

1B21

アルキルアンモニウム塩を包摂した配位高分子の合成と イオン伝導性

(九大 WPI-I2CNER¹, JST-CREST², 理研³, 北大触研⁴) ○貞清 正彰^{1,2}, 山内 美穂^{1,2},
笠井 秀隆^{2,3}, 加藤 健一^{2,3}, 高田 昌樹³, 有川 英一^{2,4}, 竹口 竜弥^{2,4}

Synthesis and ionic conductivity of a metal-organic framework including alkyl ammonium salts inside the pores

(WPI-I2CNER, Kyushu Univ.¹; JST-CREST²; RIKEN Spring-8 Center³; CRC, Hokkaido
Univ.⁴) ○Masaaki Sadakiyo^{1,2}, Miho Yamauchi^{1,2}, Hidetaka Kasai^{2,3}, Ken-ichi Kato^{2,3},
Masaki Takata³, Hidekazu Arikawa^{2,4}, Tatsuya Takeguchi^{2,4}

【序論】水酸化物イオン伝導体は貴金属触媒なしで作動するアルカリ型燃料電池の電解質となる。電池の高温作動および長寿命化のためには、固体水酸化物イオン伝導体の開発が重要となるが、これまでにその報告例は極めて少なく、新たな合成手法の開発は強く期待されている。他方、構成要素の多様性と高い結晶性で特徴づけられる配位高分子を用いれば、設計指針に基づくイオン伝導体の合理的な構築が可能であることが知られている¹。本研究では、配位高分子を用いた新規固体水酸化物イオン伝導体の創製を目指して、母物質として強塩基性条件下でも結晶性が保たれる高い安定性を持つ配位高分子 ZIF-8 (組成式: $\{Zn(mIM)_2\}_n$, $mIM = 2\text{-メチルイミダゾール}$)²に着目した。ZIF-8 は、図 1 に示すような球状の空隙が連なった三次元細孔を持ち、多数のメチル基の存在により、細孔内は疎水性であることが知られている。本研究では、電気的に中性な配位高分子に水酸化物イオンを導入するための新たな手法として、疎水性基を有するアルキルアンモニウムイオンを対イオンに持つ水酸化物塩 NBu_4OH (Bu: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) を細孔内に直接導入することを試み、その合成法の確立と物性評価を目的とした。

【実験】原料である ZIF-8 は文献 3 に従い、2-メチルイミダゾールおよび $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ のメタノール溶液を混合して合成した。得られた ZIF-8 粉末とアルキルアンモニウム塩 NBu_4OH 水溶液を混合して、70 °C で攪拌することにより目的物の合成を行った。反応後、遠心分離と蒸留水での洗浄を複数回繰り返し、真空乾燥した試料を用いて元素分析、粉末 X 線回折測定、赤外吸収スペクトル測定、溶液 NMR スペクトル測定、吸着等温線測定および交流インピーダンス測定を行った。

【結果と考察】元素分析の結果から、反応後の試料 ($NBu_4\text{-ZIF-8}$) は、図 1 に示す 1 つのケージあたり 0.7 個のイオン対を包摂した組成であることがわかった。図 2 に示す FT-IR スペクトル測定の結果、反応後に 2961 cm^{-1} および 2876 cm^{-1} にアルキル基の C-H 伸縮振動に由来す

