

## 多孔性配位高分子-リチウム含有イオン液体複合体による 超イオン伝導性発現

<sup>1</sup>京大院理, <sup>2</sup>京セラ株式会社

○吉田幸大<sup>1</sup>, 藤江和之<sup>2</sup>, 池田龍一<sup>1</sup>, 北川宏<sup>1</sup>

### Superionic Conductivity in a Porous Coordination Polymer Impregnated with Lithium-Containing Ionic Liquids

○Yukihiro Yoshida<sup>1</sup>, Kazuyuki Fujie<sup>2</sup>, Ryuichi Ikeda<sup>1</sup>, Hiroshi Kitagawa<sup>1</sup>

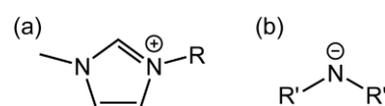
<sup>1</sup>Division of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

<sup>2</sup>R&D Center Kagoshima, Kyocera Corporation, Japan

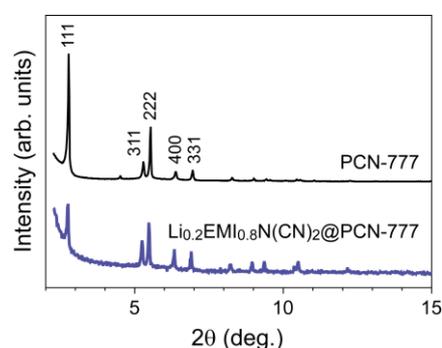
**【Abstract】** To elucidate the influence of ion identities of ionic liquids (ILs) on ionic conductivity of the impregnated metal-organic framework (MOF), a variety of lithium-containing ILs were impregnated into a zirconium-based MOF with large mesopores, PCN-777, through capillary action. Framework structure is preserved throughout the impregnation process, and elongation of alkyl chains in both cations and anions leads to the reduced ionic conductivity. A partial substitution of 1-ethyl-3-methylimidazolium cation with lithium ion also reduces the ionic conductivity, and a hybrid incorporating lithium-free IL shows an exceptionally high ionic conduction; i.e., a high room-temperature conductivity ( $2.78 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ) and a low activation energy (0.11 eV), both of which not only are among the best values reported to date for IL-incorporated MOF hybrids but also can be classified as a superionic conductor.

**【序】** イオン液体は、イオンのみから構成されながらも弱いイオン間相互作用に起因して、室温（もしくは 100 °C 以下）で液体状態を示す。従来の分子性溶媒とは異なり、構成イオン種を選択により熱的特性やイオン伝導性などの液体物性を制御することが可能である[1]。近年、金属-有機構造体（以下、MOF）にイオン液体を導入することにより、高イオン伝導性固体が開発されている [2]。さらに、この複合固体にリチウムイオンを導入することにより、リチウムイオン電池用の固体電解質としての応用も期待できるが、これまで複合化に用いられてきたイオン液体は限られており、イオン液体の構成イオン種と諸物性の相関は不明である。本研究では、大きな細孔容積 ( $2.8 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) を有するジルコニウム系 MOF である PCN-777 [3] に様々なリチウムイオン含有イオン液体を導入し、構成イオン種とイオン伝導性の相関について検討した。

**【実験】** PCN-777 は、文献[3]に従い水熱法により合成した。リチウムイオン含有イオン液体 ( $\text{Li}^+$ )<sub>x</sub>(RMI<sup>+</sup>)<sub>1-x</sub>(A<sup>-</sup>) (Fig. 1; RMI: 1-alkyl-3-methylimidazolium 陽イオン, A: アミド陰イオン) は、イ



**Fig. 1.** Molecular structures of (a) RMI cations (R = ethyl: EMI, R = *n*-butyl: BMI, R = *n*-octyl: OMI) and (b) amide anions (R' = CN: N(CN)<sub>2</sub>, R' = SO<sub>2</sub>F: FSA, R' = SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>: TFSA, R' = SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>: PFSA).



**Fig. 2.** Powder X-ray diffraction patterns of pristine PCN-777 (black line) and Li<sub>0.2</sub>EMI<sub>0.8</sub>N(CN)<sub>2</sub>@PCN-777 (blue line).

オン液体(RMI)Aに定比のLiAを溶解させることにより得た。Ar雰囲気下グローブボックス内で乳鉢を使って定比のイオン液体とPCN-777((イオン液体の体積)/PCN-777の全細孔容積)=50%)を混合し、80°Cで終夜加熱した。粉末X線回折測定により、PCN-777の骨格構造はイオン液体導入後も保持されていることを確認した(Fig. 2; 立方晶系(空間群F-43m))。(111)反射の強度減少は、導入されたイオン液体の熱運動に起因すると考えられる。

