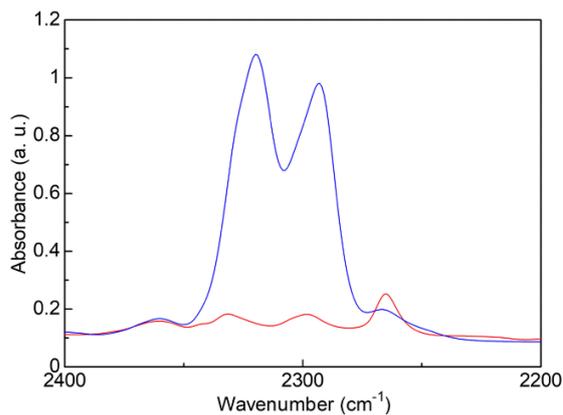


Fig.6 MeCN 蒸気下における IR スペクトル (青: $x=1.6$, 赤: $x=0$)

を示しており、前述のような配位性イオンキャリアが細孔内に生じていることを実験的に観測することに成功した。このことから、ゲスト分子の蒸気存在下における超イオン伝導は、ゲスト分子が Mg^{2+} に配位した配位性イオンキャリアを生じることにより引き起こされていることを明らかとした³。

4. 結論

本研究により、世界最高値のイオン伝導度を示す新たな固体 Mg^{2+} 伝導体 MIL-101□ $\{Mg(TFSI)_2\}_{1.6}$ を創出することに成功した。また、種々の測定から、ゲスト分子の蒸気存在下において発現する超イオン伝導性は、ゲスト分子が内包された Mg^{2+} に配位して配位性イオンキャリアを生じることで引き起こされることを明らかとした。

5. 謝辞

本研究は、令和3年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行われたものであり、同助成会に心より感謝致します。また、赤外吸収分光測定は、北海道大学触媒科学研究所の清水研一教授および鳥屋尾隆准教授の協力により行われたものであり、この場を借りて深く感謝致します。

6. 参考文献

- 1) S. Ikeda, M. Takahashi, J. Ishikawa, and K. Ito, *Solid State Ionics*, 23, 125 (1987).
- 2) Y. Yoshida, K. Kato, and M. Sadakiyo, *J. Phys. Chem. C*, 125, 21124 (2021).
- 3) Y. Yoshida, T. Yamada, Y. Jing, T. Toyao, K. Shimizu, and M. Sadakiyo, *J. Am. Chem. Soc.*, 144, 8669 (2022).
- 4) N. Imanaka, Y. Okazaki, G. Adachi, *J. Mater. Chem.*, 10, 1431 (2000).
- 5) P. Canepa, S.-H. Bo, G. S. Gautam, B. Key, W. D. Richards, T. Shi, Y. Tian, Y. Wang, J. Li, G. Ceder, *Nat. Commun.*, 8, 1759 (2017).
- 6) G. Veryasov, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *Dalton Trans.*, 45, 2810 (2016).
- 7) O. Kristiansson, *Spectro. Lett.*, 32, 783 (1999).