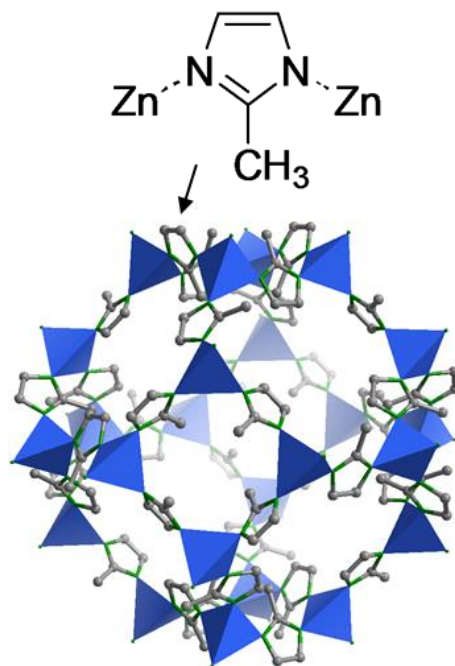


図 1. ZIF-8 の結晶構造²

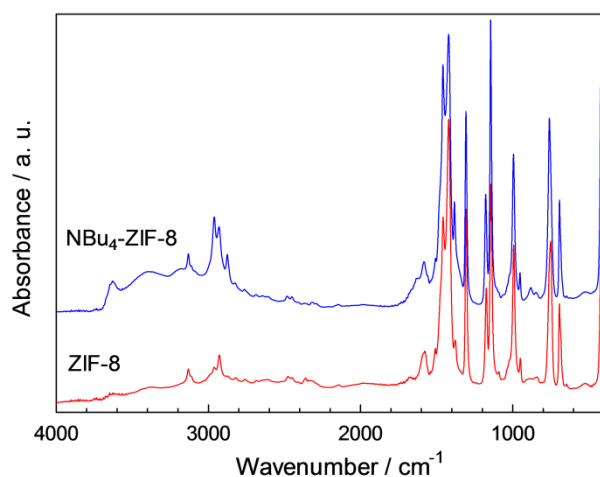


図 2. 赤外吸収スペクトル

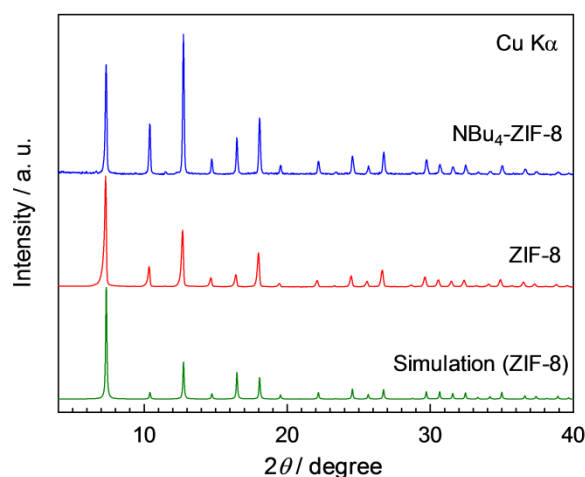


図 3. XRPD パターン

る新たなピークが出現したことから、 NBu_4^+ イオンの存在が示唆された。反応後の $\text{NBu}_4\text{-ZIF-8}$ を酸性溶媒に溶かした後、溶液 NMR 測定を行ったところ、反応による NBu_4^+ イオンの分解は無く、試料中には NBu_4^+ イオンとして存在していることが確かめられた。

粉末 X 線回折測定の結果から、反応後の $\text{NBu}_4\text{-ZIF-8}$ の回折パターンは ZIF-8 のものと同様であり、強塩基中での反応にも関わらず、その骨格構造は保持されることが明らかとなった(図 3)。一方、その回折強度の比は反応前と反応後で異なることから、ゲストである塩が細孔の内部に存在することが示唆された。放射光粉末 X 線回折測定により得られた回折パターンを用い、最大エントロピー(MEM)法による細孔内部の電子密度解析を行ったところ、反応後の試料では、細孔の中心付近にゲストに由来する新たな電子密度の出現が確認された(図 4)。

さらに、77 K における窒素吸着等温線測定の結果から、反応後の試料の比表面積の減少が確認された(図 5)。これらの結果から、反応により細孔内部に塩が導入されたことが明らかとなった。

交流インピーダンス測定の結果、 ZIF-8 は加湿

下においても、 $10^{-13} \text{ Scm}^{-1}$ 程度の絶縁体であるのに対し、反応後の試料は最大で 7 桁程度の伝導度の上昇を示した。当日は、詳細な構造と物性の関連について報告する。

(1) M. Sadakiyo, T. Yamada, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9906. (2) K. S. Park, R. Huang, F. J. U-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi et al., *PNAS* **2006**, *103*, 10186. (3) J. Cravillon, R. Nayuk, S. Springer, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2130.

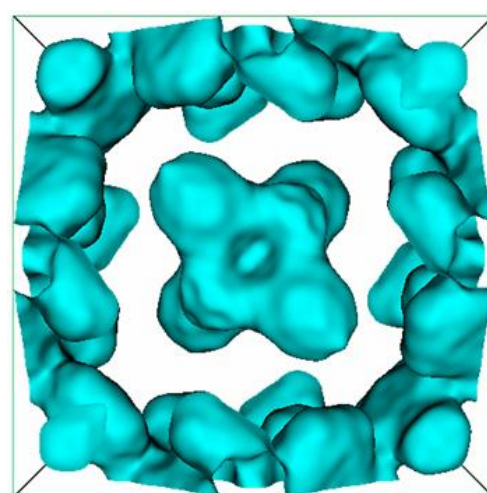


図 4. $\text{NBu}_4\text{-ZIF-8}$ の等電子密度面 ($0.15 \text{ e}/\text{\AA}^3$)

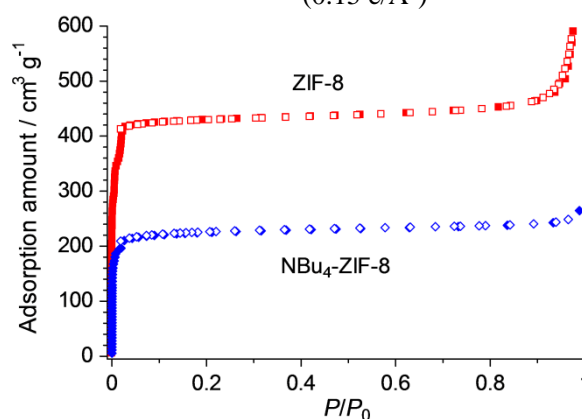


図 5. 窒素吸着等温線(77 K)