

奨励金No.1483

多孔性配位高分子を利用した革新的固体電解質材料の開発

貞清 正彰

東京理科大学 准教授

Creation of novel solid-state electrolyte materials using porous metal-organic frameworks

Masaaki Sadakiyo,

Tokyo University of Science, Associate Professor



本研究は、次世代二次電池の電解質としての利用が期待される、固体 Mg^{2+} 伝導体の開発を目的とし、多孔性配位高分子（PCP または MOF）が持つナノ細孔をイオン伝導経路として利用することにより、高イオン伝導性を示す新たな Mg^{2+} 伝導体を創出することを目指した。筆者らがこれまでに発見したゲスト誘起 Mg^{2+} 伝導現象を利用し、これに適すると考えられる母骨格をイオン伝導経路として用いることにより、高イオン伝導性を示す2つの新たな Mg^{2+} 伝導体の創出に成功した。

We have focused on creating novel Mg^{2+} conductors, which are considered to be applied for next-generation secondary battery, by employing porous metal-organic frameworks (MOFs) (or porous coordination polymers (PCPs)) as ion-conducting pathways. We succeeded in two novel Mg^{2+} conductors by employing different mother MOFs as the ion-conducting pathways. Guest-induced Mg^{2+} conduction, which was previously reported by us, could accelerate the ionic conductivity of the novel compounds, resulting in high conductivity of them.

1. 研究内容

1. 緒言

近年、再生可能エネルギーの利用拡大が重要な課題となっている。そのため、電力を高効率に蓄電することが可能な二次電池は、次世代社会において重要なエネルギーデバイスの一つと考えられている。一方、現在主流のリチウムイオン二次電池は、資源枯渇の懸念があることから、資源量の豊富なマグネシウムを用いたマグネシウムイオン (Mg^{2+}) 二次電池が次世代二次電池として注目されている。しかし、 Mg^{2+} を室温付近で効率良く伝播する固体材料はこれまで報告されておらず、理想的な蓄電デバイスとされている固体 Mg^{2+} 二次電池の実現には、新たな電解質材料の開発が必須となっている。本研究では、二次電池の電解質となり得るような高 Mg^{2+} 伝導性を示す新規な固体

材料を創出することを目的とした。従来の無機固体中では強い静電相互作用により Mg^{2+} の効率的な伝播は困難であるため、本研究では、適度な空隙を有する多孔性配位高分子のナノ細孔をイオン伝導経路として用いることにより、高イオン伝導度を室温で示す新規な高 Mg^{2+} 伝導材料の創製を目指した。本研究の実施により、2つの新たな高 Mg^{2+} 伝導体の創出に成功した。それぞれについて、詳細を以下に示す。

2. 新規 Mg^{2+} 伝導体 $UiO-66\{Mg(TFSI)_{2}H_{1.0}\}$ の創出

筆者らはこれまでに、一次元細孔を有する Mg -MOF-74 の細孔内にマグネシウム塩である $Mg(TFSI)_2$ (マグネシウムビス (トリフルオロメタン) スルホニル イミド) を包接した化合物

Mg-MOF-74 \supset {Mg(TFSI) $_2$ } $_{0.15}$ が、特定の有機ゲスト分子の蒸気存在下で室温で最大 $2.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の超イオン伝導性を示す「ゲスト誘起超イオン伝導」現象を見出している (*J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 21124–21130.)。本研究ではこの現象を利用し、イオン伝導経路である母骨格の細孔を、キャリアの伝播に有利な細孔に変更することにより、更なる高イオン伝導性の発現を目指した。具体的には、一次元細孔よりもイオン拡散に有利であると考えられる三次元細孔を持つ配位高分子UiO-66を母骨格として選定した。既報 (*Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9449–9451.) に従い合成したUiO-66に、マグネシウム塩であるMg(TFSI) $_2$ を含浸法により導入した化合物UiO-66 \supset {Mg(TFSI) $_2$ } $_x$ ($x=0-2.0$)を合成した(図1)。合成した試料は、粉末X線回折(XRPD)測定、誘導結合プラズマ発光(ICP-AES)分析、および窒素吸着等温線測定により同定を行った。XRPD測定の結果、マグネシウム塩の導入後も結晶構造が保たれていることが確認され(図1)、ICP-AES分析の結果、用いた塩の量に応じて、試料中のマグネシウム含有量が増加し、試料にマグネシウム塩が導入されていることがわかった。77 Kにおける窒素吸着等温線測定の結果、用いたマグネシウム塩が細孔の内部に導入されていることがわかり、 $x=1.0$ がUiO-66における最大のマグネシウム塩包接量であることがわかった。最大のマグネシウム塩包接量の試料UiO-66 \supset {Mg(TFSI) $_2$ } $_{1.0}$ を用いて、様々な有機ゲスト分子の蒸気存在下でのイオン伝導度測定を行った(図2)。その結果、メタノール蒸気下で室温で最大 $3.7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の超イオン伝導性を示すことがわかり、先行研究を上回る新たな超イオン伝導体の創出に成功した。イオン伝導がMg $^{2+}$ の伝播に由来していることを確認するため、非ブロッキング電極を用いた輸率測定を行ったところ、Mg $^{2+}$ の輸率は0.47と決定され、伝導度の約半分がMg $^{2+}$ の伝播に由来していることを明らかとした。最適なゲスト分子であるメタノールの蒸気吸

