

学位論文の要約

題目 Introduction of Ionic Liquids into Metal–Organic Frameworks and Their Phase Behavior and Ionic Conductivity
(金属有機構造体へのイオン液体の導入およびその相挙動とイオン伝導性)

氏名 藤江 和之

1. 序論

イオン液体はアニオンとカチオンのみから構成される低融点の塩であり、触媒、ガス吸収剤、イオン伝導体等、様々な分野への応用が期待される溶媒である。イオン液体を多孔質材料中に導入し、ホスト–ゲスト間の相互作用によって、イオン液体の物性を制御することが近年試みられている。Metal–organic framework (MOF) は 1 ~ 2 nm 程度の均一なサイズの細孔を高密度に有しており、その設計性が高いという特長を有している。そのため、MOF の細孔中にイオン液体を導入することによって、イオン液体の物性を自在に制御できると期待される。本研究では、イオン液体を MOF の細孔内に導入し、相転移挙動、イオン伝導性等の物性を評価し、イオン伝導体としての可能性を検討した。

2. MOF へのイオン液体の導入とその相挙動

イオン液体を様々な分野で利用するためには、イオン液体の融点を低下させることが重要である。申請者は MOF のマイクロ孔 (≤ 2 nm) 内にイオン液体を導入し、その相挙動を初めて報告した。MOF として ZIF-8 ($= \text{Zn}(\text{MeIM})_2$; $\text{H}(\text{MeIM}) = 2$ -メチルイミダゾール) を、イオン液体として 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド (EMI-TFSA) を用いた。ZIF-8 と EMI-TFSA を混合・加熱することで、EMI-TFSA を ZIF-8 のマイクロ孔内に導入した複合体 (EMI-TFSA@ZIF-8) を作製した。X 線粉末回折 (XRPD) 測定によって ZIF-8 の結晶構造が保たれていることを確認し、最大エンロピー法、窒素ガス吸着測定、赤外吸光 (IR) 測定によって EMI-TFSA が ZIF-8 のマイクロ孔内に存在していることを確認した。示差走査熱量測定 (DSC)、 ^{19}F 固体核磁気共鳴 (NMR) によってマイクロ孔内の EMI-TFSA の相挙動を評価したところ、バルクの EMI-TFSA は 231 K で凝固したのに対し、マイクロ孔内の EMI-TFSA は 123 K まで冷却しても明確な凝固・融解が見られなかった。ZIF-8 のマイクロ孔内に収容できる EMI-TFSA は 3 イオン対以下と極めて少ないため、マイクロ孔内の EMI-TFSA は結晶化が困難となり、明確な相転移を示さなく

なったと考えられる。

3. MOF 内におけるイオン液体のイオン伝導性

イオン液体は不揮発性、不燃性、高イオン伝導性といった特長を有しており、電池、キャパシタ、燃料電池といった電気化学デバイス向けの電解液としての応用が期待されている。しかし、イオン同士の相互作用が強いため、低温ではイオン液体のイオン伝導性は急激に低下する。申請者は MOF の細孔内にイオン液体を導入し、そのイオン伝導性を初めて報告した。ZIF-8 ナノ粒子を EMI-TFSA と混合・加熱した後、XRPD、窒素ガス吸着、IR 測定によって、EMI-TFSA が ZIF-8 のマイクロ孔内に存在していることを確認した。また、DSC 測定によって、マイクロ孔内の EMI-TFSA は明確な相転移を示さないことが示唆された。交流インピーダンス測定によってイオン伝導度を評価したところ、バルクの EMI-TFSA は 257 K 以下で凝固に伴う急激なイオン伝導度の低下が見られたのに対して、EMI-TFSA@ZIF-8 は 228 K まで冷却しても同様の低下は見られなかった。その結果、250 K 以下において EMI-TFSA@ZIF-8 はバルクの EMI-TFSA よりも高い伝導度を示した。すなわち、MOF のマイクロ孔内にイオン液体を導入すると、イオン液体の相転移を抑制でき、低温までイオン伝導性が保たれた。ゆえに、イオン液体と MOF の複合体は、低温でも使用可能なイオン伝導体として有望である。

4. MOF 内におけるイオン液体を介したリチウムイオンの拡散

リチウムイオン電池やリチウムイオンキャパシタは特に重要な電気化学デバイスであるが、イオン液体をこれらのデバイスに適用するには、イオン液体中のリチウムイオンの拡散機構を理解することが重要である。申請者はリチウムイオンを含有するイオン液体を MOF の細孔中に導入し、細孔内におけるリチウムイオンの拡散を評価した。イオン液体 EMI-TFSA とリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド (LiTFSA) の混合塩 (EMI_{0.8}Li_{0.2})TFSA を作製し、これを ZIF-8 と混合・加熱することによって、ZIF-8 の細孔内に (EMI_{0.8}Li_{0.2})TFSA を導入した ((EMI_{0.8}Li_{0.2})TFSA@ZIF-8)。交流インピーダンス測定の結果、(EMI_{0.8}Li_{0.2})TFSA@ZIF-8 は、バルクの (EMI_{0.8}Li_{0.2})TFSA よりもイオン伝導度が 2 桁低かった。しかしながら、⁷Li 核のパルス磁場勾配 NMR 測定によると、(EMI_{0.8}Li_{0.2})TFSA@ZIF-8 とバルクの (EMI_{0.8}Li_{0.2})TFSA における Li⁺イオンの拡散の活性化エネルギーは同等であった。この結果より、両者の Li⁺イオンの拡散機構は同じであり、Li⁺イオンは TFSA⁻アニオンとの溶媒和を繰り返すリレー機構によって拡散していることが示唆された。