

1P057

## 多孔性金属錯体がつくるナノ空間への 電解質溶液の吸蔵に関する研究

(阪大・理<sup>1</sup>, 阪大院・理<sup>2</sup>, 阪大博物館<sup>3</sup>)

○水谷 安里人<sup>1</sup>, 高倉 康平<sup>2</sup>, 上田 貴洋<sup>2,3</sup>, 宮久保 圭祐<sup>2</sup>, 江口 太郎<sup>2,3</sup>

【序】テレフタル酸を架橋配位子とした亜鉛錯体 IRMOF-1 はジャングルジム型の均一な三次元マイクロ細孔をもつ。この細孔には様々な気体分子を吸蔵することができるため、気体吸蔵物質として関心を集めている。一方、この細孔内での凝縮相の物性については、ゲスト分子集団として融解や相転移といった協同現象を示すことを当研究室で見出している。このように高い結晶性と均一な細孔構造を有する表題化合物は、特異なナノ細孔場を提供するホスト化合物として物性科学的にも注目され、このような特異な空間における電解質溶液の物性も大変興味深い。また、IRMOF-1 をホストとして、その細孔内に電解質溶液を吸着させることが出来れば、細孔内でのイオン伝導を利用した新しい固体電解質への応用が期待できる。そこで本研究では、DMSO やアセトンを経媒として選び、電解質として NaI と KSCN を用いた非水溶媒系電解質溶液の IRMOF-1 への吸蔵挙動を調べた。

### 【実験】

#### ・ KSCN@IRMOF-1

真空加熱処理により脱溶媒化した IRMOF-1 を、4本の試験管に 50 mg 程度ずつ取り、濃度の異なる KSCN アセトン溶液 (1.05 M、 $1.05 \times 10^{-1}$  M、 $1.05 \times 10^{-2}$  M) またはアセトンのみを試験管別に 0.5 ml 滴下し一晩放置した。その後、各試料にさらにアセトンを 2 ml 加え、溶媒を取り除いた。さらに、表面に析出する KSCN を取り除くため、試料を 1 ml のアセトンで三度洗い、50°C で真空加熱処理することによって、4種類の試料を調製した。それぞれの試料について、TG-DTA、粉末 XRD、N<sub>2</sub> 吸着等温線、元素分析によるキャラクタリゼーションを行った。

#### ・ NaI@IRMOF-1

真空加熱処理により脱溶媒化した IRMOF-1 を、42 mg 程度ずつ4本の試験管に入れ、濃度の異なる NaI DMSO 溶液 ( $9.84 \times 10^{-1}$  M、 $9.84 \times 10^{-2}$  M) または DMSO のみを試験管別に 0.5 ml 滴下し二晩放置した。その後、各試料にさらに DMSO を 2 ml 加え、溶媒を取り除いた。さらに、表面に析出する NaI を取り除くため、試料を 1 ml のアセトンで三度洗い、3種類の試料を調製した。溶媒を吸着させたまま、TG-DTA、粉末 XRD によるキャラクタリゼーションを行った。

## 【結果・考察】

### ・ KSCN@IRMOF-1

元素分析により、1.05 M と  $1.05 \times 10^{-1}$  M の濃度の溶液を吸着させた試料で KSCN の吸着が確認できた。  $1.05 \times 10^{-2}$  M の溶液を吸着させた試料では、KSCN は検出されなかった。

表 1 KSCN@IRMOF-1 のイオン吸蔵量と細孔体積

濃度 mol / L	イオン含有量 molecule/ cage	N <sub>2</sub> の飽和吸着量 cm <sup>3</sup> /g
0	0	754
$1.05 \times 10^{-2}$	0	627
$1.05 \times 10^{-1}$	0.08	355
1.05	1.20	212

また、N<sub>2</sub> 吸着等温線測定により飽和吸着量を測定した結果、表 1 に示すように、電解質溶液の濃度が増加するにつれて、飽和吸着量の減少が見られた。これから、IRMOF-1 への KSCN の吸着が確認できた。

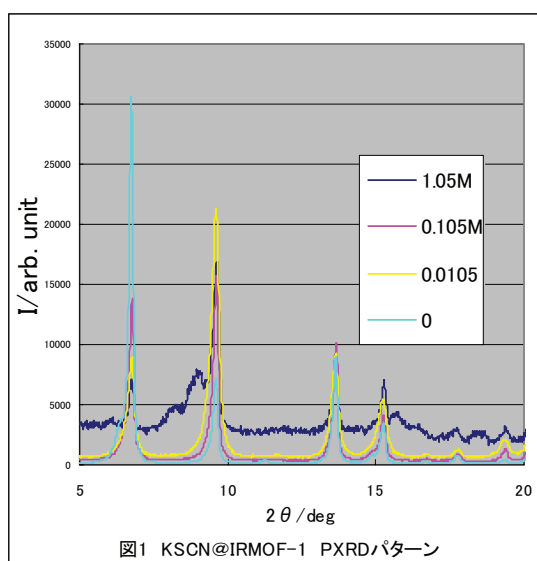


図1 KSCN@IRMOF-1 PXRDパターン

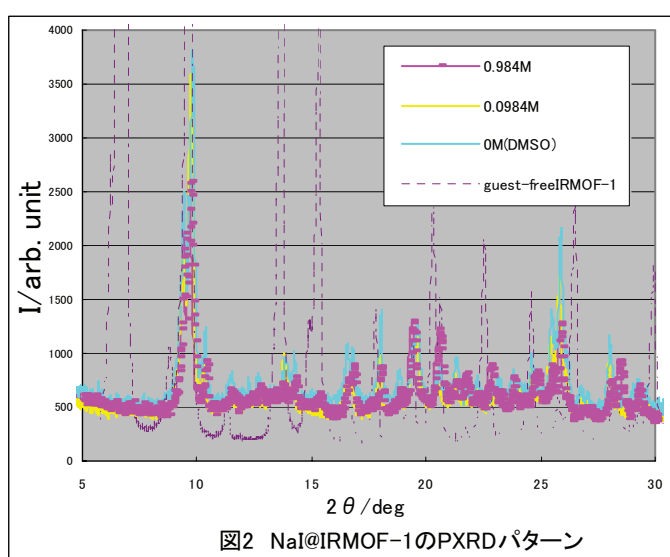


図2 NaI@IRMOF-1のPXRDパターン

粉末 XRD パターンを図 2 に示す。KSCN の吸着により  $6.8^\circ$  付近の反射強度の減少と  $9.6^\circ$  付近の反射強度の増加が確認された。これから、KSCN の吸着に伴って結晶格子も変化することがわかった。また、1.05 M の溶液で調製した試料では、 $8 \sim 9^\circ$  付近にブロードな反射が新たに出現したが、これについては過剰に吸着したバルクの KSCN によるものではないかと考えている。以上の結果から、KSCN 溶液の滴下により、IRMOF-1 内への KSCN の吸蔵が確認できた。

### ・ NaI@IRMOF-1

粉末 XRD パターンを図 2 に示す。ゲストフリーの IRMOF-1 と、DMSO を吸着した試料では、反射位置に顕著な違いが見られた。これは DMSO の吸着により IRMOF-1 の骨格構造が変化した可能性と、ゲスト分子が細孔内で長距離秩序を形成して吸着した可能性が考えられるが、現時点ではどちらともはっきりしていない。また、 $9^\circ$ 、 $26^\circ$  の反射に関して、吸着させた電解質溶液の濃度に依存した反射強度の変化が確認できた。以上の結果から、NaI の吸蔵に伴い、IRMOF-1 の結晶構造が変化すると考えられる。