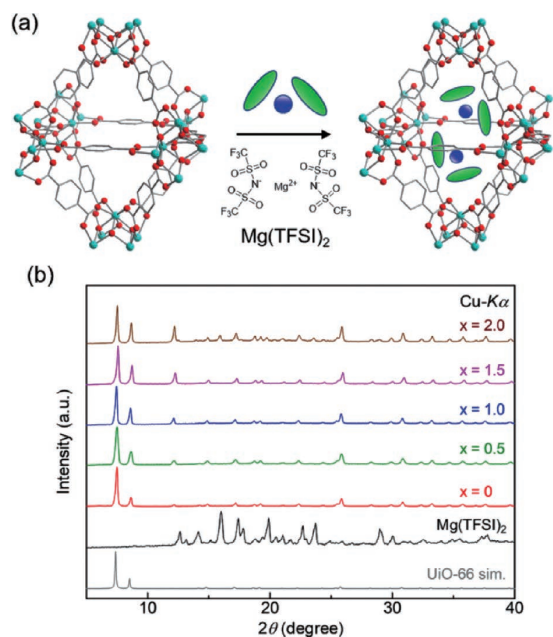


図1. (a) マグネシウム塩を包接した配位高分子UiO-66 \supset {Mg(TFSI) $_2$ } $_x$ の合成の概念図および(b)各試料のXRPDパターン

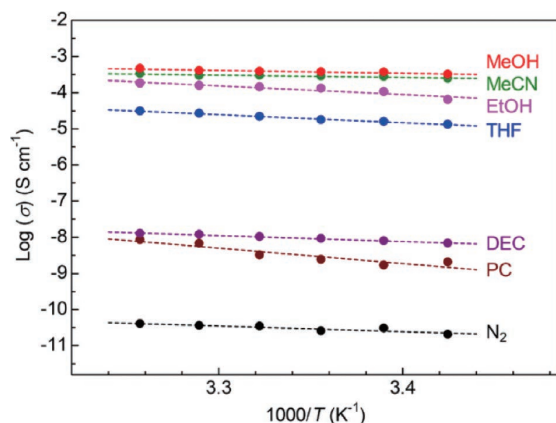


図2. UiO-66 \supset {Mg(TFSI) $_2$ } $_{1.0}$ の各種ゲスト蒸気下のイオン伝導度の温度依存性

着等温線を測定したところ、低圧領域から多量のメタノール吸着を示したことから、メタノール蒸気下における高イオン伝導性は、細孔内に吸着したメタノール分子により引き起こされたゲスト誘起イオン伝導に由来することがわかった(発表(研究成果の発表)欄-1)。

3. 新規Mg $^{2+}$ 伝導体MOF-688-Mgの創出

二次電池の固体電解質としての利用を想定した

イオン伝導体の開発における理想的な特性の一つとして、シングルイオン伝導体である点が挙げられる。シングルイオン伝導体では、目的のイオンのみが固体中を伝播することが可能である。筆者らは前述したように、細孔内にマグネシ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を利用すれば、高イオン伝導性が達成可能であることをこれまで明らかにしてきたが、 Mg^{2+} のみが細孔内に存在する配位高分子において、ゲスト誘起イオン伝導が引き起こされるのかは明らかになっていなかった。そこで本研究では、高イオン伝導性を示す Mg^{2+} のシングルイオン伝導体の開発を目指して、アニオン性配位高分子 MOF-688 を母骨格として選定し、細孔内に Mg^{2+} を導入した化合物の合成を試みた。既報 (*J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17522–17526.) に従い合成した MOF-688 を、マグネシウム塩である $Mg(TFSI)_2$ を溶解させた溶液に浸漬することにより、細孔内のテトラブチルアンモニウムイオン (NBu_4^+) を Mg^{2+} にイオン交換し、細孔内に Mg^{2+} のみを導入した化合物 MOF-688-Mg を合成した (図 3)。合成した試料は、XRPD 測定、核磁気共鳴 (NMR) スペクトル測定、ICP-AES 分析、および赤外吸収分光 (IR) 測定により同定を行った。XRPD 測定の結果、イオン交換後の試料は結晶性が低く、非晶質であることがわかった。一方で、 1H -NMR 測定および ICP-AES 分析より、イオン交換後は細孔内の NBu_4^+ は全て交換され、化学量論的に Mg^{2+} に置換されていることがわかった。IR 測定の結果、イオン交換前と同様の骨格部分の振動に由来するピークが観測されたことから、MOF-688-Mg は非晶質であるものの、骨格構造が崩壊しているわけではないことがわかった。そこで、MOF-688-Mg を NBu_4^+ を含む溶液に浸漬し、 NBu_4^+ を再導入した試料 MOF-688- NBu_4 を合成したところ、MOF-688 と同様の XRPD パターンを示したことから、MOF-688-Mg は周期性の乱れがあるものの、配位高分子の構造を保持していることがわかった (図