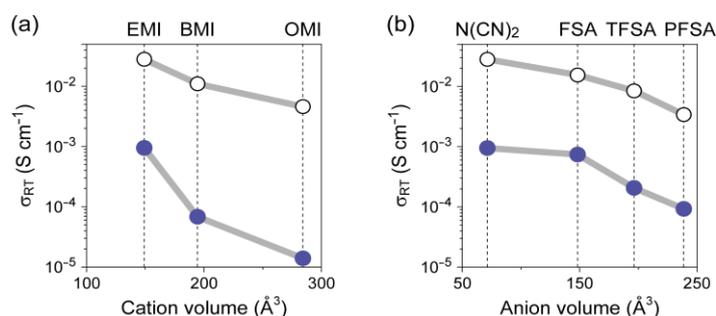
**【結果・考察】**  $\text{Li}_{0.2}\text{RMI}_{0.8}\text{N}(\text{CN})_2@\text{PCN-777}$  複合体における室温イオン伝導度( $\sigma_{\text{RT}}$ )の陽イオン種体積(B3LYP/6-31G(d,p)を用いたDFT計算により算出)依存性をFig. 3aに示す。対応するイオン液体の場合[4]と同様に、イミダゾリウム陽イオンの1位アルキル鎖の短化とともに $\sigma_{\text{RT}}$ 値は増加する。イオン液体を構成するアミド陰イオンの体積による $\sigma_{\text{RT}}$ 値変化をFig. 3bに示す。陽イオン種の場合と同様に、アルキル鎖の短化とともに $\sigma_{\text{RT}}$ 値は増加する。

$\text{Li}_x\text{EMI}_{1-x}\text{N}(\text{CN})_2@\text{PCN-777}$  複合体の $\sigma_{\text{RT}}$ 値は、Li導入量(x)の増加とともに減少する(Fig. 4a)。つまり、 $x=0$ のときに最高値( $2.78 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ )を有する。この値は、イオン液体を導入した多孔性材料としては最高の $\sigma_{\text{RT}}$ 値である。

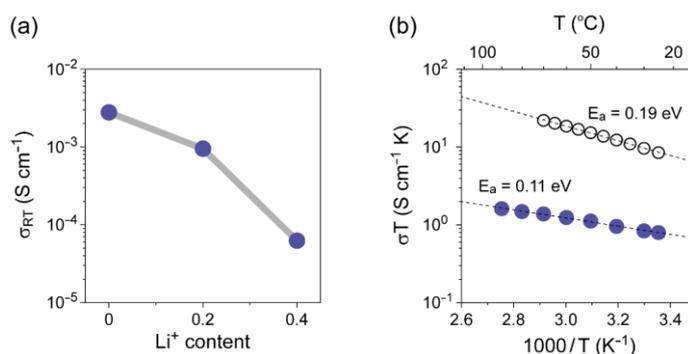
Fig. 4bに(EMI)[N(CN)<sub>2</sub>]@PCN-777複合体の $\sigma T$ 値の温度依存性を示す。イオン液体(EMI)[N(CN)<sub>2</sub>]に比べ絶対値は約1桁小さいが、小さな活性化エネルギー( $E_a=0.11 \text{ eV}$ )を有し、超イオン伝導体[5]と見なすことができる。90°Cでは $4.45 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ にまで上昇する。当日は、RMI陽イオン種のC=C伸縮振動やN(CN)<sub>2</sub>陰イオンのC≡N伸縮振動などから、熱分析測定と合わせてPCN-777細孔内でのイオン液体の凝集状態についても議論する。

## 【参考文献】

- [1] 総説として、Y. Yoshida and G. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 1675 (2010); [2] 総説として、K. Fujie and H. Kitagawa, *Coord. Chem. Rev.* **307**, 382 (2016); [3] D. Feng *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 149 (2015); [4] Y. Yoshida *et al.* *J. Phys. Chem. B* **111**, 4742 (2007); [5] 総説として、R. G. Linford and S. Hackwood, *Chem. Rev.* **81**, 327 (1981).



**Fig. 3.** Room-temperature ionic conductivity ( $\sigma_{\text{RT}}$ ) of (a)  $\text{Li}_{0.2}\text{RMI}_{0.8}\text{N}(\text{CN})_2@\text{PCN-777}$  (RMI: EMI, BMI, and OMI) and (b)  $\text{Li}_{0.2}\text{EMI}_{0.8}\text{A}@\text{PCN-777}$  (A: N(CN)<sub>2</sub>, FSA, TFSA, and PFSA) as a function of volume of component ions (blue closed circles). The  $\sigma_{\text{RT}}$  values of corresponding lithium-free ionic liquids (black open circles) are plotted for comparison.



**Fig. 4.** (a) Room-temperature ionic conductivity ( $\sigma_{\text{RT}}$ ) of  $\text{Li}_x\text{EMI}_{1-x}\text{N}(\text{CN})_2@\text{PCN-777}$  as a function of  $\text{Li}^+$  content (x). (b) Temperature dependence of  $\sigma T$  for (EMI)[N(CN)<sub>2</sub>]@PCN-777 (blue closed circles) and (EMI)[N(CN)<sub>2</sub>] (black open circles). Dotted lines are fits to the Arrhenius equation ( $\sigma T = B \exp(E_a/k_B T)$ , where  $E_a$  is the activation energy, B is the pre-exponential factor, and  $k_B$  is the Boltzmann constant).