4P063

配位高分子におけるイミダゾリウム系カチオンの伝導機構の解析

(京大院・工[1], JST-さきがけ[2], 京大 iCeMS[3])
○荻原 直希[1], 堀毛 悟史[1,2], 犬飼 宗弘[3], 北川 進[1,3]

Ion conductive mechanism of imidazolium cation in coordination frameworks

([1] Kyoto Univ., Grad. Eng.; [2] JST-PRESTO; [3] Kyoto Univ., WPI-iCeMS)
○Naoki OGIWARA[1], Satoshi HORIKE[1,2], Munehiro INUKAI[3], Susumu KITAGAWA[1,3]

【序】

金属イオンと架橋配位子から自己集合的に組み上がる配位高分子（Coordination Polymer, CP または Metal-Organic Framework, MOF）は多彩な構造を取り、設計性に優れた結晶性の固体材料である。これらの結晶構造をうまく制御し、イオン伝導サイトを内包させることにより、新たな固体イオン伝導体を合成することができる。

これまでに我々のグループでは CP の結晶構造中に、イミダゾリウム系カチオン一種であるプロン化されたイミダゾール[1]やベンズイミダゾール[2]を取り込むことにより、120 °C 以上の温度領域、無加湿で働くプロトン伝導体を合成している[3]。これらの伝導機構についてイミダゾールを内包する CP を例として考えると、結晶構造中でイミダゾールが回転運動を行い、それに伴いプロトン伝導を行う(Figure 1)。これにより高いイオン伝導性を実現している。このように固体中でのプロトン伝導挙動は深く研究されており、プロトンキャリアの運動性と配置を工夫すればプロトン伝導性を示すことがわかっている。その一方で、よりサイズの大きなイオンを CP 中で流した例はほぼなく、その伝導挙動は未だよくわかっていない。

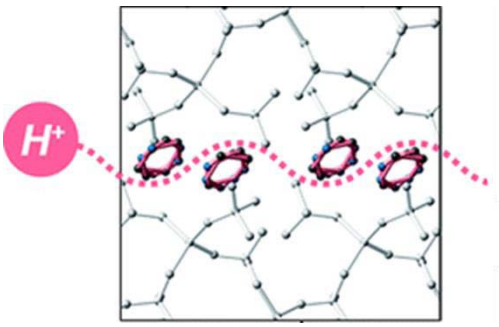

Figure 1 プロトン化したイミダゾールを内包する CP の伝導機構。

そこで本研究ではイオン液体を用いたソルボサーマル合成により、CP 構造中にサイズの大きなイミダゾリウム系カチオンを入れ込むことによって、このイミダゾリウム系カチオンが固体中でどう振る舞うか、その伝導機構の解析を行った。

【実験】

HSO_4^- をアニオン種に有するイミダゾリウム系イオン液体 1-Ethyl-3-methylimidazolium hydrosulfate ([HSO_4][EMIm])と $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を DMF 中 60 °C で加熱することにより、配位高分子[EMIm]$_2$[Zn(SO_4)$_2$] (**1**)の結晶を得た。**1** の X 線、固体 NMR、TG/DSC、電子顕微鏡、誘電測定を行うことにより、構

造の同定、安定性、伝導特性の評価を行った。

【結果と考察】

-40 °C における X 線構造解析により、**1** は Zn^{2+} と SO_4^{2-} によるアニオン性一次元鎖構造を形成し、$EMIm^+$ がその周りに密に配置された構造であった(Figure 2a)。また **1** は TG、DSC より 270 °C まで結晶構造が変化なく安定であることが確認された。交流インピーダンス法により窒素雰囲気下、**1** の伝導度を測定したところ、240 °C にて 10^{-4} S cm^{-1} のイオン伝導度であった。伝導機構を解明するため 160 °C において単結晶 X 線構造解析を行ったところ大きなディスオーダーは見られず、平均構造としての変化は確認されなかった(Figure 2b,c)。一方、^{1}H MAS NMR 測定により 170 °C において高い運動性を有する $EMIm^+$ が観察されたことから(Figure 2d)、結晶中に $EMIm^+$ の点欠陥が相当量存在し、欠陥近傍の一部の $EMIm^+$ が高い運動性を有することによって伝導が発現していることが示唆される。また伝導を担う欠陥量の制御によってイオン伝導度の向上が確認されており、この機構の詳細も合わせて報告する。

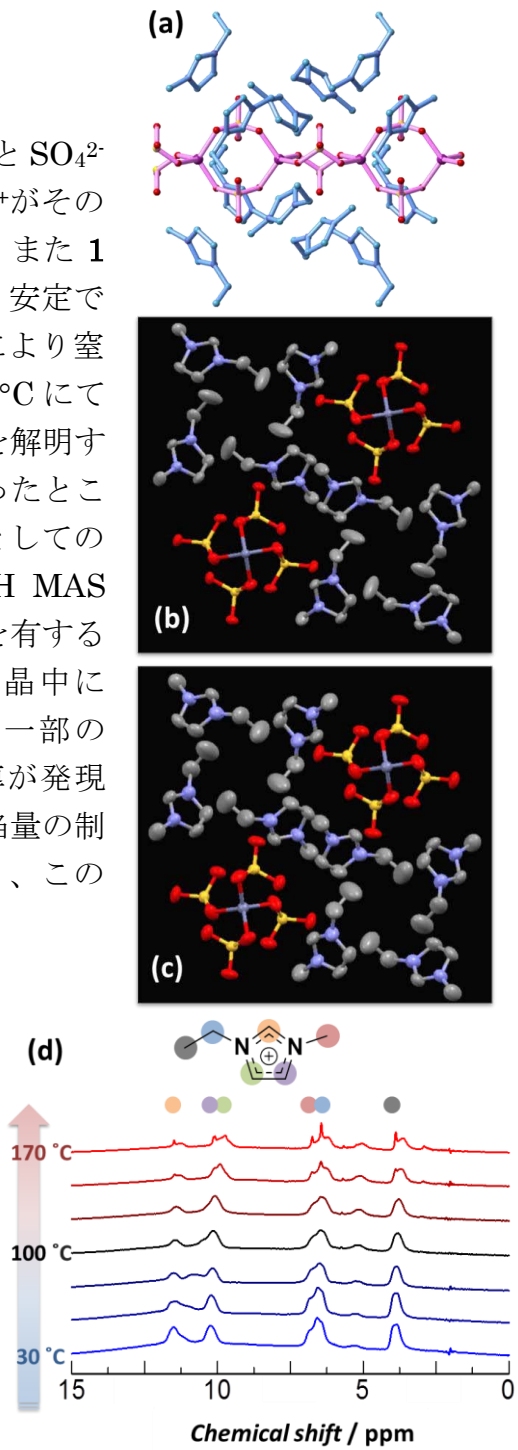

Figure 2 (a) a 軸から見た **1** の結晶構造。(b) -40 °C, (C) 160 °C における **1** の結晶構造。(d) **1** の ^{1}H MAS NMR の温度依存性。

【引用文献】

1) Horike, Umeyama, Inukai, Itakura, Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 7612.

2) Umeyama, Horike, Inukai, Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11345.

3) Horike, Umeyama, Kitagawa, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2376.