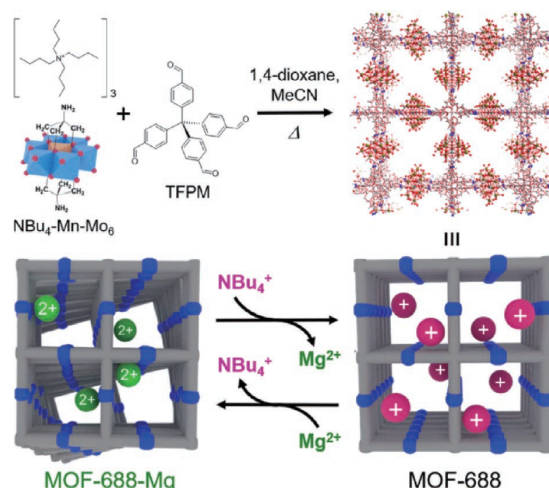


図 3. イオン交換法による Mg^{2+} 含有 MOF の合成の概念図

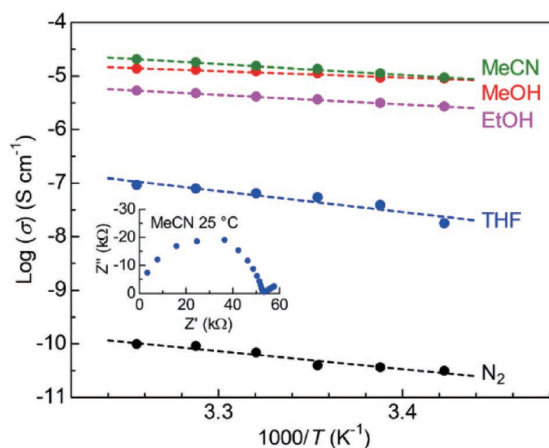


図 4. MOF-688-Mg の各種ゲスト蒸気下のイオン伝導度の温度依存性およびアセトニトリル蒸気下での Nyquist プロット

3)。MOF-688-Mg を用いて、様々な有機ゲスト分子の蒸気存在下でのイオン伝導度測定を行った。その結果、有機ゲスト分子の蒸気下で劇的なイオン伝導度の向上を示すことがわかり、細孔内に Mg^{2+} のみを内包する配位高分子で初めて、ゲスト誘起イオン伝導が発現することを実証した (図 4)。最適なゲスト分子であるアセトニトリル蒸気存在下で、室温で最大 $1.3 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ の高イオン伝導性を示すことがわかり、 Mg^{2+} のみを細孔内に含有した新たな高イオン伝導体の創出に成功した (発表 (研究成果の発表) 欄-2)。

2. 発表（研究成果の発表）

1. 【査読付き学術論文】 Kouhei Aoki, Kenichi Kato, Masaaki Sadakiyo*
“High Mg^{2+} Conduction in Three Dimensional Pores of a Metal-Organic Framework under Organic Vapors”
Dalton Trans., in press. (DOI: <https://doi.org/10.1039/D3DT00768E>)
2. 【査読付き学術論文】 Shintaro Niwa, Masaaki Sadakiyo*
“Preparation of a Mg^{2+} -containing MOF through ion exchange and its high ionic conductivity”
Dalton Trans., 51, 12037–12040, 2022. (DOI: <https://doi.org/10.1039/D2DT02166H>)
3. 【国内学会招待講演】 貞清正彰、「結晶性多孔体中における超多価イオン伝導性」、応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会新分野開拓研究会、オンライン、2022年9月16日
4. 【国内学会発表】 ○丹羽真太郎、貞清正彰、「イオン交換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とイオン伝導性」、錯体化学会 第72回討論会、福岡、2022年9月26日
5. 【国内学会発表】 ○青木航平、貞清正彰、「マグネシウムイオン含有配位高分子におけるイオン伝導度と構造的特徴の関係」、日本化学会第103春季年会、野田、2023年3月22日